

## Особенности низкочастотных колебаний нанокристаллов во фторфосфатных стеклообразных матрицах

© Е.П. Денисов, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, А.И. Сусликов, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: karpov@snoopy.niif.spb.su

(Поступила в Редакцию 29 июля 1998 г.)

Методами рамановской спектроскопии исследованы низкочастотные колебательные спектры смешанных нанокристаллов сульфоселенида кадмия во фторфосфатной стеклообразной матрице. Экспериментально обнаружена низкочастотная особенность в плотности состояний нанокристалла, частота которой связана со временем отжига стеклообразной матрицы и, следовательно, с размером синтезированных нанокристаллов, что интерпретируется как квантово-размерный эффект. Помимо линии, связанной с ограничением продольной акустической волны в нанокристалле, обнаружена более низкочастотная особенность, объясняемая проявлениями торсионных колебаний несферического нанокристалла.

Нульмерные системы (квантовые точки или нанокристаллы) привлекают в последнее время все большее внимание исследователей, поскольку в них проявляется ряд интересных физических свойств, обусловленных квантово-размерными эффектами. Прогресс достигнут в изучении размерного квантования электронных состояний полупроводниковых нанокристаллов, что позволяет в приближении параболической зоны не только оценивать энергию размерного квантования, но и с хорошей точностью рассчитывать экситонный спектр вблизи края собственного поглощения [1–4]. В то же время описание колебательных возбуждений (фононов) таких объектов обычно основывается на априорном задании определенного вида пространственного затухания волновой функции фонона в ограниченном кристалле [5–7]. В этом случае дискретизация фазового пространства, возникающая при рассмотрении нанообъектов, приводит к квантованию зонных колебательных возбуждений. Это проявляется обычно в перенормировке спектра и общем уширении линий колебательных мод. Особенности колебательных возбуждений нанокристаллов проявляются также и в низкочастотной области спектра, где на частотах, близких к частотам бозонного пика матрицы, возникает дополнительная плотность колебательных состояний, связанная с пространственным ограничением акустических фононов в нанокристалле [8–10]. Это приводит к обрезанию длинноволновых колебаний, пропорциональному размеру нанокристалла, и соответствующему подъему нижней границы фононного спектра. Этими особенностями, однако, не исчерпываются возможные изменения колебательного спектра нанокристалла.

В этой связи нами более подробно исследован низкочастотный спектр рамановского рассеяния нанокристаллов смешанных полупроводников  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  (при  $x = 0.35$ ) во фторфосфатных стеклообразных матрицах. Образцы были синтезированы при нагревании шихты до  $1100^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением до комнатной температуры [11], и до отжига были полностью бесцветными. Отжиг осуществлялся при температуре стеклования ма-

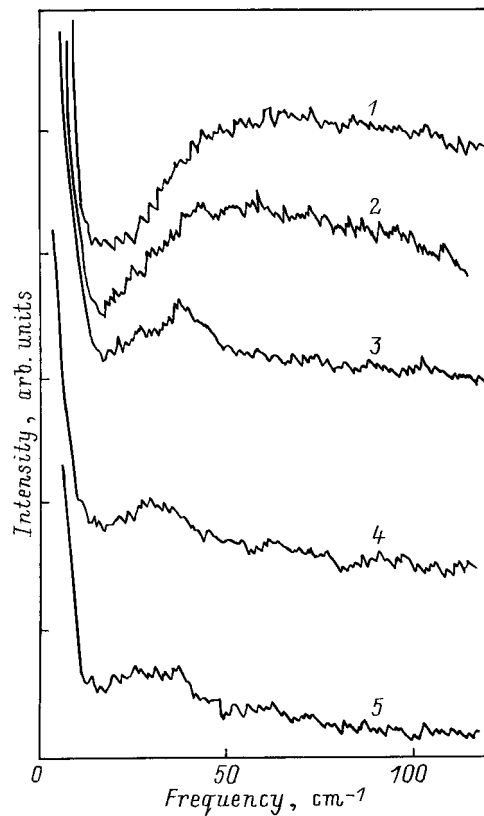
трицы  $T_g$  в течение времени от 5 до 120 min. После отжига исследуемые образцы приобретали цвет от соломенно-желтого до вишнево-красного, что позволяло говорить о появлении в них нанокристаллов смешанного полупроводника. Кроме того, экспериментально были получены дифференциальные спектры в области экситонного поглощения, указывающие на наличие размерного квантования в условиях сильного пространственного ограничения — конфайнмента (энергия размерного квантования около 0.1 eV) [12]. Рамановские спектры были получены на спектрометре Spex-Ramalog Model 1404 при возбуждении  $\text{Ar}^+$  лазером ( $\lambda = 488.0 \text{ nm}$ , 150 mW) в 180-градусной геометрии. Качество спектрального прибора по величине рассеянного света и отсутствие бликов и "духов" вблизи рэлеевской линии позволяют с уверенностью регистрировать спектры от  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Спектральная ширина щели составляла около  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Полученные спектры образцов приведены на рис. 1 и 2.

Обнаруженная нами во фторфосфатных стеклах низкочастотная особенность в рамановском спектре характерна для нанокристаллических образований. Ее частота и изменение положения в зависимости от времени отжига стекол в образцах одной серии (рис. 1) позволяют связать ее происхождение с квантовым размерным эффектом в колебаниях нанокристаллов. Аналогичный эффект наблюдался ранее в боросиликатных стеклах [8,9]. Для однородной упругой сферической частицы в матрице колебательная собственная частота наиболее низкой  $\omega_{\min}$  сферической моды, появляющейся в рамановском спектре, обратно пропорциональна диаметру  $L$  частицы

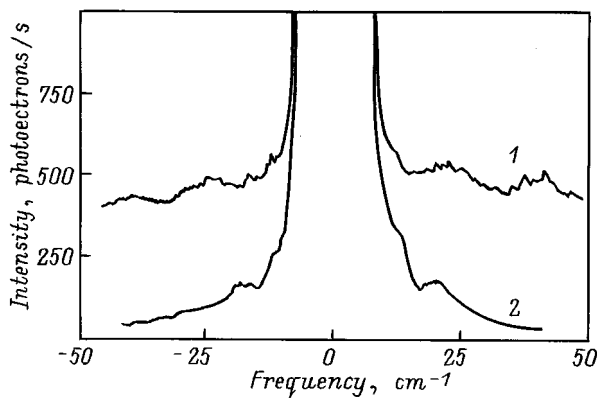
$$\omega_{\min} = 0.9 \frac{v_l}{Lc}, \quad (1)$$

где  $v_l$  и  $c$  — скорость продольной звуковой волны и скорость света соответственно.

Наши данные хорошо соответствуют этой формуле, показывая, что со временем отжига от 10 до 60 min (кривые 2–5 на рис. 1) средний диаметр нанокристаллов сульфоселенида кадмия увеличивается от 1.5–2.0



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния образцов фторфосфатных стекол, легированных сульфоселенидом кадмия при различных временах отжига при температуре 410°C. Время отжига, min: 1 — матрица, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40, 5 — 60.

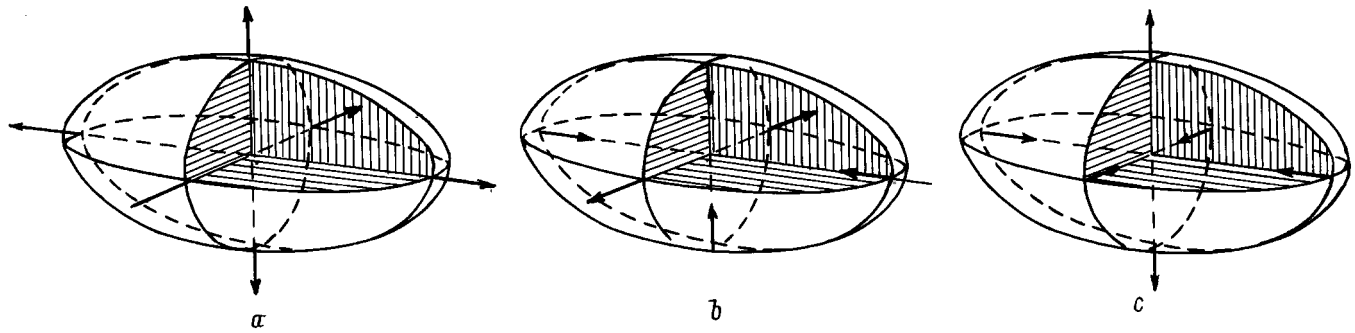


**Рис. 2.** Спектры рамановского рассеяния двух образцов фторфосфатных стекол, легированных сульфоселенидом кадмия. Концентрация серы 35%. Время отжига, min: 1 — 30, 2 — 10.

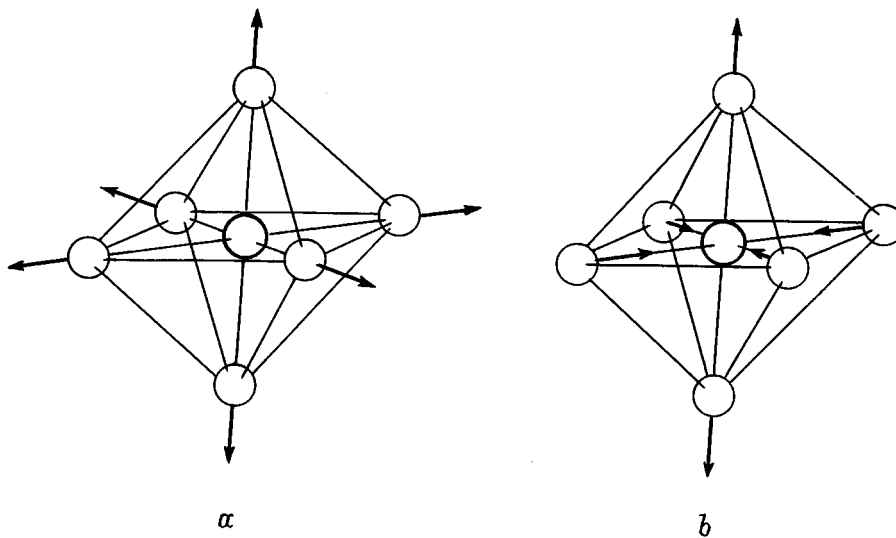
до 60 nm. При этом увеличение интенсивности наблюдаемой низкочастотной особенности указывает на увеличение концентрации кристаллической фазы, что хорошо коррелирует с изменением насыщенности цвета образцов и изменением спектров в области экситонного поглощения [12].

Для скорости продольной звуковой волны в смешанном кристалле 4070 m/s, полученной линейной интерполяцией между скоростями звука в CdS (3570 m/s) и CdSe (4277 m/s) для данной концентрации серы ( $x = 0.35$ ; кривая 2 на рис. 2) наблюдаемая частота  $19 \text{ cm}^{-1}$  для образца со временами отжига 10 min дает для среднего размера сферического нанокристалла диаметр около 5.6 nm. Это значение в целом находится в хорошем соответствии как со значениями диаметра, полученными при оценке энергии размерного квантования в экситонной области спектра, так и с косвенными оценками размеров кристаллических областей и средним расстоянием между их центрами, полученными нами из прецизионных рентгеноструктурных измерений [13].

Кроме этого, в некоторых образцах исследованной серии в низкочастотном спектре рамановского рассеяния наблюдаются две линии (рис. 2). Более высокочастотная компонента по положению и интенсивности с учетом скорости звуковой волны и времени отжига образца уверенно может быть отнесена к наиболее низкой сферической моде нанокристалла. Относительно же низкочастотной компоненты, обнаруженной нами в спектре рамановского рассеяния, простое объяснение отсутствует. Предположение о наличии в образцах фторфосфатных стекол фракции нанокристаллов полупроводника с размерами около 10 nm не подтверждается ни нашими рентгеноструктурными исследованиями, ни прямыми электронноскопическими данными [11]. В то же время попытка объяснить происхождение этой особенности существованием поперечных акустических ветвей в дополнение к продольной акустической ветви [14] не может быть признана удовлетворительной. Использование формулы (1) для поперечных ветвей или специфического распределения по размерам вряд ли целесообразно, поскольку она была получена в грубом приближении, указывающем лишь на то, что частотный спектр идеальной решетки макроскопического кристалла лежит между значениями  $\omega_{\min} = \pi v_l/L$  и дебаевским пределом  $\omega_{\max} = \pi v_l/a$  ( $a$  — межатомное расстояние). В этом случае целесообразно было бы проводить расчет колебательного спектра реального нанокристалла в рамках строгого решения динамической задачи, что в настоящее время в принципе возможно, однако вопрос о граничных условиях такой задачи не ясен. Кроме того, в нанокристаллах размером 1.5–5 nm должны возникать проблемы, аналогичные конфайнменту экситонных возбуждений при диаметре экситона больше, чем размер нанокристалла,  $d_{\text{exc}} > L$ . Действительно, при рассмотрении колебательных возбуждений с учетом взаимодействия ближайших и следующих за ними соседей в кристаллах малого размера необходимо учитывать изменение уравнений движения для атомов, расположенных в двух внешних слоях кристалла. Ситуация, соответствующая случаю, когда число новых решений такой задачи будет составлять половину от общего числа решений, может являться критерием конфайнмента и, согласно теореме Ледермана [15], возникает для размеров нано-



**Рис. 3.** Низкочастотные колебания упругого эллипсоида. *a* — полностью симметричное сферическое колебание, соответствующее продольной акустической волне  $LA$ ; *b, c* — дважды вырожденные "тыквенные" моды, вызванные торсионными колебаниями, соответствующими поперечным акустическим волнам  $TA_1$  и  $TA_2$ .



**Рис. 4.** Полностью симметричное  $A_g$  и дважды вырожденное  $E_g$  колебание молекулы  $XY_6$  симметрии  $O_h$ . Оба колебания активны в рамановском рассеянии в диагональных поляризациях.

кристалла 10–12 постоянных решетки. Поэтому даже при одинаковой дискретизации фазового пространства (из-за конкретных граничных условий) в кристаллах одного размера квантово-размерные эффекты вследствие разных законов дисперсии акустических фононов из-за условий в приграничной области будут проявляться по-разному.

Данные по электронной микроскопии [11] исследованных нами фторфосфатных стекол, легированных сульфоселенидом кадмия, указывают на существенное отличие нанокристаллических образований от сферических, характерных для нанокристаллов в силикатных стеклах. Подобная особенность, т.е. "двуразмерность" нанокристалла может являться причиной возникновения в рамановских спектрах двух линий, отвечающих продольным волнам в направлении длинной и короткой сторон наночастицы. Однако в нанокристалле плоские акустические волны невозможны. Поэтому в макроскопическом представлении упругие колебания объемного

нанокристалла нужно аппроксимировать колебаниями упругой сферы [16], в которых следует учесть основные гармоники продольной ( $LA$ ) моды, двух поперечных мод ( $TA_1$ ,  $TA_2$ ) и одной поверхностной моды. Отношение частот продольной и поперечной мод приблизительно пропорционально  $(E/\tau)^{1/2}$ , где  $E$  — модуль Юнга, а  $\tau$  — модуль сдвига кристалла. По величине это отношение близко к отношению наблюдаемых частот 19 : 12, однако в сферической частице чисто деформационная мода, для которой дивергенция поля смещения равна нулю ( $\text{div } \mathbf{W}_i = 0$ ), не может быть активна в рамановском рассеянии. В то же время в колебаниях упругого эллипсоида поперечные (т.е. торсионные) колебания (см. рис. 3, *b* и *c*) будут активными в спектре рассеяния и могут изменять поляризацию рассеянного света [17]. Симметричные свойства такой системы и правила отбора можно получить, рассматривая нормальные колебания молекулы  $XY_6$  кубической симметрии  $O_h$  [18]. Среди возможных нормальных колебаний такой молекулы (рис. 4)

присутствуют активные в рамановском рассеянии полносимметричное колебание типа  $A_g$  и дважды вырожденное колебание типа  $E_g$ . Частоты этих колебаний для большинства кубических молекул отличаются на 20–25% и активны в полносимметричных поляризациях:

$$A_g \sim \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix};$$

$$E_g \sim \begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & -2b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b & & \\ & -2b & \\ & & b \end{pmatrix}. \quad (2)$$

При понижении симметрии молекулы до  $D_{2h}$ , что соответствует учету несферичности наночастицы, происходит расщепление дважды вырожденного типа  $E_g$ , которое будет представлено типами  $A_g$  и  $B_{1g}$ , проявляющимися как в полносимметричной, так и в недиагональных поляризациях. Поэтому можно ожидать, что поляризация высокочастотной и низкочастотной линий должна быть разной. Учитывая случайное распределение ориентаций синтезированных нанокристаллов в матрице, можно полагать, что степень деполяризации  $\rho$  линий торсионных низкочастотных колебаний может быть от 0 до 3/4.

## Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, Ал.Л. Эфрос. Письма в ЖЭТФ **43**, 292 (1986).
- [2] Г.Б. Григорьян, Е.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева. ФТГ **32**, 1772 (1990).
- [3] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Shanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yasseva, A.V. Rodina, A.L. Efros. J. Opt. Soc. Am. **B10**, 100 (1993).
- [4] D.J. Norris, M.J. Bavendi. J. Chem. Phys. **103**, 5260 (1995).
- [5] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [6] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [7] В.С. Горелик, А.В. Иго, С.Н. Минков. ЖЭТФ **109**, 6, 2141 (1996).
- [8] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. Phys. Rev. Lett. **56**, 2052 (1986).
- [9] B. Champagnon, B. Andrianasolo, A. Ramos, M. Gandias, M. Allais, J.-P. Benot. J. Appl. Phys. **73**, 6, 2775 (1993).
- [10] T. Bischof, M. Ivanov, A. Materny, N. Kiefer. J. Raman Spectr. **27**, 3–4, 297 (1996).
- [11] E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, N.V. Nikonov, A.A. Sitnikova. Phys. Stat. Sol. (a) **147**, K65 (1995).
- [12] В.А. Гайсин, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, А.А. Липовский, Б.В. Новиков, В.Д. Петриков, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова. Автореф. докл. 2-й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". Петергоф–С.-Петербург (1998). С. 53.
- [13] Е.П. Денисов, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова. Автореф. докл. 2-й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". Петергоф–С.-Петербург (1998). С. 250.

- [14] A.I. Ekimov. J. of Luminescence **70**, 1 (1996).
- [15] А.А. Марадудин, В. Монтролло, Д. Вейсс. Теория колебаний решеток в гармоническом приближении. ИЛ, М. (1965). 296 с.
- [16] Г. Лэмб. Динамическая теория звука. Физматгиз, М. (1960). 372 с.
- [17] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. УФН **163**, 5, 119 (1993).
- [18] Е. Вильсон, Дж. Дешюс, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М. (1960). 354 с.