

УДК 544.526.2, 544.77:535, 544.174, 544.174.5

**РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА
В УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦАХ CdS_xSe_{1-x}** Н. Н. Мельник¹, Т. Н. Заварицкая¹, И. В. Кучеренко¹, О. С. Пляшечник¹,
М. Я. Валах², В. Н. Джаган², А. Е. Раевская³

Методом резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) исследованы колебательные спектры ультрамалых (~ 1.8 нм) коллоидных наночастицах (НЧ) CdS_xSe_{1-x} . Обнаруженное отличие формы и спектрального положения полосы продольного оптического колебания сравнительно со спектром НЧ несколько большего размера (≥ 2 нм) объясняется доминированием поверхностных атомов при увеличении их доли более 50%. Обсуждается корреляция полученных в работе экспериментальных результатов с теоретическим расчетом колебательных спектров, выполненным из первых принципов, и с усилением ангармоничности колебаний при уменьшении размера НЧ.

Ключевые слова: коллоидные наночастицы, CdSSe, поглощение, РКРС, фотолюминесценция, ангармонизм.

Возрастающий в последние годы интерес к ультрамалым ($< 2 - 3$ нм) наночастицам (НЧ) халькогенидов кадмия связан с присущей им фотолюминесценцией (ФЛ) в широком спектральном диапазоне, охватывающем большую часть видимого диапазона спектра, и перспективами их применения в электролюминесцентных системах, излучающих “белый” свет [1–4]. Кроме того, в наноструктурах столь малого размера становится возможным изучение элементарных возбуждений – экситонов, фононов – в условиях сильного пространственного ограничения, что является важной задачей с точки зрения

¹ Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Россия 199951, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru

² Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева, Украина, 03028, Киев, просп. Науки, 45; e-mail: dzhagan@isp.kiev.ua

³ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, Украина, 03028, Киев, просп. Науки, 31; e-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

фундаментальной физики. Известно, что фононы играют важную роль в оптических свойствах полупроводников, участвуя в излучательных и безызлучательных процессах релаксации носителей. Эффективным методом исследования фононного спектра и электрон-фононного взаимодействия является спектроскопия КРС на фононах [5–15]. Это имеет особое значение для соединений II–VI с сильным электрон-фононным взаимодействием за счет Фрелиховского механизма. Следует отметить, однако, что влияние пространственного ограничения на спектр оптических фононных мод и их взаимодействие с экситонными (электронными) состояниями все еще является предметом интенсивной дискуссии [8, 10, 16, 17]. Возможно, что одной из главных причин разногласий между данными различных исследований, а также расхождений между экспериментальными данными и теоретическим расчетом, является изменение упругих свойств НЧ при уменьшении их размера до некоторого критического, когда колебательные свойства НЧ определяются не атомами в ее объеме, а поверхностными атомами, количество которых становится соизмеримым с числом объемных или даже преобладает при диаметре НЧ, равном примерно 2 нм [16, 18].

В данной работе нами исследовались спектры КРС ультрамалых НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в воде, приготовленных методом коллоидной химии [14, 19, 20]. Как было установлено в [14, 19, 20], при использовании в качестве стабилизатора неразветвленного полиэтилена (ПЭИ) удастся получить ультрамалые ~ 1.8 нм наночастицы CdS и CdSe, а также их твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, характеризующиеся узким распределением по размеру.

Средний размер исследуемых НЧ (d) определялся из положения первого максимума E_1 в спектрах оптического поглощения (рис. 1(a)) и приведенного в [19] эмпирического полинома $E_1(d) = 1.858 + (0.220d^2 + 0.008d + 0.373)^{-1}$, полученного аппроксимацией данных электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптического поглощения, взятых из различных источников (см. ссылки в [19]). Определенные таким методом средний размер и разброс НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ по размеру составили соответственно 1.8 нм и 18–20%.

Естественно, что для столь малых НЧ, составляющих всего несколько постоянных кристаллической решетки, использование представлений о фононах как коллективных возбуждениях кристалла, характеризующихся определенным волновым вектором, строго говоря, проблематично. В этом случае правильнее говорить о колебательном спектре кластера, подобно крупной многоатомной молекуле. Тем не менее, в большинстве публикаций по наноструктурам даже очень малого размера фононная терминология ис-

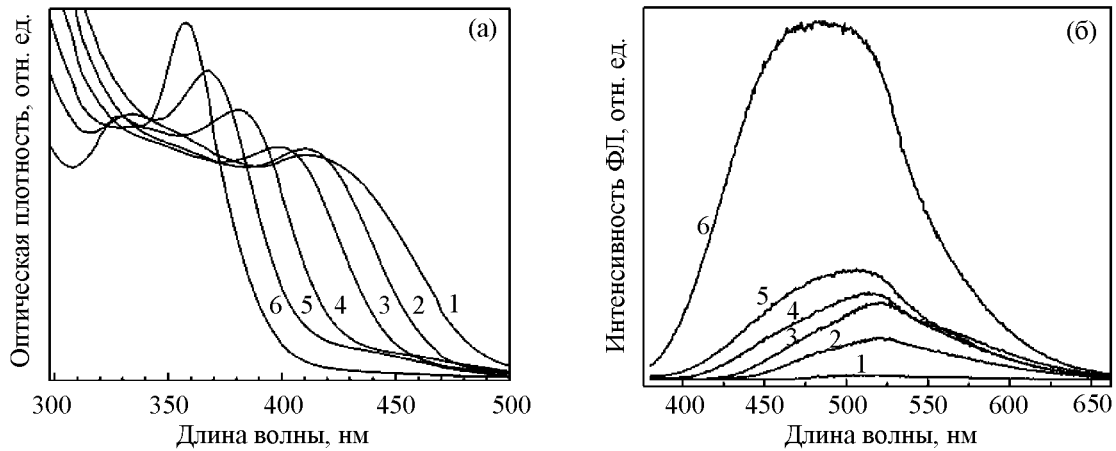


Рис. 1: Спектры оптического поглощения (а) и ФЛ (б) коллоидных НЧ CdS_xSe_{1-x} , стабилизированных ПЭИ: $x = 0$ (кривая 1), 0.2(2), 0.40(3), 0.6(4), 0.8(5) и 1.00(6).

пользуется при обсуждении вопроса о влиянии размерного ограничения на частоты и спектральные особенности длинноволновых продольных оптических фононов соответствующего идеального кристалла. Оправданием этому служит то, что для ковалентных и частично ионных кристаллов (к ним относятся исследуемые в данной работе соединения A^2B^6) изменения эти оказываются не слишком значительными вплоть до размеров в 3–4 нм. Последнее свидетельствует о том, что при этом слабо меняются межатомные расстояния и углы связей. При меньших размерах, когда в кластере резко возрастает доля поверхностных атомов, ситуация может начать меняться существенно. Тем не менее, мы позволили себе использовать термины “продольные и поперечные оптические фононы”, чтобы отличать колебательные возбуждения НЧ “происходящие” из LO и TO фононов объемного монокристалла.

Спектр ФЛ исследуемых НЧ представляет собой широкую и очень интенсивную, с квантовым выходом в несколько десятков процентов [14, 19, 20], полосу в видимой области спектра. Природа такого излучения, максимум которого по энергии существенно меньше, чем величина первого межзонного перехода, которое часто наблюдается как в наноразмерных, так и в объемных кристаллах, еще окончательно не установлена, но традиционно связывается с рекомбинацией через дефектные или поверхностные уровни.

Спектры КРС на продольных оптических (LO) фононах исследуемых коллоидных НЧ CdS_xSe_{1-x} (рис. 2) характеризуются полосами в области продольных оптических

колебаний Cd–Se $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ и Cd–S $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, характерных для твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [7, 11, 21, 22]. Заметное низкочастотное смещение ($\sim 10 - 15 \text{ см}^{-1}$) относительно колебания объемного кристалла $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [22] и большая полуширина ($\sim 20 - 25 \text{ см}^{-1}$) моды Cd–Se для образцов с $x = 0, 0.2$ и 0.4 согласуется с ожидаемым сильным пространственным ограничением продольных оптических колебаний в ультрамалых НЧ размером всего лишь несколько постоянных решетки [23]. Частотное положение LO колебания в данных ультрамалых НЧ коррелирует с расчетными значениями для ультрамалых кластеров CdSe [24] и CdS [25], а спектральная форма полосы приближается к спектру НЧ CdTe в работе [26], структура которых была идентифицирована как аморфоподобная.

Хотя наиболее популярная феноменологическая модель пространственного ограничения фононов [23] дает лишь качественное представление об изменении колебательного спектра кристалла при переходе к НЧ, предсказываемое ею усиление вклада фононов с ненулевым волновым вектором вполне может объяснить наблюдаемые в данной работе существенное смещение и уширение фононных пиков относительно значений для массивных кристаллов. Кроме того, для НЧ столь малого размера со значительной или даже доминирующей долей поверхности вклад поверхностной колебательной моды [7, 27] может быть существенным и давать дополнительное смещение и уширение.

Расчет колебательного спектра КРС на оптических фононах ультрамалых НЧ кремния [16], выполненный из первых принципов, предполагает три ключевых фактора: (i) вклад фононов с ненулевым волновым вектором, (ii) уменьшение постоянной решетки вследствие эффекта поверхностного натяжения в НЧ и (iii) ослабление упругих констант межатомного взаимодействия, обусловленное присутствием значительного числа не полностью координированных поверхностных атомов. Последний эффект приводит к смягчению колебательных мод и является, по мнению авторов работы [16], основным фактором, ответственным за низкочастотный сдвиг пика в спектре КРС.

Что же касается уширения фононного пика, то не менее важным, по нашему мнению, является эффект ангармонизма. Из-за малости (в сравнении с длиной свободного пробега/когерентности фонона) кристаллического объема, в котором могут распространяться колебательные возбуждения решетки (фононы) в НЧ, и определенного разупорядочения/структурной неоднородности на поверхности НЧ, усиливается затухание колебаний и связанное с ним уширение фононного пика. Как показали наши недавние исследования [12], определяющим фактором для полуширины фононного пика является именно состояние границы раздела НЧ и окружающей среды (матрицы, раствора,

лиганда). Так, для НЧ CdSe, стабилизированных молекулами органического полимера (желатины), при пассивации (покрытии) их оболочкой из другого полупроводника – CdS или ZnS – наблюдалось существенное (до 50%) сужение пика LO колебания ядра [12]. Данный эффект объяснялся нами как результат уменьшения затухания фононов ядра на границе ядра, при формировании интерфейса с жесткой кристаллической структурой, обеспечивающей полную координацию поверхностных атомов, близкую по силе связи к атомам внутри ядра. Усиление ангармонизма колебаний при уменьшении размера НЧ CdSe было установлено в работе [13] на основании исследования температурной зависимости спектров КРС НЧ CdSe различного размера. Уменьшение частоты оптических колебаний с уменьшением размера НЧ может быть следствием увеличения амплитуды колебаний (при)поверхностных атомов. Это качественное рассуждение находит, очевидно, свое подтверждение в ряде теретических подходов [28, 30], альтернативных традиционной модели фононного конфинмента [23].

Отметим, что характер колебательного спектра заметно отличается именно при размере НЧ 1.7–1.9 нм, в то время как РКРС спектры НЧ размером 2 нм и больше [6] сохраняют форму, близкую к массивным кристаллам. Таким образом, упомянутые выше экспериментальные [12, 13] и теоретические [16] результаты, дают основания предполагать существенную роль ангармонизма колебаний, обусловленного присутствием существенной доли поверхностных атомов (до 50% в данных НЧ), в уширении фононных пиков КРС.

Характер спектра КРС существенно изменяется в НЧ с $x = 0.6, 0.8$ и 1.0 (рис. 2). Полоса основного колебания (компоненты доминирующей концентрации – CdS) заметно уже, чем полоса Cd–Se для $x = 0, 0.2$ и 0.4 , и ее сдвиг, относительно положения в объемном кристалле соответствующего компонентного состава, незначителен – всего несколько см^{-1} . Наблюдаемые параметры полосы Cd–S свидетельствуют о существенно более слабом пространственном ограничении соответствующего колебания (Cd–S). Данное наблюдение может быть связано с резонансным возбуждением в последних трех образцах фракции более крупных НЧ, имеющих более длинноволновый край оптического поглощения. Действительно, в спектрах этих образцов (рис. 1(a)) заметны слабые особенности $\sim 440\text{--}460$ нм, т.е. гораздо ниже по энергии основного максимума поглощения, соответствующего основной фракции ультрамалых НЧ размером 1.8 нм. Эти особенности с большой вероятностью обусловлены небольшой фракцией НЧ более крупного размера (3–4 нм). Именно резонанс возбуждающей линии (442 нм) с данной фракцией этих крупных НЧ при одновременном ослаблении резонанса с основной фракцией

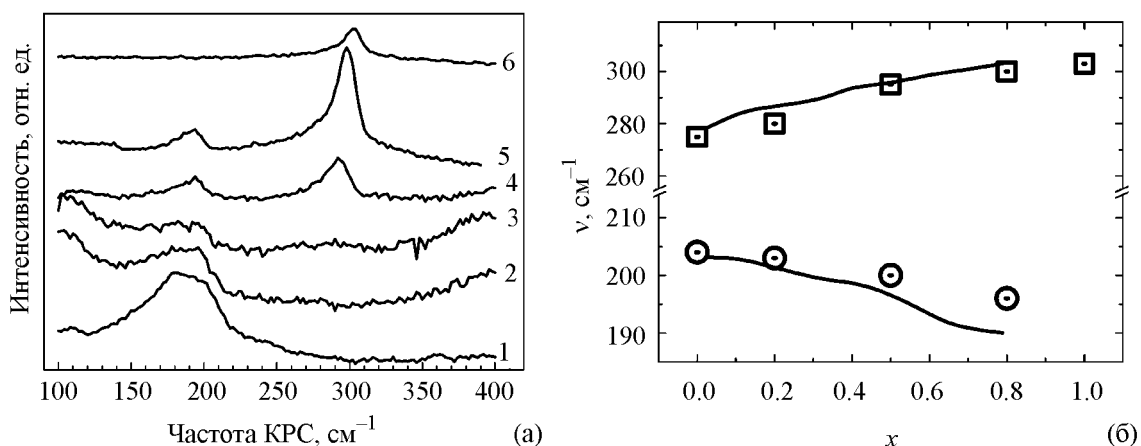


Рис. 2: (а) Спектры комбинационного рассеяния коллоидных НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ при $x = 0$ (кривая 1), 0.2(2), 0.40(3), 0.6(4), 0.8(5) и 1.00(6). Длина волны возбуждения 442 нм; (б) Сравнение зависимости между составом НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}(x)$ и положением пиков LO_{CdS} (квадраты) и LO_{CdSe} (окружности), полученной в настоящей работе при возбуждении длиной волны 458 нм с данными работы [22] (сплошные линии).

ультрамалых НЧ, край поглощения которых “уходит” от резонанса для $x > 0.4$ (рис. 1), и позволяет этой немногочисленной фракции давать доминирующий вклад в спектр КРС.

Сравнение зависимости между составом НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}(x)$ и положением пиков LO_{CdS} и LO_{CdSe} (рис. 2(б)), полученной при возбуждении длиной волны 458 нм, с данными других авторов для НЧ твердых растворов [21, 22], показывает хорошее совпадение и свидетельствует о высокой степени гомогенности твердого раствора в ультрамалых НЧ, исследованных в данной работе.

Таким образом, в работе были исследованы спектры КРС на колебаниях в ультрамалых (~ 1.8 нм) коллоидных наночастицах (НЧ) $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Обнаруженное существенное отличие формы и спектрального положения основной колебательной полосы LO фона относительно НЧ бльшего размера (≥ 2 нм) объясняется переходом к доминированию поверхностных атомов при увеличении их доли больше 50%. Установлена качественная корреляция полученных в работе экспериментальных результатов с теоретическим расчетом из первых принципов и экспериментальными данными об усилении ангармоничности колебаний с уменьшением размера НЧ.

Работа выполнена в рамках программы совместных исследований Российского фонда фундаментальных исследований и НАН Украины (проект N 10-02-90468-Укр-а и

32-08-10-Ukr), а также при частичной поддержке гранта Президента Украины для молодых ученых N GP/F27/0041.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. R. McBride, A. D. Dukes III, M. A. Schreuder and S. J. Rosenthal, *Chem. Phys. Lett.* **498**, 1 (2010).
- [2] D. R. Baker and P. V. Kamat, *Langmuir* **26**, 11272 (2010).
- [3] A. Fahmi, T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy and B. Voit, *New J. Chem.* **33**, 703 (2009).
- [4] Q. Dai, C. E. Duty, and M. Z. Hu, *Small* **6**, 1577 (2010).
- [5] V. Dzhagan, O. Rayevska, O. Stroyuk, et al., *Phys. Stat. Sol. (c)* **6**, 2043 (2009).
- [6] V. M. Dzhagan, I. Lokteva, M. Ya. Valakh, et al., *J. Appl. Phys.* **106**, 084318 (2009).
- [7] A. Mlayah, A. M. Brugman, R. Carles, et al., *Sol. Stat. Comm.* **90**, 567 (1994).
- [8] A. G. Rolo and M. I. Vasilevskiy, *J. Raman Spectr.* **38**, 618 (2007).
- [9] A. M. Kelley, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1296 (2010).
- [10] M. I. Vasilevskiy and C. Trallero-Giner, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **247**, 1488 (2010).
- [11] M. R. Kim, S.-Y. Park, and D.-J. Jang, *Adv. Func. Mater.* **19**, 3910 (2009).
- [12] V. M. Dzhagan, M. Ya. Valakh, O. E. Raevska, et al., *Nanotechnology* **20**, 365704 (2009).
- [13] P. Kusch, H. Lange, M. Artemyev and C. Thomsen, *Sol. Stat. Comm.* **151**, 67 (2011).
- [14] А. Е. Раевская, А. Л. Строюк, С. Я. Кучмий, и др., *Теор. и эксперим. химия* **46**, 397 (2010).
- [15] V. S. Vinogradov, G. Karczewski, I. V. Kucherenko, *Phys. Sol. Stat.* **50**, 164 (2008).
- [16] K. H. Khoo, A. T. Zayak, H. Kwak and James R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 115504 (2010).
- [17] V. Dzhagan, M. Ya. Valakh, J. Kolny-Olesiak, et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 243101 (2009).
- [18] V. M. Huxter, A. Lee, S. S. Lo and G. D. Scholes, *Nano Lett.* **9**, 405 (2009).
- [19] А. Е. Раевская, G. Ya. Grodzyuk, A. L. Stroyuk, et al., *Theor. and Experim. Chem.* **46**, 233 (2010).
- [20] O. E. Rayevska, G. Ya. Grodzyuk, V. M. Dzhagan, et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 22478 (2010).

- [21] Yu. M. Azhniuk, A. G. Milekhin, A. V. Gomonnai, et al., J. Phys. Condens. Matter **16**, 9069 (2004).
- [22] D. Bersani and P. P. Loticci, Phys. Stat. Sol. (b) **174**, 575 (1992).
- [23] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, Sol. Stat. Comm. **39**, 625 (1981).
- [24] S. Xu, C. Wang and Y. Cui, J. Mol. Model. **16**, 469 (2010).
- [25] S. Xu, C. Wang, and Y. Cui, Intern. J. of Quantum Chem. **111**, 156 (2011).
- [26] S. Levichev, A. G. Rolo, A. Chahboun, et al., Phys. Stat. Sol. (a) **205**, 1500 (2008).
- [27] H. Lange, M. Mohr, M. Artemyev, et al., Phys. Stat. Sol. (b) **247**, 2488 (2010).
- [28] C. C. Yang and S. Li, J. Phys. Chem. B **112**, 14193 (2008).
- [29] C. Q. Sun, Progr. in Solid State Chem. **35**, 1 (2007).
- [30] V. S. Gurin, Mater. Sci. and Eng., B, **169**, 73 (2010).

Поступила в редакцию 9 декабря 2010 г.