

УДК 621. 315. 592

ПОГЛИНАННЯ ТА РАМАНІВСЬКЕ РОЗСІЯННЯ СВІТЛА НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР

Г. Кісс, С. Зубрицький

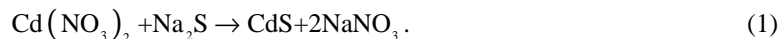
*ОНУ ім. І.І. Мечникова, кафедра експериментальної фізики
вул. Пастера, 42, 65000 Одеса, Україна*

Була відпрацьована технологія отримання нанокристалічних утворень з колоїдних розчинів, знайдені умови та необхідні концентрації реагентів для отримання нанокристалів певного розміру. Виміряні спектри оптичного поглинання. Виявлено зміщення краю головної смуги поглинання в короткохвильову область, а також зміщення ліній-супутників в більш низькочастотну область при розсіянні на акустичних фонах та в більш високочастотну при розсіянні на оптичних фонах у разі збільшення розміру нанокристалів, що дало змогу незалежними способами обчислити розмір досліджуваних об'єктів. Збіг отриманих значень підтверджує можливість використання приближення до форми нанокристалів як сферичних напівпровідникових квантових крапок. На підставі отриманих значень знайдені ефективні розміри нанокристалів.

Ключові слова: нанокристали, поглинання, раманівське розсіяння.

У цій роботі досліджувалися нанокристали сульфід кадмію, синтезовані в желатиновій матриці. Для їхнього виготовлення були взяті дві речовини: сульфід натрію (Na_2S) та нітрат кадмію ($Cd(NO_3)_2$).

Реакція проводилася в фотожелатині, оскільки ця речовина не володіє великим модулем пружності та здійснює малий тиск деформації на синтезовані кристали. Відбувалася хімічна реакція:



Для здійснення хімічної реакції у водний розчин $Cd(NO_3)_2$ в желатині, у разі неперервного перемішування, крапельно, з періодом капання $\tau=3-4$ с (для рівномірного реагування компонентів), додавався водний розчин Na_2S . Протягом всього часу приготування зразків, температура розчину підтримувалася постійною ($65-70^\circ C$).

Було синтезовано 7 серій зразків з різною концентрацією реагентів: від 0,007 до 0,06 г $Cd(NO_3)_2$ на 50 мл води; від 0,05 до 0,1 г Na_2S на 50 мл води в розчині 14% желатину.

У разі дослідження спектрів поглинання досліджуваних зразків виявили залежність форми та положення краю фундаментальної смуги поглинання [2] від умов синтезу нанокристалів (рис. 1).

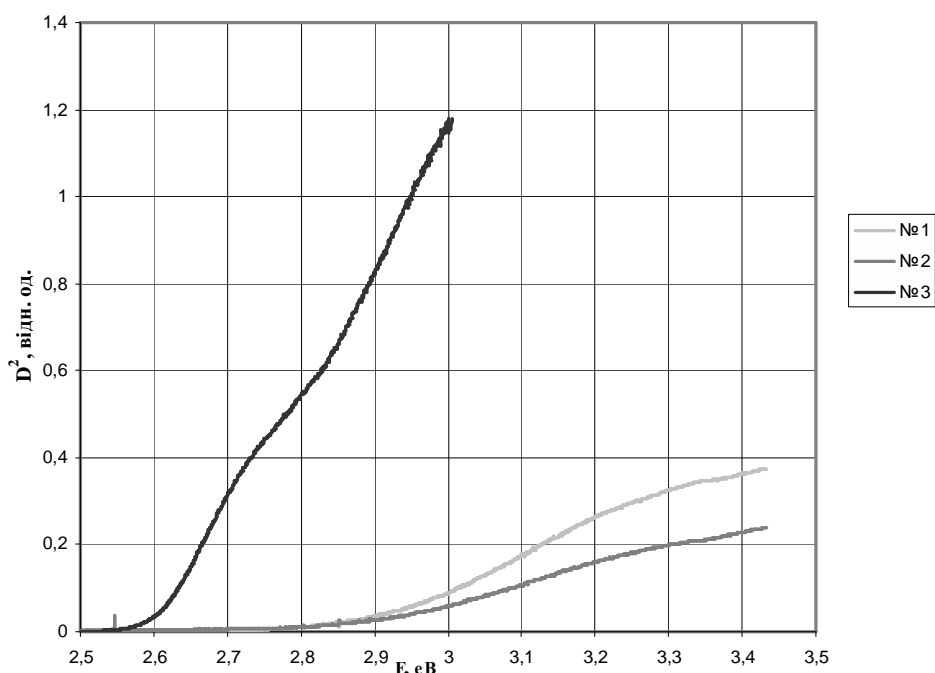


Рис. 1. Спектри поглинання (№ 1 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,1 г Na_2S на 50 мл води, 300 крапель, 14% желатину; № 2 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 300 крапель; № 3 – 0,007 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 0,05 г Na_2S на 50 мл води)

Значення енергій, що відповідають положенню краю смуги поглинання, використовували для визначення середніх радіусів нанокристалів у зразках. Для цього відповідні значення ефективної ширини забороненої зони підставляли у формулу [2]:

$$R = \sqrt{\frac{\hbar^2 \phi_{\text{in}}^2}{2\mu(E_{\text{eff}} - E_g)}}, \quad (2)$$

де R – радіус нанокристала, μ – зведена маса, ϕ_{in} – корені сферичної функції Бесселя, E_g – ширина забороненої зони в монокристалі CdS , E_{eff} – ширина забороненої зони в нанокристалі CdS .

При цьому згідно з формулою (2) розміри нанокристалів змінювались від 2,2 нм для зразка №1 до 4,2 нм для зразка №3.

Спектри поглинання важко аналізувати в такому вигляді, в якому вони показані на рис. 1 через те, що максимуми поглинання погано виражені, а окремо взяті смуги поглинання можуть суттєво перекриватися. Для того, щоб знайти енергії переходів, зазвичай будують залежності першої та другої похідних цих спектрів. Мінімуми на графіках другої похідної спектра поглинання свідчить про глибину залягання енергетичних рівнів. Для серії зразків вони зображені на рис. 2 і 3, відповідно.

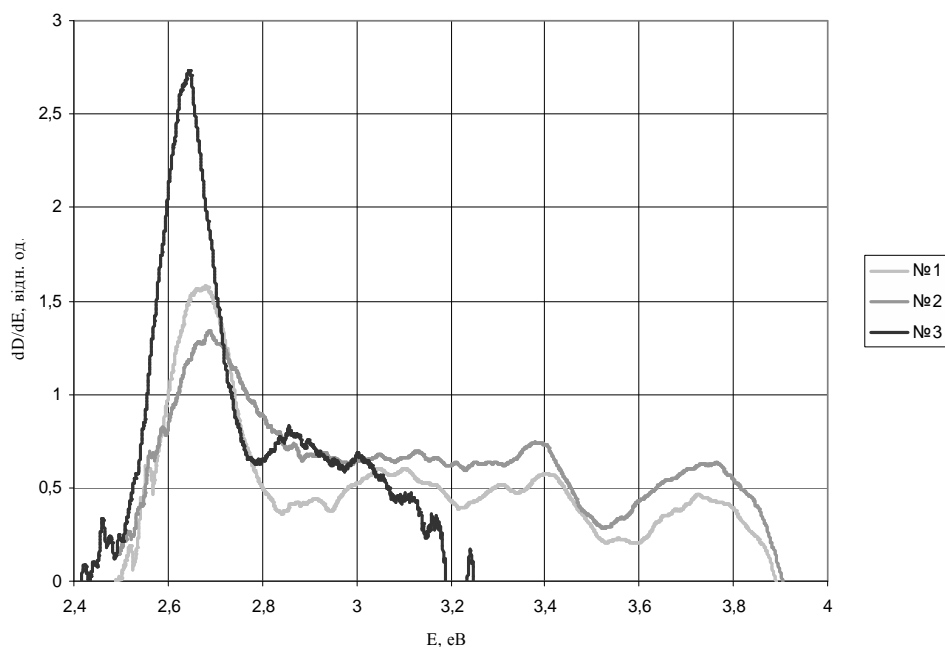


Рис. 2. Перші похідні спектрів поглинання (№1 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,1 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель; №2 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель; №3 – 0,007 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 14% желатину)

Значення енергій переходів, отриманих таким чином, наведені в табл. 1.

Також були виміряні спектри комбінаційного розсіяння на акустичних і оптичних фонах зразків, синтезованих з використанням різних концентрацій початкових реагентів для отримання CdS в фотожелатині (діелектричній матриці). Спектри комбінаційного розсіяння світла вказаних зразків містить додаткові смуги розсіяння, окрім релейової, в області частот $10\text{-}20\text{ см}^{-1}$ від лінії випромінювання [8]. Відповідне спектральне положення додаткових смуг розсіяння відповідає раманівському розсіянню на акустических фонах [1]. Крім того, простежено зміщення максимумів смуг комбінаційного розсіяння залежно від ширини забороненої зони досліджуваних нанокристалів [3] (відповідну залежність показано на рис. 4). Чим менша ширина забороненої зони досліджуємих зразків, тим ближчі до релейової лінії розсіяння розташовувалася смуга раманівського розсіяння, що відповідає теорії розсіяння на акустичних коливаннях наближення форми нанокристалів у вигляді сферичних квантових крапок.

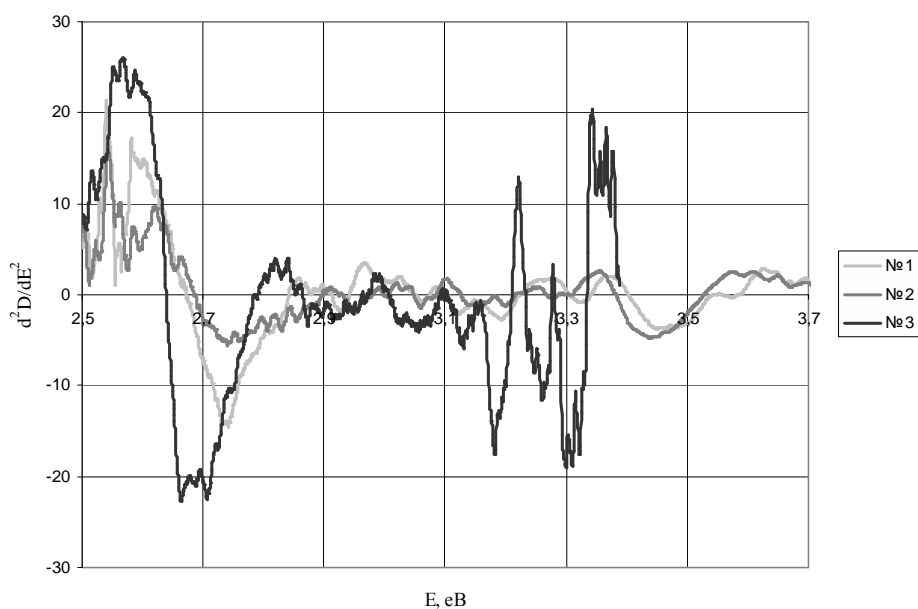


Рис. 3. Другі похідні спектрів поглинання (№1 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,1 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель; №2 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель; №3 – 0,007 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 14% желатину)

Таблиця 1

№ переходу →		$n=1,$ $l=0$	$n=2,$ $l=0$	$n=2,$ $l=1$	$n=3,$ $l=0$	$n=3,$ $l=1$	$N=3,$ $L=2$
$E_{\text{перех.}}$ експ., eВ	№1	2,64	2,7	2,8	2,97	3,14	3,3
	№2	2,63	2,69	2,78	2,94	3,12	3,28
	№3	2,63	2,68	2,77	2,94	3,11	3,28
$E_{\text{перех.}}$ теор., eВ	№1	2,62	2,72	2,81	2,98	3,15	3,35
	№2	2,61	2,72	2,8	2,94	3,14	3,33
	№3	2,61	2,73	2,8	2,94	3,13	3,3

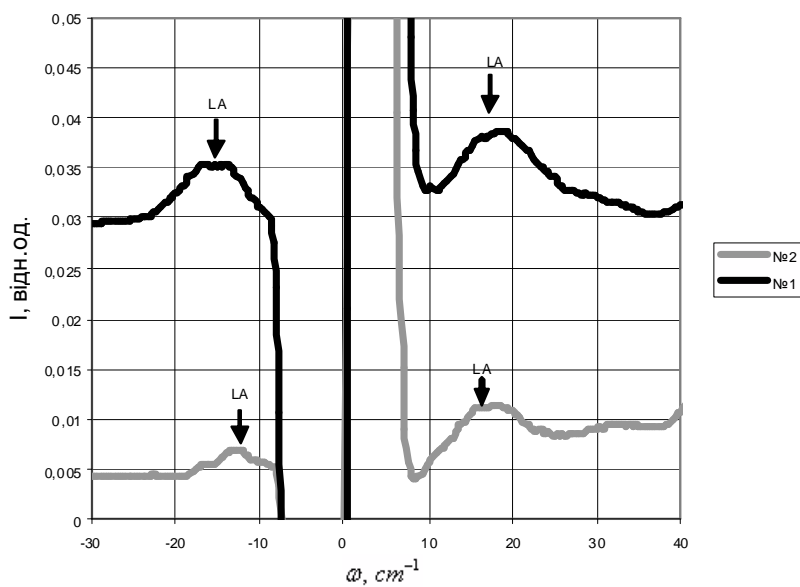


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіяння світла в умовах збудження лазером з $\lambda=632,8$ нм (№1 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,1 г Na_2S на 50 мл води, 600 крапель розчину Na_2S , №2 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,1 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель розчину Na_2S)

За спектральним положенням ліній-супутників були обчислені радіуси нанокристалів з формули [3]:

$$R = 0,9 \frac{v_s}{2\omega c}, \quad (3)$$

де R – радіус нанокристала, v_s – швидкість звуку в нанокристалі, ω – раманівський зсув, c – швидкість світла. Для теоретичного визначення положення ліній комбінаційного розсіяння в досліді були використані дві швидкості звуку – поздовжня і поперечна, рівні 4250 і 1800 м/с, відповідно. Аналізуючи теоретичні результати було виявлено, що акустичні коливання знаходяться в низькочастотній області, при збільшенні радіуса нанокристала зміщуються в бік більш низьких частот. Внаслідок малої інтенсивності смуг розсіяння на поперечних акустичних фонах і їх близького розташування до лінії релейового розсіяння, їх не видно у спектрах комбінаційного розсіяння.

Значення радіусів нанокристалів CdS , розраховані за спектрами поглинання та комбінаційного розсіяння, дорівнювали від 2-х до 4-х нм залежно від концентрації вихідних реагентів.

Також були виміряні спектри раманівського розсіяння світла нанокристалів CdS на оптичних фонах, які знаходяться в більш високочастотній області від релейової лінії [4]. Залежність форми смуг комбінаційного розсіяння на оптичних фонах в антистоксовій області показано на рис. 5.

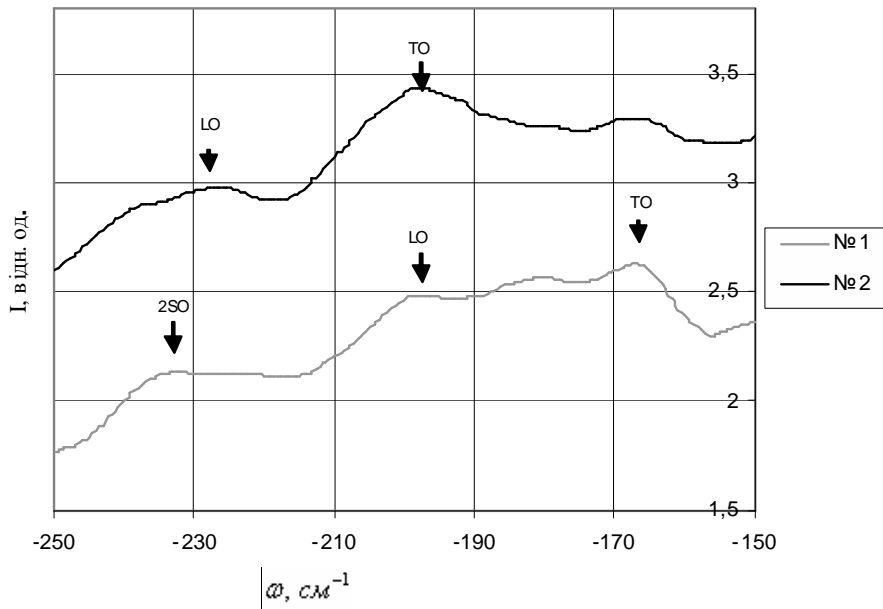


Рис. 5. Спектр комбінаційного розсіяння світла на оптичних фононах в антистоксовій області в умовах збудження зеленим світлом ртутної лампи з $\lambda=546,8$ нм (№1 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 600 крапель Na_2S , №2 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель Na_2S)

Залежність форми спектра раманівського розсіяння на оптичних фононах в стоксовій області показано на рис. 6 [4]. Як видно з рисунка, в стоксовій області також спостерігається помітне зміщення стоксових ліній в більш високочастотну область зі збільшенням розмірів нанокристалів. Також порівнюючи положення стоксових та антистоксових ліній простежено симетричність їх розташування від релейової лінії, що підтверджує теорію.

Під час аналізу форми та положення ліній-супутників в антистоксовій області з'ясувалось, що зі зменшенням ширини забороненої зони нанокристалів лінії раманівського розсіяння зсуваються у високочастотну область, що відповідає теоретичним уявленням.

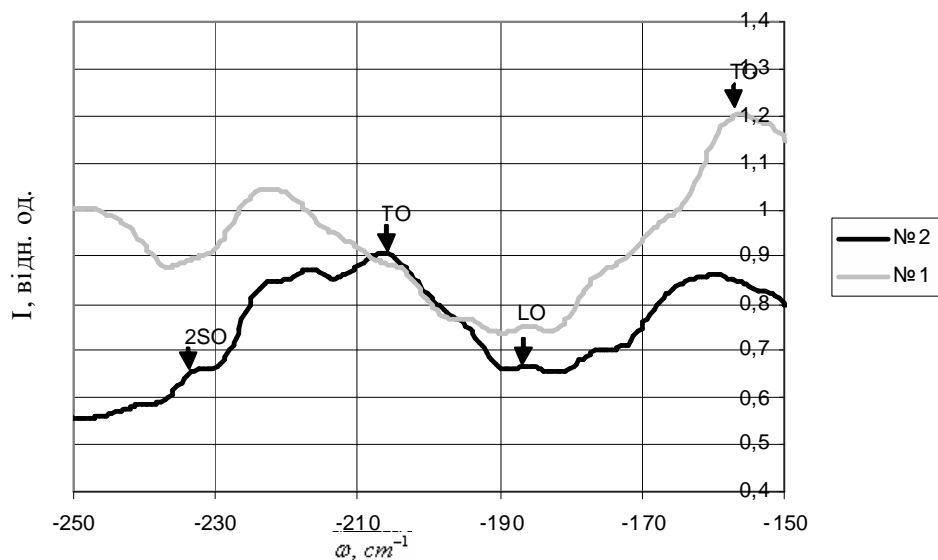


Рис. 6. Спектр раманівського розсіяння світла на оптичних фонах в антистоксівій області в умовах збудження зеленим світлом ртутної лампи з $\lambda=546,8$ нм (№1 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води 600 крапель Na_2S , №2 – 0,06 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ на 50 мл води, 0,05 г Na_2S на 50 мл води, 900 крапель Na_2S)

Положення ліній раманівського розсіяння на оптичних фонах було визначене з формули [5]:

$$E_{opt\ phonon} = (1 + \Delta_R) E_{bulk} \quad (4)$$

де $E_{opt\ phonon}$ – енергія оптичного фонуна в нанокристалі, E_{bulk} – енергія оптичного фонуна в монокристалі, Δ_R – відносне зміщення раманівських ліній. Δ_R визначається з формули [5]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_R = \sum_{i \leq 3} \gamma_{ij} \left(\frac{\omega_i}{\omega_b} - 1 \right) = \sum_{i \leq 3} \gamma_{ij} \left(z_{ib} c_i^{-(m/2+1)} - 1 \right), \\ \gamma_{ij} = \frac{\tau c_i}{K_j}, \\ c_i = \frac{2}{1 + \exp((12 - z_i)/8z_i)}, \\ z_1 = 4(1 - 0.75/K_j), \quad z_2 = 6, \quad z_3 = 12, \\ K_j = \frac{R_j}{d}, \quad z_{ib} = \frac{z_i}{z_B} \end{array} \right. \quad (5)$$

де τ – параметр, зв'язаний з розмірністю, у нашому випадку дорівнює 3; c_i – коефіцієнт скорочування зв'язку; z – координаційне число нанокристалла CdS; R_j – радіус нанокристалла; d – міжатомна віддаль, дорівнює 2,52 Å; z_B – координаційне число в монокристалі CdS, дорівнює 12.

1. *Гупалов С. В.* Теория рамановского рассеяния света на акустических колебаниях нанокристаллов / С.В. Гупалов, И.А. Меркулов // Физ. тверд. тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 8. С. 1473–1483.
2. *Эфрос Ал. Л.* Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / Эфрос Ал. Л., А.Л. Эфрос // Физ. и техн. полупроводников. – 1982. – Т. 16. – Вып. 7. – С. 1209–1214.
3. *Денисов Е. П.* Особенности низкочастотных колебаний нанокристаллов во фторфосфатных стеклообразных матрицах / Е.П. Денисов, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков и др. // Физ. тверд. тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 1306–1309.
4. *Милехин А. Г.* Оптические колебательные моды в квантовых точках (Cd, Pb, Zn)S в матрице Ленгмюра-Блоджетт / А.Г. Милехин, Л.Л. Свешникова, С.М. Репинский, А.К. Гутаковский // Физ. тверд. тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 10.
5. *Chang Q. Sun.* Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency / Q. Sun, Chang // Prog. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 35. – P.1–159.
6. *Екимов А. И.* Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // Физ. тверд. тела. – 1982. – Т. 16. – Вып. 7.
7. *Ипатова И. П.* / И. П. Ипатова, А. Ю. Маслов, О. В. Прошина // Физика и техника полупроводников – 1999. – Т. 33. – 832 с.
8. *Sirenko A. A.* / A. A. Sirenko, V. I. Belitsky, T. Ruf, M. Cardona et al. // Phys. Rev. – 1998. – Vol. B58, N 4. – 2077 p.

ABSORPTION OF LIGHT AND RAMAN SCATTERING OF NANOSTRUCTURES

G. Kiss, S. Zubritskyi

*ONU named by I. I. Mechnikova
Pastera Str., 42, 65000 Odessa, Ukraine*

Technology of nanocrystal fabrication from colloid solutions was researched. Concentrations of reagents and physical conditions to fabricate certain size nanocrystals were found out. Optical absorption spectrum was measured. It was found out the shift of fundamental absorption edge in a short wavelength, and the shift of satellite lines in low-frequency band scattering on acoustic phonon and in high-frequency band scattering on optical phonon due to increasing the size of nanocrystals. That allowed to calculate the size of investigated objects. The coincidence of the experimental date and calculates give us the possibility to use approaching of spherical semiconductor quantum dots (SQD).

Key words: nanocrystals, absorption, raman scattering.

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР**А. Кисс, С. Зубрицкий***ОНУ им. И. И. Мечникова
Ул. Пастера, 42, 65000 Одесса, Украина*

Была отработана технология получения нанокристаллических образований с коллоидных растворов, найдены условия и необходимые концентрации реагентов для получения нанокристаллов заданного размера. Измерены спектры оптического поглощения. Определено смещение края основной полосы поглощения в коротковолновую область, а также смещение линий-спутников в более низкочастотную область при рассеянии на акустических фонах и в более высокочастотную при рассеянии на акустических фонах при увеличении размера нанокристаллов, что позволило независимыми методами рассчитать размер исследуемых объектов. Хорошее совпадение полученных значений подтверждает возможность использования приближения о форме нанокристаллов как сферических полупроводниковых квантовых точек. С полученных значений найдены эффективные размеры нанокристаллов.

Ключевые слова: нанокристаллы, поглощение, рамановское рассеяние.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2009

Прийнята до друку 07.06.2010