

## FONONI KOD NANODIMENZIONIH SISTEMA

Nebojša Romčević, Radmila Kostić, Maja Romčević, Institut za fiziku, P.P. 68, 11080 Beograd, Srbija i Crna Gora

**Sadržaj** – U okviru ovog rada predstavili smo model koji omogućava da se izračunaju položaji fononskih modova nekih nanodimenzionih sistema. Teorijski proračuni su provereni na CdS nanočesticama.

### 1. UVOD

Nanodimenzioni materijali su oni čiji strukturni elementi imaju uređenu tj. kristalnu strukturu i dimenzije u intervalu od 1 do 100 nm. Ovo smanjenje dimenzije dovodi do značajnih promena fundamentalnih električnih, optičkih i magnetnih osobina u odnosu na osobine istog materijala velike zapremine (balk). Posledice toga su veliko naučno interesovanje za fundamentalne osobine, razvoj tehnoloških postupaka za dobijanje ovakvih sistema i prilagođavanje metoda karakterizacije.

Najčešći put istraživanja je da se ispituju nanostrukturni materijali čije su nam osobine u balku dobro poznate. Karakterizacija novih niskodimenzionih struktura kao što su kvantne žice, superrešetke, kvantne tačke itd. zahteva postojanje vrlo osetljivih i preciznih metoda, tehnika i instrumentacije.

Merenje Ramanovih spektara kristala je jedna od glavnih metoda za dobijanje informacija o vibracionim učestanostima rešetke [1]. Upadni zrak monohromatske svetlosti interaguje sa kristalom tako da stvara (Stoksov proces) ili uništava (anti-Stoksov proces) jedan ili više kvantata vibracija rešetke tj. fonona. Detektovanjem energije rasejane svetlosti dobijamo informacije o energijama fonona.

Vibracioni spektri u beskonačnom kristalu okarakterisani su energijom ( $E$ ) i talasnim vektorom ( $q$ ). Talasna svojstva fonona su posledica translacione simetrije kristala. Fonone opisuju različite krive  $E = f(q)$  tzv. vibracione grane, čiji su broj i oblik karakteristika posmatranog sistema. One predstavljaju rešenja dinamičkog problema i prostiru se unutar Brillouinove zone. Grane za koje važi  $E(q=0)=0$  zovemo akustičke, a ostale optičke grane.

U slučaju čestica koje imaju kristalnu strukturu ali male dimenzije, dinamički problem opisuje konačan sistem i njegova rešenja su energije vibracija čestice. Kod čestica vrlo malih dimenzija dobijene vrednosti mogu se dosta razlikovati od vrednosti za masivan uzorak.

U prvom delu ovog rada predstavili smo model koji omogućava da se izračunaju vrednosti energija fononskih modova nekih poluprovodnih nanodimenzionih sistema. U drugom delu dati su naši eksperimentalni rezultati na CdS nanočesticama.

### 2. TEORIJSKI MODEL

Usvojili smo da su čestice mali kristali sfernog oblika okruženi drugim materijalom (matrica). Prvo posmatramo jedan mali sferni kristal CdS, kao u [2, 3]. U ovom pristupu

proučavanje konfinovanih optičkih vibracija u nanokristalima se bazira na makroskopskoj jednačini za relativni pomeraj ( $u$ ) pozitivnih i negativnih jona:

$$(\omega^2 - \omega_{TO}^2)u = \beta_L^2 \bar{\nabla}(\bar{\nabla}u) - \beta_T^2 \bar{\nabla} \times (\bar{\nabla} \times u) + \frac{e_T}{\rho v} \bar{\nabla} \phi. \quad (1)$$

Parametri jednačine su:  $\rho$  - redukovana gustina,  $\omega_{TO}$  - TO frekvencija karakteristična za balk,  $e_T$  - transversalno naelektrisanje,  $v$  - zapremina jedinične ćelije i  $\beta_T$  i  $\beta_L$  fenomenološki parametri karakteristični za disperzionu krivu tog materijala. Ova jednačina je rešena u sfernim koordinatama. Usvojili smo kao u [2], da su pomeraji na površini sfere jednaki nuli, a elektrostatički potencijal i normalna komponenta dielektričnog pometaja neprekidne. Kada se usvoje ove pretpostavke mogu se dobiti frekvencije Raman aktivnih ( $l=0$  i  $l=2, n=1,2,3,\dots$ ) i IR aktivnih ( $l=1, n=1,2,3,\dots$ ) modova, gde su  $l$  i  $n$  sferni kvantni brojevi.

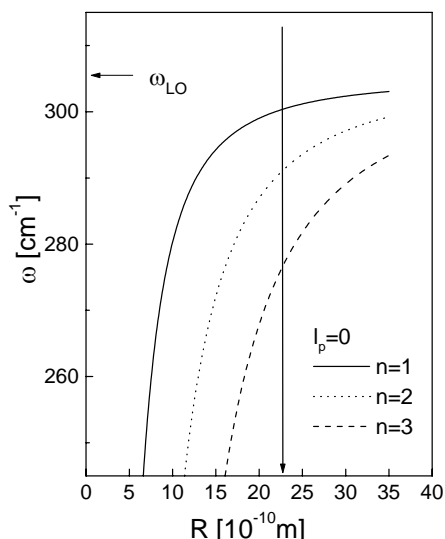
Najveći doprinos jedno-fononskom Raman rasejanju daje  $l=0$ . Ovaj mod se pobuđuje pri paralelnoj polarizaciji upadnog i rasejanog svetla. Karakteristične frekvencije ovih modova date su izrazom:

$$\omega_n^2 = \omega_{LO}^2 - \beta_L^2 \left( \frac{\mu_n}{R_0} \right)^2 \quad (2)$$

gde je  $\omega_{LO}$  - LO frekvencija karakteristična za balk ( $\omega_{LO} = 305 \text{ cm}^{-1}$  u CdS),  $R_0$  je poluprečnik sfere,  $\mu_n$  je nula sferne Bessel-ove funkcije  $j_1$ . Frekventni pomeraj (razlika između  $\omega_n$  i  $\omega_{LO}$ ) za određenu vrednost  $R_0$  zavisi od  $\beta_L$ . Vrednost ovog parametra ( $\beta_L = 5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$  za CdS) ograničava ovaj pomeraj na nekoliko  $\text{cm}^{-1}$ . Kako vibracioni modovi pri  $l=0$  ne proizvode električno polje izvan sfere, nema interakcije koja bi bila pridružena ovim modovima. U realnom uzorku postoji distribucija veličine čestica, a presek za Ramanovo rasejanje oblasti u kojoj postoje ovakve čestice je superpozicija njihovih individualnih doprinosa i proporcionalan je zapreminskom udelu poluprovodnika.

Na Sl. 1 data je radijalna zavisnost frekvencije optičkih vibracionih modova ( $l=0$ ) za malu sferu CdS. Krive na ovoj slici nacrtane su na osnovu jednačine (2), gde su upotrebljeni parametri iz Tabele 1 iz Ref. [2]. Frekvencije koje odgovaraju radijusu naših čestica CdS označene su na Sl. 1 vertikalnom linijom. Horizontalna linija označava položaj LO fonona kod CdS balk uzorka.

Posebno pitanje je proračun relativnog doprinosa modova sa različitim brojem  $n$  Ramanovom spektru. Kako ćemo ga računati zavisi od toga da li je energija eksitacije u rezonanciji sa nekim konkretnim elektronskim stanjem (Frönlich-ov mehanizam elektron-fonon interakcije je najefikasniji) ili nije u rezonantnom režimu [4].



Sl.1. Radijalna zavisnost frekvencije vibracionih modova dobijenih iz relacije (2) za  $l=0$  i  $n=1, 2$  i  $3$

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

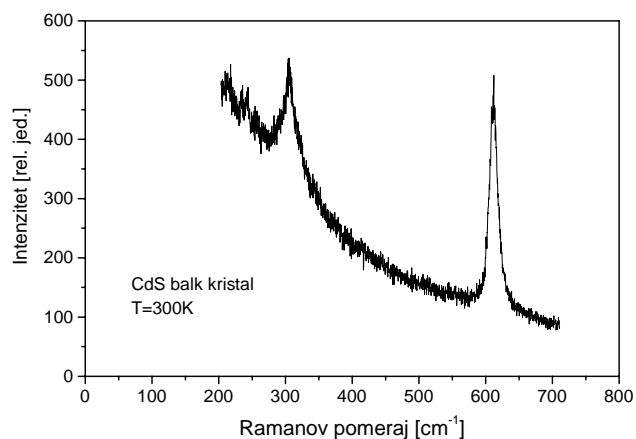
Koloidna disperzija se sastoji od CdS nanočestica koje su pripremljene mešanjem rastvora koji sadrži  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  sa rastvorom koji sadrži  $\text{Na}_2\text{S}$  u prisustvu površinski aktivnog agensa  $(\text{NaPO}_3)_6$ . Proces se odvijao bez prisustva svetlosti i vazduha. Posle precipitacije koloidnih čestica rastvarač je uklonjen vakumskim isparavanjem na sobnoj temperaturi. Žuti prah koji je dobijen mogao se rastvarati u vodi da se dobije koloid sa istom strukturom apsorpcionog spektra kao i početni rastvor (pre isparavanja).

Karakterizacija koja govori o kvalitetu uzoraka data je u [5]. Ovde ukratko dajemo rezultate. Analiza difrakcije X zraka CdS nanočestica pokazuje heksagonalnu vurcitu strukturu CdS. Apsorpcioni spektri u UV i vidljivoj oblasti su snimani na spektrometru Perkin-Elmer Lambda 5. Plavi pomeraj praga apsorpcije kod CdS nanočestica, kada se poredi sa masivnim uzorkom, je oko 0.3 eV. Prečnik čestice je određen iz ovog pomeraja. U aproksimaciji efektivne mase, kao u [6], izračunat je prečnik CdS čestica i on iznosi oko 4.5 nm.

Od žutog praha, dobijenog na već opisani način, napravljene su tablete čiji Ramanov spektar je sniman.

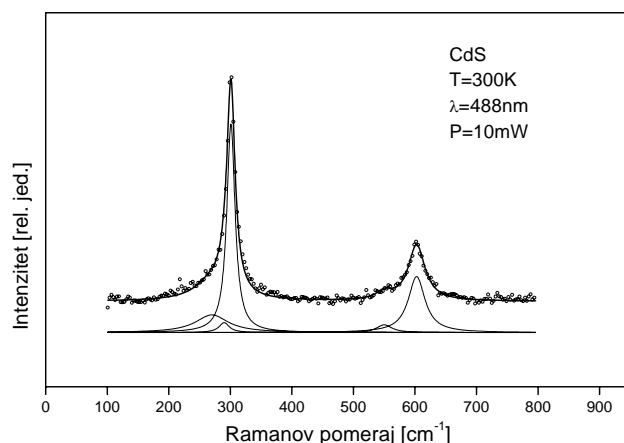
Ramanovi spektri pobuđivani su 488 nm linijom argonskog lasera. Koristili smo Jobin Yvon U-1000 monohromator. Spektralna oblast bila je 100 do 700  $\text{cm}^{-1}$ . Merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Na Sl. 2 dat je Ramanov spektar masivnog CdS koji je potpuno saglasan sa dobro poznatim rezultatima [7, 8]. LO fonon na 305  $\text{cm}^{-1}$  i drugi harmonik se jasno vide na spektru. Za energije eksitacije koje smo mi koristili drugi harmonik u balku je intenzivniji od prvog dok je, kao što ćemo videti kasnije, kod nanočestica suprotno.



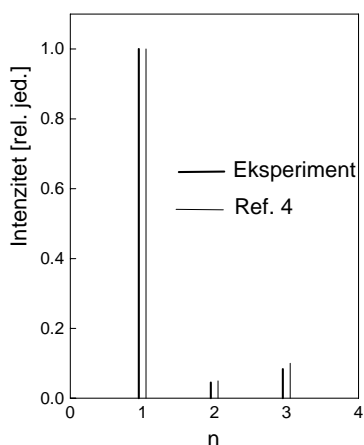
Sl.2. Raman spektri monokristala CdS na sobnoj temperaturi

Spektar CdS nanočestica, tipičan za naše uzorke, dat je na Sl. 3. Eksperimentalni rezultati dati su kružićima. Puna debela linija dobijena je dekonvolucijom. Sve linije su tipa Lorencijana (pune tanke linije). Ustanovljeno je da pomeraj i asimetrija Ramanove linije ka nižim frekvencijama odgovara CdS LO konfinovanim vibracijama. Kako je eksitaciona energija ispod apsorpcionog praga smatramo da je ispunjen uslov za nerezonantno rasejanje, jednačina (10) u [4].



Sl.3. Rezultat primene dekonvolucije Raman spektra nanočestica CdS

Na Sl. 4 prikazani su relativni doprinosi intenzitetu modova za različito  $n$  izračunatih prema jednačini (10) u [4] (tanka linija) i vrednosti koje reprodukuju eksperimentalne spektre (deblja linija). Širine linija su numerički podešene tako da reprodukuju eksperimentalni spektar. Eksperimentalno dobijeni rezultati se, po našem mišljenju, dobro slažu sa teorijskim.



Sl.4. Relativni doprinos intenzivnosti za različite vrednosti n

I pomeraj i asimetrija linije su izraženiji kod drugog harmonika. Drugi harmonik može da se razloži na dve linije (intenzivnost moda za  $n=2$  drugog harmonika je suviše mala).

#### 4. ZAKLJUČAK

Naše proučavanje CdS nanočestica u  $(\text{NaPO}_3)_6$  Ramanovom spektroskopijom pokazalo je da se dominantna asimetrična linija može dosta dobro reprodukovati na osnovu modela koji posmatra fonone konfinovane u sferi CdS nanodimenzija.

#### LITERATURA

- [1] B.H.Henry, in: J.R. During (Ed.), *Raman Spectroscopy: Six Years On*, vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] M.P. Chamberlain, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, "Theory of one-phonon scattering in semiconductor microcrystallites," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 1680-1685, 1995.
- [3] R. Roca, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, "Polar optical vibrational modes in quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 13074-13081, 1994.

- [4] M.I. Vasilevskiy, A.G. Rolo, and M.J.M. Gomes, "One-phonon scattering from arrays of semiconductor nanocrystals," *Solid State Comm.*, vol. 104, pp. 381-385, 1997.
- [5] B. Babic Stojic, D. Milivojevic, M. Comor, and V. Vodnik, "Optical and electron paramagnetic resonance spectroscopy of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  quantum dots," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, pp. 4625-4633, 2004.
- [6] L.E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, pp. 4403-4408, 1984.
- [7] R. C. C. Leite, J. F. Scott, and T. C. Damen, "Multiple-phonon resonant Raman scattering in CdS," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, pp. 780-786, 1969.
- [8] M. V. Klein, and S. P. S. Porto, "Multiple-phonon-resonance Raman effect in CdS," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, pp. 782-786, 1969.

#### ZAHVALNOST

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije u okviru Projekata br. 1481 i 1469. Autori zahvaljuju Dr Goranu Stanišiću za balk i Dr Mirjani Čomor za nano uzorke CdS.

**Abstract** – In this paper we present theoretical model that can be used to calculate energies of vibrational modes in nanodimensional systems. This approach was used to interpret vibrational spectra of CdS nanoparticles.

#### PHONONS IN NANODIMENSIONAL SYSTEMS

Nebojša Romčević, Radmila Kostić, Maja Romčević