

© 2000р. О.М. Войцехівська, В.А. Головацький, М.Я. Міхальова,
М.В. Ткач, Р.Б. Фартушинський

Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

ВЛАСТИВОСТІ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ ДЕЯКИХ СФЕРИЧНИХ НАНОГЕТЕРОСИСТЕМ

Виконано розрахунок і проаналізовано властивості фонових спектрів різних сферичних наногетеросистем на основі β -CdS, β -HgS у воді. Знайдено залежності спектрів фонових від геометричних і фізичних характеристик наногетеросистем.

The calculation has been performed and the phonon spectra properties of different spherical nanoheterosystem have been analyzed on the base of β -CdS, β -HgS in water. The dependencies of phonons' spectra from geometric and physical characteristic of nanoheterosystem were investigated.

На основі загальної теорії [1] нами виконано розрахунок і аналіз фонових спектрів для кількох сферичних наногетеросистем. Складовими таких систем є наночастинки кристалів HgS, CdS і ZnS у β -модифікації. Такий вибір зумовлений тим, що фізичні параметри цих кристалів (таблиця 1) добре задовольняють умови застосування теорії (близькі значення постійних ґраток і невеликі різниці величин діелектричних проникливостей складових наносистем). Важливо також, що наносистеми на основі β -HgS і β -CdS створені експериментально під високим тиском у воді методом іонного заміщення [2,3].

а) Наносфера ($x_0, \epsilon_{00}, \epsilon_{0\infty}, \omega_{0L}, \omega_{0T}$) у середовищі ($\epsilon_{10}, \epsilon_{1\infty}, \omega_{1L}, \omega_{1T}$)

Згідно з загальною теорією, фоновий спектр такої наносистеми містить дві частоти обмежених поляризаційних фонових (ω_{0L}, ω_{0T}) і дві вітки інтерфейсних фонових (ω_{ℓ}^{\pm}), які визначаються дисперсійним рівнянням

$$\ell \epsilon_0(\omega) + (\ell + 1) \epsilon_1(\omega) = 0, \quad (1)$$

$$\text{де } \epsilon_i(\omega) = \epsilon_{i\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{iT}^2}{\omega^2 - \omega_{iL}^2}, \quad i = 0, 1. \quad (2)$$

Розв'язки рівняння (1) отримуються в аналітичному вигляді

Таблиця 1. Параметри кристалів.

середовище	$a, \text{ \AA}$	ϵ_0	ϵ_{∞}	$\Omega_L, \text{ меВ}$	$\Omega_T, \text{ меВ}$
CdS	5,818	9,1	5,5	57,2	44,5
HgS	5,851	18,2	11,36	27,8	21,96
ZnS	5,41	8,3	5,07	60,0	46,9

$$\omega_{\ell}^{\pm} = \left(\frac{B_{\ell} \pm \sqrt{B_{\ell}^2 - 4C_{\ell} [\epsilon_{0\infty} \ell + \epsilon_{1\infty} (\ell + 1)]}}{2 [\epsilon_{0\infty} \ell + \epsilon_{1\infty} (\ell + 1)]} \right)^{1/2},$$

$$\ell = 1, 2, \dots, \infty, \quad (3)$$

$$\text{де } B_{\ell} = \ell \epsilon_{0\infty} (\omega_{0L}^2 + \omega_{1T}^2) + (\ell + 1) \epsilon_{1\infty} (\omega_{0T}^2 + \omega_{1L}^2), \quad (4)$$

$$C_{\ell} = \ell \epsilon_{0\infty} \omega_{0L}^2 \omega_{1T}^2 + (\ell + 1) \epsilon_{1\infty} \omega_{0T}^2 \omega_{1L}^2. \quad (5)$$

Цікавою особливістю цієї найпростішої сферичної наногетеросистеми є те, що, як видно з (3), її фоновий спектр не залежить від радіуса сфери r_0 . Лише при $r_0 \rightarrow \infty$, поклавши $\ell = qr_0$, з рівняння (1) отримається дисперсійне рівняння

$$\epsilon_0(\omega) + \epsilon_1(\omega) = 0, \quad (6)$$

яке збігається, як і повинно бути, з тим, що отримується при частотах I -фонових у системі з двох напівобмежених напівпровідникових середовищ з плоскою межею розділу [4].

У тому випадку, коли одна зі складових системи є діелектриком з проникливістю ϵ_d , а інша – напівпровідником з проникливістю $\epsilon(\omega)$, фоновий спектр спрощується. В такому разі у системі є лише обмежені оптичні фони з однією частотою ω_L і одна вітка інтерфейсних фонових з частотами ω_{ℓ} . При цьому, якщо $\epsilon_0 = \epsilon_d$, $\epsilon_1(\omega) \neq 0$, то існують обмежені оптичні фони з енергією $\Omega_{1L} = \hbar \omega_{1L}$ і вітка інтерфейсних з енергіями:

$$\begin{aligned} \Omega_\ell &= \Omega_{1L} \sqrt{\frac{(\ell+1)\varepsilon_{10} + \ell\varepsilon_d}{(\ell+1)\varepsilon_{1\infty} + \ell\varepsilon_d}} \\ &= \Omega_{1L} \sqrt{\frac{(\ell+1)\varepsilon_{1\infty} + \ell\varepsilon_d \varepsilon_{10}/\varepsilon_{1\infty}}{(\ell+1)\varepsilon_{1\infty} + \ell\varepsilon_d}}, \end{aligned} \quad (7)$$

якщо ж $\varepsilon_0(\omega) \neq 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_d$, то існують обмежені фонони з енергією $\Omega_{0L} = \hbar\omega_{0L}$ і вітка інтерфейсних фононів з енергіями

$$\begin{aligned} \Omega_\ell &= \Omega_{1T} \sqrt{\frac{\varepsilon_{00}\ell + \varepsilon_d(\ell+1)}{\varepsilon_{0\infty}\ell + \varepsilon_d(\ell+1)}} \\ &= \Omega_{0L} \sqrt{\frac{\varepsilon_{0\infty}\ell + \varepsilon_d(\ell+1)\varepsilon_{00}/\varepsilon_{0\infty}}{\varepsilon_{0\infty}\ell + \varepsilon_d(\ell+1)}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Як видно з формул (7) (8), енергії I -фононів завжди знаходяться у межах

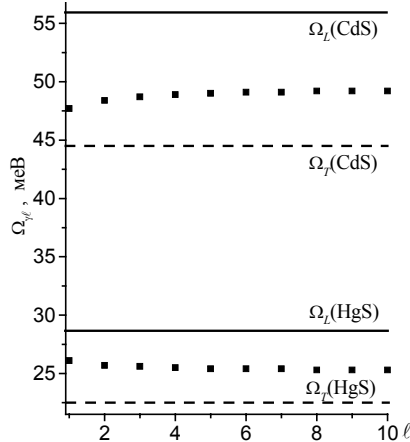
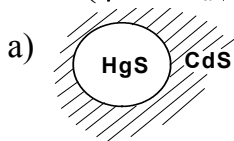
$$\Omega_{iT} < \Omega_\ell < \Omega_{iL}, \quad (9)$$

причому, якщо наносфера – напівпровідник у діелектричному середовищі, то дисперсія I -фононової вітки – позитивна: зі збільшенням ℓ енергія збільшується до максимальної різниці

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega_{\ell=\infty} - \omega_{\ell=1} = \\ &= \omega_{0T} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_{00} + \varepsilon_d}{\varepsilon_{0\infty} + \varepsilon_d}} - \sqrt{\frac{\varepsilon_{00} + 2\varepsilon_d}{\varepsilon_{0\infty} + 2\varepsilon_d}} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

якщо ж наносфера – діелектрик у напівпровідниковому середовищі, то дисперсія I -фононів – негативна: зі збільшенням ℓ енергія зменшується до максимальної різниці

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega_{\ell=1} - \omega_{\ell=\infty} = \\ &= \omega_{1T} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_{10} + \varepsilon_d/2}{\varepsilon_{1\infty} + \varepsilon_d/2}} - \sqrt{\frac{\varepsilon_{10} + \varepsilon_d}{\varepsilon_{1\infty} + \varepsilon_d}} \right). \end{aligned} \quad (11)$$



На рис.1 приведено розрахований спектр фононів двох сферичних наногетеросистем CdS/HgS і HgS/CdS. З рис.1 видно, що у кожній із наносистем дисперсії обох I -фононних віток протилежні між собою. При цьому у системі CdS/HgS верхня вітка має позитивну дисперсію, а нижня – від'ємну. У системі HgS/CdS – навпаки. Очевидно, що значення енергії нижніх віток $\Omega_{\bar{\ell}}$ лежать між Ω_{THgS} і Ω_{LHgS} , а у верхній $\Omega_{\bar{\ell}}^+$ між Ω_{TCdS} і Ω_{LCdS} .

Отже, загальний висновок для наносфери у середовищі таких. Система з однією межею розділу має дві I -фононні вітки, якщо обидва середовища напівпровідники й одну I -фононну вітку, якщо одне середовище напівпровідник, а друге – діелектрик.

б) Система з ядром і одним нанощаром у масивному середовищі

Для такої системи вважаються відомими діелектричні проникливості її складових

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{i\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{iL}^2}{\omega^2 - \omega_{iT}^2}, \quad i=0,1,2 \quad (12)$$

і радіуси внутрішнього ядра r_0 і зовнішній радіус r_1 нанощару. Фононний спектр системи буде містити 3 енергії обмежених фононів

$$\Omega_{iL} = \hbar\omega_{iL}, \quad i=0,1,2 \quad (13)$$

і енергії інтерфейсних фононів, які визначаються дисперсійним рівнянням

$$\begin{aligned} \frac{[\varepsilon_0(\omega) - \varepsilon_1(\omega)][\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)]\ell(\ell+1)}{[\ell\varepsilon_0(\omega) - (\ell+1)\varepsilon_1(\omega)][\ell\varepsilon_1(\omega) - (\ell+1)\varepsilon_2(\omega)]} &= \\ &= (1 + (r_1 - r_0)/r_0)^{2\ell+1}. \end{aligned} \quad (14)$$

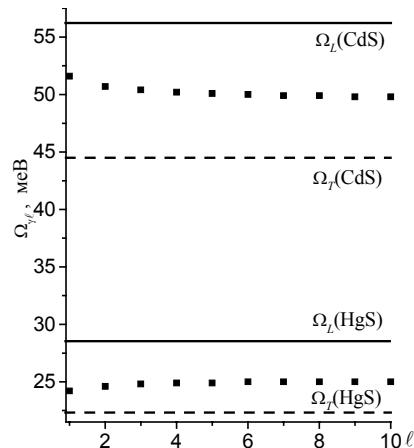
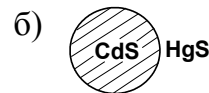


Рис.1. Спектр обмежених Ω_L та інтерфейсних Ω_ℓ фононів у наносистемах HgS/CdS (а), CdS/HgS (б).

Цікавий граничний випадок цієї системи, коли $r_0 \rightarrow \infty$ при умові, що товщина наноплівки $\Delta = r_1 - r_0$ залишається постійною. Така гетеросистема є плоскою наноплівкою товщиною Δ і проникливістю $\varepsilon_1(\omega)$, оточена двома напівбезмежними середовищами з проникливістями $\varepsilon_0(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$ відповідно. Граничний перехід у рівнянні (14) здійснюється покладанням $\ell = qR$, де q відіграє роль хвильового числа. Тоді з рівняння (14) отримується

$$\lim_{r_0 \rightarrow \infty} \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)qr_0(1 + qr_0)}{[qr_0\varepsilon_0 + (1 + qr_0)\varepsilon_1][qr_0\varepsilon_1 + (1 + qr_0)\varepsilon_2]} = (1 + \Delta/r_0)^{2qr_0 + 1} \quad (15)$$

звідки знаходиться дисперсійне рівняння для інтерфейсних частот плоскої наноплівки, оточеної двома напівнескінченими середовищами

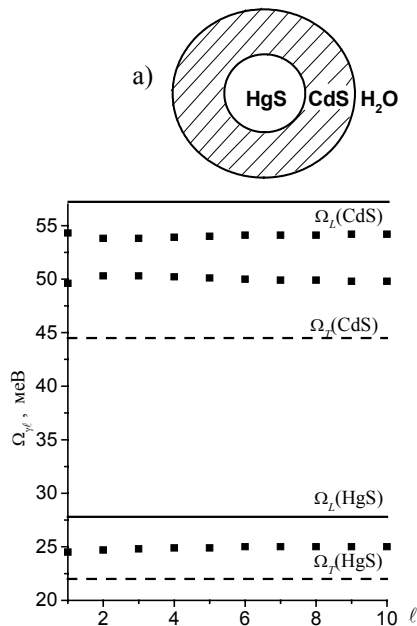
$$\frac{[\varepsilon_0(\omega) - \varepsilon_1(\omega)][\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)]}{[\varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_1(\omega)][\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)]} = e^{q\Delta} \quad (16)$$

Якщо діелектричні проникливості середовищ, які оточують плівку, збігаються $\varepsilon_0(\omega) = \varepsilon_2(\omega)$, то рівняння (16) розпадається на два рівняння

$$\frac{\varepsilon_0(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_1(\omega)} = \pm e^{q\Delta}, \quad (17)$$

які еквівалентні відомим [4] рівнянням для інтерфейсних частот плівки $\varepsilon_1(\omega)$ у середовищі ($\varepsilon_0(\omega)$)

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_0(\omega) \operatorname{th}(q\Delta/2) + \varepsilon_1(\omega) &= 0; \\ \varepsilon_0(\omega) \operatorname{cth}(q\Delta/2) + \varepsilon_1(\omega) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$



Ще два граничних випадки отримуються з рівняння (14), якщо

$$\text{а) } r_0 \rightarrow 0, \Delta \neq 0 \quad \text{б) } \ell \varepsilon_1(\omega) = (\ell + 1) \varepsilon_2(\omega). \quad (19)$$

Аналіз фононного спектра в системах з ядром і одним шаром показує, що в них частоти обмежених коливань не залежать від розміру ядра і товщини шару, а частоти інтерфейсних коливань залежать лише від відношення r_1/r_2 .

Розрахунок фононного спектра виконувався для систем HgS/CdS/H₂O та CdS/HgS/H₂O. На рис.2 наведено залежності енергій фононів від квантового числа ℓ при $\Delta/r_0 = 1$.

З рис.2 видно, що I -фононні спектри обох систем містять по три вітки зі слабкою дисперсією. У системі HgS/CdS/H₂O одна вітка знаходиться між енергіями $\Omega_{L\text{HgS}}$ і $\Omega_{L\text{CdS}}$, а дві вітки між енергіями $\Omega_{T\text{CdS}}$ і $\Omega_{L\text{CdS}}$. У системі CdS/HgS/H₂O – навпаки. Така картина спричинена тим, що межа між двома напівпровідниковими середовищами зумовлює існування двох I -фононних віток: одну між енергіями $\Omega_{T\text{HgS}}$, $\Omega_{L\text{HgS}}$, а другу між $\Omega_{T\text{CdS}}$, $\Omega_{L\text{CdS}}$. Межа між напівпровідником і діелектриком зумовлює існування однієї вітки I -фононів в області енергій тих фононів, які є у кристалі, що межує з діелектриком.

На рис.3 наведено залежність енергій інтерфейсних фононів $\Omega_{\ell S}$ у системах CdS/HgS/H₂O і HgS/CdS/H₂O від товщин оболонки HgS і CdS відповідно при різних значеннях ℓ і при $r_0 = 5$. Як видно з рис.3.а,б залежності енергій інтерфейсних фононів і від ℓ і від Δ – слабка.

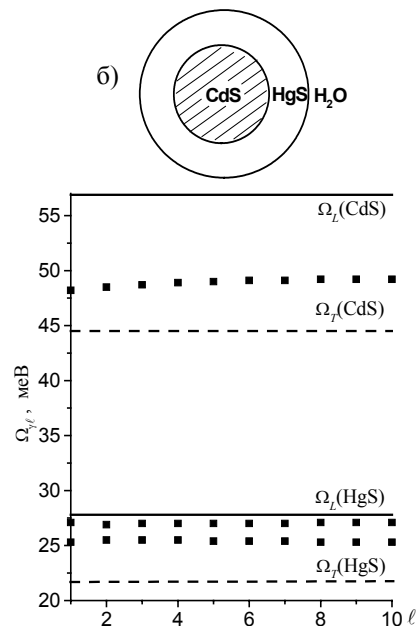


Рис.2. Спектр обмежених Ω_L і інтерфейсних Ω_I фононів у наносистемах HgS/CdS/H₂O (а), CdS/HgS/H₂O (б) при $\Delta/r_0 = 1$.

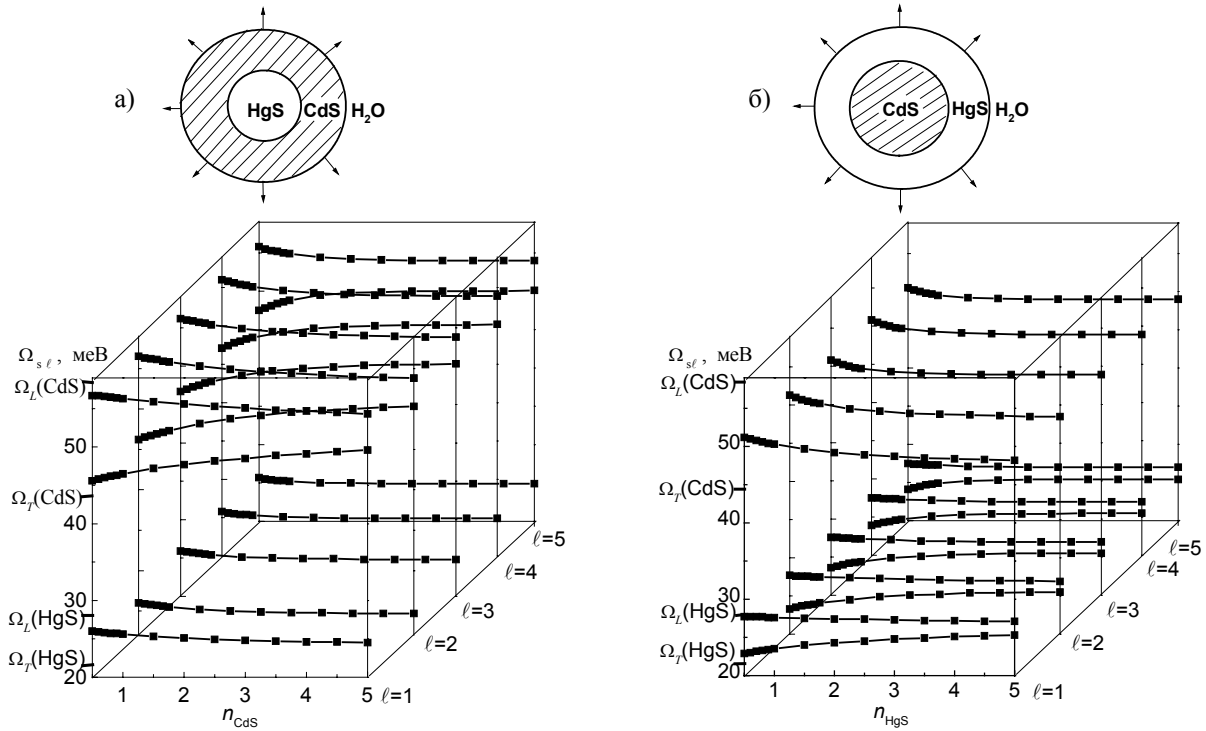


Рис.3. Залежність спектра інтерфейсних фононів від товщини оболонки HgS при різних значеннях квантового числа ℓ у наногетеросистемах HgS/CdS/H₂O (а), CdS/HgS/H₂O (б).

в) Система з ядром і двома наночарами у масивному середовищі.

Згідно з загальною теорією фононний спектр буде містити 4 (за кількістю складових) енергії обмежених фононів і 6 гілок енергій інтерфейсних фононів, які визначаються дисперсійним рівнянням

$$\varepsilon_2 \left[\left(\frac{\ell \alpha_1}{\ell+1} + \beta_1 \right) \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^{2\ell+1} + (\alpha_1 - \beta_1) \left(\frac{r_0}{r_2} \right)^{2\ell+1} \right] = \varepsilon_3 \left[\left(\alpha_1 + \frac{\ell+1}{\ell} \beta_1 \right) \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^{2\ell+1} + (\beta_1 - \alpha_1) \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^{2\ell+1} \right], \quad (20)$$

$$\alpha_1 = 1 + \frac{\ell+1}{\ell} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} + \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \right) \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^{2\ell+1},$$

де

$$\alpha_2 = \left[1 + \frac{\ell+1}{\ell} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} + \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} - 1 \right) \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^{2\ell+1} \right] \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (21)$$

Розрахунок фононного спектра систем з різними комбінаціями шарів HgS, CdS, ZnS у воді показує таке (рис.4). Оскільки такі системи містять по три напівпровідникових середовища, а одне (зовнішнє) є діелектриком, то їх фононний спектр складається з енергій трьох обмежених оптичних фононів і п'яти гілок інтерфейсних фононів зі слабкою дисперсією.

З рис.4 видно, що знаки дисперсії фононних гілок залежать від порядку розташування матеріалів у шарах. Пара інтерфейсних віток, зумовлених межею розділу середовищ, завжди розташована так, що одна з них знаходиться між енергіями Ω_L і Ω_T одного середовища, а інша – другого. Якщо ж напівпровідникове середовище межує з діелектриком, то замість пари виникає лише одна вітка інтерфейсних фононів, яка знаходиться між енергіями Ω_L і Ω_T цього ж напівпровідникового середовища. Залежність енергій усіх інтерфейсних фононів від геометричних розмірів усіх складових сферичних наногетеросистем дуже слабка, що ілюструє рис.5.

Фононний спектр періодичних сферичних наногетероструктур, які містять два напівпровідникові матеріали.

На основі загальної теорії розраховано спектр періодичних сферичних наногетероструктур, які складаються: а) з ядра HgS, кількох періодів CdS/HgS і зовнішнього середовища CdS; б) з ядра CdS, кількох періодів HgS/CdS і зовнішнього середовища HgS. Результати розрахунків наведені на рис.6. Аналіз показує таке. Фононний спектр сферичної наногетероструктури з 3N періодами з двох напівпровідникових матеріалів містить енергії двох обмежених фононів і чотири серії віток I-фононних енергій. У системах, що роз-

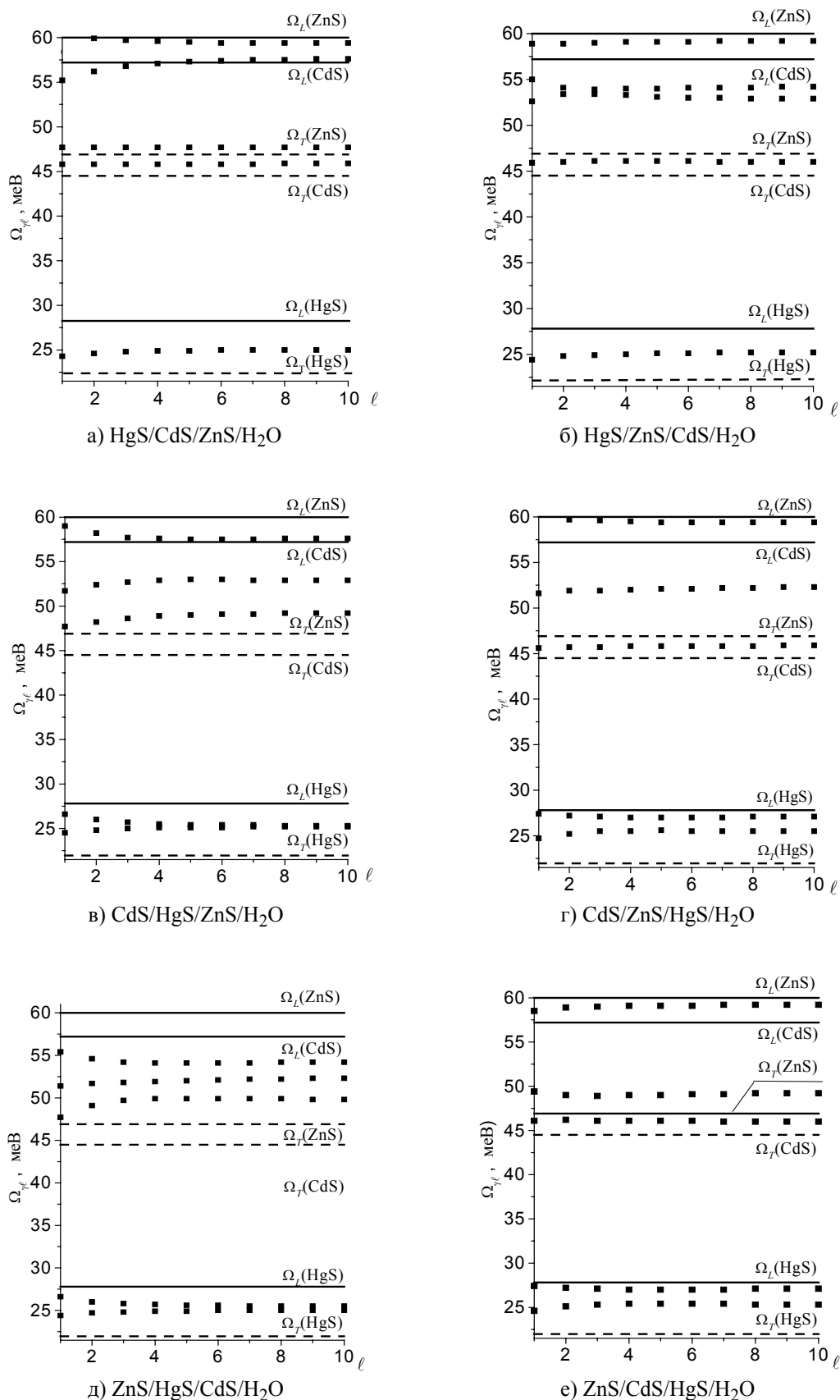


Рис.4 Фононний спектр наносистем з компонентами HgS, CdS, ZnS у воді при $n_{\text{HgS}}=n_{\text{CdS}}=n_{\text{ZnS}}=5$.

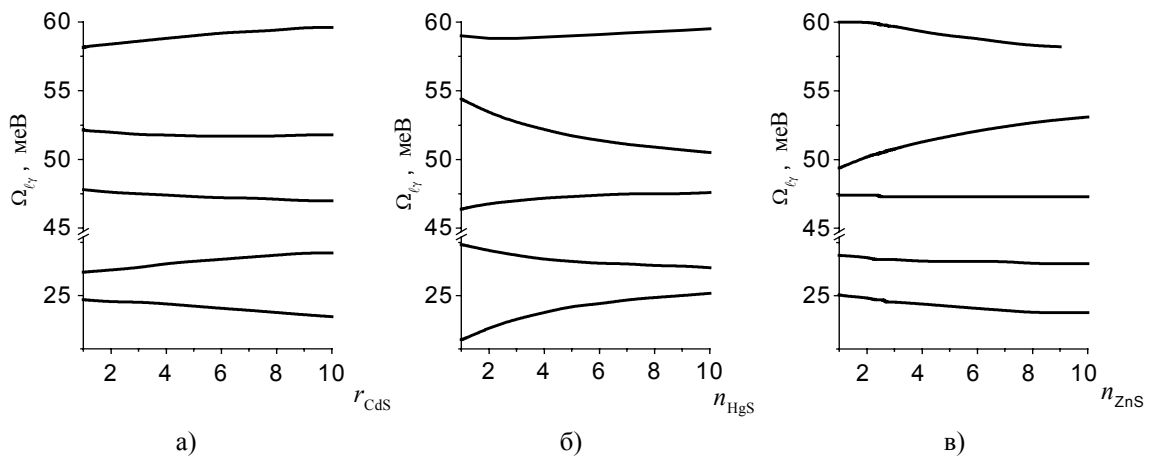


Рис.5. Залежність енергій l -фононів при $\ell=1$ від геометричних розмірів гетеросистеми β -CdS/HgS/ZnS/H₂O: від радіуса ядра CdS ($n_{\text{HgS}}=5, n_{\text{ZnS}}=5$) (а); від товщини оболонки HgS ($r_{\text{CdS}}=5, n_{\text{ZnS}}=5$) (б); від товщини оболонки ZnS ($r_{\text{CdS}}=5, n_{\text{HgS}}=5$) (в).

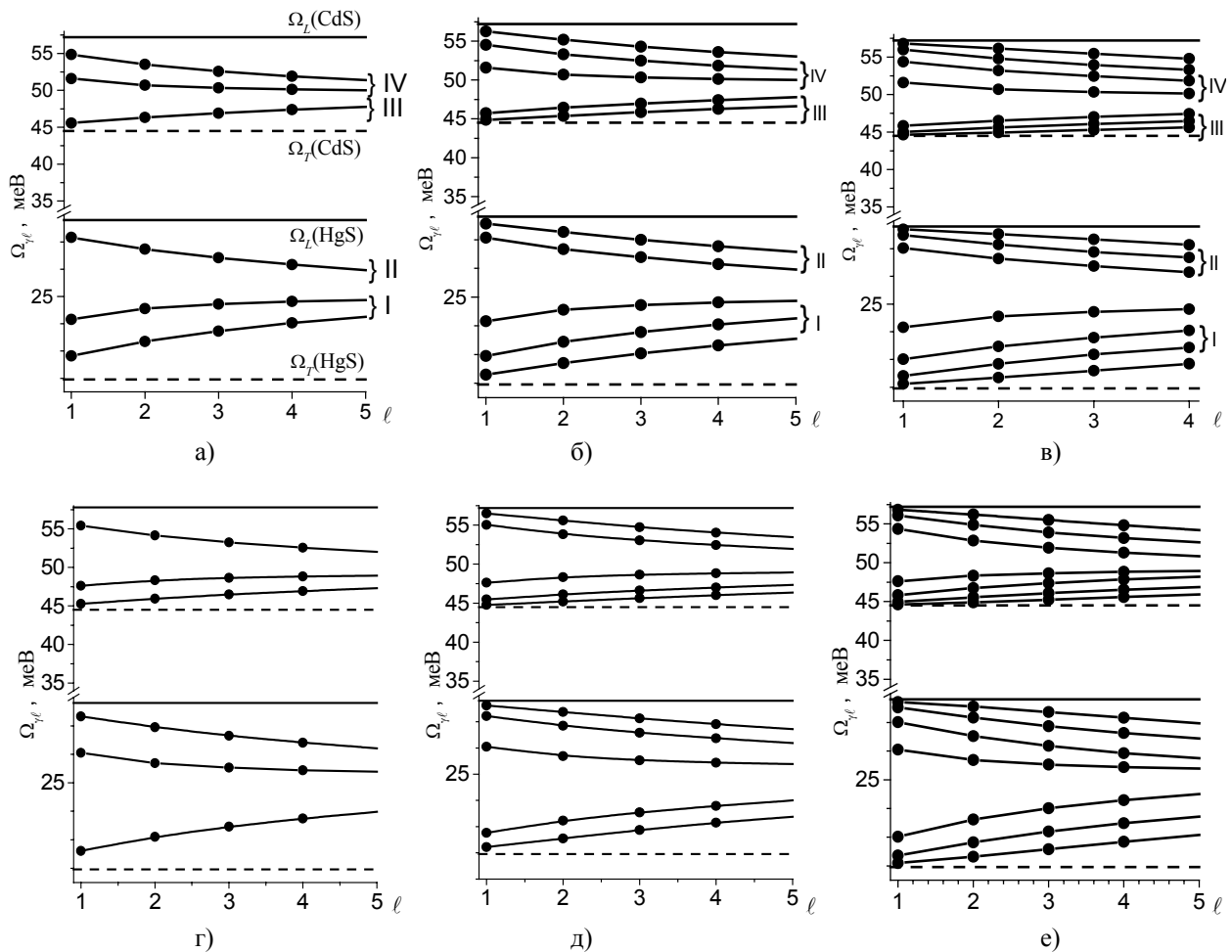


Рис.6. Фононний спектр періодичних наноструктур для гетеросистем: CdS/HgS з одно- (а), дво- (б), і трикратним (в) періодом ($r_{\text{ядра}}=5a_{\text{HgS}}, n_{\text{CdS}}=15, n_{\text{HgS}}=5$); HgS/CdS з одно- (г), дво- (д), і трикратним (е) періодом ($r_{\text{ядра}}=5a_{\text{CdS}}, n_{\text{HgS}}=15, n_{\text{CdS}}=5$).

глядаються, дві нижні (I, II) з цих серій знаходяться між енергіями Ω_{LHgS} і Ω_{THgS} , а дві верхні (III, IV) – між Ω_{LCdS} і Ω_{TCdS} . При цьому дисперсії всіх віток I і II серій позитивні, а II і IV – негативні. Системи типу а) мають по $N+1$ вітці у I і IV серіях і по N віток у II і III серіях. У системах типу б) – навпаки.

З рис.6 видно, що зі збільшенням кількості періодів відстань між рівнями фононних енергій у серіях зменшується. Так, у серіях I, III поступово додаються гілки з меншою величиною енергії, не змінюючи положення тих віток, що виникли при меншій кількості періодів. У серіях II, IV з'являються гілки з більшою енергією у порівнянні з тими фононними гілками, що існують у наногетеросистемі при $N=1$. Зрозуміло, що при великому числі періодів N у сферичній наногетеросистемі відстань між вітками у серіях стане настільки малою, що спектр можна буде вважати квазінеперервним, тобто виникнуть зони I -фононних енергій.

Як показує розрахунок, зміна геометричних розмірів складових наногетеросистеми слабо впливає на спектр її I -фононів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ткач Н.В. Спектр поляризационных фононов в трехслойной сферической гетеросистеме // ФТТ. - 1994. - **36**, №11. - С.3222-3232.
2. Schooss D., Mews A., Eychmuller A., Weller H. Quantum dot quantum well CdS/HgS/CdS: theory and experiment // Phys.Rev.B. - 1994. - **49**, No.24. - P.17072-17078.
3. Mews A., Kadavanich A. and oth., Structural and spectroscopic investigations of CdS/HgS/CdS quantum-dot-quantum wells// Phys. Rev. B. - 1996. - **53**, No.20. - P.13242-13249.
4. Mori N., Ando T. Electron-optical-phonon interaction in single and double heterostructures // Phys.Rev.B. - 1989. - **40**, No.9. - P.6175-6188.