

Компьютерное моделирование колебательных спектров нанокристаллов CdS

А. А. Морозов, М. Б. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

тел: (812) 428-75-69, эл. почта: andrey_m85@mail.ru

Проведено компьютерное моделирование колебательных спектров нанокристаллов кубической модификации CdS сферической формы с радиусом, изменяющимся от одной до трех постоянных ячейки. С целью выделения фононов, которые могут быть обнаружены в реальных спектроскопических экспериментах, проведен расчет интенсивностей рамановского рассеяния и ИК поглощения. В рассчитанных спектрах обнаружено наличие интенсивной линии с частотой, соответствующей фундаментальному оптическому колебанию объемного кристалла при экранировании его макроскопическим полем. Обсуждается согласование полученного результата с экспериментальными данными по рамановским спектрам нанокристаллов в стекловидных матрицах. Установлено, что для хорошего воспроизведения экспериментальных данных, модель необходимо усовершенствовать, с учетом вкладов электронной поляризации.

Описание модели

Структура нанокристаллов предполагалась идентичной кристаллической структуре кубического CdS. Два параметра модели, силовая постоянная связи Cd-S и эффективный заряд, были выбраны так, чтобы рассчитанные частоты центрозонных колебаний, ω_{TO} и ω_{LO} согласовывались с экспериментальными значениями, 240 и 305 см^{-1} [1]. Поверхностные атомы предполагались неподвижными. Это приближение согласуется с результатами исследования поверхности кристаллов CdS [2], которые показали, что атомы приповерхностного слоя обладают меньшей подвижностью по сравнению с внутренними атомами.

Результаты и их обсуждение

В рассчитанных нами спектрах можно выделить две линии интенсивные и в КР, и в ИК с частотой $\sim 260 \text{ см}^{-1}$. Анализ форм колебаний показал, что эти линии соответствуют колебаниям, происходящим из классической оптической моды, в которой катионы и анионы синфазно смещаются в противоположных направлениях. Частота такого колебания в бесконечном кристалле принимает значение либо ω_{TO} , либо ω_{LO} , в зависимости от ориентации волнового вектора относительно поляризации фонона. Значение частоты интенсивной оптической моды, обнаруженной в нашем расчете, совпадает с «близкодействующей» частотой [3], которая соответствует оптическому фонону в объемном образце с подавленным (экранированным) макроскопическим полем. Анализ формы этой моды (собственного вектора) показал, что во внутренней части нанокристалла все атомы S и все атомы Cd имеют одинаковые и разнонаправленные смещения. Однако, смещения атомов в двух приповерхностных моно-

слоях имеют направления противоположные тем, что имеют атомы внутри кристалла. Это и создает дополнительное деполаризующее поле, которое полностью компенсирует поле Лоренца внутри образца. В свете этого результата можно интерпретировать данные экспериментальных исследований нанокристаллов CdS во фторфосфатной стеклообразной матрице [4], в рамановских спектрах которых была обнаружена единственная высокочастотная интенсивная линия с частотой, имеющей значение между ω_{TO} и ω_{LO} . В эксперименте эта частота получалась ~ 290 см⁻¹, что заметно выше нашей теоретической оценки. Это расхождение, можно объяснить недостаточностью использованной нами модели жестких зарядов, которая не учитывает вклад электронной поляризации. Такое приближение может дать не совсем хороший результат для соединений с высокой электронной поляризуемостью, т.е. с высоким значением высокочастотной поляризуемости.

Литература

1. M. A. Nusimovici and J. L. Birman, Phys. Rev. , 156, 925 (1967).
2. S. Hamad, C. R. A. Catlow, J. Cryst. Growth, 294 2 (2006).
3. О. Е. Квятковский, Физика твердого тела, 27, 2673 (1985).
4. В. А. Гайсин и др., Физика твердого тела, 41, 1505 (1999).