

文章编号:1004-5929(2018)03-0230-06

量子棒及其异质结的超低频拉曼光谱及有限元分析

林妙玲^{1,2}, MISUGLIO Mario^{3,4}, STASIO Francesco Di³, KRAHNE Roman³, 谭平恒^{1,2*}

(1. 中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049;
3. 意大利技术研究院纳米化学系, 热那亚 16163; 4. 意大利热那亚大学化学与工程学院, 热那亚 16146)

摘 要: 硫化镉纳米微晶由于具有发光效率高和发射波长可调谐等优良性质在光电器件中有重要的应用, CdSe/CdS 点-棒异质结量子点是典型代表之一。本文中通过非共振拉曼方法探测了该量子点在 $5\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 的声学声子模, 利用不同模式的偏振特性, 清晰地指认了球状核壳异质结量子点的扭转模式和径向呼吸模、棒状和点-棒异质结量子点的伸缩模和径向呼吸模等, 并观察到了棒状量子点和点-棒异质结量子点的电子拉曼散射。同时发现点-棒异质结量子点的径向呼吸模较尺寸相当的纳米棒量子点发生红移。利用有限元方法形象模拟各量子点声学模的振动形式, 并发现点-棒异质结量子点呼吸模振动的局域性。随后, 引入局域有效声速的概念, 利用改进的 Lamb 定律, 成功解释了该红移是由 CdSe 核区域声速的减小所导致的, 并再次验证该呼吸模局域在核附近区域。该研究对于表征和研究量子点中的限制性声学模具有重要意义, 声学模和光学跃迁均局域在量子点附近区域的特性, 对调控其激子-声子耦合和相关的光学性质具有重要指导意义。

关键词: CdSe/CdS 点-棒异质结量子点; 径向呼吸模; 局域性; 有限元; Lamb 定律

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.13883/j.issn1004-5929.201803006

Investigating Ultralow Frequency Raman Modes in Nanorod and Dot-in-Rod Heterostructures

LIN Miaoling^{1,2}, MISUGLIO Mario^{3,4}, STASIO Francesco Di³,
KRAHNE Roman³, TAN Pingheng^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; 2. College of materials science and opto-electronic technology, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. Nanochemistry Department, Istituto Italiano di Tecnologia, Genoa 16163, Italy;
4. Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova, Genova 16146, Italy)

Abstract: Colloidal semiconductor nanocrystals (NCs) in particular nanorods, further the heterostructured nanocrystals have created tremendous interest to date due to their unique optical properties, such as efficient and tunable light emission via size control as well as the simple fabrication. CdSe/CdS dot-in-rods is one of the most typical specimen, whose absorptions depend on the nanorod shell while the emitting wavelength is determined by the core size. In this letter, acoustic vibrations ($5\sim 50\text{ cm}^{-1}$) of CdSe quantum dots, CdSe/CdS core-shell quantum dots with giant shell, CdS nanorods and CdSe/CdS dot-in-rods that consist of a CdSe core and a rod-shaped CdS shell are studied by non-resonant Raman spectroscopy. The pho-

收稿日期: 2017-01-12; 修改稿日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(11225421, 11434010, 11474277), 国家重点研发计划(2016YFA0301204), 王宽诚教育基金会和北京市科学技术委员会

作者简介: 林妙玲(1992—), 女, 博士, 研究方向为低维材料的光学性质。E-mail: linmiaoling@semi.ac.cn

通讯作者: 谭平恒(1972—), 男, 研究员, 研究方向为凝聚态物理和拉曼光谱学。E-mail: phtan@semi.ac.cn

non modes in the ULF region can be clearly assigned by their polarization behavior and Lamb's theory to extensional and breathing modes of the NCs. The electronic Raman scattering is observed in rods and dot-in-rods in the meanwhile. Furthermore, in dot-in-rods the dominant RBM is red-shifted with respect to bare nanorods, which can be analyzed quantitatively in terms of local reduction of sound velocity. Finite element simulations using Comsol software reveal the intricate distribution of strain induced by the acoustic vibrations, and particularly the localization of the RBM in the core region in core-shell architectures. The localization of the acoustic phonons in certain regions of the rod influences their resonant frequency, which together with their spatial overlap with the electron and hole wave functions can be expected to affect coupling to band edge excitons, and therefore impact their light emitting properties.

Key words: CdSe/CdS dot-in-rods; radial breathing mode; localization; finite element simulations; modified Lamb's law

1 引言

胶质半导体纳米微晶(NCs),尤其是纳米棒、异质结量子结构等材料由于具有诸多可控的优良性质,如高发射效率、可调控发射波长、制备方法简单而在激光存储、光电器件如LED和激光以及显示屏中有重要潜在应用^[1-3]。其中,核壳结构以及点-棒异质结量子结构的合成是量子点发展的一个重要里程碑^[4],其光学性质可以通过核尺寸和棒长度调控^[5-6],因此备受关注。

研究发现,晶格振动对量子点的光学性质有重要影响^[7-8],对应量子形式为声子,它们在明态和暗态激子间的转变中有重要的辅助作用^[9]。光学声子依材料而定,声学声子依赖于量子点的尺寸,形状以及应变分布^[10-13],可以通过线性弹性理论拟合。但是,该理论只能应用于各向同性的材料中,对于各向异性核壳结构材料有其限制性^[13-14]。因此,对核壳异质结量子点低频模的理论和实验分析对于研究其光学性质是极其重要的。

本文中,我们探测了CdSe纳米球、CdSe/CdS核壳量子点(厚壳)、CdS纳米棒和CdSe/CdS点-棒异质结量子点的非共振低频拉曼模式。根据偏振光谱指认了各模式,如伸缩模和径向呼吸模(radial breathing mode, RBM),同时观察到了非共振条件激发下的电子拉曼散射。接着,通过有限元模拟,得到纳米球、纳米棒和点-棒异质结量子点中伸缩模和呼吸模的振动形式,直观上观察到径向呼吸模的局域性。随后引入局域有效声速度改进简单的Lamb定律,定量解释了相同尺寸的纳米棒

和异质结量子点中,异质结量子点的呼吸模较纳米棒对应模式频率发生红移的现象,并得到异质结量子点中RBM局域在核区域的结论。该研究对于表征和研究量子点中的限制性声学模具有重要意义,声学模和光学跃迁局域在量子点附近区域的特性,极大影响带边激子的耦合并调控其光发射性质。

2 实验方法

本文所用的CdSe纳米球、CdSe/CdS球状核壳异质结量子点、CdS纳米棒和CdSe/CdS点-棒异质结量子点是通过水热法制备的^[15],随后将其分散于三氯甲烷中,再把微升溶液通过滴涂法置于 3×3 mm的玻璃衬底上。为了得到均匀的薄膜,一般将溶液在甲烷饱和的环境中进行蒸发。拉曼光谱测试是采用法国Horiba Jobin Yvon公司的LabRam HR800共焦显微拉曼光谱仪,配备液氮制冷的电荷耦合探测器(CCD)以及100倍物镜(数值孔径为 ~ 0.9)。使用能量低于带隙的1.58 eV(钛宝石激光器)非共振激发。激光功率为 ~ 5 mW以避免加热效应。激光等离子体线通过Bragg体光栅带通滤光片(OptiGrate Corp)滤除,为了探测超低频的拉曼信号(~ 5 cm^{-1}),我们采用了三块光密度(optical density)为3,光谱带宽(spectral bandwidth)为 $5 \sim 10$ cm^{-1} 的体布拉格光栅(BragGrate notch filters)去除瑞利线(Rayleigh line)^[16]。光谱分辨率为 0.6 cm^{-1} ,光谱积分时间为 ~ 300 s。有关声学模频率以及振动应变的有限元模拟结果是通过Comsol软件实现的。

3 结果和讨论

图 1 为直径相似的 CdSe 纳米球、CdSe/CdS 核壳量子点、CdS 纳米棒、CdSe/CdS 点-棒异质结量子点在 $5 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱, 根据偏振拉曼光谱(未显示)可以判断在 10 cm^{-1} 以下的声学模式为非对称振动, 如球量子点中的扭转模式和棒量子点的伸缩模。对于球状量子点(图 1(a)), 其声学模式可以用线性弹性模型(Lamb 定律)^[11-14, 17]进行拟合,

$$\frac{\tan(qa)}{qa} = [1 - (\frac{qa}{2} \frac{c_L}{c_T})^2]^{-1} \quad (1)$$

其中 c_L 和 c_T 分别为纵向和横向的声速度。对于 CdSe 纳米球, $c_T = 1.54 \times 10^5 \text{ cm/s}$, $c_L = 3.64 \times 10^5 \text{ cm/s}$ 。公式(1)中有一个分立取值的参数 q , RBM 对应的频率(ω_{RBM})为

$$\omega_{RBM, n} = S_n \frac{2c_L}{D} \quad (2)$$

其中 D 是纳米球的直径, 振动为球对称性的 RBM 对应的径向量子数(n)和角动量量子数(l), 分别为 $n = 0, l = 0$ 。通过对不同直径声学模式频率地拟合, 我们发现只有取 $c_{L, QD} = 3.0 \times 10^5 \text{ cm/s}$ 时, 约为 CdSe 体材料的 80%, 实验数据和理论才能很好拟合, 表明 CdSe 纳米球的声速度较体材料的有所降低。CdSe/CdS 球状核壳(core = 6 nm, $D = 15 \text{ nm}$)异质结量子点的各声学模式相对于同尺寸的 CdSe 纳米球红移, 将 D 取为整个纳米球的直径(15 nm), 各模式可以用公式(2)很好拟合, 表明核壳结构的振动模式主要表现为纳米球的整体振动, 核对振动模式的贡献很小。

图 1(c)和(d)画出了直径为 5.7 nm 的 CdS 纳米棒和 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点的振动模式, 其振动模式相对于球量子点都有明显的移动, 根据偏振拉曼光谱可知, $13 \sim 17 \text{ cm}^{-1}$ 对应的为对称振动模式如 RBM, 而低频模式对应的是非对称振动模式。 7.5 cm^{-1} 和 15.7 cm^{-1} 的峰位分别对应着伸缩模和 RBM。根据线性弹性模型可知, ω_{RBM} 为:

$$\omega_{RBM} = \frac{2\tau_n}{D} \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (3)$$

其中 D 为圆柱体的直径, ν 为泊松比, τ_n 为方程 $J_0(\tau) = \frac{1-2\nu}{1-\nu} J_1(\tau)$ 的第 n 个根, $J_0(\tau)$ 和 $J_1(\tau)$ 为贝塞尔函数。因此, ω_{RBM} 与圆柱体直径成反比, 根据实验测得的 ω_{RBM} , 可以得到 CdS 的有效声速

度 $c_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$ 为原来体材料的 80%, 与 CdSe 纳米球的结果类似, 这是纳米微晶表面的力学软化所引起的^[18], 由此得到 CdS 纳米棒的声速度为: $c_{T, NR} = 3.57 \times 10^5 \text{ cm/s}$ 。另外, 伸缩模的频率(ω_{ext})为:

$$\omega_{ext} = \frac{(2n+1)\pi}{L} \sqrt{\frac{E_{\parallel}}{\rho}} \quad (4)$$

其中 L 为纳米棒的长度, $(2n+1)$ 中 $n = 0, 1, 2, \dots$, 表示的是声学模的数目, E_{\parallel} 为沿着纳米棒轴向的杨氏模量。 7.5 cm^{-1} 的伸缩模对应 $n = 1$, 由此得到 $E_{\parallel} = 65 \text{ GPa}$ 非常接近 CdS 的体模量(69 GPa), 从而沿着纳米棒轴向的声速度为

$$c_{T, NR \parallel} = \sqrt{\frac{E_{\parallel}}{\rho}} = 3.67 \times 10^5 \text{ cm/s}。$$

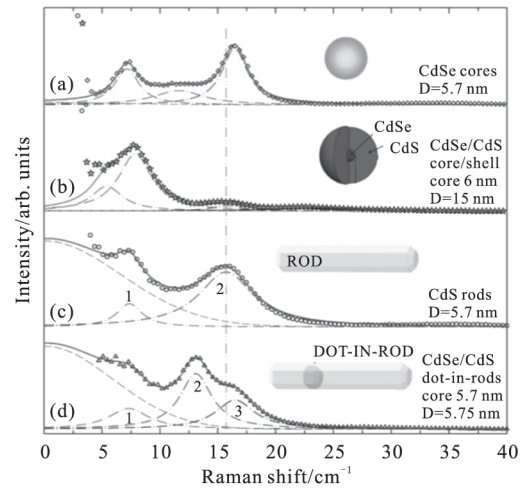


图 1 直径相似的不同形状量子结构在 785 nm 激光激发下的非共振低频拉曼光谱:(a) CdSe 纳米球、(b) CdSe/CdS 球状核壳异质结量子点、(c) CdS 纳米棒、(d) CdSe/CdS 点-棒异质结量子点非共振低频拉曼光谱, 插图分别为各量子点的示意图。点虚线为拟合的各声学模式, 虚线为靠近激光线的拉曼散射背景, 垂直双点-虚线为 CdS 纳米棒的径向呼吸模位置

Fig. 1 Non-resonant ultralow-frequency Raman spectra of various quantum structures with similar diameter excited at 785 nm, the insets show the schematic images of various quantum structures. The acoustic phonons of (a) CdSe dots, (b) CdSe/CdS core-shell dots, (c) CdS nanorods and (d) CdSe/CdS dot-in-rods. The dot-dashed lines are fitted acoustic Raman phonons. The dashed line depicts the Raman scattering background near the laser line, and the vertical dot-dot-dash line indicates the position of the RBM in CdS nanorods

不同于 CdSe/CdS 核壳量子点, CdSe/CdS 点-棒异质结量子点的 RBM 相对于 CdSe 纳米和球 CdS 纳米棒的 RBM (16.5 cm^{-1} 和 15.7 cm^{-1}) 明显红移 (13.1 cm^{-1}), 同时在 16.5 cm^{-1} 还出现了一个新的峰(峰 3), 偏振特性与 RBM 的相同。原则上, 将纳米球置于束缚的边界中, 其振动频率理应向高频移动, 这与实验结果刚好相反, 具体原因将在后面阐述。

这里我们考虑陷波滤波片的截止带边, 将拉曼光谱除以拉曼滤波片的透射谱后对峰位进行拟合, 观察到依赖于量子点类型的背景。在 CdSe 纳米球以及 CdSe/CdS 核壳量子点的拉曼光谱中, 并未观察到明显背景, 而在 CdS 纳米棒和 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点中, 靠近激光线附近有很高的背景, 且可用

$$I(\omega) = a \times \exp(-\omega^2/b) + c \quad (5)$$

进行拟合, 这与由于电子速度分布引起的电子拉曼散射背景^[19]相似, ω 为波数, a 为背景强度, $b = q^2 v_{th}^2 = 2 k_B T / m^*$, 与电子波矢和有效质量相关, c 为偏移量, 这些参数随量子点类型不同而改变。在不同温度下, 非共振激发下均存在反斯托克斯荧光(图 2(a)), 说明在非共振激发条件下仍有部分电子发生跃迁, 为电子拉曼散射提供了条件。同时, 随着温度的下降, 拟合背景的峰宽相应减小(图 2(b)), 这主要是由于温度下降使电子速度下降且分布函数变窄所引起的, 更进一步证明了电子拉曼散射的存在。

图 3 画出了 CdS 纳米棒以及相应 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点的声学模以及利用有限元方法模拟得到的各模式的振动方式^[14]。CdS 纳米棒存在伸缩模和 RBM, 其频率分别与棒长和直径成反比。不同于线性弹性模型的是, 最基本的 RBM(F-RBM) 只在棒中心出现较严重形变, 但振动仍沿着径向完全对称; 而且在稍高频率处还有一个非完全对称振动(H-RBM)。与 CdS 纳米棒相比, CdSe 核的存在使得 F-RBM 频率出现红移, 与实验结果吻合, 但形变区域主要集中于核位置而非中间。同时, F-RBM 和 H-RBM 之间的劈裂也相对于纳米棒增大, 且随着核直径的增大而增大。Raman 峰位的逐渐展宽印证了这一点: 图 3(c) 中 RBM 峰的半高宽 (1.68 cm^{-1}) 明显小于图 3(a) 中 RBM 的

半高宽 (2.56 cm^{-1}), 图 3(e) 不同核尺寸的拉曼光谱中也可以反映这一点, 在核直径在 4.0 nm 时, 明显可以看到在 20 cm^{-1} 的一个新峰, 对应的正是 H-RBM。

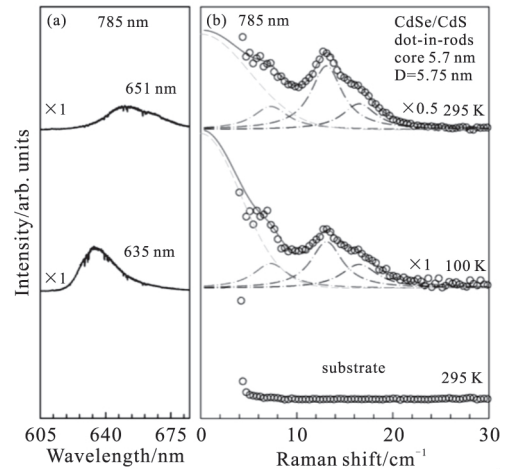


图 2 核直径为 5.7 nm 的 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点和衬底在 295 K 以及 100 K 时用 785 nm 激光激发下的反斯托克斯荧光光谱和低频拉曼光谱: (a) 图为反斯托克斯荧光光谱, (b) 图为低频拉曼光谱。虚线表示拟合的背景, 点-虚线表示拟合的声学模式

Fig. 2 The anti-Stokes photoluminescence spectra and ULF Raman spectra of CdSe/CdS dot-in-rods with 5.7 nm core and substrate excited by 785 nm at 295 K and 100 K . (a) The anti-Stokes photoluminescence spectra, (b) ULF Raman spectra. The dashed line presents the Raman background while the dot-dashed lines are fitted acoustic Raman phonons

由公式(3)可知, ω_{RBM} 直接取决于声速度, 因此 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点 F-RBM 的频率较相同尺寸的纳米棒发生红移的现象可以归因于局域有效声速度的改变, CdSe 核的引入导致点-棒异质结量子点在核周围声速度的减小, 声速度可写为: $c_{DnR} = c_{CdS} - \Delta c$, 假设减小的声速度正比于核的体积, 则

$$\begin{aligned} c_{DnR} &= c_{CdS} - \frac{V_{Core}}{V_{Rod}} (c_{CdS} - c_{CdSe}) \\ &= c_{CdS} - \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{V_{Rod}} (c_{CdS} - c_{CdSe}) \end{aligned} \quad (6)$$

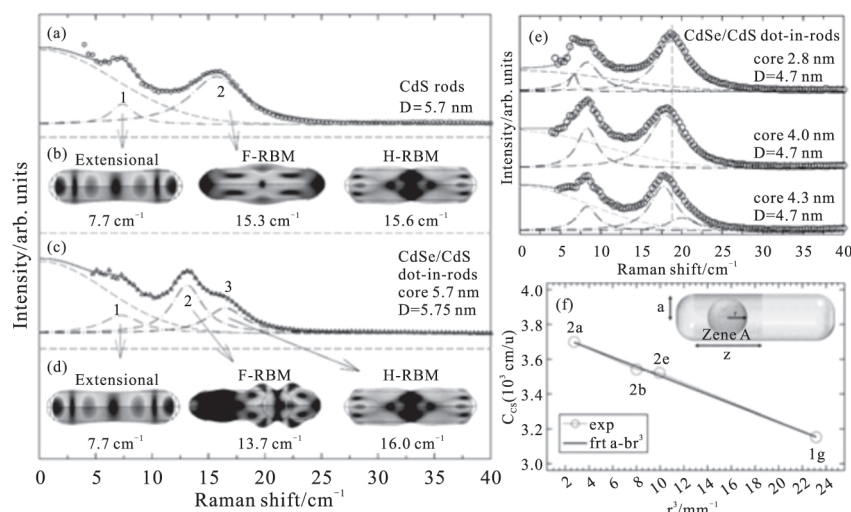


图 3 核直径为 5.7 nm 的 CdS 纳米棒和 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点在 785 nm 激发下的拉曼光谱以及采用 Comsol 模拟的 CdS 纳米棒和 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点的伸缩模和径向呼吸模的振动形式。(a, b) 分别为纳米棒的低频拉曼光谱及其声学声子的振动形式。(c, d) 为点-棒异质结量子点低频拉曼光谱及其声学声子的振动形式。形变的大小通过振动的强度大小表示, 由暗到亮振动幅度逐渐增大。细黑线画出了量子点的轮廓。(e) 直径为 4.7 nm 而核直径不同的点-棒异质结的非共振拉曼光谱, 垂直虚线为最上面图中 RBM 位置, 虚线为拟合背景。(f) 实验上得到的点-棒异质结量子点 A 区域的纵向声速度和 r^3 (圆圈) 的函数关系。插图灰色部分为点-棒异质结量子点具有长度 Z 的 A 区域

Fig. 3 The nonresonant Raman spectra of CdS nanorods and CdSe/CdS dot-in-rods with 5.7 nm core excited by 785 nm and the corresponding calculations of the deformation induced by the acoustic Raman phonons. (a), (b) represent the ultralow-frequency Raman spectrum of CdS nanorods and the vibrations of acoustic phonons while (b) and (d) are those of CdSe/CdS dot-in-rods. Deformation magnitude is shown for one maximum of the oscillation and is exaggerated for clarity; blue color corresponds to zero and red to maximum deformation. The thin black lines sketch the outer shape of the NC at rest. The calculated frequency of the modes is stated for each mode. (e) Unpolarized Raman spectra of dot-in-rods with 4.7 nm diameter and different core sizes. The vertical dashed line is a guide to the eye marking the center position of the RBM peak at the upper panel. The dashed line presents the Raman background. (f) Experimental longitudinal sound velocity $c_{e/s}$ in the Zone A of the dot-in-rods versus r^3 (open circles). The inset illustrates the geometrical parameters and highlights the Zone A with length Z by grey color

图 3(f) 给出了实验得到的声速度和核半径三次方 (r^3) 之间的关系: $c_{Dr} = a - br^3$, 可以看到两者基本上成正比关系, 其中拟合参数为 $a = 3.77 \times 10^5 \text{ cm/s}$, $b = 0.0266 \text{ cm/(s} \cdot \text{nm}^3)$ 。由此得到声速度减小的有效距离 Z, 则 $V_{Rod, eff} = Z \cdot \pi R^2$, 由 $c_{CdS} - c_{CdSe} \approx 0.8 \times 10^5 \text{ cm/s}$ 可得到 Z 约为 7 nm, 基本接近于核直径, 与有限元模拟的结果十分吻合。另外, 由于 F-RBM 的红移主要来源于核声速度的减小, 因此红移量随着核直径的增加而增大。由于伸缩模的振动并不是局域的, 因此其频率基本不受核尺寸的影响。

声子的局域性对异质结量子点的光学跃迁以及激子-声子耦合具有重要的影响, 尤其在明态和暗态之间的跃迁中^[20]。由以上讨论可以知道, RBM 主要局域在核附近的区域, 与激子跃迁发生

的位置重叠, 因此该声学声子对带边跃迁有重要辅助作用。本文也指出, 在 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点中, 并没有同时存在核和棒的呼吸模。文中所提到的 F-RBM 和 H-RBM 是两者耦合的结果。

4 结论

本文系统地研究了 CdSe 纳米球、CdSe/CdS 球状核壳异质结量子点、CdS 纳米棒以及 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点的非共振超低频拉曼光谱, 对各个声学模式进行了清晰指认, 同时观察到了量子棒及其异质结的电子拉曼散射。CdSe 纳米球、CdSe/CdS 球状核壳异质结量子点和 CdS 纳米棒的声学模可以用线性弹性模型解释。对于 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点, 首先采用有限元模

拟了其伸缩模和 RBM, 观察到 RBM 振动的局域性。同时, 引进局域有效声速度的概念改进 Lamb 定律, 成功拟合了 CdSe/CdS 点-棒异质结量子点的 RBM 频率, 也定量解释了其频率较同尺寸 CdS 纳米棒的 RBM 频率红移的物理根源, 并映证了有限元模拟中关于 RBM 振动的局域性, 提出其振动主要局域在核区域附近, 与激子光学跃迁的位置一致。异质结纳米微晶声学声子的这种局域性, 可以应用于调控其带边结构以及激子-声子耦合中, 为调节其光电学性质奠定了基础^[21]。

参考文献

- [1] PENG X G, MANNA L, YANG W D, *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals[J]. *Nature*, 2000, 404: 59-61.
- [2] MOREELS I, RAINO G, GOMES R, *et al.* Nearly temperature-independent threshold for amplified spontaneous emission in colloidal CdSe/CdS quantum dot-in-rods[J]. *Adv Mater*, 2012, 24: OP231-235.
- [3] GRIM J Q, CHRISTODOULOU S, DI STASIO F, *et al.* Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells[J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(11): 891.
- [4] YANG C-S, KAUZLARICH S M, WANG Y C. Synthesis and characterization of germanium/Si-alkyl and germanium/silica core-shell quantum dots[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(12): 3666-3670.
- [5] SITTA A, SALA F D, MENAGEN G, *et al.* Multiexciton engineering in seeded core/shell nanorods: transfer from type-I to quasi-type-II regimes[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(10): 3470-3476.
- [6] KRAHNE R, ZAVELANI ROSSI M, LUPO M G, *et al.* Amplified spontaneous emission from core and shell transitions in CdSe/CdS nanorods fabricated by seeded growth[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(6): 063105.
- [7] KRAUSS T D, WISE F W. Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(25): 5102-5105.
- [8] CHILLA G, KIPP T, MENKE T, *et al.* Direct observation of confined acoustic phonons in the photoluminescence spectra of a single CdSe-CdS-ZnS core-shell-shell nanocrystal[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(5): 057403.
- [9] GRANADOS DEL ÁUILA A, JHA B, PIETRA F, *et al.* Observation of the full exciton and phonon fine structure in CdSe/CdS dot-in-rod heteronano-crystals[J]. *ACS Nano* 2014, 8(6): 5921-5931.
- [10] LAMB H. On the vibrations of an elastic sphere[J]. *Proc London Mater Soc*, 1881, s1-13: 189-212.
- [11] SAVIOT L, CHAMPAGNON B, DUVAL E, *et al.* Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses[J]. *Non-Cryst Solids*, 1996, 197(2-3): 238-246.
- [12] SAVIOT L, MURRAY D B. Longitudinal versus transverse spheroidal vibrational modes of an elastic sphere[J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(20): 205433.
- [13] LANGE H, MOHR M, ARTERNYEV M, *et al.* Direct observation of the radial breathing mode in cdse nanorods[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(12): 4614-4617.
- [14] MISCUGOLIO M, Lin M-L, STASIO DI F, *et al.* Confined acoustic phonons in colloidal nanorod heterostructures investigated by nonresonant Raman spectroscopy and finite elements simulations[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(12): 7664.
- [15] CARBONE L, NOBILE C, DE GIORGI M, *et al.* Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(10): 2942.
- [16] TAN P-H, HAN W-P, ZHAO W-J, *et al.* The shear modes of multilayer graphene[J]. *Nat Mater*, 2012, 11(4): 294-300.
- [17] COMBE N, HUNTZINGER J R, MLAVAH A. Vibrations of quantum dots and light scattering properties: atomistic versus continuous models[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 205425.
- [18] BOZYIGIT D, YAZDANI N, YAREMA M *et al.* Soft surfaces of nanomaterials enable strong phonon interactions[J]. *Nature* 2016, 531: 618-622.
- [19] KLEIN M V. Electronic Raman Scattering[M]// *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts: Volume 8*. Springer-Verlag, 1983: 192-194.
- [20] ORON D, AHARONI A, DE MELLO DONEGA C. Universal role of discrete acoustic phonons in the low-temperature optical emission of colloidal quantum dots[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(17): 177402.
- [21] SZILAGYI E, WITTERBERG J S, MILLER T A, *et al.* Visualization of nanocrystal breathing modes at extreme strains[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6577.