

Чому і як змінюються оптичні характеристики речовини в наноструктурованих об'єктах ?

У масивних кристалах кванти світла, що падає на кристал, частково відбиваються й частково проходять крізь кристал або поглинаються. Від зразків металів світло майже повністю відбивається, а в діелектриках світло поширюється майже без утрат. Особливі оптичні властивості спостерігаються у напівпровідниках – у тій частотній смузі, у якій енергія квантів світла стає співмірною або переважає ширину забороненої зони. У нанокластерах металів і напівпровідників, на відміну від їх кристалів, властивості електронів не можна описати на уявленні про «газ вільних електронів». У малому кластері не може бути ніякого вільного руху електронів, і тому всі зміни, які відбуваються у стані електронів кластера під впливом зовнішніх збурень (наприклад,

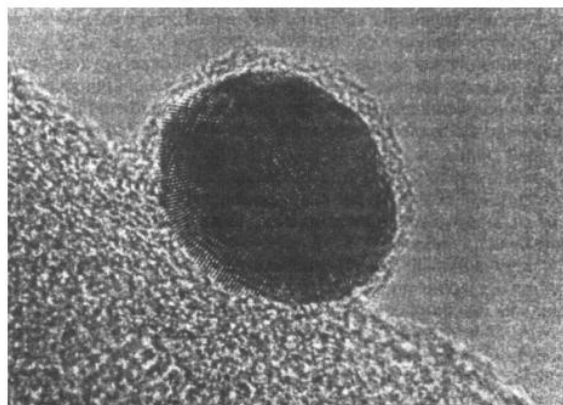


Рис. 1 Колоїдна частинка золота розміром близько 12 нм

оптичного випромінювання), зводяться не до їх переміщення всередині кластера, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями електронів.

Таким чином, розсіювання і поглинання світла наночастинками порівняно з макроскопічним твердим тілом мають ряд особливостей. Розмірні ефекти оптичних властивостей істотні для таких наночастинок, розмір яких помітно менший за довжину оптичної хвилі, але не перевищує 10–15 нм. Експериментально ці особливості найбільш виразно виявляються у разі вивчення великої кількості частинок. Для цього наночастинки мають бути розміщені у прозорій «матриці» – наприклад, у склі або полімері, в об'ємі чи плівці. Внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок такі «розчини» (так само, як і гранульовані плівки з наночастинками) можуть мати інтенсивне забарвлення. Класичним об'єктом вивчення оптичних властивостей наноструктурних металів у дисперсних середовищах є золото (рис. 1). Вже сотні років дисперсне золото використовують для якісного забарвлення стекол.

Як у дисперсних середовищах, так і під час поглинання світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектра з'являються піки поглинання, яких немає в

масивних металах. Наприклад, гранульовані плівки з частинок золота діаметром 4 нм мають явно виражений максимум поглинання в діапазоні 560–600 нм. Спектри поглинання наночастинок металів Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K також мають максимуми в оптичному діапазоні.

Великий інтерес викликають дослідження розмірних ефектів на оптичних і люмінесцентних властивостях напівпровідникових речовин, оскільки оптичне поглинання – один з основних методів вивчення зонної структури напівпровідників. Напівпровідники характеризуються міжзонним поглинанням світла. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності.

Коефіцієнт поглинання α для масивного кристала напівпровідника залежить від різниці між енергією світла $h\nu$ і шириною енергетичної щілини E_g (забороненої зони):

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Характерні особливості поведінки нанорозмірних структур яскраво виявляються у їхніх спектрах оптичного поглинання і випромінювання. Зважаючи на особливості енергетичної структури кластерів, можна очікувати, що особливості їхніх оптичних властивостей виявлятимуться у вибіркового поглинанні світла певних частот. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні, або у дискретному випромінюванні світла певних частот, зумовленому зворотними переходами електронів з вищих енергетичних рівнів на нижчі. Тому електронні процеси у низькорозмірних системах вивчають насамперед за допомогою методів поглинання і випромінювання світла. Саме оптичні та люмінесцентні властивості масивів нанокластерів уможливають їх практичне використання. Наприклад, у нанофізиці одними з перших нанокластерів спостерігалися різні за забарвленням кластери CdSe. Довжина оптичної хвилі (й колір флуоресценції) залежить від розмірів цих кластерів (рис. 2). У найбільш вивченому напівпровіднику CdSe блакитний (синій) зсув смуги поглинання починається з наночастинок розміром 10–12 нм.

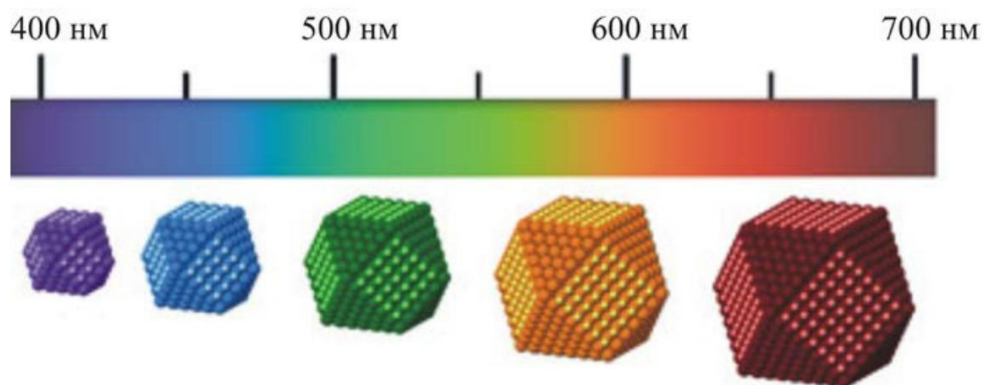
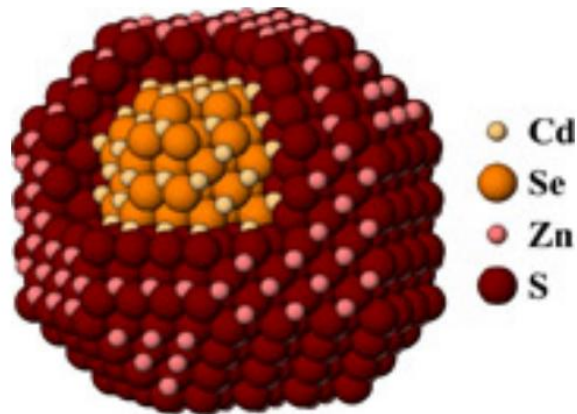


Рис. 2. Флуоресценція нанокластерів селеніду кадмію: 400 нм – фіолетовий колір; 450 нм – синій; 500 нм – зелений; 600 нм – жовтий; 700 нм – червоний

Поглинання фотонів породжує у кластерах напівпровідників електронно-діркові пари, а їх рекомбінація супроводжується флуоресценцією. Інакше кажучи,

зменшення розміру напівпровідникових наночастинок супроводжується зсувом смуги поглинання у високочастотну область. Проявом цього ефекту є блакитний (синій) зсув смуги поглинання напівпровідникових наночастинок у разі зменшення їх



розмірів.

Рис.3 Модель гетероструктурного кластера, складеного з ядра CdSe з епітаксialьною оболонкою з ZnS

Таким чином, у кластерах CdSe флуоресценція перекриває майже весь діапазон видимого світла (довжини хвиль 400–700 нм). Але в інших халькогенідах, залежно від розміру й хімічного складу кластерів, флуоресценція спостерігається як в ультрафіолетовій, так і в інфрачервоній смузі спектра. Кластери ZnS, CdS і ZnSe флуоресціюють в ультрафіолетовій смузі спектра, кластери CdSe і CdTe – у видимій смузі, а кластери PbS, PbSe та PbTe – в інфрачервоній смузі (700–3000 нм). Крім того, з халькогенідів можна створити **кластерні гетероструктури** з винятковими оптичними властивостями. Сучасні технології дозволяють наростити оболонку з більш широкозонного напівпровідника на ядро кластера, яке складається з вузькозонного напівпровідника, наприклад на ядро CdSe нарощують оболонку з ZnS (рис. 3). Це дає змогу одержувати матеріали з неперервним спектром поглинання (збудження флуоресценції) у широкому діапазоні довжин хвиль, який залежить від розміру нанокластерів. Такі кластери характеризуються підвищеною яскравістю і більшою фотостабільністю порівняно з традиційними флюорофорами.

Особливості поведінки генерованих світлом носіїв заряду (електронів і дірок) у напівпровідниках зумовлюються виникненням унаслідок кулонівського притягання між електроном і діркою їх пов'язаних станів – екситонів. **Екситон** – це такий зв'язаний стан електрона й дірки, який виникає в результаті кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Звідси випливає, що процеси міжзонного поглинання в нанокластерах за температур, за яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер.

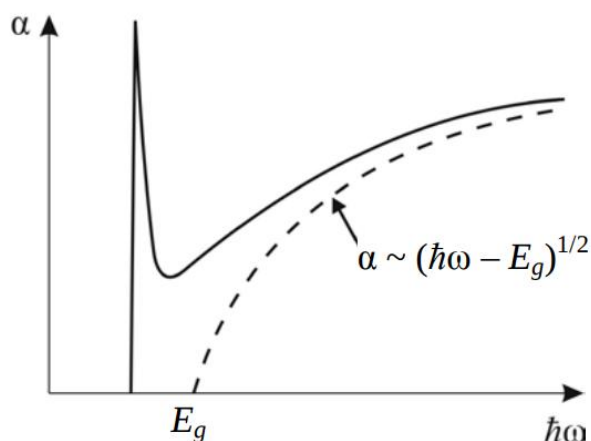


Рис. 4 Коефіцієнт поглинання світла напівпровідником: суцільна крива – екситонне поглинання; пунктирна крива – власне поглинання

Інтенсивне поглинання світла, спричинене утворенням екситонів, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частинок світла), ніж міжзонне поглинання, оскільки енергія зв'язку екситону мала порівняно з E_g . Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розміщується близько до власного поглинання світла напівпровідником, але відрізняється від нього більш низькою частотою початку поглинання (рис. 1.17).

Міжзонне поглинання у напівпровіднику описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, у той час, як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергій, менших за порогове значення енергії між-зонного поглинання. Власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, тоді як під час екситонного поглинання світла фотопровідності не спостерігається. Таким чином, електронне збудження напівпровідникових кристалів приводить до утворення слабкозв'язаної електронно-діркової пари – екситону. Радіус делокалізації екситону можна вважати аналогічним борівському радіусу атомів. Але борівський радіус екситону є набагато більшим, він може значно перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристала до розмірів нанокластера, порівнянних з розмірами екситону, суттєво впливає на його оптичні властивості. Інакше кажучи, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок обумовлені тим, що розмір наночастинок можна порівняти з розміром борівського радіуса екситонів у макроскопічному кристалі. У напівпровідниках борівський радіус екситону може змінюватись у широких межах – від 0,7 нм для кристала CuCl до 10 нм для кристала GaAs . З теоретичних розрахунків випливає, що зі зменшенням розміру наночастинок лінії оптичного спектра мають зміщуватися у високочастотну область. Енергія електронного збудження ізолюваної молекули зазвичай помітно більша від енергії міжзонного переходу (ширини забороненої зони) у макроскопічному напівпровіднику.

Тому в разі переходу від кристала до молекули, тобто зменшення частинки, має існувати діапазон таких розмірів, у якому енергія електронного збудження плавно змінюватиметься від меншого значення до більшого. Цей діапазон розмірів відповідає

розмірам нанокластерів, які можна вважати одним з прикладів квантових точок . Унікальні оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів, як і інших квантових точок, перспективні для впровадження у медицині як оптичних сенсорів, флуоресцентних маркерів, фотосенсибілізаторів, а в оптоелектроніці – для виготовлення фотодетекторів, які працюють в інфрачервоній смузі частот, ефективних сонячних батарей, надмініатюрних світлодіодів, випромінювачів світла та нелінійно-оптичних пристроїв.