

Оптические и электронные свойства наносистем

Уникальные физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии обусловлены волновой природой частиц, например, электронов, поведение которых подчиняется законам квантовой механики. Наиболее явно проявляется изменение оптических свойств наносистем. Так, даже незначительное изменение размера наночастиц приводит к заметному сдвигу полосы поглощения в оптических спектрах наноматериалов, что обусловило их первое, и наиболее широкое применение в оптике. Значительный интерес представляют и нелинейно-оптические свойства наносистем, такие как резонансный эффект, эффект удвоения частоты падающего излучения (генерация второй гармоники) и т.д. Кроме того, исследование оптических свойств наноматериалов не представляет значительных трудностей, что объясняет популярность оптических методов исследования наноматериалов.

Проявление размерных эффектов в оптических спектрах наносистем связывают с несколькими физическими явлениями. К первому типу наноматериалов, проявляющих необычные оптические свойства, относят металлические наночастицы размером до 20 нм, распределенные в прозрачной матрице. Одним из самых древних примеров таких систем являются цветные стекла (представляющие собой разбавленные коллоидные растворы металлических кластеров в стеклянной матрице), технология получения которых была известна еще в древнем Египте. Однако, первая теоретическая работа, объясняющая возникновение окраски, появилась лишь в начале прошлого века. Описание оптических и электронных свойств таких нанокомпозитов осуществляют в приближении сплошной среды.

Оптические свойства наночастиц металлов. Плазмонный резонанс

В соответствии с классической оптикой спектр поглощения коллоидного раствора не зависит от размера частиц, когда размер кластера намного, меньше длины волны падающего света:

$$D/\lambda \ll 1. \quad (1)$$

Для наносистем: $D < 20$ нм и $\lambda > 300$ нм, поглощение среды не зависит от размера наночастиц, а экспериментально наблюдаемое поглощение в системах металлических наночастиц приписывают проявлению “размерного эффекта”, связанного с резонансным поглощением плазмонов (рис 1).

Для наночастиц металла, равномерно распределенных в стеклянной матрице, эффективная диэлектрическая постоянная может быть рассчитана в предположении, что размер частиц намного меньше среднего расстояния между частицами, и электромагнитными взаимодействиями между дипольными моментами кластеров можно

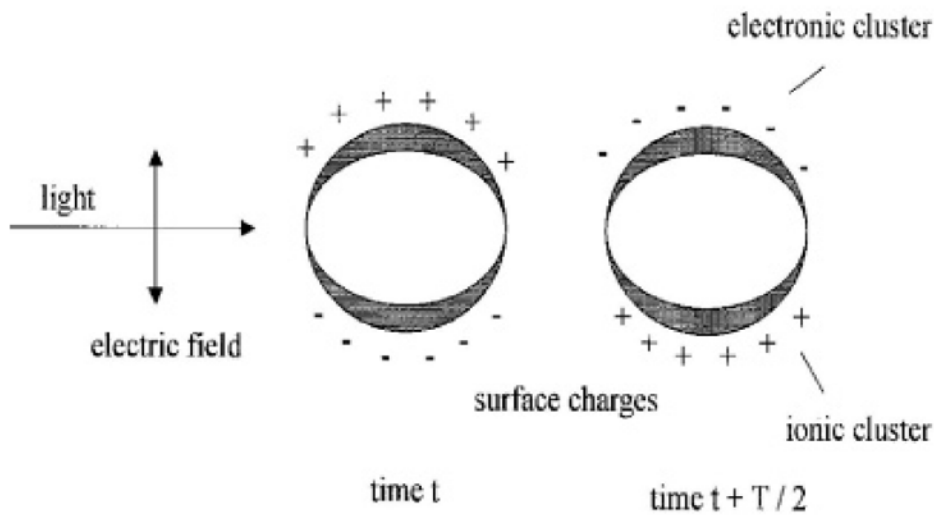


Рис.1. Резонансное поглощение плазмонов в системах металлических наночастиц.

пренебречь. Считается, что такое пренебрежение правомерно, когда фактор заполнения f (отношение объема металла к объему коллоидного раствора) не превышает 10^{-2} . Тогда поглощение системы может быть рассчитано как сумма

поглощений отдельных кластеров. Согласно определению, коэффициент поглощения коллоидных растворов определяется поглощением на единицу объема коллоидного раствора, то есть коэффициент поглощения пропорционален фактору заполнения f , а частотная зависимость поглощения системы является спектром единичного “усредненного” кластера.

Дипольный момент отдельной сферической частицы определяется по формуле:

$$p = D^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} E_{loc}, \quad (2)$$

где D – размер частицы включения, ε и ε_h – диэлектрические проницаемости частицы и матрицы соответственно, E_{loc} – локальное поле, действующее на наночастицу. Для системы случайно распределенных диполей локальное поле выражается соотношением Лоренца:

$$E_{loc} = E_0 + \frac{4\pi}{3\varepsilon_h} P. \quad (3)$$

где P – поляризация среды, определяемая суммой дипольных моментов частиц.

Если все кластеры имеют одинаковую форму, классический коэффициент поглощения разбавленного коллоидного раствора считают по формуле:

$$\alpha(\omega) = f \cdot \sqrt{\varepsilon_h} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sum_m C_m \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + n_m(\varepsilon - \varepsilon_h)} \right\} = f \cdot \varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sum_m \frac{C_m}{n_m^2} \operatorname{Im} \left\{ - \frac{1}{\left(\frac{1}{n_m} - 1 \right) \cdot \varepsilon_h + \varepsilon} \right\}, \quad (4)$$

где ε_h – диэлектрическая проницаемость матрицы,

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость объемного металла,

$\operatorname{Im}\{\}$ соответствует мнимой части выражения в фигурных скобках,

n_m – фактор деполяризации, соответствующий m -ной моде поверхностного плазмона, C_m – удельный вес, выражающий вклад определенного колебания в поглощение и определяемый дипольным моментом соответствующего поверхностного плазмона.

Число мод, их факторы деполяризации и веса, зависят от формы нанокластера. Анализ спектров поглощения анизотропных нанокластеров осложняется проявлением нескольких плазмонных колебаний, каждое из которых соответствует некоторому характерному размеру. Наиболее простым случаем являются однородные сферические кластеры, для которых существует только один поверхностный плазмон с фактором деполяризации $1/3$ и весом 1 . В этом случае выражение для коэффициента поглощения значительно упрощается:

$$\alpha(\omega) = f \cdot \varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot 9 \cdot \left(-\text{Im} \left\{ \frac{1}{2\varepsilon_h + \varepsilon} \right\} \right), \quad (5)$$

а частота колебаний поверхностного плазмона определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и матрицы. В случае металлических включений действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, что может приводить к возникновению резонансного поглощения, которое и обуславливает окраску наночастиц:

$$2\varepsilon_h + \varepsilon_l(\omega) = 0 \quad (6)$$

Однако неоднородность геометрической формы реальных кластерных систем (и наличие огранки) может значительно повлиять на правильность теоретического описания спектров поглощения. В связи с этим необходимо рассмотреть корректность сферической аппроксимации. В большинстве случаев электронно-микроскопическое исследование нанокластеров металлов, полученных методом газовой агрегации, свидетельствует об их полиэдрической форме. Экспериментальные спектры разбавленных коллоидных растворов ($f < 10^{-2}$) крупных кластеров Cu, Ag и Au ($D \sim 10$ нм) в твердом Ag и расчетные спектры этих наносистем в приближении однородных сферически-симметричных частиц по формуле 4 ($\varepsilon_h(\text{Ag}) = 1,29^2$) приведены на рисунке 2. Удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных спектров для всех трех металлов указывает на общую применимость такой аппроксимации для оценки размера наночастиц. Так, резонансная частота плазмона в наночастицах Ag

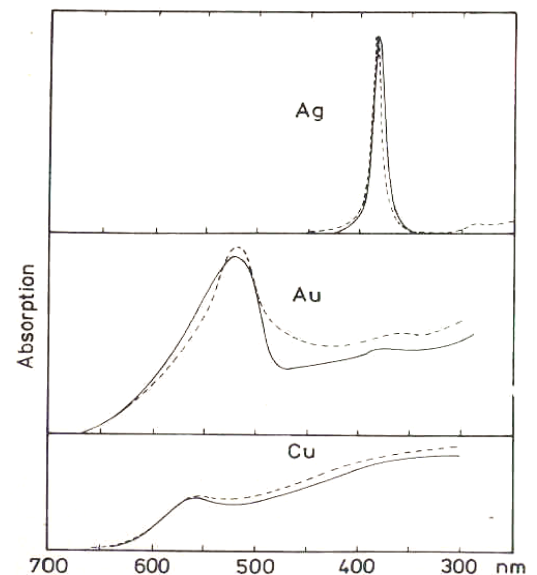


Рис. 2. Сплошные линии: Экспериментальные спектры поглощения разбавленных коллоидных растворов больших кластеров Ag, Au, Cu (диаметр $D = 10$ нм), внедренных в твердый Ag. Пунктирные линии: Рассчитанные спектры поглощения для сферической формы частиц.

($\hbar\omega=3.25$ эВ) находится в отличном соответствии с рассчитанным положением максимума ($\hbar\omega=3.23$ эВ), несмотря на значительный разброс в оценках концентрации и размера частиц. Полуширина резонансных максимумов, определяемая величиной мнимой части $\varepsilon_2(\omega)$ диэлектрической проницаемости и производной $d\varepsilon/d\omega$ действительной части диэлектрической проницаемости объемного материала вблизи резонансной частоты, также находится в хорошем согласии с экспериментом ($\Gamma_{\text{экс}}=0.1$ эВ, $\Gamma_{\text{расч}}=0.07$ эВ). Таким образом для больших кластеров с $D \sim 10$ нм и малой анизотропией эффектом формы можно пренебречь.

Следует отметить значительное влияние химической природы металла на интенсивность и полуширину максимума резонансного поглощения. Так, для кластеров серебра наблюдается узкая резонансная полоса, которая хорошо выражена в спектрах металлосодержащих наносистем даже при комнатной температуре, тогда как в спектре меди присутствует лишь размытый пик, который проявляется только благодаря сильному межзонному поглощению объемной меди выше 2 эВ. Достаточно узкая полоса поглощения поверхностных плазмонов обнаружена также у натрия и калия, однако, в связи с высокой реакционной способностью и низкой точкой плавления щелочных металлов, точное определение размера кластеров методом электронной микроскопии чрезвычайно затруднено. Кроме того, точность определения размера кластеров методом электронной микроскопии определяется контрастом, который в свою очередь зависит от атомного номера. Таким образом, экспериментальное исследование влияния размерного эффекта на оптические свойства металлосодержащих наносистем значительно затруднено, а единственной достаточно полно изученной на сегодняшний день системой являются серебрясодержащие наноконпозиты.

Полуширина максимумов плазмонного поглощения реальных наносистем определяется неоднородностью наночастиц. По этой причине поглощение разбавленных коллоидных растворов металлов является суммарным поглощением кластеров разных размеров, а рассчитанный по спектрам диаметр частиц – усредненным. В связи с этим, для изучения размерного эффекта достаточно остро стоит проблема синтеза однородных нанокластеров. Обычно нанокластеры металлов с близким к нормальному распределением частиц и дисперсией $\sigma/D \sim 0,2$ получают методом газовой агрегации. Нужно также отметить, что точное определение размера частиц методом электронной микроскопии становится невозможным для частиц менее 1 нм (<50 атомов серебра), а количественное исследование размерного эффекта ограничивается областью $1 \text{ нм} < \bar{D} < 10 \text{ нм}$.

Спектры поглощения разбавленных коллоидных растворов Ag/Ar, полученных методом газовой агрегации с последующим внедрением кластеров в твердый Ar, показывали значительный сдвиг полосы поглощения поверхностных плазмонов в область больших энергий (“синий сдвиг”) и уширение резонансного пика с уменьшением диаметра наночастиц (рис. 3). Размерный эффект также проявляется в расщеплении линий при дальнейшем уменьшении размера. Очевидно, что спектр, соответствующий минимальному размеру частиц, отвечает спектру отдельных атомов, димеров и олигомеров серебра с устойчивыми конфигурациями кластеров.

Нужно отметить, что влияние размерного эффекта на интенсивные свойства наносистем (давление пара, температура плавления, энергия связи на атом и т.д.) часто обнаруживает обратную зависимость этих величин от диаметра частиц, т.е. оказывается пропорциональна отношению поверхности к объему системы. С феноменологической точки зрения, причина расхождения обусловлена отличием поведения свойств поверхностных атомов от атомов в объеме вещества. Тогда поправка на размерный эффект обратно пропорциональна размеру частицы, а коэффициент пропорциональности выражается различием поверхностных и объемных свойств материала. Такой подход применим и к оптическим свойствам нанокластеров, которые не могут быть описаны в рамках классической оптики, поскольку она полностью пренебрегает физической природой поверхности. Тогда, положение и ширина полосы плазмонного поглощения должно выражаться формулами:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + a \cdot \frac{1}{D} \text{ и } \Gamma = \Gamma_0 + b \cdot \frac{1}{D}. \quad (7)$$

Действительно, как было показано, величины $\hbar\omega_0$ и Γ_0 зависят только от диэлектрической проницаемости металла и матрицы, в то время как коэффициенты a и b могут зависеть и от химической природы металла и матрицы. Было показано, что для стекол, строение которых удовлетворяет сделанным предположениям (системы Ag/SiO₂, Au/SiO₂), наблюдается великолепное согласие между теорией и экспериментом.

Анализ спектров монодисперсных сферических нанокластеров серебра в диапазоне размеров от 1 до 10 нм позволили установить эмпирическую связь между положением и полушириной пика плазмонного поглощения и диаметром наночастиц:

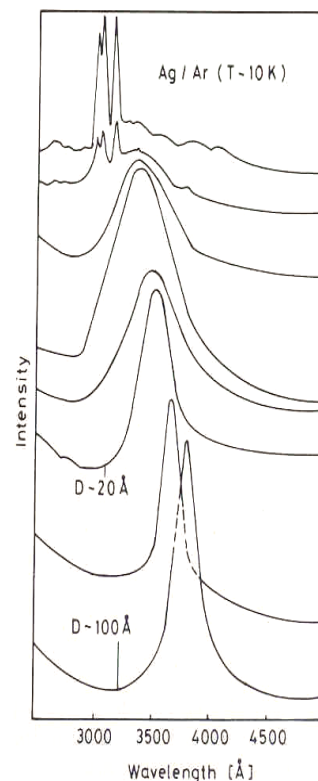


Рис. 3. Спектры поглощения коллоидных растворов Ag/Ar. Средний диаметр D кластеров Ag уменьшается снизу вверх.

$$\hbar\omega = 3.21 + 0.58 \cdot \frac{1}{D} \text{ и } \Gamma = 0.04 + 0.59 \cdot \frac{1}{D}, \quad (8)$$

где $[\hbar\omega] = [\Gamma] = \text{эВ}$, $[D] = \text{нм}$, что хорошо согласуется с ранее высказанными предположениями.

С другой стороны, известно, что свойства поверхности чрезвычайно сильно зависят от природы адсорбированных веществ, а следовательно, проявление размерного эффекта будет также подвержено значительному влиянию химических свойств матрицы. Экспериментальные доказательства этого факта были получены в результате исследования размерного эффекта в твердых Хе, C_2H_4 и стекле, диэлектрические проницаемости которых приблизительно одинаковы ($\varepsilon_h \cong 2.25$, $\hbar\omega_0 \cong 3.05 \text{ эВ}$). В Хе и C_2H_4 величина смещения резонансного пика оказалась приблизительно равной синему сдвигу максимума поглощения в твердом аргоне, в то время как в стекле наблюдался незначительный красный сдвиг с $a \approx -0.2 \text{ эВ} \cdot \text{нм}$. Уширение полос поглощения в C_2H_4 и стекле увеличивалось соответственно в 2 и 3 раза по сравнению с инертными газами. Систематическое исследование химической природы матрицы, а точнее степени взаимодействия частиц с матрицей на величину сдвига полосы плазмонного поглощения, показало, что инертные газы (Ne, Ar, Kr, Хе, N_2) оказывают одинаковое влияние на величину сдвига и уширение резонансных линий, слабо взаимодействующие газы (O_2 , C_2H_4) влияют только на уширение полос поглощения, а использование сильновзаимодействующего СО приводит к нелинейной зависимости частоты резонанса от размера частиц. Таким образом взаимодействие частица-матрица может оказывать решающее воздействие на свойства системы, а умение контролируемо изменять степень взаимодействия может быть использована для создания новых материалов с нелинейными оптическими свойствами.

Очевидно, что сдвиг максимума плазмонного поглощения кластеров в невзаимодействующие матрицах обусловлен исключительно свойствами поверхностных атомов металла, и может быть рассмотрен в рамках теории возмущений. Переход от плоской конфигурации системы к сферической геометрии приводит к модифицированному условию резонанса для сферы с радиусом R :

$$\varepsilon_l + 2\varepsilon_h + \frac{2}{R} \text{Re} \left\{ (\varepsilon - \varepsilon_h) \cdot d \left(\omega, \frac{1}{R} \right) \right\} = 0, \quad (9)$$

где комплексная величина $d = d_{\perp} - d_{\parallel}$, имеющая размерность длины, является разницей функций поверхностных возмущений в перпендикулярном и параллельном поверхности электрических полях. Эти функции связаны с наличием делокализованных электронов проводимости, которыми нельзя пренебречь, учитывая неоднородность сферической поверхности малого радиуса, что приводит к невозможности использования классических

пограничных условий и требует детального исследования приповерхностной области. Поскольку, в области частот от 3.0 до 3.6 эВ для серебра:

$$\varepsilon_2(\omega) \ll \varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_h, \quad (10)$$

размерно-зависимый член выражения (9) определяется величиной $\text{Re}\{(d_{\perp} - d_{\parallel})\} = \delta$, которая может быть определена подстановкой в уравнение (9) экспериментальных резонансных частот для различных диаметров кластеров. Результаты анализа показывают, что δ не зависит от размера частиц и состава матрицы:

$$\delta(\omega) = 0.087 \cdot \left(1 - \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{-1/2} \text{ нм}, \quad (11)$$

Но является функцией ω_p - реальной частотой объемного плазмона серебра ($\hbar\omega_p = 3.78$ эВ). Таким образом наблюдаемая зависимость положения полосы поглощения поверхностного плазмона от размера полностью определяется свойствами поверхностных атомов металла.

Оптические свойства полупроводниковых наночастиц. Квантоворазмерный эффект

Другим широко известным типом материалов, оптические свойства которых определяются размерным эффектом, являются стекла, допированные наночастицами полупроводников. Такие стекла нашли широкое применение в современной технологии в качестве оптических фильтров. Тем не менее, с фундаментальной точки зрения, понимание природы зависимости свойств полупроводниковых наночастиц от размера до сих пор не полно.

К экспериментально наблюдаемым эффектам зависимости электронных свойств полупроводников от размера частиц относят:

- увеличение ширины запрещенной зоны с уменьшением размера частиц (“синий сдвиг” в поглощении и фотолюминесценции полупроводника).
- сдвиг энергии глубинных уровней (а также увеличение абсолютного значения химического сдвига) с уменьшением размера частиц.
- значительное уменьшение комплексной диэлектрической проницаемости наноразмерных полупроводников ввиду уширения запрещенной зоны (“синий сдвиг” в поглощении; уменьшение диэлектрической постоянной может приводить к увеличению электростатических взаимодействий между электронами и дырками, и увеличивать энергию связи экситонов).

Описание процессов поглощения электромагнитного излучения в полупроводниковых наносистемах затруднено из-за наличия эффектов размерного квантования. В случае, если по одной или нескольким координатам размеры частицы становятся порядка и меньше длины волны де Бройля носителей заряда, полупроводниковая структура становится резонатором, а спектр носителей заряда – дискретным. Для полупроводниковых наноструктур квантоворазмерный эффект выражен гораздо сильнее, чем у металлов и диэлектриков. Кроме этого, для полупроводников большое значение имеет также и форма наночастиц.

Чтобы объяснить такое отличие свойств полупроводников, было изучено влияние размера частиц на зонную структуру твердого тела. Изыщной моделью, объясняющей увеличение ширины запрещенной зоны в нанокристаллических полупроводниках, является теория размерного квантования, предложенная Эфросом и Эфросом в 1982 году. Она основывается на экспериментальных данных Екимова и Онущенко по зависимости “синего сдвига” основного экситонного поглощения в нанокристаллах CuCl от размера последних. Как уже отмечалось ранее, при образовании частицы из отдельных атомов атомарные уровни формируют обобщенные молекулярные орбитали, которые затем делокализуются в зонную структуру, свойственную твердому телу. При этом делокализации в большей степени подвержен центр энергетической зоны. Однако при малом размере частиц размеры энергетической зоны сопоставимы с размерами самой частицы, что приводит к локализации энергетических уровней по краям наночастиц. Следовательно, центр зоны имеет непрерывную электронную плотность, а края состоят из дискретных уровней (рис. 4). Для металлических наночастиц уровень Ферми лежит в центре зоны, и проявление размерного фактора выражено достаточно слабо. Таким образом, уменьшение размеров частиц металлов (уровень Ферми которых лежит в центре зоны) вплоть до 3-5 нм при температуре выше нескольких градусов Кельвина не приводит к изменению их электрических и оптических

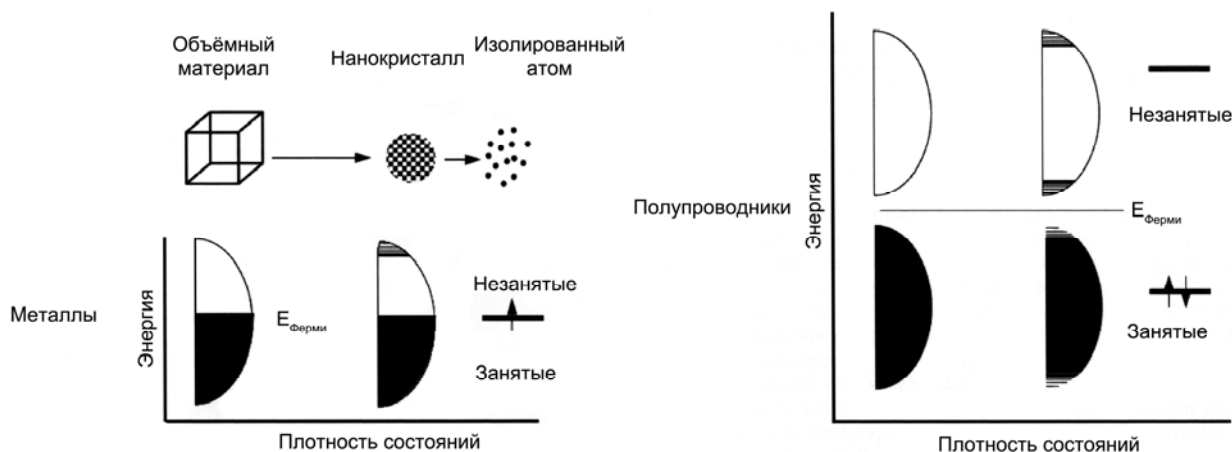


Рис.4. Схематическая иллюстрация плотности состояний электронов в металле и полупроводнике.

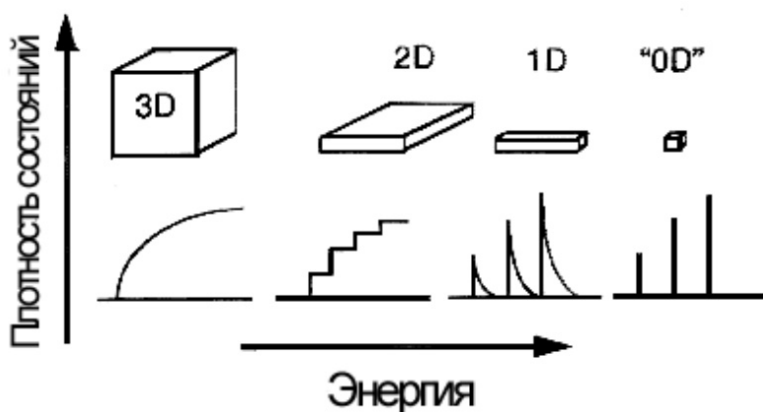


Рис.5. Энергетический спектр наночастиц различной геометрии.

свойств по сравнению с объемными металлами. С другой стороны, у полупроводников уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, и именно края зон определяют оптические и электрические свойства. Таким образом, оптические переходы между

зонами сильно зависят от размеров частиц полупроводника вплоть до 20-30 нм, после чего зоны имеют уже полностью непрерывный энергетический спектр. Кроме того, с уменьшением размера нанокристалла уменьшается ширина электронных и дырочных зон, что приводит к росту общей энергии оптических переходов. Этим же объясняется и сильная анизотропия свойств полупроводниковых частиц, когда зонная структура оказывается анизотропной. Так, наночастицы различной геометрии имеют различный энергетический спектр, а следовательно, и различные свойства. На рис. 5 представлена схематическая диаграмма, иллюстрирующая влияние размерности полупроводниковых наночастиц на плотность состояний электронов.

В соответствии с теорией размерного квантования, поведение электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне полупроводниковой частицы рассматривается в приближении потенциальной ямы окруженной бесконечным потенциальным барьером. Для сферического нанокристалла, энергия электронных и дырочных квантоворазмерных уровней, характеризующихся угловым моментом квантового числа l , может быть записана в параболическом приближении:

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} D^2} \quad (12)$$

где $m_{e,h}$ – эффективная масса электрона и дырки, a – радиус кристалла, $\phi_{l,n}$ – n -ый корень сферической функции Бесселя степени l ($\phi_{0,0} = \pi$, $\phi_{1,0} \approx 4,49$, $\phi_{2,0} \approx 5,76$, $\phi_{0,1} = 2\pi$). Ввиду уменьшения радиуса кристалла увеличивается энергия электрона и дырки, и соответственно, растет наименьшая энергия оптического перехода из валентной зоны в зону проводимости, эффективно увеличивая саму запрещенную зону. Возрастание ширины запрещенной зоны у наночастиц по сравнению с объемным материалом может достигать очень больших значений. Например, для нанокристаллов CdS эта величина составляет 1,3 эВ. Изменяя размер частиц от 20 до 2 нм, мы можем варьировать ширину запрещенной зоны сульфида

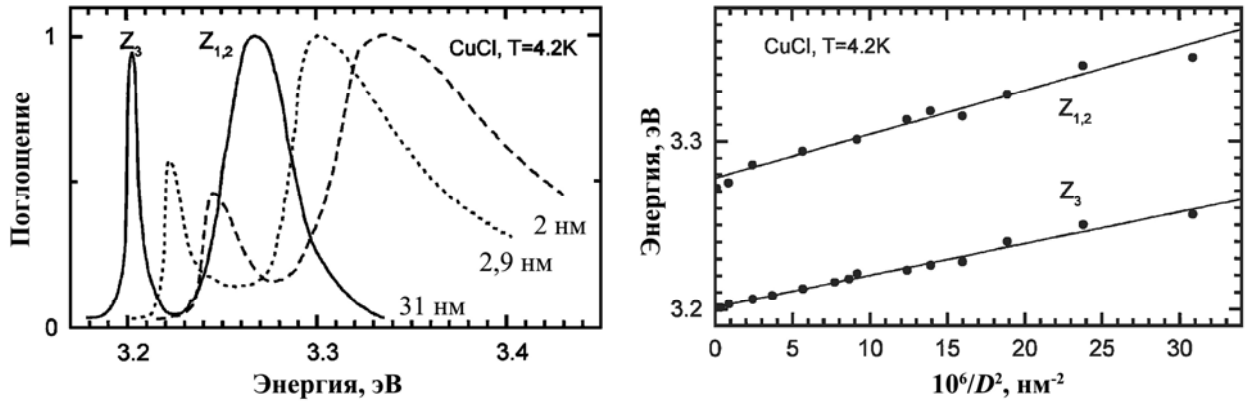


Рис. 6. Спектр поглощения наночастиц CuCl различного радиуса и зависимость положения экситонного пика от размера наночастиц в координатах $1/D$

кадмия от 1,7 эВ (объемный материал) до 3 эВ, т.е. фактически в пределах всего оптического спектра.

Кроме того, кулоновское взаимодействие между парой «электрон-дырка» (экситон), возникшей в результате оптического перехода, довольно сильно влияет на оптический спектр наночастиц. Это взаимодействие нельзя выпускать из виду, так как обе частицы ограничены небольшим объемом нанокристалла. Кулоновская энергия электрон-дырочного взаимодействия является величиной порядка e^2/kD , где k – диэлектрическая константа полупроводника. Поскольку энергия квантования возрастает с уменьшением размера как $1/D^2$, а кулоновская энергия растет только как $1/D$, в малых кристаллах возникает лишь небольшая поправка к энергии квантования электронов и дырок, что приводит к незначительному уменьшению энергии оптических переходов. С другой стороны, в крупных нанокристаллах, вклад кулоновской энергии более значителен, чем вклад энергии квантования. Теоретический анализ показал, что оптические свойства нанокристаллов сильно зависят от отношения их радиуса к Боровскому радиусу экситона объемного материала $a_B = \hbar^2 k / \mu e^2$, где μ – приведенная масса экситона. При анализе экспериментальных данных необходимо рассматривать три случая: $D \gg a_B$, $D \sim a_B$, $D \ll a_B$.

Когда размер кристаллита a намного больше эффективного Боровского радиуса a_B , энергия связи экситона E_{ex} больше энергии квантования электронов и дырок, вследствие чего оптические спектры таких нанокристаллов определяются размерным квантованием центра масс экситона. В этом случае поведение электронно-дырочной пары аналогично поведению экситона в потенциальной яме. Энергия основного состояния экситона определяется соотношением:

$$E = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu D^2}, \quad (13)$$

где E_g - ширина запрещенной зоны для объемного кристалла, E_{ex} - экситонная энергия объемного кристалла, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ эффективная масса экситона. Такое поведение характерно для довольно крупных наночастиц с небольшим Боровским радиусом, например, CuCl, для которого $a_B = 0,68$ нм. На рис. 6 показано изменение спектра поглощения для наночастиц CuCl в зависимости от их размера. Эти спектры содержат два экситонных пика, связанных с двумя дырочными подуровнями. Низший дырочный подуровень является параболическим, вследствие чего размерная зависимость очень хорошо описывается уравнением 13.

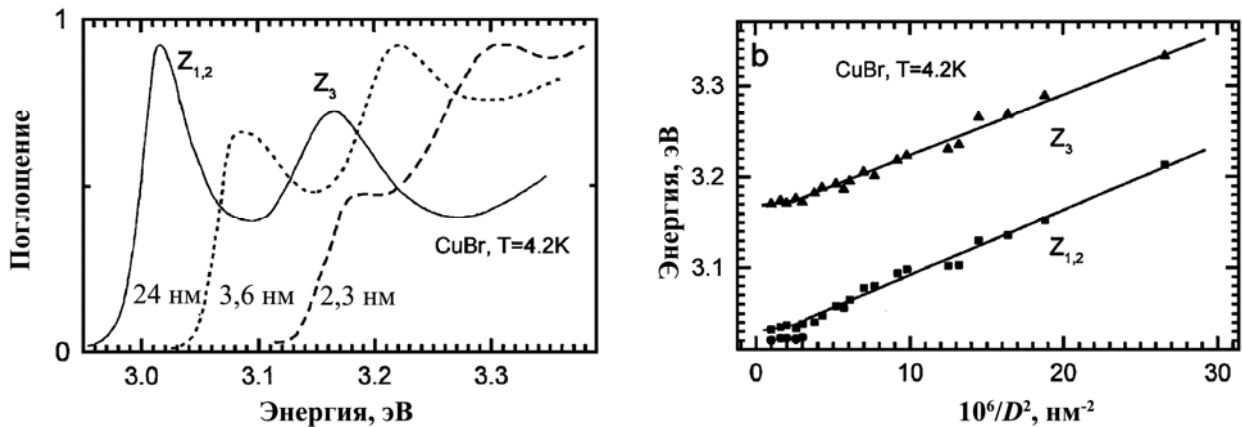


Рис. 7. Спектр поглощения наночастиц CuBr различного радиуса и зависимость положения экситонного пика от размера наночастиц

Интересная ситуация возникает в полупроводниках с различными значениями эффективной массы электронов и дырок в промежуточной области, когда $a_e > D > a_h$, где $a_e = \hbar^2 k / m_e e^2$ и $a_h = \hbar^2 k / m_h e^2$ - Боровские радиусы электронов и дырок соответственно. В этом случае дырка перемещается в потенциале более быстрых электронов и локализуется в центре нанокристалла. Так как область движения дырки вокруг центра наночастицы гораздо меньше ее радиуса, то размерная зависимость энергии основного состояния экситона может быть описана поведением локализованной донорной частицы в центре нанокристалла. Экситонный спектр в этом случае может быть описан как осцилляция дырки около центра кристалла. Такой спектр со значительным смещением края полосы поглощения наблюдается при исследовании наночастиц CuBr различного размера (рис. 7).

В случае, когда $D \ll a_B$, движение как электрона, так и дырки будет квантовано, а их поведение аналогично поведению невзаимодействующих частиц в потенциальной яме. Необходимо отметить, что вклад кулоновского электрон-дырочного взаимодействия будет достаточно мал, но иногда и его надо учитывать. Правила отбора для переходов между квантоворазмерными уровнями в этом случае достаточно просты: переходы являются

разрешенными между уровнями с одинаковыми квантовыми числами, а ширина запрещенной зоны E выражается уравнением:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu D^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon_r D} + 0.284 E_R, \quad (14)$$

в котором E_R – энергия Ридберговского состояния (энергия пространственной корреляции) для макрокристаллического полупроводника:

$$E_R = \frac{\mu e^4}{2\epsilon_r^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 13.56 \cdot \left(\frac{\mu}{\epsilon_r m_e} \right) [\text{eV}]. \quad (15)$$

Этот случай реализуется для материалов со сравнительно низкой эффективной массой и достаточно большим радиусом Боровской орбиты, таких как CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe и т.д. Увеличение ширины запрещенной зоны в этих материалах приводит к такому явлению, как смещение края полосы поглощения в сторону больших длин волн при уменьшении размеров частиц (рис. 8).

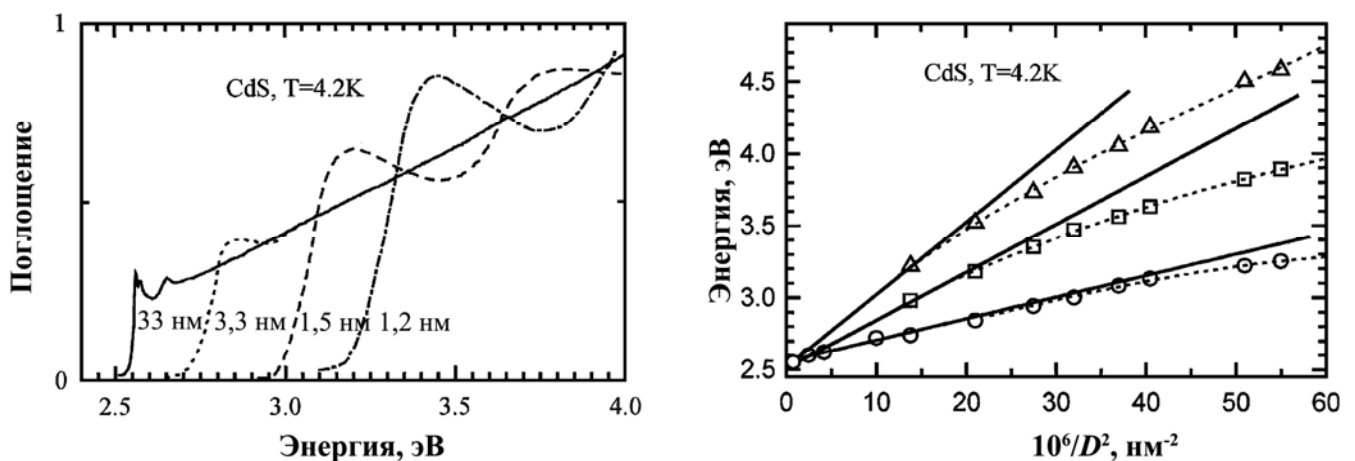


Рис. 8. Спектр поглощения наночастиц CdS различного радиуса и зависимость положения экситонного пика от размера наночастиц в координатах $1/D$

Как показывает практика, наибольшим Боровским радиусом экситона обладают полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$. Например, для сульфида и селенида свинца эта величина составляет 2 и 4,6 нм соответственно (для сравнения, у CdS $a_B=0,6$ нм). Такие полупроводниковые наночастицы представляют наибольший интерес для исследований, так как у них удастся наблюдать максимальный квантоворазмерный эффект, и они проявляют сильные нелинейно-оптические свойства.

Следует отметить, что традиционная теория размерного квантования слишком идеализированна. Во многих случаях наночастицу нельзя рассматривать как одиночную экситонную ловушку точечного размера с однородным распределением электронной плотности внутри частицы. Нужно также учесть, что зонная структура твердых тел не

зависит от энергии электрон дырочной пары, а радиус экситона не может превышать размер области локализации электрондырочной пары.

Дальнейшее развитие теории размерного квантования показало, что зависимость ширины запрещенной зоны от размера точнее описывается соотношением, $\Delta E_g \sim D^{-n}$, где n колеблется от 1.16 до 1.37 по различным источникам. Таким образом, теория размерного квантования является лишь первым приближением, и может быть использована для качественной оценки смещения энергетических уровней и энергии экситона как функций размера частиц.

Недавно была предложена модель “столкновений свободных экситонов”, согласно которой возбуждающее излучение нагревает свободные экситоны, равновесная температура которых определяется изменением энергии при столкновении с границами наноразмерных фрагментов. Так как температура экситона намного выше температуры кристаллической решетки, основным процессом при их охлаждении является излучение фононов решетки. При этом синий сдвиг полосы фотолюминесценции зависит от температуры экситонов, которая в свою очередь определяется размером частиц. Действительно, с уменьшением размера наночастиц увеличивается число соударений экситона с границами зерен, что приводит к экспоненциальному росту их равновесной кинетической энергии. Таким образом, размерно-зависимый сдвиг пиков фотолюминесценции наночастиц не обязательно связан с эффектом размерного квантования. Другие модели, объясняющие сдвиг пика фотолюминесценции наночастиц, принимают во внимание испускание с примесных центров, взаимодействие нанокластеров и поверхностное окисление. Однако все эти модели не учитывают изменения зонной структуры наноматериалов. С фундаментальной точки зрения, причина изменения зонной структуры наночастиц еще далека от полного понимания.

Зонная структура

При переходе от отдельных свободных атомов к макрокристаллическому твердому телу, происходит расщепление энергетических уровней и формирование энергетических зон, положение и размер которых определяется кристаллическим полем (рис.9). Движение электрона изолированного атома ограничено внутриатомным потенциалом (глубиной потенциальной ямы), и может быть описано стоячей волной. Соответствующие собственные функции и собственные значения определяются выражениями:

$$\phi_v(r) \propto \sin^2\left(\frac{2l\pi r}{D}\right), \quad E_v(l) = \frac{2(l\pi\hbar)^2}{m_e D^2}, \quad (16)$$

в которых $D=2r$ – размер потенциальной ямы и m_e – масса электрона. Значения квантового числа l соответствуют различным энергетическим уровням; зазор между ближайшими