

Спектр пропускания света диэлектрическими наночастицами в объемных гетерокомпозиатах

© Ю.Н. Кульчин[¶], В.П. Дзюба^{¶¶}, А.В. Щербаков

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, Россия

(Получена 9 июня 2008 г. Принята к печати 9 июня 2008 г.)

Представлена теоретическая модель спектра пропускания света, как видимого, так и ближних инфракрасного и ультрафиолетового диапазонов, массивом диэлектрических наночастиц произвольной формы и малых размеров, находящихся в диэлектрике, в зависимости от их размеров и частоты излучения. Модель исходит из следующих предположений: внутри запрещенной зоны наночастиц присутствуют области разрешенных значений энергии, обусловленные поверхностными дефектами. Двухчастичные состояния (электронно-дырочные пары) находятся в режиме слабого конфайнмента и образования в зоне проводимости квантово-размерных состояний носителей заряда, зависящих от формы и размеров наночастицы. На примере наночастиц Al_2O_3 , помещенных в прозрачную диэлектрическую жидкую матрицу, результаты экспериментального исследования сравниваются с теоретической моделью.

PACS: 73.22-f, 78.20.Bh, 78.67.Hc, 81.07.Pr

1. Введение

Полупроводниковые и диэлектрические наночастицы малых размеров (квазиульмерные объекты) в последнее время привлекают все большее внимание исследователей, потому что их физические свойства кардинально отличаются от свойств однородных объемных образцов. Благодаря этому они находят все большее применение в различных оптоэлектронных устройствах [1–4], а также в других областях естествознания и медицины [5–8]. В связи с этим важно понимать, какие физические процессы определяют их оптические и электрические свойства во внешнем электромагнитном поле.

Известно, что отличия оптических и электрофизических свойств наночастиц от свойств объемных образцов связаны с изменениями их энергетического спектра [9–12]. Эти изменения обусловлены, во-первых, образованием в запрещенной зоне областей разрешенных энергий носителей заряда, структура которых связана с большой плотностью поверхностных дефектов кристаллической структуры и со сложной формой наночастиц [13]. Во-вторых, обусловлены эффектом размерного квантования, приводящего к возникновению дискретного спектра энергии в зоне проводимости и к изменению энергетического спектра экситонов, обусловленного пространственным ограничением локализации их волновых функций [10,12,14–16]. В-третьих, электрические дипольные моменты переходов в таких квазиульмерных объектах могут принимать большие значения, превосходящие величины, типичные для объемных образцов [17]. Образование указанных выше состояний носит пороговый характер в зависимости от размера частицы. В частности, в соответствии с работами [18–23] для сферической частицы с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , находящейся в среде с диэлектрической

проницаемостью ϵ_1 , такие состояния возможны, если ее радиус a меньше некоторого критического значения a_c :

$$a \leq a_c = 6|\beta|^{-1}a_{e,h},$$

где

$$\beta = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2},$$

a_e, a_h — боровские радиусы носителей заряда в среде наночастицы. Одними из наиболее важных оптических и информативных характеристик электронной структуры и физических механизмов, обуславливающих оптические и электрофизические свойства наночастиц, являются спектры пропускания и поглощения света ансамблем наночастиц в видимом и ближних инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах [24]. Однако в настоящее время отсутствуют работы, сочетающие в себе экспериментальное исследование и теоретическое описание спектра пропускания объемного ансамбля диэлектрических наночастиц малых размеров. Как правило, экспериментально исследовались спектры пропускания массивов наночастиц, внедренных в объем твердой матрицы или осажденных на поверхность прозрачного материала [11,13,25–27]. При этом на электронную структуру наночастицы сильное влияние оказывает вещество матрицы, а в случае наночастиц, находящихся на поверхности, — их взаимодействие между собой. Все это не позволяет рассматривать полученные спектры пропускания и поглощения как спектры массива невзаимодействующих между собой наночастиц. Немногочисленные теоретические работы посвящены развитию теории взаимодействия электромагнитного поля с одночастичными состояниями носителей заряда в объеме полупроводниковой наночастицы сферической формы [9,10].

Цель данной работы заключается в построении теоретической модели спектра пропускания света массивом не взаимодействующих между собой диэлектрических наночастиц малых размеров ($a < a_c$), помещенных в

[¶] E-mail: kulchin@iacp.dvo.ru,

^{¶¶} E-mail: vdzyuba@iacp.dvo.ru

диэлектрическую матрицу, и в его экспериментальном исследовании. В работе представлена теоретическая модель спектра пропускания в видимом и ближних инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах. Результаты экспериментального исследования сравниваются с теоретической моделью на примере объемного массива наночастиц Al_2O_3 .

Структура работы следующая. Вначале находились модельные теоретические выражения, описывающие зависимость спектра пропускания объемного массива диэлектрических наночастиц произвольной формы от их размеров и частоты излучения. Теоретически исследовался спектр энергии носителей заряда для наночастиц Al_2O_3 . Полученные соотношения явились основой для модельных выражений, описывающих спектр пропускания в разных диапазонах излучения. Спектр пропускания ансамбля наночастиц Al_2O_3 исследовался по стандартной методике на спектрофотометре Hitachi U2010. В дальнейшем проводилось сравнение теоретических и экспериментальных спектров пропускания.

2. Основные соотношения

Пусть имеется ансамбль диэлектрических наночастиц одинаковой формы, равномерно распределенных в жидкой диэлектрической матрице с такой объемной концентрацией, что их взаимодействием между собой можно пренебречь. Выражение для спектра пропускания T плоского слоя толщиной h , большей длины волны света λ , такого наноконструкта в зависимости как от частоты света ω , так и от характерного размера наночастицы a и числа частиц в единице объема N , при нормальном падении на слой излучения имеет вид [24]

$$T(\omega, a, N) = \frac{(1 - R^2)^2 \exp(-ah)}{1 - R^2 \exp(-2ah)}, \quad (1)$$

где R — коэффициент отражения света от границы слоя, который, как правило, в эксперименте значительно меньше 1. Коэффициент экстинкции α выражается через сечения рассеяния $\sigma_s(\omega, a)$ и поглощения $\sigma_a(\omega, a)$ излучения наночастицами:

$$\alpha = N[\sigma_a(\omega, a) + \sigma_s(\omega, a)] + \alpha_m(\omega),$$

где $\alpha_m(\omega)$ — коэффициент ослабления излучения веществом матрицы, N — число наночастиц в единице объема [24]. Сечения $\sigma_s(\omega, a)$ и $\sigma_a(\omega, a)$ можно выразить через поляризуемость единицы объема наночастицы $A(\omega, a)$ с помощью выражений из работ [24,28]:

$$\sigma_a(\omega, a) = \frac{4\pi\omega}{c} V \text{Im} A(\omega, a),$$

$$d\sigma_s(\omega, a) = \frac{\omega^4}{c^4} V^2 |A(\omega, a)|^2 \sin^2 \theta d\Omega, \quad (2)$$

где V — объем наночастицы, θ — угол между векторами направления рассеяния и напряженности электрической

составляющей электромагнитной волны, c — скорость света в вакууме. Если размеры наночастицы малы, то энергетический спектр свободных носителей заряда (электронов и дырок) в ней в основном обусловлен их кулоновским взаимодействием между собой и пространственным ограничением области квантования (объемом наночастицы) [10,23]. Предположим, что в зоне проводимости помимо непрерывного спектра энергии свободных носителей заряда присутствуют дискретные уровни, обусловленные размерным квантованием. При комнатной температуре дискретные энергетические уровни слабо уширены, а поведение носителей заряда, находящихся на этих уровнях, во внешнем электромагнитном поле хорошо описывается дипольным приближением [29,30]. В этом приближении поляризуемость единицы объема наночастицы $A(\omega, a)$ можно выразить через матричные элементы электрических дипольных моментов переходов $D_{ij}(a)$ между квантовыми состояниями $|i\rangle$ и $|j\rangle$ [23,29]:

$$A(\omega, a) = \frac{2}{V\hbar} \sum_{i,j} \frac{|D_{ij}(a)|^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \omega_j + i \sum_{i,j} \frac{|D_{ij}(a)|^2 \Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \omega \omega_j, \quad (3)$$

где суммирование производится по всем возбуждаемым излучением дипольным переходам и носителям заряда, ω_j — частота перехода, Γ_j — ширина возбужденного уровня, \hbar — постоянная Планка. Из соотношений (2) и (3) следуют выражения для сечений рассеяния:

$$\sigma_a(\omega, a) = \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{ij} \frac{|D_{ij}(a)|^2 \omega_j \Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \omega^2, \quad (4)$$

$$\sigma_s(\omega, a) = \frac{4P\omega^4}{c^4 \hbar^2} \times \sum_{i,j} \sum_{i,k} \frac{|D_{ij}(a)|^2 |D_{ik}(a)|^2 \omega_j \omega_k [(\omega_j^2 - \omega^2)(\omega_k^2 - \omega^2) + \Gamma_j \Gamma_k \omega^2]}{[(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_k^2][(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2]}, \quad (5)$$

где

$$P = \int_{4\pi} \sin^2 \theta d\Omega.$$

Зависимость сечений от размеров наночастиц можно найти, зная связь величин $D_{ij}(a)$, ω_j и Γ_j с размером наночастицы. Величина матричного элемента дипольного момента перехода из состояния $|i\rangle$ в состояние $|j\rangle$ равна [30]

$$D_{ij}(a) = \Lambda(\varepsilon_1, \varepsilon_2) e \langle j | \mathbf{r} \boldsymbol{\gamma} | i \rangle,$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор заряда, $\boldsymbol{\gamma}$ — вектор направления поляризации электромагнитной волны, вызвавшей этот переход, а множитель $\Lambda(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ учитывает влияние формы и диэлектрических проницаемостей наночастицы и

окружающей ее среды. В частности, для сферической наночастицы [28]:

$$\Lambda(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Из теоремы о среднем определенном интеграла [31] и нормировки волновых функций на единицу следует:

$$D_{ij}(a) = \Lambda(\varepsilon_1, \varepsilon_2) e \Psi_{[j]}(\mathbf{r}_1) \Psi_{[i]}(\mathbf{r}_1) \int_V r \gamma dr = d_{ij} a, \quad (6)$$

где \mathbf{r}_1 — радиус-вектор некоторой точки внутри объема наночастицы V , i и j — соответственные наборы квантовых чисел начального и конечного состояний, а величина d_{ij} непосредственно зависит от формы наночастицы. Линейная зависимость $D_{ij}(a)$ от размера наночастицы справедлива для значений a , меньших a_c , при достижении которых необходимо учитывать поляризационное взаимодействие носителей заряда с индуцированным на поверхности раздела сред зарядом [18]. Если размеры наночастицы превышают a_c , то $D_{ij}(a)$ практически не зависит от a , так как он определяется размерами области локализации состояний, между которыми происходят дипольные переходы, а они слабо зависят от размеров наночастицы при $a > a_c$ [17]. В случае переходов в область с непрерывным спектром матричный элемент перехода будет пропорционален области делокализации носителя заряда, т.е. как и для связанных состояний пропорционален a . Поэтому для дипольных моментов переходов в связанные состояния и в состояния с непрерывным спектром энергии можно написать

$$D_{ij}^q(a) = d_{ij}^q a, \quad D_{ij}^{\text{ex}}(a) = d_{ij}^{\text{ex}} a \quad \text{и} \quad D_{ij}^c(a) = a_{ij}^c a, \quad (7)$$

соответственно для переходов в квантово-размерные состояния $D_{ij}^q(a)$, экситонные $D_{ij}^{\text{ex}}(a)$ и состояния с непрерывным спектром $D_{ij}^c(a)$. Отношение сечений поглощения и рассеяния при условии, что ширина возбужденного j -го уровня Γ_j слабо зависит от j , равно

$$\frac{\sigma_s(\omega, a)}{\sigma_a(\omega, a)} \approx \frac{P\omega^3}{2\pi c^3 \hbar \Gamma} \sum_j |D_{ij}(a)|^2.$$

Для наночастиц размерами $a = 10-100$ нм в области частот $\omega = 10^{13}-10^{16}$ Гц при $\Gamma = 10^9$ Гц эта величина не превышает 10^{-7} . Поэтому в выражении для коэффициента ослабления излучения сечение рассеяния можно опустить.

Для оценки зависимости частоты ω_j от a при переходах в квантово-размерные и экситонные состояния представим наночастицу трехмерной потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками и с геометрической формой наночастицы. Энергия носителей заряда в квантово-размерных состояниях будет определяться их кинетической энергией и через граничные условия на поверхности потенциальной ямы явно зависеть от

размеров и формы наночастицы. Для частоты перехода можно записать

$$\omega_j = \frac{E_j}{\hbar} = \frac{\hbar \varphi_j^2}{2m_{e,h} a^2} \chi = \frac{c_j}{a^2}, \quad (8)$$

где φ_j — корни решения уравнения Шредингера для свободных электронов (дырок) в потенциальной яме, определяемые из условий на границе этой ямы; m_e и m_h — эффективные массы электрона или дырки; χ — множитель, определяемый формой наночастицы. В частности, для сферической наночастицы χ равно 1 [18]. В объеме наночастицы наиболее устойчивы экситоны, размеры которых меньше наночастицы. Поэтому разумно предположить, что для переходов в экситонные состояния частота ω_j в большей степени зависит от формы, а не от размеров наночастицы. Используя выражения (4), (7) и (8), находим $\sigma_a(\omega, a)$ при следующих переходах носителей заряда в квантово-размерные состояния:

$$\sigma_a^q(\omega, a) = \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^q)^2 c_j \Gamma_j}{\left(\omega^2 - \frac{c_j^2}{a^4}\right)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \omega^2, \quad (9)$$

в экситонные состояния:

$$\sigma_a^{\text{ex}}(\omega, a) = \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^{\text{ex}})^2 a^2 \omega_j \Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \omega^2. \quad (10)$$

Для переходов в непрерывный спектр, при которых $\omega_j = \omega$, имеем

$$\sigma_a^c(\omega, a) = \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^c a \omega)}{\Gamma_j}. \quad (11)$$

Разобьем частотные диапазоны в окрестности линий поглощения с центральной частотой ω_j на три диапазона $\omega > \omega_j$, $\omega \approx \omega_j$ и $\omega < \omega_j$, а также предположим, что величины Γ_j не зависят от a . Тогда в области $\omega > \omega_j$ имеем

$$\sigma_a^q(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^q)^2 c_j \Gamma_j}{\omega^2} = A_1^q \omega^2,$$

$$a_a^{\text{ex}}(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^{\text{ex}})^2 a^2 \omega_j \Gamma_j}{\omega^2} = A_1^{\text{ex}} a^2 \omega^2. \quad (12)$$

При $\omega = \omega_j$

$$\sigma_a^q(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^q)^2 c_j}{\Gamma_j} = A_2^q,$$

$$\sigma_a^{\text{ex}}(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^{\text{ex}})^2 a^2 \omega_j}{\Gamma_j} = A_2^{\text{ex}} a^2. \quad (13)$$

Если $\omega < \omega_j$, то

$$\sigma_a^q(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^q)^2 \Gamma_j a^8}{c_j^3} \omega^2 = A_3^q a^8 \omega^2,$$

$$\sigma_a^{\text{ex}}(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_{i,j} \frac{(d_{ij}^{\text{ex}})^2 a^2 \omega^2 \Gamma_j}{\omega_j^3} = A_3^{\text{ex}} a^2 \omega^2. \quad (14)$$

Для переходов в состояния с непрерывным спектром энергии во всех обсуждаемых диапазонах частот

$$\sigma_a^c(\omega, a) \approx \frac{8\pi}{c\hbar} \sum_j \frac{(d_{ij}^c)^2 a \omega}{\Gamma_j} = A_1^c a \omega.$$

Принимая во внимание (1), получаем, что спектр пропускания массива наночастиц имеет следующий вид:

$$T(\omega, a) \approx \exp \left[-Nh (A_1^q \omega^2 + A_1^{\text{ex}} a^2 \omega^2 + A_1^c a \omega) \right] \quad (15)$$

при $\omega > \omega_j$;

$$T(\omega, a) \approx \exp \left[-Nh (A_3^q a^8 \omega^2 + A_3^{\text{ex}} a^2 \omega^2 + A_1^c a \omega) \right], \quad (16)$$

если $\omega < \omega_j$. В окрестности резонансной частоты ω_j , вводя величину $\Delta\omega = \omega - \omega_j$, получаем

$$T(\omega, a) \approx \exp \left\{ -Nh \sum_{ij} \left[\frac{(d_{ij}^q)^2 c_j \Gamma_j}{4\Delta\omega^2 + \Gamma_j^2} \frac{(d_{ij}^{\text{ex}})^2 \omega_j \Gamma_j a^2}{4\Delta\omega^2 + \Gamma_j^2} + A_1^c a \omega \right] \right\}. \quad (17)$$

3. Спектр пропускания. Экспериментальные результаты

В эксперименте исследовались наночастицы широкозонного диэлектрика оксида алюминия Al_2O_3 . Ширина запрещенной зоны объемного оксида алюминия, по данным [32–34], составляет более 6 эВ, но менее 8.8 эВ, а показатель преломления ~ 1.7 . Наночастицы определенного размера выделялись из промышленно подготовленных нанопорошков методом „отмучивания“ в ацетоне. На рис. 1 приведена фотография изображения наночастиц Al_2O_3 , осажденных из взвеси в ацетоне на полированную пластину из кремния, полученная с использованием атомно-силового микроскопа NT MDT Solver P46. Максимальный средний поперечный размер наночастиц находился в диапазоне от 40 до 50 нм. При этом поверхность наночастиц не является гладкой, и некоторые из них имеют сложную многовершинную пирамидальную форму. С помощью них и прозрачной диэлектрической жидкой матрицы изготавливался гетерогенный жидкофазный компонент с наночастицами (ГЖНК).

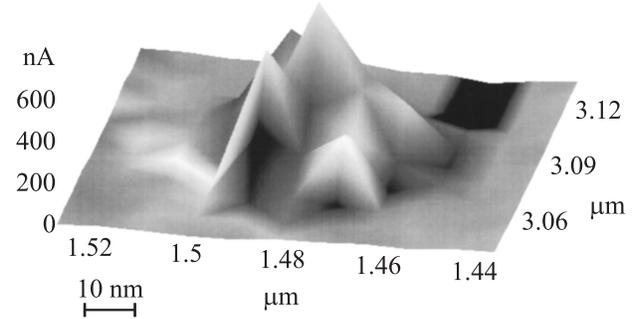


Рис. 1. Фотография изображения наночастицы Al_2O_3 , полученная с использованием атомно-силового микроскопа.

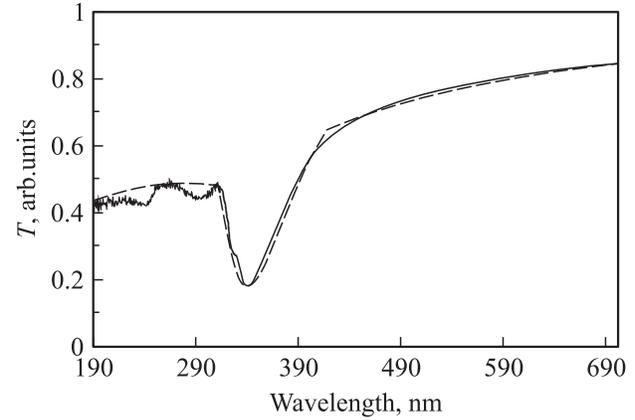


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная) и модельная (штриховая линия) зависимости спектра пропускания T массива наночастиц Al_2O_3 от длины волны излучения λ . Разрешение по длине волны $\Delta\lambda = 0.5$ нм. Массовая концентрация наночастиц Al_2O_3 в гетерогенном жидкофазном нанокompозите равна 0.01%.

В качестве жидкой матрицы использовалось вакуумное масло VM-4 (бесцветная прозрачная вязкая жидкость с показателем преломления ~ 1.4), обладающее линейными оптическими характеристиками в видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Выбор вакуумного масла в качестве матрицы определялся тем, что в используемом диапазоне частот и интенсивности света полученный нанокompозит является оптически линейной средой. Слабость взаимодействия наночастиц между собой достигалась за счет их низкой массовой концентрации в ГЖНК, которая составляла не более 0.03%. Полученный композит помещался в кювету из оптического стекла в форме параллелепипеда с толщиной стенок 160 мкм и шириной 20 мм в направлении распространения луча света. Также из аналогичной кюветы и чистого вакуумного масла изготавливался контрольный образец плоского прозрачного слоя. Спектры пропускания нанокompозита и контрольного образца измерялись на спектрофотометре Hitachi U2010. По стандартной методике — делением спектра пропускания нанокompозита на спектр пропускания контрольного образца — нахо-

дился спектр пропускания ансамбля наночастиц Al_2O_3 . На рис. 2 приведен экспериментально измеренный спектр пропускания ансамбля наночастиц Al_2O_3 (сплошная линия). Разрешение по длине волны $\Delta\lambda = 0.5$ нм. В спектре присутствуют две неглубокие полосы поглощения — в спектральных диапазонах 220–225 и 265–307 нм, а также относительно глубокая полоса поглощения в диапазоне 308–400 нм, с минимальными значениями величины пропускания, соответственно равными $T(\lambda = 237 \text{ нм}) = 0.425$, $T(\lambda = 287 \text{ нм}) = 0.445$ и $T(\lambda = 337 \text{ нм}) = 0.178$.

Максимальное значение пропускания в исследуемом диапазоне 190–800 нм соответствует $\lambda = 800$ нм и равно 0.88. Из рис. 2 видно, что зависимость $T(\lambda)$ в окрестности минимума спектра пропускания в диапазоне 308–400 нм имеет несимметричную форму. Длинноволновая (относительно центральной длины волны $\lambda = 337$ нм) часть полосы пропускания более пологая и плавная, чем коротковолновая. Величина энергии фотона, соответствующая длине волны минимума пропускания $\lambda = 337$ нм, равна 3.7 эВ, что существенно меньше ширины запрещенной зоны E_g объемного кристалла, но близка к величине $E_g = 3.6$ эВ для наночастиц Al_2O_3 , приведенной в работе [13]. Энергии фотонов, соответствующих длинам волн других двух минимумов, равны соответственно 4.1 и 5.2 эВ. Отличие этих величин от значений E_g для объемного образца можно объяснить существенным изменением электронной структуры кристаллов Al_2O_3 , вызванным малыми размерами наночастиц и образованием внутри запрещенной зоны дополнительных разрешенных энергетических зон. Появление этих зон может быть обусловлено наличием значительного числа сконцентрированных вблизи поверхности дефектов кристаллической структуры наночастицы, чему способствует их сложная форма (рис. 1). Именно высокая концентрация дефектов вблизи поверхности наночастицы приводит к образованию внутри запрещенной зоны ее вещества дополнительных энергетических зон [13]. Величина энергии $E_g = 3.7$ эВ тогда будет соответствовать энергии перехода из центра такой зоны в зону проводимости.

4. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов

Механизмы, формирующие спектр пропускания, непосредственно связаны с энергетическим спектром как свободных, так и связанных в экситонные пары носителей заряда внутри наночастицы. Поэтому оценим спектр энергии носителей заряда для используемых в эксперименте наночастиц Al_2O_3 . Такую оценку, учитывая пространственное ограничение волновых функций носителей заряда объемом наночастицы, можно произвести, моделируя ее системой носителей заряда, находящихся в бесконечно глубокой потенциальной яме с размером и формой наночастицы. Для этого выберем

модель используемых наночастиц в виде бесконечно глубокой стационарной потенциальной ямы, ограниченной параболоидом вращения и размерами реальных наночастиц. Оценку спектра энергии связи экситона проведем с учетом только кулоновского взаимодействия электрона с дыркой и эффекта размерного квантования в приближении эффективной массы, что оправдано сравнительно малыми размерами наночастиц [18–23]. Волновая функция для экситона $\Psi(\eta, \xi, \varphi)$ в параболической системе координат с началом в центре масс электронно-дырочной пары удовлетворяет уравнению [35]

$$\frac{4}{\xi\eta} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial \Psi}{\partial \eta} + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + 2 \left(E + \frac{2}{\xi + \eta} \right) = 0. \quad (18)$$

В уравнении (18) использованы относительные единицы, в которых постоянная Планка и заряд равны единице; массы электрона m_e , дырки m_h и экситона

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

выбираются в приближении эффективной массы, а единицей длины служит боровский радиус экситона в веществе наночастицы, равный

$$a_{ex} = \frac{\epsilon_2}{\mu e^2} \eta^2.$$

Параболические координаты связаны с декартовыми следующими соотношениями: $x = \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi$, $y = \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi$, $z = \frac{1}{2}(\xi - \eta)$. Параболоид вращения вокруг оси Oz в параболической системе координат задается уравнением $\eta = \eta_0$, а плоскость $z = z_0$, являющаяся основанием наночастицы, — выражением $\xi = 2z_0 + \eta$. Координаты точек поверхности наночастицы удовлетворяют двум уравнениям: $\eta = \eta_0$ и $\xi = 2z_0 + \eta$. Соответствующее краевое условие, налагаемое на волновую функцию на поверхности потенциальной ямы, имеет следующий вид:

$$\Psi(\eta_0, \xi = 2z_0 + \eta, \varphi) = 0.$$

Конечное в начале координат и нулевое на бесконечности решение этой задачи выражается через вырожденные гипергеометрические функции $F(\alpha, |m| + 1, \rho)$ [35] и имеет вид

$$\Psi(\eta, \xi, \varphi) = C \frac{1}{n^2 |m|!} \sqrt{\frac{(\alpha + |m|)! (\beta + |m|)!}{\alpha! \beta!}} \times F \left(-\alpha, |m| + 1, \frac{\xi}{n} \right) F \left(-\beta, |m| + 1, \frac{\eta}{n} \right) \times \exp \left(-\frac{\xi}{2n} - \frac{\eta}{2n} + im\varphi \right) \left(\frac{\xi\eta}{n^2} \right)^{|m|}.$$

Число n задает уровни энергии экситона

$$E_n = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon_2 \eta^2 n^2}$$

и удовлетворяет соотношению $n = \alpha + \beta + |m| + 1$. Краевому условию на боковой поверхности параболоида вращения $\eta = \eta_0$ соответствует основное состояние, в котором $\beta = 1$, $\alpha = 0$, а $n(|m| + 1) = \eta_0$. При этом

$$n = \frac{|m| + 1}{2} \pm \sqrt{\frac{(|m| + 1)^2}{4} + \frac{\eta_0}{|m| + 1}},$$

и каждому значению квантового числа m соответствуют два энергетических уровня. Значение $m = 0$ соответствует экситону, чья плоскость движения параллельна оси $0z$. Согласно [32], эффективные массы электрона и дырки в Al_2O_3 равны $m_e = 0.4m_0$ и $m_h = 6.2m_0$. При таких массах в наночастице высотой 40 нм и шириной основания 40 нм величина η_0 в относительных единицах равна 13, а энергии основного состояния экситона ($m = 0$) равны соответственно -0.07 и -0.04 эВ. Полагая кинетическую энергию движения экситона как единого целого пренебрежимо малой, получаем, что уровни энергии экситона лежат внутри запрещенной зоны на расстояниях 0.07 и 0.04 эВ от дна зоны проводимости. Второй дуплет уровней, соответствующий $m = 1$, удален от зоны проводимости на 0.05 и 0.21 эВ в глубь запрещенной зоны. Для $m = 2$ уровни лежат на глубине 0.03 и 0.58 эВ, при $m = 3$ — на 0.04 и 1.36 эВ, при $m = 4$ — на 0.02 и 4.06 эВ от дна зоны проводимости. В спектре этих линий явно просматривается эффект геометрического усиления электронно-дырочного взаимодействия. Краевому условию на плоскости $\xi = 2z_0 + \eta$ соответствует возбужденное состояние, для которого $\beta = 0$, $\alpha = 1$ и

$$n = \frac{|m| + 1}{2} \pm \sqrt{\frac{(|m| + 1)^2}{4} + \frac{2z_0 + \eta}{|m| + 1}}.$$

В этом состоянии наблюдается зависимость уровней энергии от координаты η , которая изменяется в пределах от 0 до η_0 . Эта зависимость отражает влияние формы поверхности потенциальной ямы на энергетический спектр экситона. В целом вид энергетического спектра экситона остается прежним. Он состоит из двух областей, одна из которых практически непрерывна и прилегает снизу к дну зоны проводимости, а другая дискретна и находится в глубине запрещенной зоны.

В приближении эффективной массы волновая функция $\Psi(\eta, \xi, \varphi)$ свободного движения частицы внутри потенциальной ямы в параболической системе координат удовлетворяет уравнению (18) без кулоновского члена. Конечное в начале координат решение этого уравнения известно [36] и выражается через функции Бесселя

$$\psi(\eta, \xi, \varphi) = C J_{m/2} \frac{k}{2} \eta J_{m/2} \frac{k}{2} \xi \exp(m\varphi),$$

а спектр энергии свободной частицы имеет вид

$$E_{n,m} = \frac{2\eta^2}{m_{e,h}} \frac{1}{\eta_0^2} + \frac{1}{(2z_0 + \eta)^2} \alpha_{n,m}^2,$$

где $\alpha_{n,m}$ — n -й корень функции Бесселя порядка $m/2$, а η_0 и z_0 измеряются в нанометрах. Спектр энергии свободных носителей заряда, так же как и спектр экситона, имеет зависимость от переменной η . Таким образом, учитывая естественное и тепловое уширение уровней, можно сказать, что спектр экситонов в используемых нами наночастицах формируется в виде практически непрерывной зоны шириной порядка 0.1 эВ, прилегающей снизу к зоне проводимости, и уширенных дискретных уровней, лежащих внутри запрещенной зоны на глубине около 0.2 эВ и более от дна зоны проводимости. Энергетический спектр носителей заряда в зоне проводимости может также иметь дискретные уровни $E_{n,m}$.

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов имеет смысл производить в диапазонах, соответствующих линии поглощения и областям вне ее. Линии поглощения будет соответствовать диапазон $\lambda = 308\text{--}400$ нм, который по виду механизмов поглощения света можно разделить на две области: $\lambda = 337\text{--}400$ нм и $\lambda = 308\text{--}337$ нм. В области $\lambda = 337\text{--}400$ нм преобладают механизмы возбуждения и разрушения экситонных состояний с переходом носителей заряда в зону проводимости. В области $\lambda = 308\text{--}337$ нм главными являются механизмы перехода носителей заряда с дополнительных разрешенных энергетических зон, расположенных внутри запрещенной зоны, в область зоны проводимости.

Для численного моделирования спектра пропускания выражения (15)–(17) записывались в следующем виде:

$$T(\omega, a) \approx \exp[-(A_1\omega^2 + B_1\omega)], \quad \lambda \leq 308 \text{ нм}, \quad (19)$$

$$T(\omega, a) \approx \exp[-(A_2\omega^2 + B_2\omega)], \quad \lambda > 400 \text{ нм}, \quad (20)$$

$$T(\omega, a) \approx \exp\left[-\left(\frac{A_3}{4\Delta\omega^2 + \Gamma_3^2}\right) + B_3\omega\right],$$

$$\lambda = 337\text{--}400 \text{ нм}, \quad (21)$$

$$T(\omega, a) \approx \exp\left[-\left(\frac{A_4}{4\Delta\omega^2 + \Gamma_4^2}\right) + B_4\omega\right],$$

$$\lambda = 308\text{--}337 \text{ нм}. \quad (22)$$

Экспериментально измеренные значения спектра пропускания, соответствующие двум значениям частоты излучения в каждом из диапазонов $\lambda \leq 308$ нм и $\lambda > 400$ нм или трем — в диапазонах $\lambda = 337\text{--}400$ нм и $\lambda = 308\text{--}337$ нм, подставлялись в выражения (19)–(22), которые после этого рассматривались как системы уравнений относительно неизвестных A, B, Γ . Решения этих систем уравнений подставлялись в соответствующие диапазоны выражений (19)–(22). Таким образом,

определялись конкретные сравниваемые с экспериментальными значениями модельные выражения спектра пропускания света $T_m(\omega, a)$. На рис. 2 приведены экспериментальная и модельная кривые, соответствующие $T_m(\omega, a)$. Модельным кривым в зависимости от диапазона соответствуют следующие значения величин A, B, Γ :

$$A_1 = 1.09 \cdot 10^{31}, \quad B_1 = 7.239 \cdot 10^{17},$$

$$A_2 = 1.808 \cdot 10^{32} \quad \text{и} \quad B_2 = 1.364 \cdot 10^{17},$$

$$A_3 = 2.733 \cdot 10^{30} \quad \text{и} \quad \Gamma_3 = 1.258 \cdot 10^{15},$$

$$A_4 = 1.165 \cdot 10^{30} \quad \text{и} \quad \Gamma_4 = 8.217 \cdot 10^{14}, \quad B_3 = B_4 = 0.$$

Как видно из рис. 2, наблюдается достаточно хорошее соответствие экспериментальной и модельной зависимостей. Точкам пересечения экспериментальной и теоретической кривых соответствуют экспериментальные значения спектра пропускания, которые использовались для построения системы уравнений относительно неизвестных A, B, Γ . В эксперименте использовался объемный наноккомпозит, который содержал наночастицы подобной формы, но различных характерных размеров, лежащих в интервале от 40 до 50 нм. Вследствие этого спектр пропускания наноккомпозита будет содержать уширенные дискретные линии. В зависимости от величины m для экситонных уровней их уширение при равномерном распределении наночастиц по размерам достигает 0.04 эВ для уровней, прилегающих снизу к дну зоны проводимости, и 0.4 эВ для дискретных уровней, лежащих внутри запрещенной зоны. Уширение линий энергетического спектра носителей заряда в зоне проводимости может составить — в зависимости от n и m — от 1 до 2 эВ. Поэтому кривая спектра пропускания является более гладкой, чем можно ожидать исходя из энергетического спектра носителей заряда отдельной наночастицы.

Остановимся на границах применимости предложенной модели. При выводе соотношений (15)–(17) использовались предположения о существовании уровней энергии свободных носителей заряда. Такие уровни обусловлены пространственным ограничением объема квантования и наличием достаточно долгоживущих экситонов, которые обеспечивают заметный вклад в поляризацию наночастицы, что требует нахождения наночастиц в режиме слабого конфайнмента ($a_{\text{ex}} < a$). Для возникновения уровней энергии электрона (дырки), обусловленных пространственным ограничением области квантования $E_{n,m}$, необходимо превышение их значений над энергией взаимодействия носителей заряда с полем поляризации $U(a)$, возникающей на поверхности раздела наночастица–матрица. Эта энергия зависит от формы, размеров и диэлектрических свойств окружающей наночастицу среды, и ее нахождение для наночастиц сложной и несимметричной формы — нетривиальная задача [10, 21–23]. Поэтому для оценки ее величины можно воспользоваться выражением, приведенным в [10]

для сферической частицы радиуса a :

$$U(a) \approx \frac{e^2 \beta}{2 \varepsilon_2 a},$$

где

$$\beta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Тогда условие существования дискретных уровней энергии, обусловленных пространственным ограничением объема квантования, примет вид

$$E_{n,m} \gg \frac{e^2 \beta}{2 \varepsilon_2 a}.$$

В нашем случае это условие в наночастице высотой 40 нм и шириной основания 40 нм выполняется. К примеру, при эффективной массе электрона $0.4m_0$ низшие уровни энергии электрона $E_{1,0} \approx 0.95$ эВ и $E_{1,1} \approx 0.49$ эВ, и эти величины существенно больше значения $U(a) \approx 10^{-3}$ эВ, соответствующего наночастице из Al_2O_3 размером 40 нм в матрице из вакуумного масла. Для наночастиц, находящихся в диэлектрической среде, необходимо выполнение условия не превышения размера наночастицы a порогового значения $a_c = 6|\beta|^{-1}a_{e,h}$, где $a_{e,h}$ — боровские радиусы электрона или дырки в среде наночастицы [18–23].

5. Заключение

Известно, что электронные структуры диэлектрической наночастицы малых размеров и объемного образца существенно различаются. Это проявляется в образовании внутри запрещенной зоны области разрешенных значений энергии, по-видимому определяемой поверхностными дефектами и малыми размерами частицы, и в изменении энергии экситонных состояний, а также в образовании в зоне проводимости квантово-размерных состояний носителей заряда, зависящих от формы и размеров наночастицы.

Электрические дипольные моменты переходов носителей заряда как в связанные, так и в состояния с непрерывным спектром энергии линейно зависят от размера наночастицы, если он не превышает порогового значения a_c .

Сечение рассеяния света наночастицей в видимом диапазоне на 7 и более порядков меньше сечения поглощения света.

Зависимость сечения поглощения света от частоты вне области линии поглощения одинакова для переходов носителей заряда в экситонные и квантово-размерные состояния. В области выше частот линии поглощения она обратно пропорциональна квадрату частоты, а для меньших частот — пропорциональна квадрату частоты. Для переходов в непрерывный спектр для всех частот сечение поглощения пропорционально первой степени частоты.

Зависимость сечения поглощения от размера наночастицы зависит от механизма поглощения света. При поглощении, связанном с переходом носителей заряда в квантово-размерные состояния, и частотах, больших или близких к резонансной частоте, непосредственная зависимость сечения поглощения от размера отсутствует, но существенной является зависимость от формы наночастицы. В области частот, меньших резонансной частоты, сечение поглощения пропорционально 8-й степени характерного размера наночастицы. Для переходов в экситонные состояния сечение поглощения пропорционально квадрату характерного размера наночастицы и пропорционально первой стадии размера при переходах в непрерывный спектр для всех частот.

Такие существенные различия в поведении сечения поглощения в зависимости от размера наночастицы дают возможность экспериментального исследования относительной роли квантово-размерных и экситонных состояний, а также состояний с непрерывным энергетическим спектром носителей заряда в формировании оптических и электрических свойств композитных материалов на основе диэлектрических наночастиц.

Исследования частично поддержаны грантами РФФИ № 07-02-1442-а и 06-И-СО-02-005, а также программой фундаментальных исследований Отделения физики РАН „Когерентное излучение полупроводниковых лазеров и структур“.

Список литературы

- [1] Л.В. Асрян, Р.С. Сурис. ФТП, **38**, 3 (2004).
- [2] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld et al. *Science*, **290**, 2282 (2000).
- [3] G. Yusa, Sakaki. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 345 (1997).
- [4] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund. *Phys. Rev. B*, **61**, 11 009 (2000).
- [5] M. Brucher, M. Moronne, P. Gia, S. Weiss, A.P. Alivisatos. *Science*, **281**, 2013 (1998).
- [6] W.C.W. Chan, S. Nie. *Science*, **281**, 2016 (1998).
- [7] M. Han, X. Gao, J. Su, S. Nie. *Nature Biotechnol.*, **19**, 631 (2001).
- [8] X. Michalet, F.F. Pihaud, L.A. Betiolila. *Science*, **301**, 538 (2005).
- [9] А.И. Белогорохов, И.А. Белогорохов, Р.П. Миранда, М.И. Василевский. *ЖЭТФ*, **13** (1), 123 (2007).
- [10] С.И. Покутний. ФТП, **40**, 233 (2006).
- [11] В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Е.А. Муляров, С.П. Тиходеев. *ЖЭТФ*, **74**, 77 (2004).
- [12] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 3 (1998).
- [13] О.П. Михеева, А.Н. Сидоров. *ЖТФ*, **74**, 77 (2004).
- [14] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов. *Письма ЖЭТФ*, **53**, 301 (1991).
- [15] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Л. Эфрос. *Письма ЖЭТФ*, **43**, 292 (1986).
- [16] P. Dawson, E.O. Gwbel, K. Pierz. *J. Appl. Phys.*, **98**, 01 354 (2005).
- [17] С.И. Покутний. ФТП, **39**, 720 (1997).
- [18] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **27**, 48 (1985).

- [19] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **32**, 2921 (1990).
- [20] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **33**, 2845 (1991).
- [21] S.I. Pokutnyi. *Phys. Status Solidi B*, **165**, 109 (1991).
- [22] S.I. Pokutnyi. *Phys. Status Solidi B*, **172**, 573 (1992).
- [23] С.И. Покутний. ФТТ, **35**, 257 (1993).
- [24] К. Борен, Д. Хавман. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М., Мир, 1986).
- [25] А.Е. Жуков, А.Ю. Егоров, А.Р. Ковш и др. ФТП, **31**, 104 (1997).
- [26] В.П. Евтихийев, И.В. Кудрявцев, Е.Ю. Котельников и др. ФТП, **32**, 1482 (1998).
- [27] С.В. Зайцев, Н.Ю. Гордеев, В.М. Устинов и др. ФТП, **31**, 539 (1997).
- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (М., Гостехиздат, 1957).
- [29] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов* (М., Наука, 1979).
- [30] А.Г. Давыдов. *Квантовая механика* (М., Наука, 1982).
- [31] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике* (М., Наука, 1973).
- [32] Т.В. Перевалов, А.В. Шапошников, В.А. Гриценко и др. *Письма ЖЭТФ*, **85**, 197 (2007).
- [33] M.I. Boltz, R.H. French. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1955 (1989).
- [34] M. Wakaki, K. Kudo, T. Shibuya. *Physical Properties and Data of Optical Materials* (London, CRC Press, 2007).
- [35] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика* (М., Физматгиз, 1963).
- [36] Э. Калке. *Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям* (М., Наука, 1976).

Редактор Т.А. Полянская

Light transmission spectrum of the dielectric nanoparticles inserted into a dielectric matrix

J.N. Kulchin, V.P. Dzyuba, A.V. Shcherbakov

Institute of Automation and Control Processor,
Far-Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
690042 Vladivostok, Russia

Abstract The theoretical model of transmission spectrum of dielectric nanoparticles ensemble is presented. This model describes the dependence of the transmission spectrum on both of the particles size and the radiation frequency. This basis of the model is: the energy gap of the nanoparticle material contains energy levels, that is caused by the presence of a great number of defects of the nanoparticles crystal structure; the quantization of the charge carriers and exciton states. The theoretical model is compared with experimental results on the transmission spectrum.