

Академик НАН Украины А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Н. Уваров,
М. С. Покутний

Гигантское поглощение света на позитронных и электронных состояниях в квазиульмерных системах

У рамках дипольного наближення показано, що сили осциляторів переходів, а також дипольні моменти переходів для одночастинних позитронних та електронних станів, які виникають в сферичних нанопорах металів і напівпровідників, набувають великих значень, що істотно перевищують типові значення відповідних величин для металів та напівпровідників. Встановлено, що гігантські значення перерізу поглинання світла в таких наносистемах дають можливість використовувати їх як сильно поглинаючі наноматеріали.

Оптические [1] и электрооптические [2] свойства квазиульмерных структур, состоящих из полупроводниковых, диэлектрических и металлических наночастиц сферической формы с радиусами $a \approx 1-10^2$ нм, синтезированных в полупроводниковых, диэлектрических и металлических матрицах, в настоящее время интенсивно исследуются. Исследования вызваны тем, что такие квазиульмерные структуры являются новыми перспективными наноматериалами для создания новых элементов нелинейной оптоэлектроники (в частности, в качестве активной области инжекционных полупроводниковых нанолазеров [3], а также новых сильно поглощающих наноматериалов [4, 5]).

В настоящей работе в рамках дипольного приближения показано, что силы осцилляторов переходов, а также дипольные моменты переходов для одночастичных позитронных и электронных состояний, возникающих в сферических нанопорах металлов и полупроводников, принимают большие значения, существенно превосходящие (на два порядка) типичные значения соответствующих величин для металлов и полупроводников. Установлено, что гигантские значения сечения поглощения света в изучаемых наносистемах дают возможность использовать такие наносистемы в качестве сильно поглощающих наноматериалов.

1. Силы осцилляторов и дипольные моменты переходов в наносистемах. Рассмотрим простую модель квазиульмерной системы: нейтральную сферическую диэлектрическую наночастицу радиусом a с диэлектрической проницаемостью (ДП) ε_2 , окруженную средой с ДП ε_1 (причем относительная ДП $\varepsilon = (\varepsilon_2/\varepsilon_1) \ll 1$). В объеме наночастицы движется квазичастица (позитрон, электрон или дырка) с эффективной массой $m_{p(e,h)}$ [1-3]. То обстоятельство, что все характерные размеры задачи a , $b_{p(e,h)}$ значительно больше межатомных расстояний a_0 , позволяет рассматривать движение квазичастиц в наночастице в приближении эффективной массы [1]. Здесь величина

$$b_{p(e,h)} = 6\beta^{-1}a_{p(e,h)}, \quad (1)$$

является средним расстоянием квазичастицы от поверхности раздела в основном состоянии, параметр

$$\beta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (2)$$

$a_{p(e,h)} = (\varepsilon_2 \hbar^2 / m_{p(e,h)} e^2)$ — боровский радиус квазичастицы в среде с ДП ε_2 .

В [6] исследован энергетический спектр внутренних поверхностных состояний квазичастицы, возникающих в диэлектрической наночастице (при $\varepsilon \ll 1$) и его зависимость от радиуса a наночастицы в условиях, когда поляризационное взаимодействие носителя заряда со сферической поверхностью раздела двух сред играет доминирующую роль. Показано, что спектр внутренних поверхностных состояний квазичастицы с ростом радиуса a наночастицы, так, что

$$S = \frac{a}{b_{p(e,h)}} \gg n^2, \quad (3)$$

переходит в спектр кулоновского вида

$$E_{nl}(S) = -\frac{9}{4n^2} + \frac{L^2}{S^2}, \quad (4)$$

где n, l — главное и орбитальное квантовые числа; $L^2 = l(l+1)$. Здесь используются единицы энергии $(Ry/36) = (\hbar^2/2m_{p(e,h)}b_{p(e,h)}^2)$.

В области частот $\omega_{nl}(S) = (E_{nl}(S)/\hbar)$, соответствующих кулоновским состояниям (n, l) (4) носителей заряда в наночастице радиуса S (3), длина световой волны намного превышает размеры этих состояний ($\approx a_{p(e,h)}$ (1)). Поэтому поведение таких кулоновских состояний в электромагнитном поле хорошо описывается дипольным приближением [4, 5].

Для оценки величины дипольного момента $D_{1s}^{2p}(S)$ достаточно рассмотреть переход между нижайшими кулоновскими состояниями (4), например, между основным $|1s\rangle = (n = 1, l = 0)$ и $|2p\rangle = (n = 2, l = 1)$ кулоновскими состояниями. Переход между такими состояниями разрешен правилами отбора в кулоновском поле (при этом главное квантовое число n изменяется произвольно, а орбитальное квантовое число l меняется на единицу). Запишем выражение для дипольного момента перехода

$$D_{1s}^{2p}(S) = e\Lambda\langle 1s|r|2p\rangle \approx 2^{13/2} \cdot 3^{-4}\Lambda\alpha^{-1}eb_{p(e,h)} \quad (5)$$

в наночастицах, радиусы S которых удовлетворяют неравенству (3) и условию

$$\alpha S \gg 1. \quad (6)$$

В формуле (5) $|1s\rangle$ и $|2p\rangle$ являются волновыми функциями кулоновских состояний $1s$ и $2p$ соответственно, а Λ и α определяются выражениями:

$$\Lambda = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad \alpha = \frac{9}{4} \frac{m_0}{m_{p(e,h)}}, \quad (7)$$

где m_0 — масса электрона в вакууме.

Сила осциллятора перехода носителя заряда с эффективной массой $m_{p(e,h)}$ из основного $1s$ состояния в состояние $2p$ принимает вид [5]:

$$f_{1s}^{2p}(a) = \frac{2m_{p(e,h)}}{\hbar e^2} [\omega_{2,1}(a) - \omega_{1,0}(a)] |D_{1s}^{2p}|^2, \quad (8)$$

где $\hbar\omega_{2,1}(a) = E_{2,1}(a)$ и $\hbar\omega_{1,0}(a) = E_{1,0}(a)$ — энергии кулоновских уровней $2p$ и $1s$, соответственно. С учетом формул (4), (5) и (7), сила осциллятора перехода (8) запишется в виде

$$f_{1s}^{2p} \approx (2^9 \cdot 3^{-5})\Lambda^2\alpha^{-2}. \quad (9)$$

Поскольку переход $|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$ между кулоновскими состояниями (4) происходит в наночастицах большого радиуса S (при этом радиус S удовлетворяет условиям (3) и (6)), это дает возможность в формулах (5) и (9), в первом приближении по параметру $((\alpha S)^{-1} \ll 1)$, пренебречь зависимостью от радиуса S наночастицы.

2. Поглощение и рассеяние света на кулоновских состояниях наночастиц. Сечение поглощения света на сферической наночастице радиусом a можно выразить через ее поляризуемость $A''(\omega, a)$ [7]:

$$\sigma_{abs}(\omega, a) = 4\pi \frac{\omega}{c} A''(\omega, a), \quad (10)$$

где ω — частота внешнего электромагнитного поля; c — скорость света в вакууме. При температурах

$$T < \frac{E_b}{k} \quad (11)$$

меньших энергий связи

$$E_b = |E_{nl}(S \rightarrow \infty)| \approx (8,51 \cdot 10^{-1})n^{-2} \text{ (эВ)} \quad (12)$$

кулоновских состояний (n, l) (4) (где k — постоянная Больцмана) поляризуемость заряженной наночастицы может быть найдена, если рассматривать наночастицу как один гигантский ион [5]. Основной вклад при этом в поляризуемость $A''(\omega, a)$ вносят переходы в дискретном спектре таких кулоновских состояний [5]. Выделяя в $A''(\omega, a)$ вклад одного резонансного члена, соответствующего переходу между основным $1s$ и $2p$ кулоновскими состояниями, поляризуемость $A''(\omega, a)$ наночастицы запишем в таком виде:

$$A''(\omega, a) = \frac{e^2}{m_{p(e,h)}} \frac{f_{1s}^{2p}}{\omega_{2,1}^2(a) - \omega^2 - i\omega\Gamma_{2,1}(a)}, \quad (13)$$

где $\Gamma_{2,1}(a)$ — ширина кулоновского $2p$ -уровня.

В предположении, что частота световой волны ω находится вдали от резонансной частоты $\omega_{2,1}(a)$ (4) кулоновского состояния $2p$, а также что уширение $\Gamma_{2,1}(a)$ уровня $2p$ мало, т. е. $(\Gamma_{2,1}(a)/\omega_{2,1}(a) \ll 1)$ [8], для качественной оценки поляризуемости $A''(\omega, a)$ (13) наночастицы, с учетом (4), получим выражение

$$A''(\omega) \approx (2^7 \cdot 3^{-1})\varepsilon_2\beta^{-1}f_{1s}^{2p}b^3. \quad (14)$$

Запишем выражение для сечения упругого рассеяния электромагнитной волны частоты ω на диэлектрической наночастице радиуса S (3), (6) [7]:

$$\sigma_{sc}(\omega) = 2^7 \cdot 3^{-1}\pi^3 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 |A''(\omega)|^2. \quad (15)$$

3. Сравнение теории с экспериментами. В [8] изучен энергетический спектр нижайших кулоновских состояний (n, l) (4) позитрона, локализованного в сферических нанопорах радиусами $a \approx (15 \div 20)$ нм, находящихся в нанокристаллических металлах Al, Cu, Mo, Pd, Fe и Ni [9]. Экспериментально установлено, что в пористом кремнии, содержащем нанопоры радиусами $a \approx (10 \div 30)$ нм, существуют локализованные состояния электронов в таких нанопорах [10].

Исследования изучаемых здесь внутренних поверхностных кулоновских состояний квазичастиц, локализованных в сферических нанопорах радиусами a (3), (6), находящихся в нанокристаллических металлах и кремнии, возможны в процессах поглощения (и излучения) на переходах $(n', l') \rightarrow (n, l)$ с частотами $\omega_{n,l}^{n',l'}(a) = |E_{n',l'}(a) - E_{n,l}(a)|/\hbar$, согласно формулам (4) и (12), лежащими в инфракрасной области спектра.

Проведем оценки сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10) и рассеяния $\sigma_{sc}(\omega, a)$ (15) света на вышеуказанных кулоновских состояниях позитрона в нанопоре нанокристаллических металлов [8], а также электрона в нанопоре кремния [6] в случае выделенного перехода ($|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$) в условиях экспериментов [9, 10].

В табл. 1 приведены оценки сил осцилляторов переходов f_{1s}^{2p} (9), дипольных моментов переходов D_{1s}^{2p} (5), поляризуемостей $A''(\omega, a)$ (14), сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10) световой волны с частотой ω (при этом отношение $(\omega/\omega_{2,1}(a))^2 = 10^{-2}$, а частота волны ω лежит в инфракрасной области) на вышеуказанных кулоновских состояниях позитрона и электрона, возникающих в нанопорах в квазиульмерных системах. Если учесть (см. табл. 1), что силы осцилляторов переходов $f_{1s}^{2p} \approx (0,94; 0,87)$, а вместе с ними и дипольные моменты переходов $D_{1s}^{2p} \approx (2,4; 2,7)D_0$ (где $D_0 = e \text{ \AA} - [\text{Дебай}]$) в нанопорах радиусами $a \approx (10 \div 20)$ нм принимают гигантские значения (на два порядка превосходящие типичные значения сил осцилляторов и дипольных моментов переходов для полупроводников A_3B_5 и металлов [4, 5, 8]), а дипольные переходы в электромагнитном поле между ближайшими кулоновскими уровнями $E_{nl}(a)$ (4) в нанопорах разрешены правилами отбора с изменением (или сохранением) главного квантового числа n , и с изменением орбитального квантового числа l на единицу [4, 5], то, очевидно, что изучаемые нами квазиульмерные системы являются сильно нелинейными наноструктурами для инфракрасного излучения.

Из оценок, приведенных в табл. 1, следует, что величина сечения поглощения света в нанопорах радиусами $a \approx (10 - 30)$ нм достигает гигантских значений $\sigma_{abs}(\omega, a) \approx 10^{-17} \text{ см}^2$. При этом $\sigma_{abs}(\omega, a)$ на семь порядков превышает типичные значения атомных сечений поглощения [4, 5]. Поскольку значения сечений рассеяния света $\sigma_{sc}(\omega, a)$ (15), по сравнению с соответствующими значениями сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10), в условиях экспериментов [9, 10], пренебрежимо малы ($(\sigma_{sc}/\sigma_{abs}) \approx 10^{-12}$), то значения $\sigma_{sc}(\omega, a)$ не внесены в таблицу.

Таким образом, гигантские значения сечений поглощения света в изучаемых наносистемах дают возможность использовать такие наноструктуры в качестве новых, сильно поглощающих материалов в широкой области инфракрасных волн, длина которых может широко варьироваться в зависимости от природы контактирующих материалов.

Таблица 1. Параметры связанных состояний позитронов и электронов, локализованных внутри нанопор с ДП ε_2 в металлических и полупроводниковых матрицах с ДП ε_1

Матрица (ε_1)	Нанопора (ε_2)	Λ	$\frac{m_{p(e)}}{m_0}$	α	β	$b, \text{ \AA}$	$D_{1s}^{2p} (D_0)$	$f_{1s}^{2p} 10^{-1}$	$A'' 10^{-24} \text{ см}^3$	$\sigma_{abs} 10^{-24} \text{ см}^2$
Металл (∞)	(1)	1,5	1,0	2,25	1	3,18	2,37	9,4	$1,3 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^7$
Si (11,7)	(1)	1,44	1,0	2,25	0,84	3,77	2,7	8,67	$2,35 \cdot 10^3$	$2,96 \cdot 10^7$

Примечание. $a = (15-30)$ нм — радиус наночастицы; $m_{p(e)}$ — эффективная масса позитрона (электрона) (отношение $(\omega/\omega_{2,1})^2 = 10^{-2}$); f_{1s}^{2p} — силы осциллятора перехода; D_{1s}^{2p} — дипольные моменты перехода, выраженные в единицах ($D_0 = e \text{ \AA}$) [Дебай]; A'' — поляризуемость наночастицы; σ_{abs} — сечения поглощения света наночастицей.

1. Pokutnyi S. I. Exciton states in semiconductor quantum dots in the framework of the modified effective mass method // Semiconductor. – 2007. – **41**, No 11. – P. 1323–1328.
2. Pokutnyi S. I. Stark effect in semiconductor dots // J. Appl. Phys. – 2004. – **96**, No 2. – P. 1115–1125.
3. Pokutnyi S. I. Optical nanolaser on the heavy hole transition in semiconductor nanocrystals: Theory // Phys. Lett. A. – 2005. – **342**, No 5. – 6. – P. 347–350.
4. Покутний С. И. Поглощение и рассеяние света в квазиульмерных структурах. I. Дипольные моменты переходов носителей заряда // Физика тв. тела. – 1997. – **39**, № 4. – С. 720–722.
5. Покутний С. И. Поглощение и рассеяние света в квазиульмерных структурах. II. Поглощение и рассеяние света на одночастичных локальных состояниях носителей заряда // Там же. – 1997. – **39**, № 4. – С. 606–609.
6. Pokutnyi S. I. Theory of macroscopic local single-particle charge states in quasi-zero-dimensional structures // Phys. Stat. Sol. (b). – 1991. – **165**, No 1. – P. 109–118.
7. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. – Москва: Мир, 1956. – 491 с.
8. Шпак А. П., Покутний С. И. Спектр позитронов в нанокристаллических металлах // Металлофиз. новейш. технол. – 2007. – **29**, № 2. – С. 225–238.
9. Нищенко М. М., Лихторович С. П. Позитронная спектроскопия нанопористых металлов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2003. – **1**, № 1. – С. 193–260.
10. Литовченко В. Г., Григор'єв А. О. Оптичні властивості пористого кремнію // Укр. фіз. журн. – 2005. – **50**, № 3. – С. 897–904.

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 30.03.2009

Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak, S. I. Pokutnyi, V. N. Uvarov,
M. S. Pokutnyi**

Giant absorption of light at positron and electron states in quasi-zero-dimensional systems

A theory for the interaction of an electromagnetic field with one-particle quantum-confined states of a positron and an electron in spherical nanovoids of metals and semiconductors is developed. In the dipole approximation, it is shown that the oscillator strengths and dipole moments for the transitions involving one-particle states in nanovoids are rather large, exceeding the corresponding typical parameters of bulk metal and semiconductor materials. It is established that giant optical absorption cross sections in the quasi-zero-dimensional systems make it possible to use the nanosystems as new efficient absorbing nanomaterials.