

Роль конфайнмента электронов в формировании поверхностных уровней Тамма в наночастицах

© Б.Л. Оксенгендлер,¹ Б. Аскаргов,¹ В.Н. Никифоров²

¹ Институт химии и физики полимеров АН РУзбекистан,
100128 Ташкент, Узбекистан,

² Московский государственный университет,
119899 Москва, Россия
e-mail: dr.asqarov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 31 марта 2014 г.)

Изучается проблема влияния конфайнмента электронов в наночастице на параметры уровней Тамма. В комбинации модели Тамма и модели Кронига–Пенни показано, что увеличение щели в электронном спектре кристалла приводит к увеличению энергии таммовского состояния и уменьшению степени локализации волновой функции состояния Тамма. Указано на некоторые применения полученных результатов по свойствам уровней Тамма, например, влияние на поверхностное натяжение нанокластера, проявление обсуждаемых модификаций в эффекте множественной генерации экситонов в квантовых точках, возможная роль в проблеме формы наночастицы при ее росте и роль изменяющихся таммовских состояний в проблеме катализа наночастицами.

В 1932 г. И.Е. Тамм на основе квантовой механики впервые показал, что наряду с известными в то время зонными состояниями электронов в кристалле у поверхности кристалла могут существовать также состояния электронов совершенно иного типа [1]. Эти поверхностные состояния электронов обладают дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, экспоненциально затухающими по мере удаления от поверхности в глубину и в сторону вакуума. За прошедшие с тех пор более 80 лет теория поверхностных состояний была основательно развита в отношении методики расчета и анализа их проявления в различных кристаллах [2,3]. В связи с развитием науки о нанобъектах проблема поверхностных состояний приобретает еще большую актуальность. Однако общий анализ проблемы поверхностных состояний показывает, что применительно к нанокластерам необходимо учесть принципиально новые моменты, не отраженные в предложенных моделях. В теорию следует ввести представления о роли степени кривизны поверхности (неплоской поверхности), резкости потенциального барьера, моделирующего наличие ширины приповерхностной области (диффузность границы раздела), конечности размера нанокластера (a не полубесконечного кристалла). Вместе с тем существует характеристика наночастиц, которая интегрально описывает упомянутые выше свойства: это конфайнмент элементарных возбуждений в наночастице. Важнейшее свойство, которое зависит от конфайнмента электронов, — дискретизация их электронного спектра, сопровождающая увеличение величины щели в спектре; при этом уширение щели возрастает с уменьшением характерного размера наночастицы [4]. Поэтому имеет большой резон рассмотреть проблему, какие особенности в характеристике таммовских поверхностных состояний наночастиц вносит их такое фундаментальное свойство, как конфайнмент электронов.

Модель

Наш анализ будем строить на комбинации трех моделей: работы Тамма по поверхностным состояниям [1], известной модели твердого тела Кронига–Пенни [5] и результатов братьев Эфросов по электронной структуре нанополупроводника [4]. Для этого каждая из них будет несколько развита.

Базовая схема анализа Тамма [1] изображена на рис. 1. Волновую функцию поверхностного электронного состояния вне кристалла (для $x < 0$) Тамм записал в виде

$$\psi = A \exp \left[\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{h^2} x \right], \quad (1)$$

причем E (энергия таммовского состояния) удовлетворяет условию $0 < E < U_0$. Вводя параметры (см. рис. 1)

$$\xi = \frac{a}{h} \sqrt{2mE}, \quad q = \frac{a}{h} \sqrt{2mU_0} \quad p = ab \frac{mU_1}{h^2}, \quad (2)$$

Тамм получил уравнение для энергии E :

$$\xi \operatorname{ctg} \xi = \frac{q^2}{2p^2} - q \sqrt{1 - \frac{\xi^2}{q^2}}. \quad (3)$$

Упростим выражение (3) для малых энергий ($\xi \ll 1$)

$$E \left(qa^2 - \frac{2m}{h^2} \right) = q - \frac{q^2}{2p^2}. \quad (4)$$

Таким образом, получаем зависимость энергии F от безразмерного параметра p , фигурирующего в модели Кронига–Пенни [5]. Эта модель также может быть представлена на рис. 1, если рассматривать диапазон $X \gg 0$. Уравнение для разрешенных значений энергии в

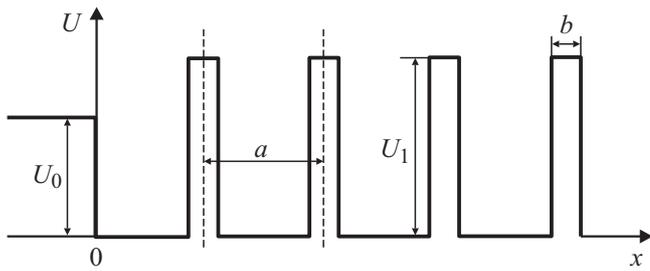


Рис. 1. Потенциальная энергия кристалла с поверхностью в модели Тамма–Кронига–Пенни.

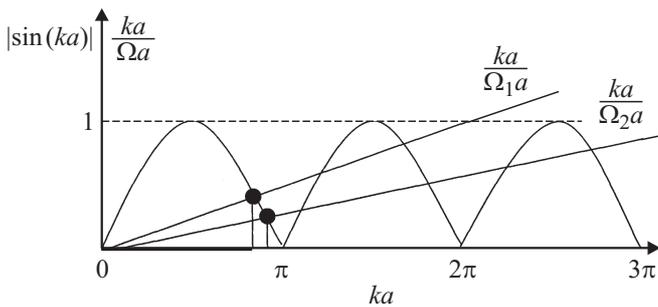


Рис. 2. График для определения границ разрешенных и запрещенных зон (черные точки); $\Omega_1 < \Omega_2$.

модели Кронига–Пенни имеет вид (в обозначениях [5])

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \cos \left(ka - a \operatorname{ctg} \left(\frac{\Omega a}{ka} \right) \right) \right| \leq \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Omega a}{ka} \right)^2}} \\ E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (ka)^2 \end{array} \right\}. \quad (5)$$

Здесь Ωa характеризует безразмерную проницаемость барьеров. Для малых энергий ($\Omega a/ka \gg 1$) уравнение (5) переходит в выражение

$$|\sin(ka)| \leq \frac{ka}{\Omega a}. \quad (6)$$

Разлагая $\sin(ka)$ (при условии $ka < 1$), имеем два первых решения $E = f(\Omega a)$:

$$E_1 = 0, \quad E_2 = \frac{\hbar^2}{2ma^2} 6 \left(1 - \frac{1}{\Omega a} \right)^2. \quad (7)$$

Графически уравнение (6) имеет вид рис. 2. Комбинируя рис. 2 с уравнением (7), получим параметр проницаемости Ωa как функцию ширины первой запрещенной зоны

$$E_{gap}^1 = E_2 - E_1 :$$

$$\frac{1}{\Omega a} = 1 - \sqrt{\frac{E_{gap}^1}{\hbar^2/2ma^2}}/6. \quad (8)$$

Согласно модели Кронига–Пенни и модели Тамма условием $p = \Omega a$, получим из (8) и (4):

$$\frac{E}{\hbar^2/2ma^2} = 2\sqrt{\frac{U_0}{\hbar^2/2ma^2} - \frac{U_0}{\hbar^2/2ma^2}} - \left[1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{E_{gap}^1}{\hbar^2/2ma^2}} \right]^2. \quad (9)$$

Учтем теперь зависимость щели E_{gap}^1 от радиуса (R) наночастицы [4]

$$E_{gap}^1 = E_g^0 + \frac{A}{R^2}, \quad A \equiv \hbar^2 \pi^2 / 2m, \quad (10)$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны в объемном материале. Подставляя (10) в (9), получаем зависимость расположения уровня Тамма от радиуса наночастицы R

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \varphi(R). \quad (11)$$

Здесь

$$\varphi(R) \equiv \left\{ 2\sqrt{\frac{U_0}{\hbar^2/2ma^2} - \frac{U_0}{\hbar^2/2ma^2}} - \left[1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{E_g^0 + A/R^2}{\hbar^2/2ma^2}} \right] \right\}. \quad (12)$$

Отметим, что $d\varphi(R)/dR < 0$. Таким образом, показатель α в волновой функции таммовского электрона $\psi(x) = A \exp(\alpha x)$; ($x < 0$) имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{U_0}{\hbar^2/2ma^2} - \varphi(R)}. \quad (13)$$

Анализируя (13), нетрудно видеть, что с уменьшением R величина α также уменьшается

$$\frac{d\alpha}{dR} > 0. \quad (14)$$

Следовательно, получаем два важных результата (рис. 3) [6]: 1) при уменьшении радиуса наночастицы R уровень Тамма возрастает, приближаясь к U_0 снизу, 2) при уменьшении радиуса наночастицы R уменьшается степень локализации волновой функции Тамма α .

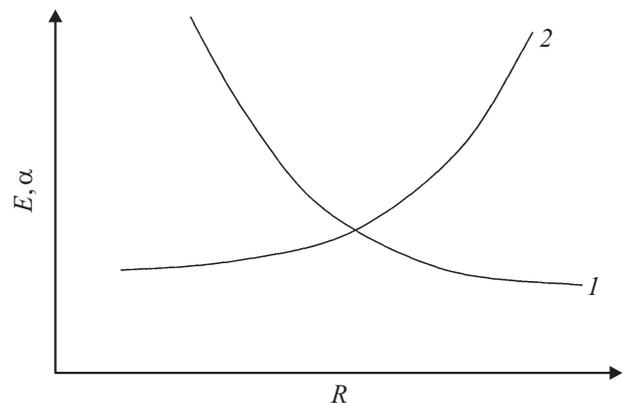


Рис. 3. Схематическая качественная зависимость энергии Таммовского уровня 1 и показателя затухания волновой функции таммовского электрона 2 от радиуса наночастицы.

Некоторые приложения

Вопрос о том, что в экспериментах с наночастицами естественно возникает проблема сопряжения двух фаз: поверхности и объема, известен давно. Эта идея стала называться проблемой „core-shell“ [6–8]. Естественное объяснение этого связывают с представлением о том, что поверхность наночастиц характеризуется существенно большей дефектностью, нежели объем. Вместе с тем, очевидно, что с уменьшением температуры эта идея становится менее интересной. Предлагаемая в настоящей работе концепция свидетельствует о том, что идея „core-shell“ более фундаментальна и связана с такой базовой характеристикой, как изменение протяженности таммовских состояний, что обусловлено конфайнментом электронных возбуждений. Вызывает сожаление, что это наиболее фундаментальное обстоятельство не проявлялось экспериментально. Мы полагаем, что ряд таких проявлений либо уже обнаружен, либо естественно их ожидать. Перечислим их.

1. С уменьшением R поверхностное натяжение, которое непосредственно связано с таммовскими состояниями, изменяется, что приводит к увеличению поверхностной активации нанокластеров [6].

2. Эффект множественного рождения экситонов в квантовых точках [9] зависит от расположения уровней Тамма, что, в свою очередь, приводит к зависимости его от радиуса нанокластера.

3. Влияние УФ-облучения на форму (сферическую, эллипсоидальную, квазилинейную) растущего нанокластера в растворе [10], возможно, связано с различной глубиной (а значит, степенью заряженности) уровня Тамма на различных частях поверхности нанокластера, отличающихся кривизной $1/R$.

4. Весь опыт работы с магнитными наночастицами свидетельствует о том, что имеет смысл говорить о наноманетизме, зависящем от R [11].

5. Существует область — нанокатализ, которая пока трактуется лишь в частных химических моделях [12]. Применение здесь концепций уровней Тамма представляется совершенно необходимым (например, в проблеме превращения золотых наночастиц в очень активный катализатор, эффективность которого возрастает пропорционально уменьшению диаметра наночастиц в третьей степени [13]).

Список литературы

- [1] Тамм И.Е. Собрание научных трудов. М.: Наука, 1975. Т. 1. 440 с.
- [2] Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. Пер. с англ. / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1980. 488 с.
- [3] Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. Пер. с англ. / Под ред. Д.А. Киржница. М.: Мир, 1973. 232 с.
- [4] Эфрос Ал.Л., Эфрос Ал.Л. // ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 7. С. 1211–1214.
- [5] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Пер. с англ. / Под ред. А.А. Соколова. Т. 1. М.: Мир, 1974. 343 с.
- [6] Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [7] Nikiforov V.N., Oksengendler B.L., Turaeva N.N. et al. Magnetic nanoparticles. Low-dimensional Nanoscale Systems (Proc. Inter. Workshop). Ed. K. Nakamura. Tashkent: International Business Center, 2011. P. 81–104.
- [8] Nikiforov V.N., Oksengendler B.L., Turaeva N.N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. Vol. 291. P. 012009(1–4).
- [9] Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Рашидова С.Ш. // Гелиотехника. 2009. Вып. 3. С. 36–43.
- [10] Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. Вып. 5. С. 308–314.
- [11] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. Вып. 6. С. 539–574.
- [12] Moshfegh A.Z. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 233 001(30pp).
- [13] Haruta M. // Chem. Record. 2003. Vol. 3. P. 75–87.