

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский Государственный Университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:

«Физика полупроводников»

на тему: «Оптические методы исследования квантовых точек»

Выполнила: ст.гр.14ПФ1

Машкарина А.А.

Проверил: д.ф-м.н., профессор

Кревчик В.Д.

Принято к защите _____

Дата, подпись преподавателя

Оценка

отлично

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пензенский государственный университет»

Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники

Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

 М.Б.Семенов

(подпись, инициалы, фамилия)

«11» декабря 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Машкарина Анастасия Александровна

по дисциплине «Физика полупроводников»

Группа 14ПФ1

1.Тема работы: Оптические методы исследования квантовых точек

2.Руководитель д.ф.-м.н., профессор Кревчик В.Д.

3.Срок сдачи студентом законченной работы 11.12.2017

4.Перечень подлежащих разработке вопросов:

- исследование одно- и двухфотонного поглощения квантовыми точками
- провести анализ спектроскопии выжигания стационарных провалов
- изучить фотолюминесценция квантовых точек и резонансная фотолюминесценция

Подпись студента



Подпись преподавателя



Содержание

Введение.....	4
Общие сведения об оптических методах исследования квантовых точек.....	5
Одно- и двухфотонное поглощение квантовыми точками	8
Фотолюминесценция квантовых точек.....	20
Спектроскопия выжигания стационарных провалов	23
Резонансная фотолюминесценция.....	25
Заключение	31
Список использованных источников	32

Введение

Нуль-мерные квантово-размерные образования квантовые точки (КТ) — являются объектом активных научных исследований на протяжении последних 20 лет. Их уникальные свойства — атомно-подобная плотность состояний одиночных квантовых точек, возможность управления энергетическим спектром массива, варьируя форму или размер КТ— сделали массивы полупроводниковых самоорганизующихся квантовых точек востребованными для применения в различных приложениях.

Оптические методы являются самыми мощными и универсальными методами изучения полупроводниковых квантовых точек. Это связано с тем, что они позволяют резонансно возбуждать и селективно исследовать те или иные состояния различных наноструктур. В ряде случаев только оптические методы применимы для исследования квантовых точек. Такая ситуация имеет место для нанокристаллов, выращенных в диэлектрических матрицах, а так же помещенных в жидкости или полимеры. Линейные и нелинейные оптические методы открывают возможность изучения широкого круга параметров, эффектов и процессов в квантовых точках в стационарном и нестационарном режимах.

Целью курсовой работы является освоение оптических методов исследования квантовых точек.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Изучить одно- и двухфотонное поглощение квантовыми точками;
- Рассмотреть фотолюминесценцию квантовых точек, резонансную фотолюминесценцию;
- Исследовать спектроскопию выжигания стационарных провалов.

При написании данной курсовой работы были использованы труды ученых, специализирующихся в данной области, таких как Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Федоров А.В., Баранов А.В..

Общие сведения об оптических методах исследования квантовых точек

С помощью оптических методов исследования квантовых точек может быть получена информация об энергетической структуре элементарных возбуждений, например энергетические спектры электронной и колебательной подсистем, о взаимодействии элементарных возбуждений между собой и с внешними полями, о перенормировке спектров и возникновении коллективных возбуждений, а также о динамике элементарных возбуждений и релаксационных процессах. Кроме того оптические методы позволяют осуществлять характеризацию и контроль качества квантовых точек, т.е. определять их химический состав и размеры, а также качество границ раздела и наличие дефектов.

Как известно,[1] взаимодействие электромагнитного излучения с электронами и дырками главным образом определяется выражением

$$V = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p}, \quad (1)$$

где m - масса свободного электрона, $\mathbf{A} = e\mathbf{A}_0$ векторный потенциал световой волны с поляризацией e , $\mathbf{p}$ -оператор импульса заряженной частицы. Взаимодействие (1) приводит к межзонным и внутризонным переходами электронной подсистемы квантовой точки, в результате которых поглощаются или испускаются фотоны. Такими переходами обусловлено большинство оптических процессов, включая поглощение и рассеяние света, а также люминесценцию (рисунок 1)[2].

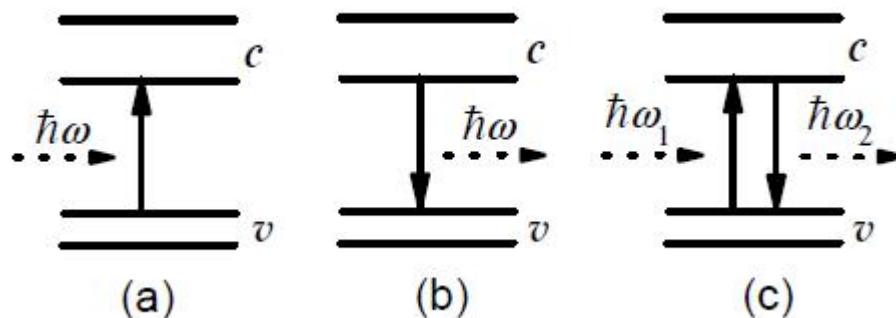


Рисунок 1-Схема межзонных электронных переходов в квантовой точке, иллюстрирующая процессы поглощения (а), люминесценции (б) и рассеяния света (с). $\hbar$ -энергия поглощенных или излученных фотонов, $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ -энергии падающих и рассеянных фотонов.

Для того чтобы выяснить, каким образом трехмерное пространственное ограничение модифицирует электрон-фотонное взаимодействие, рассмотрим матричный элемент (1), вычисленный на полных волновых функциях. Для простоты будем использовать двухзонную модель полупроводника (зона проводимости с и валентная зона v) и предполагать, что в сферической квантовой точке, находящейся в режиме сильного конфайнмента, потенциальная яма для электронов и дырок имеет бесконечно высокие стенки. Необходимо различать два качественно различных типа оптических переходов. Первый из них, называемый внутризонным, имеет место, когда начальное и конечное электронные состояния принадлежат одной и той же зоне, например зоне проводимости. В этом случае матричный элемент взаимодействия (1) имеет вид

$$V_{c,v_1;c,v_0} = \int d\mathbf{r} u_{c_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{v_1}^*(\mathbf{r}) u_c(\mathbf{r}) \varphi_{v_0}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где символами v_1 и v_0 обозначены наборы из трех квантовых чисел n_1, l_1, m_1 и n_0, l_0, m_0 , характеризующие конечное и начальное состояния соответственно.

В дипольном приближении (2) упрощается

$$V_{c,v_1;c,v_0} = \int d\mathbf{r} \varphi_{v_1}^*(\mathbf{r}) V \varphi_{v_0}(\mathbf{r}) = -i \frac{e\hbar A_0}{cm_c R} \sum_{p=0,\pm 1} (-1)^p \varepsilon_p V_{v_1 v_0}^{(p)}, \quad (3)$$

где m_c – эффективная масса электрона в зоне проводимости,

$$V_{v_1 v_0}^{(p)} = - \frac{2\xi_{n_1 l_1} \xi_{n_0 l_0} D_{n_1 l_1 m_1 l_0}^{(p)}}{(\xi_{n_1 l_1}^2 - \xi_{n_0 l_0}^2) \sqrt{(2l_0 + 1)(2l_1 + 1)}},$$

$$D_{l_1 m_1 l_0 m_0}^{(\pm 1)} = \frac{\delta_{m_1, m_0 \pm 1}}{\sqrt{2}} \left[\delta_{l_1, l_0 + 1} \sqrt{(l_1 \pm m_0)(l_0 \pm m_0 + 2)} - \delta_{l_1, l_0 - 1} \sqrt{(l_1 \mp m_0)(l_0 \mp m_0)} \right]$$

$$D_{l_1 m_1 l_0 m_0}^{(0)} = \delta_{m_1, m_0} \left[\delta_{l_1, l_0 + 1} \sqrt{l_1^2 - m_0^2} - \delta_{l_1, l_0 - 1} \sqrt{l_0^2 - m_0^2} \right].$$

$e_{\pm 1} = \mp \frac{e_x \pm ie_y}{\sqrt{2}}, e_0 = e_z, e_j$ - декартовы компоненты вектора поляризации ($j = x, y, z$). Для дырок валентной зоны внутризонный матричный элемент $V_{c,v_1;c,v_2}$ дается выражением (3), в котором необходимо сделать замену $m_c \rightarrow m_v$ и поменять знак на обратный. Согласно (3), правила отбора при внутризонных переходах определяются символами Кронекера и переходы имеют место только между состояниями, угловой момент которых отличается на единицу.

Как видно из (3), важной особенностью электрон-фотонного взаимодействия при внутризонных переходах является зависимость его матричных элементов от размера квантовой точки. Для режима сильного конфайнмента эта зависимость достаточно простая – матричный элемент пропорционален обратной величине характерного размера квантовой точки. Можно показать, что эта закономерность справедлива для квантовых точек любой формы.

Рассмотрим теперь в режиме сильного конфайнмента межзонные переходы, в результате которых образуется электрон-дырочная пара, т. е. электрониз валентной зоны переходит в зону проводимости. Матричный элемент взаимодействия (1), описывающий такой переход, может быть представлен следующим образом

$$V_{c,v_1;c,v_2} = \int d\mathbf{r} u_c^*(\mathbf{r}) \varphi_{v_1}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \varphi_{v_2}(\mathbf{r}) u_v(\mathbf{r}) \quad (4)$$

В дипольном приближении выражение (4) упрощается

$$V_{c,v_1;c,v_2} = \int d\mathbf{r} u_c^*(\mathbf{r}) \varphi_{v_1}^*(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \varphi_{v_2}(\mathbf{r}') \varphi_{v_0}(\mathbf{r}') \quad (5)$$

и для сферической квантовой точки из полупроводников с кубической симметрией имеет вид

$$V_{c,v_1;c,v_2} = i \delta_{n_1,n_2} \delta_{l_1,l_2} \delta_{m_1,m_2} \sqrt{\frac{2\pi A_0 P}{\hbar c}} \quad (6)$$

$P = \frac{\hbar p_{c,v}/m_0}{m} = \hbar^2 \langle S | \partial/\partial z | Z \rangle$, m – масса свободного электрона, $p_{c,v}$ – межзонный матричный элемент импульса электрона. В силу ортогональности огибающих волновых функций из (5) следует, что независимо от формы

квантовой точки межзонные переходы идут между уровнями размерного квантования с одинаковыми квантовыми числами $v_{\mathbf{1}} = v_{\mathbf{0}}$. Для сферических квантовых точек это правило отбора выражается символами Кронекера в (6).

Аналогичный анализ электрон-фотонного взаимодействия можно провести и для квантовых точек в режиме слабого конфайнмента. Для матричных элементов электрон-фотонного взаимодействия, описывающих генерацию экситонов в сферических квантовых точках из материалов с кубической симметрией, можно получить следующий результат

$$V_{c,v_{\mathbf{1}};c,v_{\mathbf{0}}} = i\delta_{n_{\mathbf{1}},n_{\mathbf{0}}}\delta_{l_{\mathbf{1}},l_{\mathbf{0}}}\delta_{m_{\mathbf{1}},m_{\mathbf{0}}}\sqrt{\frac{2\pi e A_0 P}{8\hbar c}}\left(\frac{2R}{R_{\text{eff}}}\right)^{3/2} \quad (7)$$

где квантовые числа со штрихами описывают относительное движение электрона и дырки в экситоне, а без штрихов – трансляционное движение экситона как целого. Из (7) следует, что при однофотонных переходах могут рождаться экситоны только с нулевыми угловыми моментами $l_{\mathbf{1}} = l_{\mathbf{0}} = 0$ и $l = 0$.

Отметим, что матричный элемент (7) пропорционален радиусу квантовой точки в степени 3/2. Появление этой размерной зависимости качественно отличает генерацию экситонов от генерации электрон-дырочных пар (режим сильного конфайнмента), для которой матричный элемент электрон-фотонного взаимодействия (6) не зависит от размера квантовой точки.

Результаты проведенного выше обсуждения электрон-фотонного взаимодействия позволяют описать большое число оптических методов, применяющихся при изучении квантовых точек.

Рассмотрим оптические методы исследования электронной структуры квантовых точек. Среди них наиболее часто используются спектроскопия поглощения света и фотолюминесценции [3].

Одно- и двухфотонное поглощение квантовыми точками

Начнем обсуждение со спектроскопии поглощения света, с помощью которой был обнаружен эффект размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах. Предположим, что образец представляет собой квантовые

точки из полупроводника с кубической симметрией, внедренные в диэлектрическую матрицу, например, стекло. Тогда нанокристаллы в этой матрице имеют почти сферическую форму, и для описания их электронной подсистемы можно воспользоваться моделью квантовой точки с бесконечно высокими потенциальными барьерами для электронов, дырок и экситонов. Пусть на образец падает электромагнитная волна, энергия фотонов которой $\sim \hbar\omega$ попадает в область межзонных переходов в нанокристаллах (см. рисунок 2), а ее интенсивность (I) не слишком высока. Однофотонные межзонные переходы

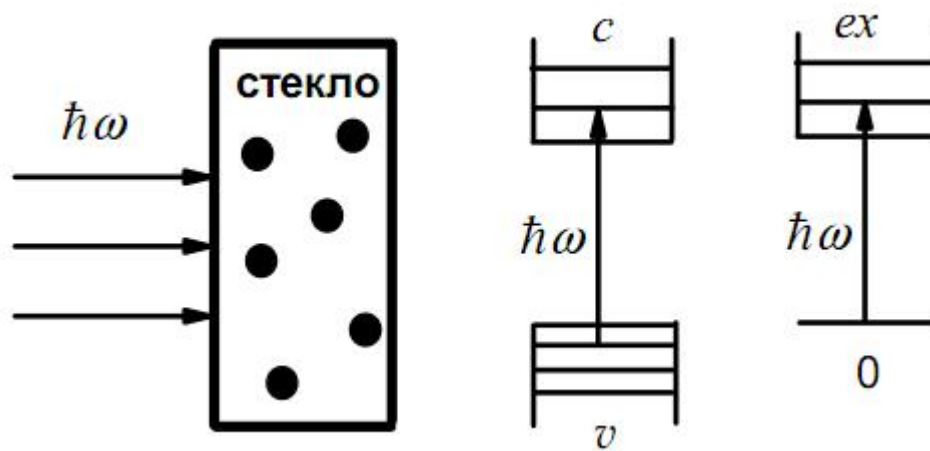


Рисунок 2- Схема межзонных электронных переходов в квантовой точке в режиме сильного и слабого конфайнмента, иллюстрирующая процесс однофотонного поглощения.

будут приводить к поглощению света квантовыми точками. Для описания этого процесса применим простейшую двухзонную модель полупроводника.

Как известно из курса квантовой механики, вероятность перехода в единицу времени между начальным v_0 и конечным v_1 состояниями дискретного спектра электронной подсистемы с поглощением фотона $\sim \hbar\omega$ в первом порядке теории возмущений определяется следующим выражением:

$$W^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_1, v_0} |V_{v_1, v_0}|^2 \delta(E_{v_1} - E_{v_0} - \hbar\omega) \quad (8)$$

где V_{v_e, v_e} – матричный элемент электрон-фотонного взаимодействия, вычисленный с использованием полных волновых функций. Если полупроводниковая квантовая точка находится в режиме сильного конфайнмента, то, используя выражение (6) для межзонного матричного элемента электрон-фотонного взаимодействия, получим

$$W_s^{(1)} = \frac{16\pi^2 e^2 P^2 I}{3\hbar^3 c \omega^2 \varepsilon^{1/2}(\omega)} \sum_{n,l} (2l+1) \delta\left(\frac{\hbar^2 \xi_{n,l}^2}{2\mu R^2} + E_g - \hbar\omega\right) \quad (9)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость материала квантовой точки на частоте света, μ – приведенная масса электрона и дырки. В режиме слабого конфайнмента скорость генерации экситонов в нанокристалле согласно (8) и (7) равна

$$W_w^{(1)} = \frac{16e^2 P^2 I}{3\hbar^3 c \omega^2 \varepsilon^{1/2}(\omega)} \left(\frac{2R}{R_{ex}}\right)^3 \sum_{n,l} \frac{1}{n^2 \cdot n^3} \delta\left(\frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} + E_n^{ex} - \hbar\omega\right), \quad (10)$$

где

$$E_n^{ex} = E_g - \frac{\mu e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (11)$$

– энергии уровней неподвижного объемного экситона, M – масса экситона.

Каждый член в суммах (9) и (10) описывает отдельный однофотонный переход. Строго говоря, оптические переходы обладают конечной спектральной шириной γ , которая определяется временем жизни электронов, дырок и экситонов. Поэтому закон сохранения энергии при оптических переходах, выражаемый δ – функциями в (4.56) и (4.57), выполняется лишь с точностью до величины порядка $\hbar\gamma$. Чтобы учесть это обстоятельство, необходимо заменить δ – функции соответствующими лоренцианами

$$\delta(x_v) \rightarrow L(x_v) = \frac{1}{\pi} \frac{\hbar\gamma_v}{x_v^2 + \hbar^2 \gamma_v^2}. \quad (12)$$

Зная вероятность однофотонного перехода в единицу времени, легко получить коэффициент поглощения света K ансамблем идентичных квантовых точек с объемной концентрацией N . Для этого (9) и (10) нужно умножить на

энергию поглощаемого фотона и N , а также поделить на I . В результате получаем

$$\hat{K}_s^{(1)} = \frac{16\pi^2 e^2 P^2 N}{3\hbar^2 c \omega^2 \varepsilon^{1/2}(\omega)} \sum_{n,l} (2l+1) L\left(\frac{\hbar^2 \xi_{nl}^2}{2\mu R^2} + E_g - \hbar\omega\right), \quad (13)$$

$$\hat{K}_w^{(1)} = \frac{16e^2 P^2 N}{3\hbar^2 c \omega^2 \varepsilon^{1/2}(\omega)} \left(\frac{2R}{R_{ex}}\right)^3 \sum_{n,l} \frac{1}{n^2, n'^2} L\left(\frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} + E_{n'}^{ex} - \hbar\omega\right). \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что спектр (зависимость K от частоты света) однофотонного межзонного поглощения ансамблем идентичных квантовых точек представляет собой набор линий с полушириной на полувысоте, равной $\hbar\gamma_{nl}$ для (13) и $\hbar\gamma_{nn'}$ для (14). Каждая линия в наборе соответствует однофотонному переходу, разрешенному правилами отбора. Следовательно, при однофотонном поглощении квантовыми точками в режиме сильного конфайнмента рождаются электрон и дырка с одинаковыми квантовыми числами. При поглощении света квантовыми точками в режиме слабого конфайнмента возникают экситоны с нулевым угловым моментом. Низкоэнергетический край поглощения квантовых точек сдвинут в сторону высоких энергий по отношению к краю поглощения в объемных материалах на величину $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}$ для режима сильного конфайнмента и на величину $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}$ для режима слабого конфайнмента. Из (13) видно, что при прочих равных условиях амплитуда линий в спектре поглощения квантовыми точками в режиме сильного конфайнмента возрастает с увеличением углового момента электронов и дырок как l . В случае квантовых точек в режиме слабого конфайнмента (14) спектр поглощения формируется главным образом самым низкоэнергетическим переходом $n=1; n'=1$, поскольку амплитуды линий, соответствующих высокоэнергетическим переходам, убывают с ростом экситонных квантовых чисел как $n^{-2}n'^{-2}$. Кроме того, из (14) следует, что амплитуда спектра поглощения экситонами пропорциональна объему квантовой точки.

Чтобы понять, насколько изложенное выше теоретическое описание однофотонного поглощения квантовыми точками соответствует реальности и выяснить, какая информация об электронной структуре нанокристаллов может быть получена с помощью спектроскопии такого типа, кратко обсудим экспериментальные данные, опубликованные в работе [4]. Прежде всего, следует отметить, что прямое измерение спектра поглощения одиночной квантовой точки невозможно из-за ее малого размера. Следовательно, необходимо использовать образцы, содержащие большое число квантовых точек. Так как существующие в настоящее время технологии не позволяют изготовить совершенно идентичные нанокристаллы, то в образце будут присутствовать квантовые точки с различными размерами. В зависимости от технологии изготовления распределение нанокристаллов по размерам может иметь различный вид, описываемый например, функциями Гаусса или Лифшица - Слезова. Эти распределения характеризуются средним размером квантовых точек R_0 , который может быть определен методом малоуглового рентгеновского рассеяния. На рисунке 3 приведены спектры однофотонного поглощения

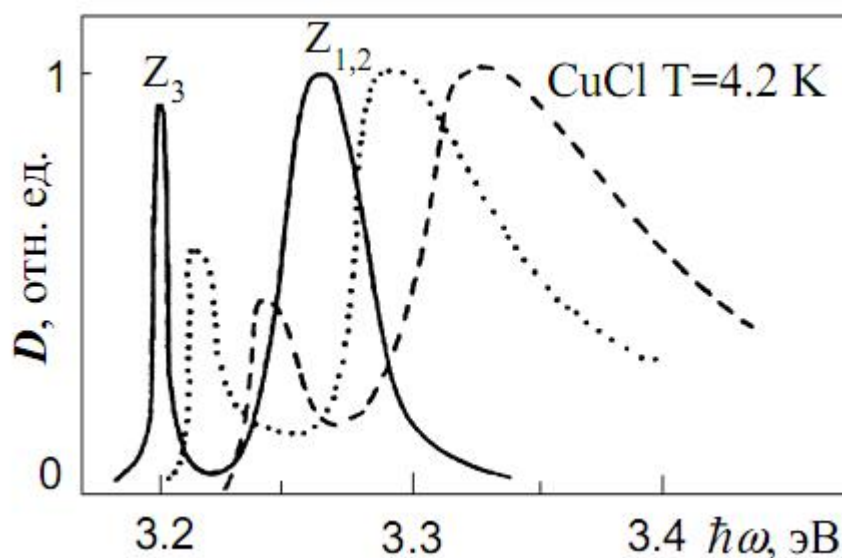


Рисунок 3- Спектры однофотонного поглощения нанокристаллов CuCl с $R_0 = 3.1$

различными средними радиусами. (1), $R_0 = 2.9$ (2), $R_0 = 2.0$ (3).

нанокристаллов в стеклянной матрице, изготовленных из кубического полупроводника CuCl. Измерения проводились при температуре $T = 4.2$ К для образцов, содержащих ансамбли квантовых точек со средними радиусами 3.1, 2.9 и 2.0 нм. Поскольку борковский радиус экситона R_{ex} в CuCl равен 0.7 нм, то можно считать, что нанокристаллы во всех трех образцах находятся в режиме слабого конфайнмента. Кроме того, верхняя валентная зона и зона проводимости в CuCl – простые (вырождены только по спину) и, следовательно, для описания спектров поглощения можно было бы, в принципе, использовать выражение (14). Однако из рисунка 3 видно, что наблюдаемые в спектрах линии крайне широкие и асимметричные. Это обстоятельство объясняется тем, что ансамбли квантовых точек в образцах характеризуются широким несимметричным распределением по размерам. Действительно, нанокристаллы разных размеров обладают различными энергиями однофотонных переходов

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} + E_n^{ex} \quad (15)$$

При изменении частоты свет будет поглощаться теми квантовыми точками, для которых удовлетворяется уравнение (15), и полный спектр поглощения представляет собой суперпозицию линий (14) от нанокристаллов различных размеров. Отсюда следует, что форма экспериментально наблюдаемых линий качественно воспроизводит размерное распределение квантовых точек, а ширина линий определяется шириной этого распределения. Этот эффект, называемый неоднородным уширением оптических спектров (переходов), имеет место в режиме слабого и сильного конфайнмента. Его

можно учесть при теоретическом описании коэффициентов поглощения, если провести усреднение выражений (13) и (14) с соответствующей функцией распределения квантовых точек по размерам $f(R)$:

$$K_s^{(1)} = \int dR f(R) \hat{K}_s^{(1)}, \quad K_w^{(1)} = \int dR f(R) \hat{K}_w^{(1)} \quad (16)$$

Таким образом, спектральное положение максимумов линий поглощения соответствует однофотонным переходам в нанокристаллах с радиусами, близкими к R_0 , и может быть использовано для экспериментального определения среднего радиуса квантовых точек.

Поскольку двухфотонные переходы обладают правилами отбора, отличающимися от правил отбора при однофотонных переходах, несомненный интерес представляет исследование двухфотонного поглощения квантовыми точками. Последовательная теория этого процесса, основанная на простейшей многозонной модели полупроводника кубической симметрии, применительна к сферическим нанокристаллам в режиме сильного конфайнмента.

Скорость двухфотонной генерации электрон-дырочных пар линейно поляризованным светом с частотой ω может быть представлена во втором порядке теории возмущений по электрон-фотонному взаимодействию V следующим образом

$$W^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_1, v_0} |M_{v_1, v_0}|^2 \delta(E_{v_1} - E_{v_0} - 2\hbar\omega), \quad (17)$$

где

$$M_{v_1, v_0} = \sum_{v_2} \frac{V_{v_1, v_0} V_{v_2, v_0}}{E_{v_2} - E_{v_0} - \hbar\omega - i\hbar\gamma_{v_2}}. \quad (18)$$

В уравнениях (17) и (18) индексы v_0 , v_1 и v_2 обозначают наборы квантовых чисел, соответствующих начальному, конечному и промежуточному состояниям электронной подсистемы, параметр γ_v – скорость дефазировки перехода $v \leftrightarrow v_0$. Составной матричный элемент (18) будем вычислять в приближении эффективной массы для четырехзонной модели полупроводника

кубической симметрии O_h или T_d : зона проводимости c , подзона тяжелых дырок vh , подзона легких дырок vl и подзона спин-орбитально отщепленных дырок vs .

Поскольку в кубических полупроводниках однофотонные межзонные переходы $vj \leftrightarrow c$ ($j = h, l, s$) разрешены в дипольном приближении, каждый член в сумме (18) содержит произведение межзонного (6) и внутризонного (3) матричных элементов. Используя явные выражения для этих матричных элементов, легко вычислить скорость двухфотонной генерации электрон-дырочных пар:

$$W_s^{(2)} = \frac{16\pi P^2}{9\hbar} \left(\frac{eA_0}{c} \right)^4 \sum_{j=h,l,s} F_{c,vj}. \quad (19)$$

где формфункция двухфотонных переходов из валентной зоны vj в зону проводимости дается выражением

$$F_{c,v} = \frac{1}{R^2} \sum_{\beta_+, \beta_-} \frac{\xi_{\beta_+}^2 \xi_{\beta_-}^2 T_{\beta_+, \beta_-}^{c,vj}}{(\xi_{\beta_+}^2 - \xi_{\beta_-}^2)^2} (l_1 \delta_{l, l_0+1} + l_0 \delta_{l, l_0-1}) \times \delta \left(\frac{\hbar^2 \xi_{\beta_+}^2}{2m_c R^2} + \frac{\hbar^2 \xi_{\beta_-}^2}{2m_{vj} R^2} + E_{gj} - 2\hbar\omega \right), \quad (20)$$

$$T_{\beta_+, \beta_-}^{c,vj} = \left[\frac{1}{m_c} \left(\frac{\hbar^2 (\xi_{\beta_-}^2 - \xi_{\beta_+}^2)}{2m_c R^2} + \hbar\omega - i\hbar\gamma_{c\beta_-} \right)^{-1} + \frac{1}{m_{vj}} \left(\frac{\hbar^2 (\xi_{\beta_-}^2 - \xi_{\beta_+}^2)}{2m_{vj} R^2} + \hbar\omega + i\hbar\gamma_{vj\beta_-} \right)^{-1} \right] \quad (21)$$

Выражение (18) для скорости двухфотонной генерации электро-дырочных пар применимо к полупроводникам симметрии O_h и T_d . В то же время в материалах второго типа существует второй важный канал двухфотонных переходов с правилами отбора, как у однофотонных. Этот канал описывает переходы, для которых промежуточные состояния принадлежат зонам, отличным от c и vj , и существует благодаря тому, что в полупроводниках без центра инверсии (например, T_d) двухфотонные переходы разрешены в дипольном приближении.

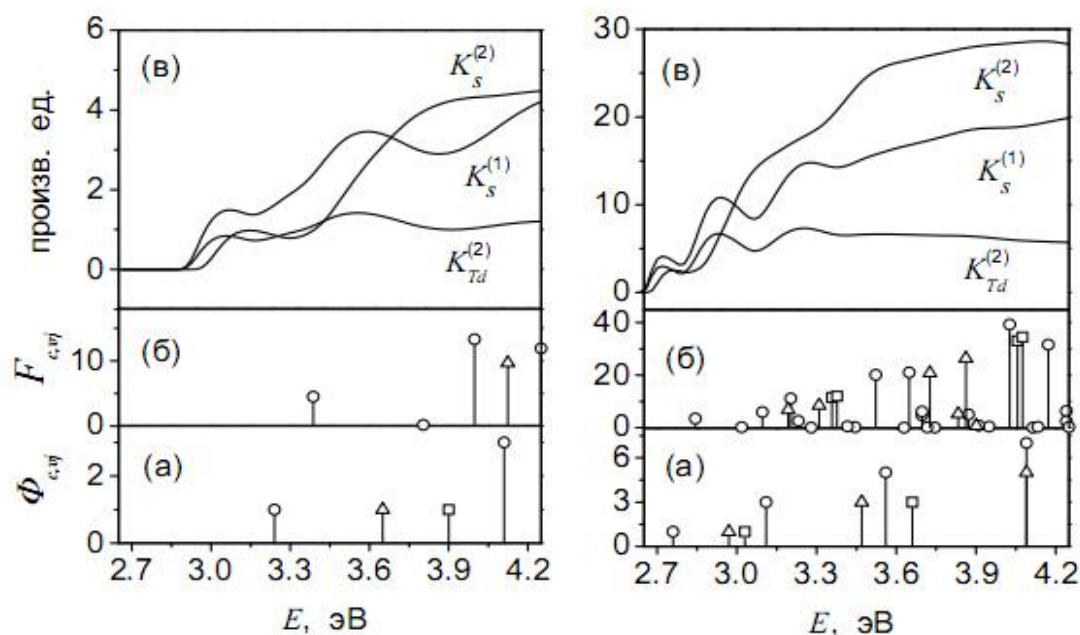
Приближение эффективной массы основано на предположении [1], что явно учитываемые зоны (в нашем случае c и v_j) отделены от остальных достаточно широкой энергетической щелью E . Критерием применимости метода эффективной массы для описания двухфотонных переходов является неравенство $2\hbar\omega \ll \Delta E$. Его выполнение позволяет представить матричные элементы (17) в виде произведения независящих от частоты ω констант и квадратичной комбинации декартовых компонент векторного потенциала. Для группы симметрии T_d лишь одна такая константа Q отлична от нуля. Тогда усредненная скорость генерации электрон-дырочных пар в случайно ориентированных квантовых точках

где

(23)

Используя приведенные выше результаты, легко вычислить коэффициент двухфотонного поглощения в среде, содержащей квантовые точки одного размера. Для этого достаточно умножить соответствующую скорость двухфотонной генерации электрон-дырочных пар на энергию, поглощаемую в одном переходе $2\hbar\omega$, и на концентрацию квантовых точек N , а затем разделить полученное выражение на интенсивность света I . Если же экспериментально исследуемые образцы представляют собой системы случайно ориентированных квантовых точек, обладающих размерной дисперсией, то для получения коэффициента двухфотонного поглощения, как и в случае однофотонных переходов, необходимо выполнить размерное усреднение соответствующих скоростей генерации электрон-дырочных пар. На рисунке 4 изображены низкоэнергетические спектры формфункций

и $F_{cv}(b)$ рассчитанные по формулам (20) и (23) для двухзначений радиуса квантовой точки $R = 1,6$ и $2,5$ нм. Расчеты выполнялись для кристалла CdS кубической модификации со следующими параметрами: $\Delta_{so} = 0,075$ эВ, $E_g = 2,42$ эВ, $m_c = 0,205m_0$, $m_{vh} = 1,348m_0$, $m_{vl} = 0,192m_0$, $\gamma = 0,33m_0$, $\gamma_\beta = 0,06$



эВ.

Рис

унок 4- а, б) – спектры формфункций $F_{c,v}$ (b) для квантовой точки на основе кристалла CdS кубической модификации. в) спектры коэффициентов поглощения $K_s^{(2)}, K_{Td}^{(2)}$ и $K_s^{(1)}$ для системы квантовых точек.

Важно отметить, что полный коэффициент двухфотонного поглощения для квантовых точек из полупроводника без центра инверсии является суммой. Таким образом, крайне сложно обнаружить сдвиг между в экспериментально измеряемых спектрах.

Теоретический анализ и экспериментальные данные показали, что прямое использование спектроскопии двухфотонного поглощения не является оптимальным методом изучения электронной структуры квантовых точек из-за достаточно большого неоднородного уширения оптических переходов. Однако поскольку полученные результаты имеют важное значение для понимания физики более сложных многофотонных методов, применяющихся для исследования состояний размерного квантования в нанокристаллах [5].

Фотолюминесценция квантовых точек

Среди оптических методов, применяемых для изучения электронных и экситонных состояний размерного квантования в нанокристаллах, наиболее часто используют размерно-селективную фотолюминесценцию или, как ее чаще называют, спектроскопию возбуждения фотолюминесценции.

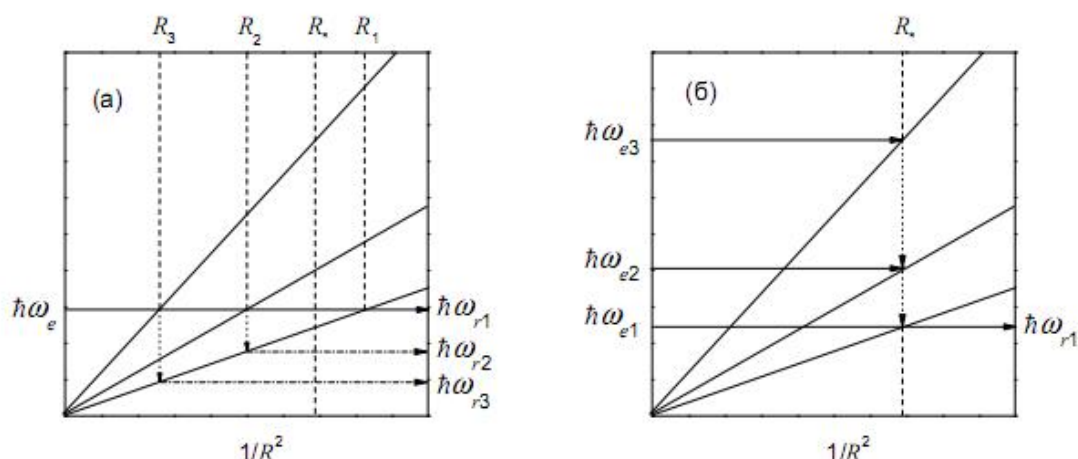


Рисунок 5- а – схема формирования сигнала фотолюминесценции неоднородно уширенного ансамбля квантовых точек. Фотоны с энергией $\sim \hbar\omega_e$ одновременно возбуждают квантовые точки с радиусами R_1 , R_2 и R_3 . После релаксации в первое состояние (пунктирные стрелки) эти квантовые точки излучают фотоны с энергиями $\sim \hbar\omega_{r1}$, $\sim \hbar\omega_{r2}$ и $\sim \hbar\omega_{r3}$. б – схема формирования спектра возбуждения фотолюминесценции неоднородно уширенного ансамбля квантовых точек. Фотоны с энергиями $\sim \hbar\omega_{e1}$, $\sim \hbar\omega_{e2}$ и $\sim \hbar\omega_{e3}$ последовательно возбуждают уровни квантовых точек с радиусом R_* . Излучение этих квантовых точек после их релаксации в первое состояние (пунктирные стрелки), регистрируется детектирующей системой настроенной на фотоны $\sim \hbar\omega_{r1}$.

Чтобы разобраться в основах этого важного метода рассмотрим следующую простую схему фотолюминесценции, представленную на рисунке 5. На этом рисунке изображена зависимость энергии нескольких нижайших межзонных переходов от обратного квадрата радиуса квантовой точки. Сечение этого рисунка вертикальной прямой дает систему межзонных переходов для

нанокристалла с фиксированным радиусом R . Его сечение горизонтальной прямой дает набор квантовых точек различного размера из неоднородно уширенного ансамбля, возбуждаемых фотоном с энергией $\sim \hbar\omega_e$ в первое, второе и т.д. состояния. Если квантовая точка возбуждается не в первое состояние, то после возбуждения происходит достаточно быстрая релаксация, в результате которой нанокристалл оказывается в первом состоянии. После этого электрон-дырочная пара рекомбинирует с испусканием фотона $\sim \hbar\omega_r$. Эти фотоны и формируют спектр фотолюминесценции. Если регистрирующая система настроена таким образом, что фиксируются фотоны, излучаемые квантовыми точками с радиусом R , то будет наблюдаться следующая картина фотолюминесценции (рисунок 5б). Когда энергия возбуждающего фотона $\sim \hbar\omega_e$ приближается к энергии разрешенного оптического перехода в этих квантовых точках, амплитуда фотолюминесценции будет резонансно возрастать, а при удалении от него – уменьшаться. В результате, сканируя возбуждающими фотонами полосу поглощения ансамбля нанокристаллов, в зависимости амплитуды фотолюминесценции $I(\omega_e)$ можно получить серию пиков, соответствующих оптическим переходами в различные состояния одной и той же квантовой точки. Именно такие зависимости и называются спектрами возбуждения фотолюминесценции. Меняя энергию регистрации $\sim \hbar\omega_r(R)$, можно сканировать нанокристаллы различных размеров. В результате будет получена размерная зависимость энергии оптических переходов и, следовательно, уровней размерного квантования в нанокристаллах. Спектроскопия одно- и двухфотонного возбуждения люминесценции широко используется для изучения энергетической структуры квантовых точек. Методом однофотонно возбуждаемой люминесценции был проведен детальный анализ размерной зависимости уровней размерного квантования электронной подсистемы нанокристаллов CdSe. На рисунке 6 приведен типичный спектр возбуждения фотолюминесценции, который получен для случая, когда регистрирующая система была настроена на детектирование сигнала от квантовых точек с радиусом 1.8 нм. Видно, что в спектре хорошо разрешаются

несколько оптических переходов между нижайшими уровнями размерного квантования валентной зоны и зоны проводимости. Изменяя энергию детектирования, авторы получили зависимость энергии этих переходов от R в достаточно широкой области размеров нанокристаллов [6].

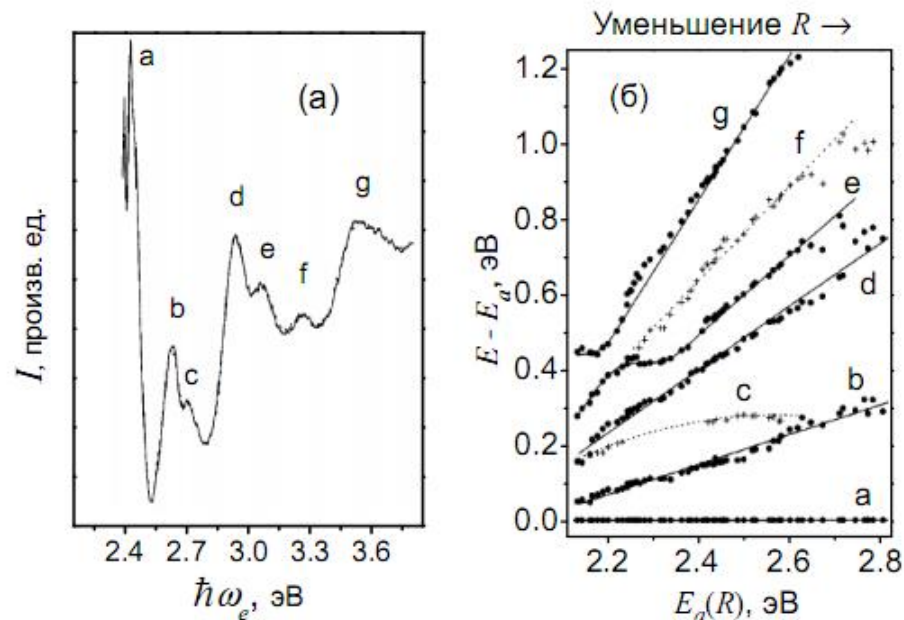


Рисунок 6. а – экспериментальный спектр возбуждения фотолюминесценции, полученный при 10 К от квантовых точек на основе CdSe. Регистрирующая система настроена на нанокристаллы с радиусом 1.8 нм. Буквами $a, b, \dots, g$ обозначены максимумы, соответствующие резонансу возбуждающего излучения $\sim \hbar\omega_e$ с первым, вторым, третьим и т.д. однофотонными оптическими переходами. б – размерная зависимость энергии этих оптических переходов. По оси x отложена энергия первого перехода $E_a(R)$, т.е. размер квантовой точки. По оси y отложены разности между энергией $E_j(R)$, j -го перехода ($j = a b g$) и $E_a(R)$.

В работе [7] для изучения оптических свойств образцов использовался гелий-неоновый лазер с энергией фотонов 1.96 эВ. Запись спектров фотолюминесценции проводилась с помощью спектрографа DILOR XY800, оборудованного охлаждаемой ПЗС-матрицей. Поляризация фотолюминесценции в магнитном поле измерялась с помощью фотоупругого

кварцевого модулятора. Магнитные поля (до 5 Тл) создавались сверхпроводящим магнитом, позволяющим проводить измерения в фарадеевской и фойхтовской геометрии.

Изучение спектров фотолюминесценции образца О1 показало отсутствие излучения из КТ в исследуемом спектральном диапазоне, что, по-видимому, связано с обнаруженными дефектами упаковки, приводящими к возникновению канала безызлучательной рекомбинации.

Спектроскопия выжигания стационарных провалов

Техника выжигания стационарных провалов является одним из методов размерно-селективной спектроскопии квантовых точек. Здесь неоднородно уширенный ансамбль освещается спектрально узким излучением, ширина которого много меньше ожидаемой спектральной ширины исследуемого перехода, а энергия фотонов резонанса фундаментальному переходу какой-либо из квантовых точек, входящих в ансамбль. В результате происходит селективное резонансное возбуждение подансамбля точек с одинаковыми параметрами в пределах однородной ширины перехода. Меняя длину волны возбуждения, можно последовательно возбуждать все квантовые точки. Непременным условием выжигания стационарных провалов является наличие механизмов, в основном связанных с наличием матрицы (ионизация при уходе носителей в матрицу, фотохимическая реакция и т. п.), которые приводят к стационарному изменению населенности основного состояния точек, резонансно возбуждаемых светом. При этом соответствующая полоса поглощения исчезает из спектра поглощения ансамбля или заметно уменьшается по интенсивности. Если теперь записать спектр поглощения ансамбля, используя слабое зондирующее излучение, то в контуре поглощения будет наблюдаться спектральный провал с HWHM равной $2T_2 = 2T_2^{-1}$. Таким образом, провал имеет ширину в два раза больше однородной ширины оптического перехода. Это происходит из-за того, что такая методика

использует процесс поглощения дважды – при выжигании провала и при его детектировании. Для применения этого метода необходимо, чтобы была возможность прямого измерения спектров поглощения, что возможно только для квантовых точек, внедренных в диэлектрические матрицы. Такие измерения были неоднократно проведены для фундаментального перехода квантовых точек в режиме как сильного (CdSe и CuI), так и слабого (CuCl и CuBr) конфайнмента. На рисунке 6 показан пример спектра выжигания провалов в неоднородно уширенной полосе поглощения квантовых точек на основе CuI, находящихся в режиме сильного конфайнмента. В частности, в работе для перехода $1S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 1S_{\frac{3}{2}}$ в квантовых точках CdSe/ZnS, внедренных в полимерную матрицу, спектр стационарных провалов был получен с использованием двух перестраиваемых диодных лазеров со спектральной шириной излучения 0.4 мкэВ.[4] Спектр состоял из узкой линии резонансного перехода, перекрывающегося с более широкой линией, соответствующей переходу с участием акустических фононов. При температуре 2 К минимальная однородная ширина перехода $2\hbar\gamma$ составляла 32 мкэВ.

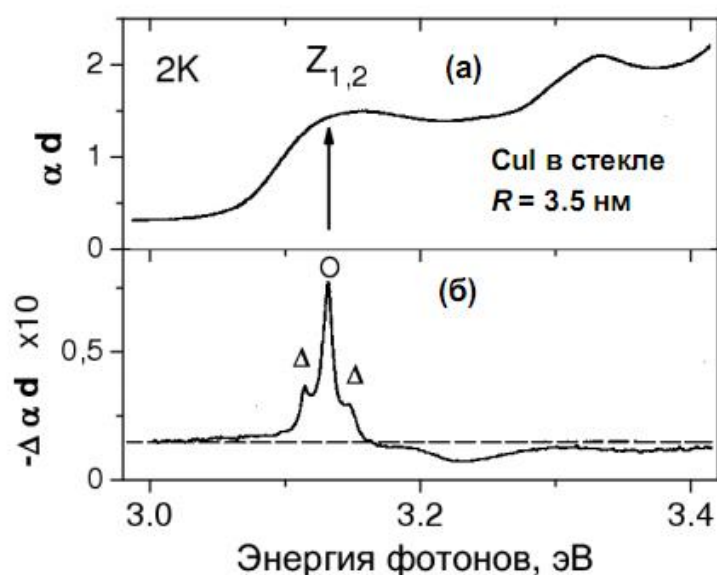


Рисунок 7 - Выжигание провалов в квантовых точках CuI, внедренных в стеклянную матрицу, при 2 К. а – спектр поглощения исходного образца. Отмечена полоса, соответствующая неоднородно уширенному фундаментальному переходу экситона $Z_{1,2}$. б– изменения в спектре после

облучения образца излучением узкополосного лазера с энергией фотонов 3.13 эВ. Кружком помечена линия резонансного перехода, треугольниками – линии переходов с участием акустических фононов

Ее зависимость от температуры была существенно нелинейной (при 10 К $2\hbar\omega_a = 670$ мкэВ), показывая, что основной вклад в уширение вносит процесс чистой дефазировки, вызванной упругим рассеянием электронных возбуждений на акустических фононах. Этим же методом была измерена однородная ширина и ее температурная зависимость для фундаментального перехода Z_a – экситона в квантовых точках на основе CuCl, выращенных в кристалле NaCl. При температуре 2 К ее однородная ширина оказалась равной 0.4 мэВ для точек с радиусом 3.5 нм. В отличие от CdSe-точек, ее зависимость от температуры была близка к линейной, показывая, что процесс дефазировки связан с рождением акустических фононов с энергией 2.2 мэВ.

Эксперименты по выжиганию провалов в ансамблях квантовых точек, внедренных в разные матрицы, показывают сильное влияние материала матрицы и способа внедрения точек на величину однородной ширины перехода и на ее температурную зависимость. Наличие такой зависимости понятно, поскольку в большинстве случаев именно взаимодействие квантовой точки и матрицы приводит к возможности выжигания долгоживущих провалов. Это обстоятельство можно использовать для изучения влияния матрицы на электронную динамику квантовых точек, однако, для понимания динамики возбуждений в самой квантовой точке такое влияние желательно минимизировать [8].

Резонансная фотолюминесценция

Одной из первых прямых демонстраций “атомоподобной” электронной структуры квантовых точек явилась работа группы исследователей из Массачусетского технологического института (США). В этой работе были

получены низкотемпературные (10 К) спектры резонансной фотолюминесценции одиночных коллоидных нанокристаллов на основе CdSe, внедрены в 50-нанометровый слой полиметилметакрилата. Нанокристаллы со средним диаметром 3.9, 4.5 и 5.0 нм были приготовлены методом высокотемпературного металлоорганического синтеза в органическом растворителе и далее внедрены в полимерную матрицу в концентрации, обеспечивающей малую поверхностную плотность (менее одной квантовой точки на квадратный микрон). Для возбуждения и регистрации фотолюминесценции использовался оптический микроскоп, сопряженный со спектрометром, оборудованным охлаждаемым жидким азотом ПЗС-приемником. Диаметр освещаемой объективом области образца составлял 32 мкм, однако оптическая схема позволяла выбирать для записи спектров ФЛ различные одиночные квантовые точки

На рисунке 8 показаны типичный спектр резонансной фотолюминесценции обычного образца, содержащего большое число CdSe квантовых точек (средний диаметр точек около 4.5 нм), и спектр одной квантовой точки из этого ансамбля. В обоих спектрах легко различима структура, соответствующая LO фонону CdSe. Уже здесь видно, что спектральная ширина линии фотолюминесценции одной квантовой точки на порядок меньше, чем для ансамбля точек. В правой части рисунка показано, как полоса фотолюминесценции ансамбля квантовых точек формируется из более узких полос, соответствующих одиночным квантовым точкам, входящим в ансамбль.

Оказалось, что наблюдаемые ширины линий одиночных квантовых точек определяются так называемым процессом спектральной диффузии: обратимыми многократными смещениями положения спектральной линии за время измерения (несколько минут) из-за ионизации квантовых точек и захвата носителей окружающей матрицей. Снижение интенсивности возбуждающего излучения и времени регистрации сигналов позволили авторам уменьшить влияние этого эффекта и продемонстрировать, что реальные ширины линий

фотолюминесценции одиночной квантовой точки могут быть меньше спектрального разрешения используемой аппаратуры (менее 120 мкм) (рисунок).

Таким образом, атомоподобная структура электронных состояний квантовых точек была продемонстрирована для наиболее очевидного типа квазиульмерных квантовых наноструктур. Появились реальные возможности экспериментального исследования процессов, определяющих динамику электронных возбуждений в таких структурах, путем спектрального и временного анализа фотолюминесценции одиночной квантовой точки.

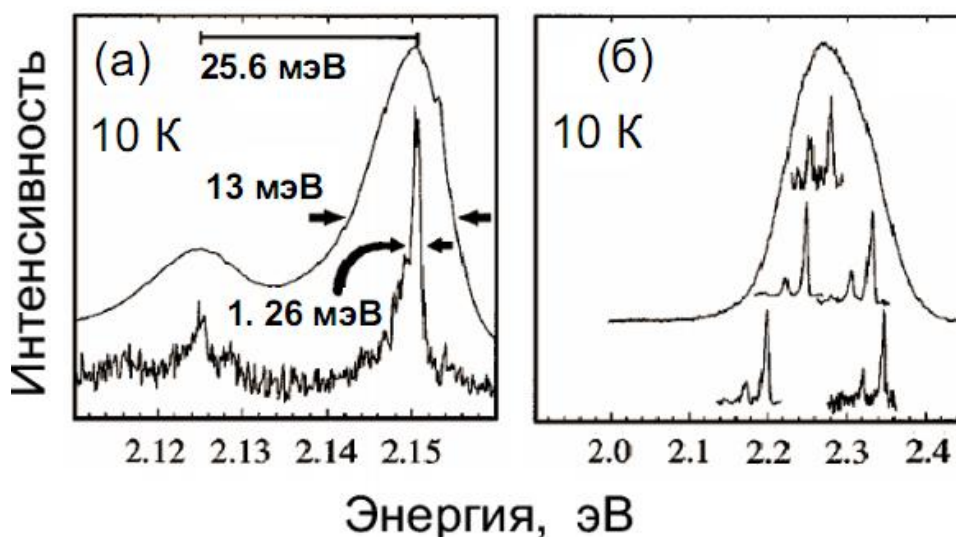


Рисунок 8- а – сопоставление спектров резонансной фотолюминесценции обычного образца, содержащего большое число квантовых точек CdSe, и одной квантовой точки и этого ансамбля (диаметр точек около 4.5 нм). Легко различима структура, соответствующая LO фону CdSe. Указаны HWHM линий резонансной фотолюминесценции. б– иллюстрация формирования спектра фотолюминесценции ансамбля квантовых точек. Спектр ансамбля квантовых точек (средний диаметр – 3.9 нм) и набор спектров одиночных квантовых точек из этого ансамбля. Спектры получены при температуре 10 К .

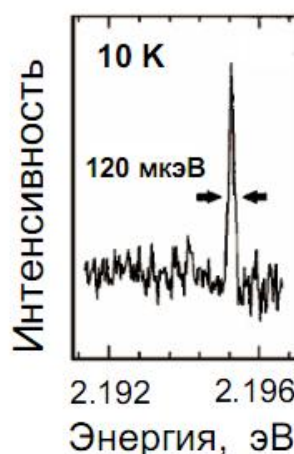


Рисунок 9 - Спектр люминесценции одиночной квантовой точки CdSe с минимальной из измеренных шириной линии резонансной фотолюминесценции, полученный при малой мощности возбуждающего излучения. В этом эксперименте ширина линии ограничена спектральным разрешением, поэтому реальная ширина меньше 120 мкэВ [8].

Особенно важна информация об этих процессах для квантовых точек, фабрикуемых в полупроводниковых гетероструктурах, совместимых с имеющимися эпитаксиальными технологиями изготовления полупроводниковых устройств нанoeлектроники. В частности, одним из рассматриваемых перспективных областей применения квантовых точек является их использование в качестве элементов квантовых компьютеров и криптографов. Основными элементами таких устройств являются двухуровневые квантовые биты (quantum bits, Q-bits), которые хранят квантовую информацию в форме линейной суперпозиции двух состояний. Атомоподобные электронные состояния квантовых точек рассматриваются как перспективные для таких элементов. Основным параметром Q-bits является время сохранения когерентности состояний, поскольку оно определяет времена хранения информации и скорость выполнения операций. Поэтому информация о физических процессах (важнейшим из которых является электрон-фононное взаимодействие), приводящих к сбою когерентности электронных возбуждений

в квантовых точках, весьма важна. Поскольку те же процессы определяют однородную спектральную ширину линии соответствующего оптического перехода, то эта информация может быть получена из анализа температурной зависимости ширины линии фотолюминесценции одиночной квантовой точки [9].

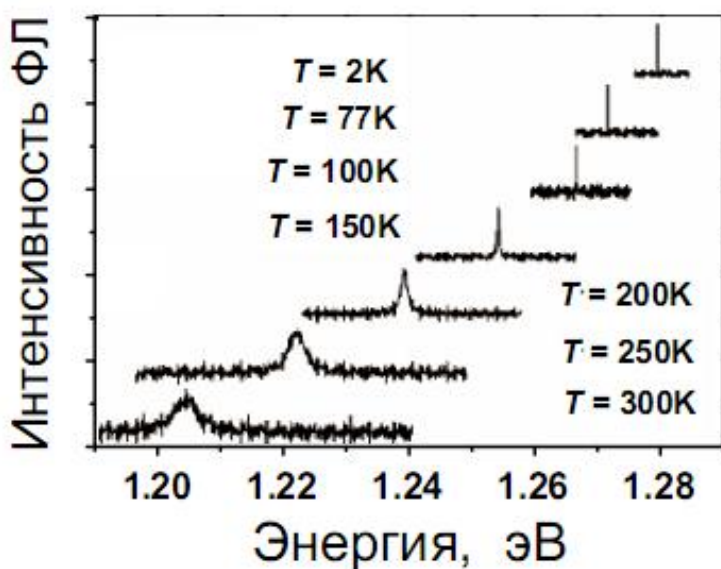
В первых работах сообщалось, что низкотемпературные значения времен дефазировки $T_2 = \gamma_2^{-1}$ фундаментального перехода, полученные из экспериментов по фотолюминесценции одиночной квантовой точки, не превышают 50 пс. Этот результат сильно ограничивал использование квантовых точек для хранения квантовой информации. Поскольку скорость полной дефазировки $\gamma_2 = \frac{\gamma_1}{2} + \gamma_{pd}$ определяется скоростью релаксации населенности γ_1 и скоростью чистой дефазировки оптического перехода γ_{pd} , именно большой вклад чистой дефазировки в γ_2 может отвечать за достаточно короткие времена T_2 в исследуемых системах. Основной физической причиной этого является связь электронных возбуждений квантовой точки с ее собственными фононами и фононами окружения. Интерес к этой проблеме возрос снова после того, как две исследовательские группы сообщили о наблюдении в экспериментах по четырехволновому смешению времени низкотемпературной дефазировки T_2 в несколько сотен пикосекунд. В работах различия результатов измерения скоростей дефазировки методами четырехволнового смешения и спектроскопии фотолюминесценции одиночной квантовой точки объяснялись в основном эффектом спектральной диффузии. Однако это объяснение было опровергнуто работой, в которой $T_2 = 730$ пс было получено в фотолюминесцентных экспериментах с одиночной квантовой точкой. Использование спектральной аппаратуры с высоким разрешением, охлаждаемого жидким азотом ПЗС-приемника и техники литографического изготовления меза-структур для изоляции одиночной квантовой точки позволило авторам этой работы провести прямые измерения однородной ширины линии излучения, соответствующей распаду основного состояния

In_{0.6}

a_{0.4}

точках G As, выращенных на подложке GaAs в диапазоне температур от 2 до 300 К. Спектральная ширина аппаратной функции используемого спектрометра составляла 2 мкэВ, поэтому использование процедуры деконволюции позволяло уверенно определять форму линий фотолюминесценции с шириной более 0.5 мкэВ. На рисунке приведен представительный набор спектров фотолюминесценции одной из исследуемых квантовых точек для ряда температур [10].

В этой работе были получены важные сведения об ограничениях использования меза-структур для селекции одиночных квантовых точек, которые, по-видимому, не позволяли ранее получать столь узкие линии резонансной люминесценции, присущие одиночным квантовым точкам в гетероструктурах.



In_{0.6} a_{0.4}

Рисунок 10 - Спектры фотолюминесценции одной квантовой точки G As в диапазоне температур от 2 до 300 К

Заключение

Проведенный анализ спектроскопии одно- и двухфотонного поглощения квантовыми точками показал, что эти оптические методы дают лишь качественную информацию об электронной структуре нанокристаллов. Это связано с достаточно большим неоднородным уширением оптических спектров квантовых точек. Для детального исследования уровней размерного квантования необходимо использовать другие методы, позволяющие в значительной степени подавить эффект неоднородного уширения. К ним относятся – спектроскопия сужения линий флуоресценции, спектроскопия выжигания долгоживущих провалов в контуре поглощения и фотолюминесценция.

Спектроскопия возбуждения фотолюминесценции является мощным методом исследования электронной структуры ансамблей квантовых точек с

большим неоднородным уширением оптических переходов. Он позволяет изучать также фононные и электрон-фононные состояния.

Эксперименты по выжиганию провалов в ансамблях квантовых точек можно использовать для изучения влияния матрицы на электронную динамику квантовых точек.

Список использованных источников

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика т.3 Квантовая механика- М.:Наука,1989-768с.
2. Баранов А. В. , Бобович Я. С., Петров В. И.. Спектр возбуждения резонансного комбинационного рассеяния микрочастицами. Оптика и спектроскопия –СПб.:Наука,1988.-1066с.
3. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск : «Наука и техника», 1975. - 464с.
4. Екимов А.И., Онущенко А.А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников. - Письма в ЖЭТФ ,1981- 363с.
5. Нурмухаметов Р.Н.. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. –М.: «Химия», 1971.-216с.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.- М.: Наука,1978.-789с.

7. Буравлёв А.Д., Неведомский В.Н., Убийвовк Е.В. Квантовые точки (In,Mn)As: синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии и оптические свойства. ФТП.-СПб.:Наука.Т.47,2013
8. Федоров А.В., Кручинин С.Ю.. Акустические фононы в системе «квантовые точки – матрица»: спектроскопия выжигания провалов. Оптика и спектроскопия. –СПб.: Наука, Т. 97.- 2004. 394с.
9. Левшин Л. В., Салецкий А. М.. Оптические методы исследования молекулярных систем. Часть 1. Молекулярная спектроскопия.- М.: МГУ, 1984. - 320с.
10. Федоров А.В., Баранов А.В., Itoh A., Masumoto Y. Перенормировка энергетического спектра квантовых точек в условиях колебательного резонанса. ФТП. СПб.: Наука. Т. 35. 2001.-1452с.