

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: «Двухфотонно возбуждаемая люминесценция квантовых точек»

Выполнил: ст. гр. 14ПФ1

Семенова Ю.А.

Проверил: д.ф.-м.н., профессор

Кревчик В.Д.

Принято к защите _____

Дата, подпись преподавателя

Оценка _____

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

Семенова Юлия Алексеевна

по дисциплине «Физика полупроводников»

Группа 14ПФ1

1.Тема работы: на тему: Двухфотонно возбуждаемая люминесценция
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:

- Квантовые точки
- Возникновение люминесценции
- Анализ люминесценции квантовых точек

Подпись студента



Подпись преподавателя



Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Квантовые точки	5
2 Люминесценция.....	6
3 Возникновение люминесценции.....	9
4 Анализ люминесценции квантовых точек.....	20
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	30
Список использованных источников	31

ВВЕДЕНИЕ

Быстрые темпы развития исследований и разработок в области наномира и связанный с этим всё возрастающий поток новых научных и технологических знаний требуют корректировки и уточнения соответствующего понятийного аппарата, который на сегодняшний день находится в стадии становления. Следует, заметить, что довольно часто термины наномира даются разными авторами в различных трактовках и вызывают неоднозначное восприятие, что объясняется наличием двух подходов к их рассмотрению. Согласно первому подходу объекты наномира рассматриваются с учётом только лишь их наноразмерных параметров, для которых устанавливаются условные границы возможных изменений. Согласно второму подходу объекты наномира характеризуются особыми свойствами, которые проявляются в силу присущих им наноразмеров [1].

Приставка «нано» в терминах наномира означает изменение масштаба в (миллиард) раз: 1 нм (1 нанометр) = м, что составляет одну миллионную миллиметра.

Принято считать, что к объектам наномира относятся такие объекты, характерные размеры которых лежат в пределах от 1 до 100 нм.

Физика квантовых низкоразмерных структур и связанная с ней электронная техника переживают в настоящее время период интенсивного развития. Квантово-размерные гетероструктуры (КРС) стали за последние годы одним из основных объектов исследований и разработок в физике, технике и технологии полупроводников. Так называют структуры, активные области которых, т. е. области, в которых разыгрываются основные электронные процессы, имеют характерные размеры порядка де-бройлевской длины волны электронов, что приводит к квантованию их энергии. Эти структуры классифицируют по размерности электронного газа в активных областях на гетероструктуры с двумерным (2D) газом или гетероструктуры с

кантовыми ямами, одномерным (1D) газом или гетероструктуры с кантовыми нитями и нульмерным (0D) газом или гетероструктуры с кантовыми точками. Второе название подчёркивает основную особенность таких структур, с которой связаны их основные свойства и технические применения, - это наличие квантования электронного газа, обусловленного пространственным ограничением движения электронов в одном, двух или всех трёх направлениях.

1 Квантовые точки

Важнейшим объектом физики низкоразмерных полупроводниковых гетероструктур являются так называемые квазиуменьные системы или квантовые точки. Дать точное определение квантовых точек достаточно трудно. Это связано с тем, что в физической литературе квантовыми точками называют широкий класс квазиуменьных систем, в которых проявляется эффект размерного квантования энергетических спектров электронов, дырок и экситонов. К этому классу, прежде всего, относят полупроводниковые кристаллы, у которых все три пространственных размера порядка борковского радиуса экситона в объёмном материале. Данное определение предполагает, что квантовая точка находится в вакууме, газовой или жидкой среде, либо ограничена каким-либо твердотельным материалом, отличающимся от материала, из которого она изготовлена. [4] В этом случае трёхмерное пространственное ограничение элементарных возбуждений в квантовых точках обусловлено наличием границ раздела между различными материалами и средами, т. е. существованием гетерограниц. Такие квантовые точки часто называют микро- или нанокристаллами. Однако это простое определение не является полным, поскольку есть квантовые точки, для которых гетерограницы в одном либо двух измерениях отсутствуют. Несмотря на это, движение электронов, дырок или экситонов в таких квантовых точках пространственно ограничено из-за наличия потенциальных ям, возникающих, например, благодаря механическим напряжениям или флуктуациям толщины полупроводниковых слоёв. В этом смысле можно сказать, что квантовая точка - это любая трёхмерная потенциальная яма, заполненная полупроводниковым материалом, с характерными размерами порядка, в которой движение электронов, дырок и экситонов пространственно ограничено в трёх измерениях. [1]

2 Люминесценция

Люминесценция — излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела при данной температуре и имеющее длительность, значительно превышающую период световых волн. Первая часть этого определения предложена Э. Видоманом и отделяет люминесценцию от равновесного теплового излучения. Вторая часть — признак длительности — введена С. И. Вавиловым для того, чтобы отделить люминесценцию от других явлений вторичного свечения — отражения и рассеяния света, а также от вынужденного испускания, тормозного излучения заряженных частиц. [2]

Люминесценция возникает при преобразовании в свет энергии, поглощённой атомами, молекулами или ионами некоторых веществ. Далеко не все вещества способны давать люминесценцию. Частицы люминесцентного вещества, поглотив энергию, приходят в особое возбужденное состояние, которое длится некоторое, обычно очень незначительное, время, возвращаясь в исходное, нормальное состояние, возбуждённые частицы отдают избыток энергии в виде света — люминесценции.[10] Необходимую для возбуждения свечения энергию можно сообщить частицам люминесцентного вещества разными путями: можно направить на него поток световых лучей, можно достигнуть возбуждения частиц ударами электронов и т. Д.

Условия, в которых возбуждаются и светят частицы люминесцентного вещества, совершенно отличны от условий, в которых находятся частицы раскалённого тела. В то время как при нагревании тела увеличивается энергия всех его частиц, при возбуждении люминесценции энергию получают лишь отдельные частицы, остающиеся в окружении огромного числа невозбуждённых частиц.[2]

Наиболее простым способом возбуждения люминесценции является освещение люминесцентного вещества ультрафиолетовыми лучами или коротковолновыми лучами видимого света; при этом в каждый данный момент свет поглощают лишь некоторые частицы люминесцентного вещества, которое и приходят в возбуждённое состояние. Кроме того, как указал академик С.И.Вавилов, важным признаком люминесценции является её заметная длительность по сравнению со световыми колебаниями, имеющими период 10⁻¹⁰ сек.[6] Свечение люминесценции продолжается, по крайней мере, десятиллиардную долю секунды после прекращения возбуждения, т.е. энергия, поглощённая частицами вещества, не излучается мгновенно. Этим люминесценция отличается от других видов свечения, например от излучения поверхностей, отражающих и рассеивающих свет какого-нибудь постороннего источника.

Природное применение холодного свечения — люминесценции, наблюдались, конечно, и первобытным человеком, но сознательное описание этих явлений и выяснение их способностей началось лишь около 400 лет назад.

Люминесценция обратила на себя внимания крупнейших естествоиспытателей XVII века: Р.Бойля, Г.Галилея и И.Ньютона; однако более 300 лет она считалась одним из наиболее «таинственных» и не объяснимых явлений природы. Это понятно, так как повсеместно применявшиеся раскалённые источники света прочно утвердили в человеческом сознании представление о неразрывной связи возникновения света с сильным нагреванием тел.[3]

Систематические количественные исследования холодного свечения были начаты 100 лет назад трудами английского физика Э.Беккереля.

Следует отметить, что два величайших открытия конца XIX века: лучей Рентгена и радиоактивности неразрывно связаны с исследованием люминесценции.[7]

Рентгеновские экраны для рентгенографии были одним из первых важнейших применений люминесценции для технических целей. Вскоре люминесцентные вещества стали использоваться для нанесения на экраны осциллографов. Почти одновременно, в 90-х годах прошлого столетия, свечение газов в разрядных трубках было использовано для целей декоративного освещения. С этого времени применение люминесценции в технике непрерывно возрастало, а вместе с тем быстро нарастал и темп научного исследования этих явлений.[4]

3 Возникновение люминесценции

Возникновение люминесценции у антрахинондиазолов, по-видимому, обусловлено двумя структурными факторами. С одной стороны, благодаря образованию конденсированной системы, включающей азольный цикл и соседнее с ним ароматическое ядро, удлиняется π -система, связанная с карбонильной группой. С другой стороны, с карбонильной группой взаимодействует по цепи сопряженных связей электронодонорный заместитель. Однако для появления у антрахинондиазолов интенсивной люминесценции недостаточно введения незамещенной аминогруппы. Для этого необходимы более сильные электронодонорные заместители – алкиламино -, циклоалкиламино – или диалкиламино-группы.[5]

Возникновению люминесценции вещества благоприятствует защищенность электронных оболочек атома, способного люминесцировать (это позволяет накопить в атоме энергию, необходимую для люминесценции), и наличие, например, в молекуле органического вещества определенных структурных группировок атомов и определенных валентных связей.

Для возникновения люминесценции к полупроводнику подключают внешний источник энергии с целью его перехода в возбужденное состояние. Возбужденному состоянию полупроводника соответствует образование неравновесных концентраций свободных частиц: электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.[5]

Для возникновения люминесценции необходимо перевести частицы исследуемого вещества из нормального в возбужденное состояние и

обеспечить его сохранение в течение времени, необходимого для осуществления электронного перехода при возвращении центров свечения в невозбужденное состояние.

Эффект возникновения люминесценции при понижении температуры наблюдается, в частности, у нелюминесцирующих при комнатной температуре три-фенилметановых красителей.

Одинакова и причина возникновения люминесценции – бомбардировка потоками электронов. Возвращаясь на свою орбиту, электрон выделяет излишек энергии в виде излучения фотона, или светового кванта – мельчайшей частицы света.

Одинакова и причина возникновения люминесценции – бомбардировка потоком электронов. Электроны, с силой ударяясь о молекулы люминесцирующего вещества, приводят их в возбужденное состояние, которое выражается в том, что один из электронов атома перескакивает со своей орбиты (оболочки) на другую, характеризующуюся большим энергетическим уровнем. Возвращаясь на свою орбиту, электрон выделяет излишек энергии в виде излучения фотона или светового кванта – мельчайшей частицы света.[6]

Кривые оптической плотности. Поглощение света необходимо для возникновения люминесценции; свет только тех длин волн, которые поглощаются веществом, может вызвать его люминесценцию. Поэтому знание спектра поглощения люминесцирующего вещества облегчает подбор наиболее подходящего источника возбуждения и светофильтра.

Описанная для пентана последовательность температур возникновения люминесценции, увеличения ее интенсивности, появления холодных пламен, их исчезновения и, наконец, наступления воспламенения сохраняется и для других исследованных углеводородных топлив. Абсолютные значения этих

температур в случае богатых (углеводородом) смесей слабо зависят от отношения топлива к воздуху.[9]

Схема возникновения люминесценции. В первом случае в процессе возникновения люминесценции принимает участие только одна частица (центр свечения), которая является как поглотителем энергии, так и излучателем световых волн. В рекомбинационных процессах свечения поглощение энергии, как правило, осуществляется не теми частицами, которые излучают световые волны.

Но существуют факторы, препятствующие возникновению люминесценции. Одним из них может быть не жесткость структуры молекулы, при которой энергия, запасенная веществом при возбуждении светом в области полосы частот поглощения, может быть затем растрочена в процессе пространственной перестройки отдельных ее частей, требующей значительного количества энергии.[6]

Указанный сопряженный характер связи существен для возникновения люминесценции.

Существует несколько теорий, объясняющих причины возникновения люминесценции. Ярмен приводит четыре из них.

Рассмотренные здесь положения, определяющие возможность возникновения люминесценции или, как более правильно ставился вопрос в начале раздела, напротив, невозможность люминесценции, конечно, не могут претендовать на полноту. Однако используя рассмотренные в этом и предыдущих разделах закономерности, химик-аналитик в состоянии хотя бы в самом первом приближении оценить люминесцентные возможности того или иного вещества, оценить ряд факторов, способствующих или, наоборот, мешающих возникновению люминесценции.[5]

Оказалось, что даже следы хлора способствуют возникновению люминесценции. Так, Стрендж, прокаливавший ZnS в эвакуированных кварцевых ампулах при 1000°C в течение нескольких часов, наблюдал, что при наличии $0,001\%$ CuS и эквивалентного количества NH_4Cl появляется характерная для ZnSCu зеленая люминесценция, в то время как при наличии одного лишь CuS (выше 200°C он превращается в Cu_2S) без NH_4Cl люминесценция слаба или отсутствует вовсе.

Характерным явлением при низкотемпературном окислении углеводородов следует считать возникновение бледно-голубой люминесценции, или холодного пламени, сопровождающего быстрое окисление.

Результаты всех исследований показывают, что необходимое условие для возникновения люминесценции – присутствие урана в шестивалентном состоянии. Предполагают, что ион U_6 изоморфно замещает ион натрия в кристаллической решетке фтористого натрия. Такая замена вполне допустима, так как ионные радиусы фтора и кислорода близки.

По нашим данным, возможно открытие иона бериллия по возникновению желто-зеленой люминесценции его оксихинолината в щелочной среде.[3]

Наличие резонатора и усиление в активной среде приводят к возникновению усиленной люминесценции с индикатрисой, вытянутой вдоль оси резонатора, и высокой плотностью потока. После преодоления порога само генерируемое излучение еще больше просветляет пассивную область.

Для определения катионов наиболее чувствительными являются люминесцентные реакции, сопровождающиеся возникновением люминесценции у не люминесцирующего реагента в результате образования внутрикомплексного соединения с катионами.

Действие добавок тетраэтилсвинца на пределы воспламенения 3,7 % пентано-воздушной смеси. Согласно Преттру, прибавление ТЭС приводит к исчезновению холодных пламен, а возникновение люминесценции, наблюдающейся при медленном окислении углеводородов, сдвигается к более высоким температурам.

Введенные в решетку люминофора чужеродные атомы, получившие название активаторов, обуславливают как возникновение люминесценции, так и спектральный состав излучения.[6]

Известно два механизма возникновения свечения:

1) свечение отдельных центров, когда процесс возникновения люминесценции протекает лишь в одной частице (центр свечения), являющейся как поглотителем энергии, так и излучателем световых квантов;

2) рекомбинационные процессы свечения, при которых, как правило, поглощение энергии осуществляется не теми частицами, которые излучают световые кванты.[8]

Влияние кристаллической структуры на спектральный состав излучения особенно сильно в кристаллолюминофорах, где кристаллическое состояние является *conditio sine qua non* для возникновения люминесценции. В не требующих активации соединениях, каждая молекула которых обладает люминесцентной способностью, влияние агрегатного состояния по сравнению с природой излучающего атома имеет только второстепенный характер. Оно сводится по существу к расщеплению и сдвигу энергетических уровней излучающего атома или радикала.

Схема кинетики свечения. Классификация явлений люминесценции, предложенная С. И. Вавиловым и уточненная В. Л. Левшиным, различает:

1) свечение дискретных центров, при котором в процессе возникновения люминесценции принимает участие лишь одна частица –

центр свечения, которая является как поглотителем энергии возбуждения, так и излучателем световых квантов;

2) рекомбинационные процессы свечения, при которых, как правило, поглощение возбуждающей энергии осуществляется не теми частицами, которые излучают световые кванты. К свечению дискретных центров относится свечение большинства органических веществ, находящихся в растворах, о том числе и внутрикомплексных соединений органических люминесцентных реактивов с катионами, а также свечение кристаллов с решетками молекулярного типа. Такое свечение не связано непосредственно с кристаллическим состоянием вещества, поэтому слабо связанные элементы решетки такого кристалла, отделяясь друг от друга при растворении, обязательно сохраняют свою способность флуоресцировать в растворе или при комнатной температуре или в замороженном состоянии. Способность светиться как в кристаллическом, так и в растворенном состояниях является признаком наличия дискретных центров.[7]

Отличие исследования спектров возбуждения от исследования спектров отражения, помимо различия в технике эксперимента, состоит в том, что в случае спектров возбуждения определяются границы активного поглощения, тогда как при исследовании спектров отражения находится граница суммарного поглощения, складывающегося из поглощения, выпивающего свечение, и поглощения, не приводящего к возникновению люминесценции.[2]

Принципиально иной метод обнаружения р.з.э. описан в работе: в нижнюю часть бесцветного водородного пламени вносят окись кальция; если она содержит редкоземельный элемент, то разгорается люминесценция и по ней выявляется присутствие того или иного р.з.э. Автор указывает, что метод настолько чувствителен, что позволяет обнаруживать 0,001 у иттрия. Возникновение люминесценции автор объясняет возбуждением медленными электронами, присутствующими в водородном пламени.[1]

Реакция выполняется либо в пробирке, либо капельным методом на бумаге. Возникновение люминесценции сильно зависит от pH раствора.

После остывания его рассматривают в ультрафиолетовом свете. Возникновение люминесценции указывает на присутствие сурьмы.

Звуковая хемилюминесценция наблюдается далеко не во всех жидкостях; например, она не наблюдалась в четыреххлористом углероде, эфирах, ацетоне, бензине, метиловом спирте. Для возникновения люминесценции присутствие в жидкости растворенного кислорода не является необходимым.[5]

Автор объясняет возникновение люминесценции возбуждением медленными электронами, присутствующими в водородном пламени. В качестве основы кристаллофосфора применена окись кальция.

В некоторых детекторах важную роль играют процессы возбуждения и диссоциации молекул в сочетании с ионизацией. Эти явления определяют возникновение люминесценции в сцинтилляционных счетчиках и образование скрытого изображения в фотографических эмульсиях.[8]

Салицилаль-о-аминофенол был предложен Хольцбехером для открытия и определения алюминия. Метод основан на возникновении люминесценции под ультрафиолетовыми лучами при прибавлении раствора салицилаль-о-аминофенола к водному раствору соли алюминия. После дополнительного исследования этого метода во ВНИИ химических реактивов были найдены оптимальные условия определения и достигнута чувствительность реакции, в 20 раз большая указанной Хольцбехером.

Салицилаль-о-аминофенол был предложен Хольцбехером для открытия и определения алюминия. Метод основан на возникновении люминесценции под ультрафиолетовыми лучами при прибавлении раствора салицилаль-о-аминофенола к водному раствору соли алюминия. После дополнительного

исследования этого метода во ВНИИ химических реактивов были найдены оптимальные условия определения и достигнута чувствительность реакции, в 20 раз большая указанной Хольцбехером.

Энергия, необходимая для возникновения люминесценции, может быть введена в люминофор разными способами, что в некоторой степени отражается на кинетике и свойствах возникающего свечения. Поэтому, помимо приведенных выше классификаций люминесценции, не лишена основания также и классификация свечений по методам возбуждения.

Спектры возбуждения фототока кристаллов CdS. Поскольку у фосфоров типа ZnS возникновение люминесценции сопровождается фотопроводимостью, то естественно стремление к параллельному исследованию этих двух явлений.[3] Следует подчеркнуть необходимость сопоставления соответствующих количественных характеристик, так как одновременное возбуждение люминесценции и фотопроводимости еще не доказывает их общего происхождения.

Наиболее чувствительная реакция с бензоином – по возникновению зелено-белой люминесценции проводится в слабощелочной спиртовой среде.

Фотография поверхности Луны с экрана ВПУ. Уже давно было замечено, что при полнолунии или вблизи его контраст деталей лунной поверхности невелик. Было высказано предположение, что причиной этого является возникновение люминесценции поверхности Луны под воздействием излучения Солнца, которая сглаживает контрасты и уменьшает распознаваемость деталей. Если считать при этом, что спектральная область люминесцентного свечения простирается только до инфракрасной границы, то при наблюдении поверхности Луны в спектре, скажем, 1 5 – 2 0 мк можно будет увидеть более контрастное изображение.[8]

Процессы переноса энергии могут происходить как в жидких растворах, так и в жесткой среде. Они могут быть обнаружены по тушению люминесценции донора или по возникновению люминесценции акцептора.

Обнаружить эти процессы значительно труднее, чем те, в результате которых появляются химические изменения, и поэтому ранее их значение недооценивалось. Обычно для того, чтобы наличие возбужденных состояний стимулировало реакции обмена веществ, энергия возбуждения должна использоваться до возникновения люминесценции. Следовательно, в этом случае возбужденное состояние внешне никак себя не проявляет. Ниже мы постараемся показать важную роль возбужденных состояний в процессах, в которых в явной форме не участвует поглощение или испускание излучения.

В табл. 3 представлены максимумы и относительные интенсивности люминесценции замороженных растворов исследованных соединений. В то время как соединение I, не содержащее заместителей, не люминесцирует, введение донорных заместителей в кольцо б вызывает возникновение люминесценции. Так, метокси-производное (III) имеет максимум люминесценции 534 нм, однако интенсивность его невелика.

Высокая люминесценция способность соединений ароматического ряда и сложных молекул, включающих в свой состав замкнутые шестичленные бензольные и пятичленные пирольные кольца, привела сначала к представлению, что замкнутая структура скелета является необходимым условием возникновения люминесценции.[2] Это подтверждалось также и тем, что молекулы алифатического ряда обычно не флуоресцируют. Однако указанное представление оказалось неверным, так как было обнаружено, что и соединения, обладающие длинной молекулой в виде цепочки, например соединения типа полиенов, могут обладать сильной люминесценцией.

Рассмотренные здесь положения, определяющие возможность возникновения люминесценции или, как более правильно ставился вопрос в

начале раздела, напротив, невозможность люминесценции, конечно, не могут претендовать на полноту. Однако используя рассмотренные в этом и предыдущих разделах закономерности, химик-аналитик в состоянии хотя бы в самом первом приближении оценить люминесцентные возможности того или иного вещества, оценить ряд факторов, способствующих или, наоборот, мешающих возникновению люминесценции. [9]

Возникновение люминесценции и холодных пламен в смесях пары топлива – воздух было впервые обнаружено Перкижым у углеводородов, эфиров и жирных кислот в интервале 200 – 250 С. Преттр подробно изучал свечение, связанное с медленным окислением парафинов, олефинов, нафтен, спиртов, альдегидов, эфиров, и области их воспламенения. [6]

Некоторые органические вещества не люминесцируют в растворах при комнатной температуре, но люминесцируют при их замораживании. Устранение внутренних безызлучательных переходов в данном случае зависит в основном от исключения возможности вращения отдельных частей молекулы в результате замораживания растворителя. Эффект возникновения люминесценции при понижении температуры наблюдается у не люминесцирующих при комнатной температуре трифенилметановых красителей.

Расчеты показали, что равновесное давление паров серы при прокаливании сульфида цинка в HCl, в H₂S и в их смеси значительно (примерно на 2 порядка) выше, чем при прокаливании его в нейтральной среде. Это означает, в частности, что предположение об образовании в среде HCl или H₂S повышенной концентрации серных вакансий, которое было положено в основу некоторых моделей центров свечения в ZnS-фосфорах (см. гл. Ясно, что не этим обусловлено особенно благоприятное действие хлористого водорода на возникновение голубой люминесценции ZnS-Cl и сероводорода – на возникновение красной люминесценции ZnS-Cu – фосфоров.[9]

4 Анализ люминесценции квантовых точек

Рассмотрим двухфотонно возбуждаемую люминесценцию квантовых точек на примере задачи о перенормировке их энергетических спектров. Эффекты перенормировки энергетического спектра электронных и фононных возбуждений из-за электрон-фононного взаимодействия хорошо известны для объемных полупроводников. Соответствующие теоретические модели, использующие «гибридные электрон-фононные», или «поляроноподобные» состояния как собственные функции системы, также широко известны и предсказывают резкую модификацию спектров в условиях колебательного резонанса, т.е. когда энергия оптического фонона совпадает с энергетическим зазором между электронными состояниями. Дискретный энергетический спектр полупроводниковых квантовых точек делает их уникальным объектом для исследования колебательного резонанса, особенно в системе с широким распределением квантовых точек по размерам. В этом случае из-за размерной зависимости энергии электронных состояний всегда найдется пара уровней, для которой реализуется колебательный резонанс. Меняя энергию фотонов, можно последовательно возбуждать квантовые точки, для которых энергетический зазор между этой парой уровней непрерывно меняется в области колебательного резонанса.[3] Модификация спектров может быть экспериментально обнаружена при резонансном оптическом возбуждении перенормированных состояний, т.е. в условиях двойного резонанса. В этом случае одно и то же возбужденное состояние квантовой точки связано электрон-фотонным взаимодействием с основным и электрон-фононным взаимодействием с другим возбужденным состоянием. Для наблюдения колебательного резонанса особый интерес

представляет резонансная флюоресценция и люминесценция, для которых спектральное положение полос определяется электронным спектром квантовых точек. Для уверенной регистрации полос вторичного свечения оптические переходы в поглощающие и излучающие состояния должны быть разрешены в дипольном приближении, а однородная ширина резонансных уровней не должна быть слишком велика. Последнее подразумевает проведение низкотемпературных экспериментов, когда существенно модифицируется лишь энергетически более высокое состояние пары электронных уровней, резонансно связанных электрон-фононным взаимодействием.[4] Именно это состояние и должно возбуждаться в результате межзонного оптического перехода. Из-за быстрой внутризонной релаксации основная доля вторичного свечения обусловлена межзонными переходами из нижайшего возбужденного состояния квантовой точки. Таким образом, следует ожидать, что колебательный резонанс будет наиболее отчетливо проявляться в спектрах люминесценции, формируемых двумя нижайшими уровнями размерного квантования, для которых однородная ширина оптических переходов минимальна. Поскольку эти состояния обладают противоположной «четностью», то для наблюдения эффекта необходимо использовать двухфотонное возбуждение, так как в этом случае все оптические переходы являются дипольно-разрешенными. Одна из первых попыток наблюдения модификации энергетического спектра экситонов и фононов в условиях колебательного резонанса была предпринята при исследовании однофотонно возбуждаемой люминесценции сферических квантовых точек на основе CuCl, выращенных в стеклянной матрице. Однако из-за низкого спектрального разрешения экспериментальные данные не позволили получить достоверных оценок. Для описания колебательного резонанса воспользуемся гамильтонианом электрон-фононной системы в представлении вторичного квантования.

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e,ph}, (1)$$

где

$$H_e = \sum_n E_n a_n^\dagger a_n, H_{ph} = \sum_p \hbar \Omega_p \left(b_p^\dagger b_p + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

– гамильтонианы невзаимодействующих электронов (экситонов) и фононов, а

$$H_{e,ph} = \sum_{n_1, n_2, p} \left[V_{n_1 n_2}^{(p)} b_p + V_{n_1 n_2}^{(p)\dagger} b_p^\dagger \right] a_{n_1}^\dagger a_{n_2}, \quad (3)$$

оператор взаимодействия между ними. В уравнениях (2) и (3) $a_n^\dagger$ и a_n – операторы рождения и уничтожения электрона (экситона) в состоянии с энергией E_n ; $b_p^\dagger$ и b_p – соответствующие операторы для фононов с энергией $\hbar \Omega_p$, принадлежащих p -й моде. В условиях колебательного резонанса (например, $E_{n_2} - E_{n_1} \approx \hbar \Omega_p$) происходит перемешивание электронных (экситонных) и фононных состояний и соответствующие волновые функции не могут быть представлены в виде простого произведения электронной и колебательной частей. В этом случае возникают поляроноподобные состояния квантовых точек, являющиеся собственными для полного гамильтониана (1) системы «электроны+фононы». Диагонализация гамильтониана (1) не может быть выполнена точно в общем случае, поэтому мы будем использовать предположения, упрощающие эту задачу и имеющие ясный физический смысл. Прежде всего, ограничимся ЛО фононами, связанными с электронной подсистемой полярным взаимодействием, так как именно оно наиболее эффективно в полупроводниковых материалах (A_1B_7, A_2B_6, A_3B_5), из которых изготовлены квантовые точки, широко исследуемые в настоящее время. Далее будем использовать приближение нулевой температуры и предположим, что взаимодействие

удовлетворяет соотношению $\frac{V_{n_1 n_2}^{(p)}}{\hbar \Omega_p} < 1$, т.е. не слишком велико. Это позволяет

в расчетах ограничиться бесфононным и однофононным базисом невозмущенного гамильтониана $H_e + H_{ph}$:

$$|n; 0\rangle = |E_n\rangle|0\rangle_{ph}, |n; p\rangle = |E_n\rangle|\hbar\Omega_p\rangle_{ph}, \quad (4)$$

где

$$|E_n\rangle = a_n^+|0\rangle_e, |\hbar\Omega_p\rangle = b_p^+|0\rangle_{ph}, \quad (5)$$

и - вакуумные состояния колебательной и электронной подсистем.

Если разность энергий электронных (экситонных) уровней $E_2 - E_1$ близка к энергии предельного оптического фонона Ω_{LO} , то в разложении волновых функций полного гамильтониана можно ограничиться нулевым приближением для всех состояний, кроме тех, энергия которых не E_2

слишком сильно отличается от . Волновые функции последних представляют собой линейные комбинации почти вырожденных состояний:

$$|E_k\rangle = c_1^{(k)}|2; 0\rangle + c_2^{(k)}|1; 1\rangle + \dots + c_{p+1}^{(k)}|1; p\rangle, k=1, 2, \dots, p+1. \quad (5)$$

Используя базис (5), легко получить систему линейных однородных уравнений относительно коэффициентов c_l^m , т.е. стандартную задачу на собственные значения, которая имеет аналитическое решение только для $k \leq 4$. [10] Однако, как будет показано в дальнейшем на конкретных примерах, особый интерес представляет случай взаимодействия с одной колебательной модой ($k=2$), для которого

$$E_{1,2} = 1/2(E_2 + E_1 + \hbar\Omega_1 \pm \delta), |E_{1,2}\rangle = c_{1,2}|2; 0\rangle \pm c_{2,1}|1; 1\rangle, (6)$$

где

$$+ \delta)/\Delta, c_{1,2} = 2V_{1,2,1}^{(1)}/\Delta, (7)$$

$$\Delta = \sqrt{(E_2 - E_1 - \hbar\Omega_1 + \delta)^2 + 4|V_{2,1}^{(1)}|^2}, (8)$$

$$\delta = \sqrt{(E_2 - E_1 - \hbar\Omega_1)^2 + 4|V_{2,1}^{(1)}|^2}, (8')$$

Из (6) следует, что при точном резонансе $E_2 - E_1 = \Omega_1$ вырождение со-
 $|1; 1\rangle$

стояний $|2; 0\rangle$ и $|1; 1\rangle$ полностью снимается электрон-фононным взаимодействием, причем расщепление уровней энергии равно $2|V_{2,1}^{(1)}|$. Более низкое по энергии состояние E_1 , несмотря на резонансную связь с E_2 , остается неизменным. При описании полупроводникового материала воспользуемся для простоты одной зоной проводимости (с) и одной валентной зоной (v) и будем считать, что глубина потенциальной ямы для электронов и дырок бесконечна. Рассмотрим квантовые точки в форме прямоугольного параллелепипеда с длиной ребер L_i ($i=x, y, z$) в режиме слабого конфайнмента. В режиме слабого конфайнмента краевые оптические спектры квантовых точек определяются состояниями экситонов Ванье, для классификации которых необходимо использовать шесть квантовых чисел. Три квантовых числа (без штрихов) относятся к трансляционному движению экситона как целого и три (со штрихами) описывают относительное движение электрона и дырки в экситоне. С экспериментальной точки зрения, наибольший интерес представляет полярное взаимодействие экситонов, находящихся в основном состоянии относительного движения электрона и дырки $n'=1, l'=0, m'=0$. В дальнейшем мы ограничимся именно этим случаем и для простоты в

математических выражениях будем опускать индексы n' , l' , m' . Тогда в прямоугольных квантовых точках матричные элементы такого взаимодействия имеют следующий вид:

$$V_{n_2, n_1}^n = e f_n G_x G_y G_z B(k_n), \quad (9)$$

$$f_n = \left(\frac{16\pi\hbar\Omega_{LO}\varepsilon^*}{L_x L_y L_z k_n^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

$$G_l = \frac{4}{\pi}, \quad (11)$$

$$B(k_n) = \left(1 + \frac{\alpha_{k_n}^k}{4} \right)^{-2} - \left(1 + \frac{\alpha_{k_n}^c}{4} \right)^{-2} \quad (12)$$

Здесь $k_n = \pi \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \varepsilon^{*-1} = \varepsilon_n^{-1} - \varepsilon_0^{-1}, \quad \varepsilon_n \text{ и } \varepsilon_0 -$ высоко- и

низкочастотная диэлектрические проницаемости полупроводника, $\hbar\Omega_{LO}$ – энергия предельного LO фонона, квантовые числа с индексами 1 и 2 описывают экситонные состояния, а без индексов – фононную моду,

$\alpha_{k_n}^{k(c)} = (\rho_{n(c)} R_{ex} k_n)^2, \rho_n = \frac{m_n}{M}, \rho_c = \frac{m_c}{M}$. Наличие множителя $B(k_n)$ крайне существенно, так как он чувствителен к зонным параметрам полупроводника (эффективные массы электронов и дырок) и влияет на размерную зависимость взаимодействия. В частности, если эффективные массы совпадают, то эта часть взаимодействия равна нулю. В случае

$$k_n R_{ex} \ll 1, \quad B(k_n) = \frac{k_n^2 R_{ex}^2 (m_n - m_c)}{2M}.$$

Правила отбора, содержащиеся в приведенных выше матричных элементах, ограничивают число фононных мод, связывающих пару экситонных состояний. Однако оставшихся мод еще слишком много, чтобы можно было получить аналитическое решение задачи на собственные

значения для поляроноподобных состояний, возникающих в условиях колебательного резонанса. Для прямоугольных квантовых точек правила отбора определяются функциями $G_i(11)$ и сводятся к требованию, чтобы суммы квантовых чисел $n_{x1} + n_{y1} + n_{z1}$ ($i=x,y,z$) были нечетными числами. Расчеты матричных элементов электронфононного взаимодействия показывают, что в наиболее интересном, с экспериментальной точки зрения, случае колебательного резонанса между нижайшими экситонными состояниями одна фононная мода связана с ними на порядок сильнее, чем другие.[6] Физический смысл этого ограничения легко понять на примере прямоугольных квантовых точек, если обратить внимание на природу функций G_i . Они возникают благодаря интегрированию соответствующих пространственных частей волновых функций электронных состояний и фонона по длине ребра квантовой точки. Для достаточно больших длин такие интегралы аппроксимируют символами Кронекера или даже δ -функциями, которые являются математическим выражением закона сохранения волнового вектора. Таким образом, функции G_i являются дискретным аналогом символов Кронекера и обладают острым максимумом при некоторых значениях фононных квантовых чисел n_i . В частности, для пары нижайших электронных состояний $n_1=(1,1,1)$ и $n_2=(2,1,1)$ функции G_i максимальны для фононной моды $n=(2,1,1)$ и асимптотически спадают с ростом n_i как n_i^{-2} . Именно это обстоятельство и позволяет ограничиться одномодовой моделью электрон-фононного взаимодействия при описании колебательного резонанса.

Поскольку при увеличении размера квантовой точки экситон-фононное взаимодействие резко уменьшается, то для наблюдения колебательного резонанса в режиме слабого конфайнмента следует выбирать полупроводниковый материал, для которого R_{ex} не слишком велик. В этом смысле наиболее подходящими являются квантовые точки на основе CuCl ($\epsilon_0=5.95$, $\epsilon_\infty=4.84$, $\hbar\Omega_{LO}=25.6$ мэВ, $m_c=0.5m_0$, $m_{vs}=1.6m_0$ и $R_{ex}=0.7$ нм).

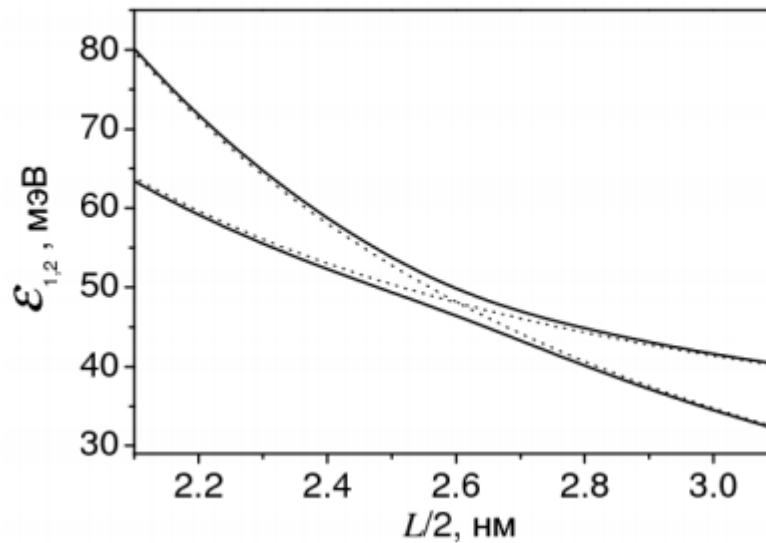


Рисунок 1 - Кубические квантовые точки на основе CuCl в режиме слабого конфайнмента. Зависимости энергии поляроноподобных состояний $E_{1,2}$ от размера квантовой точки для случая колебательного резонанса пары нижайших экситонных состояний с продольным оптическим фононом. Пунктирные линии показывают размерную зависимость состояний

$|1; 1\rangle$

$|2; 0\rangle$ и $|1; 1\rangle$. [7]

На рисунке 1 приведены результаты расчета перенормировки энергетического спектра кубических CuCl квантовых точек при колебательном резонансе между двумя нижайшими экситонными состояниями. На этом же рисунке показаны энергии $E_1 + \hbar\Omega_1$ и E_2 , пересекающиеся для квантовых точек такого размера, при котором реализуется точный колебательный резонанс. В то же время перенормированные энергии не пересекаются. Такое поведение энергетического спектра называется антипересечением. Для исследования перенормировки энергетического спектра квантовых точек, индуцированной колебательным резонансом между низкоэнергетическими состояниями

экситонов, удобно анализировать спектры двухфотонно возбуждаемого вторичного свечения неоднородно уширенного ансамбля квантовых точек на основе CuCl в матрице NaCl. Использование кристаллической матрицы связано с тем, что ширины полос в спектрах люминесценции квантовых точек уже, чем для квантовых точек в стеклянной матрице, что позволяет провести более точные измерения их положения в спектре. В то же время параметры экситонов в квантовых точках на основе CuCl в матрице NaCl достаточно хорошо известны. Установлено, что нанокристаллы CuCl имеют не сферическую форму, а кубическую или даже форму прямоугольного параллелепипеда.

Для проверки развитой модели колебательного резонанса был выбран образец, представляющий собой кристалл NaCl, содержащий квантовые точки CuCl со средним размером 2.4 нм. Ансамбль квантовых точек характеризовался большой дисперсией по размерам. Диапазон изменения энергетического зазора между нижайшим (111) и следующим по энергии (211) состояниями экситонов находился в области энергий LO фонона объемного кристалла CuCl и мог быть просканирован в одном образце без существенных потерь в интенсивности сигналов. Здесь и далее для обозначения экситонных состояний используются квантовые числа трансляционного движения экситона.[7]

Селективное по размерам квантовых точек двухфотонное возбуждение спектров вторичного свечения дает возможность тестировать энергетическую структуру квантовых точек разных размеров при изменении энергии возбуждающих фотонов. На рисунке 1 приведена схема, иллюстрирующая формирование спектра вторичного свечения ансамбля квантовых точек с широким распределением по размерам. Возбуждающее излучение с определенной энергией фотонов $\hbar \omega$ одновременно генерирует экситоны как в нижайшем энергетическом состоянии квантовых точек подходящего

размера, так и в высокоэнергетических состояниях точек большего размера, удовлетворяющих выражению $2\hbar\omega = E_n = E_{n,100}$



Рисунок 2 - Схема, иллюстрирующая формирование спектра двухфотонно возбуждаемой люминесценции (ДФЛ) на примере ансамбля кубических квантовых точек с широким распределением по размерам при возбуждении излучением с удвоенной энергией фотонов $2\hbar\omega$. L – длина ребра куба. E_{ex} – энергия экситона в объемном материале. Сплошные линии – размерная зависимость энергий нижних экситонных состояний (обозначения см. в тексте). Пунктирная линия относится к состоянию «экситон+LO-фонон». Волнистые линии показывают каналы внутризонной релаксации экситонов из возбужденных состояний в основное. РЛ – полоса резонансной люминесценции в спектре ДФЛ. Отмечена область колебательного резонанса между нижайшим и следующим по энергии экситонными состояниями.[1]

Тогда спектры вторичного свечения формируются за счет аннигиляции экситонов в нижайшем энергетическом состоянии (111), как непосредственно возбуждаемом светом, так и заселяемом за счет внутризонной релаксации из высокоэнергетических состояний. Анализ зависимости энергии полос от энергии возбуждающих фотонов позволяет получить данные об энергетической структуре квантовых точек. Обычно для этого используют зависимость энергетического зазора (стоксова сдвига) между полосой резонансной люминесценции (РЛ), т. е. излучения на частоте, совпадающей с частотой оптического перехода в канале возбуждения, и другими полосами в спектре E - от индуцированного конфайнментом сдвига энергии нижайшего

$$R_y$$

экситонного состояния, где $E_{ex} = E_g$ - энергия экситона в объемном материале. Очевидно, что в случае селективного по размерам возбуждения $E_{111} = 2\hbar\omega$. Здесь анализируются полосы, связанные с состояниями 211 и 111+LO, при возбуждении квантовых точек в области колебательного резонанса между двумя нижайшими экситонными уровнями (рисунок 2). Как показано выше, при колебательном резонансе должно сниматься вырождение состояний 211 и 111+LO, что будет проявляться как эффект антипересечения. На рисунке 3 приведены как экспериментальные, так и теоретические зависимости стоксовых сдвигов этих полос от $2\hbar\omega - E_{ex}$, ясно демонстрирующие эффект антипересечения в области колебательного резонанса.[1]

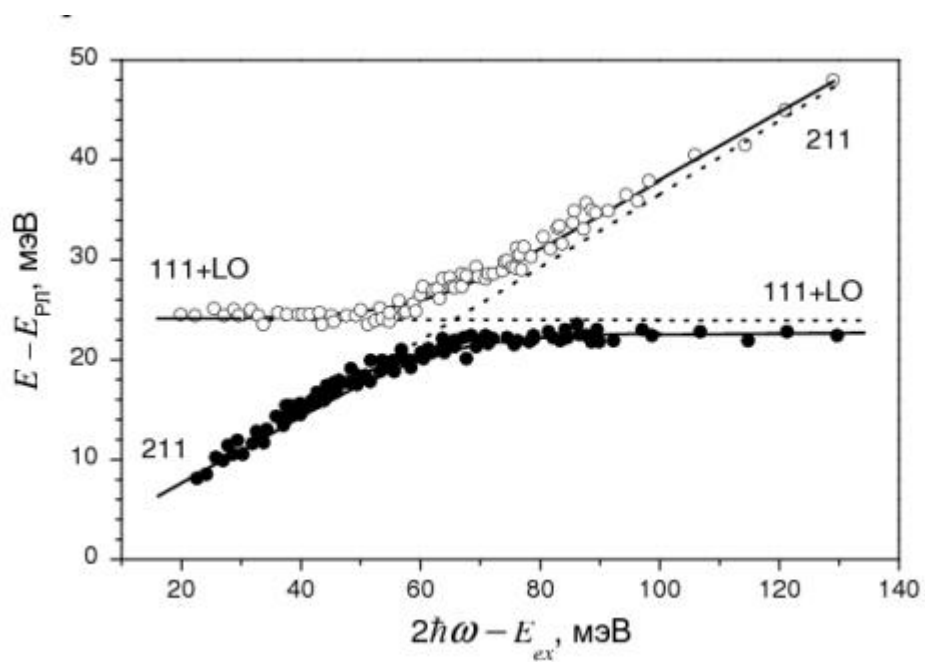


Рисунок 3 - Зависимость стоксова сдвига полос вторичного свечения при двухфотонном возбуждении от $2\hbar\omega - E_{ex}$, демонстрирующая эффект ан-типересечения состояний 211 и 111+LO при колебательном резонансе между состояниями 211 и 111 в квантовых точках на основе CuCl. Диаметр кружков соответствует экспериментальным ошибкам определения энергии полос. Пунктирные линии – энергии соответствующих состояний при отсутствии экситон-фононного взаимодействия. Сплошные линии – результат расчета для квантовых точек в форме прямоугольного параллелепипеда.[1]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные сопоставлялись с расчетом, выполненным в рамках разработанной выше модели колебательного резонанса между нижайшими экситонными состояниями в квантовых точках, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда. Оказалось, что наилучшее совпадение теории и эксперимента (рисунок 3) достигается для параллелепипеда, два ребра (L) которого, y и z , равны между собой, а третье, x , в α раз больше. В этом случае энергии поляроноподобных состояний описываются выражениями (8)–(9), в которых энергии нижайших экситонных состояний имеют следующий вид:

$$E_{111} = E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2} \left(\frac{1}{\alpha^2} + 2 \right), E_{211} = E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2} \left(\frac{4}{\alpha^2} + 2 \right), \quad (13)$$

а соответствующий матричный элемент экситон-фононного взаимодействия $V_{21}^{(1)} = V_{211,111}^{(211)} B(k_{211})$, где $V_{211,111}^{(211)}$ и $B(k_{211})$ определены выражениями (10) и (13). На рисунке 3 показано, что результаты расчета стоксовых сдвигов анализируемых полос и экспериментальные данные совпадают при $\alpha=1.45$, определенном методом наименьших квадратов. Следует отметить, что в соответствии с правилами отбора в колебательном резонансе участвует фонон с квантовыми числами 211. Энергия этого фонона (24 мэВ), используемая в расчетах, была определена из стоксова сдвига 111+ЛО-полосы, измеренного в пределе малых $2\hbar\omega - E_{ex}$. Детальный анализ показывает, что вдали от резонанса при больших $2\hbar\omega - E_{ex}$, соответствующих возбуждению квантовых точек малых размеров, энергия поляроноподобного состояния стремится к асимптотическому значению $E_{111} + \hbar\Omega_{211}$ гораздо медленнее, чем в случае малых $2\hbar\omega - E_{ex}$. Такое поведение связано с сильной размерной зависимостью экситон-фононного взаимодействия. Эта зависимость приводит к тому, что для квантовых точек достаточно малых размеров влияние колебательного резонанса на

энергетический спектр существенно даже вдали от колебательного резонанса.[1]

Список использованных источников

1. Федоров А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 195 с.
2. Kun Huang, B. Zhu. Dielectric continuum model and Fröhlich interaction in superlattices. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 38. P. 13377-13386.
3. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. И.И. Решиной. Под ред. Б.П. Захарчени. — 3-е изд. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 560 с.
4. Brillouin L. Scattering of light and X-rays by a transparent homogeneous body: Influence of the thermal agitation (in French)// *Ann. Physique*. 2013. V. 17. P. 88-122 с.
5. Mandelstam L.I. On light scattering by an inhomogeneous medium (in Russian)// *Zh. Russko Fiz. Khim. Obshch (J. Russian Physico-chemical Soc)*. 2011. V.58. P. 381 с.
6. Raman C.V. A new class of spectra due to secondary radiation// *Ind. J. Phys.* 2010. V.2. P. 387-400 с.
7. Ruf Г., Serrano J., Cardona M., Pavone P., Pabst M., Krisch M., D'Astuto M., Sushi T., Grzegory /., Leszczynski M. Phonon Dispersion curves in wurtzite-structure GaN determined by inelastic x-ray scattering// *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 86. P. 906- 909 с.
8. Schwoerer-Bohning M., Macrauder A.T., A. Arms D. Phonon Dispersion in Diamond measured by inelastic X-ray scattering// *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 80. P. 5572-5575.
9. Humphreys L.B., Maradudin A.A. Ionic Raman effect. III. First and second order ionic Raman effect// *Phys. Rev.* 2012. V. B 6. P. 3886-3897.

10. Галяметдинов Ю.Г., Люминесценция квантовых точек CdSe вблизи слоя наночастиц серебра, Физика и техника полупроводников, 2016 - №21- с. 15-18.
11. А.В. Баранов, Ю.М. Воронин, Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур. Лабораторный практикум. – СПб: ГУИТМО, 2009. – 54 с.
12. Jaiswal A., Sanpui P., Chattopadhyay A., Ghosh S.S. // Plasmonics. 2011. V. 6. P. 125-132 с.