

Поглинання і люмінесценція набору квантових точок

Бойчук В.І., Лешко Р.Я.

email: leshkoroman@gmail.com

кафедра теоретичної фізики

Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка
вул. Стрийська, 3, Дрогобич, Львівська обл., 82100

Визначено поглинання та люмінесценцію масиву квантових точок (КТ). Враховано дисперсію КТ за розмірами. Проведено порівняння отриманих теоретичних значень оптичних параметрів з експериментальними даними, що засвідчило якісне та добре кількісне узгодження результатів.

Ключові слова: люмінесценція, квантова точка поглинання світла.

ВСТУП

Завдяки своїм унікальним властивостям КТ набули широкого застосування в оптоелектроніці. Зокрема вузький спектр випромінювання монодисперсних КТ дає змогу використовувати КТ у світловипромінюючих діодах та матрицях. Саме світлодіоди на основі КТ мають кращі спектральні характеристики та високий коефіцієнт корисної дії порівняно з рідкими кристалами чи світлодіодами на основі органічних матеріалів.

Експериментально показано [1], що використання нанокристалів телуриду, селеніду та сульфїду кадмію дає змогу отримати випромінювання видимого діапазону. Причому діапазон зміни радіусів досліджуваних нанокристалів становив від 10 до 40 Å. Для вказаних наносистем досліджено спектри поглинання, люмінесценції, визначено зміну ефективної величини забороненої зони. Відповідну серію експериментальних робіт проаналізовано в оглядовій статті [2].

Властивості КТ можна варіювати, змінюючи їхні розміри, вводячи домішки, накладаючи зовнішні електричні чи магнітні поля. Також вагомий вплив на характеристики КТ здійснює матриця. Саме це спонукає проводити теоретичні та експериментальні дослідження з метою виявлення кількісної залежності параметрів КТ від вище вказаних чинників.

На практиці досить важко отримати масиви КТ однакових розмірів. Отримуються

КТ з дисперсією менше 5% і більше. Використовуючи різні методики вирощування КТ, можна отримати нанокристали, які по різному розподілені за розмірами. Відповідні розподіли часто описують функціями Гауса, Ліфшица-Слезова, Вагнера [3-4]. Відповідний розподіл КТ за розмірами приведе до неоднорідного розширення смуг поглинання і люмінесценції.

Саме тому метою цієї роботи є визначення смуг поглинання і люмінесценції КТ шляхом використання моделі прямокутних потенціальних бар'єрів, методу ефективної маси з урахуванням наявної дисперсії КТ за розмірами.

1. ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОГЛИНАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Розглядаються сферичні КТ CdS , що поміщені у полімерну матрицю. Вважаємо, що середній розмір КТ становить $\bar{a}$, ефективна маса електрона та дірки у ній – m_e^*, m_h^* відповідно. Діелектрична проникність нанокристалів ϵ . Вважається, що розподіл КТ за розмірами апроксимується функцією Гауса:

$$g(s, \bar{a}, a) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(a - \bar{a})^2}{2s^2}\right), \quad (1)$$

де a – радіус будь-якої КТ (змінна величина), s – півширина розподілу (1), яку виражено через середній радіус та величину σ , яку вважатимемо за величину дисперсії КТ за розмірами, виражену у відсотках: $s = \bar{a}\sigma / 100$.

Спочатку розглянуто енергетичний спектр окремо взятої КТ та відповідний коефіцієнт поглинання світла. Розглядається випадок, коли електрони та дірки у КТ досить сильно обмежені, тому потенціал конфайнменту змодельовано нескінченно високим потенціальним бар'єром. Гамільтоніан такої електрон-діркової системи у наближенні ефективної маси набуде вигляду:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{eh}}. \quad (2)$$

Розглядаються такі набори КТ, у яких середній розмір є малим ($\langle r_{eh} \rangle \ll a_{ex}$, де a_{ex} – радіус екситона масивного кристалу), тому хвильову функцію основного стану електрон-діркової пари (1s-екситона) подано у вигляді:

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \psi_{1s}(\vec{r}_e) \psi_{1s}(\vec{r}_h), \quad (3)$$

де

$$\begin{aligned} \psi_{1s}(\vec{r}_q) &= R_{1s}(r_q) Y_0^0(\theta_q, \varphi_q) = \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} j_0\left(\frac{\pi}{a} r_q\right) Y_0^0(\theta_q, \varphi_q) = \sqrt{\frac{1}{2\pi a}} j_0\left(\frac{\pi}{a} r_q\right) \end{aligned} \quad (4)$$

хвильова функція основного стану електрона (дірки).

Усереднюючи (2) за функціями (3) з урахуванням (4), одержано

$$E_{ex} = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* a^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h^* a^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left\langle \frac{1}{r_{eh}} \right\rangle. \quad (5)$$

Кулонівський доданок обчислено, розкладаючи $1/r_{eh}$ в ряд за сферичними функціями. Зважаючи, що хвильові функції від кутів не залежать, одержано:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r_{eh}} \right\rangle &= \int_0^a dr_e r_e^2 \int_0^a dr_h r_h^2 |R_{1s}(r_e)|^2 |R_{1s}(r_h)|^2 \begin{cases} \frac{1}{r_h}, & r_e < r_h \\ \frac{1}{r_e}, & r_e > r_h \end{cases} = \\ &= \frac{-2Si(2\pi) + Si(4\pi) + 4\pi}{2\pi a} = \frac{1.786}{a}. \end{aligned}$$

Таким чином, енергія основного стану екситона набуде вигляду:

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{QD}} \frac{1}{a^2} - \frac{1.786 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{a}, \quad (7)$$

де

$$\frac{1}{\mu_{QD}} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (8)$$

обернена зведена маса електрона та дірки у КТ.

Коефіцієнт поглинання однієї КТ, що зумовлений міжзонними прямими переходами визначається за формулою [5]:

$$\alpha_{QD}(\omega_0) = \frac{A}{\hbar\omega_0} \sum_{i,f} |\langle \psi_i | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_0) [f(E_i) - f(E_f)], \quad (9)$$

де $A = \frac{\pi\hbar e^2}{m_0^2 \epsilon_0 c} \frac{N}{n} P_0^2$, $\hbar$ – стала Планка, f –

функція розподілу Фермі, e – заряд електрона, m_0 – маса вільного електрона, ϵ_0 – електрична константа, c – швидкість світла, N – концентрація квантових точок, $n = \sqrt{\epsilon}$ – показник заломлення, $\hbar\omega_0$ – енергія падаючого кванта, $P = \sqrt{2m_0 E_p}$, $E_p \approx 23$ еВ – матричний елемент Кейна [5], ψ_i, ψ_f – огибаючі хвильові функції початкового та кінцевого станів. Розглядається дворівнева система. За початковий стан вибрано стан, коли електрон знаходиться у валентній зоні (система перебуває в основному стані):

$$|\psi_i\rangle = \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h), \quad E_i = 0. \quad (10)$$

Під дією світла, система перейшла у збуджений стан:

$$|\psi_f\rangle = \psi_{1s}(\vec{r}_e) \psi_{1s}(\vec{r}_h), \quad E_f = E_{ex} + E_g, \quad (11)$$

де E_g – відповідне значення забороненої зони масивного кристалу CdS. Після обчислення інтегралу перекриття:

$$\langle \psi_i | \psi_f \rangle = \langle \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) | \psi_{1s}(\vec{r}_e) \psi_{1s}(\vec{r}_h) \rangle = 1 \quad (12)$$

та урахування (7), (11), (12) коефіцієнт поглинання КТ при низьких температурах набуде вигляду:

$$\alpha_{QD}(\omega_0) = \frac{A}{\hbar\omega_0} \delta\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{QD}} \frac{1}{a^2} - \frac{1.786 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{a} + E_g - \hbar\omega_0\right). \quad (13)$$

У урахуванням дисперсії КТ та функції розподілу (1) отримано коефіцієнт поглинання масиву КТ:

$$\alpha_{array}(\omega_0) = \int g(s, \bar{a}, a) \alpha_{QD}(\omega_0) da. \quad (14)$$

Після використання властивості дельта-функції отримано:

$$\alpha_{array}(\omega_0) = \frac{A}{\hbar\omega_0} \int g(s, \bar{a}, a) \sum_i \left[\frac{\delta(a - a_{0i})}{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{QD}} \frac{1}{a_{0i}^3} + \frac{1.786 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{a_{0i}^2}} \right] da,$$

де a_{0i} – прості нулі функції

$$F(a) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{QD}} \frac{1}{a^2} - \frac{1.786 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{a} + E_g - \hbar\omega_0. \quad \text{Таким}$$

чином,

$$\alpha_{array}(\omega_0) = \frac{A}{\hbar\omega_0} \sum_i \int \frac{g(s, \bar{a}, a) \delta(a - a_{0i}) da}{\left[-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{QD}} \frac{1}{a_{0i}^3} + \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{a_{0i}^2} \right]} =$$

$$= \frac{A}{\hbar\omega_0} \sum_i \frac{g(s, \bar{a}, a_{0i})}{\left[-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{QD}} \frac{1}{a_{0i}^3} + \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{a_{0i}^2} \right]}. \quad (15)$$

У реальних гетеросистемах на експериментах окрім поглинання КТ буде спостерігатися поглинання матрицею та підкладкою. Таке поглинання описано коефіцієнтом поглинання масивного кристалу:

$$\alpha_M(\omega_0) = \frac{\sqrt{2}e^2}{4\pi m_0^2 \epsilon_0 c \hbar^2} \frac{P_k^2}{\sqrt{\epsilon_M}} \mu_M^{3/2} \frac{\sqrt{\hbar\omega_0 - E_{g,M}}}{\hbar\omega_0}, \quad (16)$$

де $E_{g,M}$ – відповідне значення забороненої зони матриці, ϵ_M – діелектрична проникність матриці, μ_M – зведена маса електрона і дірки у матриці. Отже, спектри поглинання гетеросистеми міститимуть суму поглинання масиву КТ та матриці: $\alpha(\omega_0) = \alpha_{array}(\omega_0) + \alpha_M(\omega_0)$.

У більшості випадків при дослідженні спектрів люмінесценції визначальною є форма ліній, тому інтенсивність фотолюмінесценції визначено з точністю до константи [5]:

$$I(\omega_0) \sim W_{if} f(E_i) [1 - f(E_f)], \quad (17)$$

де W_{if} – ймовірність переходу за одиницю часу:

$$W_{if} = \frac{\pi \hbar e^2 N}{m_0^2 \epsilon_0 \epsilon} \frac{1}{\hbar\omega_0} \left| \langle i | \vec{e}_r \cdot \vec{p} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \Delta - E_f - \hbar\omega_0),$$

де повна хвильова функція складається з добутку функції Блоха і огинаючої: $|i\rangle = u_v(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r})$, а огинаючі функції

$$\psi_i(\vec{r}) = |\psi_i\rangle = \psi_{1s}(\vec{r}_e) \psi_{1s}(\vec{r}_h), \quad |\psi_f\rangle = \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h), \quad (18)$$

тобто початкові і кінцеві стани поміняно місцями порівняно з (10) і (11). Δ – описує зсув Стокса. Матричний елемент імпульсу обчислено наближено:

$$\vec{e}_p \cdot \langle f | \vec{p} | i \rangle \approx \vec{e}_p \langle u_v(\vec{r}) | \vec{p} | u_v(\vec{r}) \rangle \langle f_i(\vec{r}) | f_f(\vec{r}) \rangle +$$

$$+ \delta_{if} \vec{e}_p \langle f_i(\vec{r}) | \vec{p} | f_f(\vec{r}) \rangle = P_k \langle f_i(\vec{r}) | f_f(\vec{r}) \rangle +$$

$$+ \delta_{if} \vec{e}_p \langle f_i(\vec{r}) | \vec{p} | f_f(\vec{r}) \rangle.$$

Тут перший доданок описує міжзонні, а другий – внутрізонні переходи. Оскільки розглядаються міжзонні переходи, то другий доданок не враховується. Зважаючи

на (18), інтеграл перекриття дорівнює одиниці. Отже,

$$I(\omega_0) \sim \frac{\pi \hbar e^2 N}{m_0^2 \epsilon_0 \epsilon} \frac{P_k^2}{\hbar\omega_0} \delta(E_i + \Delta - E_f - \hbar\omega_0) f(E_i) [1 - f(E_f)]. \quad (19)$$

Аналогічно до (14), усереднивши за розмірами, отримано інтенсивність люмінесценції.

2. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

На основі поданих формул проведено обчислення коефіцієнта поглинання гетеросистеми з квантовими точками, а також визначено відносну інтенсивність люмінесценції. Отримані результати порівняно з експериментальними даними робіт [2, 6]. У зв'язку з цим розглянуто КТ CdS середнім розміром $\bar{a} = 21.5 \text{ \AA}$, як і у [6]. Для обчислень використано такі параметри кристалу CdS : $m_e^* = 0.2m_0$, $m_h^* = 0.74m_0$, $\epsilon = 5.5$, $E_g = 2.56 \text{ eV}$ [7]. Концентрацію КТ у матриці вибрано $N = 1/512 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \approx 1.95 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Усереднені параметри матриці та підкладки вибрано такі: $\mu_M = 0.142m_0$, $E_{g,M} = 2.7 \text{ eV}$, $\epsilon_M = 13$. Вибір таких параметрів дає змогу отримати результати, що найкраще співпадають з експериментальними даними. Однак слід зазначити, що розташування краю смуг поглинання КТ та піків люмінесценції КТ не визначаються параметрами матриці чи підкладки.

Результати подано на рис.1. Якщо знехтувати екситонними ефектами, то можна отримати коефіцієнт поглинання, що позначено кривою 2. Послідовне врахування екситонних ефектів веде до залежності 1. Видно що край поглинання з урахуванням наявності екситона зміщено в область довгих хвиль, що відповідає меншим енергіям. Крім того для порівняння подано експериментальну криву 3 [6]. Надалі всюди враховано екситонні стани.

На рис.2 подано спектри люмінесценції поряд зі смугами поглинання. З рисунка видно, що розташування головної смуги люмінесценції досить добре узгоджується з експериментальними даними, однак смуга поглинання дещо різниться. Причиною цього є те, що запропонована модель не враховує ряд факторів: діелектричну відмінність

матриці і КТ, скінченність потенціалу, ненульові температури, вплив електрон-фононної взаємодії, а також наявність внутрішніх та поверхневих дефектів. Саме наявність на поверхні дефектів та домішок спричинює існування в низькоенергетичній області широких смуг люмінесценції.

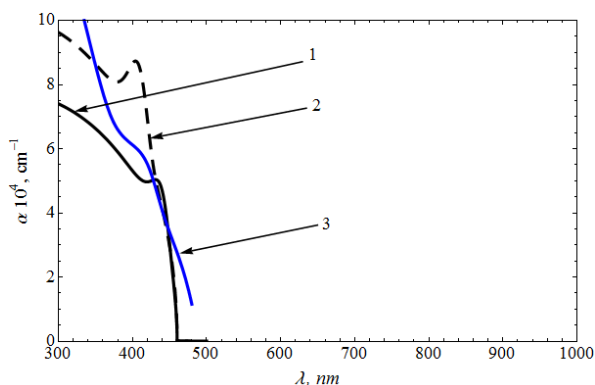


Рисунок 1. Спектри поглинання нанокристалів CdS. Штрихова крива 1 – без урахування екситонних ефектів, суцільна крива 2 – з їх урахуванням, синя крива 3 – експериментальна крива.

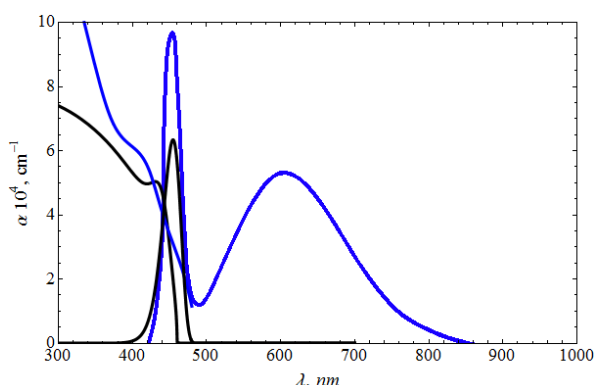


Рисунок 2. Спектри поглинання та люмінесценції нанокристалів CdS. Чорні криві – теорія, сині – експериментальні.

ВИСНОВКИ

Отже, у поданій статті проведено дослідження оптичних властивостей гетеросистеми з КТ з урахуванням дисперсії КТ за розмірами, що дало змогу визначити коефіцієнт поглинання гетеросистеми та

смуги фотолюмінесценції, отримати досить добре узгодження теорії з експериментальними даними, які стосуються міжзонних переходів. Обґрунтування наявності низькоенергетичної смуги люмінесценції виходить за межі запропонованої теорії. Однак її основи можна розширити шляхом урахування домішкових станів, електрон-фононної взаємодії, що і буде реалізовано у наступних роботах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Michalet X. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics / X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila // *Science*. – 2005. – Vol. 28. – P. 538-544.
- [2] Корбутяк Д.В. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук A_2B_6 / Д. В. Корбутяк, О. В. Коваленко, С. І. Будзуляк // *Укр. фіз. журн. Огляди*. – 2012. Т. 76 № 1. – С. 48-95.
- [3] Венгреневич Р.Д. Обобщенное распределение Лифшица-Слезова-Вагнера / Р.Д. Венгреневич, Б.В. Иванский, А.В. Москалюк // *ЖЭТФ*. – 2007. – т. 131, № 6. – С. 1040-1047.
- [4] Валов П.М. Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации \ П.М. Валов, В.И. Лейман // *ФТТ*. – 2009. – т. 51, № 8. – С. 1607-1612.
- [5] Gerald Bastard. Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. – Les Éditions de Physique, 1988. – 357 p.
- [6] Hässelbarth A. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments / A. Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Volume 203, Issues 2–3. – P. 271–276
- [7] Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. – Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K. – 2003. – 705 p.