



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Optyczna spektroskopia nanostruktur

prof. dr hab. inż. Jan Misiewicz

dr hab. inż. Grzegorz Sęk

dr inż. Artur Podhorodecki

E-skrypt opracowany w ramach projektu pt. „Wzrost liczby absolwentów w Politechnice Wrocławskiej na kierunkach o kluczowym znaczeniu dla gospodarki opartej na wiedzy” nr UDA-POKL.04.01.02-00-065/09-01



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Recenzent: dr hab. inż. Leszek Bryja

Redaktor serii: dr hab. inż. Włodzimierz Salejda, prof. PWr

© Copyright by Politechnika Wrocławska
OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław

ISBN 978-83-7493-608-8



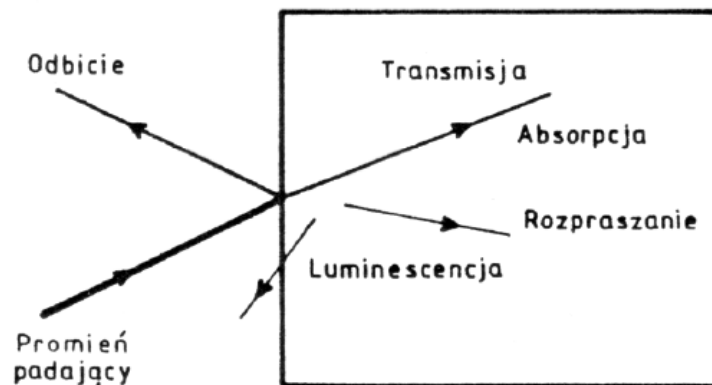
Spis treści

<u>I. PODSTAWY SPEKTROSKOPII OPTYCZNEJ - JAN MISIEWICZ.....</u>	<u>4</u>
I.1 WSTĘP.....	4
I.2 PODSTAWY ELEKTRODYNAMIKI MAKROSKOPOWEJ.....	6
I.3 PRZEJŚCIA MIĘDZYPASMOWE.....	9
I.4 ŁĄCZNA GĘSTOŚĆ STANÓW I OSOBLIWOŚCI VAN HOVE'A.....	13
I.5 KRAWĘDŹ ABSORPCJI PODSTAWOWEJ.....	14
I.6 PRZEJŚCIA SKOŚNE.....	15
I.7 REGUŁY WYBORU.....	18
I.8 EKSCYTONY WANNIERA – MOTTA.....	21
I.9 PROCESY ABSORPCJI ZWIĄZANE Z DEFEKTAMI KRYSZTAŁU.....	27
I.10 REKOMBINACJA.....	35
I.11 ODDZIAŁYWANIE FALI ELEKTROMAGNETYCZNEJ Z DRGANIAMI SIECI KRYSZTALICZNEJ (PROCESY JEDNOFOTONOWE).....	36
I.12 NIEELASTYCZNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA.....	40
<u>II. KROPKI KWANTOWE - GRZEGORZ SEK.....</u>	<u>46</u>
II.1 WSTĘP.....	46
II.2 STRUKTURA ENERGETYCZNA – OD STUDNI DO KROPKI KWANTOWEJ.....	48
II.3 PODSTAWOWE RODZAJE PÓLPRZEWODNIKOWYCH KROPEK KWANTOWYCH.....	54
II. 4 PRZEJŚCIA OPTYCZNE W KROPKACH I BADANIA CAŁEGO ZBIORU KROPEK.....	60
II.5 JAK MOŻNA BADAĆ WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE POJEDYNCZYCH KROPEK KWANTOWYCH.....	65
II.6 SPEKTROSKOPIA POJEDYNCZYCH KROPEK KWANTOWYCH – PRZYKŁADY.....	72
II.7 RÓWNANIA KINETYCZNE DLA KROPKI KWANTOWEJ - DYNAMIKA NOŚNIKÓW.....	73
II.8 STRUKTURA SUBTELNA EKSCYTONU.....	78
II.9 KROPKA WE WNĘCIE REZONANSOWEJ – ELEMENTY ELEKTRODYNAMIKI KWANTOWEJ W CIELE STAŁYM.....	80
<u>III. NANOKRYSZTAŁY - ARTUR PODHORODECKI.....</u>	<u>84</u>
III.1 WSTĘP.....	84
III.2 PODSTAWY TEORETYCZNEGO OPISU.....	87
UWZGLĘDNIANIE ODDZIAŁYWAŃ WIELOCIAŁOWYCH.....	94
ZADANIA.....	104
III.3 PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE NANOKRYSZTAŁÓW.....	106
EFEKTY NIELINIOWE W NANOKRYSZTAŁACH PÓLPRZEWODNIKOWYCH.....	107
WPLYW KSZTAŁTU NANOKRYSZTAŁÓW NA ICH WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE.....	107
WPLYW REDUKCJI ROZMIARU NA DRGANIA SIECI.....	111
WPLYW POWIERZCHNI NANOKRYSTALITU NA JEGO WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE.....	111
REKOMBINACJA W NANOKRYSZTAŁACH.....	117
WZMOCNIENIE OPTYCZNE W POJEDYNCZYM NANOKRYSZTALE.....	125
WPLYW MATRYCY NA OPTYCZNE WŁAŚCIWOŚCI NANOKRYSTALITÓW PÓLPRZEWODNIKOWYCH.....	128
MIGOTANIE FOTOLUMINESCENCJI.....	129
DYFUZJA SPEKTRALNA.....	130
STRUKTURY HYBRYDOWE.....	131

I. PODSTAWY SPEKTROSKOPII OPTYCZNEJ - JAN MISIEWICZ

I.1 WSTĘP

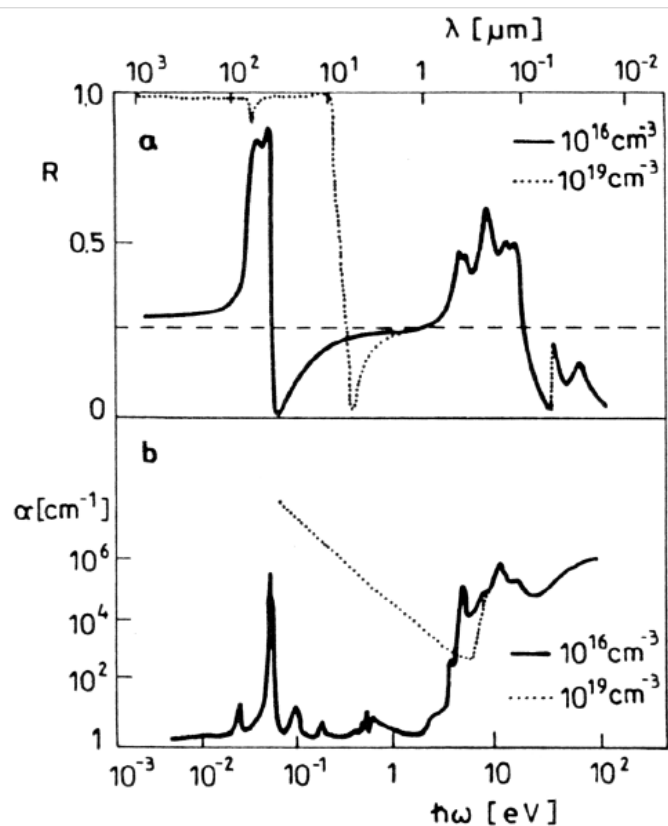
Zjawiskami optycznymi w ciele stałym nazywamy oddziaływanie z falą elektromagnetyczną o długości λ od kilku nanometrów (promieniowanie synchrotronowe i rentgenowskie) do ok. 1 mm (daleka podczerwień). Odpowiada to zakresowi energii fotonów od 10^{-3} eV do 10^2 eV. Szczególnym rodzajem ciał stałych są półprzewodniki. Niektóre z nich posiadają szeroką przerwę energetyczną i małą koncentrację nośników, dzięki czemu mogą zachowywać się podobnie do izolatorów, z kolei inne, dzięki dużej koncentracji nośników i wąskiej przerwie energetycznej, przypominają metale. Bogate optyczne własności półprzewodników są powodem ich szerokiego wykorzystania (np. diody LED, fotodetektory, lasery). Do podstawowych procesów towarzyszących oddziaływaniu fali elektromagnetycznej z ciałem stałym, należą odbicie i pochłanianie (absorpcja) padającego promieniowania. Ponadto występuje również wyświecanie (luminescencja) oraz rozpraszanie fali elektromagnetycznej. Procesy te zostały schematycznie ukazane na Rys. 1.1 Na powierzchni ośrodka część światła ulega odbiciu, a reszta dostaje się do wnętrza, gdzie może zostać zaabsorbowana i następnie przekształcona w ciepło lub ponownie wyemitowana ze zmianą częstotliwości (zjawisko fotoluminescencji).



Rysunek 1.1 Schemat procesów optycznych towarzyszących oddziaływaniu fali elektromagnetycznej z ciałem stałym.

Rozpraszanie na niejednorodnościach ośrodka może być związane z obecnością drgań akustycznych (rozpraszanie Brillouina) lub obecnością fononów optycznych (rozpraszanie Ramana). Część promieniowania może przedostać się przez ciało stałe niezmienną — jest to zjawisko

transmisji. Odbicie i absorpcja światła są najsilniejszymi efektami, gdyż obejmują najniższy rząd oddziaływania między fotonami a elementarnymi wzbudzeniami w ciele stałym. Rozpraszanie wymaga, co najmniej dwóch takich oddziaływań, co powoduje, że jest efektem słabszym. Zjawiska generacji fal o częstotliwościach będących sumą lub różnicą fal padających na ośrodek (zjawiska nieliniowe), wymagają uwzględnienia oddziaływań jeszcze wyższego rzędu i nie będą przedmiotem naszych rozważań. Zależności współczynnika odbicia R i absorpcji α (zostaną w dalszej części ściśle zdefiniowane) od energii fali elektromagnetycznej dla hipotetycznych półprzewodników o różnej koncentracji nośników przedstawione są na Rys. 1.2.



Rysunek 1.2. Widma współczynnika odbicia (a) i absorpcji (b) dla hipotetycznego półprzewodnika o niskiej (10^{16} cm^{-3}) i wysokiej (10^{19} cm^{-3}) koncentracji nośników.

Dla niskiej koncentracji nośników, w zakresie energii fali elektromagnetycznej $\hbar\omega < 10^{-1} \text{ eV}$, dominują procesy związane z obecnością drgań sieci. Główne maksimum absorpcyjne związane jest z absorpcją jednofononową, dwa sąsiednie wokół niego są obrazem sum (po prawej stronie) i różnic (po stronie lewej) dwóch lub więcej fononów oddziałujących z fotonami. Maksimum współczynnika odbicia w tym zakresie jest również związane z oddziaływaniem foton – fonon.



Procesy wielofotonowe nie są obserwowane w widmie odbicia. W widmie absorpcji, w obszarze niskich energii, mogą być widoczne procesy wewnętrznej jonizacji defektów oraz procesy fotojonizacyjne defektów. Często są one zasłonięte silnymi procesami fononowymi. Na Rys. 1.2b procesy związane z defektami zostały zaznaczone, jako zbiór względnie ostrych linii absorpcyjnych przy energiach poniżej 1 eV. Defekty biorą również udział w procesach o wyższych energiach: przejścia defekt – przeciwległe pasmo, wzbudzenie kompleksów defektowych. Są one zlokalizowane często w obszarze tzw. ogona krawędzi podstawowej. Gdy współczynnik absorpcji osiąga ze wzrostem energii wartości powyżej 10^3 cm^{-1} , mamy do czynienia z krawędzią absorpcji związaną z prostą przerwą energetyczną. W odpowiednio czystych półprzewodnikach i niskich temperaturach, obserwujemy również silny rezonans lub wodoropodobną serię związaną z ekscytonem i jego stanami wzbudzonymi. Dla jeszcze wyższych energii mamy do czynienia z przejściami międzypasmowymi, które są już trudne do zaobserwowania w widmie absorpcji. Obszar ten jest bardzo wygodny do badań za pomocą pomiaru współczynnika odbicia. Widoczne na Rys. 1.2a ostre maksima odbicia, odpowiadają właśnie przejściom międzypasmowym. Powyżej 12 eV obserwujemy procesy związane z pobudzeniem elektronów w paśmie walencyjnym oraz z poziomami typu *d*. W półprzewodnikach silnie zdomiekowanych, o dużej koncentracji nośników, procesy z udziałem fononów zasłonięte są efektami związanymi ze swobodnymi nośnikami (odbicie metaliczne i absorpcja na swobodnych nośnikach). Towarzyszy temu obecność krawędzi plazmowej w widmie współczynnika odbicia, której położenie jest ściśle związane z koncentracją nośników oraz ich masą efektywną. Krawędź absorpcji związana z przerwą energetyczną jest przesunięta w kierunku wyższych energii, co wynika z przemieszczenia poziomu Fermiego w głąb pasma. Gdy wzrasta koncentracja nośników, krawędź ta przesuwana się wyraźnie w kierunku większych energii.

I.2 PODSTAWY ELEKTRODYNAMIKI MAKROSKOPOWEJ

Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z ciałem stałym opisują równania Maxwella:



$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j},$$

$$\nabla \circ \mathbf{D} = \rho,$$

$$\nabla \circ \mathbf{B} = 0,$$

równania materiałowe:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = (1 + \chi) \mathbf{E},$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H},$$

oraz prawo Ohma:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$

Zakładamy, że ośrodek jest niemagnetyczny ($\mu = 1$), co jest zwykle prawdą dla częstotści optycznych, oraz zakładamy również brak ładunku statycznego ($\sigma = 0$). Eliminując \mathbf{B} , otrzymujemy:

$$c^2 \nabla^2 \mathbf{E} = \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}.$$

Dla $\sigma = 0$ i rozwiązania w postaci fali płaskiej:

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{E}(\omega, \mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)},$$

gdzie ω - częstość, \mathbf{q} — wektor falowy, \mathbf{r} — wektor współrzędnej przestrzennej, otrzymujemy

$$\mathbf{q} \times \mathbf{q} \times \mathbf{E} = \frac{-\varepsilon \omega^2}{c^2} \mathbf{E},$$

stąd

$$\mathbf{q}(\mathbf{q} \circ \mathbf{E}) - q^2 \mathbf{E} + \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0.$$



Fala elektromagnetyczna jest falą poprzeczną ($\mathbf{q} \circ \mathbf{E} = 0$), zatem

$$q^2 \mathbf{E} = \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0$$

i

$$q^2 = \frac{\varepsilon(\omega) \omega^2}{c^2},$$

gdzie w próżni $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 = 1$. W ośrodku o podatności elektrycznej χ wyrażenie na przenikalność elektryczną (funkcję dielektryczną) ma postać:

$$\varepsilon = 1 + \chi.$$

Dla $\sigma \neq 0$ w wyrażeniu $\varepsilon(\omega)$ pojawi się człon urojony:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}.$$

Wprowadźmy zespolony współczynnik załamania:

$$[N(\omega)]^2 = 1 + \chi + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon(\omega),$$

$$N = n + i\kappa,$$

i zespoloną funkcję dielektryczną:

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_1,$$

$$2n\kappa = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_2$$

Podstawiając teraz $q = [\omega/c]N$ do wyrażenia na falę płaską, otrzymujemy

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2.$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-(\omega \kappa x/c)} e^{i[(\omega n/c)x - \omega t]}.$$

Natężenie fali maleje zgodnie z zależnością

$$I \propto |E_0 e^{-(\omega \kappa x/c)}|^2 \propto e^{-\alpha x},$$

natomiast



$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi}{\lambda}\kappa = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 cn} = \frac{\omega\varepsilon_2}{cn}$$

nazywamy współczynnikiem absorpcji światła w ośrodku, a n ma sens zwykłego współczynnika załamania. Widać, że część urojona funkcji dielektrycznej ε_2 odpowiada za pochłanianie energii fali elektromagnetycznej. Związek między ε_2 a rzeczywistym przewodnictwem σ wskazuje na oddawanie energii fali swobodnym nośnikom w materiale. Formalnie można to traktować jako powstawanie ciepła Joule'a. Wielkości n i κ wiążą się ze sobą za pośrednictwem energetycznego współczynnika odbicia fali, który dla normalnego padania wyraża się w postaci wzoru Fresnela:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2},$$

gdzie R jest stosunkiem energii fali odbitej do energii fali padającej. Wzór ten dla amplitud fali odbitej i padającej wyraża zespolony współczynnik odbicia:

$$r(\omega) = \frac{N - 1}{N + 1},$$

$$r(\omega) = \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1} = \sqrt{R}e^{i\varphi}.$$

I.3 PRZEJŚCIA MIĘDZYPASMOWE

Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z elektronami zajmującymi stany kwantowe można opisać tzw. metodą półklasyczną, gdzie pole elektromagnetyczne traktowane jest klasycznie, natomiast elektrony kwantowo — jako fale Blocha. Ścisły opis jest dużo bardziej skomplikowany, a prowadzi do tych samych rezultatów. Jednoelektronowy hamiltonian przy braku zewnętrznego pola (zaburzenia) ma postać:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r).$$



Fala elektromagnetyczna opisywana jest potencjałem wektorowym $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ oraz potencjałem skalarnym $\Phi(\mathbf{r}, t)$. Dla uproszczenia stosujemy cechowanie Coulomba: $\Phi = 0$ i $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Ostatni warunek oznacza poprzeczny charakter fali. Pole elektromagnetyczne uwzględniamy zastępując operator pędu \mathbf{p} w hamiltonianie $\mathbf{H} = \mathbf{p}^2/2m$ przez $\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$. Wówczas mamy:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c)^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \mathbf{p} + \frac{e}{2mc} \mathbf{p} \mathbf{A} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2}.$$

Wprawdzie komutator $[\mathbf{A}, \mathbf{p}] \neq 0$, ale korzystając z warunku $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, otrzymujemy $\mathbf{A} \mathbf{p} = \mathbf{p} \mathbf{A}$. Zaniedbując w powyższym wyrażeniu ostatni człon (przybliżenie liniowe), dostajemy

$$\mathbf{H} = H_0 + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p}.$$

Wyrażenie $H_{eR} = [e/mc] \mathbf{A} \mathbf{p}$ nosi nazwę hamiltonianu oddziaływania elektron – promieniowanie. Hamiltonian ten można również zapisać w postaci

$$H_{eR} = -e \mathbf{r} \mathcal{E},$$

gdzie \mathbf{r} jest wektorem położenia, a E natężeniem pola elektrycznego. Powyższe równanie jest równoważne poprzedniemu, gdy wektor falowy fali elektromagnetycznej \mathbf{q} jest mały. Jest ono jednak mniej ogólne od poprzedniego i nosi nazwę przybliżenia dipolem elektrycznym, w którym zaniedbuje się oddziaływanie elektronu z polem za pośrednictwem siły Lorentza. Pierwsze z tych wyrażen jest wygodniejsze, gdyż pozwala na bezpośrednie przejście do metody $\mathbf{k}\mathbf{p}$ wyznaczania struktury pasmowej. W celu obliczenia funkcji dielektrycznej zakładamy, że \mathbf{A} jest dostatecznie słabe, aby można było zastosować zależną od czasu teorię zaburzeń (złota reguła Fermiego) do obliczenia prawdopodobieństwa przejścia elektronu z pasma walencyjnego $|v\rangle$ (o energii E_v i wektorze falowym \mathbf{k}_v) do pasma przewodnictwa $|c\rangle$ (o energii E_c i wektorze \mathbf{k}_c). Należy obliczyć element macierzowy:

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc} \right)^2 |\langle c | \mathbf{A} \mathbf{e} \mathbf{p} | v \rangle|^2,$$

gdzie $\mathbf{A} = A\mathbf{e}$, a \mathbf{e} jest wektorem jednostkowym w kierunku \mathbf{A} . Amplituda wektora \mathbf{A} wyraża się przez amplitudę pola elektrycznego fali następująco:



$$A = -\frac{\mathcal{E}}{2q} \left[e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r}-\omega t)} \right].$$

Jeżeli ograniczymy się jedynie do procesów absorpcji, to do hamiltonianu wstawiamy tylko pierwszy człon powyższego wyrażenia, gdyż drugi odpowiada procesom emisji. Obliczanie wyrażenia $\langle c | \mathbf{A} \mathbf{p} | v \rangle$ wymaga całkowania po przestrzeni, natomiast całkowanie po czasie wyrażień typu $e^{\pm i\omega t}$ występujących w A oraz w funkcjach Blocha dla stanów elektronów sprowadza się do całkowania:

$$\int e^{iE_c t/\hbar} e^{i(-\omega t)} e^{-iE_v t/\hbar} dt.$$

Wyrażenie to jest proporcjonalne do

$$\delta [E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega]$$

oraz analogicznie dla procesów emisji

$$\delta [E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) + \hbar\omega].$$

Część przestrzenną funkcji Blocha dla elektronów zapisujemy w postaci:

$$|c\rangle = u_{c,\mathbf{k}_c}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_c \mathbf{r})}, \quad |v\rangle = u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_v \mathbf{r})}.$$

Natomiast wyrażenie określające element macierzowy ma postać:

$$|\langle c | \mathbf{A} \mathbf{p} | v \rangle|^2 = \frac{|\mathcal{E}|^2}{4q^2} \left| \int u_{c,\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_c)\mathbf{r}} \mathbf{e} \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_v \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2.$$

gdzie \mathbf{G} jest wektorem sieci odwrotnej. Po zredukowaniu do pierwszej strefy Brillouina mamy $\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v - \mathbf{q} = 0$. Jest to zasada zachowania wektora falowego (quasi-pędu) dla przejść optycznych w kryształach. Ponieważ wartość wektora falowego $q = 2\pi/\lambda = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (w zakresie widzialnym) jest znacznie mniejsza od typowych średnich wartości wektora falowego elektronu (na brzegu strefy Brillouina: $k_{max} = \pi/a = 10^8 \text{ cm}^{-1}$), wyrażenie powyższe oznacza zachowanie wektora falowego elektronu w przejściach optycznych $\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v$. Przejścia takie nazywamy prostymi. Przybliżenie to jest równoważne tzw. przybliżeniu dipolowemu, o którym mówimy wtedy, gdy długość fali znacznie przekracza rozmiar komórki elementarnej (np. rozmiar komórki $a \sim 0.1 \text{ nm}$, a długość fali światła zielonego $\lambda = 500 \text{ nm}$). Dla małych \mathbf{q} można dokonać rozwinięcia w szereg Taylora:

$$u_{\mathbf{k}_v+\mathbf{q}} = u_{\mathbf{k}_v} + \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}_v} + \dots$$



Biorąc pierwszy wyraz otrzymujemy element macierzowy w postaci:

$$|\langle c | \mathbf{eP} | v \rangle|^2 = \left(\int_{\mathbf{k}_{ei}} u_{\mathbf{k}_v + \mathbf{q}}^* \mathbf{eP} u_{\mathbf{k}_v} d\mathbf{r} \right)^2,$$

znanej, jako przybliżenie dipolem elektrycznym. Ten sam rezultat otrzymuje się rozwijając w szereg Taylora człon $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ w wyrażeniu i zanedbując wyrazy zależne od \mathbf{q} . W ten sposób od razu uzyskujemy warunek na przejście proste $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$. Element macierzowy możemy też zapisać w postaci:

$$\langle c | \mathbf{eP} | v \rangle = m\omega_{vc} \int_{\mathbf{k}_{ei}} u_{c,\mathbf{k}}^* \mathbf{e}\mathbf{r} u_{v,\mathbf{k}} d\mathbf{r},$$

$$\omega_{vc} = \frac{E_c - E_v}{\hbar}.$$

Jeżeli dipolowy element macierzowy jest równy zero, to przejścia optyczne określane są przez $\mathbf{q} \nabla_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}_v}$. Teraz mamy

$$|\langle c | \mathbf{eP} | v \rangle|^2 = \left(\int_{\mathbf{k}_{ei}} \mathbf{q} \nabla_{\mathbf{k}} u_{c,\mathbf{k}}^* \mathbf{eP} u_{v,\mathbf{k}} d\mathbf{r} \right)^2.$$

Wyrażenie to odpowiada przejściom elektrycznym kwadrupolowym lub magnetycznym dipolowym. Ten sam rezultat otrzymuje się uwzględniając drugi człon w rozwinięciu A w szereg Taylora ($i\mathbf{q}\mathbf{r}$). Przejścia kwadrupolowe są słabsze od dipolowych o czynnik ok. $(a/\lambda)^2 \sim 10^{-6}$. Ograniczając się do przejść dipolowych, możemy zauważyć, że $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c = \mathbf{k}$, a ponieważ element macierzowy pędu słabo zależy od \mathbf{k} , możemy napisać, korzystając z powyższych równań:

$$|\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc} \right)^2 |A|^2 |P_{cv}|^2,$$

gdzie $|P_{cv}|^2$ jest stałe. Prawdopodobieństwo R absorpcji fotonu w jednostce czasu otrzymamy podstawiając do złotej reguły Fermiego wyrażenie na element macierzowy, tj.

$$\mathcal{R}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} |\langle c | H_{eR} | v \rangle|^2 \delta [E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega]$$

$$\mathcal{R}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \left| \frac{\mathcal{E}(\omega)}{2} \right|^2 \sum_{\mathbf{k}} |P_{cv}|^2 \delta [E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega].$$

Jeżeli sumowanie po wektorze \mathbf{k} ograniczymy do tych dozwolonych w jednostce objętości, to w wyrażeniu temu odpowiada absorpcja fotonów o częstotliwości ω w jednostce objętości. Strata energii



poła na skutek absorpcji w jednostce objętości, wyraża się jako iloczyn R i energii fotonu $\hbar\omega$. Z drugiej strony szybkość zaniku energii fali wchodzącej do ośrodka wyraża się następująco:

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n}\alpha I = \frac{\varepsilon_2\omega I}{n^2},$$

gdzie α jest współczynnikiem absorpcji, a x współrzędną opisującą wnikanie fali. Gęstość energii fali I wyraża się przez amplitudę pola:

$$I = \frac{n^2}{8\pi} |\mathcal{E}(\omega)|^2.$$

Wykorzystując równość

$$-\frac{dI}{dt} = \mathcal{R}\hbar\omega,$$

otrzymujemy:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}} |P_{cv}|^2 \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega]$$

i podobnie (np. za pomocą relacji Kramersa – Kroniga):

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \left[\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{2}{m\hbar\omega_{cv}} \right) \frac{|P_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right],$$

gdzie $\hbar\omega_{cv} = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$. Powyższa relacja jest analogiczna do otrzymanej w modelu oscylatorów tłumionych, a wprowadzone tam wyrażenie, określające siłę oscylatora, ma sens liczby oscylatorów o częstości własnej ω_{cv} . Znając $\varepsilon_2(\omega)$, możemy wyznaczyć $\alpha(\omega) = \varepsilon_2(\omega)\omega/cn$.

I.4 ŁĄCZNA GĘSTOŚĆ STANÓW I OSOBLIWOŚCI VAN HOVE' A

Element macierzowy $|P_{cv}|^2$ dla danej pary pasm jest wolnozmienną funkcją \mathbf{k} i można go przyjąć jako stały. Sumowanie funkcji δ można zastąpić przez całkowanie po powierzchni o stałej energii:

$$\sum_{\mathbf{k}} \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega] \rightarrow \frac{1}{4\pi^3} \int_S \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}|},$$

gdzie $E_{cv} = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$, a S jest powierzchnią o stałej energii $E_{cv}(\mathbf{k}) = \hbar\omega$. Założono, że za-



równy pasmo przewodnictwa, jak i walencyjne, są dwukrotnie zdegenerowane ze względu na spin. Nie jest to słuszne dla kryształów o symetrii blendy cynkowej oraz tych o niższej symetrii.
Wyrażenie

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \frac{1}{4\pi^3} \int_S \frac{dS}{\nabla_{\mathbf{k}} [E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})]}$$

nosi nazwę

funkcji łącznej gęstości stanów. Osobliwości tej funkcji, pojawiające się przy $\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv} = 0$, nazywamy osobliwościami van Hove'a, natomiast punkty, w których one występują, noszą nazwę punktów krytycznych. Możemy wyróżnić osobliwości I rodzaju:

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) \Big| = 0,$$

które występują w punktach strefy Brillouina o najwyższej symetrii oraz II rodzaju:

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) \neq 0.$$

I.5 KRAWĘDŹ ABSORPCJI PODSTAWOWEJ

Schemat międzypasmowych przejść prostych przedstawiono na Rys. 1.3. W najprostszym modelu zakładamy, że oba pasma są paraboliczne i sferycznie symetryczne:

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e},$$

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}.$$

Współczynnik absorpcji wyraża się następująco:

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} 0 & \hbar\omega < E_g, \\ \frac{(2\mu)^{3/2} e^2}{2m^2 c n \hbar^3 \omega} |P_{cv}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} & \hbar\omega > E_g, \end{cases}$$

W pewnych sytuacjach element macierzowy $|P_{cv}|^2$ może być równy zeru (zob. reguły wyboru). Oznacza to, że przejścia optyczne są w tym punkcie wzbronione. Wówczas, korzystając z faktu, że element macierzowy P_{cv} zależy od wektora \mathbf{k} , możemy napisać:

$$|P_{cv}(k)|^2 = |P_{cv}(0)|^2 + \left| \frac{\partial P_{cv}(k)}{\partial k} \right|_{k=0}^2 k^2 + \dots$$

Przyjęto, że zerowanie następuje w punkcie $k = 0$, stąd $|P_{cv}(k)|^2 \propto k^2$.

Ponieważ

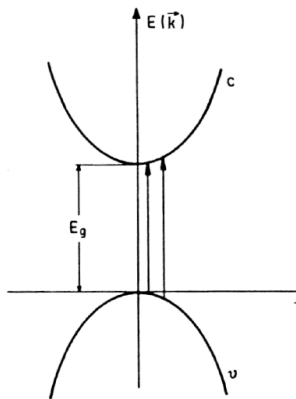
$$\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \hbar\omega - E_g,$$

zatem

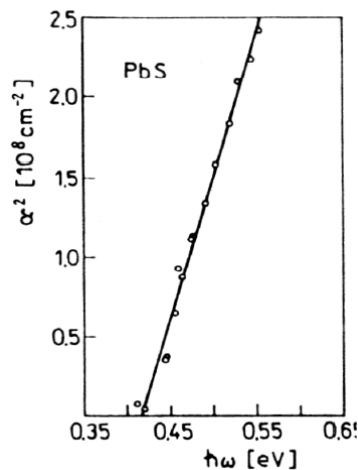
$$|P_{cv}(k)|^2 \propto \hbar\omega - E_g$$

oraz

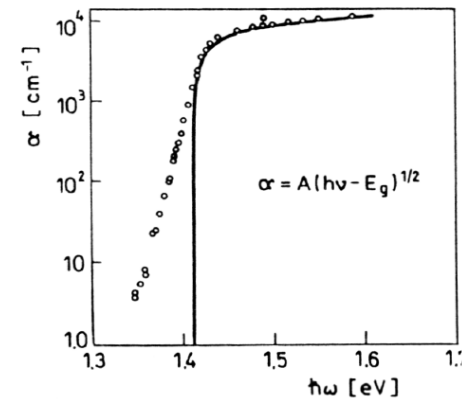
$$\alpha \propto \frac{1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_g)^{3/2} \text{ dla } \hbar\omega > E_g.$$



Rysunek 1.3 Schemat przejść międzypasmowych



Rysunek 1.4 Przebieg kwadratu współczynnika absorpcji w PbS w funkcji energii fotonów. Przedłużenie aproksymacji linia prosta do osi energii wyznacza energie przerwy prostej [1].



Rysunek 1.5 Krawędź absorpcji podstawowej GaAs w temperaturze pokojowej. Kółka oznaczają wyniki pomiarów, a linia ciągła zależność teoretyczna [2].

I.6 PRZEJŚCIA SKOŚNE

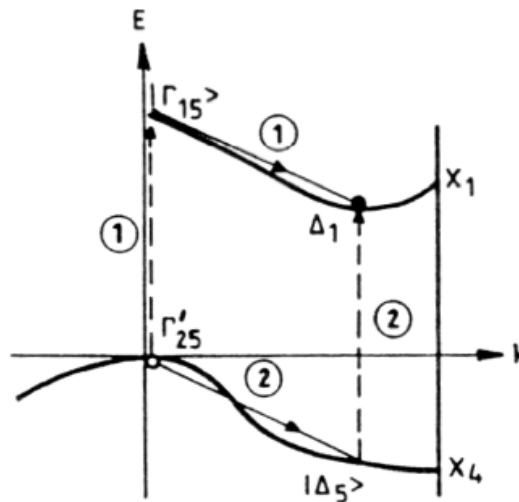
Przejścia skośne mogą wystąpić tylko wtedy, gdy w procesie oddziaływania foton – elektron bierze udział trzecia cząstka, która umożliwia spełnienie zasady zachowania quasi-pędu (wektora falowego). Zazwyczaj tą rolę pełni fonon, ale niewielki wkład do takiego procesu mogą wnieść również defekty struktury. Zasady zachowania mają teraz postać:

¹ R. Schoolar, J. Dixon, Phys. Rev. **137**, A667 (1965).

$$\hbar\omega = E_c(\mathbf{k}'_c) - E_v(\mathbf{k}_v) \pm E_p,$$

$$\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v = \pm \mathbf{K}_p,$$

gdzie E_p jest energia, a \mathbf{K}_p pędem fononu. Znak „+” odpowiada procesowi z emisją, a „-” procesowi z absorpcją fononu. Schemat przejść skośnych na przykładzie krzemu przedstawiony jest na Rys. 1.6.



Rysunek. 1.6 Schemat fragmentu struktury pasmowej krzemu. Linie przerywane oznaczają przejścia z udziałem fotonu, a ciągłe — przejścia z udziałem fononu. Stan $|i\rangle$ jest stanem przejściowym (wirtualnym).

Przejścia skośne mają charakter dwuetapowy. W pierwszej fazie elektron jest wzbudzany z pasma walencyjnego do stanu wirtualnego $|i\rangle$ za pomocą fotonu o energii $\hbar\omega$. W procesie tym nie jest zachowana energia, a jedynie wektor falowy. W drugim etapie następuje przejście elektronu ze stanu $|i\rangle$ do stanu na dnie pasma przewodnictwa Δ_1 przy udziale procesu emisji fononu. Możliwe jest również przejście skośne, w którym w pierwszym kroku ma miejsce oddziaływanie z fononem, a w drugim — z fotonem. Aby obliczyć prawdopodobieństwo przejścia skośnego, oprócz oddziaływania elektron – foton, w hamiltonianie należy uwzględnić również oddziaływanie elektron – fonon. Po zastosowaniu złotej reguły Fermiego do rachunku zaburzeń drugiego rzędu zależnego od czasu, otrzymamy

² T. Moss, T. Hawkins, *Infrared Phys.* **1**, 111 (1961).



$$\mathcal{R}_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} \left| \sum_i \frac{\langle f | H_{ep} | i \rangle \langle i | H_{eR} | 0 \rangle}{E_{i0} - \hbar\omega} \right|^2 \delta [E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega \pm E_p],$$

gdzie H_{eR} jest hamiltonianem oddziaływania elektronu z fotonem, a H_{ep} hamiltonianem oddziaływania elektronu z fononem. $|0\rangle$ jest stanem początkowym układu z zapełnionym pasmem walencyjnym, pustym pasmem przewodnictwa oraz liczbą fononów n_p . $|f\rangle$ jest stanem końcowym układu z elektronem w minimum pasma przewodnictwa, dziura w maksimum pasma walencyjnego oraz liczbą fononów $n_p \pm 1$. $|i\rangle$ jest jednym z możliwych stanów pośrednich. Element macierzy oddziaływania elektron – fonon zależy od stopnia obsadzenia stanów fononowych:

$$\langle f | H_{ep} | i \rangle = \begin{cases} \sqrt{n_p} & - \text{absorpcja fononu,} \\ \sqrt{n_p + 1} & - \text{emisja fononu,} \end{cases}$$

$$n_p = \left[\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

W większości półprzewodników element macierzy można przyjąć jako stały w obszarze przejść skośnych. Pozwala to sumować funkcje δ analogicznie do przypadku przejść prostych. Jeżeli dodatkowo założymy, że pasma są paraboliczne i sferycznie symetryczne, to otrzymamy wyrażenie określające współczynnik absorpcji dla przejść skośnych:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_a(\hbar\omega) + \alpha_e(\hbar\omega),$$

gdzie dla procesów z absorpcją fononu:

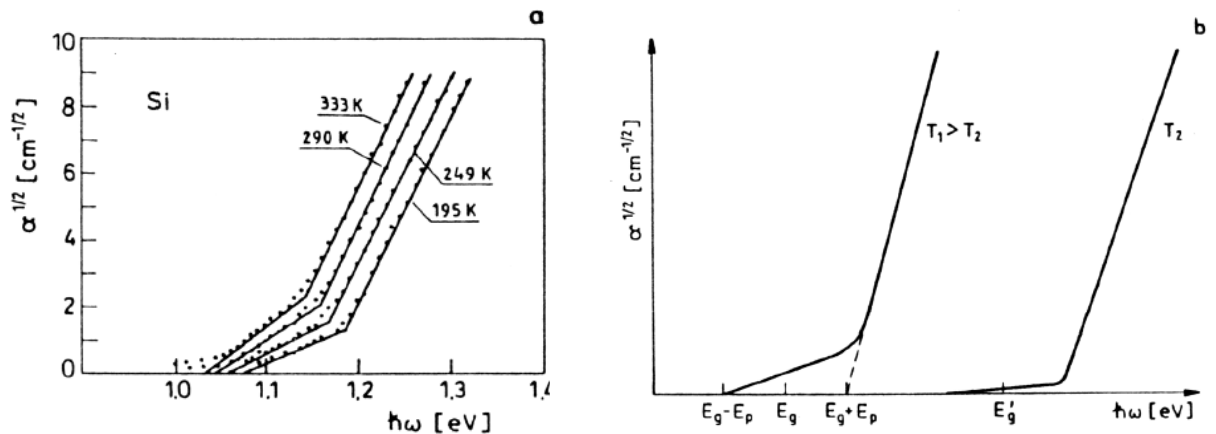
$$\alpha_a(\hbar\omega) = \begin{cases} 0 & \hbar\omega < E_{ig} - E_p, \\ \frac{C n_p}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{ig} + E_p)^2 & \hbar\omega > E_{ig} - E_p \end{cases}$$

oraz dla procesów z emisją fononu:

$$\alpha_e(\hbar\omega) = \begin{cases} 0 & \hbar\omega < E_{ig} + E_p, \\ \frac{C(n_p+1)}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{ig} - E_p)^2 & \hbar\omega > E_{ig} + E_p. \end{cases}$$

Skośną przerwę od prostej możemy odróżnić dzięki różnej zależności współczynnika absorpcji od energii fotonów. Dodatkowo, dla każdego fononu obserwujemy dwie krawędzie absorpcji: $E_{ig} + E_p$ oraz $E_{ig} - E_p$, odpowiednio dla procesów z emisją i absorpcją fononu. Te ostatnie, ze względu na zależność n_p od temperatury, ulegają znacznemu osłabieniu wraz ze spadkiem temperatury i całkowicie zanikają w bardzo niskich temperaturach. Tak więc podczas obniżania tem-

peratury, gałąź krawędzi absorpcji związana z pochłanianiem fononu znika, natomiast gałąź odpowiadająca procesowi z emisją fononu (proporcjonalna do $n_p + 1$) widoczna jest zarówno w wysokich, jak i niskich temperaturach. Dzięki temu pomiar temperaturowej zależności krawędzi absorpcji dla przejść skośnych pozwala wyznaczyć nie tylko energie E_{ig} , ale również energie fononu E_p . Rysunek 1.7a przedstawia zachowanie współczynnika absorpcji krzemu w obszarze przejść skośnych w różnych temperaturach. Na Rys. 1.7 b ukazana jest schematycznie krawędź absorpcji dla dwóch temperatur oraz sposób wyznaczania przerwy energetycznej i energii fononu uczestniczącego w przejściu.



Rysunek 1.7. Krawędź absorpcji krzemu w obszarze przejść skośnych dla różnych temperatur (a) [3] oraz schematyczny przebieg krawędzi absorpcji wraz ze sposobem wyznaczania wartości przerwy energetycznej i energii fononu (b).

Poszczególne rodzaje przejść absorpcyjnych różnią się intensywnością, związana z prawdopodobieństwem zajścia procesu. Przejścia proste charakteryzują się współczynnikiem absorpcji rzędu $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$, przejścia proste wzbronione $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$, a przejścia skośne $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

I.7 REGUŁY WYBORU

Zerowanie się dipolowego elementu macierzowego związane jest zazwyczaj z symetrią funkcji falowych $|v\rangle$ $|c\rangle$ oraz operatora \mathbf{ep} w danym układzie krystalicznym. Hamiltonian posiada symetrię odpowiadającą grupie symetrii kryształu. Zatem dla każdego elementu a_i tej grupy zachodzi:



$$\forall_{i \in \{1, 2, \dots, g\}} H(a_i \cdot \mathbf{r}) = H(r),$$

gdzie g jest rzędem grupy. Dla

$$H\varphi_n = E_n\varphi_n$$

$$P(a_i)H\varphi_n = HP(a_i)\varphi_n = E_nP(a_i)\varphi_n,$$

gdzie $P(a_i)$ jest operatorem związanym z elementem symetrii a_i . Zatem, jeżeli φ_n jest rozwiązaniem stacjonarnego równania Schrodingera z wartością własną E_n , to $P(a_i)\varphi_n$ jest rozwiązaniem z tą samą wartością własną. W ten sposób otrzymujemy g funkcji typu $P(a_i)\varphi_n$. Liczba liniowo niezależnych funkcji $P(a_i)\varphi_n$ jest równa stopniowi degeneracji l_n poziomu E_n . Możemy wybrać układ funkcji $\varphi_{n,1}, \varphi_{n,2}, \dots, \varphi_{n,l_n}$, stanowiący taką bazę, by dowolną funkcję $P(a_i)\varphi_{n,j}$ można było przedstawić jako kombinację liniową elementów bazy:

$$P(a_i)\varphi_{n,j} = \sum_{k=1}^{l_n} \Gamma_{kj}^n(a_i)\varphi_{n,k}.$$

Układ g macierzy o wymiarach $l_n \times l_n$ i elementach $\Gamma_{kj}^n(a_i)$ tworzy nieprzywiedlną (nieredukowalną) reprezentację grupy symetrii G . Każdemu poziomowi energii E_n odpowiada pewna nieredukowalna reprezentacja grupy symetrii hamiltonianu. Liczba nieredukowalnych reprezentacji grupy jest równa liczbie klas w tej grupie. Suma kwadratów wymiarów nieprzywiedlnych reprezentacji grupy równa jest jej rzędowi:

$$\sum_{n=1}^p l_n^2 = g.$$

Poza degeneracją poziomów ze względu na symetrię, występuje jeszcze degeneracja ze względu na spin. Może również pojawić się degeneracja związana z symetrią hamiltonianu względem odwrócenia czasu. Uwzględnienie spinu wymaga zastosowania podwójnych reprezentacji grupy symetrii. Dla przykładu rozpatrzmy wpływ operacji inwersji \mathbf{I} na dipolowy element

³ G. Macfarlane, Phys. Rev. **98**, 1865 (1955).



macierzowy $\langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_j \rangle$, gdzie $\mathbf{I} \mathbf{r} = -\mathbf{r}$. Pod wpływem operacji inwersji, nieparzyste stany własne hamiltonianu (φ^-) zmieniają znak, natomiast stany parzyste (φ^+) znaku nie zmieniają. Rozważmy przypadek parzysty:

$$\langle \varphi_i^+ | \mathbf{r} | \varphi_j^+ \rangle = \langle \varphi_i^+ | \mathbf{I} \rangle \langle \mathbf{I} | \mathbf{r} | \varphi_j^+ \rangle = \langle \varphi_i^+ | -\mathbf{r} | \varphi_j^+ \rangle = -\langle \varphi_i^+ | \mathbf{r} | \varphi_j^+ \rangle,$$

gdzie

$$|\mathbf{I}\rangle \langle \mathbf{I}| \equiv \hat{\mathbf{I}}$$

jest operatorem jednostkowym. Zatem otrzymujemy

$$\langle \varphi_i^+ | \mathbf{r} | \varphi_j^+ \rangle = 0.$$

Analogiczny rezultat uzyskamy dla stanów nieparzystych, a także dla operatora pędu \mathbf{p} . Zazwyczaj interesują nas poziomy energetyczne dla danych wartości wektora falowego \mathbf{k} , dlatego ograniczymy się do analizy podgrupy grupy symetrii G , noszącej nazwę grupy wektora falowego $G_{\mathbf{k}}$ (gdy $\mathbf{k} \equiv 0$ to $G \equiv G_{\mathbf{k}}$). Grupa $G_{\mathbf{k}}$ zawiera wszystkie elementy symetrii grupy G , które przeprowadzają wektor \mathbf{k} w siebie lub w wektor równoważny, czyli różniący się od \mathbf{k} o wektor sieci odwrotnej. Szczególnie interesujące są punkty i linie wysokiej symetrii w strefie Brillouina, w których grupa $G_{\mathbf{k}}$ ma najwięcej elementów. Niech dla elementu macierzowego $\langle c | \mathbf{ep} | v \rangle$, stany $\langle c |$, $| v \rangle$ oraz operator \mathbf{ep} transformują się według nieprzywiedlnych reprezentacji grupy symetrii: $\Gamma_{c\mathbf{k}}^*$, $\Gamma_{v\mathbf{k}}$, $\Gamma_{\mathbf{ep}}$. Element macierzowy będzie różny od zera tylko wtedy, gdy iloczyn prosty $\Gamma_{\mathbf{ep}} \otimes \Gamma_{v\mathbf{k}}$, będzie zawierał reprezentację $\Gamma_{c\mathbf{k}}^*$. Można to stwierdzić, sprawdzając czy zeruje się wyrażenie:

$$\sum_{a_i} \chi_{c\mathbf{k}}^*(a_i) \chi_{\mathbf{ep}}(a_i) \chi_{v\mathbf{k}}(a_i),$$

gdzie $\chi(a_i)$ jest charakterem reprezentacji, czyli śladem macierzy $\Gamma(a_i)$:

$$\chi(a_i) = \text{Tr} [\Gamma(a_i)].$$

Reguły wyboru zależą od polaryzacji światła, ponieważ wektor \mathbf{e} wpływa na rodzaj reprezentacji, według której transformuje się iloczyn \mathbf{ep} . Dla przykładu omówimy przypadek prostych i skośnych przejść w krzemie.

W kryształach kubicznych, takim jak Si, operator \mathbf{ep} transformuje się według pełno symetrycz-



nej reprezentacji Γ_{15} . Pasma walencyjne w środku strefy Brillouina opisane jest reprezentacja Γ'_{25} , a pasmo przewodnictwa Γ_{15} . Dokonując rozkładu iloczynu prostego reprezentacji Γ_{15} i Γ_{25} na reprezentacje nieprzywiedlne, otrzymamy:

$$\Gamma_{15} \otimes \Gamma'_{25} = \Gamma_2^+ + \Gamma'_{12} + \Gamma_{25} + \Gamma_{15}.$$

Widzimy, że iloczyn ten zawiera reprezentacje Γ_{15} , a więc przejście proste $\Gamma'_{25} - \Gamma_{15}$ jest dozwolone. Bezwzględne minimum pasma przewodnictwa w krzemie leży na linii Δ i ma symetrię Δ_1 . Najbliższe leżące pod nim pasmo walencyjne ma symetrię Δ_5 . Korzystając z powyższych zależności otrzymamy

$$\sum_{a_i \in G_\Delta} \chi_{\Delta_1}^*(a_i) \chi_{\Gamma_{15}}(a_i) \chi_{\Delta_5}(a_i) = 8.$$

Ponieważ suma ta daje wynik różny od zera, przejście proste $\Delta_5 - \Delta_1$ jest dozwolone. Rozważając teraz przejścia skośne $\Gamma'_{25} - \Delta_1$ musimy sprawdzić, czy iloczyn prosty reprezentacji, odpowiadających procesom oddziaływania elektron – fonon, zawiera reprezentacje odpowiadające fononowi. Dokonując rozkładów dla procesów (1) i (2) z Rys. 1.6 otrzymujemy odpowiednio:

$$\Gamma_{15} \otimes \Delta_1 = \Delta_1 + \Delta_5$$

$$\Gamma'_{25} \otimes \Delta_5 = \Delta_1 + \Delta'_1 + \Delta_2 + \Delta_2^1 + \Delta_5.$$

Ponieważ odpowiednie fonony w krzemie mają symetrie Δ_5, Δ_1 oraz Δ'_2 , procesy typu (2) możliwe są dla wszystkich fononów, a typu (1) dla Δ_1 i Δ_5 .

I.8 EKSCYTONY WANNIERA – MOTTA

Rozpatrzmy oddziaływanie elektronu o wektorze falowym bliskim minimum pasma przewodnictwa i dziury z obszaru w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodnika. Za-



kładamy, że pasmo przewodnictwa i walencyjne są sferycznie symetryczne oraz ich ekstrema znajdują się w jednym punkcie strefy Brillouina. Mamy zatem do czynienia z punktem krytycznym M_0 , odpowiadającym podstawowej przerwie energetycznej E_g . Poziomy energetyczne elektronu w paśmie przewodnictwa przyjmują wartości określone za pomocą równości

$$E(\mathbf{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_e^2}{2m_e^*},$$

gdzie E_g jest wartością energii przerwy wzbronionej. Energia, jaka mogą przyjmować dziury w paśmie walencyjnym, wynosi odpowiednio

$$E_h(\mathbf{k}_h) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_h^2}{2m_h^*}.$$

Oddziaływanie elektron-dziura opisane jest potencjałem kulombowskim:

$$V_{e-h} = \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|}.$$

Stała dielektryczna ε może zmieniać się od ε_∞ dla małych wartości promienia ekscytonu, do ε_0 dla dużych wartości promienia. W ostatnim przypadku oddziaływanie elektron-dziura jest słabe i jego potencjał zmienia się wolno w skali komórki elementarnej. Wówczas do opisu ekscytonu można zastosować metodę masy efektywnej. Funkcjami falowymi elektronu i dziury w kryształach są funkcje Blocha. Oddziaływanie kulombowskie jest przyczyną złamania symetrii translacyjnej potencjału krystalicznego, co powoduje mieszanie się fal Blocha. Zatem funkcja falowa ekscytonu jest liniową kombinacją iloczynów funkcji falowych elektronu i dziury:

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) \psi_{\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) \psi_{\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h),$$

gdzie \mathbf{k}_e i \mathbf{k}_h są wektorami falowymi, opisującymi odpowiednio elektrony i dziury, a $\psi_{\mathbf{k}_e}$ i $\psi_{\mathbf{k}_h}$ funkcjami falowymi elektronu i dziury. Wprowadźmy funkcje $\Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h)$, będącą transformacją Fouriera $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h)$:

$$\Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h) = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) e^{i(\mathbf{k}_e \mathbf{R}_e - \mathbf{k}_h \mathbf{R}_h)}.$$

Funkcje Φ nazywamy funkcją obwiedni ekscytonu. Przybliżenie masy efektywnej pozwala przedstawić równania opisujące $\Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h)$ w postaci analogicznej do dwucząstkowego równania



Schrodingera z masami efektywnymi elektronu i dziury zamiast masy elektronu swobodnego:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_{\mathbf{R}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_{\mathbf{R}_h}^2 - \frac{e}{\epsilon_S |\mathbf{R}_e - \mathbf{R}_h|} \right] \Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h) = (E - E_g) \Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h),$$

gdzie ϵ_S jest statyczna stała dielektryczna, $\nabla_{\mathbf{R}_e}$ i $\nabla_{\mathbf{R}_h}$ operatorami nabra, działającymi odpowiednio na zmienne opisujące elektron i dziurę, a E jest wartością własną energii, liczona względem energii stanu podstawowego. Należy zauważyć, że równanie to jest identyczne z równaniem Schrodingera dla atomu wodoru, gdzie m_e^* i m_h^* odpowiadają masie elektronu i masie jądra atomowego, natomiast różnica $E - E_g$ jest odpowiednikiem energii atomu. Wprowadźmy dwie nowe współrzędne: współrzędna środka masy \mathbf{R} i względna współrzędna \mathbf{r} , które wyrażają się przez \mathbf{R}_e i \mathbf{R}_h w następujący sposób:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e^* \mathbf{R}_e + m_h^* \mathbf{R}_h}{m_e^* + m_h^*},$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}_h.$$

Ruch translacyjny środka masy jest analogiczny do ruchu cząstki swobodnej o masie $M = m_e^* + m_h^*$ w obszarze o stałym potencjale równym zero. Natomiast cząstka o masie zredukowanej μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

porusza się w polu o potencjale

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon_S r}.$$

Wobec tego hamiltonian występujący w równaniu rozpada się na sumę dwóch niezależnych części. Zatem można szukać rozwiązania $\Phi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_h)$ w postaci iloczynu $\Psi(\mathbf{R})F(\mathbf{r})$, gdzie $\Psi(\mathbf{R})$ opisuje ruch środka masy, a $F(\mathbf{r})$ względny ruch wokół niego elektronu i dziury. Rezultatem tego są dwa równania:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi(\mathbf{R}) = E_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{R}),$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_S r} \right) F(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{r}} F(\mathbf{r}).$$

Dodajmy, że różnica energii $E - E_g$ jest suma energii $E_{\mathbf{R}}$ i $E_{\mathbf{r}}$. Równanie pierwsze opisuje



cząstkę swobodną, której funkcja falowa $\Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R})$ i energia $E_{\mathbf{R}}$ mogą być wyrażone następująco

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = N^{-1/2} e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}},$$

$$E_{\mathbf{R}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M},$$

gdzie $E_{\mathbf{R}}$ jest energia kinetyczna środka masy. Równanie drugie podobne jest do równania ruchu elektronu w atomie wodoru. W tym przypadku funkcje falowe i energie indeksowane sa za pomocą trzech liczb kwantowych: n — głównej, l — pobocznej i m — magnetycznej. Funkcję falową $F(\mathbf{r})$ możemy wyrazić za pomocą współrzędnych sferycznych:

$$F_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \Phi),$$

gdzie R_{nl} sa uogólnionymi wielomianami Laguerre'a, a $Y_{lm}(\Theta, \Phi)$ funkcjami kulistymi (harmonikami sferycznymi). W przypadku izotropowej masy efektywnej, energia E_r zależy jedynie od n i dana jest przez

$$E_r(n) = E_r(\infty) - \frac{R^*}{n^2},$$

gdzie $E_r(\infty)$ jest najmniejszą energią w widmie ciągłym, a R^* rydbergiem ekscytonowym:

$$R^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_S^2} = \frac{\mu}{\varepsilon_S} R,$$

gdzie $R \sim 13.6$ eV (rydberg). Zatem funkcja falowa ekscytonu ma następującą postać:

$$\Phi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N} e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \Phi),$$

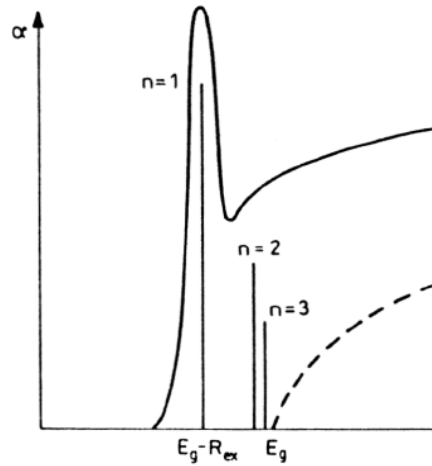
a jego energia

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2}.$$

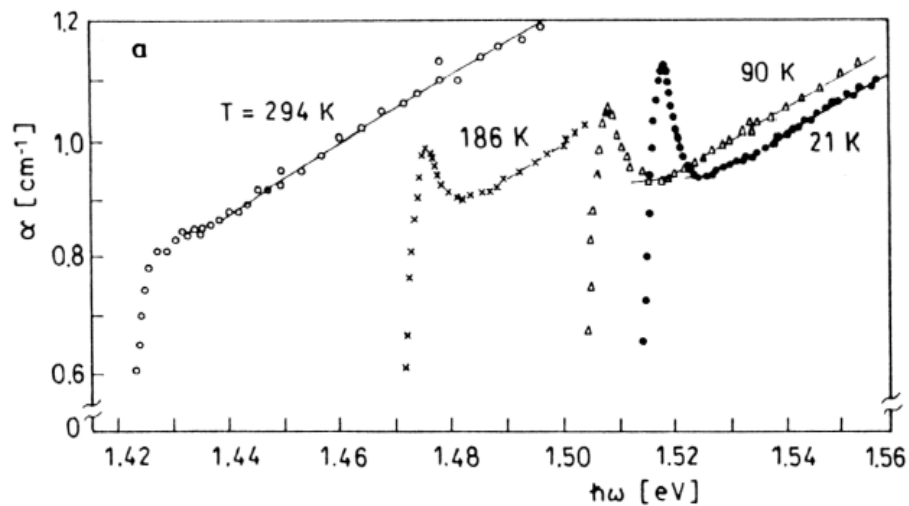
Dla stanu podstawowego

$$\Phi_1(\mathbf{R}, r) = e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_{ex}^3}} e^{-(r/a_{ex})},$$

gdzie $a_{ex} = 4\pi\epsilon_S \hbar^2/\mu e = a_B\epsilon_S/\mu$ jest ekscytonowym promieniem Bohra, natomiast $a_B \sim 0.5$ A atomowym promieniem Bohra.



Rysunek 1.8. Porównanie widma absorpcji w pobliżu prostej przerwy energetycznej przy uwzględnieniu efektów ekscytonowych (ostre linie oznaczone 1, 2, 3) oraz z pominięciem efektów ekscytonowych (linia przerywana). Dodatkowo przedstawiono podstawowe przejście ekscytonowe dla $n = 1$ z uwzględnieniem poszerzenia oraz przejściami do stanów swobodnych dziury i elektronu.



Rysunek 1.9 Widmo absorpcji ekscytonowej GaAs w pobliżu przerwy energetycznej dla kilku temperatur (a) [4].

Ponadto korzystając ze złotej reguły Fermiego możemy określić prawdopodobieństwo



przejść optycznych prowadzących do powstania ekscytonów:

$$W_{ex,0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \Psi_{ex} \left| \frac{e}{m} \mathbf{A} \mathbf{P} \right| \Psi_0 \right\rangle \right|^2 \delta(E_{ex} - \hbar\omega),$$

gdzie Ψ_0 jest funkcja falowa stanu podstawowego układu, tzn. stanu, w którym pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione, a przewodnictwa puste. Korzystając z powyższego równania można pokazać, że wzór na urojoną część funkcji dielektrycznej przyjmuje następującą postać

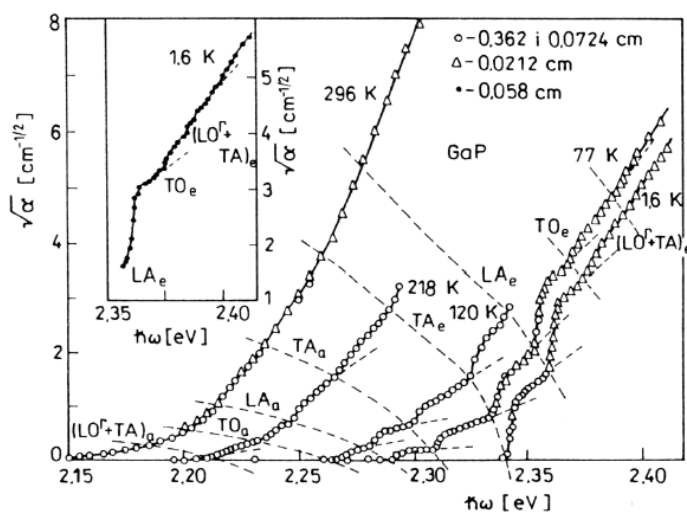
$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \varepsilon_0 \omega^2} |e \mathbf{M}_{vc}(0)|^2 \sum_n |F_n(0)|^2 \delta \left(E_g - \frac{R^*}{n^2} - \hbar\omega \right).$$

Ponadto dla przejść skośnych przy uwzględnieniu stanów nie związanych elektronu i dziury współczynnik absorpcji ma postać:

$$\alpha \propto \begin{cases} \frac{1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{gi} \pm E_p)^{1/2} & ; \hbar\omega \gtrsim E_{gi}, \\ \frac{1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{gi} \pm E_p)^2 & ; \hbar\omega \gg E_{gi}, \end{cases}$$

gdzie \pm oznacza proces z absorpcją lub emisją fononu.

⁴ M. Sturge, Phys. Rev. **127**, 768 (1962).



Rysunek 1.10. Krawędź absorpcji GaP w zakresie przejść skośnych [5]. W niskich temperaturach widoczne są stopnie charakterystyczne dla przejść z udziałem ekscytonów. Zaznaczono procesy z udziałem fononów akustycznych podłużnych (LA) i poprzecznych (TA) oraz optycznych podłużnych (LO) i poprzecznych (TO). Indeks *a* oznacza proces z absorpcją fononu, a indeks *e*, z emisją.

Półprzewodnik	R^* [meV]	R^* (teoria) [meV]	a_{ex} [Å]
GaAs	4.9	4.4	112
InP	5.1	5.14	113
CdTe	11	10.71	12.2
ZnTe	13	11.71	11.5
ZnSe	19.9	22.87	10.7
ZnS	29	38.02	10.22

Tabela 1.1. Energie wiązania ekscytonów R^* i ekscytonowe promienie Bohra a_{ex} dla wybranych związków półprzewodnikowych

I.9 PROCESY ABSORPCJI ZWIĄZANE Z DEFECTAMI KRYSZTAŁU

Defekty zaburzają symetrię kryształu i są źródłem szybko zanikającego potencjału $U(\mathbf{r})$. Można założyć, że potencjał ten jest w przybliżeniu sferycznie symetryczny. Równanie Schrödingera zapiszemy w postaci:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + (V + U)\Psi = E\Psi,$$

⁵ P. Dean, D. Thomas, Phys. Rev. **150**, 690 (1966).



gdzie $V(\mathbf{r})$ jest periodycznym potencjałem kryształu. Nie istnieje jedna spójna teoria opisująca wszystkie rodzaje stanów defektowych. Nie jest również możliwe ściśle określenie funkcji falowej defektu, ani jego potencjału. Ze względu na zachowanie się funkcji falowej, możemy wyróżnić dwa rodzaje defektów:

- Funkcja falowa elektronu przyjmuje duże wartości w obszarze, gdzie $U \ll V$. Wówczas potencjał U , pochodzący od defektu, ma charakter zaburzenia w stosunku do periodycznego potencjału kryształu V . Elektron jest słabo związany z defektem, co odpowiada płytkim poziomom energetycznym (mówimy o płytkich donorach lub akceptorach). Nie wielka energia zewnętrzna powoduje przejście elektronu z defektu do pasma przewodnictwa (donor) lub z pasma walencyjnego na defekt (akceptor).
- Funkcja falowa elektronu osiąga znaczne wartości w obszarze, gdzie $U \gg V$. Wtedy potencjał krystaliczny V należy traktować, jako zaburzenie potencjału defektu U i mówimy o stanach silnego wiązania. Zazwyczaj defekty takie określamy mianem głębokich, tzn. energia tych defektów bliska jest połowy wartości przerwy energetycznej.

Jeżeli potencjał defektu jest wolnozmienny, to opierając się na przybliżeniu masy efektywnej, funkcje falowa elektronu $\Psi(\mathbf{r})$ można przedstawić w postaci

$$\Psi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})u(\mathbf{r}),$$

gdzie $u(\mathbf{r})$ jest funkcja falowa Blocha elektronu, a $F(\mathbf{r})$ funkcja obwiedni, spełniająca równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}).$$

W modelu wodoropodobnym zakłada się kulombowską postać potencjału $U(\mathbf{r})$ z ekranowaniem przez przenikalność dielektryczną ϵ_S :

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_S r}.$$

Dla stanu podstawowego równanie to jest spełnione przez unormowaną funkcję radialną:

$$P(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_D^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_D},$$

gdzie a_D jest efektywnym promieniem Bohra domieszki w kryształach:

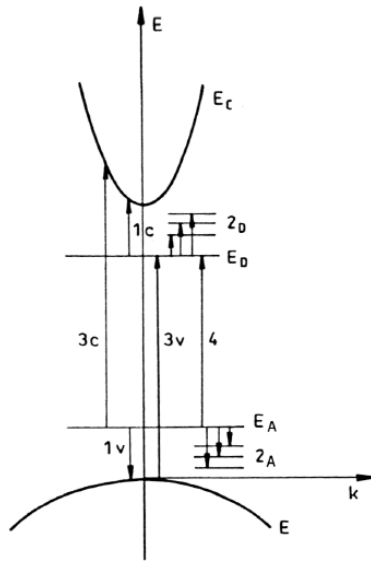


$$a_D = \frac{\varepsilon_S}{m^*} a_B,$$

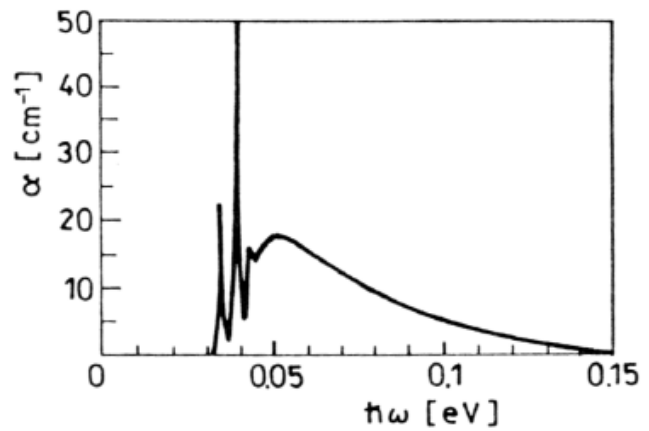
a a_B jest atomowym promieniem Bohra. Energia ma postać

$$E = \frac{m^* R}{\varepsilon_S^2 n^2},$$

gdzie R jest stała Rydberga dla atomu. Dla donoru przejście elektronu do pasma przewodnictwa odpowiada $n = 1$, a energia tego przejścia nosi nazwę energii jonizacji domieszki. Dla GaAs $m_e^* = 0.07m_e$ i $\varepsilon_S = 12$, a stad $E_D = E_1 = 5.7$ meV oraz $a_D = 7$ nm. Zatem energia stanu podstawowego i promień Bohra są porównywalne z parametrami ekscytonu Wanniera – Motta. Funkcje falowa płytkiego akceptora konstruuje się ze stanów Blocha pasma walencyjnego. W ogólnym przypadku należy uwzględnić złożoną strukturę pasma walencyjnego. Jeżeli przejścia zachodzą pod wpływem światła, noszą nazwę fotojonizacyjnych. Podobnie jak w atomie wodoru, w przypadku defektu możemy również obserwować przejścia do stanów wzbudzonych. Zarówno przejścia do stanów wzbudzonych defektu, jak i przejścia fotojonizacyjne, obserwuje się w obszarze podczerwieni. Przebieg współczynnika absorpcji dla krzemu domieszkowanego borem przedstawiony jest na **Rys. 1.12**. Poniżej energii pierwszego stanu wzbudzonego domieszki nie obserwujemy żadnej absorpcji. Dla wyższych energii widoczne są przejścia do trzech pierwszych stanów wzbudzonych. Przejścia do wyższych stanów zlewają się w pasmo, odpowiadające całkowitej jonizacji domieszki. Ograniczony zakres domieszki w przestrzeni wektora falowego jest przyczyną szybkiego zaniku absorpcji przy energiach fotonu większych od energii wiązania domieszki.



Rysunek 1.11 Schemat możliwych przejść optycznych w półprzewodniku posiadającym poziom donorowy i akceptorowy.



Rysunek 1.12 Widmo współczynnika absorpcji w krzemie domieszkowanym borem [6].

Warto zauważyć, że energie i promienie, otrzymane w przybliżeniu wodoropodobnym, nie zależą od rodzaju domieszki, a jedynie od parametrów materiału. W rzeczywistości, ze względu na odstępstwo potencjału $U(\mathbf{r})$ od postaci kulombowskiej (szczególnie w obszarze rdzenia atomowego), różnice są obserwowane — zwłaszcza dla stanów o małej wartości n . Różnica w położeniu energetycznym danej domieszki, w porównaniu z modelem wodoropodobnym, nosi nazwę przesunięcia chemicznego.

Występują również przejścia, zachodzące między poziomem defektu a przeciwnym pasmem (przejścia oznaczone cyfrą 3 na **Rys. 1.11**). Prawdopodobieństwo przejścia między pasmem walencyjnym a donorem w półprzewodniku z prostą przerwą energetyczną dla $\mathbf{k} = 0$ wyraża się w postaci

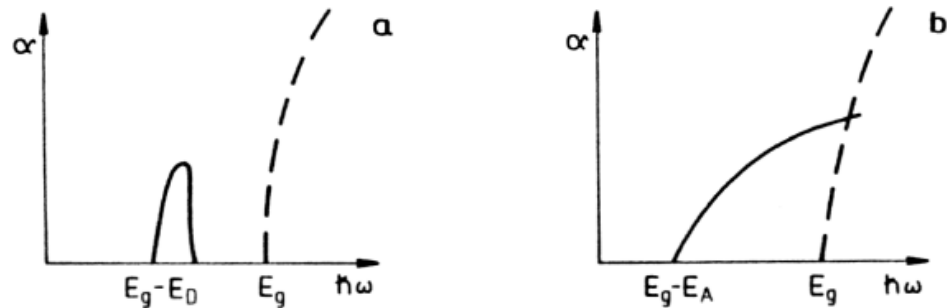
$$f(x) = \frac{\sqrt{x}}{(1+x)^4},$$

gdzie

$$x = \begin{cases} 2m_h a_D^2 \frac{\hbar\omega - E_g + E_D}{\hbar^2} & ; \quad 3v, \\ 2m_e a_A^2 \frac{\hbar\omega - E_g + E_A}{\hbar^2} & ; \quad 3c. \end{cases}$$

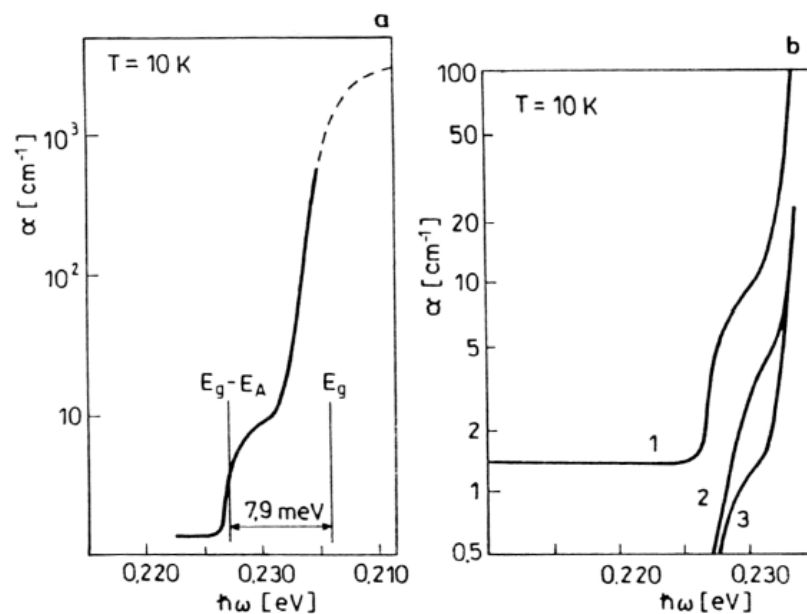
⁶ J. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, str. 75, WNT, Warszawa (1974).

Ponieważ zwykle $m_h a_D^2 > m_e a_A^2$, energia, dla której współczynnik absorpcji osiąga maksimum, jest bliska $E_g - E_D$ dla przejść $3v$ oraz większa od E_g dla przejść $3c$. W związku z tym, przebiegi absorpcji istotnie się różnią dla tych dwóch przypadków (**Rys. 1.12**).



Rysunek 1.12. Schematyczny przebieg absorpcji dla przejść pasmo walencyjne – donator (a) oraz akceptor – pasmo przewodnictwa (b). Przerywaną linią zaznaczono krawędź absorpcji międzypasmowej.

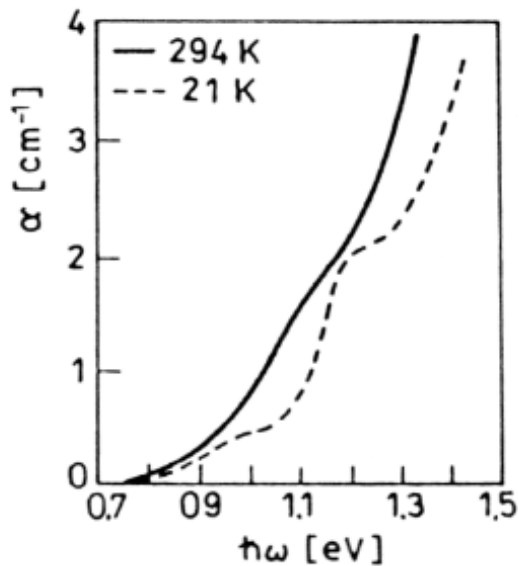
Przykład przebiegu absorpcji dla przejścia: poziom akceptorowy – pasmo przewodnictwa w InSb przedstawiony jest na **Rys. 1.13a**. Na **Rys. 1.13b** ukazana jest również zależność współczynnika absorpcji od stopnia domieszkowania materiału. Przejścia fotojonizacyjne również ulegają zmianie dla różnych koncentracji stanów domieszkowych. Wraz ze wzrostem koncentracji rośnie wartość współczynnika absorpcji, a powyżej pewnej wartości koncentracji zanika próg fotojonizacyjny i obserwujemy przebieg absorpcji analogiczny do procesu absorpcji na swobodnych nośnikach (**Rys. 1.14**).



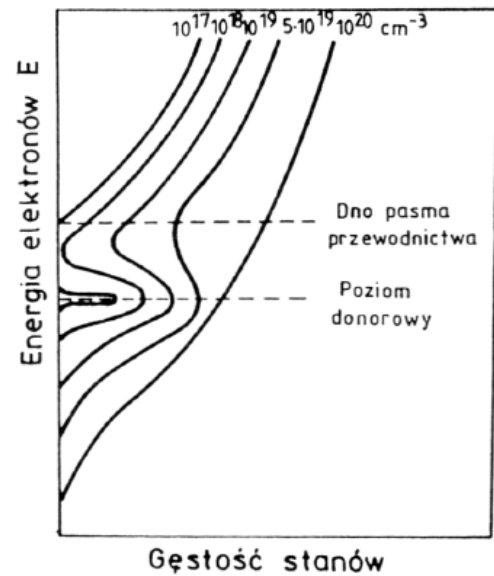
Rysunek 1.13. Widmo absorpcji InSb, odpowiadające przejściom z poziomu akceptorowego do pasma

przewodnictwa (a) oraz zależność absorpcji związanej z defektami od stopnia i rodzaju domieszkowania (b) [7]. Krzywa 1 odpowiada koncentracji $p = 3.37 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, krzywa 2 charakteryzuje próbkę typu n o koncentracji akceptorów $N-A = 1.79 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a krzywa 3 opisuje próbkę typu n o koncentracji akceptorów $N-A < 0.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Przejścia związane z defektami silnie zależą od temperatury. Przejścia słabo zaznaczające się w temperaturze pokojowej, po obniżeniu temperatury stają się dobrze widoczne (Rys. 1.14). Dla dużej koncentracji domieszki ma miejsce przekrywanie się funkcji falowych, prowadzące do powstania pasma, a w dalszej kolejności ogonów gęstości stanów i deformacji (Rys. 1.15). Może to prowadzić do powstania wykładniczej krawędzi absorpcji podstawowej.



Rysunek 1.14. Próg absorpcji związanej z przejściami typu 3, widoczny w widmie absorpcji GaAs w dwóch różnych temperaturach [8].



Rysunek 1.15. Schematyczna zależność gęstości stanów w pobliżu dna pasma przewodnictwa dla różnych koncentracji domieszki donorowej.

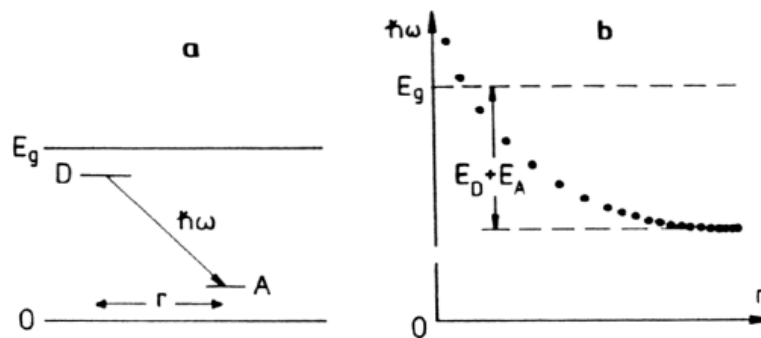
Jeżeli w półprzewodniku znajdują się równocześnie donory i akceptory, to możliwe są również przejścia akceptor – donor (przejście 4 na Rys. 1.11). Energia takich przejść dana jest wyrażeniem

$$\hbar\omega = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_S r},$$

gdzie r jest odległością donora od akceptora. Ostatni człon wzoru opisuje oddziaływanie ku-

⁷ M. Sturge, Phys. Rev. **127**, 768 (1962).

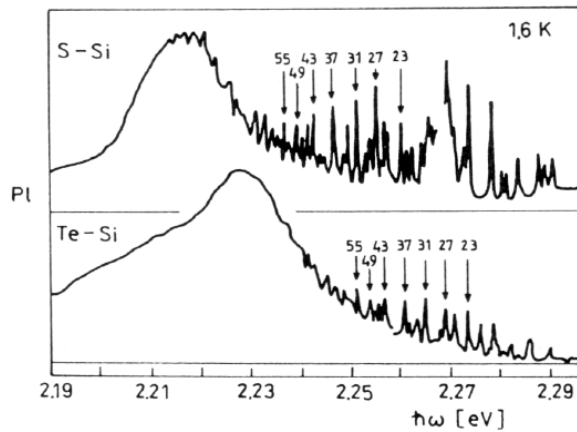
lombowskie między oboma defektami. Przejścia tego typu są trudne do zaobserwowania ze względu na sąsiedztwo intensywnych przejść międzypasmowych. W analogii do procesów absorpcji, możemy mówić o rekombinacji pasmo przewodnictwa – akceptor, donor – pasmo walencyjne oraz donor – akceptor. Schemat przejść donor – akceptor oraz wpływ oddziaływania kulombowskiego elektron – dziura na energie emisji przedstawione są na **Rys. 1.16. Rysunek 1.17** prezentuje widma fotoluminescencji GaP w zakresie przejść donor – akceptor. Struktura dyskretna widma obserwowana jest dla odległości między centrami 10 – 40 °Å.



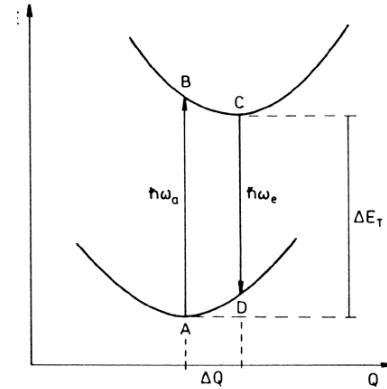
Rysunek 1.16. Schemat przejść donor – akceptor (a) oraz wpływ oddziaływania kulombowskiego na energie emisji (r — odległość donora od akceptora) (b).

Szerokie maksimum emisji odpowiada odległości między domieszkami w parze 50 °Å. Zanik fotoluminescencji zachodzi przy odległościach rzędu 200°Å. W obu przypadkach akceptorem jest Si na miejscu P, a donorem S dla górnej i Te dla dolnej krzywej. Duże znaczenie mają również procesy rekombinacji pasmo przewodnictwa – głęboki defekt oraz głęboki defekt – pasmo walencyjne (drugi proces występuje np. w GaP domieszkowanym azotem). Natomiast przejścia między pasmem a sąsiadującym defektem (np. pasmo przewodnictwa – płytki donor) są trudne do zaobserwowania. Pobudzenie defektu, np. domieszki, wiąże się ze zmianą jego stanu elektro-nowego. W wielu przypadkach, zwłaszcza dla głębokich defektów, energia defektu silnie zależy od lokalnej deformacji sieci krystalicznej. Silna lokalizacja funkcji falowej elektronu powoduje, że nawet niewielkie przesunięcia atomów zmieniają energie układu.

⁸ M. Sturge, Phys. Rev. **127**, 768 (1962).



Rysunek 1.17. Widma fotoluminescencji GaP w temperaturze 1.6 K ukazujące pojedyncze linie par oraz szerokie pasma dla przejść donor – akceptor S – Si oraz Te – Si [9]. Podano niektóre numery par.

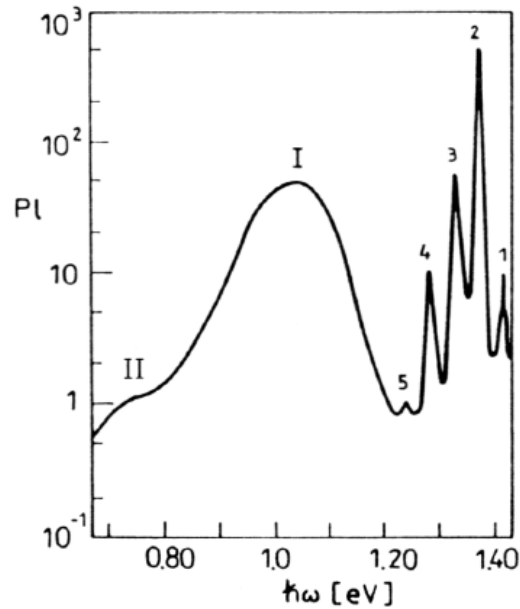


Rysunek 1.18. Diagram konfiguracyjny; $\hbar\omega_a$ —energia zaabsorbowanego fotonu, $\hbar\omega_e$ — energia wyemitowanego fotonu, ΔQ — deformacja sieci związana ze wzbudzeniem defektu, ΔE_T — energia konieczna do wzbudzenia defektu na drodze termicznej.

Ilustruje to diagram konfiguracyjny (**Rys. 1.18**), na którym przedstawiono energie układu w różnych stanach elektronowych w funkcji współrzędnej Q , reprezentującej lokalną deformację sieci. Krzywe na tym rysunku ilustrują zależność energii od Q w stanie podstawowym i wzbudzonym. Minima tych zależności znajdują się w różnych miejscach. Wzbudzenie elektronu domieszki przez proces absorpcyjny AB prowadzi do deformacji układu, który następnie relaksuje do stanu C , oddając nadmiar energii poprzez emisję fononu. Proces rekombinacji promienistej odbywa się na drodze CD , a układ, w celu powrotu do pierwotnego stanu równowagi A , emituje kolejny fonon. Różnica energii $E_{AB} - E_{CD}$ obu tych procesów nosi nazwę przesunięcia Francka – Condon lub przesunięcia stokesowskiego, związanego z przemieszczeniem atomów pod wpływem wzbudzenia optycznego. Energia E_{CA} , będąca różnicą energii obu stanów równowagi, równa jest termicznej energii aktywacji domieszki ΔE_T . Model diagramu konfiguracyjnego opiera się na fakcie, że wszystkie przejścia elektronowe są o kilka rzędów szybsze od przejść z udziałem fononów. Oznacza to, że w czasie przejścia elektronowego atom „nie zdąży” zmienić swojego położenia. Dlatego na diagramie konfiguracyjnym dozwolone są jedynie przejścia pionowe. Oprócz defektów, ważną rolę w procesach emisji światła w półprzewodnikach odgrywiają ekscytyny. Przykład złożonego widma fotoluminescencji przedstawiony jest na **Rys. 1.19**. Widoczne przejścia odpowiadają rekombinacji ekscytynu swobodnego (1) oraz rekombinacjom ekscytynów

⁹ D. Thomas, M. Gershenson, F. Trumbore, Phys. Rev. **133**, A269 (1964).

związanych (2, 3, 4 i 5) z emisją odpowiednio 0, 1, 2 i 3 fononów (odległości między pikami wynoszą 43 meV, co odpowiada energii fononu LO). Emisja oznaczona jako I i II związana jest z przejściami z udziałem defektów.



Rysunek 1.19. Fotoluminescencja InP w temperaturze 6 K [10].

I.10 REKOMBINACJA

W stanie równowagi termodynamicznej liczba procesów rekombinacji promienistej z emisją fotonów o częstotliwościach z przedziału $(\omega, \omega + d\omega)$ równa jest liczbie par elektron – dziura, generowanych promieniowaniem o tej samej częstotliwości:

$$\mathcal{R}(\omega)d\omega = P(\omega)\rho(\omega)d\omega,$$

gdzie $R(\omega)$ jest szybkością rekombinacji, $P(\omega)$ prawdopodobieństwem absorpcji fotonu na jednostkę czasu, a $\rho(\omega)$ gęstością fotonów w przedziale $(\omega, \omega + d\omega)$. W ośrodku niedispersyjnym ($n(\omega) = \text{const.}$) mamy

$$P(\omega) = \frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{c}{n} \alpha(\omega),$$

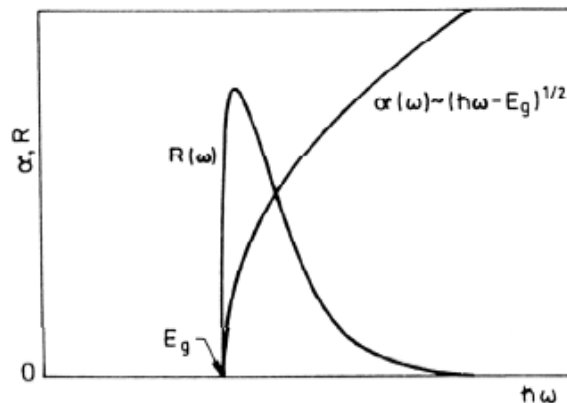
gdyż średni czas życia fotonu $\tau(\omega)$ wyraża się przez średnią drogę swobodną fotonu $1/\alpha(\omega)$, poruszającego się z prędkością $v = c/n$. Gęstość fotonów określa rozkład Plancka:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2 n^2}{\pi^2 c^2} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}$$

Po podstawieniu do pierwszego równania, otrzymujemy wyrażenie

$$\mathcal{R}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)\omega^2 n^2}{\pi^2 c^2 [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]}$$

noszące nazwę relacji Van Roosbroeck – Shockley'a. Wzór ten opisuje widmo fotonów emitowanych wewnątrz ciała stałego w równowadze termodynamicznej. Porównanie widm międzypasmowej rekombinacji promienistej i absorpcji w przypadku prostej przerwy energetycznej, przedstawione jest na Rys. 1.20.



Rysunek 1. 20 Schematyczne zależności absorpcji i rekombinacji promienistej dla materiału z prostą przerwą energetyczną

I.11 ODDZIAŁYWANIE FALI ELEKTROMAGNETYCZNEJ Z DRGANIAMI SIECI KRYSTALICZNEJ (PROCESY JEDNOFOTONOWE)

Pole elektryczne fali elektromagnetycznej powoduje wzbudzenie drgań atomów w kryształach. Ponieważ fala elektromagnetyczna jest falą poprzeczną, wzbudzone drgania mają również charakter poprzeczny. Absorpcja fotonu o energii $\hbar\omega$ prowadzi do generacji fononu o energii $\hbar\omega_p$. Z zasad zachowania energii: $\hbar\omega = \hbar\omega_p$ oraz pędu: $\mathbf{q} = \mathbf{Kp}$ wynika, że w procesie uczestniczą wyłącznie fonony z pędem bliskim zeru (wektor falowy fotonu: $\mathbf{q} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$, wektor falowy fononu: \mathbf{K}_p

¹⁰ W. Turner, G. Pettit, Appl. Phys. Lett. 3, 102 (1963).



$\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Na rys. 1.6 widać, że absorpcja jednofononowa może zachodzić jedynie z tworzeniem fononów optycznych. Fonomom z $\mathbf{K}_p \approx 0$ odpowiadają drgania o bardzo dużej długości fali (atomy we wszystkich komórkach elementarnych kryształu drgają w fazie). Zagadnienie oddziaływania fali elektromagnetycznej z drganiami sieci można rozwiązać, stosując model oscylatora harmonicznego. Dla dwuatomowego kryształu kubicznego możemy zapisać

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{w}} &= b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E} - \gamma\dot{\mathbf{w}}, \\ \mathbf{P} &= b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E},\end{aligned}$$

gdzie \mathbf{P} i \mathbf{E} są odpowiednio wektorami polaryzacji i natężenia pola elektrycznego, \mathbf{w} jest odchyleniem dodatnich jonów kryształu względem ujemnych, b_{11} jest współczynnikiem związanym ze stałą siłową, określającym częstość rezonansowa ω_{TO} , b_{12} to współczynnik proporcjonalny do średniego efektywnego ładunku jonu, γ oznacza współczynnik tłumienia. Ponadto dla układów o symetrii tetraedrycznej i wyższej: $b_{12} = b_{21}$. Względne odchylenie jonów kryształu definiuje się następująco:

$$\mathbf{w} = \sqrt{MN} (\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-),$$

gdzie M jest masą zredukowaną jonów, N liczba par jonów w jednostce objętości, natomiast \mathbf{u}^+ i \mathbf{u}^- to wychylenia dodatnich i ujemnych jonów z położenia równowagi. Rozwiązania szuka się w postaci

$$\begin{aligned}\mathbf{w} &= \mathbf{w}_0 e^{i\omega t}, \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 e^{i\omega t},\end{aligned}$$

Korzystając z faktu że, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ oraz $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E}$ wykonanie obliczeń prowadzi do wyrażeń

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= n^2 - k^2 = \epsilon_\infty \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) [1 - (\omega/\omega_{TO})^2]}{[1 - (\omega/\omega_{TO})^2]^2 + (\omega/\omega_{TO})^2 (\gamma/\omega_{TO})}, \\ \epsilon_2 &= 2nk = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) (\gamma/\omega_{TO}) (\omega/\omega_{TO})}{[1 - (\omega/\omega_{TO})^2]^2 + (\omega/\omega_{TO})^2 (\gamma/\omega_{TO})^2}.\end{aligned}$$

Powyższy model zaniedbuje efekty związane z obecnością swobodnych nośników prądu. Jeżeli zaniedbamy tłumienie ($\gamma = 0$), to otrzymamy



$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \omega_{TO}^2, \\ \varepsilon_2 &= 0.\end{aligned}$$

Z powyższego równania wynika, że ε_1 osiąga ekstrema dla $\omega = \omega_{TO}$ maksimum dla $\omega \rightarrow \omega_{TO}$ z lewej strony oraz minimum dla $\omega \rightarrow \omega_{TO}$ z prawej strony. Ponadto ε_1 jest mniejsze od zera dla częstotliwości z przedziału:

$$\omega_{TO} < \omega < \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_\infty}}.$$

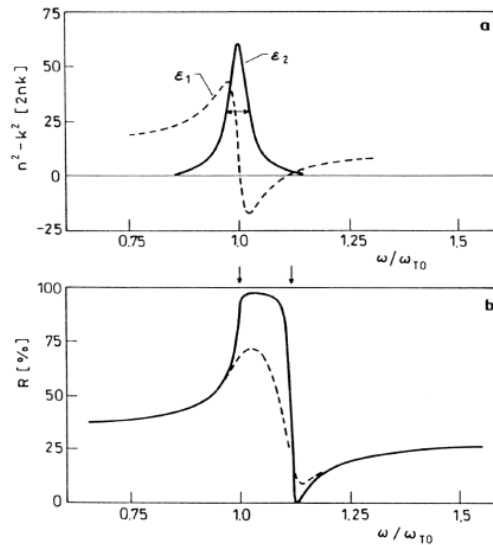
Oznacza to, że w tym zakresie częstotliwości, fala elektromagnetyczna nie wnika do kryształu, a więc $n = 0$ i $R = 1$. Obszar całkowitego odbicia fali nazywamy pasmem promieni resztkowych. Górna granica częstotliwości wzbronionych, czyli rozwiązanie równania $\varepsilon(\omega) = 0$, równa jest częstotliwości fononu optycznego podłużnego:

$$\omega_{LO} = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_\infty}}.$$

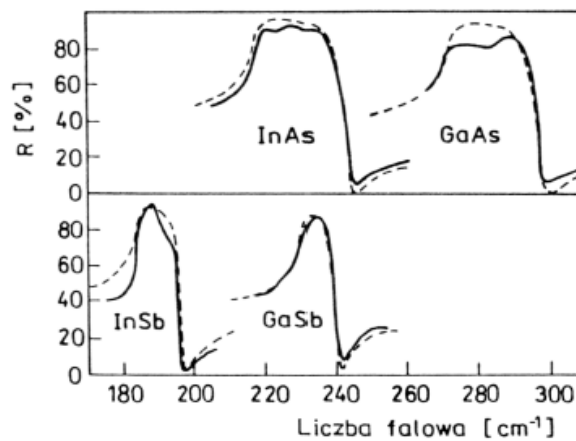
Powyższy wzór znany jest jako zależność Lyddane'a – Sachsa – Tellera. Rozwiązanie równania $\varepsilon(\omega) = 0$ jest szczególnym rozwiązaniem równania

$$\nabla \circ \mathbf{D} = \varepsilon(\omega) \nabla \circ \mathbf{E} = 0,$$

którego jedno rozwiązanie $\nabla \circ \mathbf{E} = 0$ odpowiada fali poprzecznej (wektor falowy prostopadły do \mathbf{E}), a drugie $\varepsilon(\omega) = 0$ fali podłużnej (wektor falowy równoległy do \mathbf{E}). Modelowe przebiegi ε_1 , ε_2 oraz R przedstawione są na Rys. 1.21. Wynik pomiarów widm współczynnika odbicia w obszarze wzbudzeń jednofotonowych dla kilku różnych półprzewodników ukazany jest na Rys. 1.22. Absorpcja odpowiadająca widmom przedstawionym na tym rysunku, przyjmuje wartości $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$.



Rysunek 1. 21 Rzeczywista (ϵ_1) i urojona (ϵ_2) część funkcji dielektrycznej (a), oraz współczynnik odbicia (b). Dla krzywych z rysunku (a) oraz dla linii przerywanej z rysunku (b) przyjęto $\epsilon_S = 15$, $\epsilon = 12$ oraz $\gamma/\omega_{T0} = 0.05$. Linia ciągła na rysunku (b) odpowiada bardzo słabemu tłumieniu $\gamma/\omega_{T0} = 0.004$.



Rysunek 1.22 Widma odbicia dla wybranych związków III-V [1]. Linia ciągła oznaczone sa wyniki pomiarów, a linia przerywana wyniki obliczeń.

Jeżeli w komórce elementarnej znajduje się więcej niż dwa atomy, to w widmie odbicia zaobserwujemy więcej niż jedno maksimum. W takim przypadku do analizy należy zastosować model wielooscylatorowy:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{4\pi f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j},$$

gdzie f_j jest siłą oscylatora, ω_j częstością rezonansową, a γ_j stałą tłumienia j -tego oscylatora.



Siła oscylatora wiąże statyczną (ϵ_S) i wysokoczęstotliwościową (ϵ_∞) stałą dielektryczną:

$$\epsilon_S = \epsilon_\infty + \sum_j 4\pi f_j,$$

a sama siła oscylatora ma postać

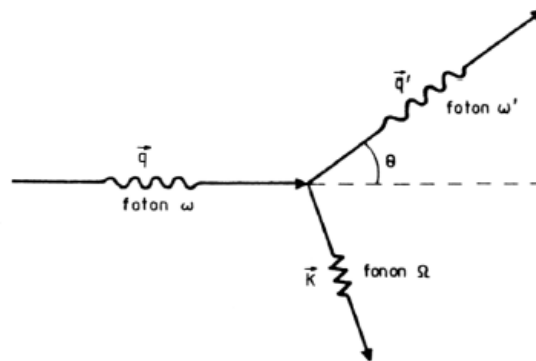
$$f_j = \frac{\epsilon_\infty}{4\pi} \left(\frac{\omega_{LO_j}^2}{\omega_{TO_j}^2} - 1 \right).$$

Dla modelu wielooscylatorowego, maksima funkcji $\epsilon_2(\omega)$ odpowiadają częstościom fononów poprzecznych ω_{TO_j} , a maksima funkcji strat $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ występują przy częstościach ω_{TO_j} .

I.12 NIEELASTYCZNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

Większość światła dostającego się do ośrodka jest absorbowana lub przepuszczana. Jednak pewna część promieniowania ulega rozpraszaniu wewnątrz materiału. Rozpraszanie może zachodzić na statycznych lub dynamicznych defektach ośrodka. Przez defekty dynamiczne rozumiemy głównie drgania atomów sieci krystalicznej. Możemy również rozważać rozpraszanie na fluktuacjach ładunku lub gęstości spinu. Nieelastyczne rozpraszanie światła na fali dźwiękowej, rozchodzącej się w ciele stałym (fononach akustycznych), nazywamy rozpraszaniem Brillouina. Natomiast nieelastyczne rozpraszanie fali elektromagnetycznej na fononach optycznych nosi nazwę rozpraszania Ramana. Efekt ten jest podstawą ważnej techniki badawczej — spektroskopii ramanowskiej. W procesie rozpraszania światła, foton (opisany częstością ω , wektorem falowym \mathbf{q} i polaryzacją \mathbf{e}) w wyniku oddziaływania z fononem o częstości Ω wektorze falowym \mathbf{K} , zmienia swój kierunek ruchu, odchylając się o kąt Θ , oraz częstotliwość na ω' , wektor falowy na \mathbf{q}' i polaryzację na \mathbf{e}' (Rys. 1.23).

¹¹ M. Hass, *Semiconductors and Semimetals* **3**, 3 (1967).



Rysunek 1.23 Rozpraszanie niesprężyste fotonu o wektorze falowym \mathbf{q} . Foton rozproszony posiada wektor falowy \mathbf{q}' . W procesie uczestniczy fonon o wektorze falowym \mathbf{K} .

Prawa zachowania dla tego procesu mają postać:

$$\begin{aligned}\omega' &= \omega \pm \Delta\omega, & \Delta\omega &= \Omega, \\ \mathbf{q}' &= \mathbf{q} \pm \Delta\mathbf{q}, & \Delta\mathbf{q} &= \mathbf{K}.\end{aligned}$$

Biorąc pod uwagę kąt Θ , możemy zapisać

$$K^2 = q'^2 + q^2 - 2qq' \cos \theta.$$

Ponieważ wektory falowe fononów są dużo mniejsze od rozmiarów strefy Brillouina zmiana $\Delta\mathbf{q}$ jest bardzo mała i można przyjąć

$$\Delta\mathbf{q} = \mathbf{K} \approx 0.$$

Zatem w procesie rozpraszania biorą udział fonony o wektorach falowych bliskich zeru (środek strefy Brillouina), czyli fonony optyczne. W wyniku rozpraszania możemy zaobserwować: — zmniejszenie częstości fotonu rozproszonego: $\omega' = \omega - \Omega$; w procesie tym zachodzi emisja fononu (rozpraszanie Stokesa), — zwiększenie częstości fotonu rozproszonego: $\omega' = \omega + \Omega$; proces ten zachodzi z absorpcją fononu (rozpraszanie antystokesowskie). Zjawiska te noszą nazwę rozpraszania Ramana. Jeżeli przyjmiemy, że rdzenie atomowe są nieruchome, to możemy zaobserwować również silną linię światła rozproszonego bez zmiany częstotliwości (rozpraszanie elastyczne—Rayleigha). Rozpraszanie światła możemy opisać za pomocą tensora polaryzowalności. Jeżeli składowa elektryczna fali elektromagnetycznej ma postać $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\alpha x}$, to indukowany moment dipolowy $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$ wyraża się przez tensor polaryzowalności χ_{lm} . Tensor ten możemy rozwinąć według drgań normalnych jader u :



$$\chi_{lm} = \chi_{lm}^{(0)} + \chi_{lm}^{(1)}u + \chi_{lm}^{(2)}u^2 + \dots$$

Dla j -tego drgania normalnego mamy

$$u_j = u_{j0}e^{i\omega_j t},$$

$$\chi_{lm,j}^{(1)} = \left(\frac{\partial \chi_{lm}}{\partial u_j} \right)_{u_j=0}.$$

Zatem indukowany moment dipolowy wyraża się następująco

$$\mathbf{P} = \chi^{(0)}\mathbf{E}_0 e^{i\omega t} + \chi^{(1)}u_{j0}\mathbf{E}_0 e^{i(\omega \pm \omega_j)t} + \chi^{(2)}u_{j0}^2\mathbf{E}_0 e^{i(\omega \pm 2\omega_j)t} + \dots$$

Pierwszy wyraz odpowiada rozpraszaniu bez zmiany częstotliwości ω (rozpraszanie Rayleigha), drugi człon to efekt Ramana pierwszego rzędu, natomiast trzeci opisuje rozpraszanie Ramana drugiego rzędu, tzn. z udziałem dwóch fononów. Dla fononów akustycznych, zależność dyspersyjna w pobliżu $\mathbf{K} = 0$ ma postać

$$\omega_{ak}(\mathbf{K}) = v \cdot \mathbf{K},$$

gdzie v jest prędkością dźwięku, a \mathbf{K} wektorem falowym fononu. Ponieważ $\omega_{ak}(0) = 0$ nie możemy zaniedbać zmiany wektora falowego fononu $\Delta\mathbf{q}$. Ze względu na małe częstotści fononu, możemy przyjąć $q = q_0$ i wówczas

$$\Delta\mathbf{q} = \mathbf{K} = 2q \sin \frac{\theta}{2}.$$

Tak więc w widmie rozpraszania Brillouina wystąpi podwójna linia o przesunięciu zależnym od kąta rozpraszania:

$$\omega' = \omega \pm 2q \sin \frac{\theta}{2}.$$

Parametrem wyznaczanym w rozpraszaniu Brillouina jest prędkość dźwięku. Daje to możliwość określania stałych elastycznych materiału. Jest to metoda uzupełniająca klasyczne techniki, wykorzystujące ultradźwięki. Jednakże pomiar widm rozpraszania Brillouina, ze względu na bardzo małe wartości przesunięć $\Delta\omega$, wymaga aparatury o bardzo dużej zdolności rozdzielczej. Fenomenologiczny opis rozpraszania Brillouina wykorzystuje tensor współczynników elastoop-tycznych.

Nateżenie linii, odpowiadającej efektowi Ramana pierwszego rzędu (tzn. z udziałem jednego fononu), ma postać



$$I \propto \omega^4 (\chi^{(1)})^2 \langle u^2 \rangle,$$

gdzie $\langle u^2 \rangle$ jest średnia termodynamiczna odchylenia od stanu równowagi w danym modzie drgań i jest proporcjonalne do liczby fononów $n_{\mathbf{K}}$ o częstości Ω i wektorze falowym \mathbf{K} :

$$n_{\mathbf{K}} = \frac{1}{e^{\hbar\Omega/kT} - 1}.$$

Zatem efekt rozpraszania jest silniejszy dla wyższych częstości ω rozpraszanej fali. Ponieważ pozostałe czynniki iloczynu są bardzo małe, rozpraszanie Ramana wymaga aparatury pomiarowej o specjalnej czułości. Stosunek światła rozproszonego do padającego jest rzędu 10^{-6} – 10^{-12} , co sprawia, że rozpraszanie Ramana należy do najsłabszych efektów optycznych. Warto zauważyć, że obserwowana intensywność rozpraszania Stokesa (I_{St}) jest zawsze wyższa od procesu antystokesowskiego (I_{aSt}):

$$\frac{I_{aSt}}{I_{St}} = \frac{I(\omega + \Omega)}{I(\omega - \Omega)} = \frac{n_{\mathbf{K}}}{n_{\mathbf{K}} + 1} = e^{-\hbar\Omega/kT}.$$

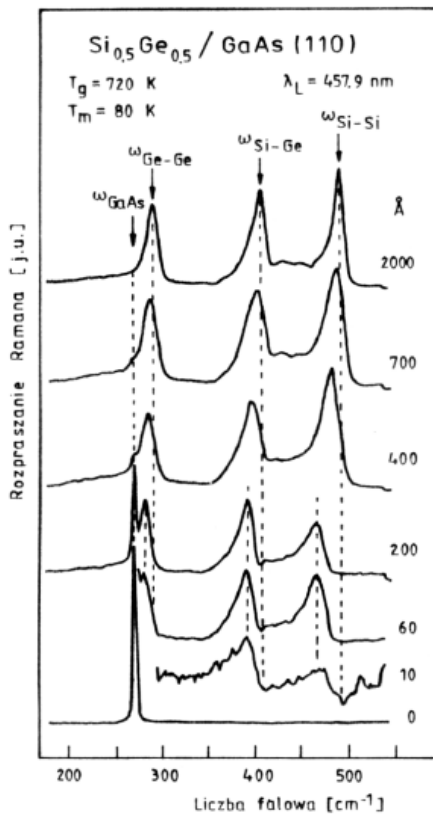
Wraz ze spadkiem temperatur, linia antystokesowska zanika. Różnica częstości $\Delta\omega = \Omega$, określająca położenie linii rozpraszania Ramana względem częstości pobudzenia, nosi nazwę przesunięcia Ramana. Szczegółowa interpretacja widma rozpraszania Ramana jest bardzo złożona. Jednym z istotnych parametrów jest tensor Ramana \mathbf{R} , będący tensorem drugiego rzędu proporcjonalnym do $\partial\chi_{lm}/\partial u$. Pozwala on określić reguły wyboru dla rozpraszania na różnych modach drgań (fononach o różnej symetrii). Natężenie linii ramanowskiej zależy również od polaryzacji światła oraz od tensora \mathbf{R} :

$$I \propto |\mathbf{e}' \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}|,$$

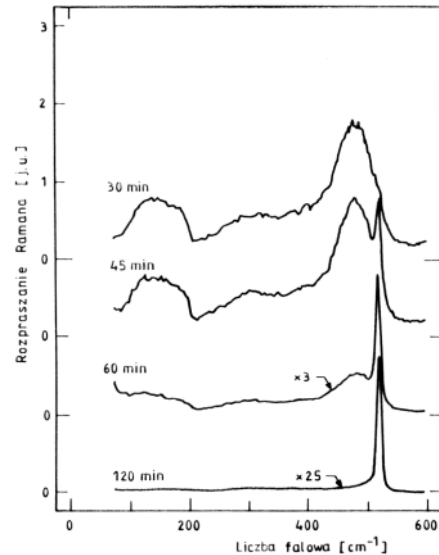
gdzie \mathbf{e} i \mathbf{e}_0 określają polaryzacje fotonu odpowiednio padającego i rozproszonego (kierunki pola elektrycznego). Tensor Ramana \mathbf{R} określony jest dla fononu o danej symetrii, wyznaczonej przez jedną z nieredukowalnych reprezentacji grupy symetrii kryształu. Intensywność linii rozpraszania Ramana ulega bardzo silnemu wzmocnieniu, gdy częstość rozpraszanych fotonów odpowiada energii przerwy wzbronionej półprzewodnika. Można to wytłumaczyć, korzystając z kwantowo – mechanicznego modelu rozpraszania Ramana. Proces rozpraszania odbywa się trzy-stopniowo: — padający foton wzbudza półprzewodnik, tworząc parę elektron – dziura lub ekscyton (stan $|a_i\rangle$, — para elektron – dziura, emitując fonon, przechodzi do innego stanu $|b_i\rangle$, — ze



stanu $|b_i\rangle$ para elektron – dziura rekombinuje promieniście, emitując foton (rozproszony). Proces ten wykorzystuje elektron, który pośrednicząc w procesie rozpraszania, sam nie zmienia swojego stanu. Wirtualny charakter przejść z udziałem elektronu zapewnia zachowanie energii, natomiast zachowany musi być jeszcze wektor falowy. Jeżeli padający foton ma energię równą energii przerwy wzbronionej lub ekscytonu, to procesy z udziałem elektronu stają się rzeczywiste, co prowadzi do bardzo silnego wzrostu elementu macierzowego, a więc prawdopodobieństwa procesu rozproszenia. Warto wspomnieć, że w materiałach posiadających symetrie inwersji, fonony obserwowane w widmie rozpraszania Ramana nie występują w widmie absorpcji ani odbicia. Wynika to z faktu, że w podczerwieni aktywne są tylko fonony, opisywane reprezentacjami nieparzystymi, podczas gdy tensor Ramana \mathbf{R} nie znika jedynie dla reprezentacji parzystych (reguła wykluczania). Czułość metody rozpraszania Ramana ilustruje Rys. 1.24. Przedstawiono na nim widma ramanowskie dla warstw SiGe o różnej grubości, naniesionych na GaAs o orientacji (110). Sygnał rozpraszania Ramana, charakterystyczny dla drgań zespołu atomów Si – Ge oraz Si – Si staje się widoczny już dla grubości warstwy SiGe, odpowiadającej dwóm komórkom elementarnym (10Å). Dodatkowo możemy zauważyć obecność naprężeń w strukturze. Warstwy o grubościach poniżej 400Å są silnie naprężone, co widoczne jest jako przesunięcie energii fononów, odpowiadającej drganiom Si – Ge oraz Si – Si. Powyżej tej grubości warstwa ulega relaksacji i energie fononów odpowiadają drganiom w materiale litym.



Rysunek 1.24 Widma rozpraszania Ramana warstw SiGe o różnych grubościach, osadzonych na GaAs (110) [12].



Rysunek 1.25 Widma rozpraszania Ramana dla warstwy krzemu poddanej procesowi wygrzewania w temperaturze 600°C [13].

Pomiar rozpraszania Ramana pozwala również na obserwacje fazy amorficznej materiału. Na Rys. 1.25 ukazane są widma Ramana, ilustrujące proces rekrytalizacji amorficznego krzemu. Wygrzewanie w temperaturze 600°C przez 30 min nie prowadzi do zmiany właściwości materiału — szerokie maksima są charakterystyczne dla postaci amorficznej. Po 45 min. wygrzewania pojawia się ostra linia przy 520 cm⁻¹, pochodząca od krzemu krystalicznego. Po dwóch godzinach wygrzewania materiał nie wykazuje obecności amorficznej postaci krzemu. Spektroskopia ramanowska znajduje również zastosowanie w wyznaczaniu koncentracji nośników i domieszek w strukturach półprzewodnikowych, pozwala na badanie przebiegu reakcji chemicznych oraz umożliwia określanie wzbudzę powierzchniowych.

¹² G. Bauer, W. Richter, *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Springer-Verlag, Berlin, Nowy Jork (1996).

¹³ R. Nemanich, *Materials Research Society Symposia Proc.* **69**, MRS, Pittsburg (1986).

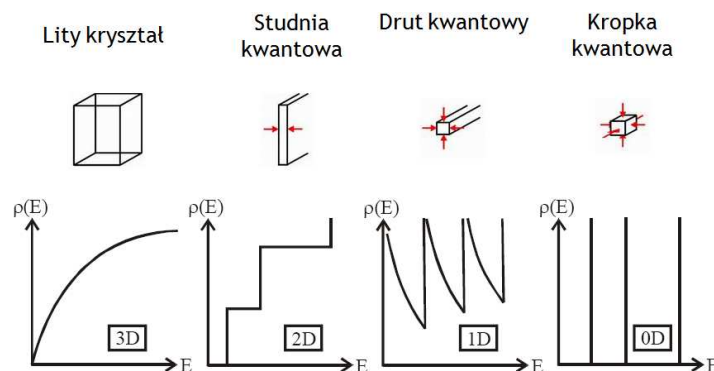


II. KROPKI KWANTOWE - GRZEGORZ SĘK

II.1 WSTĘP

W rozdziale niniejszym, po krótkim wstępie dotyczącym podstaw struktury energetycznej studni kwantowej, omówione zostaną ważniejsze właściwości optyczne półprzewodnikowych kropek kwantowych (*ang. quantum dots, QDs*) otrzymywanych technikami epitaksjalnymi, jak osadzanie metodą wiązki molekularnej (*ang. MBE – Molecular Beam Epitaxy*), czy osadzanie chemiczne z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metalo-organicznych (*ang. MOCVD – Metal-Organic Chemical Vapour Deposition* lub *MOVPE – Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*). Uwaga zostanie szczególnie skupiona na strukturach tzw. samorosnących (*ang. self-assembled*) kropek kwantowych¹⁴, gdyż są one najbardziej perspektywiczne z punktu widzenia wykorzystania praktycznego w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych, a stąd też najintensywniej badane w ostatnich latach.

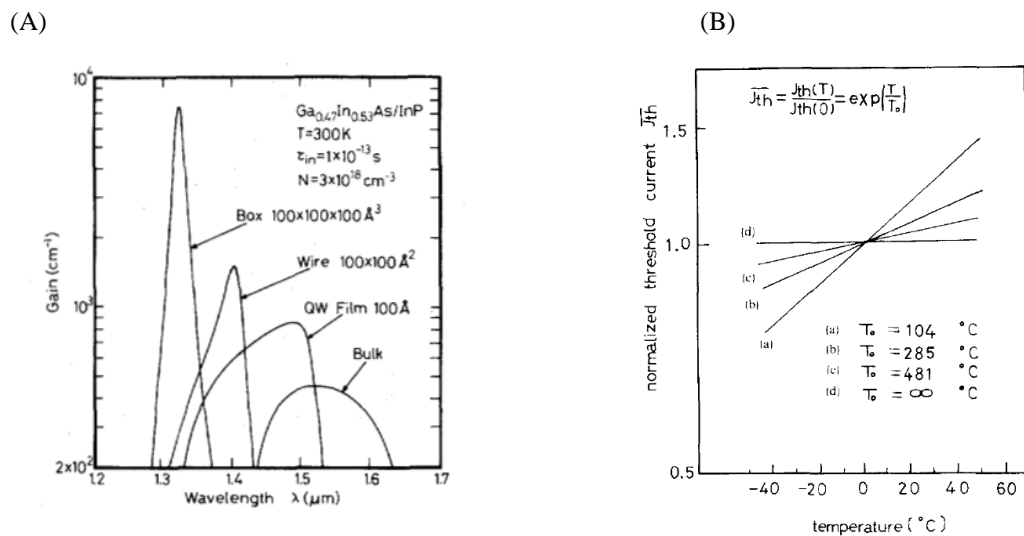
Idea otrzymywania w ciele stałym struktur takich jak kropki kwantowe wzięła się stąd, iż przewidywania teoretyczne pokazały, że jeśli uwięzi się nośniki prądu elektrycznego we wszystkich trzech wymiarach, co w sposób drastycznych zmienia postać ich funkcji gęstości stanów (patrz **Rys. 2.1**), to powinno to wpłynąć na istotną poprawę co najmniej niektórych parametrów struktur przyrządów optoelektronicznych. Dla przykładu, już na początku lat osiemdziesiątych przewidziano, że dzięki zastosowaniu kropek kwantowych w obszarze aktywnym lasera półprzewodnikowego możliwe jest zwiększenie wzmocnienia, czy zmniejszenie czułości prądu progowego na temperaturę (patrz **Rys. 2.2**). I to właśnie zastosowania laserowego były początkowo główną siłą napędową rozwoju technologii otrzymywania kropek kwantowych.



¹⁴ D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Springer 1999.

Rysunek 2.1. Zależność funkcji gęstości stanów nośników prądu (np. elektronów) od wymiarowości układu fizycznego.

Już pierwsze sukcesy na tym polu, i realizacja praktyczna struktur w ciele stałym, które miały rozmiary rzędu setek, a potem dziesiątek, i wreszcie pojedynczych nanometrów, spowodowały eksplozję badań nad wykorzystaniem kropek kwantowych w wielu innych dziedzinach czy urządzeniach, od tranzystorów jednoelektrodowych, poprzez źródła pojedynczych fotonów, do elementów logicznych komputera kwantowego.



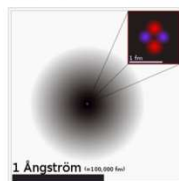
Rysunek 2.2. Przewidywania teoretyczne dotyczące zastosowania kropek kwantowych w obszarze aktywnym lasera półprzewodnikowego; (A) zależność funkcji wzmocnienia od wymiarowości układu fizycznego w obszarze aktywnym¹⁵; (B) zależność prądu progowego od wymiarowości obszaru aktywnego¹⁶: (a) materiał lity, (b) studnia kwantowa, (c) drut kwantowy, (d) kropka kwantowa.

Większość ze współcześnie dyskutowanych zastosowań rzeczywiście wykorzystuje właściwości pojedynczych kropek kwantowych wynikające z w pełni dyskretnego widma energetycznego i podobieństw do atomów. Stąd też kropki kwantowe są często nazywane sztucznymi atomami. Należy mieć jednak świadomość, że analogie te wcale nie są za daleko idące, i że system otrzymywany sztucznie przez człowieka w ciele stałym, różni się wciąż istotnie pod wieloma względami od naturalnych atomów. Na **Rys. 2.3** pokazano porównanie obrazu atomu helu oraz typowej samo rosnącej kropki półprzewodnikowej z arsenku indu w matrycy z arsenku galu. Widoczna jest natychmiast różnica w skali wielkości, czy geometrii.

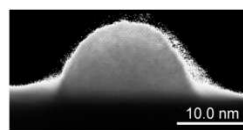
¹⁵ M. Asada *et al.*, IEEE J. Quantum Electron. 22, 1915 (1986)

¹⁶ Y. Arakawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982)

(a) Atom helu



(b) Kropka kwantowa



Rysunek 2.3. Obraz budowy atomu helu¹⁷ (a) oraz typowej samo rosnącej kropki kwantowej z In-As w GaAs¹⁸ (b).

W tabeli poniżej wymieniono podstawowe różnice pomiędzy obydwooma układami kwantowymi.

Tabela 2.1. Porównanie ważniejszych cech atomu helu oraz półprzewodnikowej kropki kwantowej.

	Atom	Kropka kwantowa
Charakterystyczny rozmiar	0.1 nm	10 nm
Charakter potencjału wiążącego elektrony	Coulombowski $\sim 1/r^2$	Harmoniczny (paraboliczny)
Energia wiązania elektronu	1 Ry = 13.6 eV	100 meV

II.2 STRUKTURA ENERGETYCZNA – OD STUDNI DO KROPKI KWANTOWEJ

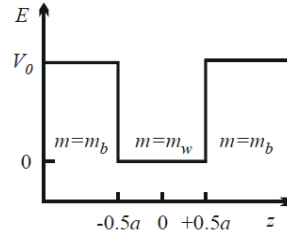
Najprostszą strukturą niskowymiarową jest układ dwuwymiarowy, który jest najczęściej reprezentowany przez prostokątną studnię kwantową. Jest ona realizowana w praktyce poprzez umieszczenie cienkiej warstwy półprzewodnika o mniejszej przerwie wzbronionej pomiędzy warstwami półprzewodnika o większej przerwie wzbronionej. Jeśli tylko grubość warstwy tego pierwszego jest porównywalna lub mniejsze od długości fali de Broglie'a elektronu to dochodzi do skwantowania stanów energetycznych w tym kierunku. Obliczenia stosownych poziomów energetycznych, najczęściej w przybliżeniu masy efektywnej w modelu tzw. jednopasmowym, można znaleźć w wielu opracowaniach książkowych¹⁹. Na **Rys. 2.4** przedstawiono układ krawę-

¹⁷ Zaczepnięto z www.wikipedia.org

¹⁸ Zaczepiono z *Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts*, Ed. P. Michler, Springer 2003.

¹⁹ K. Sierański, M. Kubisa, J. Szatkowski, J. Misiewicz, *Półprzewodniki i struktury półprzewodnikowe*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 2003.

dzi pasma przewodnictwa w studni kwantowej o szerokości a , gdzie uwzględniono dodatkowo, że masa efektywna elektronu w studni i barierze jest różna.



Rysunek 2.4. Schemat krawędzi pasm w studni kwantowej.

Stacjonarne równanie Schrödingera można wtedy zapisać następująco w obu obszarach, odpowiednio:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta \psi + V_0 \psi = E \psi, \quad |z| > \frac{a}{2} \quad (2.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_w} \Delta \psi = E \psi, \quad |z| < \frac{a}{2} \quad (2.2)$$

Jeśli teraz ruch swobodny elektronów w płaszczyźnie opisać falą płaską $e^{(ik_{\perp}r_{\perp})}$, to całkowitą funkcję falową można zapisać jako jej iloczyn i tzw. funkcji obwiedni w kierunku z ($f(z)$):

$$\psi(x, y, z) = f(z) \cdot e^{(ik_{\perp}r_{\perp})} \quad (2.3)$$

Po wstawieniu (2.3) do (2.1) i (2.2) można otrzymać równania na $f(z)$ w postaci:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_b} \frac{d}{dz^2} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_b} + V_0 \right) f = E f, \quad |z| > \frac{a}{2} \quad (2.4)$$

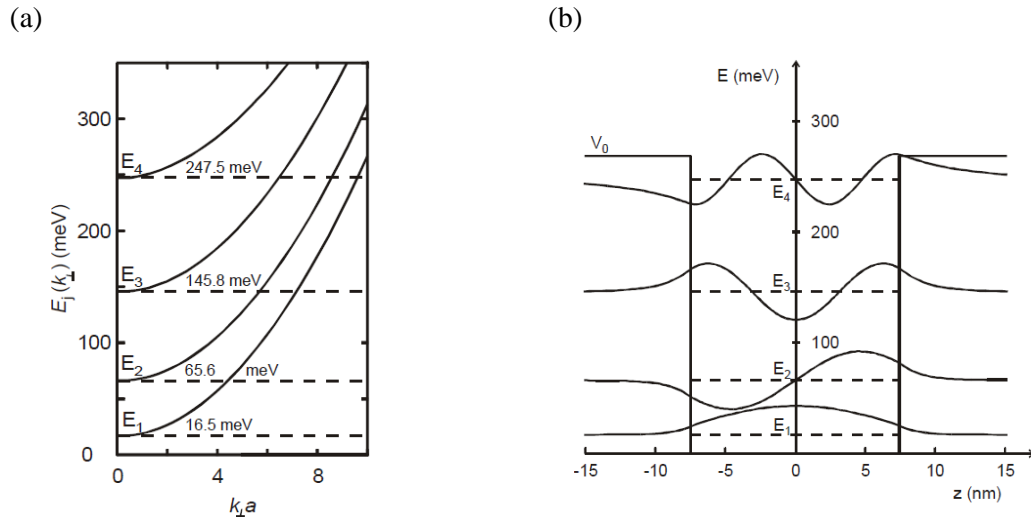
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_w} \frac{d}{dz^2} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_w} \right) f = E f, \quad |z| < \frac{a}{2} \quad (2.5)$$

W powyższych $\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m}$ jest tzw. członem kinetycznym opisującym energię kinetyczną ruchu w płaszczyźnie. Oznacza, to że równania te pozwalają wyznaczyć całe podpasma energetyczne elektronu w studni, gdzie ich wartość dla $k_{\perp} = 0$ odpowiada dnom tych podpas, czyli tym energiom w studni kwantowej, które nazywane są poziomami energetycznymi. Można je bezpośrednio wyznaczyć z równań (2.4) oraz (2.5) jeśli pominąć w nich człony kinetyczne.

W ogólności otrzymuje się wartości energii elektronów dla poszczególnych podpas w studni w postaci:

$$E_j(k_{\perp}) = E_j + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_w}, \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

co przedstawiono na **Rys. 2.5 (a)**, a na **Rys. 2.5 (b)** pokazano funkcje obwiedni na dnie podpasm dla przykładu studni kwantowej z GaAs i barierami z $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

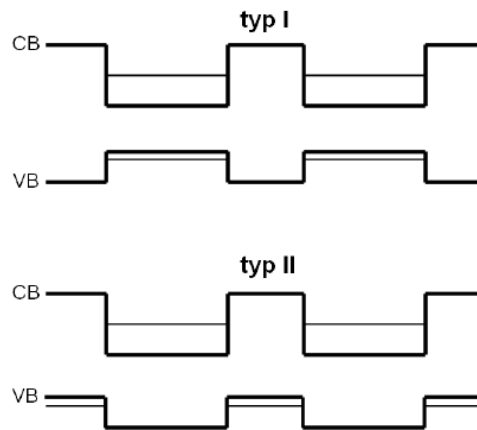


Rysunek 2.5. (a) Podpasma energetyczne w prostokątnej studni kwantowej GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$; (b) funkcje falowe elektronu na dnie podpasm w studni kwantowej GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.⁶

Podobnie jak stany elektronowe można by policzyć odpowiednie dla dziur zastępując stosownie masy nośników i wysokość potencjału wiążącego. Jednak najczęściej to przybliżenie parabolicznych pasm funkcjonuje znacznie gorzej w paśmie walencyjnym, gdzie dochodzi też do tzw. mieszania się stanów różnych pasm dziurowych (np. dziur ciężkich i lekkich, albo również pasma odszczepionego spin-orbita). Dlatego też dla poprawnego obliczenia stanów walencyjnych niemal niezbędne jest zastosowanie modelu wielopasmowego²⁰.

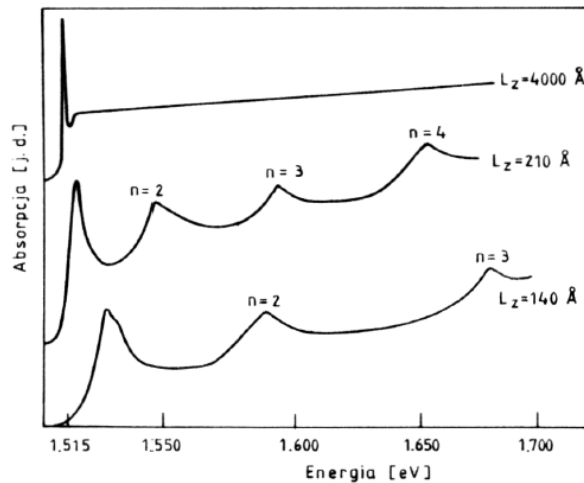
Intensywność przejść optycznych w strukturach niskowymiarowych zależy, oprócz elementu macierzowego, również od całki przekrycia funkcji falowych stanu początkowego i końcowego. W standardowych studniach kwantowych kwantowych (I typu), gdzie elektrony i dziury zlokalizowane są w tej samej warstwie (**Rys. 2.6**), całka przekrycia jest względnie duża. W studniach kwantowych II typu dozwolone są przejścia między dowolnymi podpasмами (tak jak i w innych strukturach asymetrycznych), ale ze względu na przestrzenną separację nośników, przekrycie funkcji falowych jest znacznie mniejsze i niższa jest intensywność przejść optycznych.

²⁰ J. Andrzejewski, et al. J. Appl. Phys. 107, 073509 (2010).

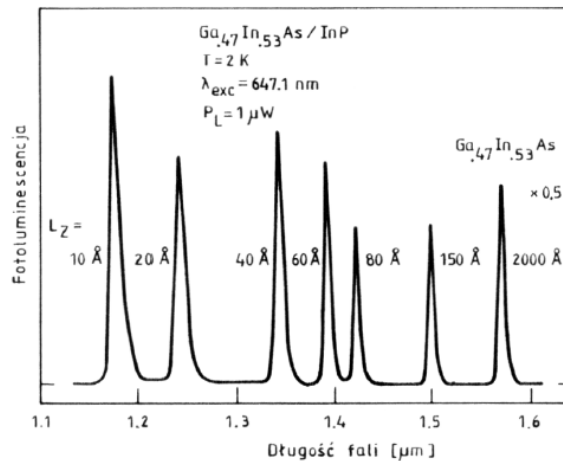


Rysunek 2.6. Schemat krawędzi pasma przewodnictwa (CB) i walencyjnego (VB) w wielokrotnej studni kwantowej I i II typu wraz z zaznaczonymi miejscami wiązań poziomów elektronowych i dziurowych.

Przykładowe widma współczynnika absorpcji studni kwantowych GaAs o różnych grubościach przedstawione są na **Rys. 2.7**. Najszersza studnia (400 nm) nie wykazuje efektów kwantowych. Dla dwóch węższych studni widoczna jest absorpcja między kolejnymi poziomami elektronowym i dziurowym. Można zauważyć, że wraz ze zmniejszaniem rozmiaru studni, rośnie energia przejścia podstawowego oraz zwiększa się odległość między kolejnymi poziomami. Zjawisko to występuje we wszystkich strukturach niskowymiarowych i umożliwia konstrukcje układów emitujących lub absorbujących światło o wybranej długości fali. Widoczne jest to również na **Rys. 2.8**, przedstawiającym widma fotoluminescencji studni kwantowych GaInAs/InP o różnych szerokościach. Poszczególne maksima odpowiadają rekombinacji nośników ze stanów podstawowych kolejnych studni kwantowych. Znajomość energii stanu podstawowego, pozwala na wyznaczenie szerokości studni kwantowej, a poszerzenie maksimum daje informację o jakości struktury. W przypadku znacznych nierówności złącza między materiałem studni i bariery oraz dużej liczby defektów, maksimum ulega istotnemu poszerzeniu.



Rysunek 2.7 Widma absorpcji studni GaAs/AlGaAs o różnych grubościach w temperaturze 2 K [21].



Rysunek 2.8 Widma fotoluminescencji zespołu studni kwantowych GaInAs/InP o różnych grubościach warstwy GaInAs, zmierzone w temperaturze 2 K [22].

Zmniejszenie wymiarowości rozważanego układu i przejście do kropek kwantowych, w których ruch nośników jest ograniczony we wszystkich wymiarach i także skwantowany we wszystkich kierunkach oznacza konieczność rozbudowy powyżej przedstawionego schematu rozumowania dla studni kwantowej. Najprostszym podejściem jest założenie niezależności kierunków, co można w pierwszym przybliżeniu uczynić przy geometrii kropki w postaci prostopadłościanu, i zwyczajnie rozwiązać problem studni kwantowej dla każdego z kierunków. Dodatkowo, można w pierw przyjąć nieskończenie wysoką barierę potencjału w każdym z kierunków i wyznaczyć stany w takim idealnym pudełku kwantowym. Oznacza to, że funkcje falowe można wtedy

²¹ R. Dingle, Festkörperprobleme **15**, 21 (1975).

²² W. Tsang, E. Schubert, Appl. Phys. Lett. **49**, 220 (1986).



przedstawić iloczyn funkcji w poszczególnych kierunkach

$$\Psi(x, y, z) \sim \sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right) \cdot \sin\left(\frac{m\pi y}{L_y}\right) \cdot \sin\left(\frac{q\pi z}{L_z}\right) \quad (2.7)$$

a energie poziomów energetycznych jako sumę energii otrzymanych dla każdego z kierunków

$$E_{nmq} = \frac{n^2 h^2}{8mL_x^2} + \frac{m^2 h^2}{8mL_y^2} + \frac{q^2 h^2}{8mL_z^2} \quad (2.8)$$

Gdzie n , m oraz q są numerami stanów w nieskończonej studni kwantowej w kierunkach x , y i z .

Najczęściej jednak należy uwzględnić bardziej złożoną geometrię i skończoność barier potencjału. Jednym z odrobinę bardziej realistycznych przykładów jest geometria cylindryczna kropki. Wtedy sam potencjał wiążący można opisać jako:

$$V(r_{\perp}) = \begin{cases} 0, & r_{\perp} < R \\ V_0, & r_{\perp} > R \end{cases} \quad (2.9)$$

Gdzie R jest promieniem takiej walcowej kropki. Rozwiązuje się wtedy następujące równanie Schrödingera we współrzędnych cylindrycznych:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_e(r, z) \right] \Psi(r, \theta, z) = E \Psi(r, \theta, z) \quad (2.10)$$

które daje się rozdzielić na dwa równania osobno dla ruchu w płaszczyźnie

$$\left[-\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - M^2 \right) + E_0(r) \right] \varphi(r) = E \varphi(r) \quad (2.11)$$

i ruchu w kierunku z :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_e(r, z) \right] f(z) = E_0(r) f(z) \quad (2.12)$$

Powyższe daje się rozwiązać analitycznie, czy półanalitycznie, bo równanie na energie własne ma postać uwikłaną. Funkcje własne są zaś kombinacją funkcji Bessla oraz funkcji MacDonalda.

Kolejnym prostym przypadkiem, który daje się rozwiązać analitycznie jest przybliżenie paraboliczne potencjału kropki w płaszczyźnie

$$V(r_{\perp}) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_{\perp}^2 \quad (2.13)$$

z którego otrzymuje się równoodległe poziomy energetyczne

$$E(n, M) = \hbar \omega_0 (|M| + 2n + 1) \quad (2.14)$$



Gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$, a $M = 0, +/- 1, +/- 2, \dots$. Przybliżenie takie było często stosowane do wstępnych analizy czy interpretacji danych eksperymentalnych, gdyż istotnie obserwowano wielokrotnie, że szczególnie pierwsze kilka najniżej leżących poziomów energetycznych (najniżej energetycznych przejść optycznych) są w przybliżeniu równoodległe.

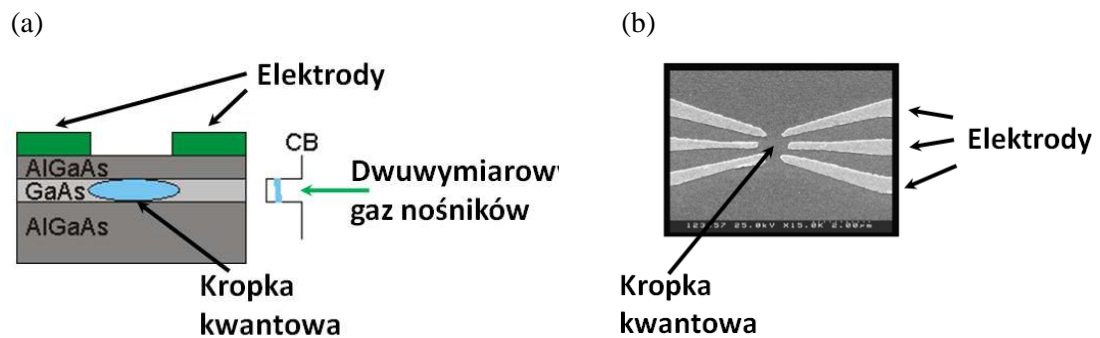
Niestety jednak, aby opisać kropki kwantowe realnie istniejące (patrz następny podrozdział), i jeszcze uwzględnić szereg efektów jak mieszanie się stanów różnych pasm, czy skomplikowany rozkład naprężeń w trzech wymiarach, to konieczne jest posłużenie się modelami bardziej zaawansowanymi, do których jako jeden z najpowszechniej stosowanych należy ośmiopasmowy model $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ⁷.

II.3 PODSTAWOWE RODZAJE PÓŁPRZEWODNIKOWYCH KROPEK KWANTOWYCH

Historycznie najstarszymi strukturami wytwarzanymi przez człowieka, które można nazywać kropkami kwantowymi są nanokryształy, zwykle związków półprzewodnikowych, umieszczone często bezpostaciowym materiale matrycy (ciele stałym lub nawet cieczy). Tego typu szkła były już kilkadziesiąt lat temu stosowane jako spektralne filtry barwne. Nanokryształy otrzymywane są one najczęściej metodami chemicznymi, a co za tym idzie dość łatwo dostępnymi i tanimi. Wszystkie te cechy czynią je atrakcyjnymi z punktu widzenia zastosowań biologicznych i medycznych, a badania ich dotyczące są chyba, obok badań dotyczących kropek samorosnących, jedną z najdynamiczniejszych dziedzin nauki o nanostrukturach. Podstawowe właściwości nanokryształów można podsumować następująco: (i) jest to kryształit półprzewodnikowy w matrycy izolatora (często bezpostaciowej, również ciekłej); (ii) cechuje się silnym ograniczeniem przestrzennym dla nośników obu znaków w trzech wymiarach (bardzo wysoka bariera potencjału wiążącego); (iii) technologie otrzymywania są najtańsze spośród wszystkich innych metod otrzymywania nanostruktur; (iv) nanokryształy znalazły, lub mogą mieć, wszechstronne zastosowania, od fotoniki do biomedycyny; (v) największym wyzwaniem poznawczym i technologicznym są silne efekty powierzchniowe, które zdominowują zwykle pozostałe właściwości nanokryształów. Z powodu dużego znaczenia zarówno poznawczego, ale przede wszystkim aplikacyjnego nanokryształów, poświęcony jest tym strukturom osobny rozdział w tej książce (rozdz. 3).

Również jednym z pierwszych typów struktur kwazi-zerowymiarowych, ale badanych do dziś, są tzw. elektrostatyczne kropki kwantowe. Podstawą ich budowy jest wytworzona epitaksjalnie warstwa z dwuwymiarowym gazem nośników jednego znaku (najczęściej elektronów).

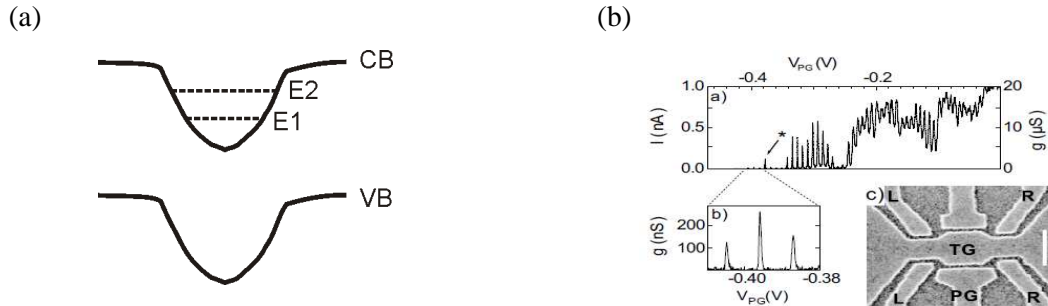
Ograniczenie przestrzenne uzyskuje się poprzez naniesienie na powierzchnię metodami litograficznymi układu elektrod, które odpowiednio spolaryzowane uniemożliwiają ruch nośników również w płaszczyźnie. Przykład takiej struktury pokazano na **Rys. 2.9**, gdzie w części (a) przedstawiono układ warstw i schematycznie zakreślono obszar kropki kantowej, a w części (b) układ elektrod formujących obszar kropki w płaszczyźnie.



Rysunek 2.9. Układ elektrod formujących elektrostatyczną kropkę kwantową²³.

Powszechne zastosowanie takiego rodzaju kropek kwantowych jest jednak mocno ograniczone. Jednym z fundamentalnych powodów jest to, że trójwymiarowe ograniczenie przestrzenne dotyczy tylko nośników jednego znaku, a nośniki o ładunkach przeciwnych są przez potencjał elektrostatyczny kropki „wypychane” poza jej obszar (patrz przykład na **Rys. 2.10a**). Uniemożliwia to przejścia optyczne w kropce kwantowej i stąd jej ewentualne zastosowania elektryczne. Takim najpopularniejszym jest tranzystor tzw. „jednoelektrodowy”, tzn. którego stan można przełączać poprzez przepływ jednego zaledwie elektronu przez taką kropkę. Przykład zależności prądu (przewodności) od napięcia bramki oraz widok z góry na układ elektrod przyrządu pokazano na **Rys. 2.10b**²⁴. Zależność ma charakter dyskretny odzwierciedlający sterowanie przepływem pojedynczych elektronów.

²³ Obraz zaczerpnięto z: I.Martini, *et al.* *Microelectron. Eng.* **57-58**, 397 (2001).

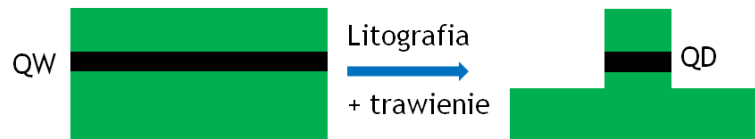


Rysunek 2.10. Część (a): schemat potencjału kropki elektrostatycznej, wiążący dla elektronów i antywiązący dla dziur. Część (b): charakterystyki prądowe tranzystora jednoelektrodowego na bazie elektrostatycznej kropki kwantowej⁹.

Kolejną grupę struktur kwazi-zerowymiarowych o znaczeniu już tylko historycznym, ale na których dokonano bardzo wielu pierwszych badań fundamentalnych zjawisk związanych z ograniczeniem przestrzennym w trzech wymiarach są tzw. litograficzne kropki kwantowe. Otrzymuje się je poprzez wytrawianie ze struktury ze studnią kwantową małych, submikrometrowych, obszarów. Schematycznie pokazano to na **Rys. 2.11**. Ograniczenie ruchu nośników w pionie związane jest z potencjałem materiału bariery studni kwantowej (odpowiednio wyższą energią przerwy wzbronionej), a w płaszczyźnie potencjałem próżni. Pierwotnie wiązano z takimi strukturami ogromne nadzieje aplikacyjne, z powodu np. potencjalnie znacznie większej jednorodności tak otrzymywanych obiektów, ale jednak poprawa ta okazała się w praktyce mniejsza niż oczekiwano. To zaś, w połączeniu z czaso- i kosztocłonną metodą wytwarzania zniweczyło właściwie szersze wykorzystanie praktyczne takich kropek. Dodatkowo, ponieważ technicznie trudno jest wytrawiać struktury istotnie mniejsze niż 100 nm, to uzyskane ograniczenie przestrzenne (w płaszczyźnie) dało tylko bardzo słabą dyskretyzację poziomów energetycznych. Różnica energii pomiędzy poziomami elektronowymi jest na poziomie pojedynczych milielektronowoltów, a dla dziur nawet jeszcze mniejsze. Powoduje to, że zjawiska rozmiarowe można w takich kopcach badać tylko w niskich temperaturach (temperaturach kriogenicznych zwykle poniżej temperatury ciekłego azotu – 77 K). Okazało się również, że bardzo duży wpływ na stany elektronów i dziur (także ekscytonów) w takich kropkach mają ładunki na wytrawianych powierzchniach bocznych, prowadząc między innymi do znacznego poszerzenia linii spektralnych odpowiedzi optycznej z

²⁴ A. M. See *et al.*, Appl. Phys. Lett. 96, 112104 2010.

pojedynczej kropki. Dlatego też nawet w zakresie badania zjawisk podstawowych struktury te ujawniły szereg ograniczeń.



Rysunek 2.11. Schemat procesu otrzymywania kropki kwantowej ze studni kwantowej poprzez połączenie elektronolitografii i trawienia jonowego.

Istnienie kropek kwantowych odkryto również w strukturach półprzewodnikowych ze studniami kwantowymi. Okazuje się bowiem, że naturalne niedokładności (niejednorodności) potencjału studni kwantowej w płaszczyźnie, które oznaczają pojawienie się lokalnych minimum potencjału zdolne są pułapkować nośniki, formując losowe co do właściwości i położenia kropki kwantowe. W zależności od rodzaju materiałów (i warunków wzrostu), przyczyną tego typu fluktuacji i powstawania tzw. naturalnych kropek kwantowych mogą być albo niejednorodności grubości studni, albo składu materiału półprzewodnikowego, z którego jest ona wykonana, albo ewentualnie połączenie obu. Najczęściej na przykład w studniach kwantowych z układu materiałów GaAs/AlGaAs występują nierówności interfejsów na wysokość pojedynczych warstw atomowych (i na obszarze dziesiątków do setek nanometrów, lub nawet większych), a w studniach kwantowych InGaAs/GaAs występują niejednorodności składu takiej studni związane z tendencją atomów indu to tzw. segregacji. Schematycznie pokazano to na **Rys. 2.12**. Oczywiście, to tego aby takie fluktuacje mogły przejawiać właściwości kropek kwantowych konieczne jest spełnienie kilku warunków. Na przykład, aby w ogóle wystąpił efekt rozmiarowy w trzech wymiarach obszar wystąpienia fluktuacji nie może być zbyt duży (w porównaniu do promienia Bohra ekscytonu w danym materiale). Z drugiej zaś strony, naturalnym jest, że tego typu fluktuacje formują raczej płytkie potencjały wiążące i powodują słabe przestrzenne ograniczenie nośników (niewielka energia wiązania), więc ich badanie możliwe jest tylko w bardzo niskich temperaturach. Występowanie takich kropek kwantowych objawia się w odpowiedzi optycznej pojawieniem się wąskich linii spektralnych (często na tle szerszej odpowiedzi studni kwantowej). Obserwacji tego typu dokonano już wielokrotnie, ale zawsze w odniesieniu do badania podstawowych zjawisk optycznych w strukturach kwazi-zerowymiarowych²⁵²⁶²⁷²⁸²⁹. Z powodu

²⁵ D. E. Wohlert, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 1590 (2000).

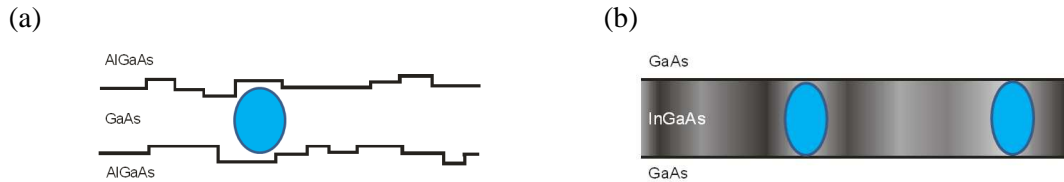
²⁶ A. Babiński et al. Appl. Phys. Lett. 92, 171104 (2008).

²⁷ N. H. Bonadeo, et al. Appl. Phys. Lett. 75, 2933 (1999).

²⁸ M. Bayer, et al. Phys. Rev. Lett. 86, 3168 (2001).

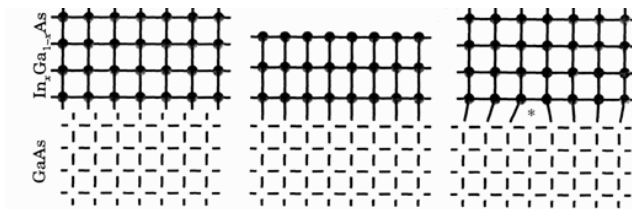
²⁹ G. Sęk et al. J. Appl. Phys. 107, 096106 (2010).

całkowitej przypadkowości właściwości takich kropek, ale także małych energii wiązania nośników, nie nadają się one do zastosowań, może za wyjątkiem takich, gdzie działanie przyrządu związane byłoby z efektywną odpowiedzią całego, bardzo licznego zbioru kropek kwantowych, np. w strukturach laserowych³⁰.



Rysunek 2.12. Formowanie się kropek kwantowych na fluktuacje potencjału studni kwantowej w płaszczynie; (a) fluktuacje grubości studni GaAs/AlGaAs; (b) fluktuacje składu w studni InGaAs/GaAs. Koloriem niebieskim zaznaczono schematycznie obszar lokalizacji nośników (ekscytonów).

Największym obecnie zainteresowaniem, obok nanokryształów, cieszą się tzw. kropki samo rosnące, właśnie głównie dzięki ich ogromnemu potencjałowi aplikacyjnemu. Otrzymuje się je poprzez osadzanie technikami epitaksjalnymi materiału półprzewodnikowego o stałej sieci (parametrze sieciowym) istotnie większym od kryształu podłoża. Schematycznie pokazano to na **Rys. 2.13**. Tak otrzymana struktura (cienka warstwa) do pewnej grubości zwanej krytyczną jest naprężona (dostosowuje się do stałej sieci podłoża), a powyżej tej grubości relaksuje zwykle poprzez pojawienie się defektów w sieci krystalicznej warstwy.

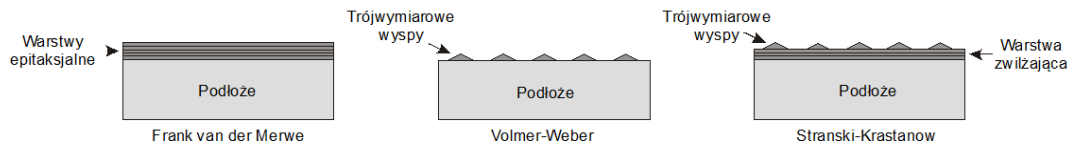


Rysunek 2.13. Zachowanie się kryształu przy osadzeniu warstwy materiały o większej stałej sieci na podłożu o mniejszej stałej sieci na przykładzie InGaAs i GaAs.

Okazuje się jednak, że w określonych warunkach naprężeniowych najkorzystniejsze energetycznie jest powstanie na powierzchni trójwymiarowych wysp. Można w tym zakresie wyróżnić trzy tryby wzrostu warstwy, które schematycznie pokazano na **Rys. 2.14**. Albo, do przekroczenia grubości krytycznej, czyli typowo w zakresie małych różnic stałych sieci (co można szacować na zakres poniżej 2%), wzrost ten odbywa się regularnie monowarstwa po mono-

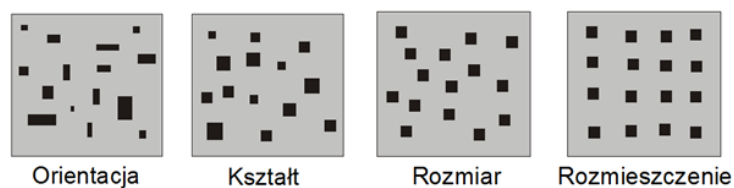
³⁰ G. Sęk et al. J. Appl. Phys. 105, 053513 (2009).

warstwie (tryb wzrostu Frank van der Merwe), a po przekroczeniu grubości krytycznej materiał ulega zdefektowaniu. Albo też, osadzany materiał od razu układa się w wyspy i brak jest fazy wzrostu warstwy dwuwymiarowej (wzrost Volmer-Weber), co następuje najczęściej w zakresie naprężeń bardzo dużych (różnic stałych sieci powyżej kilku procent). Jednak wyspy powstające w ten sposób są bardzo nieregularne pod względem parametrów geometrycznych i ich położenia. Wreszcie, w zakresie naprężeń pośrednich (różnice stałych sieci w zakresie około 2 – 7%), występuje wzrost typu Stranski-Krastanow. Cechuje się on powstawaniem najpierw cienkiej warstwy dwuwymiarowej, zwanej warstwą zwilżającą (jej grubość waha się od ok. 1 warstwy atomowej, to kilku nanometrów), a powierzchni której formują się trójwymiarowe wysepki o bardzo regularnych, jak na proces samoczynny, właściwościach. Schematycznie wszystkie te rodzaje wzrostu pokazano na **Rys. 2.14**.



Rysunek 2.14. Trzy główne tryby wzrostu materiału krystalicznego o większej stałej sieci na podłożu o mniejszej stałej sieci.

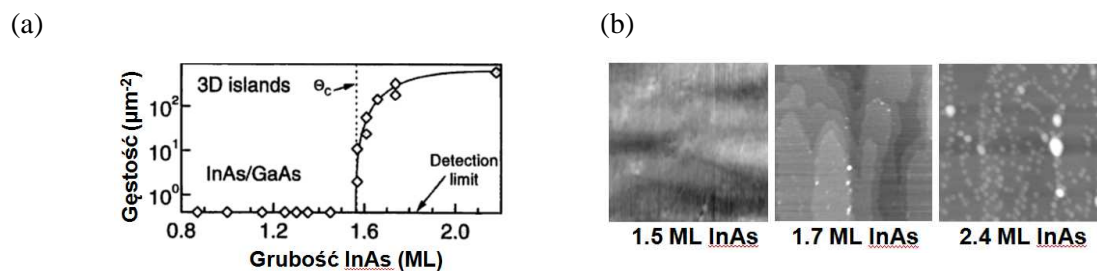
Właśnie ten ostatni rodzaj struktur, dzięki wykazywaniu kilku co najmniej elementów regularności (samoorganizacji) okazuje się nie tylko bardzo stosowny do studiowania zjawisk fizycznych w nanoskali, ale też przede wszystkim czyni je interesującymi dla wielu różnych zastosowań. Zakres regularności czy podobieństw jakie mogą wystąpić wśród tak powstających kropek przedstawiono na **Rys. 2.15**. Dotyczyć on może przede orientacji krystalograficznej wysp na powierzchni, kształtu powstałych obiektów, ich wielkości, a wreszcie także rozmieszczenia czy położenia.



Rysunek 2.15. Cztery poziomy regularności (samoorganizacji) jakie mogą wystąpić podczas wzrostu krotek kwantowych metodą Stranski-Krastanow.

Dalszy wzrost materiału (istotnie powyżej grubości krytycznej, powyżej której pojawiają się trójwymiarowe wyspy) powoduje w pierwszej kolejności wzrost wielkości kropek oraz ich gęstości powierzchniowej. Następnie część wysp ulega degradacji w sensie krystalicznym, gdyż ich wielkość osiąga już rozmiary, przy których dochodzi do zerwania wiązań krystalicznych i całko-

witej relaksacji naprężeń, a później wyspy zaczynają się łączyć i dochodzi do pokrycia całej powierzchni warstwą, która ma charakter raczej polikrystaliczny (nieużytecznej z punktu widzenia wykorzystania praktycznego). Na **Rys. 2.15a** pokazano zależność gęstości powierzchniowej wysp od ilości osadzonego materiału mierzonej w monowarstwach (dla układu materiałów InAs na GaAs)³¹. Widać z jednej strony przekroczenie grubości krytycznej na formowanie się kropek (co wyznacza równocześnie grubość warstwy zwilżającej, która w tym układzie wynosi około 1.6 monowarstwy), a z drugiej, że ich gęstość powierzchniowa może być w ten sposób zmieniana od kilku na μm^2 (10^8 cm^{-2}), do kilkuset na μm^2 (kilka razy 10^{10} cm^{-2}).



Rysunek 2.16. (a) Zależność gęstości powierzchniowej kropek samorosnących z InAs na podłożu GaAs od ilości osadzonego materiału. (b) Obrazy AFM struktur InAs na GaAs dla kilku różnych grubości osadzonego materiału. Jasne punkty oznaczają kropki kwantowe³².

Na **Rys. 2.16b** przedstawiono obrazy AFM (*ang. atomic force microscopy*) z powierzchni GaAs, na którą osadzano różne ilości InAs¹⁷.

II. 4 PRZEJŚCIA OPTYCZNE W KROPKACH I BADANIA CAŁEGO ZBIORU KROPEK

Badanie właściwości optycznych kropek kwantowych polega przede wszystkim na pomiarze widm czy to o charakterze emisyjnym, czy też absorpcyjnym i detekcji występujących w strukturze przejść optycznych. Intensywność przejść określana jest w pierwszej kolejności poprzez stosowne reguły wyboru (patrz rozdz. 1 poniższego skryptu), które są analogiczne jak w innych strukturach niskowymiarowych, np. w studni kwantowej i określane w ogólności pojęciem siły

³¹ Zaczepnięto z: D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Springer 1999.

³² W. Rudno-Rudziński, et al., *J. Appl. Phys.* 101, 073518 (2007).



oscylatora przejścia optycznego, które w najprostszej formie na podstawie modelu $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ można wyrazić następująco:

$$fs = \frac{2}{m_0} \frac{\left| \langle \Psi^f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi^i \rangle \right|^2}{E_f - E_i} \quad (2.15)$$

gdzie Ψ^f oraz Ψ^i są to funkcje falowe stanu końcowego i początkowego, odpowiednio, odpowiadające stanom elektronu i dziury, przy przejściu międzypasmowym

absorpcyjnym lub dziury i elektronu przy przejściu emisyjnym. Zaś \vec{e} i \vec{p} są to wektor jednostkowy pola elektrycznego (określający stan polaryzacji fali elektromagnetycznej – emitowanego lub absorbowanego fotonu) oraz operator pędu i jeśli założyć stałość ich iloczynu, to wartość siły oscylatora można w przybliżeniu wyrazić jako:

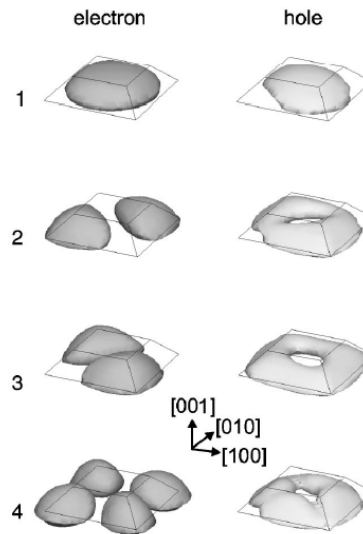
$$fs \sim \left| \langle \Psi^f | \Psi^i \rangle \right|^2 \quad (2.16)$$

gdzie wielkość pod potęgą jest tzw. całką przekrycia funkcji falowych elektronu i dziury i matematycznie oznacza:

$$\langle \Psi^f | \Psi^i \rangle = \langle \Psi_e | \Psi_h \rangle = \int \Psi_e^* \cdot \Psi_h dr \quad (2.17)$$

W przypadku potencjału wiążącego w jednym kierunku jak dla studni kwantowej funkcje Ψ mają sens jednowymiarowych funkcji obwiedni i całka przekrycia tłumaczy się łatwo na reguły wyboru przejść optycznych. Funkcje obwiedni elektronu i dziury o tej samej symetrii dają duże wartości całki (bliskie 1), a symetryczne i asymetryczne bardzo małe wartości tej całki (bliskie zero). Czyli na przykład dla prostokątnej studni kwantowej (również o skończonych barierach) przejścia optyczne pomiędzy stanami (poziomami) o numerach różniących się o $\Delta n = 2k$, gdzie $k = 0, 1, 2, 3, \dots$, są przejściami dozwolonymi, a te o $\Delta n = 2k+1$, zabronionymi. Sytuacja tylko pozornie jest podobna w przypadku kropek kwantowych, gdzie potencjał wiążący jest trójwymiarowy zatem i funkcje obwiedni trójwymiarowe. Jeśli teraz uwzględnić anizotropię zarówno kształtów kropek jak i rozkładu naprężeń, to reguły wyboru w sensie wartości całki przekrycia nie są już tak przejrzyste. Złożoność kształtu funkcji stanu elektronu i dziury w trzech wymiarach powoduje, że całka przekrycia jest często liczbą ze środka przedziału od 0 do 1, np. w pobliżu 0.5. Całka przekrycia wciąż może być przybliżoną miarą intensywności przejścia, podział przejść optycznych na dozwolone i zabronione traci już swój sens. Na **Rysunku 2.17** pokazano obliczone metodą 8-pasmowego modelu $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ funkcje falowe elektronu i dziury (dla kilku pierwszych stanów) w typowej samorosnącej kropce kwantowej z InAs na GaAs o kształcie ściętego ostro-

słupa³³. Bezpośrednio z tego rysunku natychmiast widać, że całki przekrycia pomiędzy poszczególnymi stanami nigdy nie są bliskie 1 ani 0, tylko przyjmują wartości ułamkowe z tego przedziału.



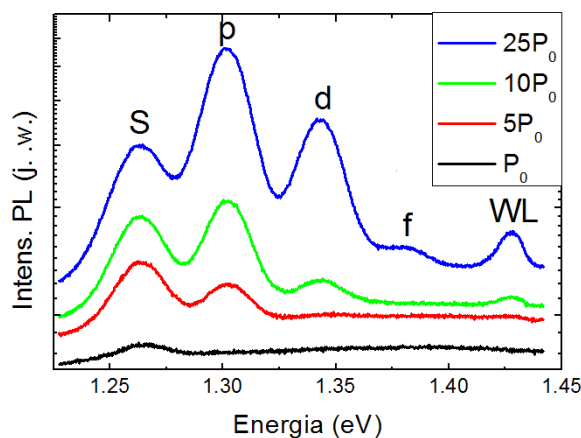
Rysunek 2.17. Funkcje falowe stanów elektronowych i dziurowych w samorosnącej kropce kwantowej z InAs na GaAs obliczone w 8-pasmowym modelu $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ ¹⁶.

Podstawową metodą wyznaczania energii przejść optycznych w kropkach kwantowych w przypadku badania całego zbioru kropek jest pomiar emisji (najczęściej fotoluminescencji) w funkcji gęstości mocy wiązki pobudzającej o energii fotonów zwykle powyżej energii przerwy wzbronionej materiału bariery (pobudzanie nierezonansowe). Eksperyment ten wykorzystuje efekt tzw. zapełniania stanów zgodnie z rozkładem Fermiego-Diraca (rozważane cząstki są fermionami). Przy gęstości mocy (ilości fotonów na jednostkę powierzchni w jednostce czasu), gdy ilość wygenerowanych w jednostce czasu w układzie par elektron-dziura nie jest wystarczająca do zapełnienia wszystkich stanów podstawowych w oświetlanych kropkach (szybkość generacji jest mniejsza od szybkości rekombinacji-emisji ze stanu podstawowego) zachodzi niemal wyłącznie emisja związana z rekombinacją elektronu i dziury na najniższych stanach energetycznych i obserwuje się pojedynczy pik w widmie fotoluminescencji. Powoduje to fakt, że zwykle szybkość relaksacji do stanu podstawowego (poprzez stany bariery, a potem wzbudzone stany kropki) jest znacznie większa niż szybkość rekombinacji promienistej, czyli że nośniki najpierw zdążą znaleźć minimum energetyczne w kropkach, a dopiero potem rekombinują promieniście. Jeśli gęstość mocy pobudzania przekroczy ten poziom (ilość wygenerowanych par jest większa niż ilość kropek), to nośniki zaczynają zapełniać drugi poziom (pierwszy wzbudzony) i ponieważ w czasie gdy zachodzi emisja ze stanu podstawowego nie mają możliwości dalszej relaksacji

³³ F. Guffarth, *et al.* Phys. Rev. B **64**, 085305 (2001)



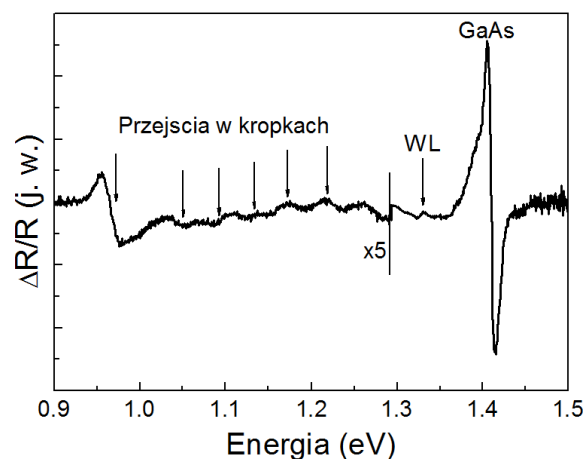
rekombinują promieniście już ze stanu wzbudzonego – w widmie PL obserwuje się drugi pik. W ten sposób, zwiększając dalej moc wiązki pobudzającej można doprowadzić do zapełnienia (i emisji) ze wszystkich kolejnych wyższych stanów, aż w końcu nawet wypełnić wszystkie poziomy energetyczne w kropkach i otrzymać również emisję ze stanów w warstwie zwilżającej. Rozważanie powyższe daje tylko poprawną intuicję co do efektu zapełniania stanów, ale trzeba mieć świadomość, że jest znacznie uproszczone i zaniedbuje cały szereg szczegółów, które komplikują nieco obraz (ale nie dyskwalifikują metody pomiarowej). Pominięto na przykład spin elektronów i znaczenie zakazu Pauliego, który mówi, że maksymalnie dwa nośniki (a nie jeden) o przeciwnych spinach mogą zająć ten sam poziom energetyczny. Również, obraz taki byłby tylko słuszny w temperaturze zera bezwzględnego (a w praktyce bardzo niskich temperaturach kriogenicznych rzędu temperatury ciekłego helu), gdy rozkład nośników jest funkcją schodkową. W skończonej temperaturze, a szczególnie temperaturach wyższych (jak temperatura pokojowa) rozkład nabiera charakteru eksponencjalnego, tzn. w danych warunkach pobudzania zawsze jest skończona liczba nośników na stanach wyższych w kropce. Czasem oznacza to, że nawet przy bardzo niskiej mocy pobudzania obserwuje się pewną słabą emisję także z pierwszego stanu wzbudzonego. Zwiększanie gęstości mocy jednak wciąż zwiększa to zapełnienie, a co za tym idzie i prawdopodobieństwo emisji ze stanów wyższych. Zatem i w temperaturze pokojowej niezbędna jest duża moc pobudzania, aby zaobserwować fotoluminescencję związaną ze wszystkimi przejściami optycznymi w kropce oraz warstwie zwilżającej. Na **Rys. 2.18** pokazano przykład zależności widm fotoluminescencji ze zbioru kropek kwantowych InAs/GaAs od mocy laserowej wiązki pobudzającej w eksperymencie nierezonansowym. Widać zapełnianie kolejnych poziomów (czy powłok oznaczanych często przez analogię do powłok elektronowych w atomach), aż do osiągnięcia także emisji z warstwy zwilżającej (WL) dla najwyższej mocy.



Rysunek 2.18. Zależność od mocy pobudzania widm fotoluminescencji otrzymanych w temperaturze

bliskiej temperatury ciekłego helu (ok. 5 K) dla licznego (wielomilionowego) zbioru kropek kwantowych InAs/GaAs.

Ponieważ metoda zapełniania stanów cierpi na cały szereg ograniczeń (pomimo, że jest zdecydowanie najprostsza pod względem technicznym), to stosuje się czasem również inne metody wyznaczania przejść optycznych w kropkach kwantowych. I tak np. gdyby możliwy był pomiar widma absorpcji, to niekoniczne byłoby bardzo intensywne oświetlanie badanej struktury, co zaś pozwoliłoby uniknąć takich efektów pobocznych jak nieintencjonalne ogrzewanie struktury, czy zjawiska wielocząstkowe związane z dużą gęstością nośników w kropkach i wokół nich. Niestety bezpośredni pomiar absorpcji z pojedynczej warstwy kropek kwantowych jest właściwie niemożliwy. Stanowią one nie tylko bardzo cienką warstwę materiału absorbującego, ale przede wszystkim nieciągłą (pokrycie powierzchni kropkami jest często na poziomie 1%). Dlatego też, do wyznaczenia widma o charakterze absorpcyjnym stosuje się techniki nieco bardziej zaawansowane o wysokiej czułości. Jedną z nich może być spektroskopia modulacyjna, czyli na przykład pomiar otrzymanej eksperymentalnie pochodnej widma odbicia (tzw. fotoodbicie)³⁴. Przykład takiego widma otrzymanego w temperaturze pokojowej dla struktury z kropkami InAs/GaAs przedstawiono na **Rys. 2.19**.



Rysunek 2.19. Widmo fotoodbicia z temperatury pokojowej dla struktury z kropkami kwantowymi InAs/GaAs³⁵.

Powyższe przykłady dotyczą badania przejść optycznych dla licznego zbioru kropek kwantowych, które jednak różnią się co do swoich właściwości (wielkości, kształtu, składu, etc.), a co za

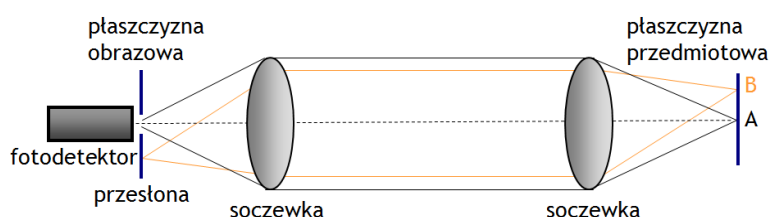
³⁴ J. Misiewicz, G. Sęk, P. Sitarek, "Spektroskopia fotoodbiciowa struktur półprzewodnikowych", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999.

³⁵ W. Rudno-Rudziński, et al. Solid State Commun. 135, 232 (2005).

tym idzie każda odpowiedź optyczna jest superpozycją odpowiedzi optycznych wielu kropek. Stąd też otrzymana funkcja spektralna jest poszerzona i najczęściej daje się przybliżyć funkcją Gaussa, która ma reprezentować niejednorodność odpowiedzi z wszystkich badanych kropek. Tego typu spojrzenie na struktury z kropkami kwantowymi jest wystarczające wszędzie tam, gdzie otrzymane informacje dotyczą zastosowań, w których wykorzystuje się kropki jako zbiór, na przykład wielu kwasi-zerowymiarowych emiterów o skończonej niejednorodności jak w części aktywnej diod laserowych. Niestety, wszędzie tam, gdzie ze względów poznawczych czy aplikacyjnych istotne są właściwości pojedynczej kropki kwantowej należy zastosować innej metody badawcze i o tym będą traktować kolejne podrozdziały.

II.5 JAK MOŻNA BADAĆ WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE POJEDYNCZYCH KROPEK KWANTOWYCH

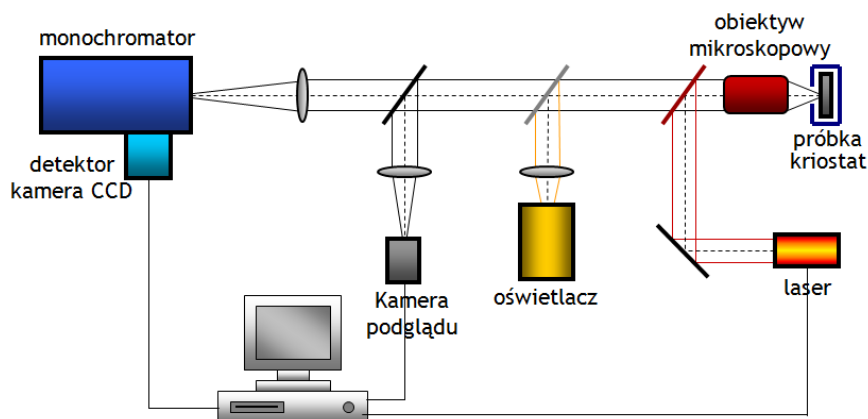
Aby móc badać optycznie pojedyncze nanostruktury epitaksjalne, to należy albo dokonać odpowiednich zmian w samej strukturze, albo w układzie optycznym, albo połączyć oba. Najprostszym do wykonania krokiem jest dokonanie w układzie do pomiaru fotoluminescencji takich modyfikacji, które pozwoliłyby istotnie zmniejszyć obszar pobudzania i/lub obszar kolekcji emisji. W tym celu konstruuje się zwykle układ w tzw. konfiguracji konfokalnej (na podstawie działania mikroskopu konfokalnego). Jej zasadniczym elementem jest zastosowanie niewielkiej przesłony w płaszczyźnie obrazowej (płaszczyźnie detekcji), tak aby do fotodetektora dotrzeć mogły tylko promienie pochodzące od jednego niewielkiego punktu w płaszczyźnie przedmiotowej (płaszczyźnie próbki). Schematycznie pokazano to na **Rys. 2.20**.



Rysunek 2.20. Schemat działania konfiguracji konfokalnej. Dzięki umieszczeniu niewielkiej przesłony w płaszczyźnie obrazowej układu optycznego do pomiaru fotoluminescencji do detektora dotrą tylko promienie pochodzące z punktu „A”.

Na **Rys. 2.21** przedstawiono jak taki układ do pomiaru fotoluminescencji z małego obszaru próbki (mikrofotoluminescencji) wygląda w praktyce. Podstawa konstrukcji jest taka jak przy standardowym pomiarze w skali makro. Próbka (która może być umieszczona w kriostacie) oświetlana jest

wiązką pobudzającą (zwykle laserową), która wprowadzona jest do układu poprzez lustro półprzepuszczalne (najczęściej selektywne i pod kątem 45°) i skupiona na próbce przez soczewkę (obiektyw). Ponieważ próbka znajduje się dokładnie w płaszczyźnie ogniskowej soczewki (obiektywu), to emitowane promieniowanie zamienione jest przez tę samą soczewkę w wiązkę kwasi-równoległą, która zaś za pomocą kolejnej soczewki skupiona jest na szczelinie wejściowej spektrometru czy monochromatora, co pozwala na detekcję zależności intensywności emisji w funkcji długości fali. W układzie do pomiarów z wysoką rozdzielczością przestrzenną istotne jest to, aby elementem skupiającym był obiektyw mikroskopowy o jak największej aperturze numerycznej. Ponieważ jednak bardzo często niezbędne jest prowadzenie pomiarów w obniżonych temperaturach, to umieszczenie próbki kriostacie oznacza równocześnie, że obiektyw musi mieć duży dystans roboczy (co oznacza obniżenie apertury numerycznej). W praktyce kompromis uzyskuje się dla obiektywów o dystansie roboczym rzędu 10 mm i aperturze numerycznej około 0.5.



Rysunek 2.21. Schemat układu do pomiaru fotoluminescencji z wysoką rozdzielczością przestrzenną, tzw. mikrofotoluminescencji.

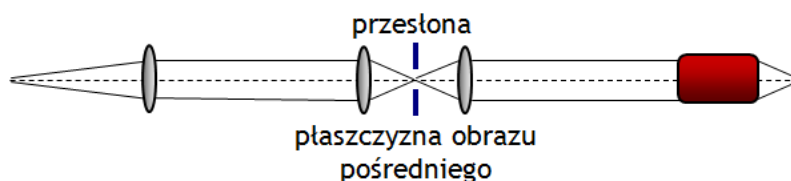
Z kryterium Rayleigha, które określa limit dyfrakcyjny, oszacować można minimalną wielkość obszaru skupienia wiązki laserowej (koherentnej) w powietrzu (próżni) jako

$$D = 1.22 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.18)$$

gdzie NA to apertura numeryczna elementu optycznego (tu obiektywu mikroskopowego), a λ to zastosowana długość fali. I tak np. można natychmiast określić skrajne wartości jeśli przyjąć z jednej strony dużą wartość $NA = 0.9$ (która w praktyce oznacza również mały dystans roboczy) oraz długość fali wiązki pobudzającej w zakresie promieniowania niebieskiego (np. 450 nm), to $D = 0.6 \mu\text{m}$. Z drugiej zaś strony jeśli przyjąć bardziej pesymistyczna wartość $NA = 0.9$ (typową dla obiektywów o dużym dystansie roboczym) oraz długość fali pobudzania z zakresu koloru czerwonego (co jest

łatwiejsze do uzyskania i tańsze, a równocześnie wystarczające do badania dowolnych struktur emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni), to $D = 1.8 \mu\text{m}$. Pokazuje to natychmiast, że przeciętna rozdzielczość przestrzenna jest w tego typu układzie rzędu $1 \mu\text{m}$. Warto w tym miejscu wspomnieć, że aby zarówno wielkość obszaru pobudzania oraz płaszczyzna skupienia plamki laserowej pokrywały się choć w przybliżeniu z wielkością obszaru zbierania i płaszczyzną ogniskową dla długości fali emisji (zwykle w podczerwieni), to niezbędne jest zastosowanie achromatycznych elementów optycznych.

W układzie z **Rys. 2.21** nie ma de facto przesłony wspomnianej wcześniej, gdyż sama szczelina monochromatora, która dla uzyskania wysokiej rozdzielczości spektralnej musi również być jak najmniejsza odgrywa w części jej rolę (co najmniej w jednym kierunku). Jeśli jednak chcąc poszerzyć układ pomiarowy w pełni do konfiguracji konfokalnej, wystarczy na części kwasi-równoległej dołożyć układ wytwarzający tzw. obraz pośredni wraz z przesłoną – tak jak to pokazano na **Rys. 2.22**.



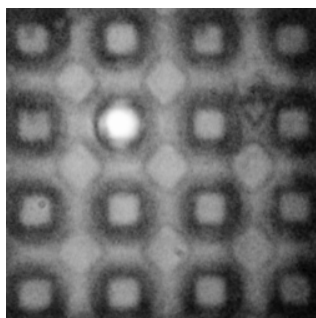
Rysunek 2.22. Schemat części układu optycznego wytwarzającego obraz pośredni wraz z filtrem przestrzennym w postaci przesłony konfokalnej.

Z pozostałych elementów układu do pomiarów mikrofotoluminescencji warto wspomnieć oświetlacz oraz kamerę do podglądu, których rolę poprzez zwierciadła uchylne, jest możliwość oglądania powierzchni próbki np. celem pobudzania jej konkretnych obszarów.

Często jednak okazuje się, że rozdzielczość przestrzenna rzędu $1 \mu\text{m}$ nie jest wystarczająca, aby wyraźnie wydzielić odpowiedź spektralną z pojedynczych nanostruktur (typowa gęstość powierzchniowa kropek samo rosnących to $100 \mu\text{m}^{-2}$). Dlatego stosuje się dodatkowe zmiany, aby ograniczyć bardziej ilość badanych obiektów. Jednym z najczęstszych sposobów jest taka obróbka technologiczna samej próbki, aby ograniczyć liczbę kropek. Pierwszym, który przychodzi do głowy, jest wzrost kropek kwantowych o niskiej gęstości powierzchniowej (np. rzędu $1 \mu\text{m}^{-2}$), co jest w ogólności możliwe, ale nie w każdym układzie materiałowym, co więcej wymusza dość znaczne zmiany w warunkach wzrostu epitaksjalnego, a to zaś zmienia inne właściwości kropek (np. ich wielkość).

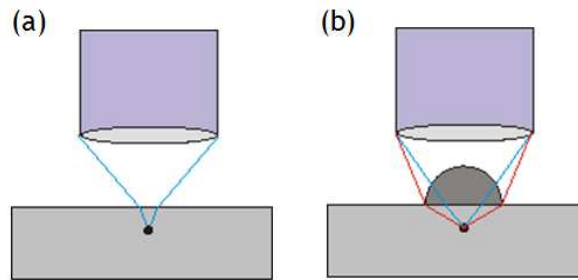


Dlatego też, dużo uniwersalniejszym podejściem jest ograniczenie liczby kropek na powierzchni po wzroście, albo poprzez nałożenie na powierzchnię próbki nieprzepuszczalnej dla światła maski metalowej z niewielkimi, submikronowymi otworami, albo też pozostawianie na powierzchni niewielkich obszarów (tzw. mez), a usuwanie pozostałej części struktury, najczęściej poprzez połączenie elektrolitografii oraz trawienia jonowego. Przykład obraz takich struktur na powierzchni widzianego w kamerze podglądu układu do pomiaru mikrofotoluminescencji pokazano na **Rys. 2.23**. Widoczne są prostokątne mezy o rozmiarach 2 μm wraz z plamką laserowej wiązki pobudzającej na jednej z nich.



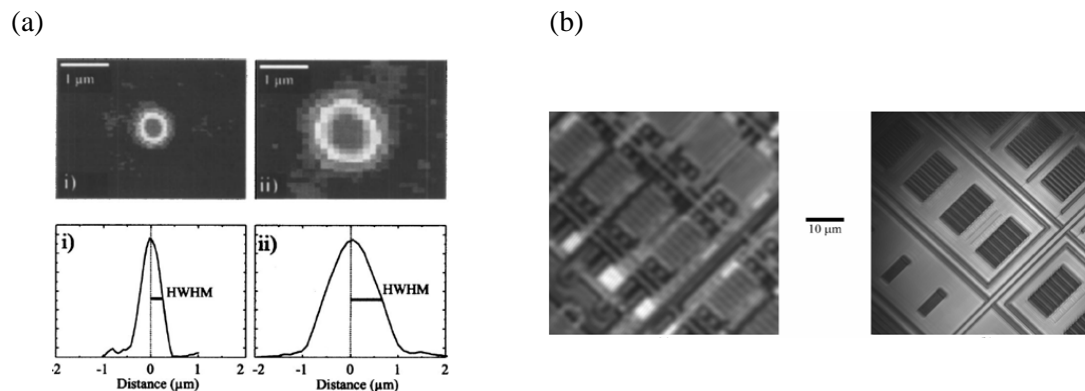
Rysunek 2.23. Widok z kamery podglądu układu do pomiarów mikrofotoluminescencji pokazujący strukturę wytrawionych na powierzchni mez o rozmiarze 2 μm oraz plamki pobudzającej wiązki laserowej skupionej na jednej z nich.

Dodatkową możliwość poprawy rozdzielczości przestrzennej w układzie optycznym stwarza zastosowanie tzw. soczewek immersyjnych. W podejściu tym korzysta się z faktu, że limit dyfrakcyjny zależy od współczynnika załamania ośrodka – n_{med} ($D = 1.22 \frac{\lambda}{NA \cdot n_{med}}$). Jeśli zamienić ośrodek próżni lub powietrza o współczynniku załamania 1 na inny np. ciekły, o współczynniku załamania 1.5, to proporcjonalnie do niego poprawie uległaby także rozdzielczość. Ponieważ jednak zastosowanie ciekłego ośrodka w często kriogenicznych pomiarach struktur z kropkami kwantowymi jest co najmniej niepraktyczne, dlatego też wykorzystuje się immersyjne soczewki stałe (*ang. solid immersion lenses – SIL*) (np. ze szkła o współczynniku załamania ok. 2), co pokazano schematycznie na **Rys. 2.24** wraz z biegiem promieni. Zmiana gęstości optycznej ośrodka optycznego na granicy ze strukturą półprzewodnikową powoduje zmianę kąta załamania i stąd też poprawę kolekcji emitowanego promieniowania, co jest dodatkową zaletą stosowania SIL. W przypadku soczewki immersyjnej w kształcie półsfery zdolność kolekcji może wynosić nawet maksymalnie 50% emitowanego izotropowo promieniowania (z punktu znajdującego się na środku i bezpośrednio pod SIL), w porównaniu do ok. 1% przy zastosowaniu zwykłego układu z obiektywem mikroskopowym.



Rysunek 2.24. Układ optyczny i bieg promieni w przypadku zastosowania konwencjonalnych elementów optycznych (np. obiektywu mikroskopowego) (a), oraz dodatkowej stałej soczewki immersyjnej (b).

Na **Rys. 2.25** pokazano dwa przykłady zastosowania SIL do zwiększenia rozdzielczości przestrzennej układu optycznego. W części (a) jest to poprawa rozdzielczości skupionej wiązki laserowej³⁶, a w części (b) poprawa widoczności szczegółów układu elektronicznego³⁷.

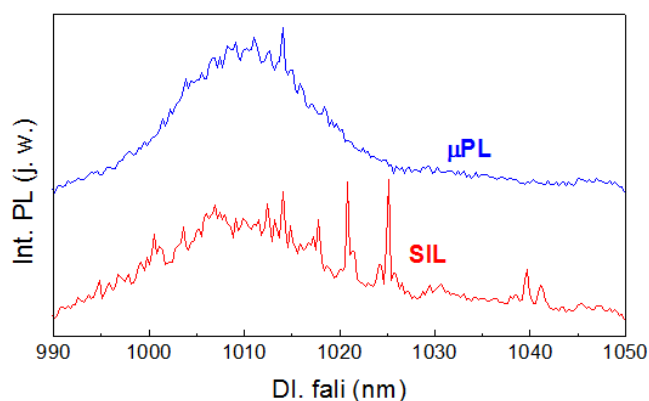


Rysunek 2.25. Działanie SIL i poprawa rozdzielczości na przykładzie poprawy plamki skupionej wiązki laserowej²¹ (a) oraz obrazu fragmentu układu scalonego²² (b).

Natomiast na **Rys. 2.26** przedstawiono przykład zastosowania SIL w pomiarze widma mikrofluorescencji ze struktury z kropkami kwantowymi InGaAs/GaAs o dużej gęstości powierzchniowej. Przed zastosowaniem soczewki immersyjnej widmo emisji, na skutek nakładania się emisji z bardzo wielu kropek, ma formę szerokiego piku emisyjnego, natomiast zastosowanie SIL i poprawa rozdzielczości zaledwie o czynnik 2 powoduje, że na widmie tym pojawiają się wąskie pojedyncze linie reprezentujące emisję z pojedynczych kropek kwantowych.

³⁶ S. Moehl *et al.* J. Appl. Phys. **93**, 6265 (2005).

³⁷ S. Ippolito *et al.*, Proc. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 2005 Annual Meeting, (2005).



Rysunek 2.26. Porównanie widm mikrofotoluminescencji ze struktury z kropkami kwantowymi bez i po zastosowaniu soczewki immersyjnej.

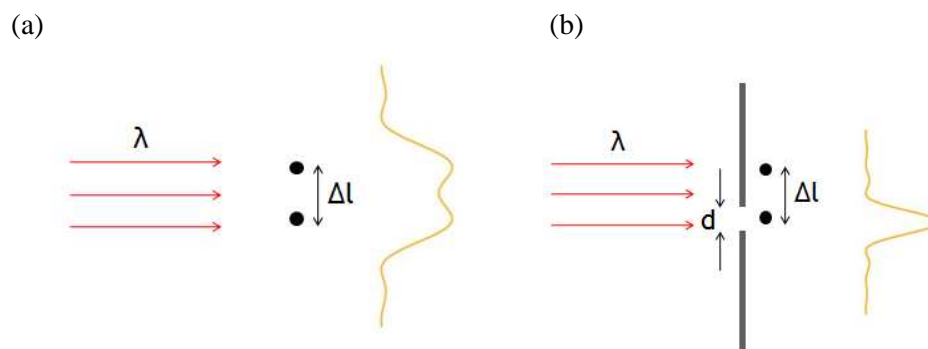
Najbardziej chyba zaawansowaną techniką badania pojedynczych kropek kwantowych, nie pozbawioną jednak szeregu ograniczeń jest spektroskopia bliskiego pola. W podejściu tym wykorzystuje się zjawisko elektromagnetycznego „pola zanikającego” (*ang. evanescent field*) „wyciekającego” jakoby poza przesłonę o rozmiarze istotnie mniejszym niż długość fali^{38,39,40}. Pozwala to przekroczyć limit dyfrakcyjny jeśli chodzi o rozdzielczość w przestrzeni, i osiągnąć jej wartość na poziomie istotnie poniżej 100 nm (maksymalnie nawet ok. 10 nm), przy zastosowaniu światła z zakresu widzialnego. Zjawisko to przedstawiono schematycznie na **Rys. 2.27**. W części (a) pokazano typową sytuację, gdy fala elektromagnetyczna o długości λ pada na dwa elementy rozpraszające umieszczone w odległości Δl porównywalnej z długością fali, to po przejściu zaobserwujemy obraz dyfrakcyjny z dwoma maksimumami odpowiadającymi położeniu elementów rozpraszających. Jeśli Δl byłoby mniejsze niż λ to nie już rozróżnimy obu maksimumów (dyfrakcyjny limit rozdzielczości⁴¹). Jeśli jednak umieścić w bardzo bliskiej odległości od elementów rozpraszających (istotnie poniżej długości fali, np. poniżej 100 nm) przesłonę d mniejszą niż długość fali, to obraz dyfrakcyjny zmieni się w pojedynczy pik (patrz **Rys. 2.27 (b)**). Ponieważ fala nie może już normalnie propagować przez taki otwór, to nie zachodzi dyfrakcja i do odsłoniętego przesłoną pojedynczego już elementu rozpraszającego dociera tylko pole zanikające. Jego intensywność zanika bardzo szybko z odległością od przesłony, i tym szybciej im przesłona mniejsza, dlatego też istotne jest umieszczenie przesłony w bardzo małej odległości.

³⁸ E. H. Synge, *Phil. Mag.* 6, 356 (1928).

³⁹ D. W. Pohl *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 44, 651 (1984).

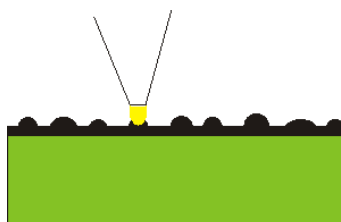
⁴⁰ G. Behme *et al.* *Rev. Sci. Instr.* 68, 3458, (1997).

⁴¹ Jest to uproszczenie, gdyż w rzeczywistości istnieje wiele kryteriów określających minimalną rozróżnialną odległość pomiędzy dwoma punktami na podstawie limitu dyfrakcyjnego i w skrajnych przypadkach mogą dawać wyniki różniące nawet o czynnik 2 (patrz np. kryteria: Rayleigha, Dawsa, Sparrowa).



Rysunek 2.27. Część (a): obraz dyfrakcyjny po przejściu wiązki światła o długości fali λ przez dwa punktowe elementy rozpraszające umieszczone w odległości $\Delta l \sim \lambda$. Część (b): obraz po przejściu przez ten sam układ, z umieszczoną bezpośrednio przed jednym z elementów rozpraszających przesłonę o wielkości $d < \lambda$.

Zjawisko to wykorzystuje się w badaniu kropek kwantowych w układach opartych w swej konstrukcji o aparaturę mikroskopu sił atomowych (*ang. atomic force microscopy – AFM*), w których wykorzystuje się kontrolę położenia sondy pomiarowej w trzech wymiarach oraz stabilność mechaniczną na poziomie pojedynczych nanometrów. Rolę przesłony gra w tym przypadku apertura zaostzonego światłowodu, o średnicy nawet i 10 nm, co pozwala rzeczywiście badać dokładnie jedną kropkę kwantową – pokazano to schematycznie na **Rys. 2.28**.



Rysunek 2.28. Sonda światłowodowa do badania pojedynczych kropek kwantowych metodą bliskiego pola.

Możliwość badania pojedynczej kropki z rozdzielczością dalece przekraczającą limit dyfrakcyjny i sięgającą skali nanometrowej oraz wbudowana w możliwości aparatury AFM do skanowania powierzchni to są główne zalety tej techniki. Dzięki temu służyć ona może bardzo dobrze do studiowania pewnych subtelnych nawet efektów fizycznych w niektórych typach nanoobjektów. Ma ona jednak kilka słabych punktów. Przede wszystkim, z przyczyn fizycznych, można badać tylko obiekty leżące na powierzchni lub bezpośrednio pod nią, a badanie regularnych kropek epitaksjalnych, które nawet celowo aby je oddzielić od wpływu powierzchni znajdują się przeważnie na głębokościach powyżej 100 nm nie jest już możliwe. Również wysoki koszt samych urządzeń, który znacznie przekracza koszty budowy bardziej konwencjonalnych układów spektroskopowych, powoduje, że metoda ta nie jest, i właściwie nie może być stosowana powszechnie do badania nanostruktur epitaksjalnych, w szczególności w badaniu aspektów aplikacyjnych.



II.6 SPEKTROSKOPIA POJEDYNCZYCH KROPEK KWANTOWYCH – PRZYKŁADY

Poniżej przedstawione zostaną przykładowe wyniki badań pojedynczych nanostruktur epitaksjalnych (samorosnących) za pomocą spektroskopii optycznej w postaci pomiarów fotoluminescencji oraz omówione wybrane podstawowe ich właściwości jakie za pomocą takich pomiarów mogą być określone.

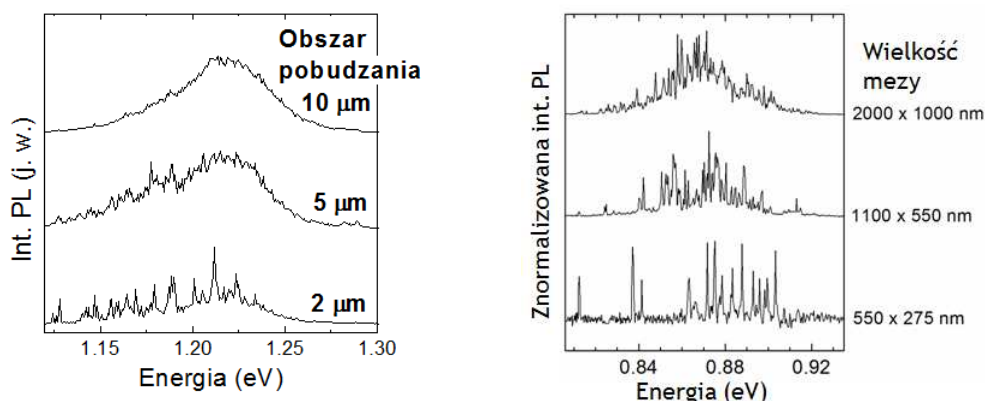
Na **Rys. 2.29** pokazano dwa przykłady jak działa i jak ważne jest odpowiednie ograniczenie przestrzenne, aby w przypadku tego typu struktur móc wydzielić odpowiedź optyczną od poszczególnych kropek kwantowych. Część (a) dotyczy tzw. kolumnowych kropek kwantowych (czy słupków kwantowych)⁴² z InGaAs na GaAs o niskiej gęstości powierzchniowej (na poziomie kilka razy 10^9 cm⁻²) dzięki czemu wystarczające jest zmniejszenie wielkości pobudzającej plamki laserowej do odpowiedniego poziomu (w tym przypadku około 2 μ m), aby widmo z poszerzonego niejednorodnie piksu rozdzieliło się na szereg wąskich linii odpowiadających emisji z pojedynczych kropek. Dość duża niejednorodność ich parametrów jest dodatkowym czynnikiem, który czyni widmo rzadszym spektralnie i w szczególności w obszarze niższych energii widać wyraźnie dobrze odseparowane linie, które mogą być już analizowane jako niezależne. Część (b) **Rys. 2.29** przedstawia podobny przykład, ale dla tzw. kresków kwantowych⁴³ z InAs na podłożu z InP, które naturalnie formują się w bardzo gęstą powierzchniowo matrycę. Dlatego też w tym przypadku do wyseparowania linii emisyjnych związanych z pojedynczymi kreskami kwantowymi niezbędne było dodatkowe zmniejszenie obszaru pobudzania poprzez wytrawienie na powierzchni tzw. mezy, czyli niewielkich obszarów, w których pozostawiono kreski, a pozostałą część struktury usunięto. Na **Rys. 2.27 (b)** widać jak zmienia się widmo fotoluminescencji w funkcji wielkości takiej mezy, i że istotnie przy jej rozmiarach rzędu 550x275 nm widoczne są już indywidualne linie emisyjne.

(a)

(b)

⁴² Patrz np.: G. Sęk, et al. Appl. Phys. Lett. 92, 021901 (2008).

⁴³ Patrz np.: G. Sęk, et al. J. Appl. Phys. 105, 086104 (2009).



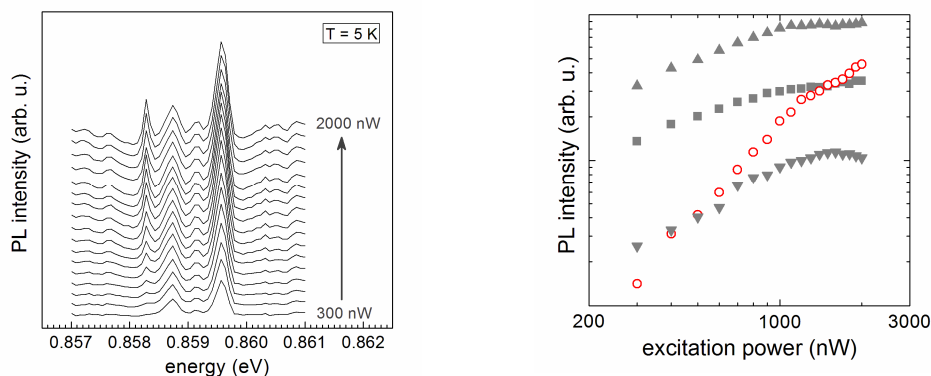
Rysunek 2.29. Widma mikroftoluminescencji dla słupków kwantowych InGaAs/GaAs w funkcji wielkości plamki pobudzającej (a) oraz w dla kresek kwantowych InAs/GaAs w funkcji wielkości wytrawionego obszaru tzw. mezy.

II.7 RÓWNANIA KINETYCZNE DLA KROPKI KWANTOWEJ - DYNAMIKA NOŚNIKÓW

Jak pokazały przykłady poprzedniego rysunku, rzeczywiście możliwe jest za pomocą nawet podstawowego układu do pomiaru mikroftoluminescencji opartego o obiektyw mikroskopowy otrzymanie pojedynczych i dobrze oddzielonych linii widmowych związanych z emisją z pojedynczych nanoobjektów. Eksperyment taki pozwala zatem na badanie pewnych dalszych szczegółów związanych czy to ze strukturą energetyczną, formowaniem się złożonych kompleksów ekscytonowych, czy nawet kinetyką procesów relaksacji i rekombinacji promienistej. Podstawową metodą badawczą jest w takich przypadkach pomiar widma emisji w funkcji gęstości mocy pobudzania. Na **Rys. 2.30 (a)** jest taka zależność dla wybranych czterech linii emisyjnych pojedynczych kresek kwantowych InAs na InP.

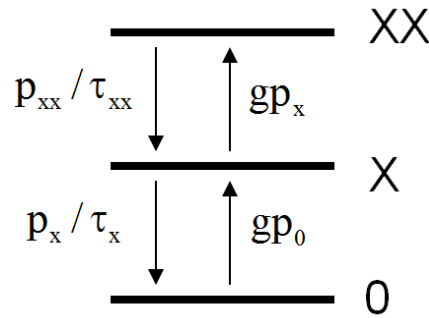
(a)

(b)



Rysunek 2.30. (a) Widma mikrofotoluminescencji kresek kwantowych InAs na InP w funkcji mocy pobudzenia; (b) Zależność intensywności poszczególnych linii od mocy pobudzenia²⁶.

W części (b) rysunku zaś przedstawiono zależność intensywności każdej z zaobserwowanych linii od mocy laserowej wiązki pobudzającej (wykres w skali podwójnie logarytmicznej). Z tego ostatniego widać, że intensywność jednej z nich zmienia się znacznie silniej z mocą pobudzenia w porównaniu do pozostałych. Wszystkie przejawiają obszar wzrostu intensywności liniowo w skali logarytmicznej, ale z różnym nachyleniem, co matematycznie oznacza różny wykładnik funkcji potęgowej jeśli takową opisać daną zależność. Następnie intensywność przechodzi w obszar nasycenia. Ponieważ skądinąd wiadomo, że różny charakter tych zależności (funkcji potęgowej) może oznaczać, że nie mamy tylko do czynienia z emisją ekscytonów związanych w pojedynczych kreskach w tym przypadku, ale możliwe, że linia o silniejszej zależności oznacza emisję podwójnego kompleksu ekscytonów, tzw. biekscytonu (oddziałujących ze sobą elektrycznie dwóch ekscytonów, czy dwóch elektronów i dwóch dziur). Aby móc jednak poprawnie zinterpretować taką zależność, a tym bardziej przypisać daną linię biekscytonową, którejś z obserwowanych linii ekscytonowych (co oznaczałoby pochodzenie obu z jednego obiektu) trzeba ją zamodelować. W tym celu najprostszym możliwym sposobem jest zastosowanie tzw. równań kinetycznych dla, na początek, najprymitywniejszego układu energetycznego zakładającego mianowicie istnienie tylko trzech stanów układu, braku ekscytonu (stan podstawowy), jednego ekscytonu (pierwszy wzbudzony), lub dwóch ekscytonów – biekscytonu (drugi wzbudzony). Schematycznie pokazano to na **Rys. 2.31**, gdzie g oznacza szybkość generacji, która jest proporcjonalna do gęstości mocy pobudzenia, p_0 , p_x oraz p_{xx} , to odpowiednio prawdopodobieństwa braku ekscytonu w kropce, obsadzenia kropki jednym lub dwoma ekscytonami, które spełniają warunek $p_0 + p_x + p_{xx} = 1$, a τ_x oraz τ_{xx} to promienne czasy życia ekscytonu i biekscytonu.



Rysunek 2.31. Schemat energetyczny stanów ekscytonowych w kropce kwantowej.

W oparciu o powyższy schemat można napisać następujące równania kinetyczne opisujące szybkość zmian obsadzenia stanu ekscytonowego i bieksytonowego:

$$\text{dla ekscytonu: } \frac{dp_x}{dt} = -\frac{p_x}{\tau_x} + \frac{p_{xx}}{\tau_{xx}} + gp_0 - gp_x \quad (2.19)$$

$$\text{dla bieksytonu: } \frac{dp_{xx}}{dt} = -\frac{p_{xx}}{\tau_{xx}} + gp_x \quad (2.20)$$

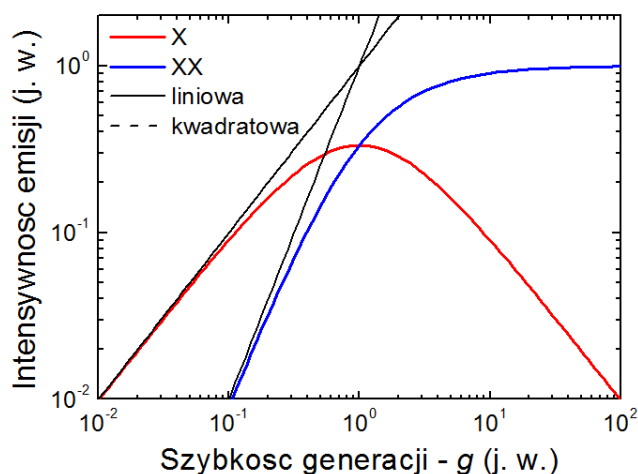
W warunkach równowagi można założyć, że te obsadzenia są stałe w czasie, czyli że $\frac{dp_x}{dt} = 0$ oraz $\frac{dp_{xx}}{dt} = 0$. Jeśli następnie przyjąć, że intensywność emisji jest w przybliżeniu określona przez $I \propto \frac{p}{\tau}$, to można napisać równania określające zależność intensywności emisji

ekscytonowej I_x oraz bieksytonowej I_{xx} od szybkości generacji:

$$\text{dla ekscytonu: } I_x \propto \frac{g}{1 + g\tau_x + g^2\tau_x\tau_{xx}} \quad (2.21)$$

$$\text{dla bieksytonu: } I_{xx} \propto \frac{g^2\tau_x}{1 + g\tau_x + g^2\tau_x\tau_{xx}} \quad (2.22)$$

Z równań tych wynika natychmiast, że w zakresie bardzo małych g (niskich gęstości mocy pobudzenia), zależności te sprowadzają się do liniowej i kwadratowej dla ekscytonu i bieksytonu, odpowiednio. Na **Rys. 2.29** pokazano jak wyglądają te zależności w skali podwójnie logarytmicznej dla stałej wartości jedyne swobodnego parametru jakim jest τ_x/τ_{xx} (w tym przypadku przyjęto 1).



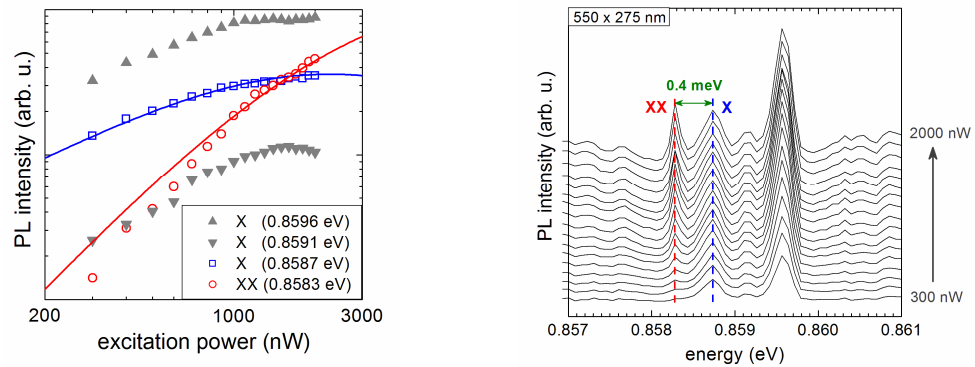
Rysunek 2.32. Teoretyczna zależność intensywności emisji ekscytonowej i bieksytonowej od szybkości generacji na podstawie modelu trypoziomowego i równań kinetycznych dla parametru $\tau_x/\tau_{xx} = 1$.

Z wykresów powyższych widać, że rzeczywiście w obszarze małych g zależności są liniowe i kwadratowe, odpowiednio. Widać także, że powyżej pewnej szybkości generacji (która przekroczy szybkość rekombinacji) obie zależności się zaczynają nasycać, z tym, że w różny sposób dla ekscytonu i bieksytonu. Pozornie obie funkcje powinny być powyżej tego progu stałe, ale ponieważ rekombinacja bieksytonu polega faktycznie na rekombinacji jednego ekscytonu i pozostawieniu drugiego to procesy te nie są niezależne w funkcji mocy pobudzenia. I tak, dla bardzo dużych szybkości generacji ilość dostępnych nośników (par elektronów i dziur) jest tak duża, że po rekombinacji bieksytonu, pozostały ekscyton nie zdąży rekombinować, gdyż kropka wcześniej zostanie obsadzona kolejnym ekscytonem. W ten sposób ze wzrostem g mamy do czynienia ze stałą prawdopodobieństwo rekombinacji ekscytonowej maleje (tak jak to widać na **Rys. 2.32**).

W oparciu o wyżej przedstawiony model, można np. zinterpretować dane eksperymentalne z **Rys. 2.30**. Na **Rys. 2.33 (a)** pokazano zastosowanie równań 2.21 i 2.22, które dały dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych dla $\tau_x/\tau_{xx} = 2$, co jest dość typową i oczekiwaną wartością, którą można interpretować o uproszczone rozumowanie, że szybkość emisji bieksytonowej jest dwukrotnie większa, bo składa się on z dwóch ekscytonów, gdzie każdy z nich może rekombinować z takim samym prawdopodobieństwem (ilość kanałów rekombinacji w bieksytonie jest w ten sposób dwa razy większa). Dopasowanie do danych pomiarowych pozwoliło głównie zidentyfikować odpowiednią parę linii X oraz XX pochodzących z tej samej kreski kwantowej, a dzięki temu określić także energię wiązania bieksytonu (patrz **Rys. 2.33 (b)**).

(a)

(b)

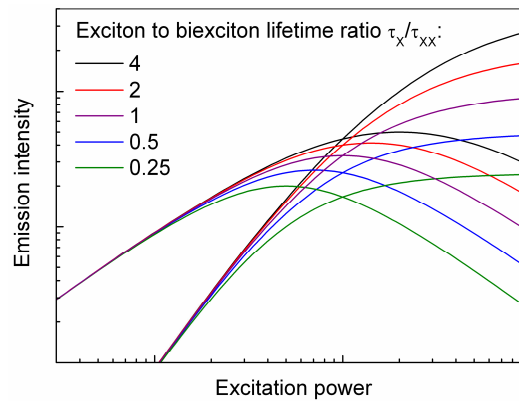


Rysunek 2.33. (a) Zależność intensywności poszczególnych linii od mocy pobudzenia wraz z dopasowaniem w oparciu o model równań kinetycznych; (b) Widma mikrofotoluminescencji kresek kwantowych InAs na InP jak na Rys. 2.27 wraz z interpretacją pochodzenia linii²⁸.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że po pierwsze, model równań kinetycznych nie zawsze może być zastosowany w tak uproszczonej formie. Czasami niezbędne jest uwzględnienie istnienia w systemie kolejnego poziomu, albo nawet dwóch^{44,45}, co z jednej strony poprawia realistyczność opisu sytuacji fizycznej, ale z drugiej przybywa parametrów swobodnych (związanych z czasami życia na tych kolejnych stanach). Istotnym aspektem jest też fakt, że ponieważ głównym parametrem dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych jest stosunek czasów życia, to można w ten sposób z zależności intensywności emisji od mocy pobudzenia oszacować na przykład względną kinetykę ekscytonu i bieksytonu w danej nanostrukturze. **Rysunek 2.34** pokazuje jak zależy charakter funkcji intensywności emisji ekscytonu i bieksytonu od τ_x/τ_{xx} . Z eksperymentalnego punktu widzenia oznacza to konieczność poprawnego wyznaczenia tych zależności przede wszystkim w zakresie bardzo wysokich gęstości mocy.

⁴⁴ G. Sęk et al. J. Appl. Phys. 108, 033507 (2010).

⁴⁵ G. Sęk et al. J. Appl. Phys. 107, 096106 (2010).

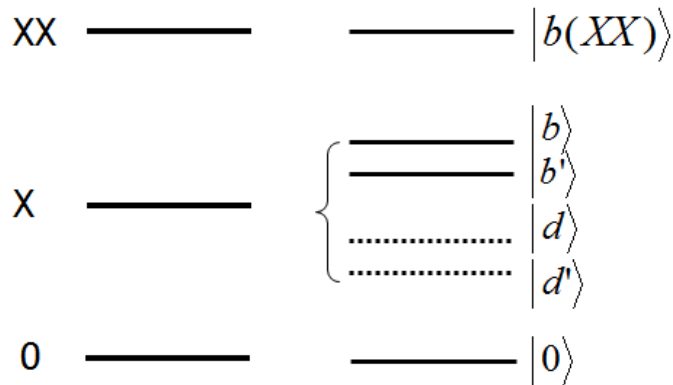


Rysunek 2.34. Zależność intensywności emisji ekscytonowej i bieksytonowej od szybkości generacji dla kilku różnych wartości parametru τ_x/τ_{xx} ²⁹.

II.8 STRUKTURA SUBTELNA EKSCYTONU

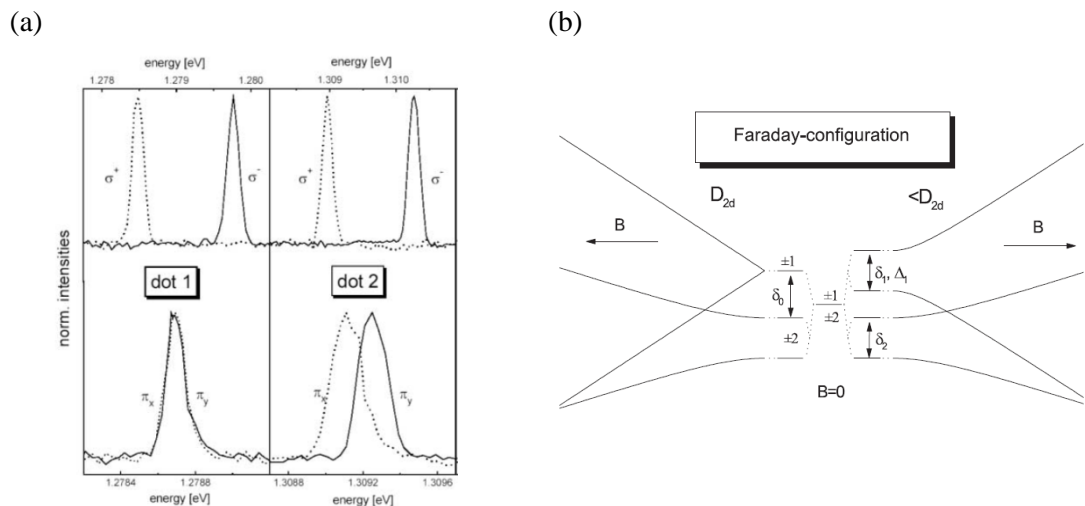
Zastosowanie powyższego w praktyce pozwoliło wykazać na przykład, że można znaleźć system, w którym τ_x/τ_{xx} istotnie różni się od 2. Rezultat taki otrzymano dla słupków kwantowych InGaAs/GaAs²⁷. Uzyskana wartość $\tau_x/\tau_{xx} = 4$ daje się wytłumaczyć dopiero po uwzględnieniu faktu, że stan ekscytonu posiada tzw. strukturę subtelną, która wynika z czterech różnych konfiguracji spinowych w ekscytonie ($\pm 1/2$ dla elektronów, $\pm 3/2$ dla dziur ciężkich) dających sumaryczny moment pędu ekscytonu: -2, -1, 1 lub 2. Dwa z tych stanów są zwane jasnymi (-1, 1) jako, że mogą zostać uniesione poprzez moment pędu fotonu, a dwa pozostałe, które nie sprzęgają się ze światłem, stanami ciemnymi. Oddziaływanie wymiany pomiędzy elektronem i dziurą w ekscytonie powoduje zniesienie degeneracji energetycznej tych czterech stanów (patrz **Rys. 2.35**), co oznacza, że wewnętrzna relaksacja pomiędzy nimi będzie faktycznie określać efektywny promienisty czas życia ekscytonu. I tak, jeśli ta relaksacja ze stanów jasnych do ciemnych jest procesem powolnym (relaksacja taka oznacza obrót jednego ze spinów elektronu lub dziury, dlatego nazywana jest czasem relaksacją spinową), to ekscyton przebywa głównie w stanach jasnych i jego czas życia w granicznym przypadku będzie rzeczywiście dwukrotnie dłuższy niż bieksytonu⁴⁶ (bieksyton jako zawierający cztery cząstki o jedynej możliwej konfiguracji spinowej nie posiada struktury subtelnej, ani też żadnej wewnętrznej kinetyki). Natomiast, jeśli proces relaksacji spinowej ze stanów jasnych do ciemnych jest szybki, to powoduje to jakoby efektywne wydłużenie się czasu życia ekscytonu i w skrajnym przypadku τ_x/τ_{xx} może wynieść 4 (jak to właśnie zaobserwowano w pracy 27 dla słupków kwantowych InGaAs/GaAs).

⁴⁶ G. A. Narvaez, et al. Phys. Rev. B 74, 205422 (2006).



Rysunek 2.35. Schematycznie rozszczepienie stanu ekscytronu na dwa stany jasne ($|b\rangle$ i $|b'\rangle$) i dwa ciemne ($|d\rangle$ i $|d'\rangle$) – struktura subtelna.

Zgodnie z tym co napisano powyżej emisja ze stanów jasnych ekscytonu powinna być spolaryzowana kołowo prawo lub lewoskrętnie. Ponieważ jednak oba stany jasne się mieszają to w rzeczywistości dają emisję spolaryzowaną liniowo, i dopiero zastosowanie czynnika zewnętrznego w postaci pola magnetycznego przywraca polaryzację kołową. Właśnie takie między innymi szczegóły struktury subtelnej ekscytonu w kropkach kwantowych o różnej symetrii były (i są do tej pory) przedmiotem badań luminescencji z pojedynczych kropek. Na **Rys. 2.35 (a)** pokazano przykład dwóch par rozdzielonych polaryzacyjnie widm (dla kropek o różnej symetrii) w przypadku braku pola magnetycznego oraz w polu magnetycznym 8 T.



Rysunek 2.36. (a) Rozdzielone polaryzacyjnie widma emisji z pojedynczych kropek kwantowych o



różnej geometrii (bez pola magnetycznego – na dole; w polu 8 T- na górze); **(b)** Zależność energii stanów struktury subtelnej ekscytronu od pola magnetycznego dla dwóch różnych symetrii kropki.^{47,48}

Wy tłumaczenie tych zależności, oraz różnic pomiędzy obiema kropkami znajduje się w części (b) tego rysunku, gdzie przedstawiono zależność energii stanów struktury subtelnej ekscytronu od pola magnetycznego dla dwóch różnych symetrii kropki kwantowej. Widać między innymi, że dopiero anizotropia kształtu kropki w płaszczyźnie powoduje zniesienie degeneracji obu stanów jasných w przypadku braku pola magnetycznego.

II.9 KROPKA WE WNĘCZE REZONANSOWEJ – ELEMENTY ELEKTRODYNAMIKI KWANTOWEJ W CIELE STAŁYM

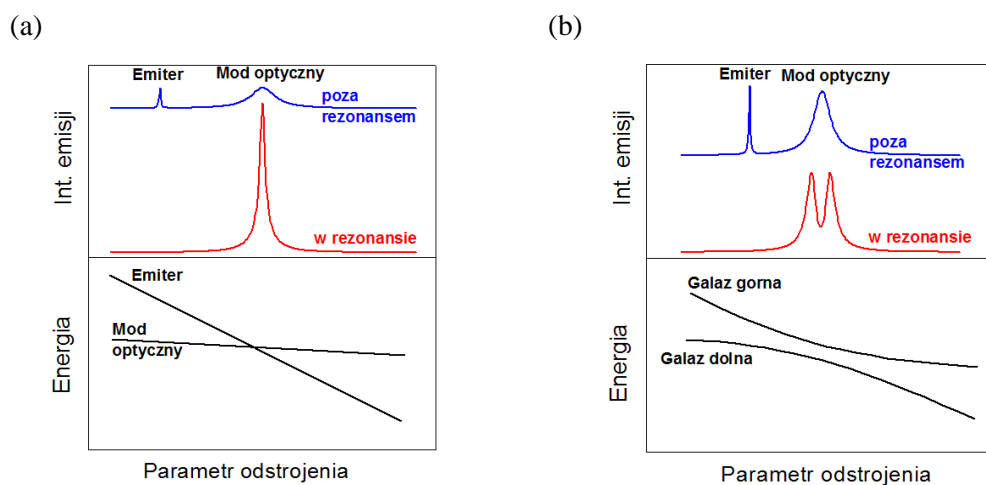
Na zakończenie tego rozdziału przytoczymy jeszcze jeden, nieco bardziej zaawansowany przykład badań dotyczących spektroskopii pojedynczych kropek kwantowych, ale umieszczonych w trójwymiarowym mikrorezonatorze optycznym, którego zadaniem jest ograniczenie przestrzenne światła (spułapkowanie fotonów). Układ taki pozwala badać zjawiska elektrodynamiki kwantowej (oddziaływania pola elektromagnetycznego z materią na gruncie kwantowym) w ciele stałym w reżimie jednego dwupoziomowego emitera kwantowego (reprezentowanego przez ekscytronu w kropce kwantowej) z pojedynczym fotonem uwięzionym w rezonatorze w trzech wymiarach (reprezentowanym przez tzw. mod optyczny rezonatora)⁴⁹. Sprzężenie pomiędzy obydwoma określane jest tzw. stałą sprzężenia - G , która zależy od momentu dipolowego emitera oraz natężenia pola elektrycznego fali elektromagnetycznej ($G = \langle \vec{d} \cdot \vec{E} \rangle$). Można wyróżnić dwa skrajne przypadki sprzężenia. Jeśli G jest małe, to obecność pola elektromagnetycznego fotonu uwięzionego w mikrorezonatorze jest tylko zaburzeniem stanu emitera i wtedy mówi się o reżimie słabego sprzężenia. W takich okolicznościach zaburzenie to objawia się tym, że w warunkach rezonansu energetycznego pomiędzy emiterym i modem optycznym zachodzi wzrost szybkości jego emisji (skrócenie czasu życia), a poza rezonansem spadek szybkości emisji (wydłużenie czasu życia), w porównaniu do emitera umieszczonego poza rezonatorem. Zjawisko

⁴⁷ M. Bayer, et al. Phys. Rev. Lett. 82, 1748 (1999).

⁴⁸ M. Bayer, et al. Phys. Rev. B 65, 355861 (2002).

⁴⁹ Więcej szczegółów dotyczących elektrodynamiki kwantowej w ciele stałym patrz np.: Y. Yamamoto, F. Tassone, H. Cao, Semiconductor Cavity Quantum Electrodynamics, Springer, 2000.

to zwane jest efektem Purcella⁵⁰, a to ile razy zmieni się szybkość emisji emitera – czynnikiem Purcella. Wynika to ze bezpośrednio ze Złotej Reguły Fermiego i ze zmiany rozkładu gęstości modów optycznych przy przejściu od swobodnego fotonu do takiego uwięzionego w trzech wymiarach (z funkcji ciągłej na dyskretną o maksimach odpowiadających poszczególnym modom przestrzennym). Ponieważ pole elektromagnetyczne jest tylko zaburzeniem, to zależności dyspersyjna emitera i modu optycznego są niezależne (mogą się przecinać w rezonansie), a intensywność emisji wzrasta w rezonansie (na skutek zwiększenia liczby procesów emisji w jednostce czasu). Przedstawiono to schematycznie na **Rys. 2.37 (a)**.



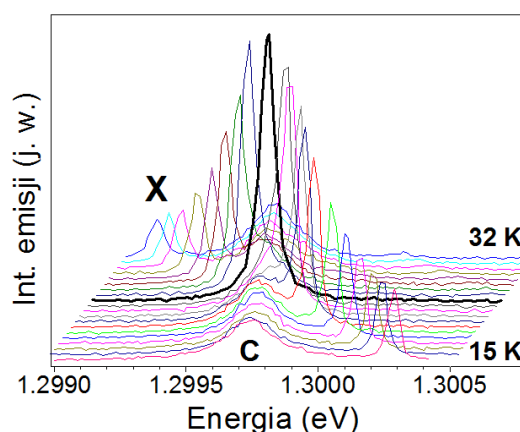
Rysunek 2.37. (a) Zależności dyspersyjne (na dole) oraz intensywności (na górze) linii emisyjnej emitera oraz modu optycznego w reżimie słabego sprzężenia; (b) Zależności dyspersyjne (na dole) oraz intensywności (na górze) linii emisyjnej emitera oraz modu optycznego w reżimie silnego sprzężenia.

Jeśli natomiast wartość stałej sprzężenia jest duża (silne sprzężenie), to obecność pola optycznego nie może już być traktowana jako zaburzenie. W rezonansie zachodzi proces periodycznej wymiany energii pomiędzy emitерem i polem elektromagnetycznym (emitowany foton jest powtórnie zaabsorbowany zanim opuści rezonator), dochodzi do powstania nowego dwupoziomowego systemu kwantowego, który jest mieszaniną stanów emitera i fotonu, nazywanego polarytonem. Objawia się to tym, że ich zależności dyspersyjne przestają być niezależne (nie mogą się przecinać), a zamiast tego rozszczepiają się na tzw. górną i dolną gałąź polarytonową (patrzy **Rys. 2.37 (b)**). Oznacza to także, że w rezonansie zamiast zmiany intensywności piku emitera otrzymuje się dwa identyczne piki oddzielone (rozszczepione) o pewną energię ΔE , która jest miarą tego sprzężenia (w reżimie silnego sprzężenia) i nazywana jest rozszczepieniem Ra-

⁵⁰ E. M. Purcell *Phys. Rev.* 69, 681 (1946).

biego.

W ciele stałym, a dokładniej układzie półprzewodnikowym składającym się z kropki kwantowej oraz mikrorezonatora⁵¹, powyższe zjawiska elektrodynamiki kwantowej udało się zaobserwować dopiero w ostatnich latach. Nieco ponad 10 lat temu wykonano pierwsze eksperymenty świadczące o zmianie czasu życia ekscytynu w kropce kwantowej umieszczonej w rezonatorze w postaci kolumny Bragga⁵² (ograniczenie dla fali elektromagnetycznej w pionie uzyskuje się dzięki dwóm zwierciadłom Bragga, a w płaszczyźnie dzięki różnicy współczynników załamania pomiędzy materiałem półprzewodnikowym rezonatora i otoczeniem – próżnią). Na **Rys. 2.38** pokazano przykład zależności fotoluminescencji z pojedynczej kropki kwantowej InGaAs/GaAs w rezonatorze kolumnowym Bragga podczas przestrajania emisji ekscytynu (X) względem podstawowego modu optycznego (C) takiego mikrorezonatora za pomocą zmiany temperatury próbki.^{53,54} Widoczny jest wspomniany wcześniej wzrost intensywności emisji ekscytynu w kropce kwantowej, gdy linia X zbliża się do rezonansu z modem wnętrza rezonansowej C, co jest przejawem słabego sprzężenia i efektu Purcella.



Rysunek 2.38. Zależność widm fotoluminescencji od temperatury dla kropki umieszczonej w rezonatorze kolumnowym Bragga – reżim słabego sprzężenia; X – linia ekscytynowa; C – mod optyczny.³⁸

Zjawisko silnego sprzężenia pomiędzy ekscytynem w pojedynczej kropce kwantowej i poje-

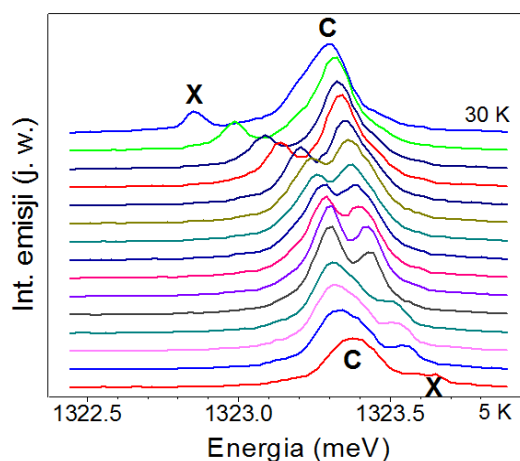
⁵¹ Więcej informacji na temat mikrorezonatorów półprzewodnikowych można znaleźć np. w: K. J. Vahala, *Nature* 424, 839 (2003) lub K. J. Vahala, *Optical Microcavities* w *Advanced Series in Applied Physics*, World Scientific, 2004.

⁵² J. M. Gerard et al. *IEEE J. Lightwave Technol.* 17, 2089 (1999).

⁵³ Patrz również np.: G. Sęk et al. *Physica E* 32, 471 (2006).

⁵⁴ Zmiana temperatury próbki półprzewodnikowej z kropkami kwantowymi w mikrorezonatorze powoduje zarówno zmianę energii przejścia ekscytynowego w kropce (w przybliżeniu proporcjonalną do zmiany przewyżnionej materiału, z którego kropka jest wykonana), oraz energii modu optycznego, która to związana jest głównie z zależnością temperaturową współczynnika załamania materiału rezonatora. Ponieważ, to pierwsze jest niemal dziesięciokrotnie silniejszym efektem, to pozwala faktycznie zmieniać energię emitera względem modu optycznego.

dynczym fotonem w mikrorezonatorze zaobserwowano po raz pierwszy dopiero w roku 2004⁵⁵. Na **Rys. 2.39** przedstawiono analogiczną zależność jak na rysunku poprzednim, ale tym razem w warunkach silnego sprzężenia. Do osiągnięcia tego ostatniego konieczne było stosowne zwiększenie stałej G , co było możliwe dzięki równoczesnej optymalizacji po stronie jakości samych mikrownek (celem zmniejszenia strat fotonów i zwiększenia czasu przebywania fotonu w rezonatorze), oraz kropek kwantowych (zastosowano kropki kwantowe o zwiększonych rozmiarach, co gwarantuje większą siłę oscylatora ekscytronu). Na rysunku widać wyraźnie, że przy przejściu linii ekscytonowej przez rezonans nie dochodzi do wzrostu jej intensywności, ale zachodzi efekt antyprzecinania się (odpychania) zależności dyspersyjnych i dokładnie w rezonansie obserwujemy dwie linie polarytonowe rozszczepione na około $140 \mu\text{eV}$.



Rysunek 2.39. Zależność widm fotoluminescencji od temperatury dla kropki umieszczonej w rezonatorze kolumnowym Bragga - reżim silnego sprzężenia; X – linia ekscytonowa; C – mod optyczny.³⁸

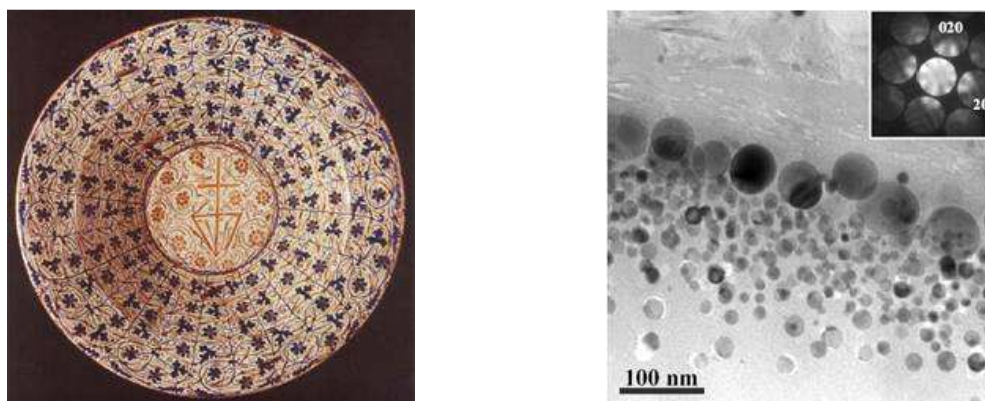
⁵⁵ J. P. Reithmaier, et al. Nature 432, 197 (2004).



III. NANOKRYSZTAŁY - ARTUR PODHORODECKI

III.1 WSTĘP

Fascynujące właściwości materiałów zero-wymiarowych stosowane były już w starożytności, głównie w malarstwie i ceramice, gdzie wykorzystywano właściwości metalicznych kropek kwantowych srebra, złota i innych metali. Przykład wykorzystania tego rodzaju właściwości w ceramice z *Manises* (XV wiek) przedstawia **Rys. 3.1 (a)**. Na **Rys. 3.1 (b)**, przedstawiono również zdjęcie z mikroskopu elektronowego otrzymane dla fragmentu przedstawionej ceramiki pokazujące skład badanej ceramiki.



Rysunek 3.1 (a) Ceramika z Manises z XV wieku, muzeum w Barcelonie, Hiszpania, (b) zdjęcie z mikroskopu elektronowego fragmentu XV wiekowej ceramiki [⁵⁶].

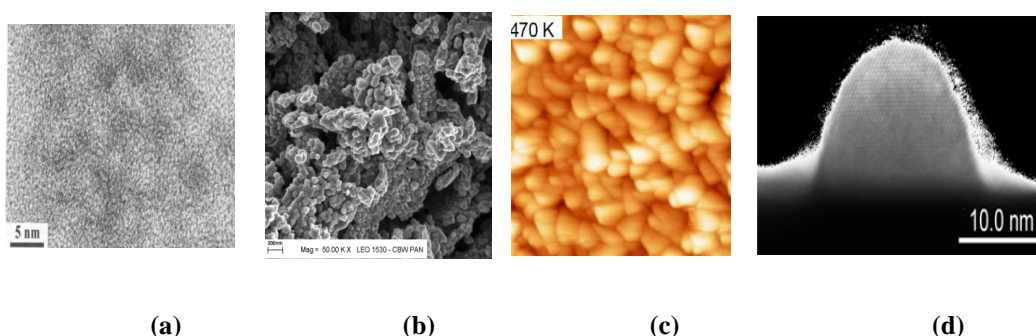
Mimo, że metaliczne kropki kwantowe są historycznie najstarsze i posiadają wiele, specyficznych dla siebie cech fizyko-chemicznych, w niniejszym opracowaniu, skupiamy się głównie na omówieniu optycznych właściwości półprzewodnikowych kropek kwantowych.

Mimo, że półprzewodnikowe kropki kwantowe w przemyśle istnieją również już od dość dawna, stanowiąc o właściwościach optoelektronicznych różnego rodzaju filtrów, szkieł foto-

chromowych i innych urządzeń elektrooptycznych, po raz pierwszy zostały otrzymane na drodze zamierzonej syntezy, niezależnie przez grupy badawcze *Ekimova* [57], *Efrosa* [58], *Brusa* [59], *Wellera* [60] i *Hengelina* [61] na początku lat 80-tych. Motywem przewodnim wymienionych prac były badania zjawiska kwantowania energii kinetycznej elektronu w trzech wymiarach, w obiektach o rozmiarach porównywalnych z rozmiarem promienia Bohra ekscytonu dla danego materiału.

Od tamtego czasu, zarówno technologia, zrozumienie zjawisk fizykochemicznych jak i pomysły na komercyjne zastosowanie nanokryształów podlegają gwałtownemu rozwojowi [62, 63], głównie ze względu na tanią technologię oraz szerokie możliwości zastosowań.

W ogólności, półprzewodnikowe kropki kwantowe możemy podzielić na cztery grupy: (i) proszki nanokrystaliczne, (ii) warstwy nanokrystaliczne, (iii) nanokrystaliczne wytrącenia w różnego rodzaju matrycach oraz (iv) samorosnące (lub wykonywane inną niskowymiarową technologią) kropki kwantowe. **Rysunek 3.2** przedstawia przykładowe formy występowania wymienionych obiektów posiadających kwantowanie w trzech wymiarach.



Rysunek 3.2 (a) Obraz HRTEM kompozytu $\text{SiO}_2:\text{GaN}$ azotanowego w temperaturze $950\text{ }^\circ\text{C}$ [64], (b) Obraz SEM dla nanokrystalicznego proszku GaN azotanowego w temperaturze $850\text{ }^\circ\text{C}$ [65], (c) Obraz AFM nanokrystalicznej warstwy $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ wykonanej w procesie magnetronego

⁵⁶ Josefina Perez-Arategui, Angel Larrea, Trends in Analytical Chemistry 22, 327 (2003).

⁵⁷ A.I.Ekimov, A.A.Onushenko, V.A.Tzekhomskii, Sov. Phys. Cem.Glass 6, 511 (1980).

⁵⁸ Al. L. Efros, A.L. Efros, Sov. Phys. Semicond. 16, 772 (1982).

⁵⁹ L.E.Brus, J. Phys.Chem. 79, 5566 (1983).

⁶⁰ H. Weler, H. Koch, U. Guterrez, M.Henglein, Phys. Cem. 88, 594 (1984).

⁶¹ A.Hengelin, Ber Bunsenges, Phys.Chem.88, 301 (1982).

⁶² L.E.Brus, Appl. Phys. Lett.53, 465 (1991).

⁶³ A.P.Alivistatos, Science 271, 933 (1996).

⁶⁴ M. Nyk, J. M. Jabłoński, W. Stręk, J. Misiewicz, Optical Materials 26, 133 (2004).

⁶⁵ R. Kudrawiec, M. Nyk, M. Syperek, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, W. Stręk, Applied Physics Letters 88, 181916 (2006).



rozpylania jonowego i wygrzanej przy 470°C [66], (d) Zdjęcie kropki kwantowej InAs [67].

Trzy pierwsze rodzaje materiałów, w których zachodzi pełne kwantowanie energii kinetycznej elektronu nazywać będziemy ogólnie **materiałami nanokrystalicznymi** (lub **nanokrystalami, NCs**), natomiast nazwę kropki kwantowe zarezerwujemy jedynie dla samorosnących kropek kwantowych.

W przypadku nanokrystalów, można dokonać jeszcze bardziej ogólnego podziału ze względu na strukturę krystalograficzną. Według niego, materiały nanokrystaliczne podzielić możemy na nanocząstki o określonej strukturze krystalograficznej (nanokrystały) oraz nanocząstki o strukturze amorficznej (nanoklastery).

Wszystkie omówione powyżej obiekty zero-wymiarowe mają wiele cech wspólnych, ale także posiadają wiele specyficznych dla danej grupy właściwości fizykochemicznych. Przedmiotem niniejszego opracowania jest w głównej mierze omówienie właściwości optycznych nanokrystalicznych materiałów półprzewodnikowych.

Historycznie pierwszymi nanokrystalami półprzewodnikowymi, które stały się przedmiotem szerokich i intensywnych badań i zastosowań komercyjnych były nanokrystały grupy II-VI, w szczególności nanokrystały CdS, CdSe, a w późniejszym nieco czasie nanokrystały CdSe pokryte dodatkową warstwą półprzewodnikową ZnS, ZnSe lub warstwą organiczną/polimerową.

Rozwój badań nanokrystalów, z punktu widzenia zastosowań komercyjnych, można podzielić na następujące kierunki: (a) optyczne wzmacniacze, źródła pojedynczych fotonów, diody elektroluminescencyjne oraz źródła laserowe [68, 69, 70, 71], (b) zastosowania w biotechnologii i nanomedycynie (*ex-vivo live cell imaging, in-vivo targeting, fixed cell imaging, biosensors*) [72], (c) fotowoltaika [73], (d) holografia [74], (d) wytwarzania makrokryształów [75], (e) pamięci elektronicznych, czy (f) zastosowania nanokrystalów jako *wzmacniaczy* (*ang. sensitizers*) emisji/absorpcji różnego rodzaju obiektów (lantanowców, molekuł, C-60, nanorurek węglowych

⁶⁶ E. L. Prociow, J. Domaradzki, A. Podhorodecki, A. Borkowska, D. Kaczmarek, J. Misiewicz., *Thin Solid Films* 515, 6344 (2007).

⁶⁷ T.L. Reinecke, Y. Lyanda-Geller, M. Bayer, and A. Forchel, *NRL Review* (2004).

⁶⁸ Y.Vandyshev, V. Dneprovskii, V. Klimov, D. Okorokov, *JEPT Lett.* 54, 442 (1991).

⁶⁹ V.I.Klimov, A.A.Mikhailovsky, Su.Xu, A.Malko, J.A.Hollingsworth, C.A.Leatherdale, H.J.Eisler, M.G.Bawendi, *Science* 290, 314 (2000).

⁷⁰ B.O.Dabbousi, M. Bawendi, O.Onitsuka, M.F.Rubner, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1316 (1995).

⁷¹ V.Colvin, M.Schlamp, A.Alivisatos, *Nature* 370, 354 (1994).

⁷² W.C.W.Chan, S. Nie, *Science* 281, 2016 (1998).

⁷³ A.Hagfeld, M.Graetzel, *Chem. Rev.* 95, 49 (1995).

⁷⁴ B. Kraabel, A. Malko, J.A.Hollingsworth, V.I.Klimov, *Appl.Phys.Lett.* 78, 1814 (2001).

⁷⁵ Elena V. Shevchenko, Dmitri V. Talapin, Christopher B. Murray, and Stephen O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3620 (2006).



itp.), w fotokatalizie, bateriach słonecznych [76], warstwach anty bakteryjnych itp.

Ponadto, w przypadku nowej i silnie rozwijającej się generacji nanokryształów krzemowych (Si-NCs), badania skierowane są głównie na zastosowania optoelektroniczne i toczą się dwutorowo: w skali makro-źródła telekomunikacyjne (domieszkowane Er^{3+} , Nd^{3+}) [778] i skali mikro/nano-źródła laserowe (lub elektroluminescencyjne) w celu uzyskania połączeń optycznych pomiędzy elementami mikroprocesora. Ponadto, nanokryształy używane są do podstawowych badań przejść fazowych w ciele stałym [79, 80, 81]. Stanowią one tu bardzo dobry model ze względu na brak defektów, dyslokacji utrudniających interpretację makroskopowych wyników. Innym przykładem jest budowanie sztucznych kryształów, gdzie rolę atomów pełnią nanokryształy.

III.2 PODSTAWY TEORETYCZNEGO OPISU

Jako pierwsze, dość dobrze zostały opisane teoretycznie nanokryształy CdSe [82, 83]. Na podstawie otrzymanego opisu udało się wyjaśnić większość zjawisk optycznych. Było to możliwe dzięki opanowanej technologii wytwarzania nanokryształów CdSe dającej rozkład rozmiaru nanokryształów z odchyleniem mniejszym niż 5% oraz z całkowicie spasywowaną, a więc nieaktywną, powierzchnią. Umożliwiło to porównanie przewidywań teoretycznych z otrzymywanymi wynikami eksperymentalnymi i rozwinięcie zastosowanych modeli. Jednakże istnieje ciągle wiele otwartych pytań oraz numerycznych komplikacji w teoretycznym opisie nanokryształów, zwłaszcza wytwarzanych z innych materiałów niż związki II-VI, np. z krzemu.

Teoretyczne rozważania rozpocząć należy od wprowadzenia dwóch charakterystycznych dla nanokryształów wielkości. Pierwszą z nich jest promień Bohra cząstki (kwazi-cząstki) zdefiniowany jako:

⁷⁶X. J. Hao, A. Podhorodecki, Y S Shen, G. Zatoryb, J. Misiewicz, M A Green, Effects of non-stoichiometry of O/Si ratio on the structural and optical properties of silicon quantum dots in a silicon dioxide matrix, *Nanotechnology*, 20, 485703 (2009).

⁷⁷ A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Wójcik, E. Irvin, P. Masher, 1.54 μm room temperature emission from Er^{3+} -doped Si nanocrystals obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Luminescence*, 121, 230 (2006).

⁷⁸ A. Podhorodecki, J. Misiewicz, F. Gourbilleau and C. Dufour, High energy excitation transfer from silicon nanocrystals to Neodymium ions in silicon-rich oxide film, *Electrochemical Solid State Letters* 13, K26 (2010).

⁷⁹ C.C.Chen, A.B.Herhold, C.S.Johnson, A.P.Alivistatos, *Science* 276, 398 (1997).

⁸⁰ J.N.Wickham, A.B.Herhold, A.P.Alivistatos, *Phys.Rev.Lett.* 84, 923 (2000).

⁸¹ K. Jacobs, D.Zaziski, E.C.Scher, A.B.Herhold, A.P.Alivistatos, *Science* 293, 1803 (2001).

⁸² D.J.Norris, A.Sacra, C.B.Murray, M.G.Bawendi, *Phys.Rev.Lett*72, 2612 (1994).

⁸³ D.J.Norris, M.G.Bawendi, *Phys. Rev.B* 53, 16, 338 (1996).



$$a_{B(exc,e,h)} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu_{exc,e,h}e^2} = \frac{m_e\epsilon_r}{\mu_{exc,e,h}} \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \right) = \frac{m_e}{\mu_{exc,e,h}} \epsilon_r a_0^H \approx \frac{0.5m_e}{\mu_{exc,e,h}} \epsilon_r \quad (2.1)$$

,gdzie ϵ_r jest stałą dielektryczną nanokryształu, $\mu_{exc,e,h}$ jest odpowiednio zredukowaną masą ekscytonu, elektronu lub dziury.

Drugą wielkością charakterystyczną jest energia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem, a dziurą

$$E_{CUL} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \quad (2.2)$$

Warto w tym miejscu wspomnieć, że wartości parametrów pojawiających się w powyższych równaniach przyjmowane są jak dla materiału litego.

W przypadku ograniczenia przestrzennego w trzech wymiarach, metodologia użyta do obliczenia struktury energetycznej nanokryształu zależeć będzie w głównej mierze, od jego rozmiaru $d = 2R$, a ściślej mówiąc od stosunku tego rozmiaru do wartości promienia Bohra cząstek związanych w nanokryształach (**kryterium przestrzenne**). Kolejnym kryterium warunkującym sposób opisu struktury energetycznej nanokryształu jest **kryterium energetyczne**, polegające na porównaniu wartości energii oddziaływania kulombowskiego (E_{CUL}) z energią wiązania nośników w potencjale nanokryształu $E_{n(e,h)}$ (*ang. confinement energy*).

W zależności od otrzymanych zgodnie z podanymi kryteriami wyników, wyróżnić możemy trzy przypadki: słabe wiązanie (*ang. weak confinement*), pośrednie wiązanie (*ang. intermediate confinement*) oraz silne wiązanie (*ang. strong confinement*) nośników w nanokryształach. Wszystkie warunki konieczne dla zaistnienia poszczególnych sytuacji, oraz krótka ich charakterystyka znajdują się w **Tabeli 2.1**.

Tabela. 3.1 Kryteria używane do rozróżnienia typów wiązania nośników w potencjale nanokryształu.

	Kryterium Przestrzenne	Kryterium ener- getyczne
Słabe wiązanie TiO ₂ (0.8 nm)	$d > a_{B(h)}, a_{B(e)}$ $d < a_{B(eexc)}$	$E_{cul} \gg E_{conf}$ (e,h)



CuCl (0.7 nm)		
Pośrednie wiązanie CuBr (1.8 nm) Si (5 nm) CdSe (6 nm) GaN (2-8 nm)	$d > a_{B(h)}$ $d < a_{B(exc)}, a_{B(e)}$ albo $d > a_{B(e)}$ $d < a_{B(exc)}, a_{B(h)}$	$E_{conf}^{(e)} >$ E_{cul} lub $E_{conf}^{(h)} >$ E_{cul}
Silne wiązanie PbS (20 nm) PbSe (46 nm) InAs (36 nm)	$d < a_{B(e)}, a_{B(h)}, a_{B(exc)}$	$E_{conf}^{(e,h)} >$ E_{cul}

W przypadku reżimu *ślabego wiązania*, tylko środek masy ekscytynu (o masie efektywnej m_{exc}) jest związany. Rozmiar nanokryształu jest na tyle duży, że nie pojawia się tu wyraźne kwantowanie poziomów energetycznych, ani elektronu ani dziury. Jednakże, nanokryształ jest na tyle mały, że jego skończony rozmiar jest *odczuwany* przez utworzony ekscyton. W konsekwencji zaobserwować można zależność energii ekscytynu od rozmiaru nanokryształu.

W przypadku reżimu *pośredniego wiązania*, bardzo często jedynie jeden nośnik jest związany (elektron lub dziura), co powoduje, że stany dyskretne pojawiają się jedynie w jednym paśmie energetycznym, w paśmie przewodnictwa (**albo** w paśmie walencyjnym). W tym przypadku sytuacja staje się dość skomplikowana, gdyż np. stan elektronowy jest związany w potencjale nanokryształu natomiast stan *dziurowy* nie, albo odwrotnie. Ponadto sytuacja jest dalej komplikowana przez fakt rozszczepienia się stanów *dziurowych* na *lekkie* oraz *ciężkie*. Pojawia się tu silne oddziaływanie kulombowskie powodujące w efekcie dość silne mieszanie się dziurowych stanów energetycznych dające w konsekwencji, skomplikowaną strukturę energetyczną. Przypadek ten będzie omówiony nieco dokładniej w kolejnych akapitach.

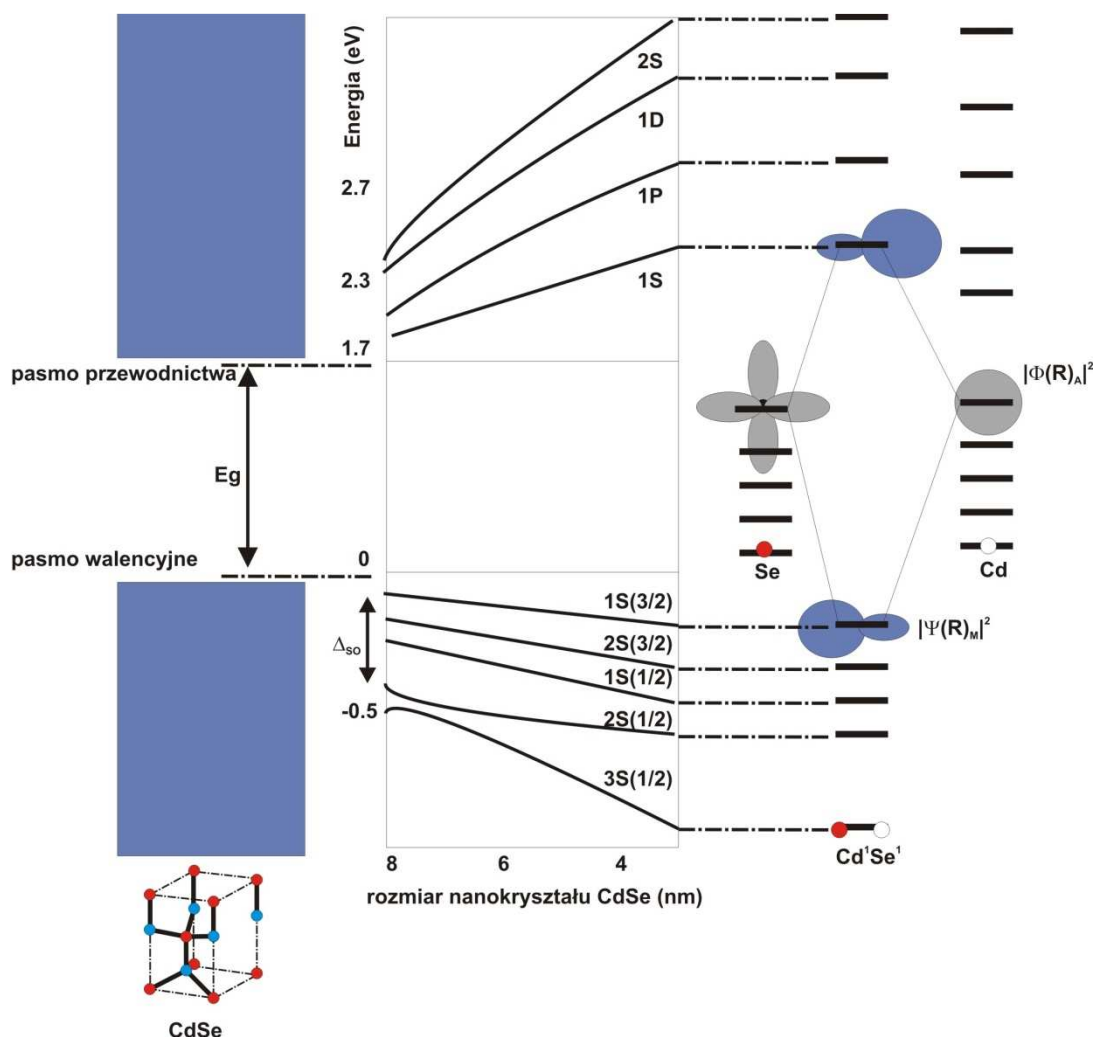
W przypadku reżimu *silnego wiązania* wyraźnie zdefiniowane stany dyskretne pojawiają się w obu pasmach, gdyż oba nośniki ulegają związaniu przestrzennemu. W tym przypadku oddziaływanie kulombowskie pomiędzy nośnikami można uwzględnić z dobrą dokładnością, jako poprawkę pierwszego rzędu.

Zanim rozpoczniemy szczegółową dyskusję na temat właściwości NCs podsumujmy, jakie wielkości fizyczne ulegają zmianie podczas redukcji rozmiaru materiału półprzewodnikowego. Podstawowymi efektami zmniejszenia rozmiaru półprzewodnika są:



- (a) zwiększanie się przerwy optycznej materiału (*ang. blueshift*), oraz pojawienie się dyskretnych poziomów energetycznych w spektrum energetycznym, co przedstawia **Rys. 3.3 (a)**,
- (b) zmianie ulega gęstość stanów,
- (c) ze względu na silną lokalizację przestrzenną zwiększa się oddziaływanie kulombowskie oraz oddziaływanie wymiany pomiędzy nośnikami,
- (d) zmianie ulega stosunek powierzchni-do-objętości,
- (e) rośnie ciepło właściwe ($C_v = \Delta Q/m\Delta T$)
- (f) rośnie aktywność powierzchni
- (g) obniżeniu (o wartość $2T_0\sigma/\rho LR \propto 1/R$: odchylenie od litego σ -napężenie powierzchniowe bulk-liquid, L - latent heat of fusion, R – rozmiar, ρ -gęstość) ulega temperatura topnienia T_0 .
- (h) zmianie ulegają właściwości transportowe materiału - ruch kolektywny elektronów (prawo Ohma) nie obowiązuje
- (i) zmiana właściwości wibronowych

Konsekwencją tych zmian, są zależności od rozmiaru większości właściwości fizykochemicznych nanokryształów np. zależność czasu życia, wzmocnienia, efektów nieliniowych itp.



Rysunek 3.3 Wpływ zmiany rozmiaru materiału półprzewodnikowego (CdSe) na jego strukturę energetyczną. Skala energetyczna dla poziomów energetycznych nanokryształu CdSe została zaadoptowana za pracą *Efrosa* [⁸⁴].

Schematycznie, porównanie struktury energetycznej (w przestrzeni rzeczywistej, dla $k = 0$, z zachowaniem skali energetycznej dla CdSe) materiału litego, nanokryształu oraz molekuly przedstawia **Rys. 3.3**. Schemat ten przedstawia, jak formuje się pasmo przewodnictwa (funkcje falowe Blocha $\Psi^*(R)_B$) oraz pasmo walencyjne począwszy od poziomów atomowych (atomowe funkcje falowe $\Phi(R)_A$) poprzez poziomy molekularne (molekularne funkcje falowe $\Psi(R)_M$). Ponadto schematycznie przedstawiono efekt spotykany np. w nanokryształach CdSe, polegający na lokalizacji wzbudzonego orbitala na atomach Se oraz orbitala dla stanu podstawowego na atomach Cd. Taka przestrzenna separacja ładunku podczas wzbudzenia, pociąga za sobą lokalne

⁸⁴ Al. L. Efros and M. Rosen, The electronic structure of semiconductor nanocrystals, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 475 (2000)



odkształcenia sieci, powodując silne sprzężenie elektron-fonon, efekty polaryzacyjne oraz pojawienie się innych interesujących efektów, które omówione zostaną w kolejnych rozdziałach.

Rysunek 3.3 przedstawia również, inne interesujące zjawisko, polegające na zmianie struktury krystalograficznej nanokryształu (jego symetrii przestrzennej) w funkcji jego rozmiaru. Tego rodzaju zmiany strukturalne w znaczący sposób wpływać będą również na strukturę energetyczną nanokryształu. Warto w tym miejscu także wspomnieć, że przedstawiona struktura krystalograficzna, jest strukturą niezrelaksowaną, co dokładniej omówione zostanie w rozdziale dotyczącym powierzchni nanokryształu.

Jednym z najprostszych modeli teoretycznych, które mogą zostać zastosowane do oszacowania otrzymanych eksperymentalnie wielkości fizycznych dla spasywowanych nanokryształów takich jak np. CdSe/ZnS jest model nieskończonego sferycznego pudła potencjału. Otrzymane w tym modelu wyniki, oddają dość dobrze eksperymentalne wyniki dla podstawowego przejścia w nanokryształach proszkowych. Zgodność ta wynika głównie z faktu sferycznego kształtu nanokryształów oraz wysokiej bariery potencjału związanej z otaczającym nanokryształ powietrzem oraz wydajnej pasywacji stanów powierzchniowych.

Dla ogólnego rozwiązania takiego zagadnienia, gdy nie ograniczamy liczby kwantowej l do 0, poziomy energetyczne elektronu/dziury będą opisane przez przybliżenie paraboliczne, gdzie energia ma postać

$$E_{n(e,h)} = \frac{n^2 \Phi_{l,m}^2}{2m_{e,h}^* R^2}. \quad (2.3)$$

,gdzie $m_{e,h}^*$ jest masą efektywną elektronu albo dziury, zależnie od interesującego nas obiektu, R – promieniem kryształu, a $\Phi_{l,n}$ n -tym pierwiastkiem funkcji Bessela ($\Phi_{0,0} = \pi$, $\Phi_{1,0} = 4.49$, $\Phi_{2,0} = 5.76$, $\Phi_{0,1} = 2\pi$), liczba kwantowa l przyjmuje wartości liczb naturalnych z zakresu $< 0, n - 1 >$

Przy opisie nanokryształów pod uwagę należy również wziąć oddziaływania kulombowskie między dziurą a elektronem. Oddziaływanie to jest rzędu

$$\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \quad (2.4)$$

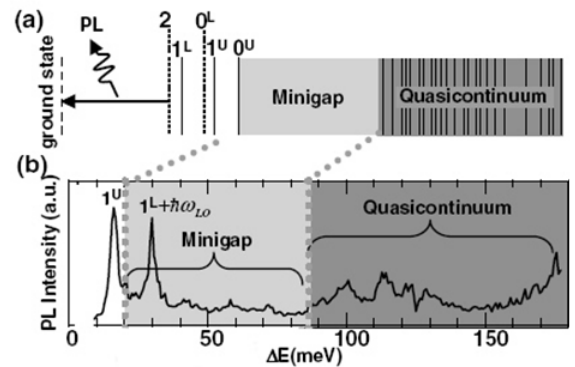
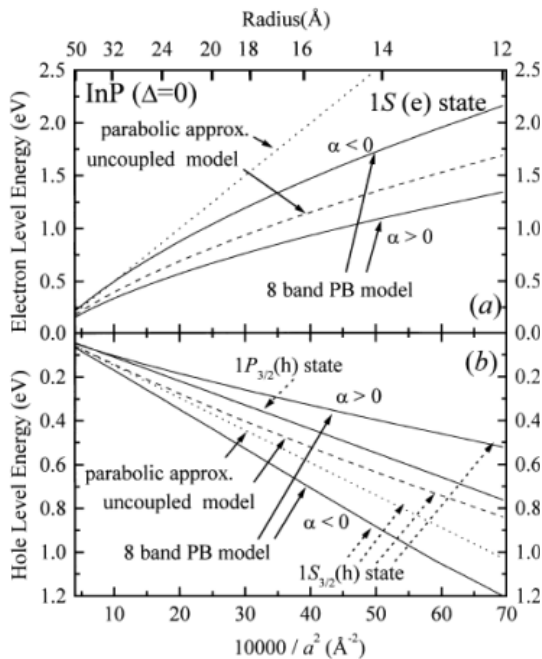
Z równania (2.3) wynika, że energia wiązania nośnika zamkniętego w sferze o nieskończo-

nym potencjale skaluje się jak $1/R^2$, podczas gdy oddziaływanie kulombowskie jak $1/R$. Dla bardzo małych sfer, całkowita energia nośnika zdominowana jest, więc przez energię wiązania. Zatem dla bardzo małych sfer (reżim silnego wiązania) elektron i dziura traktowane mogą być, jako cząstki niezależne i oddziaływania kulombowskie dodane mogą być, jako poprawka pierwszego rzędu (E_{CUL}) do energii wiązania.

Zbierając otrzymane na podstawie przedstawionego modelu rezultaty, można otrzymać wyrażenie na podstawie, którego dość dobrze można oszacować wartość energii dla podstawowego przejścia optycznego w nanokryształach jako [⁸⁵]:

$$E = E_g + E_e(R) + E_h(R) = E_g + \frac{n^2 \Phi_{l,m}^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.5)$$

Rysunek poniżej przedstawia teoretycznie wyznaczone poziomy energetyczne dla nanokryształów InAs, gdzie porównano różne metody obliczeniowe w tym najprostszą metodę przybliżenia parabolicznego omówioną powyżej oraz eksperymentalnie wyznaczoną strukturę energetyczną nanokryształów CdSe (prawa strona **Rys. 3.4**).



⁸⁵ L. Brus, J. Phys. Chem. 90, 2555 (1986).



Rysunek 3.4 (a) Teoretycznie wyznaczone poziomy energetyczne dla nanokryształów InAs [86], (b) wyznaczona eksperymentalnie (widmo wzbudzenia) struktura energetyczne pojedynczego nanokryształu CdSe [87].

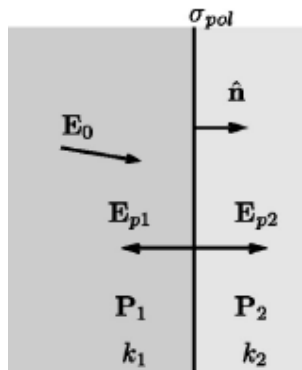
Uwzględnienie matrycy prowadzi do nieco bardziej skomplikowanego wyrażenia postaci

$$E = E_g + E_e(R) + E_h(R) = E_g + \frac{n^2 \Phi_{l,m}^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2}{R} + \left\langle \frac{e^2}{R} \sum_n \alpha_n \right\rangle \quad (2.6)$$

$$\alpha_n = \frac{(\epsilon + 1)(n + 1)}{\epsilon_2(\epsilon n + n + 1)}$$

gdzie ostatni człon jest poprawką uwzględniającą oddziaływanie nanokryształu z matrycą ($\epsilon = \epsilon_1 / \epsilon_2$). Jak widać z równania (2.5), otrzymana w ten sposób informacja, dotyczy jedynie stanu podstawowego oraz wymagana jest znajomość takich parametrów jak m_e , m_h oraz ϵ , które przyjmuje się jak dla materiału litego.

Ponadto bardzo ważnym efektem, który jest konsekwencją umieszczenia nanokryształów w matrycy dielektrycznej jest pojawienie się kontrastu stałej dielektrycznej na granicach ziaren oraz naprężeń. Schematycznie przedstawia to **Rys. 3.5**.



Rysunek 3.5 Międzyzłącze pomiędzy dwoma materiałami o różnych stałych dielektrycznych k_1 oraz k_2 . \mathbf{E}_0 jest polem elektrycznym, które indukuje polaryzację \mathbf{P}_1 oraz \mathbf{P}_2 w obu ośrodkach. Polaryzacja powoduje pojawienie się powierzchniowego ładunku σ_{pol} oraz pól elektrycznych \mathbf{E}_{p1} oraz \mathbf{E}_{p2} prostopadłych do powierzchni.

UWZGLĘDNIANIE ODDZIAŁYWAŃ WIELOCIAŁOWYCH

⁸⁶ Al. L. Efros and M. Rosen, The electronic structure of semiconductor nanocrystals, Annu. Rev. Mater. Sci.30, 475 (2000)

⁸⁷ H.Htoon, Phys.Rev.Lett. 93, 187402 (2004)



Podczas badań spektroskopowych zaobserwowano, że czas rekombinacji emisji w niskiej temperaturze dla nanokryształów CdSe osiąga nietypowo duże wartości rzędu ~ 1000 ns (gdzie dla materiału litego są to rzędy 1 ns). Także obserwowane małe przesunięcie *Stokesa* (od 2 meV dla dużych NC do 20 meV dla małych NC) nie dawały się wyjaśnić standardowym modelem bez poprawek ekscytonowych. Aby wyjaśnić te zjawiska, uwzględnić należało oddziaływania pomiędzy cząstkami prowadzące do modelu jasnych oraz ciemnych ekscytonów [⁸⁸], (Si [^{89,90}], CdSe [^{91,92,93}]).

Szczegółowe badania absorpcyjnych właściwości nanokryształów CdSe [⁹⁴] pokazały, że struktura przejść optycznych w tego typu modelu może być opisana w przybliżeniu masy efektywnej, uwzględniającym mieszanie się podpasm walencyjnych oraz efekty ekscytonowe, które dyskutowane były szczegółowo we wstępie niniejszego opracowania. W tym modelu, stany elektronowe oraz dziurowe charakteryzowane są przez parzystość (\pm) oraz dwie liczby kwantowe: (1) $\mathbf{F}_{e,h} = \mathbf{J}_{e,h} + \mathbf{L}_{e,h}$, gdzie $\mathbf{L}_{e,h}$ orbitalny moment pędu funkcji obwiedni dla elektronu/dziury, $\mathbf{J}_{e,h}$ to suma całkowitego atomowego momentu pędu ($\mathbf{J}_n = \mathbf{s} + \mathbf{l}$) oraz (2) n-liczbę opisującą poziom elektronowy [^{95,96}]. Liczba $2F+1$ opisuje tu degenerację poziomu ekscytonowego. Degeneracja ta znoszona jest w przypadku pola elektrycznego [⁹⁷], niesferycznego kształtu nanokryształu [⁹⁸] oraz oddziaływań wymiany elektron-dziura [^{99,100}] i prowadzi do rozczepienia najniższego poziomu ekscytonowego na $2F + 1$ poziomów. Schematycznie przedstawia to **Rys. 3.6**.

⁸⁸ Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J.Norris, M.G.Bawendi, Phys.Rev.B 54, 4843 (1996).

⁸⁹ Calcott PDJ, Nash KJ, Canham LT, KaneMJ, Brumhead D., J. Phys. Condens. Matter 5, L91 (1993).

⁹⁰ Kovalev D, Heckler H, Ben-ChorinPolisski G, Schwartzkopff M, Koch, Phys. Rev. Lett. 81, 2803 (1998).

⁹¹ Chamarro M, Gourdon C, Lavallard P, Ekimov. AI., Jpn. J. Appl. Phys. 34, 285 (1995).

⁹² Chamarro M, Gourdon C, Lavallard P, Lublinskaya O, Ekimov AI., Phys. Rev. B 53, 1336 (1996).

⁹³ Efros ALL, Rosen M, Kuno M, Nirmal M, Norris DJ, Bawendi MG, Phys. Rev.B 54, 4843 (1996).

⁹⁴ D. Norris, M. Bawendi, Phys. Rev. B, 53, 16338 (1996).

⁹⁵ J.B.Xia, Phys.Rev.B 40, 8500 (1989).

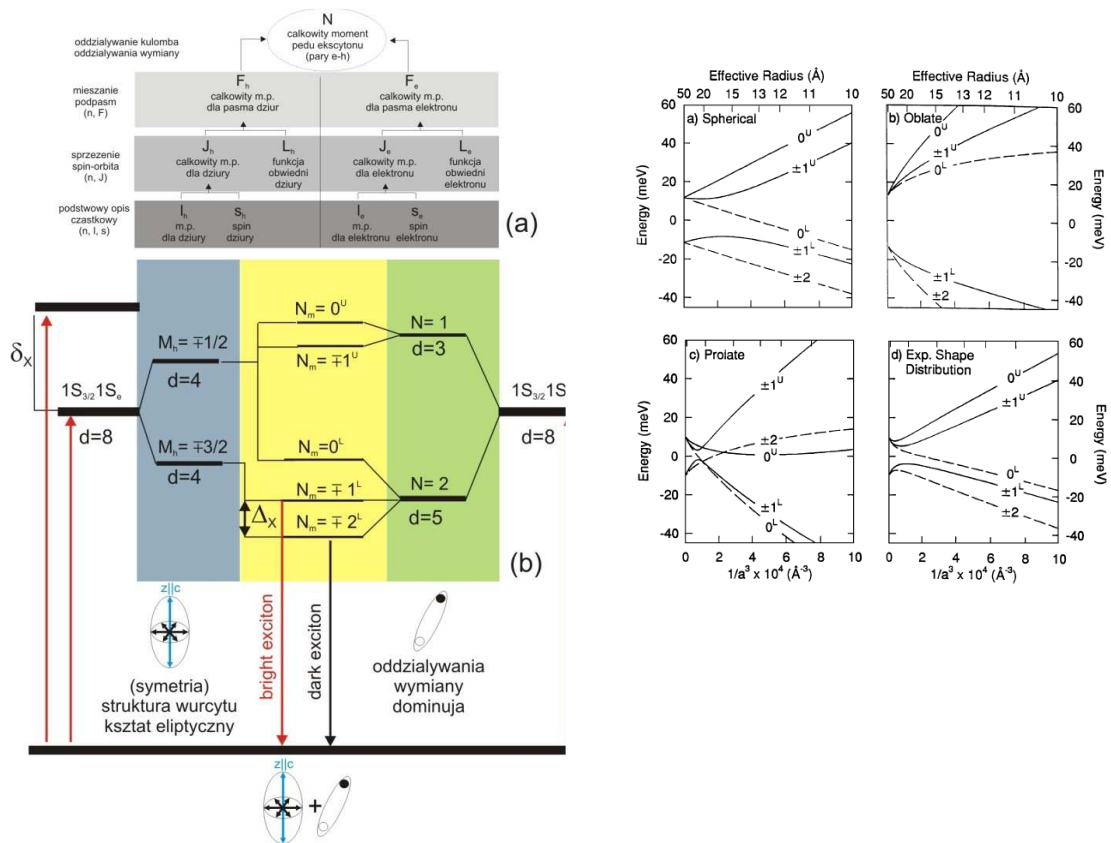
⁹⁶ G.L.Bir, G.E.Pikus, Symmetry and Strain - Induced Effects in Semiconductors, Wiley, New York, 1975.

⁹⁷ A.L.Efros, Phys.Rev. B 46, 7448 (1992).

⁹⁸ L.A.Efros, A.Rodina, Phys.Rev.B 47, 10005 (1993).

⁹⁹ T.Takagahara, Phys.Rev.B 47, 4569 (1993).

¹⁰⁰ M.Nirmal, D.Norris, M.Kuno, M.Bawendi, A.L.Efros, M.Rosen, Phys.Rev.Lett. 75, 3728 (1995).



Rysunek 3.6 (a) Schemat opisujący liczby kwantowe opisujące stany ekscytonowe w nanokryształach, (b) schemat opisujący rozszczepienie podstawowego poziomu ekscytonowego. Zależność subtelnej struktury ekscytonu od rozmiaru i kształtu elipsoidalnych heksagonalnych CdSe NCs z eliptycznością m (a) sferyczne ($m=0$); (b) spłaszczone ($m= -0.28$); (c) wydłużone ($m=0.28$); (d) NCs o rozmiarach wyznaczonych z SAXS oraz TEM. Ciągłe (przerwane) linie oznaczają odpowiednio przejścia optycznie aktywne (nieaktywne) [101].

Wykonując obliczenia na podstawie modelu **kp**, przy założeniu sferycznej symetrii analizowanego obiektu można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące przejść ekscytonowych w nanokryształach CdSe.

Stan podstawowy ekscytonu ($1S_{3/2}1S_e$) jest ośmiokrotnie zdegenerowany. Jednakże oddziaływanie wymiany powodujące mieszanie stanów spinowych elektronowych z dziurowymi oraz anizotropia kształtu/struktury [102] nanokryształu mogą znieść tę degenerację. Kolejne etapy znoszenia degeneracji dla różnych mechanizmów jej znoszenia przedstawia **Rys. 3.6 (b)**. Dla materiału litego o strukturze kubicznej oddziaływania te rozszczepiają ośmiokrotnie zdegenerowany podstawowy poziom ekscytonowy na pięciokrotnie zdegenerowany „ciemny” stan podstawowy, z całkowitym momentem pędu **2**, oraz na wzbudzony, trzykrotnie zdegenerowany „jasny” stan z całkowitym momentem pędu **1**, co przedstawia **Rys. 3.6 (b)**. Rekombinacja z poziomu

¹⁰¹ Al. L. Efros and M. Rosen, The electronic structure of semiconductor nanocrystals, *Annu. Rev. Mater. Sci.*30, 475 (2000).



podstawowego ekscytynu ($N = \pm 2$) pojawić się może jedynie przy udziale dodatkowych procesów, np. *spin-flip* [¹⁰³], czy fononów, np. sferycznych fononów z momentem pędu 0 i 2 [¹⁰⁴, ¹⁰⁵]. Możliwe jest również uaktywnienie ciemnych ekscytonów przez użycie pola magnetycznego ze względu na mieszanie się funkcji falowych stanów jasnych z ciemnymi.

Kolejnym interesującym rezultatem opisanych powyżej obliczeń, które zostało również potwierdzone eksperymentalnie, jest pojawienie się *mini przerwy* wzbronionej w paśmie walencyjnym nanokryształu CdSe. Schematycznie przedstawia to **Rys. 2. 2(b)**.

Konsekwencją tego rodzaju struktury energetycznej może być np. znacząca (jakościowa) różnica w procesach relaksacji wzbudzonego elektronu i dziury do stanu podstawowego, o czym mowa będzie przy okazji omawiania procesów Augera w nanokryształach.

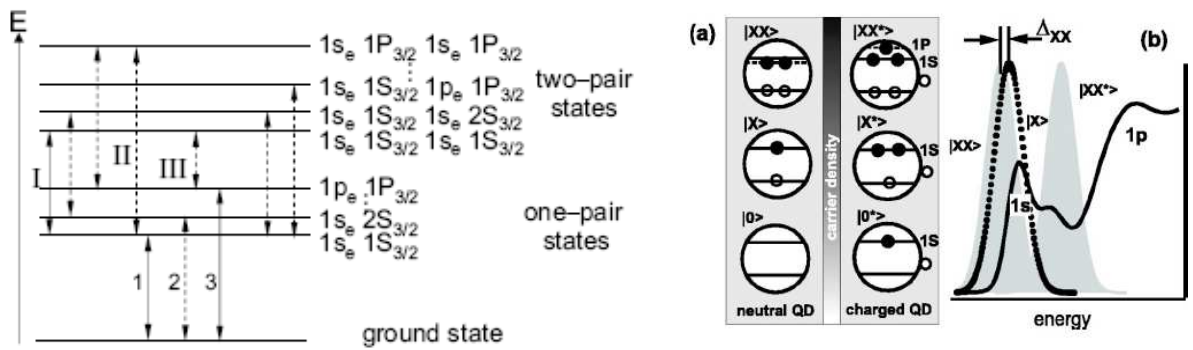
Ponadto w przypadku nanokryształów, istotne stają się także efekty wielociałowe prowadzące do pojawienia się takich obiektów jak np. bi-ekscytony. W przypadku pojawienia się więcej niż jednej pary *e-h* w nanokryształach, pojawić mogą się oddziaływania pomiędzy dwoma elektronami, dwoma dziurami oraz pomiędzy elektronem a dziurą. W takim układzie dwóch par *e-h*, oprócz oddziaływań pomiędzy dwoma ekscytonami ($1S_{3/2}1S_e$) prowadzącymi do pojawienia się bi-ekscytonu ($1S_{3/2}1S_e$, $1S_{3/2}1S_e$) pojawiają się również inne stany wzbudzone jak np. $1S_{3/2}1S_e2S_{3/2}1S_e$, co schematycznie przedstawia **Rys. 3.4 (a)**. Tworzenie się takich obiektów jak bi-ekscytony jest dozwolone, gdyż ekscyton jest bozonem i reguła wykluczenia Pauliego nie stosuje się do tego rodzaju obiektów. Zatem możliwe staje się pojawienie kilku ekscytonów w tym stanie kwantowym (statystyka Bosego-Einsteina). Pojawia się, zatem układ niezwiązanych ekscytonów lub związanych ekscytonów tworzących np. bi-ekscyton, głównie wskutek oddziaływań wymiany oraz efektów polaryzacyjnych.

¹⁰² Rozszczepienie (Δ) ze względu na heksagonalną symetrię dla związku CdSe wynosi 25 meV.

¹⁰³ Al. L. Efros, Phys. Rev. B 46,7448 (1993).

¹⁰⁴ M.C.Klein, F.Hache, D.Rickard, C.Flytzanis, Phys. Rev. B 42, 11123 (1990).

¹⁰⁵ Al. L. Efros, in: *Phonons in Semiconductor Nanostructures*, ed.J-P.Leburton, J.Pascual, C.Sotomayor Torres, KAP. Boston, London (NATO ASI-v.236),p.299 (1993).

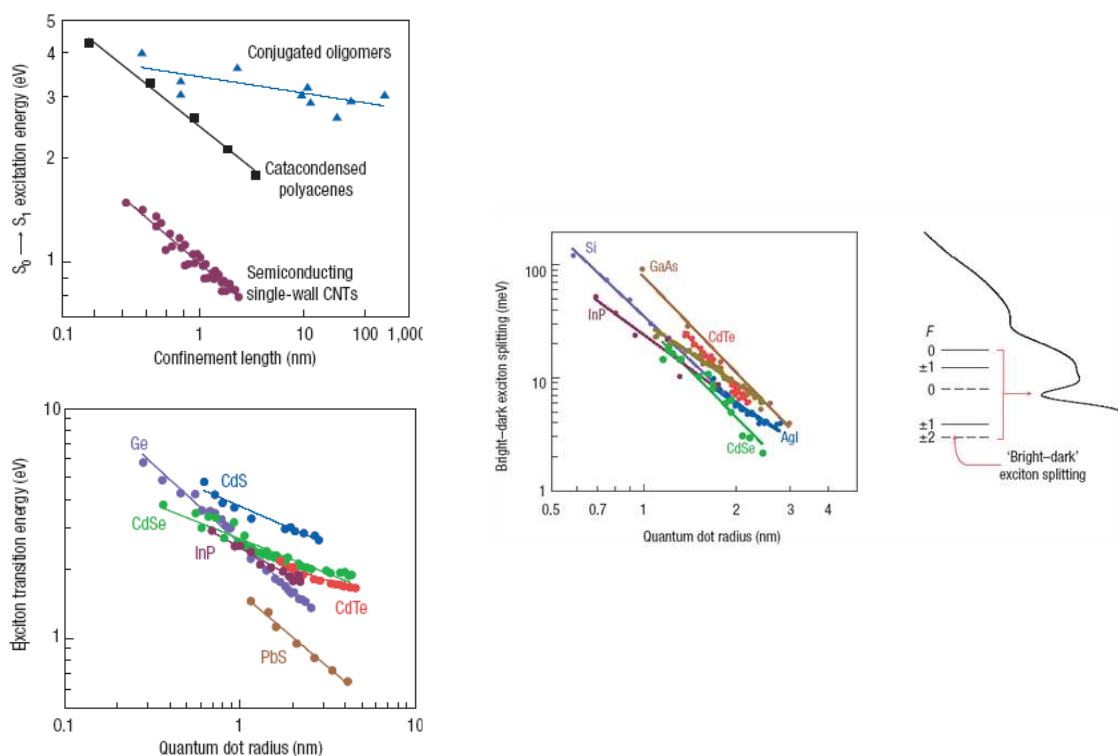


Rysunek 3.7 Schemat pokazujący powstawanie stanów bi-ekscytonowych w nanokryształach, (b) ewolucja wypełnienia stanów w nanokryształach pustym i naładowanym w miarę zwiększania mocy wiązki wzbudzącej. Typowe widmo emisji dla nanokryształu CdSe, gdzie X-ekscyton, XX-neutralny biekscyton, XX* - naładowany biekscyton. [106]

W takim układzie najbardziej intensywnym przejściem będzie przejście biekscytonowe (I), które usytuowane jest energetycznie poniżej najniższego stanu ekscytonowego (1) w odległości równej energii wiązania biekscytonu. Przejście optyczne związane ze stanem wzbudzonym takiego układu (II) jest znacznie słabsze i pojawia się energetycznie powyżej najniższego stanu ekscytonowego. Wielkość δV (powierzchniowa polaryzacja wynikająca z różnicy stałych dielektrycznych) w sposób znaczący wpływa na stabilność stanu biekscytonowego i jak pokazały obliczenia poprawia się ona ze wzrostem stosunku (ϵ_1/ϵ_2).

Jak dyskutowano do tej pory, ze zmianą rozmiaru nanokryształu zmieniać się będzie jego przerwa wzbroniona, co zaobserwowane zostanie, jako spektralne przesunięcie się pasma emisji/absorpcji ekscytonowej, co przedstawia **Rys.3.7**. Zmiana rozmiaru nanokryształów spowoduje również istotne zmiany w subtelnej strukturze ekscytonowej ze względu na lokalizację funkcji falowych prowadzącą do zwiększenia oddziaływań kulombowskich oraz oddziaływań wymiany.

¹⁰⁶ M. Achermann, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, Phys.Rev.B **68**, 245302 (2003)



Rysunek 3.8 **Rozszczepienia pomiędzy jasnym a ciemnym ekscytonem** dla różnych kropek kwantowych: Si (tight-binding), InP (fluorescence line narrowing, 10 K), GaAs (pseudopotential), CdTe (w szkle, fluorescence line narrowing, 10 K), AgI (fluorescence line narrowing, 2 K), InAs (fluorescence line narrowing, 10 K), and CdSe (fluorescence line narrowing, 10 K).

Zależne od rozmiaru energie ekscytonu. Wykres Log–log energii ekscytonu vs. rozmiar kropki [ang. confinement length (dimension)] dla stanu podstawowego oraz pierwszego wzbudzonego. Dla CNTs, rozmiar wzięto jako długość rurki. Dla pozostałych materiałów organicznych przyjęto w przybliżeniu długość koniugacji od końca do końca. **(a)** Materiały organiczne. Kwadraty pokazują wyniki dla serii molekuł aromatycznych, naphthalene, anthracene, naphthacene, pentacene oraz hexacene. Trójkąty pokazują dane dla pewnych oligomerów które służą jako modele dla conjugated polymers: methyl-substituted ladder-type poly(p-phenylene) (MeLPPP), poly(2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene)) (PF2/6), oligofluorenes and oligothiophenes. W większości dane otrzymano w temperaturze 80K. Pełne koła pokazują dane dla CNT otrzymane w temperaturze pokojowej, **(b)** skalowanie rozmiarem energii ekscytonu dla kilku QDs: Ge (*ab initio* density functional, Δ SCF), CdSe, CdS oraz CdTe, (PL, 250 K), PbS, (PL, 293 K) oraz InP (PL, 10 K. [107]

Rejestrowana eksperymentalnie, skalowalna z rozmiarem NCs energia ekscytonu (E_X) jest głównie konsekwencją zmiany przerwy wzbronionej samego materiału, nie samego ekscytonu. Przerwa wzbroniona jest różnicą energii pomiędzy orbitalami HOMO oraz LUMO. Informacja na jej temat jest jedynie punktem wyjścia do analizy właściwości samego ekscytonu, ponieważ, elektronowa funkcja falowa dla stanu wzbudzonego nie jest zapisywana, jako jedno elektronowe wzbudzenie pomiędzy tymi orbitalami. Ponadto oddziaływania wymiany (ang. *exchange interaction*) odgrywają istotną rolę w uporządkowaniu spinów w każdym materiale. Od-



działania te spowodują wzrost energii stanów singletowych oraz obniżają energie stanów multipletowych. Ponadto oddziaływania wymiany spowodować mogą mieszanie się stanów singletowych z multipletowymi, co obserwowane będzie jako rozszczenie pomiędzy jasnym, a ciemnym ekscytonem w okolicach krawędzi absorpcji [¹⁰⁸, ¹⁰⁹] (**Fig. 3.8(b)**).

Oddziaływania wymiany (Δ_X). W miarę jak ekscyton jest „ściskany” przez efekt przestrzennego wiązania w nanokryształach, oddziaływania wymiany silnie wzrastają, powodując silne rozszczenie poziomów energetycznych (Δ_X). Dopiero analiza tego rozszczenia, daje wgląd w właściwości samego ekscytonu w danym materiale. Oszacowanie jednak tej wartości jest ogromnie trudne ze względu na istnienie efektów niejednorodnego poszerzenia linii emisji wynikających z rozkładu rozmiarów NCs. W tym celu należy zastosować wysoce wyspecjalizowane techniki spektroskopowe [¹¹⁰] lub specjalne przygotowanie badanych materiałów. Podstawowy trend, z jakim skaluje się Δ_X w kropkach kwantowych jest taki sam jak w przypadku materiałów organicznych, jednak wartość tego rozszczenia jest nieco mniejsza. Głównie wynika to z faktu, że wysoka stała dielektryczna w NCs tłumi daleko zasięgowe oddziaływania elektron-elektron, gdzie efekt ten jest znacznie słabszy dla materiałów organicznych.

Ciekawym jest również, że oddziaływania wymiany dla wielu materiałów mają podobne wartości dla wielu NCs o różnych rozmiarach. Wiązanie ekscytonu w NCs jest w trzech wymiarach, zatem przewiduje się, że oddziaływania wymiany będą się skalowały jak R^{-3} , gdzie R jest rozmiarem nanokryształu. W większości przypadków oszacowanie to jest zgodne z danymi eksperymentalnymi. Podobnie skalowanie $\sim R^{-3}$ zostało zaobserwowane dla ciemnego-jasnego ekscytonu w kropkach CdSe, CdTe oraz GaAs. Krzemowe kropki kwantowe wykazują jednak zależność R^{-2} , podczas gdy AgI, InAs oraz InP skalują się jak R^{-2} , lub nieco słabiej. Energia rozszczenia może być przybliżona następującym wyrażeniem [¹¹¹]

$$\Delta_X \approx E_{exc}^{Bulk} \cdot \pi \cdot a_B^3 \int d\vec{r}^3 |\Psi_{exc}(\vec{r}_e = \vec{r}_h)| \quad (2.7)$$

Energia wiązania ekscytonu ($\delta_{exc} = E_g - E_X$) w układach kwantowych może być opisana jako różnica pomiędzy energią ekscytonu (E_X), a energią przerwy wzbronionej danego materiału E_g .

¹⁰⁷ Excitons in nanoscale systems, G. D. Scholes, G. Rumbles, Nature Materials 5, 683 (2006).

¹⁰⁸ Efros, A. L. *et al.* Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* **54**, 4843–4856 (1996).

¹⁰⁹ Leung, K., Pokrant, S. & Whaley, K. B. Exciton fine structure in CdSe nanoclusters. *Phys. Rev. B* **57**, 12291–12301 (1998).

¹¹⁰ Huxter, V. M., Kovalevskij, V. & Scholes, G. D. Dynamics within the exciton fine structure of colloidal CdSe quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **109**, 20060–20063 (2005).

¹¹¹ M. Bayer *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 195315 (2002)



Energia przerwy wzbronionej może zostać zapisana, jako różnica pomiędzy potencjałem jonizującym elektronu oraz powinowactwem elektronowym (*ang. electron affinity*) przy założeniu braku strukturalnej relaksacji materiału oraz jego otoczenia [¹¹²]. Ta energia kulombowska, poprzez wiązanie elektronu-dziury, ulega znacznemu wzrostowi w układach kwantowych. W materiale litym, z dużą stałą dielektryczną, energie wiązania wynoszą typowo 27 meV dla CdS, 15 meV dla CdSe, 5.1 meV dla InP oraz 4.9 meV dla GaAs. W temperaturze pokojowej (~26 meV) ekscytony nie są więc obserwowane w tych materiałach ze względu na dysocjację termiczną ekscytonu – co czyni te materiały interesujące z punktu widzenia fotowoltaiki. Z drugiej strony, w systemach molekularnych oddziaływania kulombowskie są bardzo silne i rozszczepienia te są rzędu elektronowoltów. W nanokryształach półprzewodnikowych mamy do czynienia z sytuacją optymalną, gdzie możemy wykorzystać właściwości ekscytonu i kontrolować je w szerokim zakresie zmieniając rozmiar nanokryształu. Dla przykładu, samo-lokalizowanie się ekscytonu (*ang. exciton self-trapping*) w materiałach organicznych, tj. polimery, prowadzi do silnie związanych ekscytonów (setki meV). Zatem w celu zastosowania ich do fotowoltaiki, konieczne jest ich domieszko- wanie akceptorami takimi jak inne polimery [¹¹³], fullereny [¹¹⁴] czy kropki kwantowe [¹¹⁵], w celu uzyskania separacji elektronu-dziury. W przypadku NCs o rozmiarze $R=1-2$ nm oddziały- wanie to też nie jest małe i wynosi 200 – 500 meV i skaluje się jak $1/R$ [¹¹⁶]. Istotną jednak róż- nicą pomiędzy QD a materiałami organicznymi jest stała dielektryczna, która jak donoszą niektó- re prace również może skalować się z rozmiarem [¹¹⁷].

Powszechnie stosowane modele elektronowe opisujące ekscytony są modyfikowane przez sprzężenie ekscytonu z uśrednionym ruchem atomów. Sprzężenie to objawia się w ekspe- rymencie, jako: poszerzenie linii emisyjnej, przesunięcie Stokesa, struktura fononowa w widmie absorpcji/emisji [^{118, 119}]. Każdy model opisujący stany własne ekscytonu daje energię przypadają- cą na każdą komórkę periodyczną układu [atom, molekula, komórka elementarna], znaną, jako

¹¹² Yaron, D., Moore, E. E., Shuai, Z. & Brédas, J. L. Comparison of density matrix renormalization group calculations with electron-hole models of exciton binding in conjugated polymers. *J. Chem. Phys.* 108, 7451 (1998).

¹¹³ Halls, J. J. M. et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* 376, 498 (1995)

¹¹⁴ Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* 258, 1474 (1992).

¹¹⁵ Huynh, W. U., Dittmer, J. J. & Alivisatos, A. P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* 295, 2425 (2002).

¹¹⁶ Fanceschetti, A. & Zunger, A. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* 78, 915 (1997).

¹¹⁷ Fanceschetti, A. & Zunger, A. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* 78, 915 (1997).

¹¹⁸ Lax, M. The Franck-Condon principle and its application to crystals. *J. Chem. Phys.* 20, 1752 (1952).

¹¹⁹ Sumi, H. Exciton-lattice interaction and the line shape of exciton absorption in molecular crystals. *J. Chem. Phys.* 67, 2943 (1977).



energia w węzle (*ang. site energy*) oraz informację jak te powtarzające się komórki są ze sobą sprzężone. W najbardziej ogólnym modelu, każdy węzeł może zaakomodować wzbudzenie elektronu lub dziury. Zarówno stany własne jak i odpowiadające im energie w takim węzle będą zaburzone przez lokalny nieporządek. Taki nieporządek może być wywołany drganiami atomów w sieci [¹²⁰]. Ważna jest tutaj skala czasowa takich fluktuacji, prowadząca do zagadnienia statycznego lub dynamicznego (w skali eksperymentu). Statyczne zagadnienie prowadzi do niejednorodnego, a dynamiczne do jednorodnego poszerzenia linii [¹²¹]. Statyczny nieporządek obserwowany jest, jako niezależny od temperatury gaussowski kształt linii w absorpcji oraz emisji, podczas gdy jednorodne poszerzenie zawiera istotną rolę na temat lokalizacji ekscytynu na krótkiej przestrzeni czasu [¹²²] (femtosekundy do pikosekundy). Oddziaływanie pomiędzy ekscytynami oraz ruchem sieci może wprowadzić efekty zależnego od czasu lokalizowania (*ang. time-dependent confinement effects*) nazywane inaczej *exciton self-trapping*, gdzie ekscyton zostaje zlokalizowany poprzez odkształcenia sieci [¹²³]. Tak powstały ekscyton często jest nazywany również wzbudzeniem polarytonowym (*ang. polaron-exciton*) [¹²⁴]. Tego rodzaju obiekty bardzo często obserwowane są w przypadku molekuł i wynikają z faktu, iż molekuły mają tendencję do zmiany swojej geometrii równowagowej w stanie wzbudzonym w porównaniu do stanu podstawowego [¹²⁵]. Związana z tym procesem energia reorganizacji wynosi połowę energii związanej z przesunięciem Stokesa. Dynamika takiego stanu wzbudzonego związana jest z amplitudą fluktuacji oraz ich skalą czasową. Jest ona konsekwencją konkurencji pomiędzy tendencją do delokalizacji a tendencją do lokalizacji indukowaną przez oddziaływania elektron-fonon. Ekscytyny w kropkach kwantowych dość słabo sprzęgają się do ruchu kolektywnego sieci i jednorodne poszerzenie linii emisji jest dość niewielkie w porównaniu z występującym dla molekuł. Wynika to najprawdopodobniej z bardziej uporządkowanej struktury krystalograficznej QD oraz ograniczonej liczby drgań mogących brać udział w takim sprzęganiu. W kropkach wyróżnić można dwa typowe drgania [¹²⁶]. Wysoko energetyczne podłużne drgania fononowe (LO, *longitudinal optical phonon*), które mają wartości bardzo podobne do drgań obserwowanych dla litego materiału. Dla

¹²⁰ Sumi, H. Exciton–lattice interaction and the line shape of exciton absorption in molecular crystals. *J. Chem. Phys.* 67, 2943 (1977).

¹²¹ Fleming, G. R., Passino, S. A. & Nagasawa, Y. The interaction of solutes with their environments. *Phil. Trans. R. Soc. London A* 356, 389 (1998).

¹²² Nakajima, S. *The Physics of Elementary Excitations* (Springer, New York, 1980).

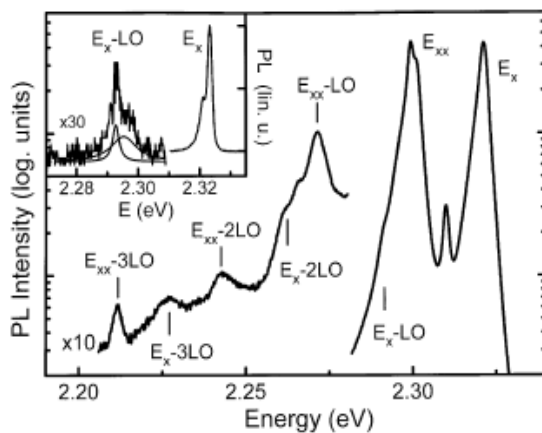
¹²³ Nakajima, S. *The Physics of Elementary Excitations* (Springer, New York, 1980).

¹²⁴ Franco, I. & Tretiak, S. Electron-vibrational dynamics of photoexcited polyfluorenes. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 12130 (2004).

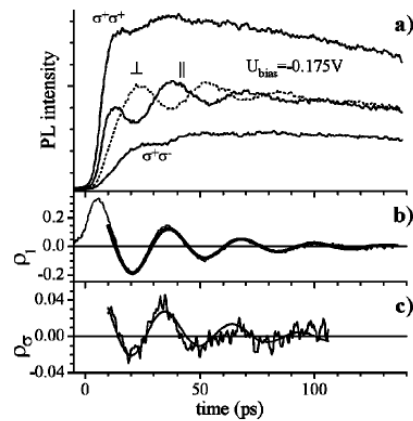
¹²⁵ Fleming, G. R., Passino, S. A. & Nagasawa, Y. The interaction of solutes with their environments. *Phil. Trans. R. Soc. London A* 356, 389 (1998).

¹²⁶ Takagahara, T. Electron–phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 71,

CdSe fonon LO wynosi około 207 cm^{-1} . Tzw. *radial breathing modes* występujące w CNT są koncepcyjne podobnymi drganiami [127]. Niemniej jednak, skalują się one z rozmiarem d (nm), zgodnie z empiryczną formułą [128] $\omega = (214.4/d) + 18.7 \text{ cm}^{-1}$. Sprzężanie ekscytonu z wibracjami o częstotliwościach większych niż energia termiczna prowadzi do pojawienia się pasm fononowych (Rys.3.9) w widmach spektroskopowych oraz tzw. *quantum beats* (Rys.3.10) w widmach rozdzielczych czasowo.



Rysunek 3.9. Emisja biexcytonowa E_{XX} oraz jej LO-repliki fononowe E_x^{nLO} [$I_{EXC}=2.1 \text{ kW/cm}^2$, $T=5 \text{ K}$]. Wstawka pokazuje widmo PL pojedynczego ekscytonu E_x zmierzone dla mezy $50 \times 50 \text{ nm}^2$ przy intensywności wzbudzenia $I_{EXC}=12 \text{ W/cm}^2$. [129]



Rysunek 3.10. Kinetyka narastania/ rekombinacji emisji dla różnych kombinacji polaryzacji [130].

Głównymi jednak drganiami, które biorą udział w procesach obserwowanych w kropkach kwantowych i formują ich szerokość linii są poprzeczne fonony akustyczne (TA, *transveral acoustic phonons*). W kropkach kwantowych mody te są skwantowane. Częstotliwości tych drgań są w zakresie od 5 do 40 cm^{-1} , w zależności od rozmiaru kropki. Sprzężenie ekscyton-fonon, skaluje się jak $1/R^2$ [131]. Modele opisujące fonony w materiale litym zakładają niewielkie odchylenia od

3577 (1993).

¹²⁷ Plentz, F., Ribeiro, H. B., Jorio, A., Strano, M. S. & Pimenta, M. A. Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett. 95, 247401 (2005).

¹²⁸ Telg, H., Maultzsch, J., Reich, S., Hennrich, F. & Thomsen, C. Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett. 93, 177401 (2004).

¹²⁹ F. Gindele, K. Hild, W. Langbein, U. Woggon, K. Leonardi, D. Hommel, T. Ku Kmmell, G. Bacher, A. Forchel, Phonon interaction of single excitons in CdSe/ZnSe quantum dot structures, Journal of Luminescence 83, 305 (1999).

¹³⁰ I. E. Kozin, V. G. Davydov, I. V. Ignatiev, A. V. Kavokin, K. V. Kavokin, G. Malpuech, Hong-Wen Ren, M. Sugisaki, S. Suguou, and Y. Masumoto, Zero-field spin quantum beats in charged quantum dots, Phys.Rev.B 65, 241312 (R) (2002).

¹³¹ Takagahara, T. Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals. Phys. Rev. Lett. 71, 3577 (1993).



położeń równowagowych w porównaniu z rozmiarami kryształu. To założenie nie jest spełnione dla nanokryształów i stosować należy modele użyte do opisu molekuł. Ponadto w przypadku nanokryształów dynamika translacyjna (w przestrzeni rzeczywistej) ekscytynu nie jest tak istotna jak w materiale litym. Ważna jest natomiast dynamika w przestrzeni energii ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego [¹³²].

Poziomy elektrony oraz dziury są z reguły dość znacznie rozseparowane w porównaniu z energiami LO w odpowiednio małych QD. Spodziewano się więc, że relaksacja pomiędzy poziomami będzie znacznie utrudniona tzw. efekt wąskiego gardła fononowego (*ang. phonon bottleneck*). Niemniej jednak dla niektórych nanokryształów jak CdSe zaobserwowano bardzo szybką relaksację [¹³³], która wynikała z faktu, że poziomy dziury są w tym przypadku tylko nieznacznie rozseparowane i relaksacja termiczna jest procesem dominującym. Ponadto w większości pozostałych przypadków obserwowana również szybka relaksacja wytłumaczona została zachodzeniem procesów Augera [¹³⁴]. Inne wytłumaczenie tego zjawiska zostało zaproponowane w pracy Guyot-Sionnest *i inni.* gdzie pokazano, że powierzchniowe grupy ligandów odgrywają istotną rolę w procesie relaksacji wewnątrz-pasmowej [¹³⁵].

W przeciwieństwie do materiałów organicznych NCs są w stanie *pomieścić* większą liczbę ekscytonów/NC (N) tj. bi-ekscytony, tri-ekscytony itd., w czasie życia pojedynczego ekscytonu, co schematycznie przedstawiono na **Rys. 3.7**.

ZADANIA

Zadanie 3.1 Jaki powinien być promień nanokryształów CdSe, aby uzyskać długość fali emisji przy 400 nm?

Zadanie 3.2 Linia emisyjna z nanokryształów CdSe ma kształt Gaussowski ($\mu = 550$ nm, $\sigma = 40$ nm). Jak wyglądać będzie rozkład rozmiarów nanokryształów biorących udział w procesie emisji? Nanokryształy o jakim rozmiarze dominują w procesie emisji?

Zadanie 3.3 Dla jakiej temperatury spodziewać moglibyśmy się dysocjacji ekscytonu w na-

¹³² Burda, C., Chen, X. B., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).

¹³³ Klimov, V. I., McBranch, D. W., Leatherdale, C. A. & Bawendi, M. G. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **60**, 13740–13749 (1999).

¹³⁴ Klimov, V. I., McBranch, D. W., Leatherdale, C. A. & Bawendi, M. G. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **60**, 13740–13749 (1999).

¹³⁵ Guyot-Sionnest, P., Wehrenberg, B. & Yu, D. Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands. *J. Chem. Phys.* **123**, 74709 (2005).



nokryształe CdSe ($R = 3 \text{ nm}$)?

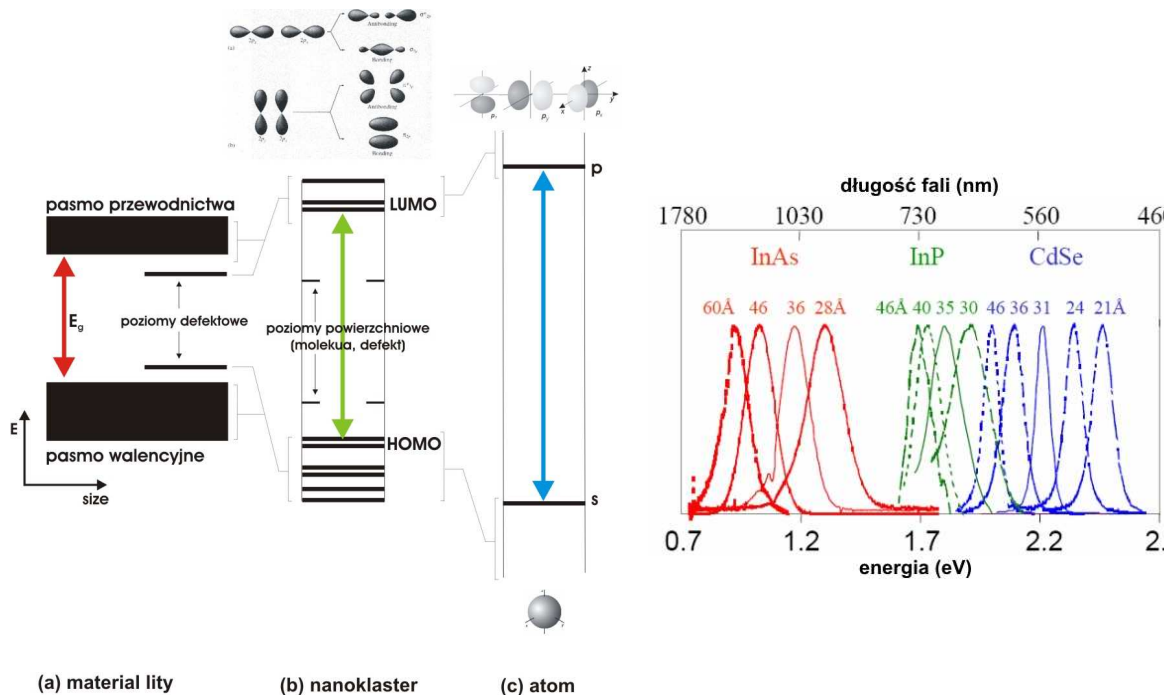
Zadania 3.4 Uzupełnij poniższą tabelę:

Tabela. 3. 2 Prawa skalowania z rozmiarem (R) obserwowane w nanokryształach półprzewodnikowych.

Rodzaj efektu	Prawo	Przykładowe wartości		
		CdSe	InAs	Si
Energia ekscytynu (E_X)	$\sim 1/R^2$			
Energia wiązania ekscytynu (δ_{exc})	$\sim 1/R$			
Oddziaływania wymiany (Δ_{S-T} lub Δ_X)	$\sim 1/R^{3(2)}$			
Oddziaływanie bi-ekscytonowe (Δ_{XX})	-			
Oddziaływanie ekscyton-fonon	$\sim 1/R^2$			

III.3 PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE NANOKRYSTAŁÓW

W niniejszym rozdziale omówione zostaną podstawowe właściwości optyczne nanokryształów na podstawie konkretnych odniesień do wyników spektroskopowych.



Rysunek 3.22 (a) Schematyczny diagram pokazujący korelację pomiędzy poziomami energetycznymi materiału litego, a elektronowymi stanami nanoklasteru (w szczególności nanokryształu) i atomu, (b) przykładowe widma emisji nanokryształów półprzewodnikowych różnych rozmiarów oraz wykonane z różnych materiałów pokrywające spektralnie cały zakres widzialny [¹³⁶].

Jak już wspomniano we wcześniejszych rozdziałach, ze względu na zmniejszenie rozmiarów materiału, z którego jest wykonany, przy pewnym krytycznej wartości jego rozmiaru pojawia się efekt kwantowego, przestrzennego wiązania nośników (*ang. quantum confinement*). Konsekwencją tego jest (i) zwiększanie się przerwy wzbronionej materiału wraz ze zmniejszaniem rozmiaru (*ang. blueshift*) oraz (b) pojawienie się poziomów dyskretnych w paśmie przewodnictwa oraz paśmie walencyjnym. Zmiany w strukturze energetycznej materiału, w miarę zmniejszania jego

¹³⁶ M. Bruchez, M. Moronne, P.Gin, S.Weiss, A.P.Alivistatos, Science 281, 2013 (1998).



rozmiaru schematycznie przedstawia **Rys. 3.22 (a)**. Ponadto jak widać z **Rys. 3.22 (a)**, zmniejszając rozmiar obiektu, w ogólności możemy zlikwidować defekty strukturalne w rdzeniu materiału, lecz jednocześnie zwiększa się rola/liczba defektów powierzchniowych. Te dwie podstawowe cechy fizyczne nanokryształów tj. kontrola wartości przerwy wzbronionej poprzez kontrolę rozmiaru nanokryształu oraz dyskretne poziomy energetyczne pozwalają na uzyskanie wydajnej emisji o wąskiej linii emisyjnej w całym obszarze widzialnym, bliskiej podczerwieni oraz ultrafiolecie. Przykład wykorzystania tych właściwości emisyjnych przedstawia **Rys. 3.22 (b)**.

EFEKTY NIELINIOWE W NANOKRYSZTAŁACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Ze względu na kwantowanie poziomów energetycznych w nanokrystalicie, procesem preferowanym jest wzbudzenie jednej pary elektron-dziura na nanokrystalit. Jednakże przy silnych wzbudzeniach istnieje także wydajne zapełnianie wyższych stanów (*ang. state filling*) i pojawianie się rezonansowych efektów nieliniowych. Jednocześnie, ze wzrostem mocy wzbudzania pojawia się dość szybko efekt nasycenia absorpcji (*ang. saturation phenomenon*). Zjawisku temu towarzyszy oddziaływanie wielociałowe, m.in. indukowany nośnikami efekt Starka [¹³⁷,¹³⁸] wpływający na położenie poziomów energetycznych w NC oraz inne zjawiska. Wszystkie te efekty zależą od rozmiaru nanokryształów. Można, zatem uzyskać kontrolę efektów nieliniowych (modulujących współczynnik załamania światła), poprzez zmianę rozmiaru nanokryształu, co stanowi o wielu możliwościach aplikacyjnych.

W przypadku materiału litego, stan taki jest ciężko osiągalny ze względu na dużą liczbę stanów elektronowych i dziurowych oraz ich termiczny rozkład ułatwiający termalizację nośników pomiędzy poziomami leżącymi blisko siebie.

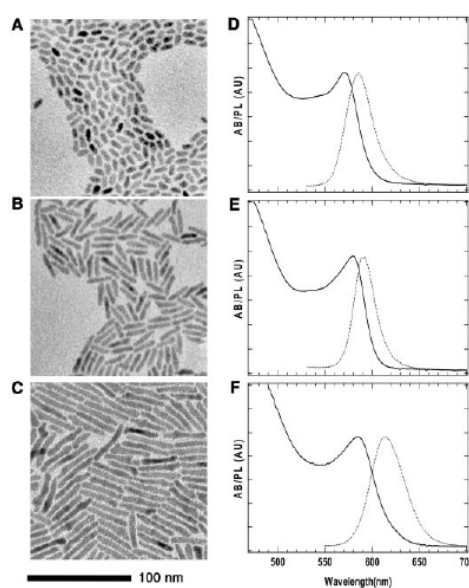
WPLYW KSZTAŁTU NANOKRYSZTAŁÓW NA ICH WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

Ważną zaletą nanokryształów jest możliwość kontroli nie tylko ich rozmiaru, lecz również kształtu (zwłaszcza w przypadku syntezy koloidalnej). Kształt stanowi tu kolejny parametr umożli-

¹³⁷ V.Klimov, Handbook on Nanostructured Materials and Nanotechnology edited by H.Nalwa, (Academic Press, San Diego, 1999).

¹³⁸ Semiconductor Nanocrystals, From Basic Principles to Applications, Ed. A.L.Efros, D.J.Lockwood, L. Tsybeskov, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003).

liwiający sterowanie właściwościami optycznymi, zarówno emisją jak i absorpcją, co przedstawia **Rys. 3.23**. Ponadto zmiana kształtu ze sferycznego na podłużny, oprócz zmiany gęstości stanów, oraz struktury energetycznej umożliwia uzyskanie właściwości optycznych zależnych od polaryzacji światła dających tym samym nowe możliwości aplikacyjne. Stosowanie podłużnych nanokryształów ma głównie za cel zastosowania nano-opto-elektroniczne, gdzie podłużny kształt ma bardzo często wiele zalet konstrukcyjnych.



Rysunek 3.23 Zdjęcie TEM oraz widma absorpcji oraz PL (**D - F**) dla trzech struktur o rozmiarach: $R \sim 4.2$ nm; $L \sim 11$ [(A) oraz (D)], $L \sim 20$ [(B) oraz (E)], i $L \sim 40$ nm [(C) oraz (F)] [¹⁴⁰].

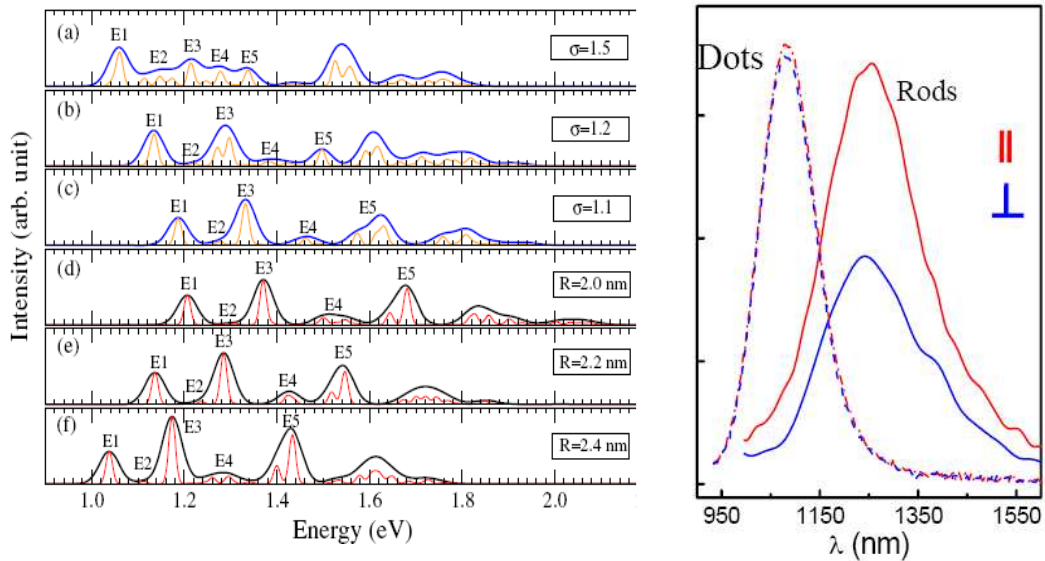
Obecne przewidywania teoretyczne [¹³⁹] przewidują bardzo widoczne zmiany w polaryzacji emisji [spolaryzowane w płaszczyźnie \rightarrow silnie spolaryzowane liniowo], gdy kształt NC zmienia się ze sferycznego na podłużny, nawet dla stosunku średnic bliskiego jedności (**Fig.3.24(b)**).

Ponadto obliczenia te sugerują, że przesunięcie Stokesa powinno najpierw zmaleć, a następnie wzrosnąć, gdy zwiększamy współczynnik kształtu NC. Te przewidywania wykonane na podstawie obliczeń empirycznego pseudopotencjału są zgodne z przewidywaniami wykonanymi przy użyciu techniki masy efektywnej [8 kp].

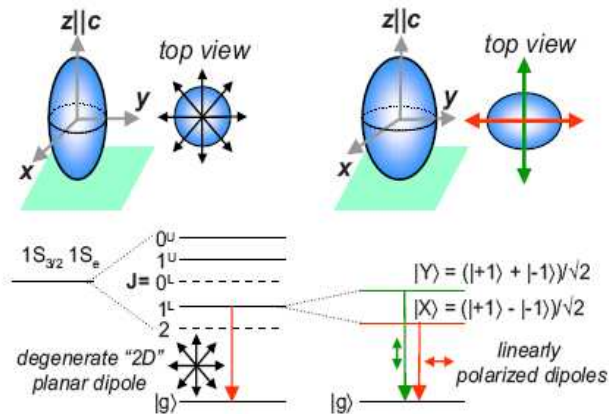
Dodatkowo na **Rys 3.24** przedstawiono inne aspekty modyfikacji właściwości optycznych NC związane ze zmianą ich kształtu.

¹³⁹ Jiangtao Hu, Liang-shi Li, Weidong Yang, Liberato Manna, Lin-wang Wang, A. Paul Alivisatos, Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods, Science 292, 2060 (2001)

¹⁴⁰ Jiangtao Hu, Liang-shi Li, Weidong Yang, Liberato Manna, Lin-wang Wang, A. Paul Alivisatos, Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods, Science 292, 2060 (2001)



Rysunek 3.24 Widma absorpcji obliczone dla NC InAs o średnicy $R = 20 \text{ \AA}$ i $\sigma = 1.5$ (a), 1.2 (b), 1.1 (c) oraz 1.0 (d) i kropek kwantowych ($\sigma = 1$) o średnicy $R = 21.7$ (e) i 24.1 \AA (f), przy użyciu poszerzenia 30 meV (czarnej niebieskiej linii) oraz 10 meV (czerwone i pomarańczowe). [141], (b) widma emisji dla kropek oraz kreski InAs.



Rysunek 3.25 Różne osie polaryzacji oraz ich modyfikacje wraz ze zmianą kształtu NC [142].

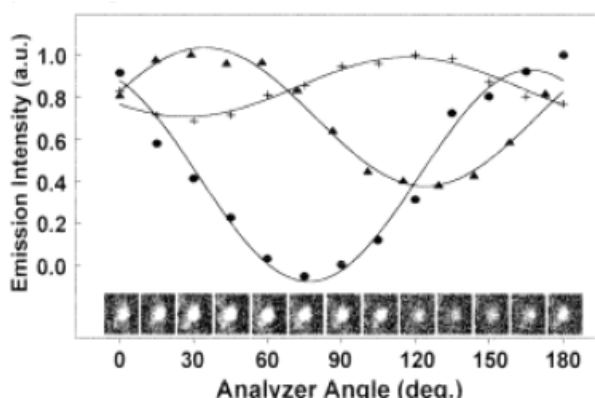
Do chwili obecnej z badań przeprowadzonych dla pojedynczych nanokryształów wynika istnienie przejścia dipolowego tworzącego tzw. jasną oś (*ang. bright axis*), wzdłuż której emitowane jest światło. Intensywność emisji w funkcji jej polaryzacji jest proporcjonalna do wyrażenia $|\mu \mathbf{E}|^2$, gdzie μ jest wektorem momentu dipolowego, a \mathbf{E} jest polaryzacją emitowanego światła. Intensywność detektowanego sygnału jest proporcjonalna do $\cos^2(\Theta)\cos^2(\Phi)$, gdzie Θ jest kątem

¹⁴¹ T Puangmali, Marco Califano and P Harrison, The effect of small elongations on the electronic and optical signatures in InAs nanocrystal quantum dots, *J.Phys.Condens.Matter* 21, 144212 (2009)

¹⁴² S.A.Empedocles, *Phys.Rev.Lett.* 77, 3873 (1996)

między polaryzacją emisji E , a projekcją μ na płaszczyznę próbki (oś prostopadła do powierzchni próbki), a ϕ jest kątem skręcenia pomiędzy μ a płaszczyznę próbki. Podczas gdy polaryzator umieszczony na osi detekcji jest obracany rejestrowana intensywność emisji oscyluje pomiędzy $I_{\min} = 0$ a $I_{\max} = |\mu|^2 \cos^2(\phi)$. Zmieniająca się wartość polaryzacji pokazana została na **Rys.3.25** i zmiany te są wynikiem natury przejścia optycznego. Ze względu na wydłużony kształt oraz strukturę wurrecytu badanych NC CdSe, obliczenia teoretyczne przewidują dwie możliwe orientacje przejść dipolowych dla krawędzi pasma w NC CdSe [¹⁴³]. Pierwsze przejście jest związane z niewyróżnioną (*ang. unidirectional*) jasną osią równoległą do osi c w strukturze wurrecytu (**Rys.3.25**). Przejścia zawierające te stany powinny wykazywać zależność polaryzacyjną.

Druga możliwa orientacja związana jest z podwójnie zdegenerowanym przejściem optycznym związanym z dwu-wymiarowym dipolem zlokalizowanym izotropowo w płaszczyźnie x - y nanokryształu (**Rys.3.25**). Wynika to z faktu, że najniższy stan wzbudzony CdSe jest stanem spinowo zabronionym i obserwowana emisja wynika z udziału w tym przejściu fononów umożliwiających mieszanie się stanów zabronionych z dozwolonymi. W tym przypadku mamy do czynienia z istnieniem tzw. "ciemnej osi", wzdłuż której światło nie przechodzi. Ciemna oś jest zorientowana prostopadle do osi- c . Jeżeli z powodów wymienionych powyżej przejścia związane z ciemną osią są obserwowane, powinny one wykazywać różne zachowanie polaryzacyjne w odniesieniu do przejść związanych z jasną osią.



Rysunek 3.26 Unormowane widma emisji dla trzech NCs (0.52 nm) w funkcji kąta analizatora polaryzacji. Dane otrzymano dla czasów integracji 5s oraz mocy 60 W/cm² oraz polaryzacji wiązki wzbudzającej 0°.

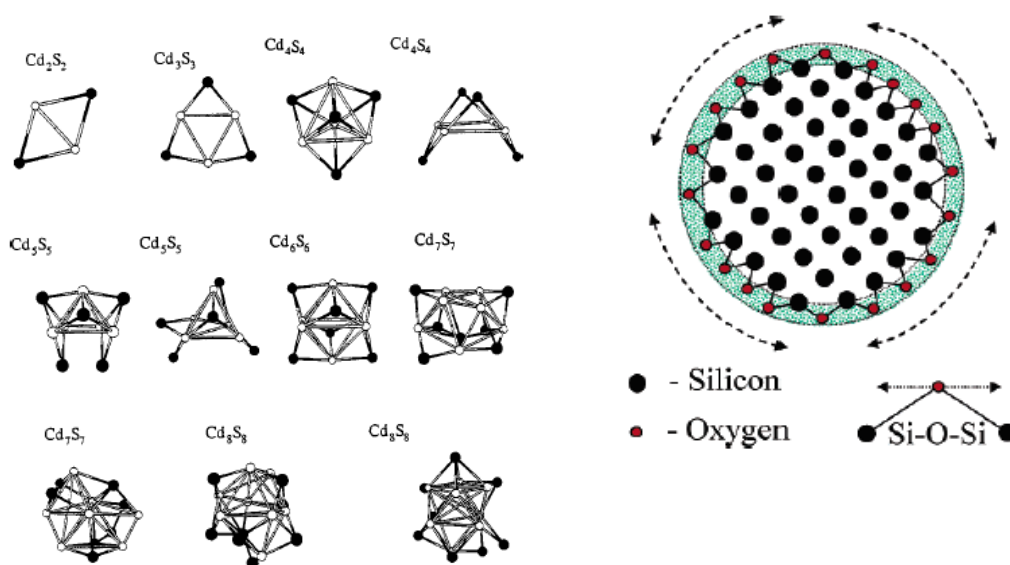
Wyniki przedstawione na **Rys. 3.26** dla NC CdSe pochodzą z przejścia związanego z ciemną osią. Istnieją dwa dodatkowe efekty, które mogą mieć również istotny wpływ na otrzymane wyniki. Po pierwsze, w powyższych rozważaniach zakłada się istnienie całkowicie wyizolowanego NC. Jednakże właściwości polaryzacyjne ulegają modyfikacji, gdy emiter wprowadzany jest do

¹⁴³ A. L. Efros, Phys. Rev. B 1992, 46, 7448

lub w pobliże innego materiału. Po drugie, w dyskusji założono nieskończenie mały kąt zbierania sygnału, co również nie do końca jest prawdziwym założeniem. Ponadto zaobserwowano zmiany orientacji dipola w czasie, co może być związane z rotacją NC w próbce.

WPLYW REDUKCJI ROZMIARU NA DRGANIA SIECI

Jak widać z **Rys. 3.27** w miarę redukcji rozmiaru nanokryształu z znacznym stopniem ulega również zmiana jego struktury krystalograficznej. Taka zmiana pociąga za sobą istotne zmiany w dostępnych dla sieci modach drgań własnych. Ponadto, jak również widać na **Rys. 3.27** w nanokryształach pojawić się mogą dodatkowe mody wynikające z tzw. drgań powierzchniowych.



Rysunek 3.27 Ewolucja struktury nanokryształu CdS w miarę wzrostu jego rozmiaru oraz schematycznie przedstawiona koncepcja modów drgań powierzchniowych.

WPLYW POWIERZCHNI NANOKRYSTALITU NA JEGO WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

Ze względu na duży stosunek powierzchni do objętości nanokryształu (S/V) [¹⁴⁴], powierzchnia nanokryształu odgrywa istotną i bardzo często decydującą rolę, w kształtowaniu fizykochemicznych właściwości nanokryształu (silna krzywizna, duży stosunek powierzch-

¹⁴⁴ L.J.Brus, P. Szajowski, W. Wilson, T. Harris, T. Schuppler, P. Citrin, J. Am. Chem. Soc. 117, 2915, (1995).

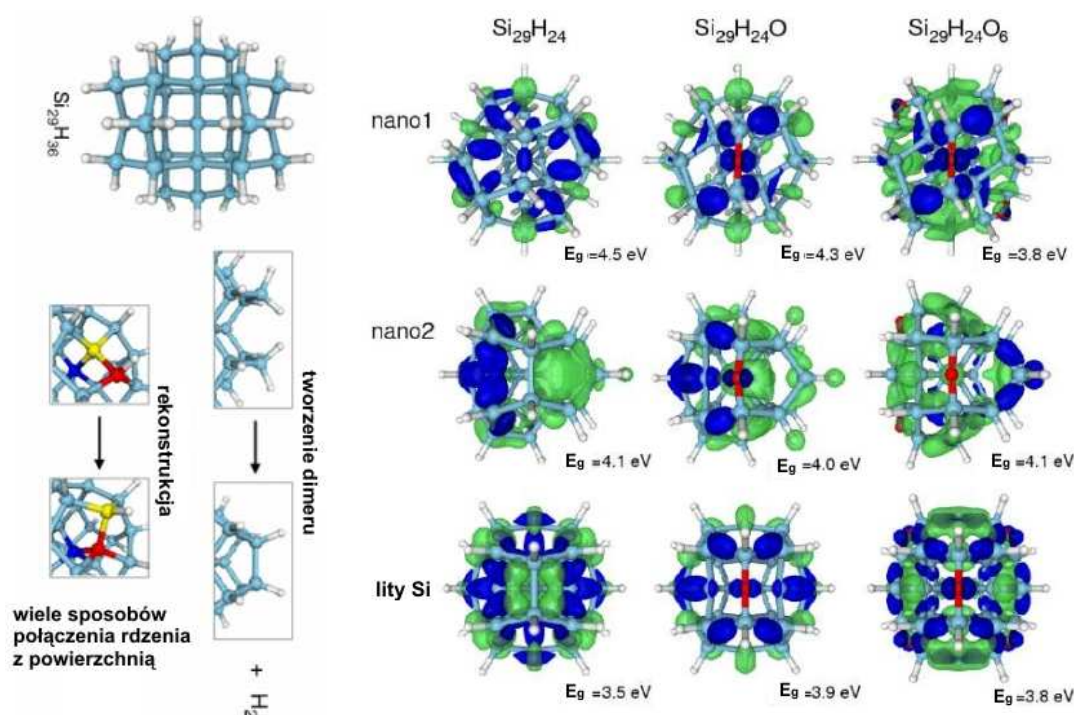


nia/objętość nanokrystalitu, wysoka aktywność optyczna oraz chemiczna).

Wise [¹⁴⁵] oszacował, że dla nanokrystalitu CdSe o rozmiarze promienia Bohra, około 30% wszystkich atomów nanokrystalitu znajduje się na jej powierzchni. W ogólności, wpływ powierzchni na właściwości optyczne nanokrystalitu polega na istnieniu silnie aktywnych zerwanych wiązań tworzących stany powierzchniowe/defektowe. Stany te biorą udział w procesach rekombinacji ze względu na szybką lokalizację funkcji falowej wzbudzonego nanokrystalitu na jego powierzchni.

Istnienie powierzchni powoduje także duże utrudnienia w obliczeniach teoretycznych właściwości optycznych nanokrystalitów. Większość istniejących obliczeń zakłada *wolnostojący* sferyczny nanokrystalit o całkowicie nieaktywnej powierzchni. W rzeczywistości, atomy powierzchni nanokrystalitu oddziałują z atomami matrycy, powodując (i) różny od idealnego nanokrystalitu – kształt/konfigurację atomów na powierzchni, naprężenia itp. (tzw. rekonstrukcja powierzchni) (**Rys. 3.28 (a)**), (ii) istnienie silnie zlokalizowanych stanów powierzchniowych (**Rys. 3.28 (b)**). Wynika z tego, że nawet dla takiego samego składu stechiometrycznego, istnieje kilka równoprawnych konfiguracji atomowych powierzchni (nano1, nano2 na **Rys. 3.28 (b)**), charakteryzujących się różnymi właściwościami fizyko-chemicznymi, np. wartością przerwy wzbronionej. W nanoklasterach amorficznych, efekt rekonstrukcji powierzchni nie jest tak istotny i dodawanie atomów np. tlenu na powierzchnię nie zmienia znacząco wartości przerwy wzbronionej.

¹⁴⁵ F.W.Wise, Accounts of Chem. Res. 33 (11), 773 (2000).



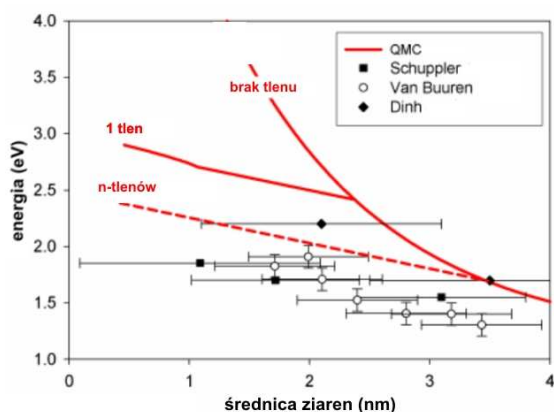
Rysunek 3.28 (a) Różne warianty rekonstrukcji powierzchni nanokryształitu Si_{29} . Idealny kształt sferyczny ($\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$) z całkowicie spasywowanymi wodorem wiązaniami (b) Wpływ tlenu na HOMO (niebieskie) i LUMO (zielone). Wartość przerwy obliczona przy użyciu modelu QMC. Oznaczenia: $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ (bulk), $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ (nano1), $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ (nano2) [146].

Jednym ze sposobów teoretycznego rozwiązania zagadnienia wpływu powierzchni na właściwości optyczne nanokryształitu jest teoria funkcjonału (ang. *Density Functional Theory* (DFT)) oraz obliczenia *Quantum Monte Carlo* (QMC). Obecne obliczenia dla nanokryształitów krzemu pokazują, że obecność wodoru lub tlenu na ich powierzchni ma ogromny wpływ na wartość przerwy optycznej nanokryształitu oraz czas życia ekscytonu [147]. Obecność tlenu powoduje redukcję przerwy optycznej (Rys. 3.28 (b)). Rysunek 3.28 (b) przedstawia izopowierzchnie orbitali HOMO i LUMO dla nanokryształitu krzemu zawierającego 35 atomów krzemu i spasywowanego różnymi pierwiastkami, t.j. wodorem, tlenem lub fluorem. Rysunek 3.28 [148] przedstawia otrzymane eksperymentalnie oraz teoretyczne wartości przerwy wzbronionej dla nanokryształitów

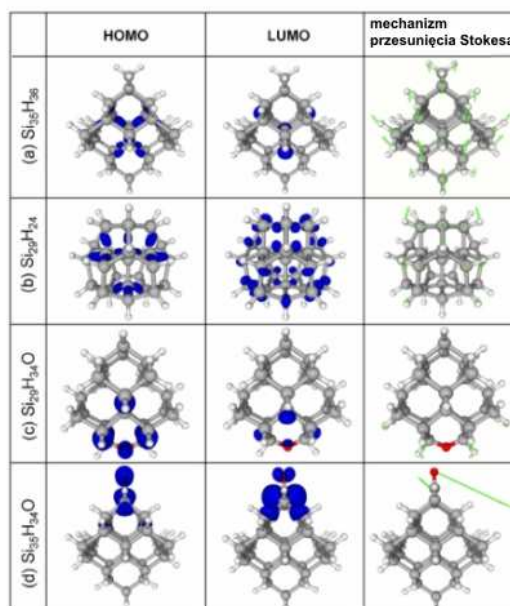
¹⁴⁶ A. Puzder, A. J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli, [Surface control of optical Properties of silicon nanoclusters](#), *J. Chem. Phys.* **117**, 6721 (2002). A. Puzder, A. J. Williamson, J.C. Grossman and G. Galli, *Surface Chemistry of silicon nanoclusters*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097401 (2002)

¹⁴⁷ N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella, F. Iacona, *Phys. Rev.B.* **68**, 085327 (2003).

spasywowanych wodorem oraz wodorem i tlenem.



Rysunek 3.29 Porównanie wyników eksperymentalnych (Schuppler [149], Van Buuren [150], Dinh [151]) z teoretycznymi dla nanokrystalitów Si w różnym stopniu spasywowanych tlenem



Rysunek 3.30 Klaster krzemu o różnej konfiguracji powierzchni w różnym stopniu spasywowanych wodorem oraz dodatkowo tlenem rozmiaru $\sim 1\text{nm}$ [152].

Obliczenia teoretyczne pokazały, że nawet, gdy właściwości absorpcyjne są podobne dla różnie spasywowanych nanokrystalitów, właściwości emisyjne różnią się od siebie znacznie i przesunięcie Stokesa silnie zależy od właściwości powierzchni.

Rysunek 3.29 przedstawia teoretyczne obliczenia dla nanoklasterów o rozmiarze 1 nm. **Rysunek 3.30 (a)** przedstawia nanoklaster spasywowany jedynie przez atomy wodoru i bez rekonstrukcji powierzchni. W tym przypadku zarówno orbitale HOMO oraz LUMO zlokalizowane są wewnątrz nanokrystalitu. **Rysunek 3.30 (b)** pokazuje, że orbitale HOMO i LUMO zlokalizowane są na powierzchni nanokrystalitu, gdy powierzchnia ulega rekonstrukcji. **Rysunek 3.30 (c)** pokazuje wpływ umieszczenia pojedynczego atomu tlenu na pozycji Si-O-Si powierzchni nie

¹⁴⁸ A. Puzder, A.J. Williamson, F. Reboredo, G. Galli, Structural Stability and Optical Properties of Nanomaterials with Reconstructed Surfaces, *Physical Review Letters* **91**, 157405 (2003)

¹⁴⁹ S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, *Phys. Rev. B* **52**, 4910 (1995).

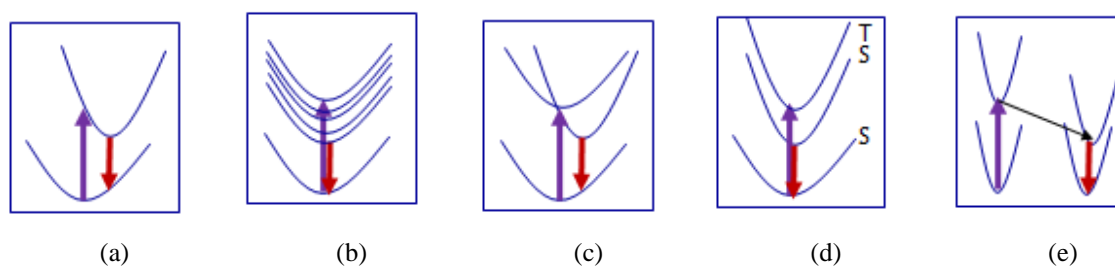
¹⁵⁰ T. van Buuren, L. N. Dinh, L. L. Chase, W. J. Siekhaus, L. J. Terminello, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3803-3806 (1998).

¹⁵¹ L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, W. J. Siekhaus, F. Wooten, *Phys. Rev. B* **54**, 5029-5037 (1996).

¹⁵² A. Puzder, A. J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli, *Optical Emission of Silicon nanoclusters*, *J. Amer. Chem. Soc.* **125**, 2786 (2003).



zrekonstruowanego klastra. Podobny efekt uzyskuje się gdy zamiast tlenu podstawimy inny atom np. F. W tym przypadku większa część orbitali zlokalizowana jest wewnątrz nanokrystalitu. W przypadku umieszczenia atomu tlenu w pozycji Si=O na niezrekonstruowanej powierzchni, orbitale HOMO-LUMO są całkowicie zlokalizowane na wiązaniu Si=O. **Rysunek 3.30** przedstawia również wpływ tworzenia się ekscytonu w nanokrystalicie na jego właściwości strukturalne, gdzie długość strzałek proporcjonalna jest do odchyżeń atomów z położeń równowagi. I tak kolejno, średnie odchylenie kwadratowe dla całkowicie spasywowanej wodorem struktury t.j. $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$, wynosi $\sim 0.3 \text{ \AA}$ dla średnicy nanonokrystalitu 1nm i spada szybko do wartości mniejszych niż 0.1 \AA dla zwiększającego się rozmiaru nanokrystalitu do około 2 nm. Dla nanokrystalitów z tlenem związanym podwójnym wiązaniem t.j. $\text{Si}_{35}\text{H}_{34}\text{O}$ (**Rys. 3.30 (d)**) odchylenie jest nieco większe. Jednak w tym przypadku odkształcenia koncentrują się w pobliżu atomu tlenu. W tym przypadku przesunięcie Stokesa nie zależy od rozmiaru, ponieważ orbitale HOMO i LUMO zlokalizowane są właśnie na tym wiązaniu.



Rysunek 3.31 Możliwe procesy odpowiedzialne za eksperymentalnie obserwowane przesunięcie Stokesa (a) silne sprzężenie elektron-fonon, (b) słabe sprzężenie elektron-fonon, (c) lokalizacja [defekt, skośne przejście = różnica w gęstości stanów], (d) oddziaływania kulombowskie, (e) migracja ekscytonu.

W tym miejscu warto wspomnieć o mechanizmach odpowiedzialnych za obserwowane w nanokrystalitach przesunięcie Stokesa. W najbardziej powszechnym ujęciu, przesunięcie Stokesa (ΔS) to różnica energii pomiędzy energią absorpcji do wzbudzonego stanu podstawowego, a energią emisji ($\Delta S = E_0 - E_{PL}$). Wartość $\Delta S \neq 0$ oznacza, że emisja zachodzi w poziomie niższego niż wzbudzony poziom podstawowy np. z poziomu defektowego/powierzchniowego.

Podczas omawiania właściwości emisji ekscytonowej w nanokrystalicie, pojęcie przesunięcia Stokesa pojawia się także w kontekście różnicy pomiędzy *ciemnym*, a *jasnym* stanem ekscytonowym (**Rys.3.31 (d)**). W tym przypadku otrzymany wartości przesunięcia Stokesa zawierają się w przedziale od pojedynczych meV do kilkudziesięciu (20-30) meV dla bardzo małych



nanokrystalitów.

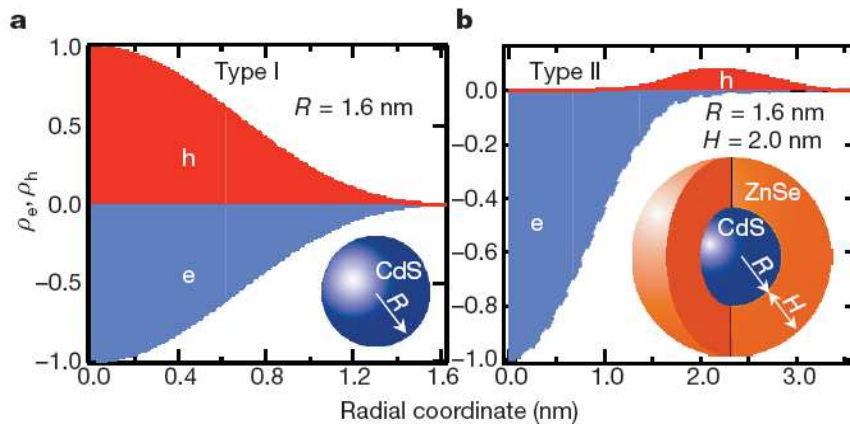
Innym podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za pojawienie się przesunięcia Stokesa jest sprzężanie się zbudzonych nośników z lokalnymi drganiami sieci (**Rys. 3.31 (a-b)**). W przypadku silnego sprzężania struktura nanokryształu ulega silnej deformacji i rekombinacja zachodzi w nowej *metastabilnej* strukturze. Efektem tego jest obserwowana duża wartość przesunięcia Stokesa od ~ 10 meV do 1-2 eV.

Najbardziej powszechnym jednak mechanizmem odpowiedzialnym za obserwowane duże przesunięcie Stokesa jest lokalizacja wzbudzonego ekscytonu na stanach powierzchniowych (defektowych) nanokryształu, z których zachodzi rekombinacja (**Rys. 3.31 (c)**).

Kolejnym ważnym mechanizmem mogącym generować obserwowane przesunięcie Stokesa jest migracja ekscytonu z nanokryształów o największych rozmiarach do nanokryształów o najmniejszych rozmiarach. Mechanizm ten będzie jednak dominował dla dużych gęstości nanokryształów, tj. dla mniejszych odległości pomiędzy nimi, co umożliwić może niepromieniste transfer ekscytonu w niepromienistym procesie oddziaływania typu dipol-dipol.

W ogólności, wpływ powierzchni na właściwości optyczne nanokrystalitu jest niekorzystny. Problem stanowi tu także fakt, iż właściwości powierzchni silnie zależą od konkretnego przypadku (rodzaj technologii, matrycy,...) i trudno jest je kontrolować.

Niekorzystny wpływ powierzchni spowodowany jest ponadto pojawianiem się nie promienistych kanałów rekombinacji oraz rekombinacją promienistą poprzez stany defektowe. Uniemożliwia to porównywanie wyników eksperymentalnych z teoretycznymi oraz powoduje brak kontroli nad właściwościami emisyjnymi nanokrystalitu. W celu pokonania niektórych z tych trudności, bardzo często pasywuje się powierzchnię nanokrystalitu umieszczając go w matrycy, pokrywając go dodatkową warstwą epitaksjalną lub inną warstwą np. polimerową. W zależności od doboru materiału możliwe jest uzyskanie całkowitego związania nośników wewnątrz rdzenia nanokryształu lub ich przestrzenna separacja, co przedstawia **Rys. 3.32**.

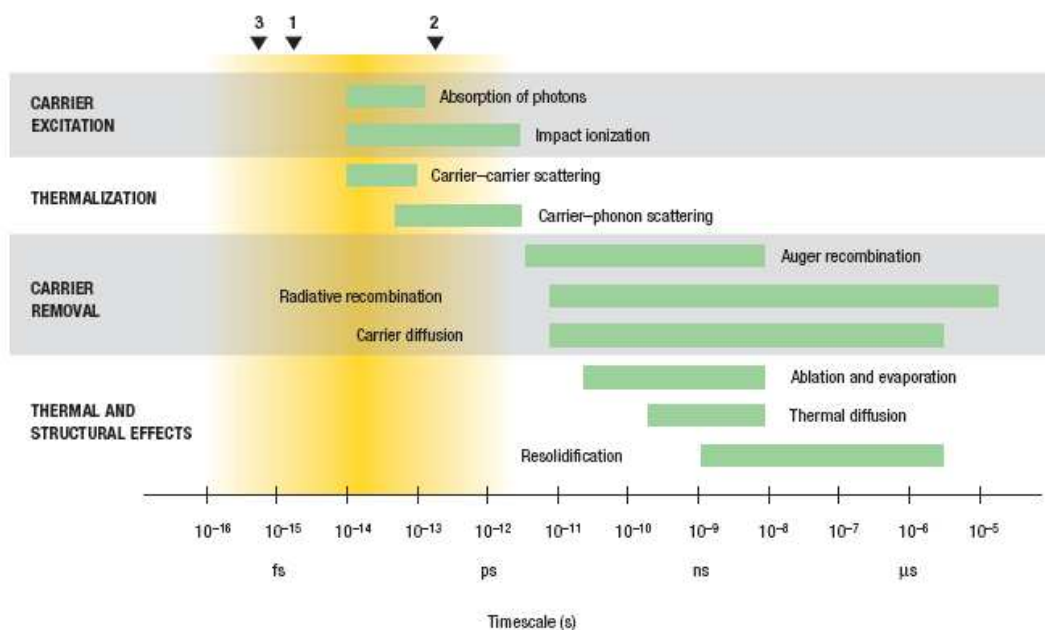


Rysunek 3.32 Lokalizacja funkcji falowych w nanokryształe CdS oraz CdS/ZnSe [¹⁵³].

REKOMBINACJA W NANOKRYSTAŁACH

Po wzbudzeniu materiału ultraszybkim impulsem światła [Δt (s), f (Hz), E (eV)], materiał przechodzi kilka stadiów relaksacji zaabsorbowanej energii w celu wrócenia do stanu równowagi. Możemy wyróżnić tutaj kilka etapów tj. (1) wzbudzenie nośników, (2) termalizacja [relaksacja], (3) usunięcie nośników [rekombinacja], (4) efekty strukturalne. Reżymy czasowe dla tych procesów przedstawia **Rys.3.33**.

¹⁵³ Victor I. Klimov, Sergei A. Ivanov, Jagjit Nanda, Marc Achermann, Ilya Bezel, John A. McGuire & Andrei Piryatinski, Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals, Nature 447, 441(2007)



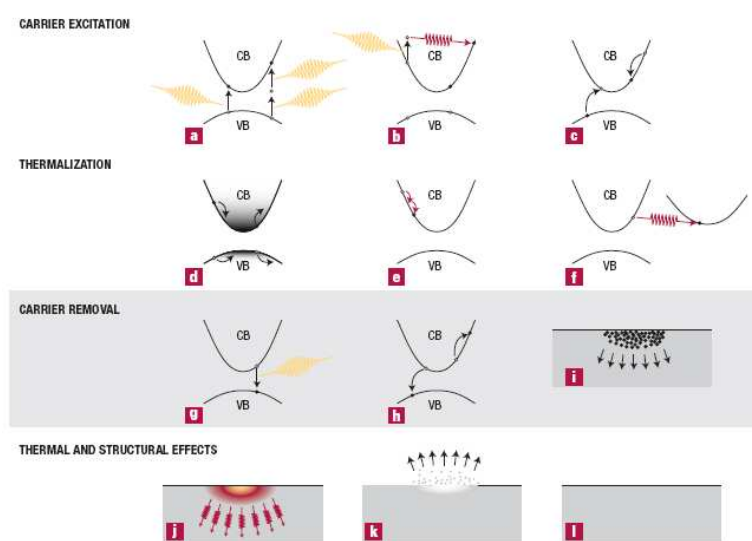
Rysunek 3.33 Czasowe reżimy różnych procesów elektronowych oraz związanych z relaksacją sieci po wzbudzeniu impulsie laserowym [154]. Zielone pasma pokazują zarejestrowane wyniki dla różnych gęstości nośników od 10^{17} do 10^{22}cm^{-3} . Trójkąty na górnej osi pokazują status obecnie możliwych do uzyskania impulsów: 1 5 fs (VIS), 2 120 fs (X-ray), 3 0.5 fs (FUV).

Po wzbudzeniu nośniki są rozdystrybuowane w paśmie przewodnictwa oraz paśmie walencyjnym poprzez rozpraszanie nośnik-nośnik oraz nośnik-fonon (tzw. carriers cooling (CC)). Rozpraszanie na nośnikach (**Rys. 3.33d**) jest procesem dwu-cząstkowym, który nie zmienia całkowitej energii w układzie wzbudzonym ani liczby nośników. Może on jednak powodować relaksację fazy nośnika (*ang. dephasing*) w czasie krótszym niż 10 fs lecz potrzebuje setek fs aby spowodować całkowitą dystrybucję nośników zgodnie z rozkładem Fermiego-Diracka.

W procesie rozpraszanie typu nośnik-fonon, swobodne nośniki tracą lub zyskują energię oraz moment pędu poprzez emisję/absorpcję fononów. Nośniki pozostają w tym samym paśmie (*ang. intravalley scattering*, **Rys. 3.34e**) lub są przenoszone do innych podpasem (*ang. intervalley scattering*, **Rys. 3.33f**). Tego rodzaju rozpraszanie nie zmienia liczby cząstek w układzie jednak jego energia ulega zmianie ze względu na emisję/absorpcję fononów, które transferują tą energię do sieci. Oba te procesy zachodzą jednocześnie, jako konkurencyjne w pierwszych setkach fs po wzbudzeniu. Ponieważ fonony przejmują małe porcje energii proces typu CC wymaga wielu tego typu zajęć i jest procesem trwającym kilka ps zanim osiągnięty zostanie stan równowagi termicz-

¹⁵⁴ Callan, J. P. in Ultrafast Dynamics And Phase Changes In Solids Excited By Femtosecond Laser Pulses 59–104 The-

nej.



Rysunek 3.33 Procesy relaksacji elektronów oraz sieci po wzbudzeniu laserem (a) absorpcja wielofotonowa, (b) absorpcja na swobodnych nośnikach, (c) Impact ionization, (d) dysrybucja nośników przez rozpraszaniem (e) rozpraszanie nośnik-nośnik, (f) rozpraszanie nośnik-fonon (CC), (g) rekombinacja promienista (RR), (h) rekombinacja Augera (AR), (i) dyfuzja wzbudzonych nośników, (j) termiczna dyfuzja, (k) alacja, (l) Resolidification lub kondensacja [155].

Oprócz termicznej relaksacji nośników (*electron or hole cooling*, EC, HC) wzbudzone nośniki mogą tracić swoją energię w procesie trój-cząstkowym tj. w procesie Augera (AR), procesie rekombinacji wewnątrz-pasmowej (*intraband recombination*, (IR)) czy procesów typu *multiexciton generation* (MEG). Wszystkie te procesy zależą od rozmiaru nanokryształu oraz w większości od jego powierzchni i krótko omówione zostaną poniżej.

A. RELAKSACJA AUGERA

W NCs, wzmocnienie optyczne pojawia się gdy średnia liczba par electron-dziura (e-h) tj. ekscytonów (N) przypadająca na jeden NC będzie większa niż 1. To założenie wymaga istnienia stanów wielo-ekscytonowych tj. Bi-ekscytonów czy tri-ekscytonów, a więc dynamiczne właściwości wzmocnienia silnie zależą od oddziaływań typu ekscyton-ekscyton (Δ_{XX}) [156, 157].

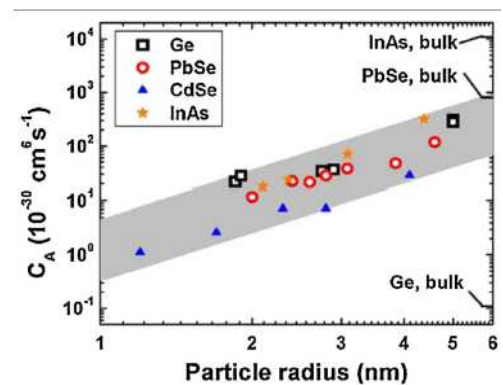
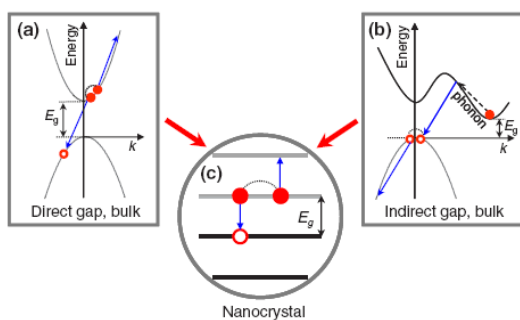
sis, Harvard Univ., Cambridge, (2000).

¹⁵⁵ S. K. Sundaram, E. Mazur, Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses, *Nature Materials* 1, 217 (2002).

¹⁵⁶ Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. G. *Science*

2000, 290, 314-317; Klimov, V. I. Charge Carrier Dynamics and Optical Gain in Nanocrystal Quantum Dots: From Fundamental Photophysics to Quantum-Dot Lasing. In *Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties*; Klimov, V. I., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2003, Chapter 5; Mikhailovsky, A. A.; Malko, A. V.; Hollingsworth, J. A.; Bawendi,

W szczególności, oddziaływania te powodują bardzo silny wzrost wydajności niepromienistego kanału rekombinacji związanego z procesami Augera (ps), gdzie energia ekscytonu przekazywana jest cząstce trzeciej (e albo h). Ponieważ, z redukcją rozmiaru NC czas zachodzenia procesów Augera (τ_A) ulega znacznemu skróceniu, stają się one procesem dominującym i uzyskanie wzmocnienia jest niemal niemożliwe dla bardzo małych NCs. Zatem, mimo, że uzyskano do tej pory wzmocnienie w CdSe NCs w zakresie światła od czerwonego do żółtego nadal nie można uzyskać wzmocnienia dla krótszych długości fali wymagających mniejszych NCs. Uzyskane rezultaty oraz schemat procesu Augera przedstawia **Rys.3. 34**.



Rysunek 3.34 (a) Proces Augera w material z prostą przerwą wzbrononą (b) Phonon-assisted czterocząstkowy process Augera w material ze skośną przerwą wzbrononą (c) Proces Augera wn NCs. Relaksacja zasady zachowania momentu pędu w NC powoduje, że znika rozróżnienie pomiędzy mechanizmem Augera dla materiału z prostą i skośną przerw wzbrononą.

Zależność stałej rekombinacji Augera od rozmiaru dla różnych NC. Zależność ta skaluje się jak $C_A \sim R^3$ [158].

B. PRZEJŚCIA WEWNĄTRZ-PASMOWE

W przeciwieństwie do przejść między-pasmowych przejścia wewnątrz-pasmowe są bardzo szybkie i typowe czasy rekombinacji są poniżej 1 ps [159] tj. 10^{-4-6} szybciej niż typowe czasy

M. G.; Klimov, V. I. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2380 (2002).

¹⁵⁷ Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. *Science* 287, 1011 (2000); Htoon, H.; Hollingsworth, J. A.; Dickerson, R.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* 91, 227401 (2003).

¹⁵⁸ István Robel, Ryan Gresback, U. Kortshagen, R. D. Schaller and V. I. Klimov, Universal Size-Dependent Trend in Auger Recombination in Direct-Gap and Indirect-Gap Semiconductor Nanocrystals, *Phys.Rev.Lett.* 102, 177404 (2009).

¹⁵⁹ V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* 60, 13740 (1999); B. L. Wehrenberg, C. J. Wang, and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* 106, 10634 (2002).



rekombinacji między-pasmowej w NC. Przejścia te w NC są znacznie silniejsze niż w materiale litym ze względu na silną separację pomiędzy poziomami energetycznymi. Dla NC o słabym wiązaniu kwantowym ($E_n < 0.1\text{eV}$) poszczególne stany nie są znacznie rozseparowane i sprzęgają się poprzez fonony optyczne i można je opisać, jako polarytony [¹⁶⁰]. Czas relaksacji pomiędzy poziomami jest wówczas determinowany przez czas fononów (10-100 ps). Jednak dla NC charakteryzujących się silnym wiązaniem, poziomy są rozseparowane energią kilku fononów optycznych i wówczas sprzężenie to jest procesem mało wydajnym. Jest to obszar tzw. wąskiego gardła fononowego (*ang. phonon bottleneck*) [¹⁶¹]. Prowadzić to powinno do bardzo długich czasów relaksacji. Jednym z mechanizmów mogących powodować wcześniejszą relaksację jest właśnie rekombinacja wewnątrz-pasmowa [¹⁶²]. Redukcja rozmiaru zwiększa ten efekt, również z powodu zwiększenia przykrywania się funkcji falowych elektronu i dziury. Główne mechanizmy powodujące redukcję tego rodzaju rekombinacji oraz wydłużając jej czas to konkurencyjny proces Augera oraz relaksacja z udziałem stanów powierzchniowych NCs (**Rys. 3.35**) [^{163, 164, 165, 166, 167, 168, 169}]. Ponadto istotną redukcję może mieć sprzężenie się nośników z modami drgań powłoki NC tj. z drganiami własnymi różnych grup ligandów. W szczególności ligandy zawierające grupy CH posiadają wysoko energetyczne mody drgań przy $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$.

¹⁶⁰ O. Verzelen, G. Bastard, and R. Ferreira, Phys. Rev. B **66**, 081308 (2002).

¹⁶¹ H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torres, and C. Weisbuch, Phys. Rev. B **44**, 10945 (1991).

¹⁶² I. Vurgaftman and J. Singh, Appl. Phys. Lett. **64**, 232 (1994); A. L. Efros, V. A. Kharchenko, and M. Rosen, Solid State Commun. **93**, 281 (1995).

¹⁶³ I. Vurgaftman and J. Singh, Appl. Phys. Lett. **64**, 232 (1994).

¹⁶⁴ M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti, Nano Lett. **4**, 525 (2004).

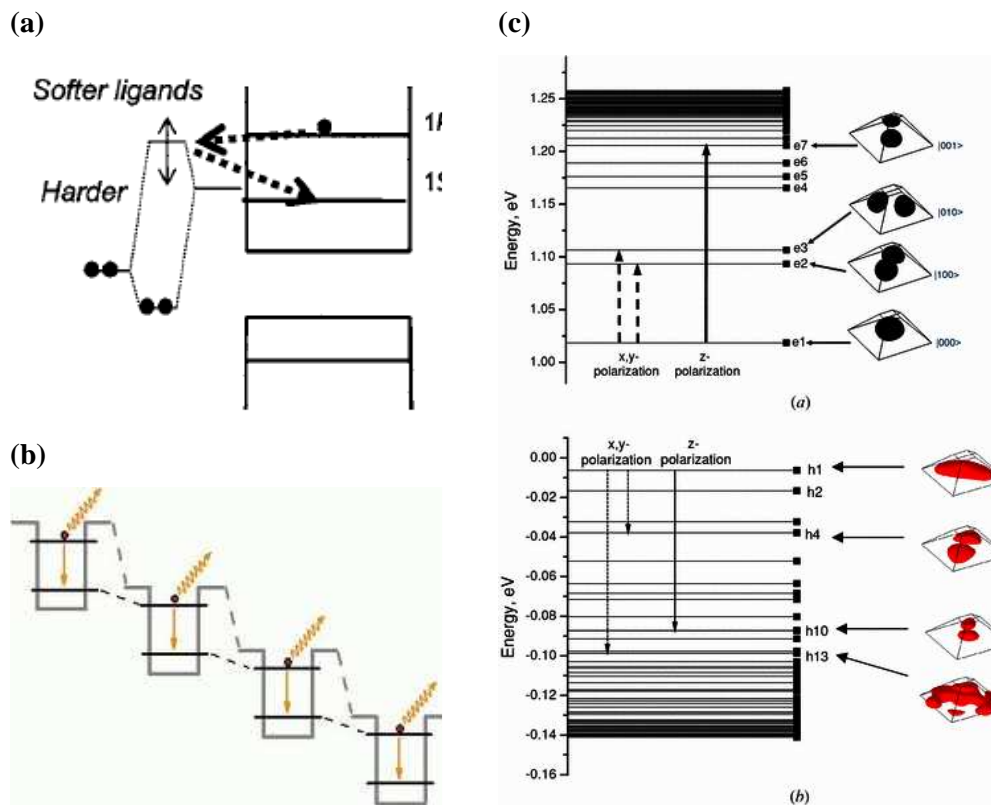
¹⁶⁵ P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga, and M. A. Hines, Phys. Rev. B **60**, R2181 (1999); V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Laetherdale, and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **61**, R13349 (2000).

¹⁶⁶ M. Shim and P. Guyot-Sionnest, Nature (London) **407**, 981 (2001).

¹⁶⁷ M. Shim and P. Guyot-Sionnest, Phys. Rev. B **64**, 245342 (2001)

¹⁶⁸ J. L. Blackburn, R. J. Ellingson, O. I. Micic, and A. J. Nozik, J. Phys. Chem. B **107**, 102 (2003).

¹⁶⁹ D. F. Schroeter, D. J. Griffiths, and P. C. Sercel, Phys. Rev. B **54**, 1486 (1996).



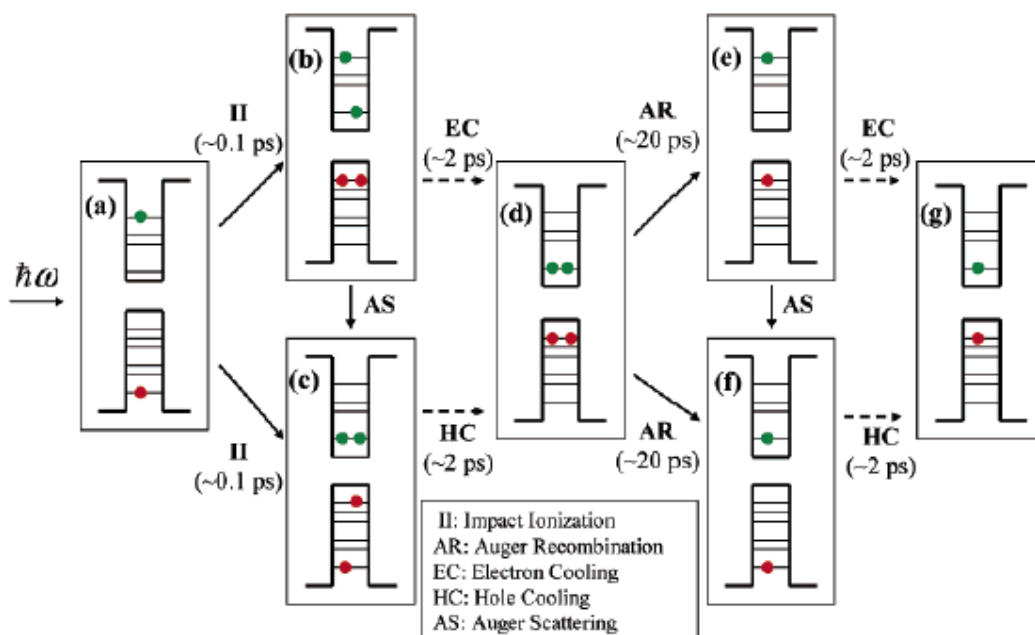
Rysunek 3.35 (a) Schemat pokazujący mechanizm sprzężenia się nośników w stanie wzbudzone w NC z drganiami ligandów dołączonych do powierzchni NC [¹⁷⁰], (b) przykład rekombinacji wewnątrzpasmowej wykorzystywanej do pracy w laserach kaskadowych, (c) policzone poziomy energetyczne dla elektronów oraz dziur w kropce kwantowej. Ciągłe strzałki obrazują przejścia w polaryzacji z, natomiast przerywane strzałki pokazują przejścia o polaryzacji w kierunku płaszczyźnie x - y (in-plane) [¹⁷¹].

(a) Multi excitons generation (MEG) [Cartier multiplications]

¹⁷⁰ Philippe Guyot-Sionnest, Brian Wehrenberg, and Dong Yu, Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands, *The Journal of Chemical Physics* 123, 074709 (2005)

¹⁷¹ L E Vorobjev, D A Firsov, V A Shalygin, N K Fedosov, V Yu Panevin, A Andreev, V M Ustinov, G E Cirilin, V A Egorov, A A Tonkikh, F Fossard, M Tchernycheva, Kh Moumanis, F H Julien, S Hanna, A Seilmeier and H Sigg,

Efekt powielania nośników również obserwowany jest w materiałach litych, ale przewidyje się znaczny wzrost wydajności tego procesu w nanokryształach. Efekt ten budzi szczególne zainteresowanie ze względu na potencjalną możliwość uzyskania wydajności kwantowej powyżej 100%. Jako pierwszy efekt ten został eksperymentalnie zaobserwowany w 2004 dla PbSe oraz PbS [172] a później dla CdSe [173], InAs [174], Si [175, 176] oraz PbTe [177]. Główna idea procesu MEG schematycznie została przedstawiona na Rys. 3.36.



Rysunek 3.36 Różne etapy prowadzące do relaksacji w procesie MEG. Czasy podano dla PbSe NCs [178].

Dwa główne procesy konkurują z procesem MEG, tj. procesy Augera oraz EC. Wydajność tego procesu zależy będzie od stosunku stałych rekombinacji dla wymienionych powyżej proce-

Intraband light absorption in InAs/GaAs quantum dots covered with InGaAs quantum wells, *Semicond. Sci. Technol.* 21 1341 (2006).

¹⁷²R. D. Schaller and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004), A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 193 (2001). R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, *Nano Lett.* **5**, 865 (2005).

¹⁷³R. D. Schaller, V. M. Agranovitch, and V. I. Klimov, *Nat. Mater.* **1**, 189 (2005).

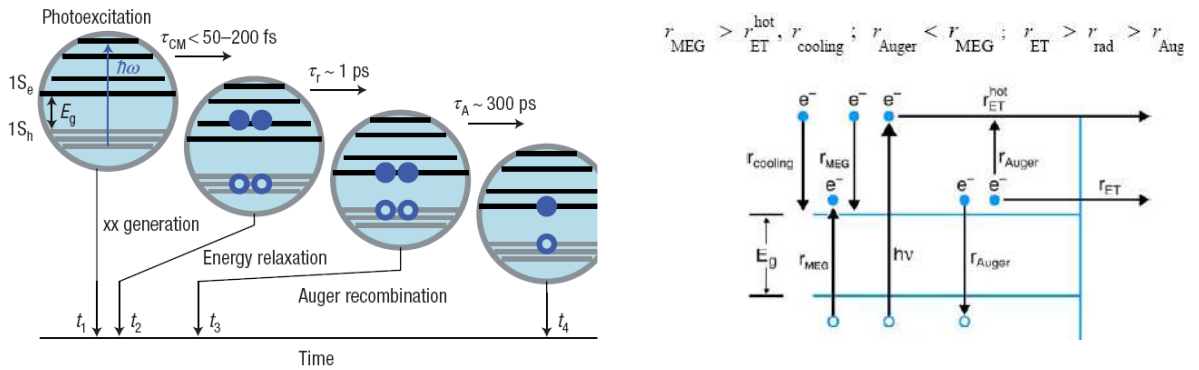
¹⁷⁴J. J. H. Pijpers, E. Hendry, M. T. W. Milder, R. Fanciulli, J. Savolainen, J. L. Herek, D. Vanmaekelbergh, S. Ruhman, D. Mocatta, D. Oron, A. Aharoni, U. Banin, and M. Bonn, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4146 (2007).

¹⁷⁵M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, *Nano Lett.* **7**, 2506 (2007)

¹⁷⁶Timmerman, D.; Izeddin, I.; Stallinga, P.; Yassievich, I. N.; Gregorkiewicz, T. Spaceseparated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications. *Nat. Photonics* **2**, 105 (2008).

¹⁷⁷J. E. Murphy *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3241 (2006).

sów, co jest równoważne z relacją pomiędzy czasami charakterystycznymi dla tych procesów, co przedstawia **Rys.3.36**.



Rysunek 3.37. Typowo obserwowane relacje pomiędzy różnymi procesami relaksacyjnymi a procesami MEG.

Na poziomie teoretycznych rozważań zaproponowano kilka modeli opisujących proces MEG:

- (i) **Impact ionization (II)** - A. Zunger [¹⁷⁹, ¹⁸⁰, ¹⁸¹].
- (ii) **Virtual exciton generation** – V. Klimov [¹⁸²].
- (iii) **Coherent exciton states (CES)** - A. Efros

W oparciu o dokładne obliczenia pseudopotencjału kilka interesujących zagadnień zostało omówionych związanych z teorią MEG [¹⁸³], tj. obserwowana asymetria pomiędzy przejściami II a AR oraz (ii) istotny wpływ powierzchni na wydajność procesów MEG.

¹⁷⁸ Meirav Ben-Lulu, David Mocatta, Mischa Bonn, Uri Banin and Sanford Ruhman, *Nano Letters* 8, 41207 (2008).

¹⁷⁹ A. Franceschetti, J. M. An, and A. Zunger, *Nano Lett.* 6, 10 2191 (2006).

¹⁸⁰ Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Nozik, A. J.; Shabaev, A.; Efros, Al. L. *Nano Lett.* **2005**, 5, 865.

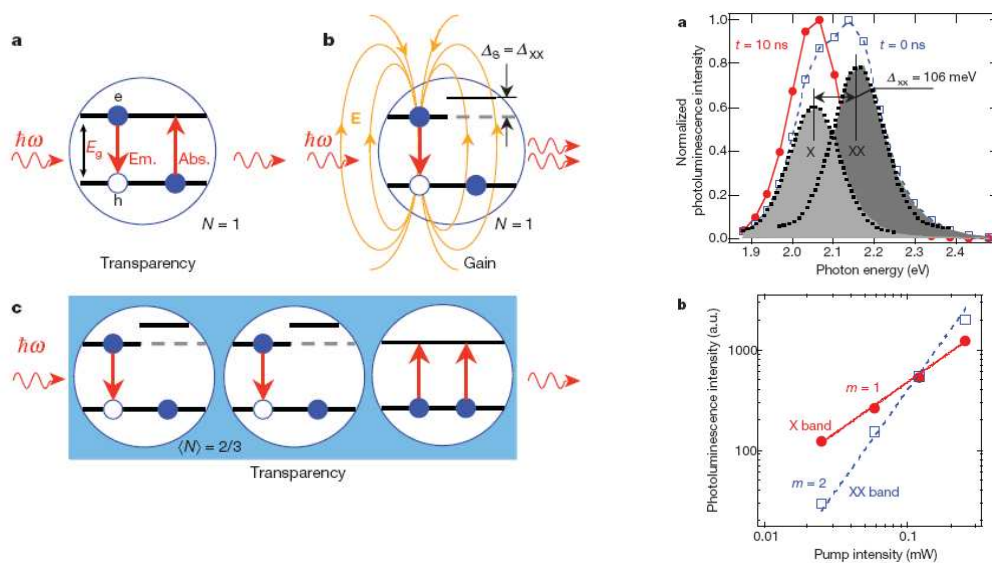
¹⁸¹ Schaller, R. D.; Agranovich, V. M.; Klimov, V. I. *Nat. Phys.* **2005**, 1, 189.

¹⁸² R. D. Schaller, V. M. Agranovich, and V. I. Klimov, *Nat. Phys.* **1**, 189 (2005).

¹⁸³ Meirav Ben-Lulu, David Mocatta, Mischa Bonn, Uri Banin and Sanford Ruhman, *Nano Letters* 8, 41207 (2008).

WZMOCNIENIE OPTYCZNE W POJEDYNCZYM NANOKRYSZTALE [184]

Optyczne wzmocnienie wynika z oddziaływania światła z materią w konsekwencji, którego wydajność procesu emisji wymuszonej jest większa niż wydajność emisji spontanicznej. Wzmocnienie optyczne wymaga, zatem inwersji obsadzeń stanów elektronowych ($N_2 > N_1$). Aby zaszło wzmocnienie w pojedynczym NCs muszą znajdować się w nim dwa ekscytony (bi-ekscyton), w przeciwnym razie (jeden ekscyton) przychodzące kolejne wzbudzenie spowoduje jedynie absorpcję, a nie emisję wymuszoną (**Rys. 3.38**).



Rysunek 3.38 Idea jedno ekscytonowej akcji laserowej. NC (a) przy braku oddziaływań X-X [wymuszona emisja kompensowana jest przez absorpcję], (b) oddziaływania X-X powodują spektralną separację absorpcji i emisji na skutek indukowanego ładunkiem nośników (e-h) efektu Starka ($\Delta_S = \Delta_{XX}$), (c) dla przypadku dużej wartości Δ_S ($\Delta_S \gg \Gamma$), emisja wymuszona pojawia się z jednego stanu ekscytonowego wzbudzonych NC (n_x) i konkuruje jedynie z absorpcją zachodzącą z niewzbudzonych w danym cyklu NC ($1-n_x$). Wzmocnienie pojawia się, gdy 2/3 całej populacji NC są w stanie wzbudzonym (1 ekscyton/1 NC).

Prawy rysunek. Eksperymentalne dane pokazujące silne odpychanie się dwóch ekscytronów w strukturze CdS/ZnSe-II typu. (a) impulsowe (otwarte koła) oraz ciągłe (pełne koła) widma PL otrzymane w temperaturze pokojowej. Dekonwolucja pokazująca dwa pasma X oraz XX rozdzielone energetycznie o $\Delta_{XX} = 106$ meV. (b) widma PL otrzymane w funkcji mocy dla dwóch pasm X oraz XX.

Z powyższego wynika, że wzmocnienie w NC może zajść jedynie, gdy $\langle N_{exc} \rangle$ jest większa od 1. Niemniej jednak warunki na wzmocnienie ulegną zmianie, jeżeli uwzględnimy lokalne pole elektryczne związane z rozseparowanymi przestrzennie parami e-h. Pole to zaburzy elektrony

¹⁸⁴ This section has been written based on following paper: Victor I. Klimov, Sergei A. Ivanov, Jagjit Nanda, Marc Achermann, Ilya Bezel, John A. McGuire & Andrei Piryatinski, Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals, Nature 447, 441(2007)



pozostające w paśmie walencyjnych zmieniając właściwości absorpcyjne NC. Jest to tzw. indukowany nośnikami efekt Starka (*ang. carrier induced Stark effect*) (**Rys. 3.38b**). Jeżeli wartość przesunięcia Starka (Δ_S) jest porównywalna lub większa niż szerokość linii emisyjnej (Γ), efekt ten może całkowicie wyeliminować straty absorpcji przy energii emisji we wzbudzonym NC. Powinno to umożliwić pojawienie się wzmocnienia dla pojedynczego stanu ekscytonowego. W szczególność, wartość progowa dla uzyskania inwersji obsadzeń w NC przy istnieniu przesunięcia Starka powinna spełniać zależność postaci: $\langle N_{exc} \rangle = 2/(3 - \exp(-\Delta_S^2/\Gamma^2))$. Jeżeli $\Delta_S = \Gamma$, redukuje się to wyrażenie do postaci $\langle N_{exc} \rangle \sim 1$, co odpowiada sytuacji wielo-ekscytonowego wzmocnienia optycznego. Jednak, gdy $\Delta_S \ll \Gamma$, $\langle N_{exc} \rangle = 2/3$ (**Rys. 3.38c**), co oznacza, że otrzymane wzmocnienie nie zawiera multi-ekscytonów.

Indukowany nośnikami efekt Starka może być wytłumaczony oddziaływaniem Kulombowskim pomiędzy utworzonym ekscytonem, a ekscytonem utworzonym podczas kolejnego wzbudzenia. Przy takim założeniu wartość przesunięcia Starka zdeterminowana będzie energią oddziaływania pomiędzy ekscytonami ($\Delta_S = \Delta_{XX}$), gdzie $\Delta_{XX} = E_{XX} - 2E_X$, gdzie E_X oraz E_{XX} są energią ekscytonu oraz *bi-ekscytonu*. Oddziaływanie pomiędzy ekscytonami można również zdefiniować poprzez wprowadzenie energii wiązania *bi-ekscytonu* (δE_{XX}), którą można połączyć z energią oddziaływania w następujący sposób: $\delta E_{XX} = -\Delta_{XX}$. Wartość Δ_{XX} zależy od lokalnej gęstości ładunku $\rho_X(\mathbf{r})$ związanej z pojedynczym stanem ekscytonowym, a więc od sumy przestrzennej separacji obu ładunków, tj. $\rho_X(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) + \rho_h(\mathbf{r})$. Dla NC jednorodnych, dla których funkcje falowe dla elektronu i dziury są niemal identyczne oddziaływanie to jest niemal równe zero [$\rho_X(\mathbf{r}) \sim e(|\Psi_e(\mathbf{r})|^2 - |\Psi_h(\mathbf{r})|^2) \approx 0$] (**Rys.3.38a**) i typowe wartości Δ_{XX} to od 10 do 30 meV [¹⁸⁵]. Wartość ta jest znacznie mniejsza niż poszerzenie linii dla zbioru NC ($\Gamma \sim 300$ meV). W NC typu drugiego, gdzie mamy do czynienia z wyraźną separacją przestrzenną elektronu i dziury (**Rys.3.38b**) sytuacja jest inna i energia oddziaływania Δ_{XX} znacznie wzrasta.

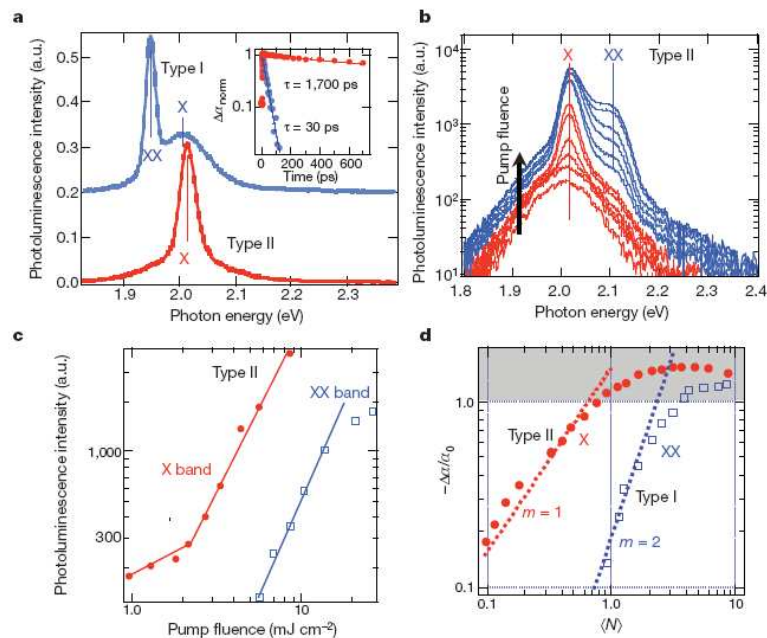
Dla NC-I typu, oddziaływania Kulombowskie dąży do takiego rozłożenia ładunku e oraz h , aby energia E_{XX} była mniejsza niż $2E_X$. Jest to sytuacja, dla której $\Delta_{XX} < 0$ [$\delta E_{XX} > 0$], co można interpretować jako efektywne przyciąganie się dwóch ekscytonów.

Dla NC-II typu, rozkład ładunku nie jest kontrolowany przez oddziaływania Kulombowskie, lecz gradient energii na interfejsie rdzeń/płaszcz, co powoduje silną separację przestrzenną no-

¹⁸⁵ Kang, K. I. et al. Confinement-enhanced biexciton binding energy in semiconductor quantum dots. Phys. Rev. B 48, 15449–15452 (1993); Achermann, M., Hollingsworth, J. A. & Klimov, V. I. Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals. Phys. Rev. B 68, 245302(2003).

śników, o czym była już mowa wcześniej. Ta separacja znacznie zwiększa Kulombowskie oddziaływania odpychające oraz osłabia przyciągające, co powoduje silne odpychanie się dwóch ekscytonów znajdujących się w NC. W konsekwencji otrzymujemy dodatnią wartość $\Delta_{XX} > 0$ [$\delta E_{XX} < 0$]. Znak Δ_{XX} ma dość ważne konsekwencje na właściwości optyczne NC i określa kierunek przesunięcia przejścia absorpcji względem linii emisji.

Aby eksperymentalnie określić znak Δ_{XX} należy zmierzyć energię ekscytonu oraz energię Bi-ekscytonu i skorzystać z relacji: $\hbar\omega_{XX} = E_{XX} - E_X = E_X + \Delta_{XX}$. Znając energię emisji ekscytonu ($\hbar\omega_X = E_X$) możemy, zatem określić energię oddziaływania X-X, tj. $\Delta_{XX} = \hbar\omega_{XX} - \hbar\omega_X$. Problemem jest tu pomiar emisji z bi-ekscytonu, gdyż jest to proces bardzo szybki (ps). Ponieważ czas rekombinacji ekscytonu jest rzędu ns, obserwacja emisji bi-ekscytonowej jest niemal nie możliwa w pomiarze CW, co widać na **Rys.3.39**. Zależność emisji od mocy wiązki pompującej pokazuje liniową zależność emisji X (pełne koła, **Rys.3.39b**). Z drugiej strony, pasmo XX wykazuje kwadratową zależność od mocy wzbudzającej (otwarte koła, **Rys.3.39b**), co jest typowe dla Bi-ekscytonu. Szybka rekombinacja pasma XX również potwierdza istnienie stanu Bi-ekscytonowego i związana jest z wydajnymi procesami Augera. Fakt, że emisja XX pojawia się po wyżej energetycznie stronie emisji ekscytonowej świadczy, iż mamy do czynienia z odpychającym charakterem oddziaływań pomiędzy ekscytonami.



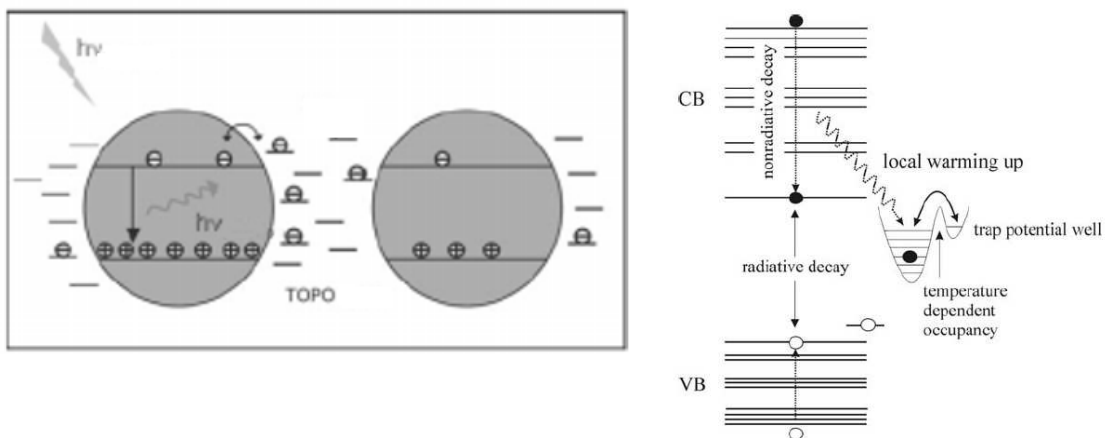
Rysunek 3.39. Wzmocnienie optyczne w strukturze CdS/ZnSe I- i II-typu. (a) Widma ASE dla struktury I-typu I II-typu dla NC CdS/ZnSe przygotowanych jako kropla filmu wzbudzana impulsem 100 fs o energii 3 eV. (b) Widma pump-probe dla struktury II-typu pokazują ewolucję wąskiego pasma X oraz pasma XX. (c) zależność pasm X oraz XX od mocy wzbudzającej [moc progowa 2mJcm^{-2} (X) oraz 6mJcm^{-2} (XX)]. (d) Zależność gaszenia absorpcji przy

energii odpowiadającej pasmu ASE dla struktur typu I (kwadraty) oraz typu II (koła) zmierzona po 3 ps od wzbudzenia.

WPLYW MATRYCY NA OPTYCZNE WLAŚCIWOŚCI NANOKRYSTALITÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

W wielu przypadkach, ze względu na przyszłe zastosowania, konieczne staje się (a) umieszczenie wykonanych w niezależnym procesie nanokryształitów w matrycy, bądź (b) wytworzenie nanokryształitów w procesie syntezy wewnątrz matrycy. Oba podejścia mają swoje zalety jak i wady. W pierwszym przypadku możliwa staje się lepsza kontrola rozkładu rozmiarów i kształtu nanokryształitów oraz ingerowanie w fizykochemiczne właściwości ich powierzchni. Problemem staje się tu samo wprowadzenie nanokryształitów do matrycy w sposób jednorodny. Bardzo często tworzą one konglomeraty oraz dyfundują do powierzchni matrycy. W przypadku nanokryształitów otrzymywanych podczas procesu tworzenia matrycy (lub dzięki poddaniu jej dodatkowym procesom po wzroście np. wygrzewanie, implantacja itp.) uzyskuje się wysoką jednorodność rozkładu nanokryształitów w całej objętości matrycy. Jednakże, w tym przypadku kontrola rozkładu rozmiarów oraz kontrola właściwości fizykochemicznych powierzchni są bardzo niewielkie.

Ważnym mechanizmem, wpływającym na właściwości optyczne nanokryształitu, który pojawia się w wyniku istnienia matrycy, a dokładniej mówiąc w wyniku defektów istniejących w matrycy jest jonizacja nanokryształitu. Powoduje to pojawienie się dodatkowego ładunku w matrycy mogącego modyfikować stany energetyczne nanokryształitu. Schematycznie przedstawia to **Rys. 3.40.**

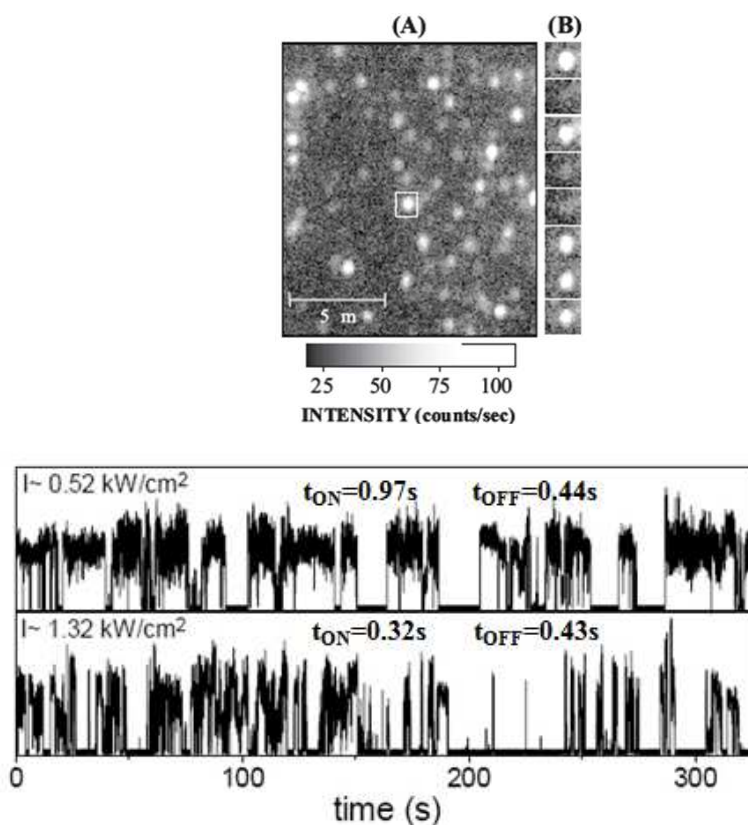


Rysunek 3.40 Efekt jonizacji nanokrystalitów powodujący pojawienie się ładunku w matrycy polimerowej.

Ponadto matryca umożliwia wydajne oddziaływanie nanokrystalitów – nanokrystalitów oraz inne procesy dyssypacji energii takie jak np. migracja ekscytonu czy transport nośników (*ang. hopping mechanism*) – nośniki po zjonizowaniu w NC przemieszczają się przy udziale poziomów energetycznych (pasma przewodnictwa i/lub walencyjnego) matrycy przechodząc z jednego nanokrystalitu na drugi lub tunelując przez bariery potencjału.

MIGOTANIE FOTOLUMINESCENCJI

Pierwsza z eksperymentalnie obserwowanych konsekwencji takiej jonizacji nanokrystalitu do matrycy jest tzw. migotanie luminescencji (*ang. photoluminescence bleaching*).



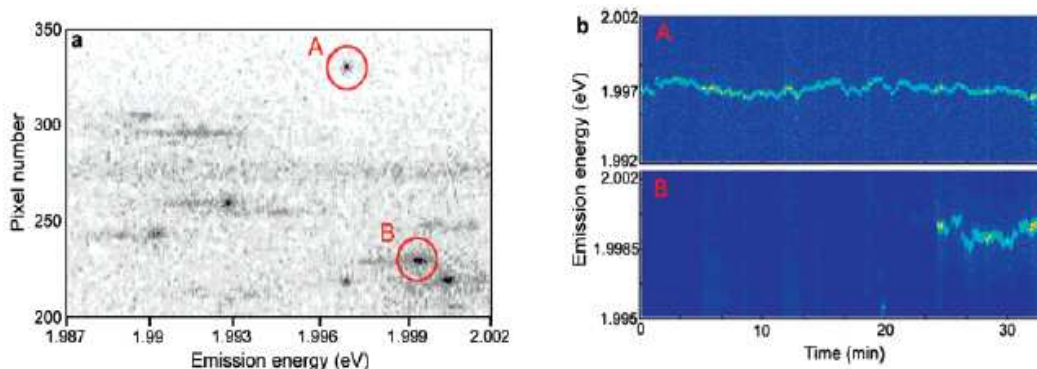
Rysunek 3.41 Intensywność luminescencji zarejestrowana dla pojedynczego nanokrystalitu w funkcji czasu dla dwóch mocy wzbudzenia [¹⁸⁶]

¹⁸⁶ Adv.Matt.11 No.15 (2005), M.Nirmal, Nature 383, 802 (1996)

Efekt ten jest efektem mikroskopowym i jest on charakterystyczny dla pojedynczego nanokryształu. **Rysunek 3.41** przedstawia eksperymentalnie zarejestrowany sygnał fotoluminescencji z pojedynczego nanokryształu w funkcji czasu. Jak widać intensywność sygnału rośnie i maleje w sposób przypadkowy i proces ten opisany może być szeregiem czasowym.

DYFUZJA SPEKTRALNA

Kolejnym efektem obserwowanym eksperymentalnie jest **dyfuzja spektralna** (*ang. spectra diffusion*). Efekt ten jest konsekwencją lokalnej fluktuacji pola elektrycznego wokół nanokryształu powodującego modulowany efekt Starka tj. zmianę położenie poziomów energetycznych w funkcji pola elektrycznego. **Rysunek 3.42** przedstawia rezultaty otrzymane dla pojedynczych nanokryształów. Widać jednak, że przesunięcie to jest rzędu pojedynczych meV i efekt ten nie będzie obserwowany dla makroskopowego zbioru nanokryształów ze względu na uśrednienie po rozkładzie rozmiarów.

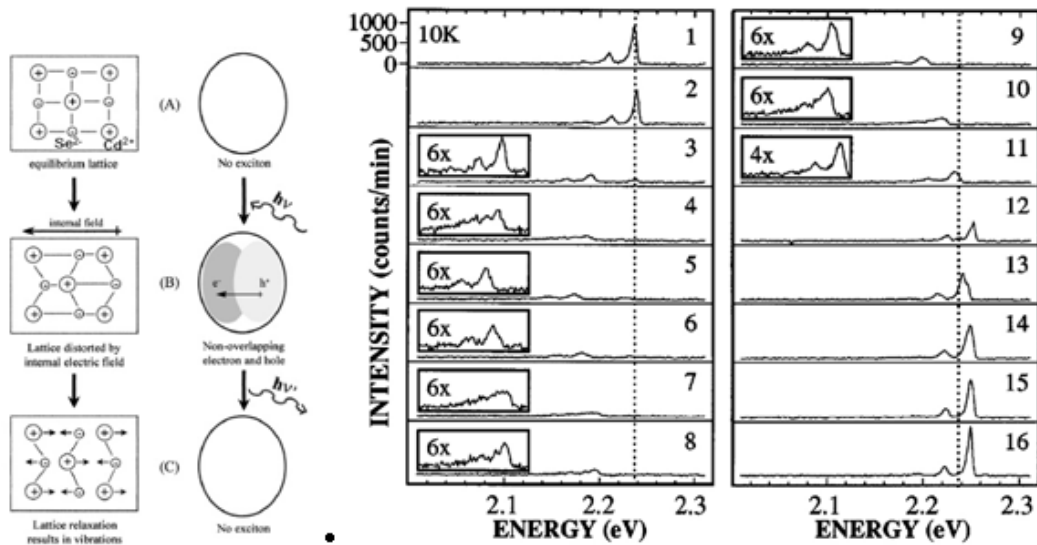


Rysunek 3.42 Zarejestrowana eksperymentalnie dyfuzja spektralna zarejestrowana dla pojedynczych nanokryształów [¹⁸⁷].

Efekt fluktuującego pola powoduje także dodatkowy efekt obserwowany eksperymentalnie. Mianowicie pole elektryczne powodować będzie przestrzenną separację wzbudzonych nośników, co w konsekwencji powodować będzie pojawienie się efektów polaryzacyjnych i w konsekwencji zwiększenie sprzężenia wzbudzonych nośników z fononami optycznymi.

¹⁸⁷ Mark J. Ferrel, Brad N. Littleton, Steven Cooper, and Halina Rubinsztein-Dunlop, Daniel E. Gómez and Paul Mulvaney, Acoustic Phonon Contributions to the Emission Spectrum of Single CdSe Nanocrystals, J.Phys.Chem.C

Schematycznie efekt ten przedstawia **Rys. 3.43**.

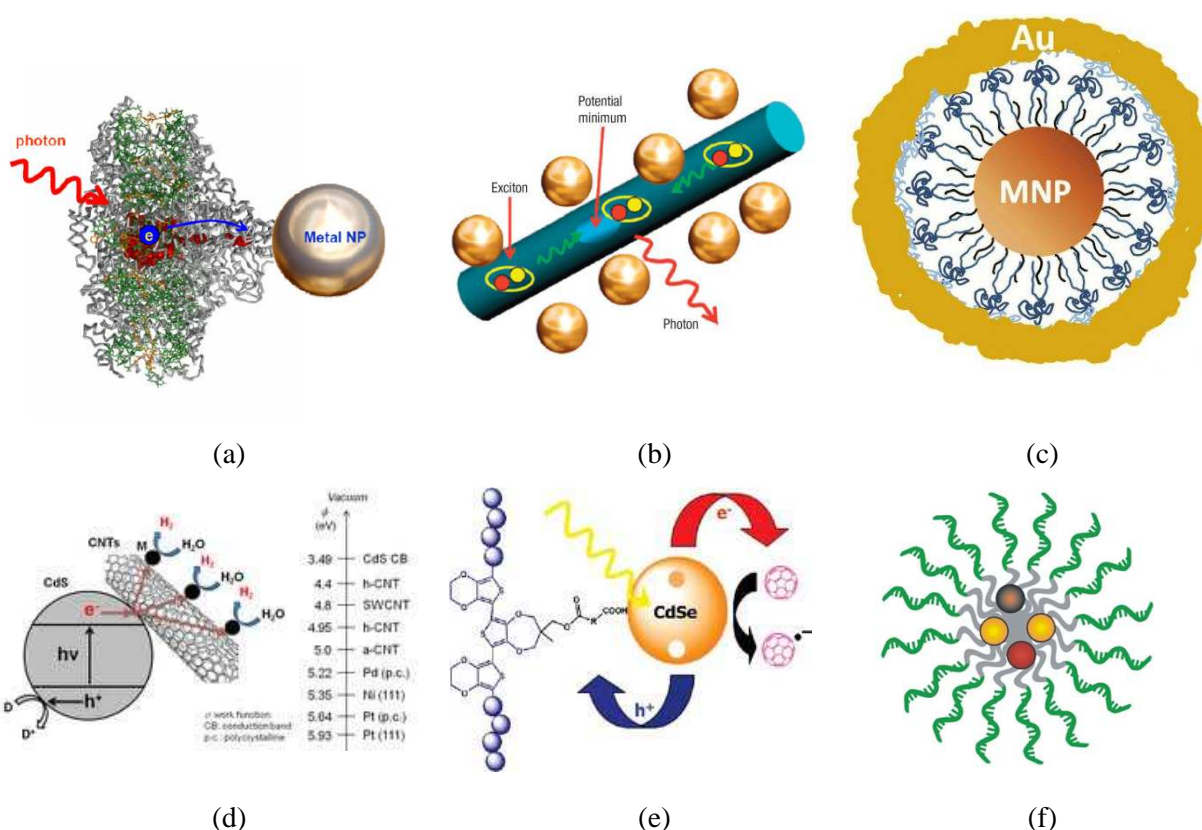


Rysunek 3.43 Schematycznie przedstawiony efekt zwiększonego sprzężenia elektron-fonon na skutek pojawienia się lokalnego pola elektrycznego indukowanego lokalizacją elektronów w najbliższym otoczeniu nanokryształu [188].

STRUKTURY HYBRYDOWE

W chwili obecnej dużym zainteresowaniem cieszą się struktury hybrydowe gdzie łączy się ze sobą nanokryształy półprzewodnikowe oraz nanostruktury metaliczne czy biologiczne. Przykłady tego rodzaju struktur przedstawia **Rys. 3.44**.

¹⁸⁸ S.A.Empedocles, Phys.Rev.Lett. 77, 3873 (1996)



Rysunek 3.44 Przykłady nanostruktur hybrydowych: (a) nanocząstka metaliczna (MNP) – molekuła, (b) nanodrut półprzewodnikowy –MNP [189], (c) MNP-proteiny-metaliczny płaszcz[190], (d) półprzewodnikowy nanokryształ – węglowa nanorurka[191], (e) półprzewodnikowy nanokryształ-C60 lub molekuła, (f) półprzewodnikowe nanokrystały-DNA.

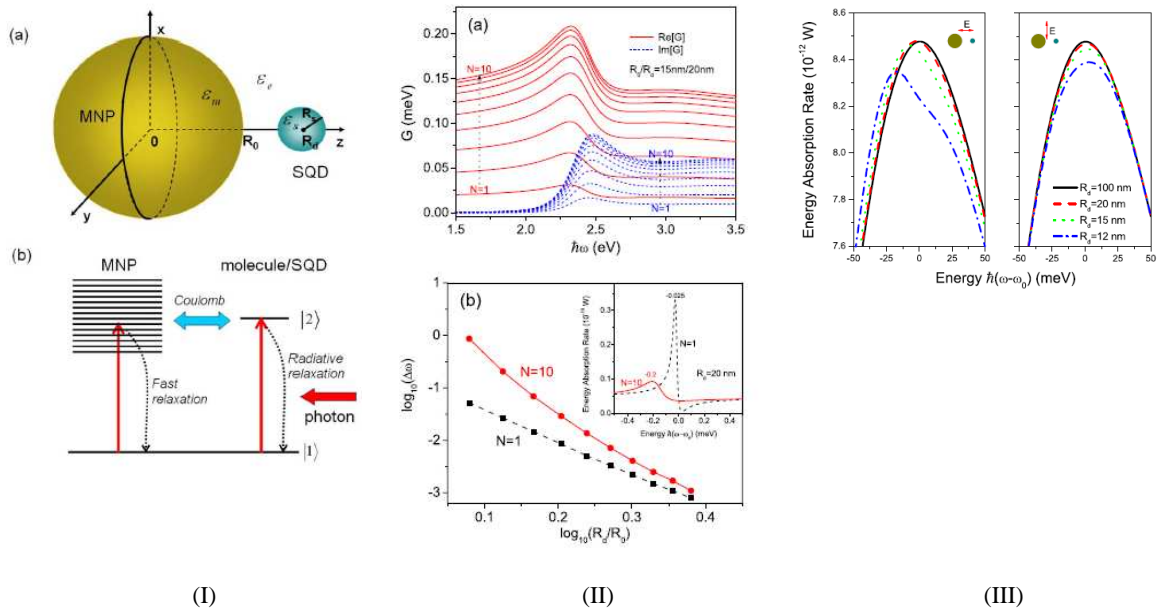
W przypadku połączenia nanocząstek metalicznych MNP (*ang.* *Metal Nanoparticles*) z NCs mamy do czynienia z kulombowskim oddziaływaniem typu *ekscyton-plazmon*. Emisja z nanokrystału w obecności nanocząstki metalicznej może być bądź to wzmocniona bądź wygaszona w zależności od rozmiaru metalicznej nanocząstki, jej odległości od NCs oraz architektury całego układu NC-MNP. Obserwowany efekt zależy będzie od kilku fizycznych właściwości układu: (1) zmodyfikowanej gęstości stanów fali elektromagnetycznej (LDOS), (2) wzmocnienia absorpcji w wyniku rezonansu plazmonowego w MNP oraz (3) skrócenia czasu życia ekscytonu. Oddziaływanie typu ekscyton-plazmon tj. pomiędzy dipolem oraz elementem metalicznym prowadzi do transferu energii oraz przesunięcia poziomów energetycznych emitera oraz zmiany

¹⁸⁹ Exciton-plasmon interactions in molecular spring assemblies of nanowires and wavelength-based protein detection, **Nature Materials** 6, 291 (2007).

¹⁹⁰ Yongdong Jin and Xiaohu Gao, Plasmonic fluorescent quantum dots, **Nat. Nanotechnol.** 4, 571 (2009).

¹⁹¹ Y.K. Kim and H. Park", "Light-harvesting multi-walled carbon nanotubes and CdS hybrids: Application to photocatalytic hydrogen production from water", *Energy Environ. Sci.* 2010

charakterystyki oscylacji Rabiego w próżni [192]. Przybliżenie dipolowe opisujące taki transfer jest słuszne, jeżeli odległość ekscyton-MNP jest wystarczająco duża w porównaniu z rozmiarami obu komponentów oraz gdy oddziaływanie to jest stosunkowo słabe. Jednakże w przypadku silnego sprzężenia, gdy oddziaływanie to jest silne, a odległości pomiędzy obiektami niewielkie nie jest ono już słuszne. W tym przypadku należy uwzględnić również oddziaływania multipolowe.



Rysunek 3.45 (I) Model układu półprzewodnikowy nanokryształ-metaliczna wraz z ich strukturą energetyczną [193]. (II) (a) Efekt wpływu oddziaływań multipolowych. Ciągła, czerwona linia oraz przerywana niebieska reprezentują rzeczywistą oraz urojoną część G . Od dołu do góry, N (multipolowość) zmienia się od 1 do 10. Promień MNP oraz jej odległość od NC wynoszą odpowiednio 15 oraz 20 nm. (b) Przesunięcie pików absorpcji w funkcji odległości MNP-NC dla dwóch różnych oddziaływań $N=1$ oraz $N=10$.

Kiedy układ NC-MNP jest wzbudzany wiązką lasera oscylujące pole elektromagnetyczne wzbudza zarówno NC tworząc ekscyton jak i MNP generując plazmony. Utworzony w NC ekscyton ma charakter dipola i może być również rozpatrywany, jako źródło oscylującego pola elektromagnetycznego, które wpływa na stan MNP. Również w drugą stronę, wytworzone w MNP plazmony silnie wpływają na charakterystyki ekscytonu. W ten sposób ekscyton oraz plazmon tworzą nowy obiekt zwany **ekscytonem hybrydowym** (Fig. 3.45).

¹⁹² A. O. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik, and R. R. Naik, Nano Lett. 6, 984 (2006); B. N. J. Persson and N. D. Lang, Phys. Rev. B 26, 5409 (1982); H. T. Dung, L. Knoll, and D.-G. Welsch, Phys. Rev. A 62, 053804 (2000); G. S. Agarwal and S. V. O'Neil, Phys. Rev. B 28, 487 (1983); V. V. Klimov, M. Ducloy, and V. S. Letokhov, Phys. Rev. A 59, 2996 (1999).

¹⁹³ Jie-Yun Yan, Wei Zhang, Suqing Duan, Xian-Geng Zhao, and Alexander O. Govorov, Optical properties of coupled metal-semiconductor and metal-molecule nanocrystal complexes: Role of multipole effects, Phys. Rev. B 77, 165301 (2008)



W celu opisu omówionego powyżej zjawiska rozpatrzmy pole elektryczne wygenerowane przez wiązkę lasera postaci: $\mathbf{E}_0(t)=\mathbf{E}'_0\cos(\omega t)$ [rozpatrujemy jedynie dodatnią część wyrażenia $\mathbf{E}'_0e^{-i\omega t/2}$]. Pole elektryczne wewnątrz nanokryształu można rozłożyć na trzy czynniki: $\mathbf{E}_{\text{SQD}} = (\mathbf{E}'_1+\mathbf{E}'_2+\mathbf{E}'_3)e^{-i\omega t}$. $\mathbf{E}'_1e^{-i\omega t}$ jest polem wyidukowanym przez wiązkę lasera \mathbf{E}_0 przy braku obecności MNP, gdzie \mathbf{E}' ma postać $\epsilon_c\mathbf{E}_0/2\epsilon_{\text{eff1}}$, gdzie $\epsilon_{\text{eff1}} = (\epsilon_s+2\epsilon_e/3)$ jest efektywną stałą dielektryczną NC, a ϵ_s stałą dielektryczną tła. Drugi człon $\mathbf{E}'_2e^{-i\omega t}$ pochodzi od ładunku powierzchniowego MNP indukowanego przez $\mathbf{E}'_0e^{-i\omega t/2}$ i przyjmuje postać: $[s_\alpha\epsilon_c\gamma_1R_0^3\mathbf{E}_0/2\epsilon_{\text{eff1}}R_d^3]$ gdzie $\gamma_1 = [(\epsilon_m(\omega)-\epsilon_e)/(\epsilon_m(\omega)+2\epsilon_e)]$ a $s_\alpha = 2$ (-1) dla polaryzacji pola elektrycznego \mathbf{E}_0 równoległego do osi z (x). Ostatni człon $\mathbf{E}'_3e^{-i\omega t}$ opisuje odczuwane efektywnie pole elektryczne przez NC wytworzone przez polaryzację multipolową w MNP indukowaną przez efektywne pole NC tj. $\mathbf{p}(t) = (\epsilon_e/\epsilon_{\text{eff1}})\mathbf{p}'e^{-i\omega t}$. Ten człon jest bardzo istotny gdyż opisuje właśnie oddziaływanie MNP z NC i ma postać:

$$\tilde{\mathbf{E}}_3 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s_n\epsilon_e\gamma_n R_0^{2n+1}}{\epsilon_{\text{eff1}}^2 R_d^{2n+4}} \tilde{\mathbf{P}},$$

gdzie

$$\gamma_n = \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_e}{\epsilon_m(\omega) + \frac{n+1}{n}\epsilon_e},$$

oraz $s_n=(n+1)^2$ albo $P'_n(1)$ odpowiednio dla polaryzacji \mathbf{p} równoległej do osi z albo x . Tutaj P_n jest funkcją Legendra oraz $P'_n(1)$ jest pochodną tej funkcji dla argumentu 1. Gdy $n=1$ pole elektryczne \mathbf{E}'_3 przyjmuje postać:

$$\tilde{\mathbf{E}}_3 = s_1 \frac{\gamma_1\epsilon_e R_0^3}{\epsilon_{\text{eff1}}^2 R_d^6} \tilde{\mathbf{P}},$$

Wyrażenie to jest rezultatem otrzymanym przy przybliżeniu dipolowym ($n=1$) tj. dipol powstały w NC indukuje pole elektryczne równomiernie w całej objętości MNP równej wartości tego pola w centrum MNP. Przybliżenie to, użyte np. w pracy [194] jest sensowne gdy odległość R_d jest względnie duża ponieważ czynnik $1/R_d^{2n+4}$ czyni pozostałe człony mało istotnymi. Jednakże, gdy odległość NC-MNP jest porównywalna z rozmiarem MNP tj. $R_0 \sim R_d$, co jest niemal

¹⁹⁴W. Zhang, A. O. Govorov, and G. W. Bryant, Phys. Rev. Lett. **97**, 146804 (2006).



zawsze obecne, pozostałe człony $n > 1$ stają się również istotne i mogą mieć nawet większe znaczenie. Istotną w całym zagadnieniu jest również funkcja γ_n , która odzwierciedla charakter polaryzacji multipoleowej w MNP zgodnie z teorią Mie [¹⁹⁵, ¹⁹⁶]. Jednak pamiętać należy, że podobny efekt w teorii Mie jest konsekwencją porównywalnych rozmiarów MNP z długością fali użytej do wzbudzenia. Tutaj efekt ten ma pochodzenie innej natury.

Wartość G_R uwzględnia polaryzację multipolową w MNP, która jest głównie odpowiedzialna za obserwowane przesunięcie energetyczne. Czas życia emisji ekscytonu w NCs zmniejsza się ze wzrostem N i zależy od G_L . Z Rys.3.45 widać także, że im bliższa odległość pomiędzy NC, a MNP wkład oddziaływań multipolowych znacznie wzrasta. Dla przykładu dla Au MNP czas życia ekscytonu jest niemal niezmienny dla ω poniżej 2 eV, podczas gdy przesunięcie energetyczne jest nadal widoczne. **Rysunek 3.45** przedstawia również przesunięcie energetyczne współczynnika absorpcji ze zmniejszającą się odległością pomiędzy oboma obiektami w zakresie słabego pola we współrzędnych logarytmicznych. Z malejącą odległością obserwuje się przesunięcie oraz poszerzenie piku.

¹⁹⁵ G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).

¹⁹⁶ L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon, Oxford, (1960).