

Квантово-размерные свойства наносистем

Квантовые точки

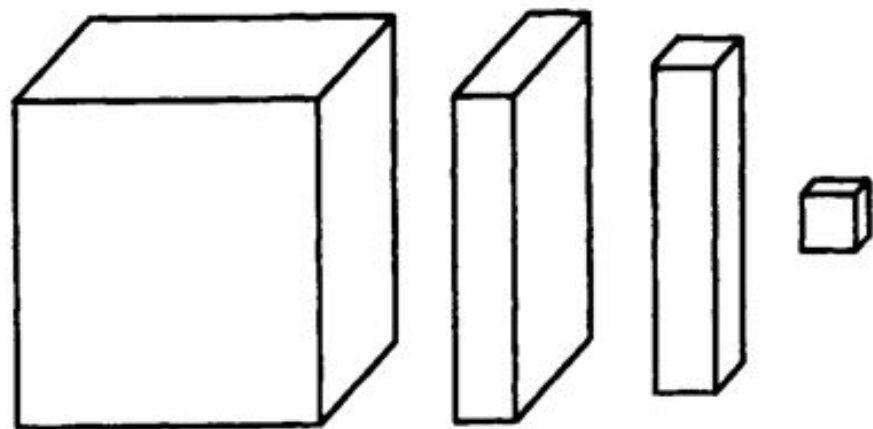
КВАНТОВЫЕ ЯМЫ, ПРОВОЛОКИ И ТОЧКИ

При уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких свойства сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при размерах менее 100 нм могут измениться радикально.

Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получившаяся структура называется *квантовой ямой*.

Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют *квантовой проволокой*.

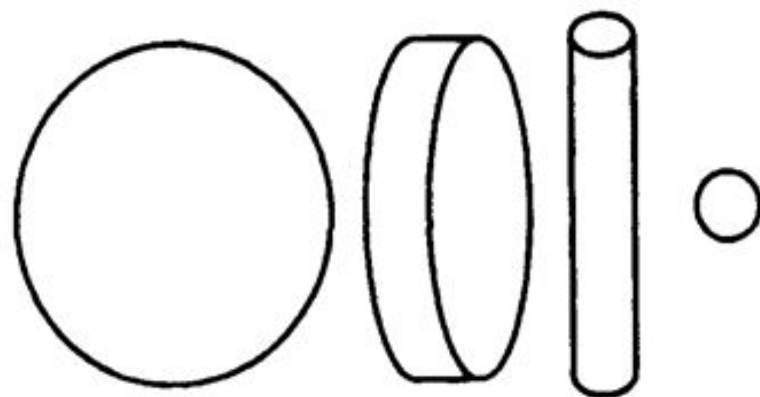
Предельный случай этого процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется *квантовой точкой*.



Объем

Яма Проволока Точка

Последовательность прямоугольных наноструктур.

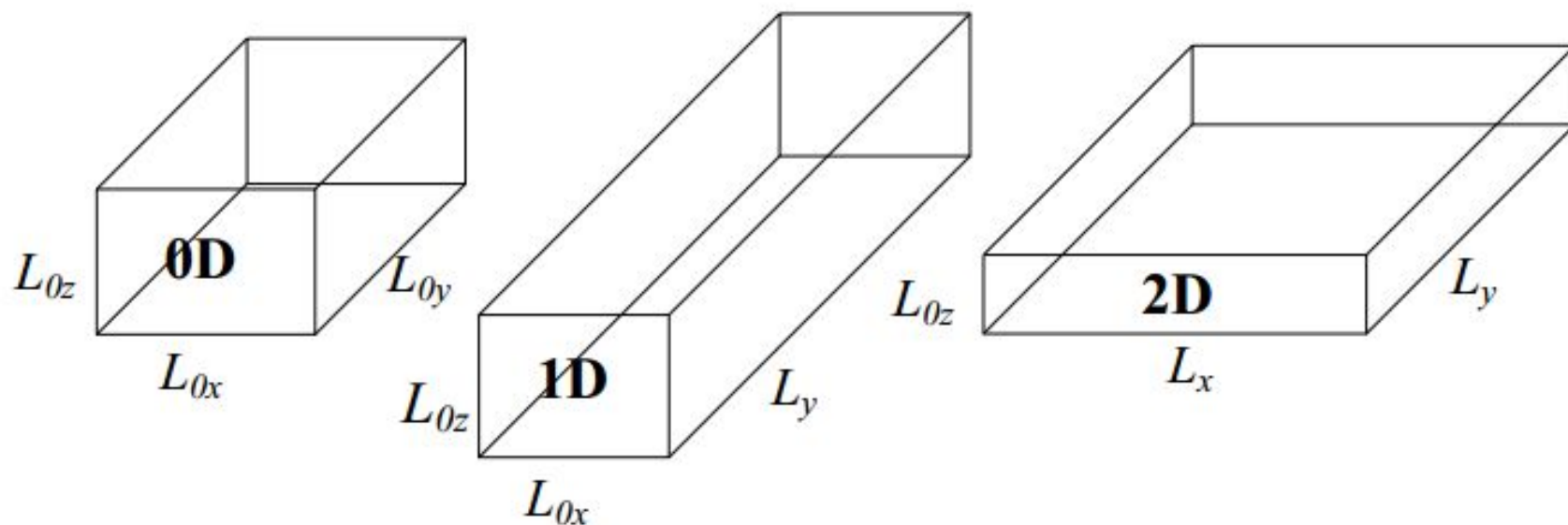


Объем

Яма Проволока Точка

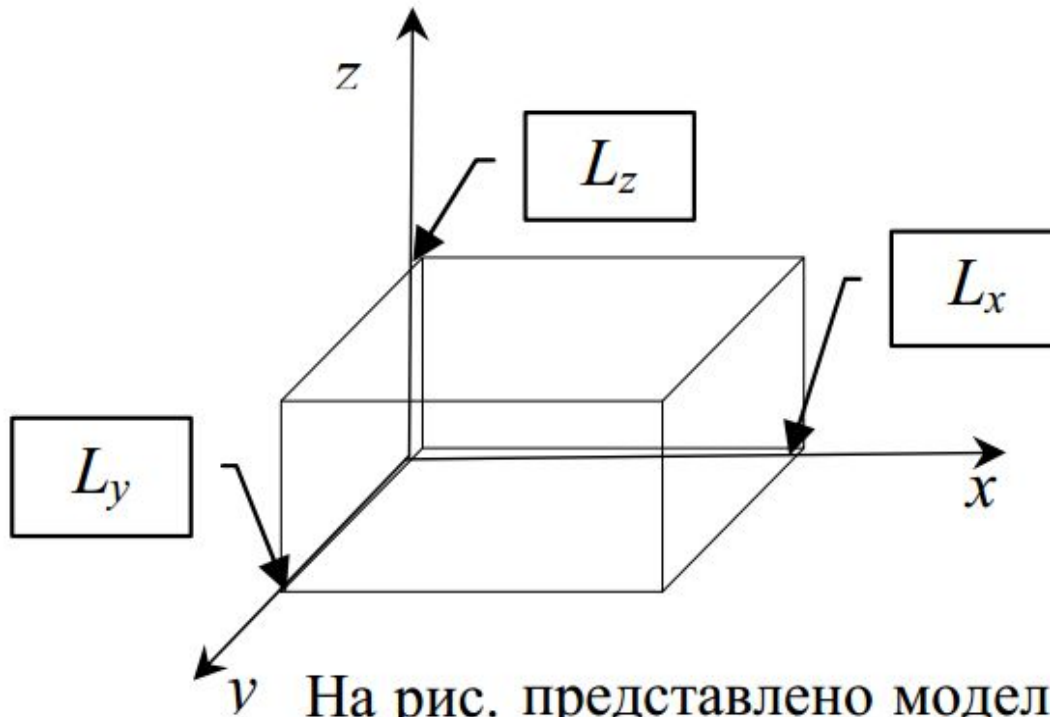
Последовательность круглых наноструктур.

Структуры различной размерности



Графическое отображение структур различной размерности:
{(0D), (1D), (2D)} (индекс «0» при L относится к направлениям
с ограниченным движением)

0D, квантовые точки



На рис. представлено модельное отображение квантовой точки с позиции общих представлений о трехмерном потенциальном ящике.

Беря за основу одномерную модель потенциального ящика для функции $E_{(0D)}$ применительно к квантовой точке в общем случае имеем

$$E_{(0D)}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8 \cdot m_e} \cdot \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (1)$$

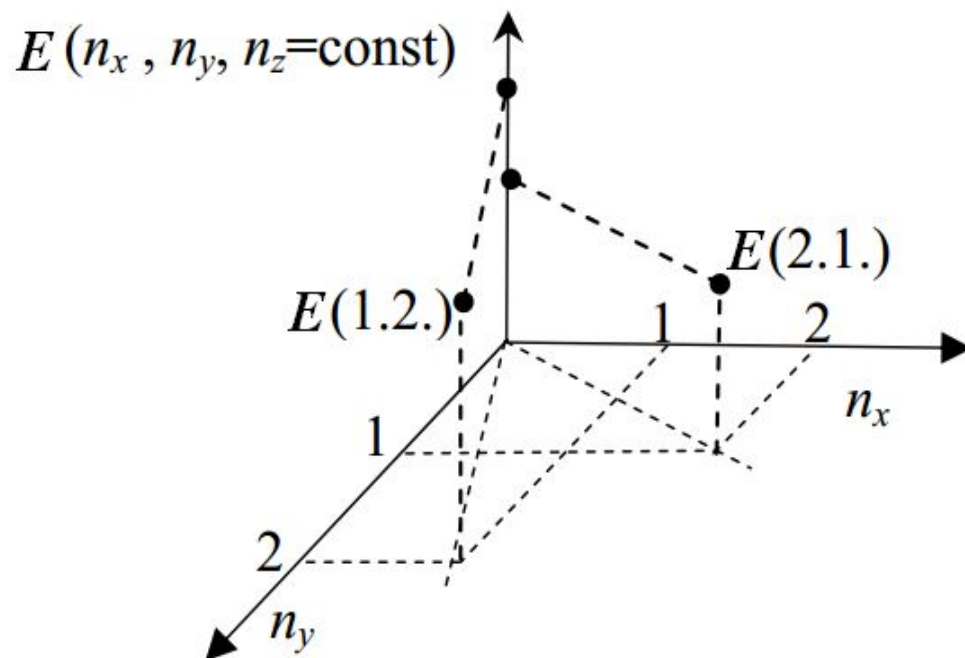
где L_x, L_y, L_z – пространственная протяженность квантовой точки соответственно по координатным направлениям $\{x, y, z\}$; n_x, n_y, n_z – квантовые числа из набора целочисленных величин $\{1, 2, \dots, \infty\}$, характеризующие локальное состояние микрочастицы соответственно по координатным направлениям $\{x, y, z\}$.

Для квантовой точки кубического типа (т.е. при выполнении условия $L_x = L_y = L_z = L$) выражение (1) трансформируется к более симметричному виду:

$$E_{(0D)}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) следует, что энергия электронов, находящихся в пределах квантовой точки, может принимать только ряд дискретных значений, разделенных друг от друга конечными интервалами энергии.

Этот феномен дискретизации значений энергии электронов, находящихся в квантовой точке наглядно представлен на рис. с помощью двумерного отображения энергетического состояния электронов.



Схематическое отображение фактора дискретизации энергии электронов в квантовой точке ($\{ E(1,2): n_x = 1; n_y = 2 \}; \{ E(2,1): n_x = 2; n_y = 1 \}$)

Выражение (2) свидетельствует о возможности появления в квантовых точках кубического типа вырожденных энергетических состояний, обусловленных вариациями значений совокупности квантовых чисел $\{n_x, n_y, n_z\}$ при одновременном выполнении условия

$$\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \text{const.}$$

Квантовые точки в полупроводниках.

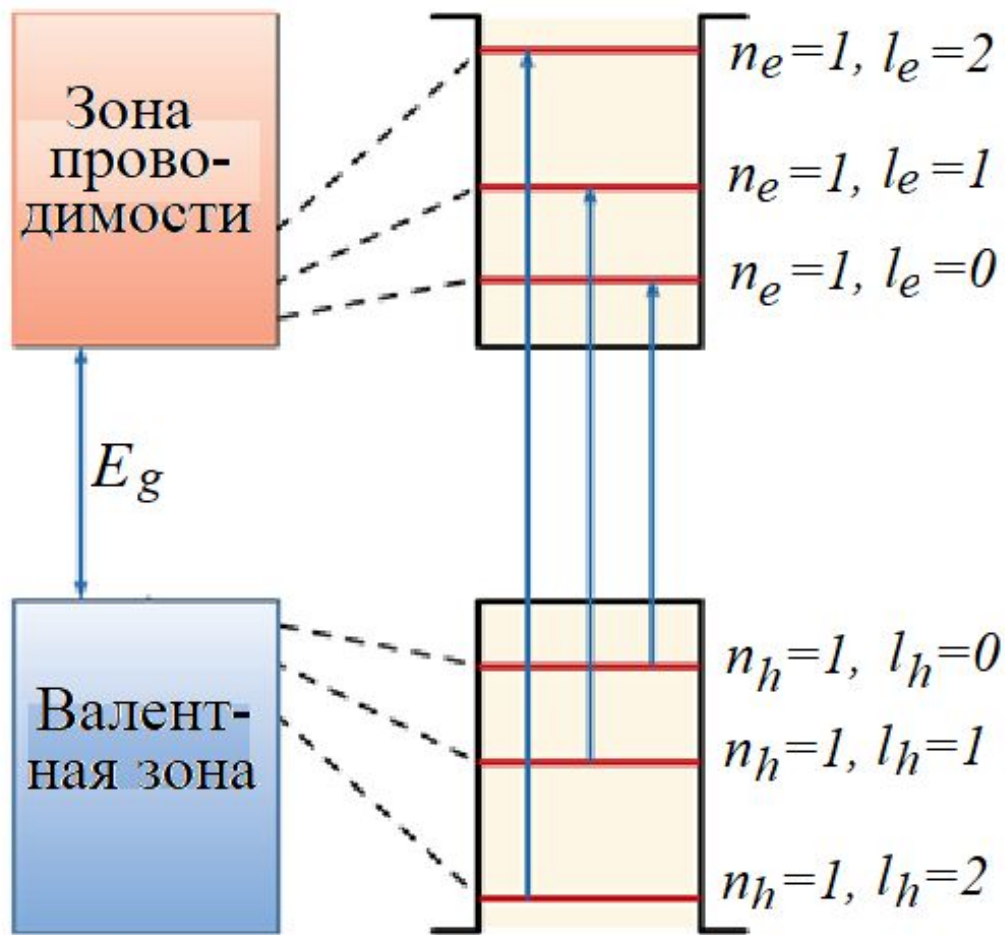
В полупроводниковых материалах между валентной зоной и зоной проводимости, как известно, существует энергетический зазор – *запрещенная зона*. Ширина этой зоны – характеристическая величина для каждого полупроводника. Разрешенные состояния в зоне проводимости и валентной зоне практически непрерывны. Однако в малых частицах полупроводника, размеры которых лежат в диапазоне от 2 до 10 нм, движение электронов перестает быть свободным – проявляется пространственное ограничение для движения электронов и дырок во всех трех измерениях, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны материала. Такие частицы и называют *квантовыми точками* (КТ).

В первом приближении, поведение электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне полупроводниковой частицы можно представлять как поведение частиц в потенциальной яме окруженной бесконечным прямоугольным потенциальным барьером, как это описано выше.

Для сферического нанокристалла, например, энергии электронных и дырочных квантовых уровней, характеризующихся радиальным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l , могут быть записаны в виде:

$$E_{n_e l_e} = \frac{\hbar^2 \varphi_{n_e l_e}^2}{2m_e R^2} \quad E_{n_h l_h} = \frac{\hbar^2 \varphi_{n_h l_h}^2}{2m_h R^2}$$

где m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки, R – радиус кристалла, $\varphi_{n,l}$ – n -ый корень сферической функции Бесселя степени l ($\varphi_{1,0} = \pi$, $\varphi_{1,1} = 4,49$, $\varphi_{1,2} = 5,76$, $\varphi_{2,0} = 2\pi$)



Появление энергетических уровней и увеличение ширины запрещенной зоны при переходе от объемного полупроводника к квантовой точке

При уменьшении радиуса кристалла увеличивается энергия электрона и дырки, и соответственно, растет наименьшая энергия оптического перехода из валентной зоны в зону проводимости, эффективно увеличивая саму запрещенную зону.

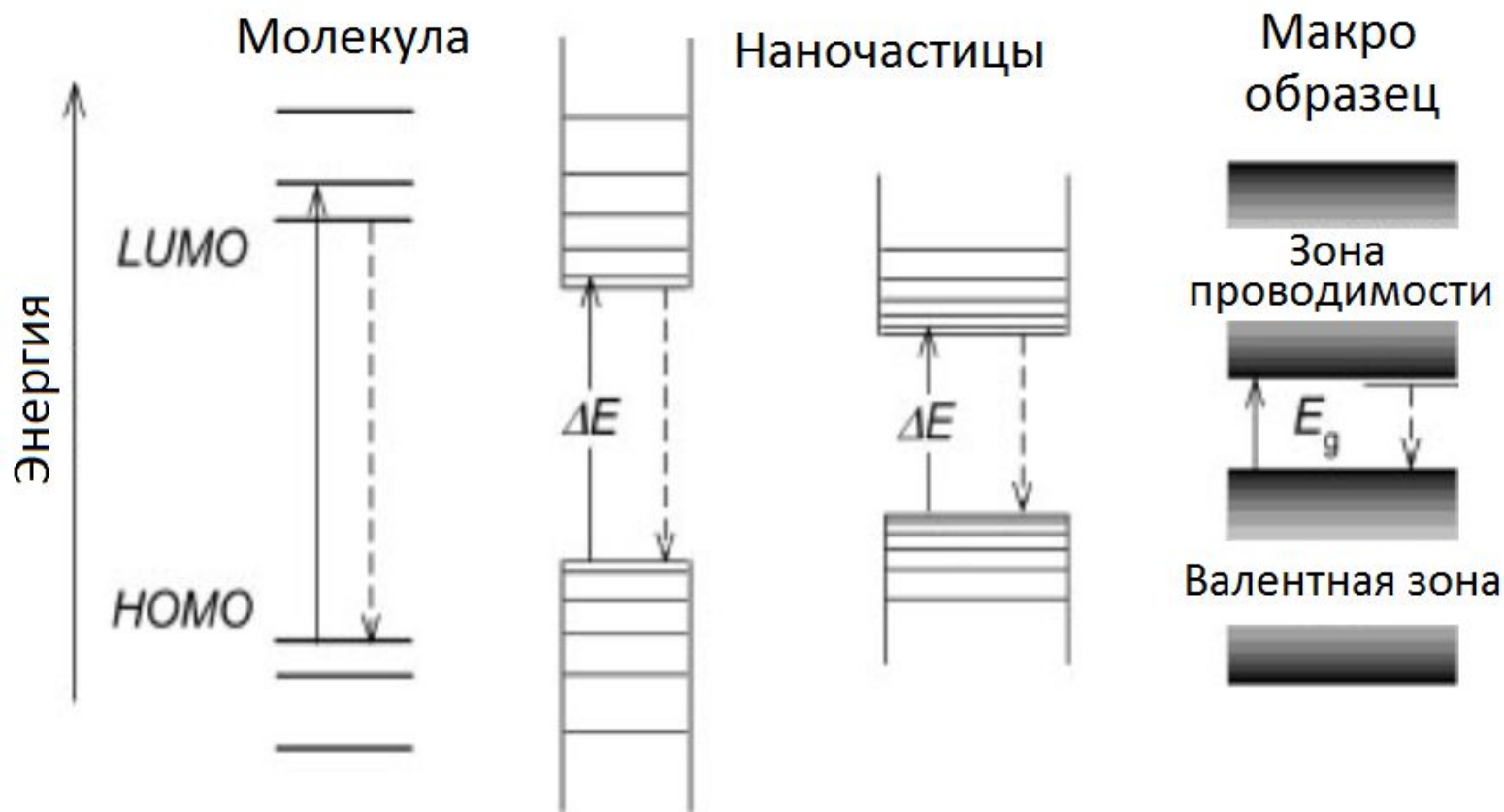
Для основного перехода $(n_e=1, l_e=0) \rightarrow (n_h=1, l_h=0)$

$$E^{KT} = E_{1,0}^e - E_{1,0}^h = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}$$

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^h}{m_e^* m_h^*} \text{ - приведённая масса электрона и дырки.}$$

Здесь учтено, что правила отбора для КТ разрешают переходы между состояниями с одинаковыми квантовыми числами.

Небольшой полупроводниковый кластер, состоящий только из нескольких атомов обладает лишь несколькими уровнями энергии (молекулярными орбиталями), доступными для возбужденных электронов, и таким образом, он подобен молекулам в своих оптических свойствах (рис. далее). Применение номенклатуры на молекулярной основе для описания энергетической структуры НОМО (верхней занятой молекулярной орбитали) и LUMO (самой низкой незанятой молекулярной орбитали) вместо твердотельной номенклатуры еще более показателен.



Colloids and Colloid Assemblies. Edited by Frank Caruso, 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim.

Люминесценция.

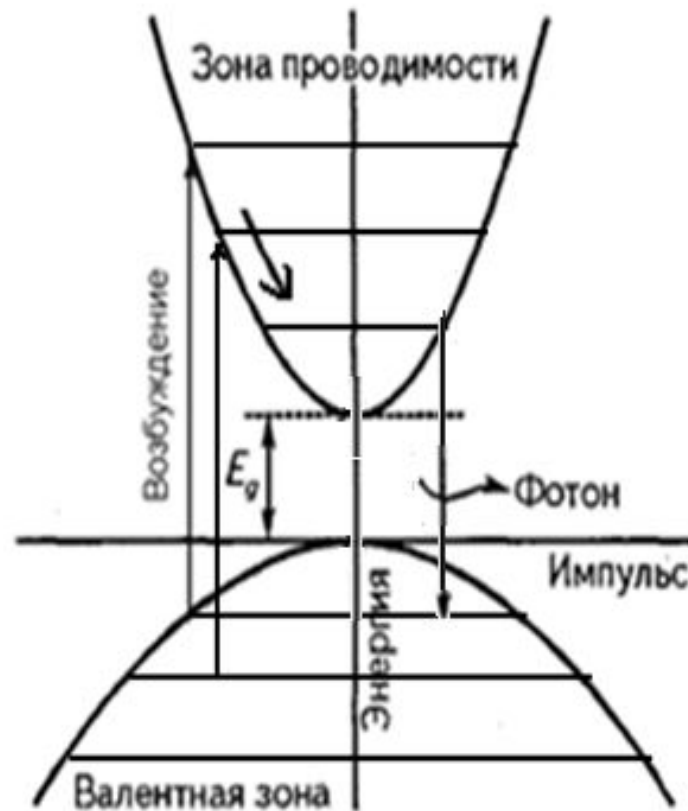
В полупроводниках в основном состоянии, как правило, электроны находятся в валентной зоне, в возбужденном состоянии электроны находятся в зоне проводимости. Таким образом, минимальная энергия, необходимая для возбуждения электрона из основного в возбужденное состояние, равна энергии запрещенной зоны E_g . Когда электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, в валентной зоне остаётся дырка.

Когда электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, в валентной зоне остаётся дырка. При переводе электронов в более высокие состояния в зону проводимости и последующем переходе в основное состояние (рекомбинации электрона и дырки) в полупроводниках можно наблюдать излучение кванта света – *люминесценция*.



Схема механизма
люминесценции

Дискретная структура энергетического спектра квантовых точек проявляется в первую очередь в спектрах поглощения :



Линии возбуждения (поглощения) - дискретны

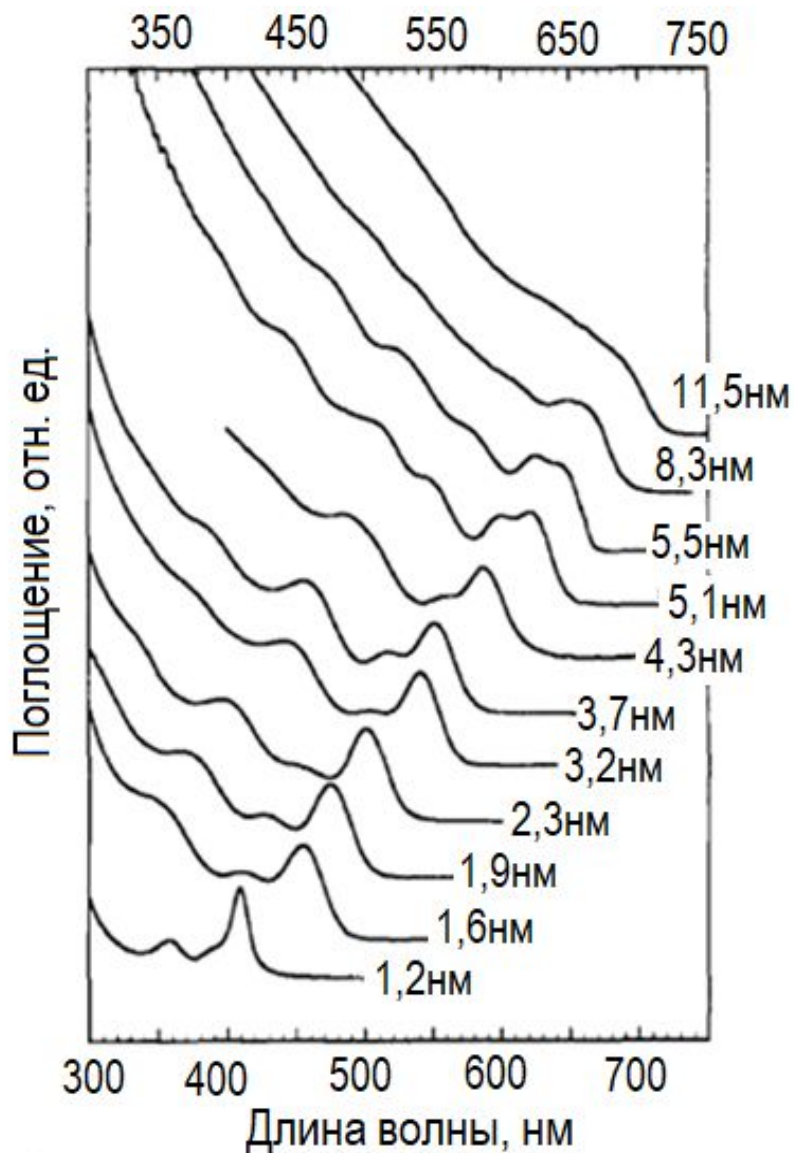
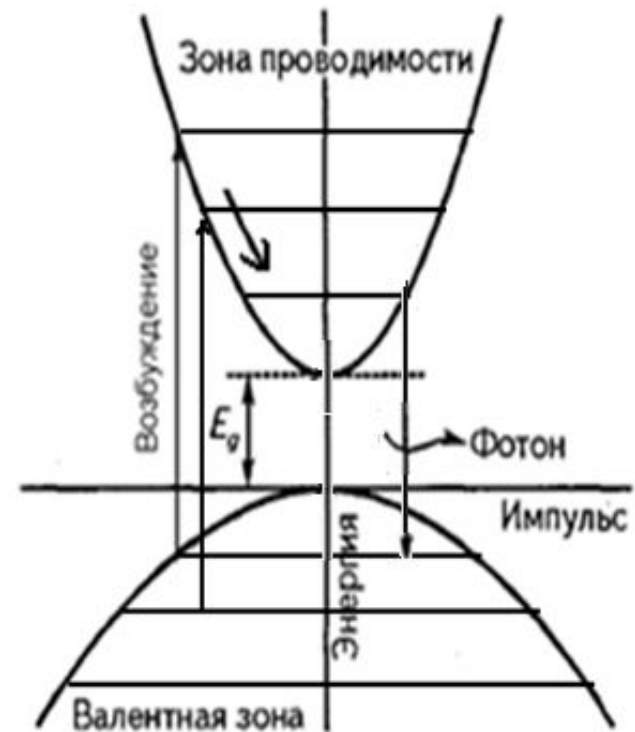


Рис. 3.3. Спектры оптического поглощения при комнатной температуре нанокристаллитов CdSe, диспергированных в гексане и имеющих диаметр от 1,2 до 11,5 нм [2]

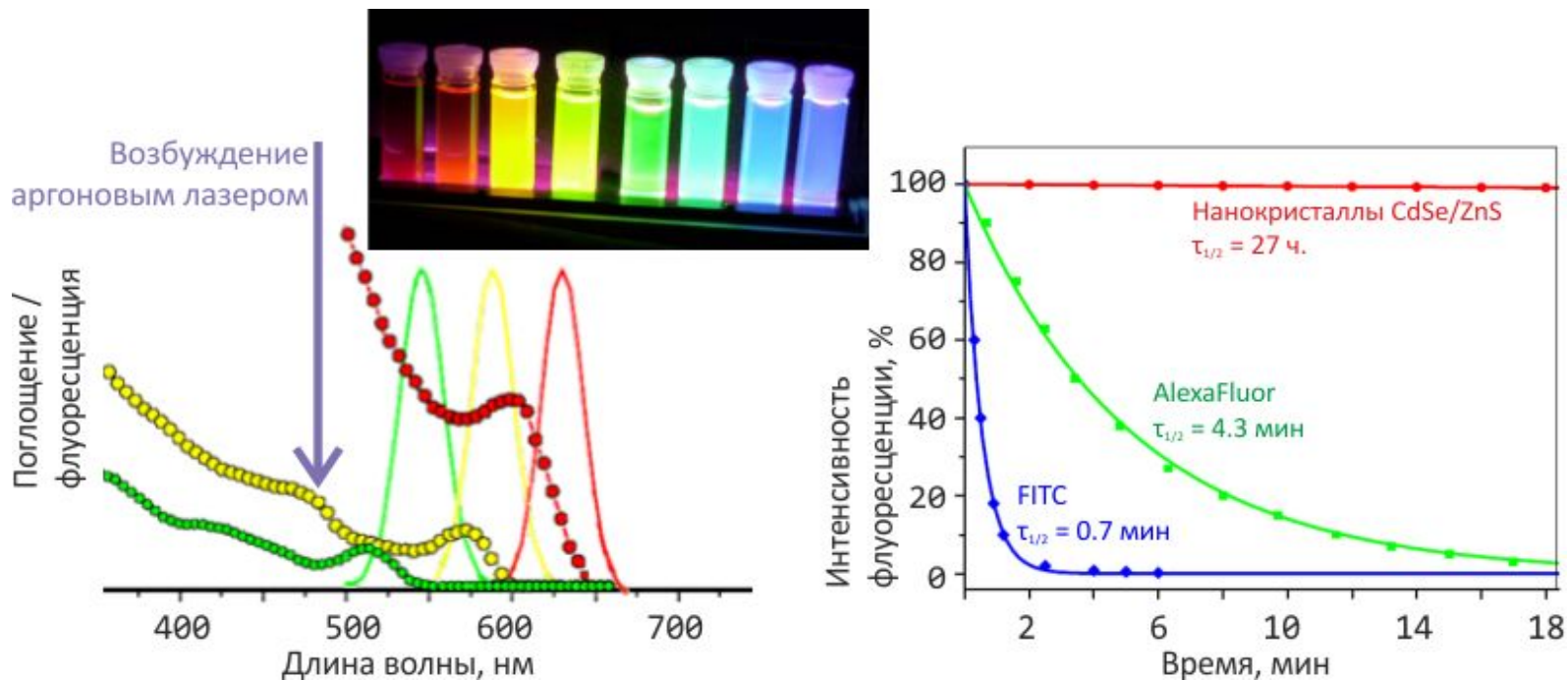
В оптических явлениях квантово-размерный эффект проявляется не только в спектрах поглощения, но и в спектрах люминесценции, приводя к изменению длины волны люминесценции, которая соответствует энергии рекомбинации электрон-дырочной пары.

Однако спектр люминесценции всегда сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн.

Независимо от способа возбуждения и длины волны возбуждающего света спектр люминесценции остается неизменным. Объясняется это тем, что излучательные переходы возможны лишь с низшего возбуждённого на высший основной уровень, причём, эффективная ширина запрещённой зоны у КТ больше, чем E_g .



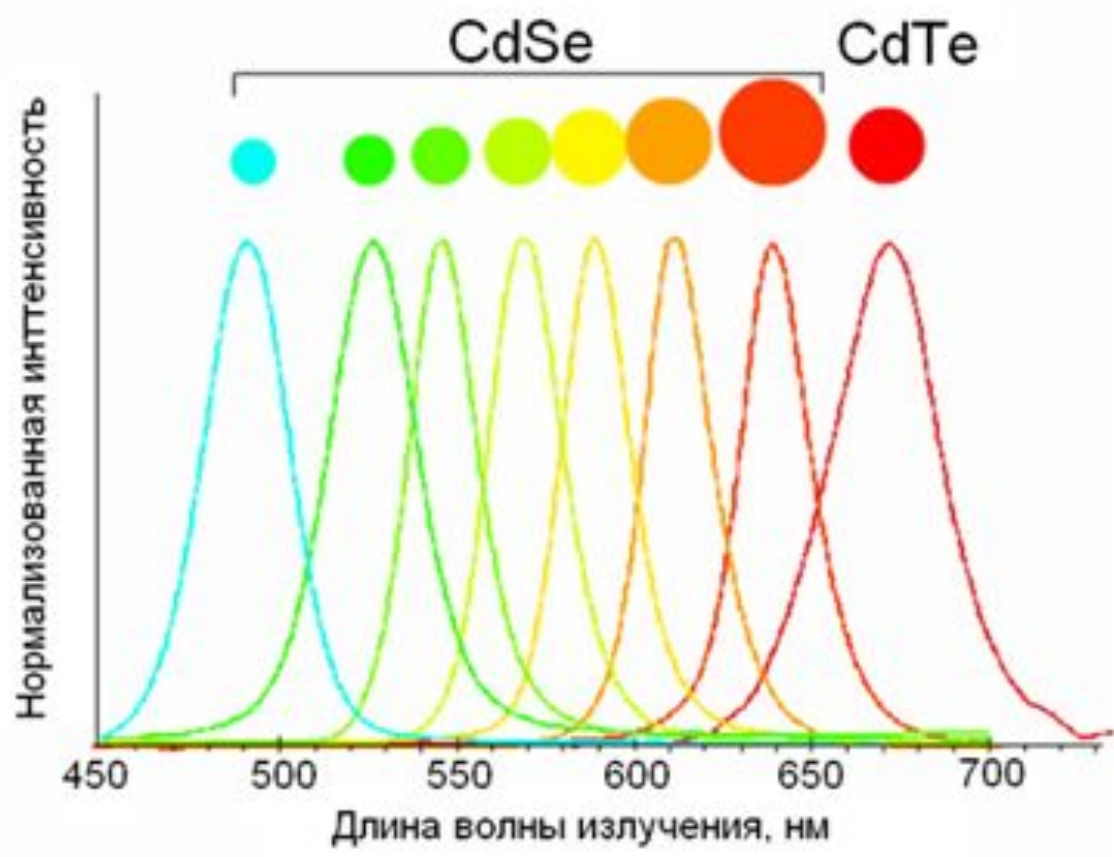
Линии возбуждения (поглощения) - дискретны



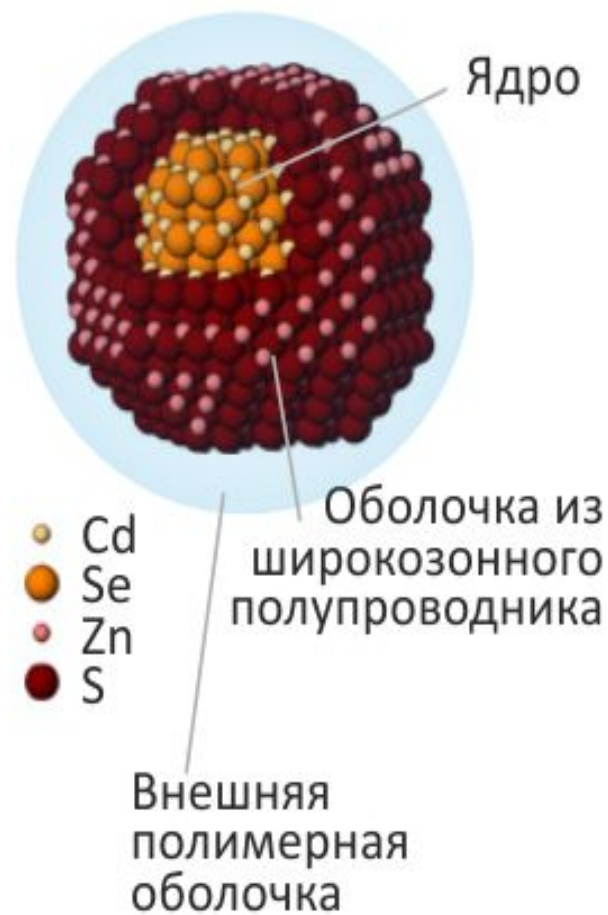
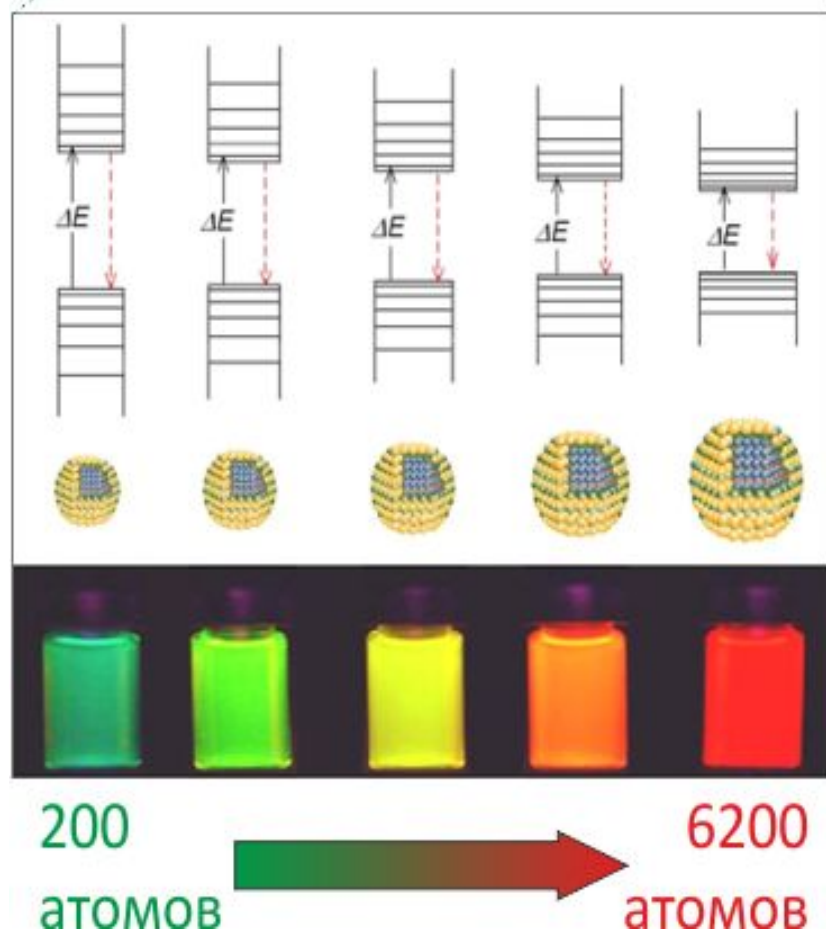
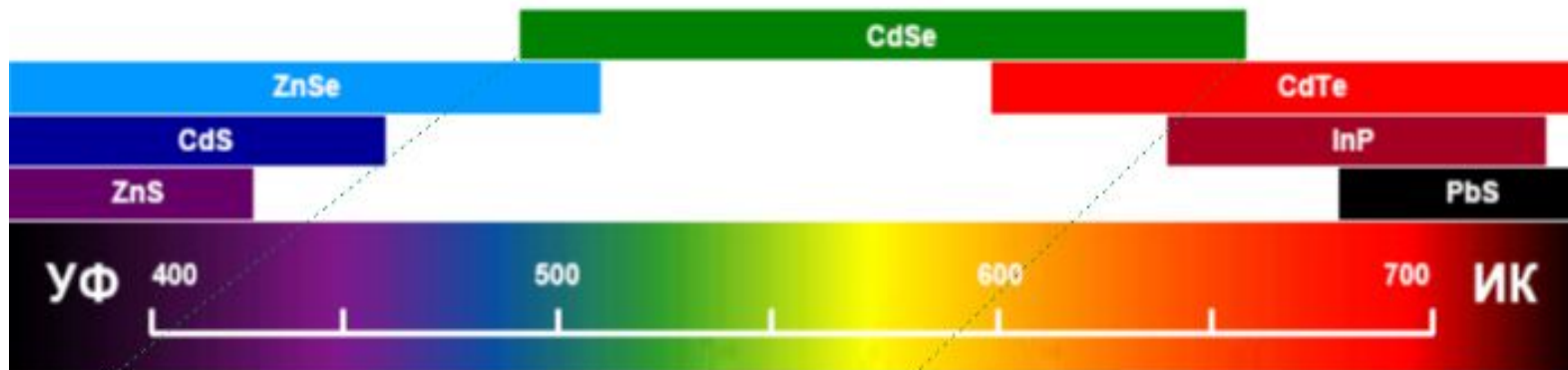
Спектральные свойства кадмий-селеновых (CdSe) квантовых точек. Слева: Нанокристаллы разных цветов можно возбудить одним источником (стрелкой показано возбуждение аргоновым лазером с длиной волны 488 нм). На врезке — флуоресценция CdSe/ZnS нанокристаллов разных размеров (и, соответственно, цветов), возбуждаемых одним источником света (УФ-лампа). Справа: Квантовые точки чрезвычайно фотостабильны по сравнению с другими распространенными красителями, быстро разрушающимися под лучом ртутной лампы во флуоресцентном микроскопе

Нанокристаллы имеют уникальные оптические характеристики:

- узкий симметричный пик флуоресценции (в отличие от органических красителей, положение которого регулируется выбором размера нанокристалла и его составом;
- широкую полосу возбуждения, что позволяет возбуждать нанокристаллы разных цветов одним источником излучения. Это достоинство принципиально при создании систем многоцветного кодирования;
- высокую яркость флуоресценции, определяемую высоким квантовым выходом (для нанокристаллов CdSe/ZnS — до 70%);
- уникально высокую фотостабильность, что позволяет использовать источники возбуждения высокой мощности.



Положение узких симметричных пиков флуоресценции регулируется выбором размера нанокристалла и его составом, так что покрывается весь спектр видимого света



Экситоны.

Если энергия кванта света, падающего на кристалл, становится соизмеримой или превышает ширину его запрещенной зоны, начинается межзонное поглощение света, что обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. За счет кулоновского притяжения между электроном и дыркой могут возникать их связанные состояния, получившие название *экситонов*, и существующие в кристалле как единое целое.

В кристалле энергия притяжения между электроном и дыркой, которую называют энергией связи экситона, задается соотношением, подобным энергии электрона в атоме водорода:

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

где ϵ – диэлектрическая постоянная кристалла, μ – приведенная масса электрона и дырки. Квантовое состояние с $n = 1$ соответствует основному состоянию экситона.

По аналогии с первым боровским радиусом атома водорода

$$a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,53\text{\AA}$$

ВВОДИТСЯ
боровский
радиус экситона:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{\mu e^2}$$

Экситоны в квантовых точках.

Эффект изменения размера запрещенной зоны квантовой точки зависит от режима квантового ограничения (конфайнмента), в котором находится квантовая точка, что определяется отношением размера квантовой точки к экситонному боровскому радиусу a_B , который может быть рассчитан для конкретного материала (это порядка 1-10 нм в зависимости от материала). Если радиус квантовой точки находится в том же порядке, что и радиус экситона Бора или больше его, говорят, что он находится в «слабом режиме конфайнмента», и на него влияют незначительные квантовые эффекты.

Однако, большой интерес вызывают квантовые точки в режиме «сильного удержания», которые меньше радиуса экситона Бора. В этом режиме эффекты квантового ограничения преобладают, уровни энергии не образуют непрерывного спектра, а оптические и электронные свойства можно легко контролировать.

В этом случае, полную энергию флуоресцирующего фотона можно моделировать как сумму запрещенной зоны квантовой точки, энергии квантового удержания и связанной энергии экситона:

$$E_g^{KT} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 2\hbar^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon R}$$

Результатом всего этого является то, что при размерах 1-10 нм в квантовых точках можно радикально перестраивать спектры поглощения и излучения, как это можно увидеть на предыдущих рисунках.

Если радиус квантовой точки a гораздо меньше a_B , то такой экситон называется *квантовой точкой малого радиуса*.

Чтобы квантовую точку можно было считать сформировавшейся, ее размеры должны отвечать размерам достаточно большого количества элементарных ячеек кристаллической решетки. Поэтому математически условие реализации квантовой точки малого радиуса можно записать так:

$$a_0 \ll a \ll a_B,$$

где a_0 – период решетки материала квантовой точки.

Для таких квантовых структур уже нельзя представлять экситон как механическую частицу, поскольку такая частица превышает размеры квантовой точки. Этот случай соответствует независимому квантованию движения электрона и дырки, которые образуют экситон. Тогда

$$E^{KT} = E_{1,0}^e - E_{1,0}^h = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}$$