

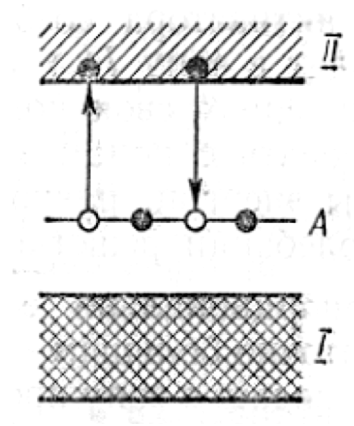
Прямые и не прямые переходы в полупроводниках

Лекция 8

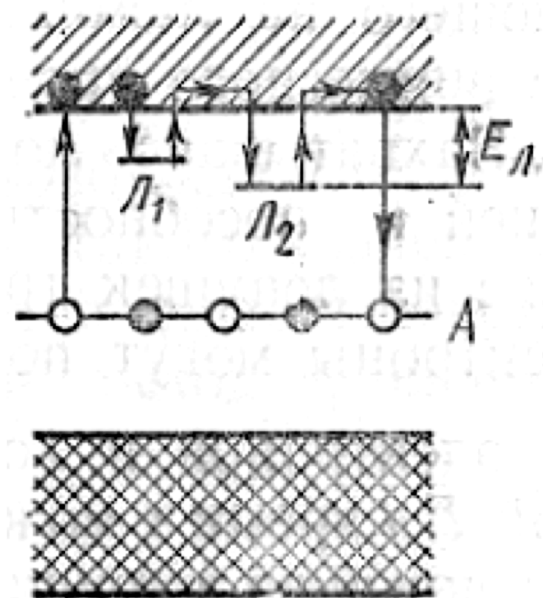
Чернышев А.П.

Зонная теория люминесценции

- Между целиком занятой зоной I и свободной зоной II располагаются примесные уровни активатора А.
- При поглощении атомом активатора фотона $\hbar\omega$ электрон с примесного уровня А переводится в зону проводимости II. Став электроном проводимости, он свободно блуждает по кристаллу до тех пор, пока не встретится с ионом активатора и не рекомбинирует с ним, перейдя вновь на примесный уровень А. Рекомбинация сопровождается излучением кванта флуоресцентного свечения. $\tau < 10^{-9}$.

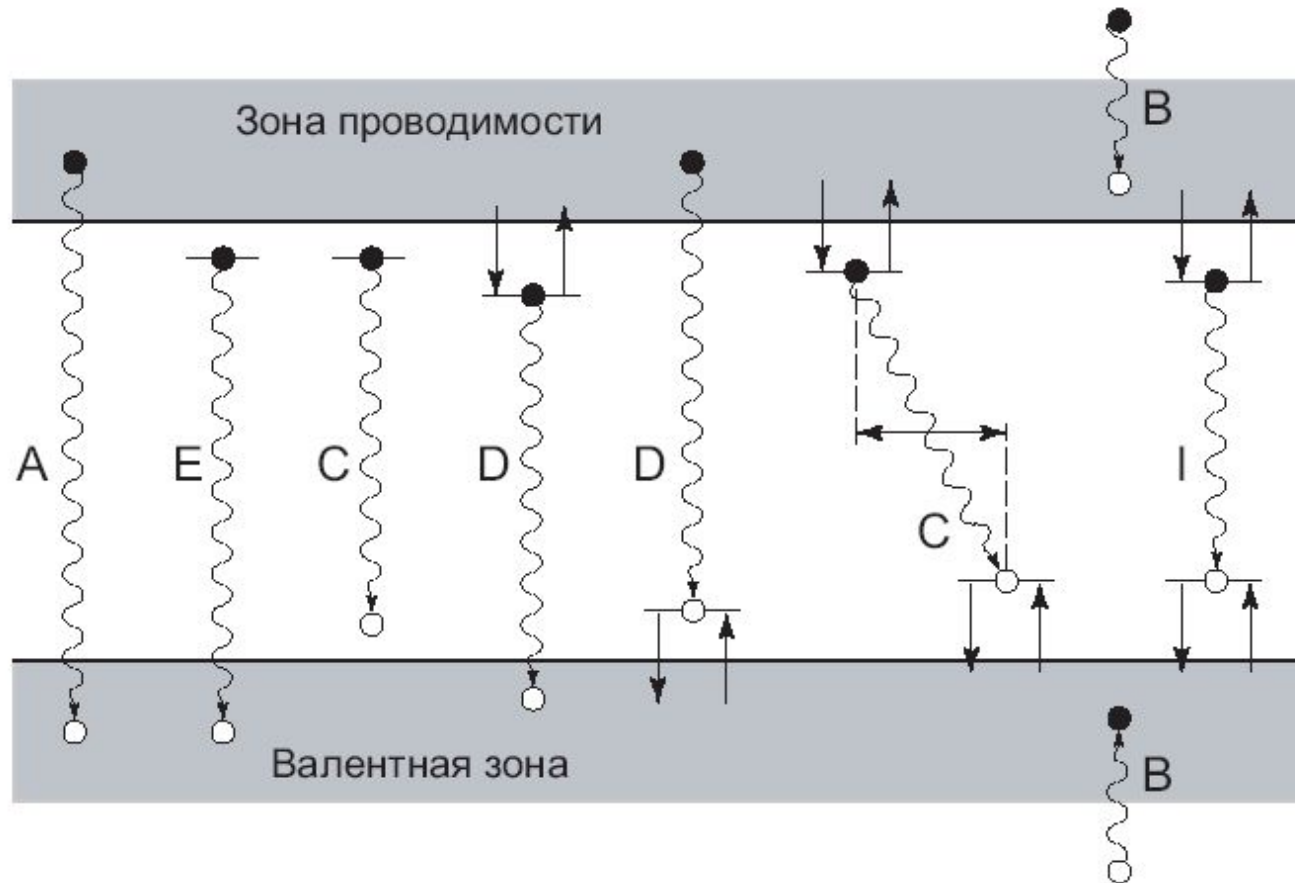


Для возникновения длительного свечения (фосфоресценции) люминофор должен содержать не только активатор А, но и ловушки Л для электронов, расположенные вблизи дна зоны проводимости (см. Рис.). Ловушки могут быть образованы атомами примесей, междоузельными атомами, вакансиями и другими дефектами кристаллической решетки. Под действием света атомы активатора переходят в возбужденное состояние: электроны с примесного уровня переходят в зону проводимости и становятся свободными. При захвате ловушками электроны теряют подвижность и не могут рекомбинировать с ионами активатора. Освобождение из ловушек требует затраты энергии E_L . Эту энергию электроны могут получить от колебаний решетки. Время пребывания в ловушках может быть достаточно большим и равно $\tau = \tau_0 \exp(E_L/k_B T)$.



В зависимости от начального и конечного состояния различают семь типов переходов

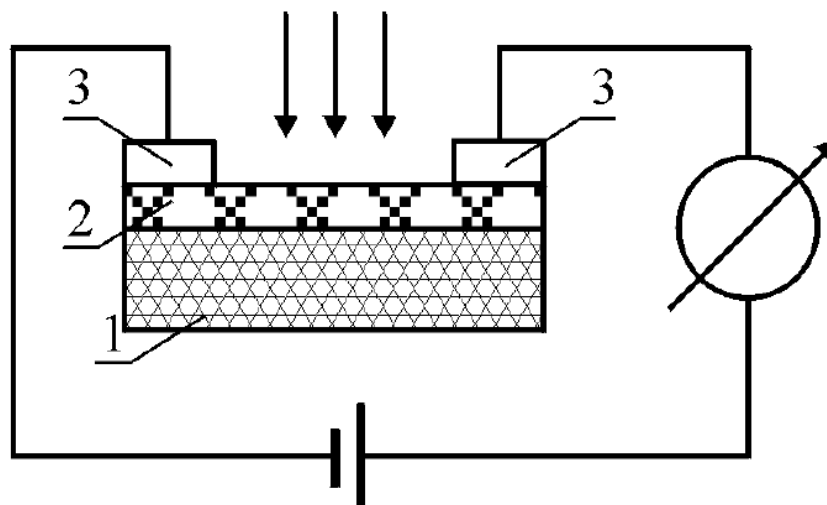
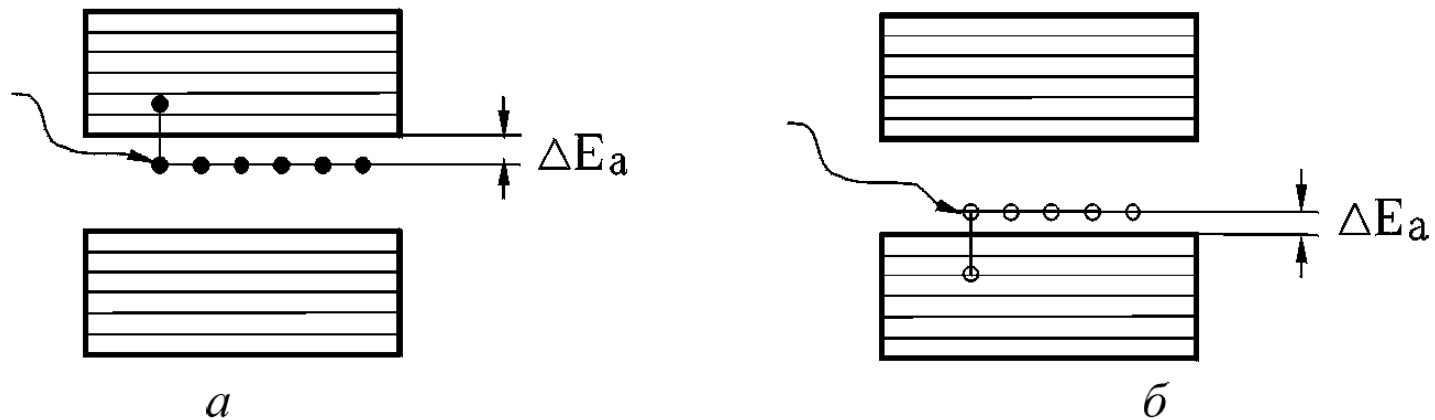
- А – межзонные переходы, т. е. переходы электронов между состояниями, расположенными в зоне проводимости и запрещенной зоне;
- В – внутризонные переходы, т. е. переходы электронов между состояниями, расположенными только в зоне проводимости или только в запрещенной зоне;
- С – переходы между примесными состояниями, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне;
- D – переходы между примесными состояниями и состояниями для электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне;
- Е – переходы с участием экситонов, т. е. переходы электронов между экситонным состоянием и состояниями, расположенными в валентной зоне, или для связанных экситонов с состояниями, расположенными в запрещенной зоне;
- I – внутрицентровые излучательные переходы, т. е. электронные переходы между двумя энергетическими уровнями, принадлежащими одному центру (рисунок).



Для оптоэлектронных устройств наиболее важными являются оптические переходы типа А, типа Е и типа D. Межзонные переходы типа А обуславливают наиболее сильное поглощение или испускание света, с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны: $\hbar\omega > E_g$. Эти оптические переходы также называют **фундаментальными**.

- Переходы типа **A** – собственная излучательная рекомбинация зона-зона соответствует случаю, когда свободные электрон и дырка непосредственно рекомбинируют друг с другом. Она доминирует в том случае, когда концентрации свободных электронов и дырок велики, что имеет место в узкозонных материалах. В зависимости от энергетического расстояния между зонами излучательная рекомбинация наблюдается от инфракрасной до рентгеновской области спектра, включая видимую и ультрафиолетовую области.

Примесное поглощение и излучение



Освобожденный из ловушки электрон попадает в зону проводимости и блуждает по кристаллу до тех пор, пока снова не будет захвачен ловушкой или не рекомбинирует с ионом активатора. В последнем случае избыточная энергия выделяется в виде кванта люминесцентного излучения. Таким образом, ловушки играют роль центров, в которых запасается энергия поглощенных фотонов, через некоторое время высвечиваемая в форме люминесцентного излучения. Длительность этого высвечивания определяется продолжительностью пребывания электронов в ловушках.

Тушение люминесценции

- Не во всех случаях переходы электронов из возбужденного состояния в нормальное сопровождаются излучением. Значительно чаще при таких переходах создаются только фононы. Часто содержание ничтожных количеств примесей (менее 10^{-4}) приводит к полному тушению люминесценции.

Законы Стокса и С.И. Вавилова

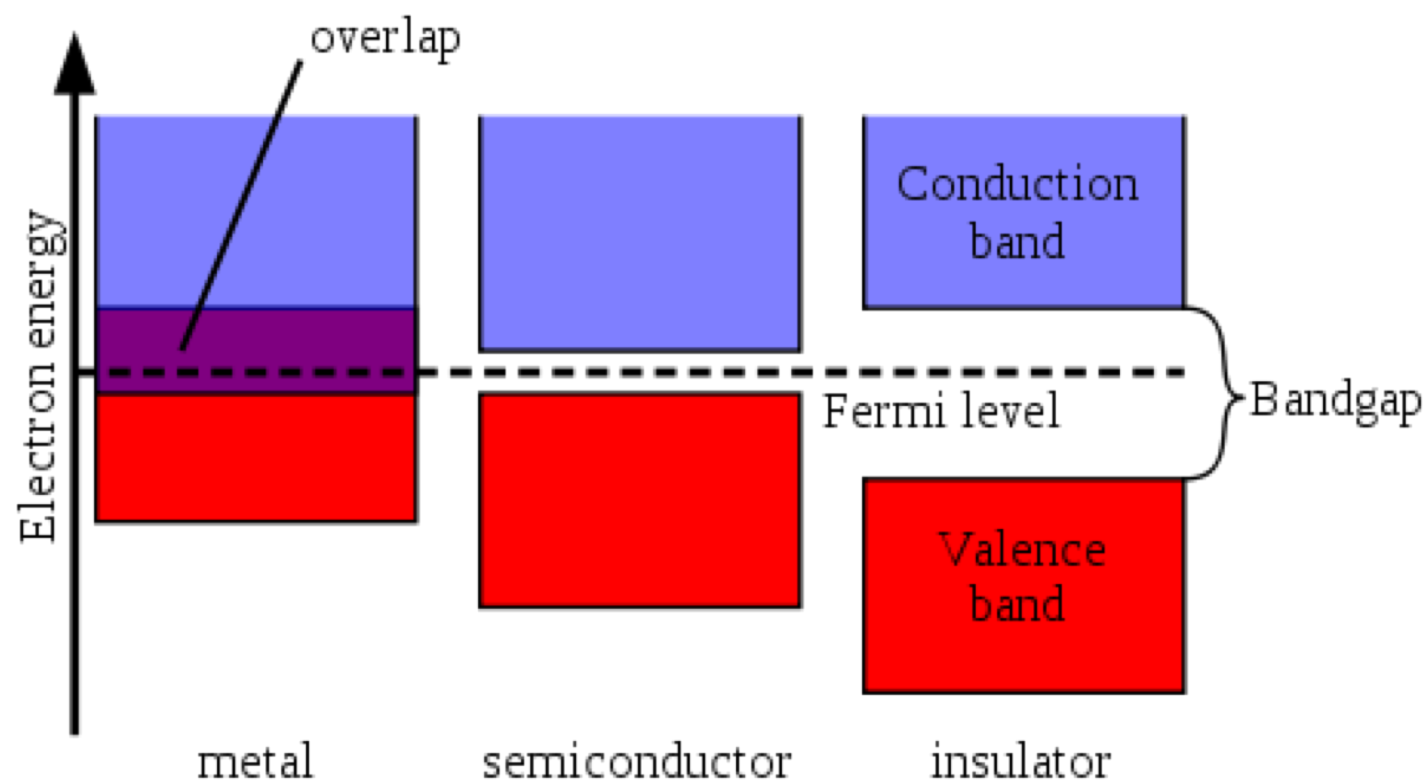
- Закон Стокса При облучении энергия квантов ε_0 частично расходуется на возбуждение атомов активатора (ε), а частично переходит в другие виды энергии. При переходе атома из возбужденного состояния в нормальное будет излучаться квант с энергией ε . Поскольку $\lambda = ch/\varepsilon$, а $\lambda_0 = ch/\varepsilon_0$, то длина волны люминесцентного излучения λ должна быть больше длины волны вызывающего люминесценцию излучения λ_0 . Что и составляет **закон Стокса**.
- При столкновении падающего кванта с возбужденным атомом энергия ε_0 может сложиться с энергией возбуждения ε . В этом случае возникает люминесцентное излучение с меньшей длиной волны $\lambda_{as} = ch/(\varepsilon_0 + \varepsilon)$. Такая люминесценция называется **антистоксовой**.

Закон С.И. Вавилова (объяснение)

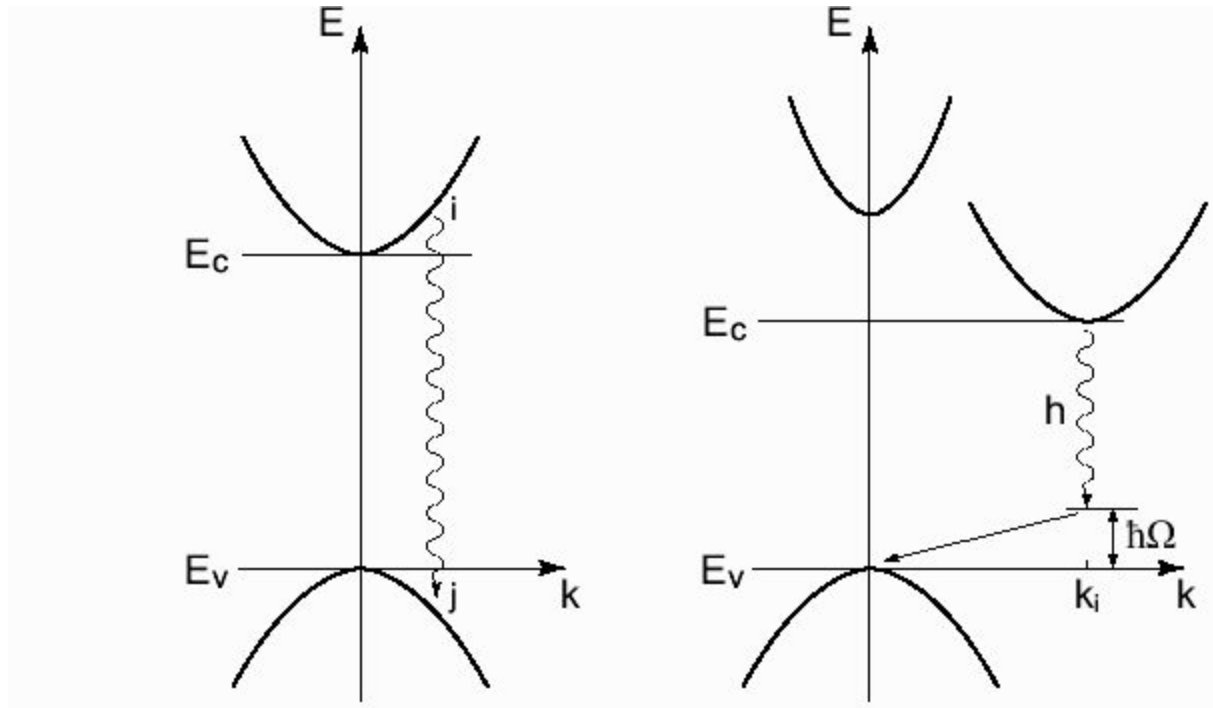
Пусть каждый фотон падающего света $\varepsilon_0 = h\nu_0$ вызывает излучение фотона люминесценции $\varepsilon = h\nu$. Тогда энергетический выход люминесценции равен

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

Из этой формулы видно, что η должен расти с увеличением длины волны вызывающего люминесценцию света λ_0 . Что соответствует закону Вавилова. С увеличением длины волны уменьшается энергия кванта. Когда энергии становится недостаточно для возбуждения активатора, η скачкообразно падает до нуля.



Прямые и не прямые межзонные переходы в полупроводниках

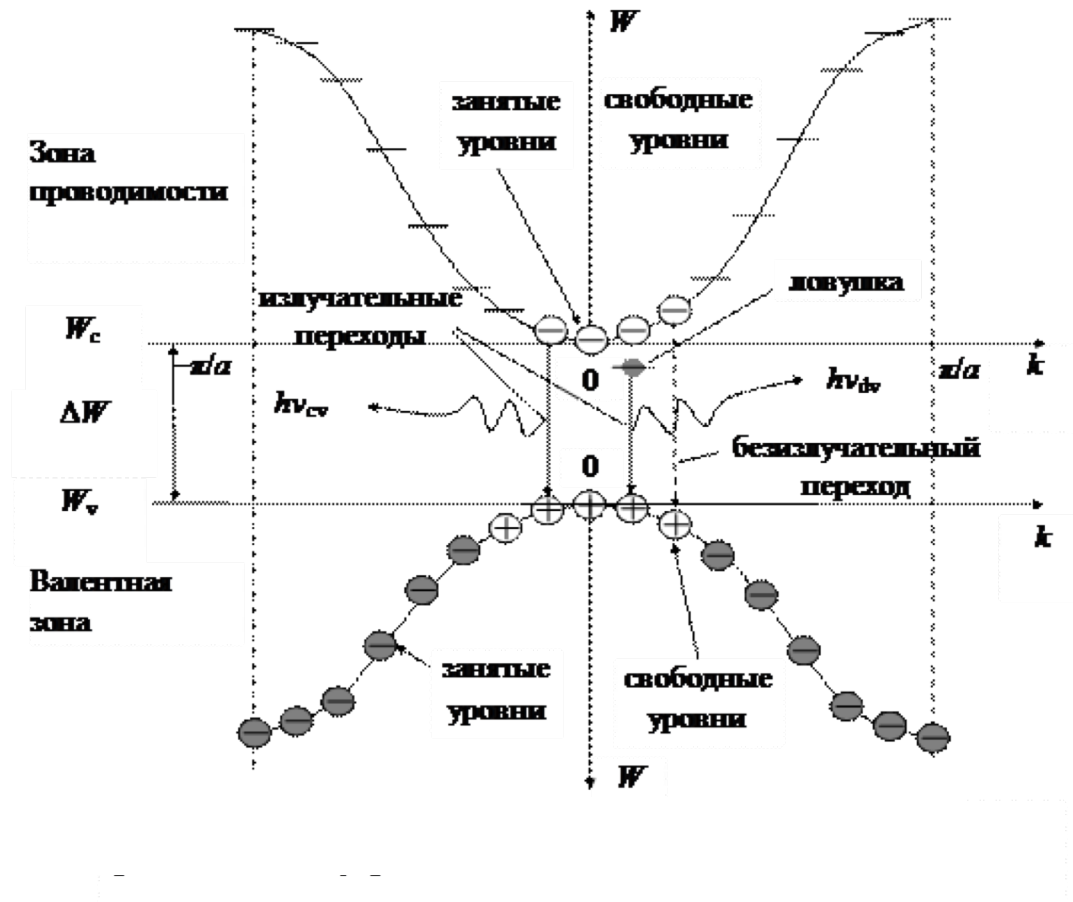


Прямозонные и не прямозонные полупроводники

- **GaP, Кремний и германий** являются непрямоzonными полупроводниками. Для них характерными являются не прямые переходы и безызлучательная рекомбинация на примесных центрах. Типичными полупроводниками с прямоzonной энергетической структурой являются **GaAs, GaN, InGaAsP**.
- GaN — прямоzonный полупроводник с широкой запрещённой зоной — 3,4 эВ (при 300 К). Используется в качестве полупроводникового материала для изготовления оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона.
- GaAs — прямоzonный полупроводник, что также является его преимуществом. GaAs может быть использован в приборах оптоэлектроники: светодиодах, полупроводниковых лазерах.

- Кривая зависимости энергии электрона от волнового вектора $W(k)$ показана на рисунке. Аналогично может быть построена кривая зависимости энергии электрона от волнового вектора в валентной зоне. Как и в предыдущем случае, интерес представляют самые нижние уровни первой зоны Бриллюэна, т.е. уровни вблизи верха валентной зоны. Именно здесь находятся свободные уровни, которые интерпретируются как дырки.

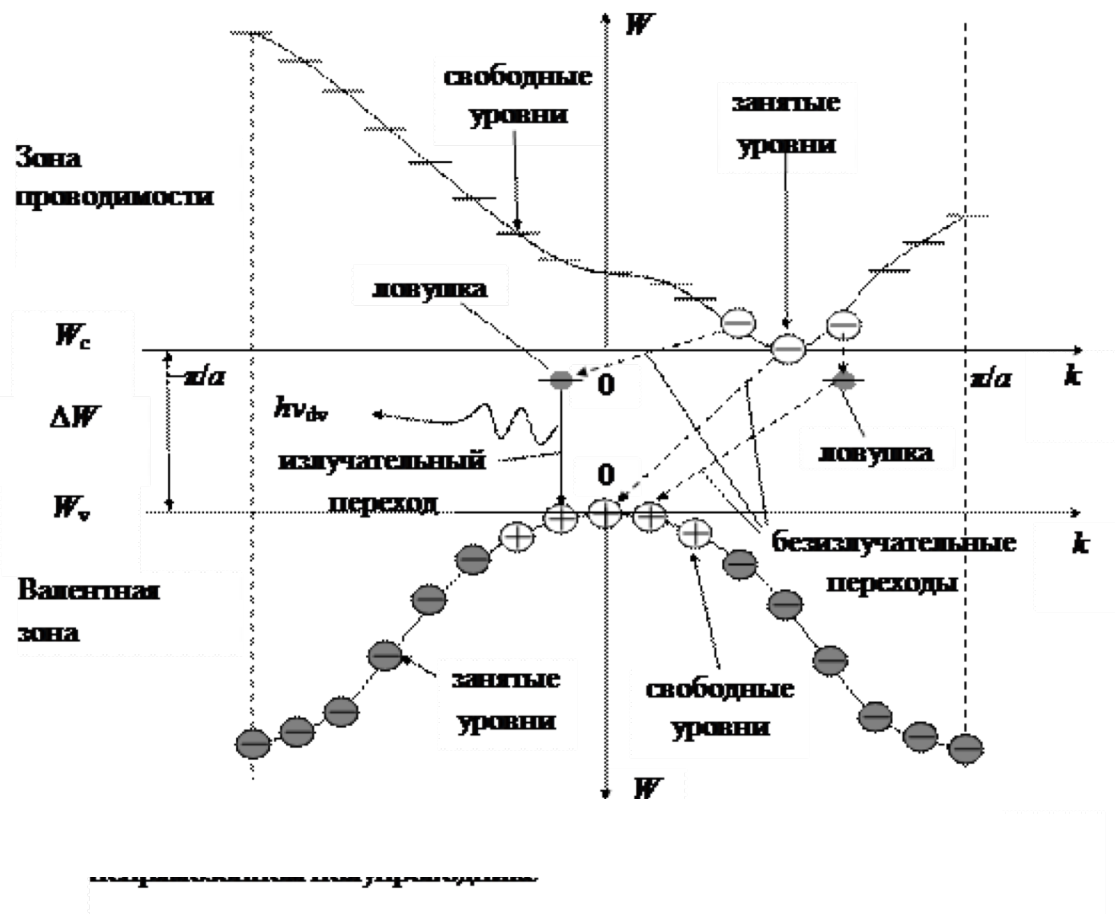
Прямозонный полупроводник



Реальный кристалл

- В реальном трехмерном кристалле электрон может двигаться в произвольном направлении, при этом картина зон Бриллюэна получается более сложной. Картина усложняется и за счет того, что в разных кристаллах зоны проводимости и валентная образуются расщеплением различных уровней оболочек атомов. Сложная зависимость энергии от импульса приводит к тому, что положение экстремума (минимума или максимума) функции $W(\mathbf{k})$ может быть сдвинуто относительно нулевого значения $\mathbf{k}$. Кроме того, оказывается возможным наличие нескольких экстремумов в зоне Бриллюэна, причем минимум, смещенный относительно $k = 0$, может быть более глубоким, т.е. соответствует меньшему значению энергии по сравнению с минимумом, находящимся в точке $k = 0$ (рис.).

Непрямозонный полупроводник

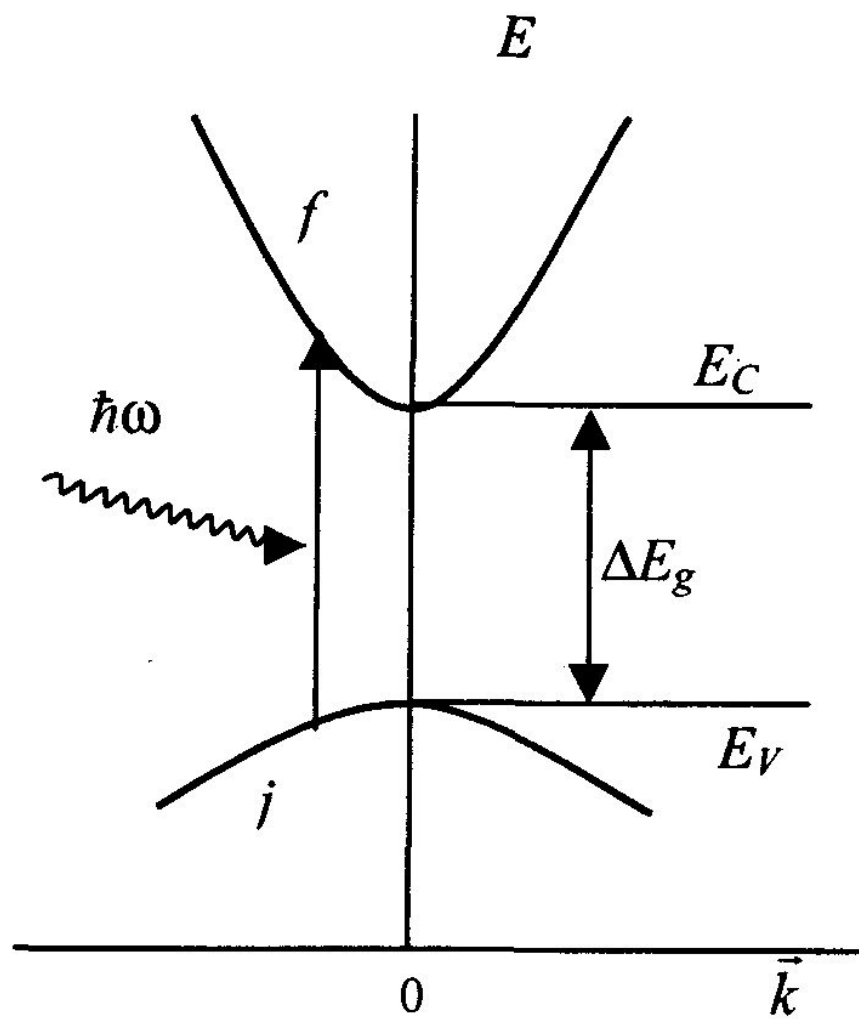


Изменение импульса при прямозонных переходах

- Различают прямые и непрямые переходы электронов из зоны в зону. Прямые переходы (прямая межзонная рекомбинация) совершаются практически без изменения импульса электрона и могут сопровождаться выделением фотона. Прямые переходы возможны в прямозонных полупроводниках, когда экстремумы расположены один над другим (в точке $k = 0$). Строго говоря, прямой переход сопровождается отдачей импульса фотона $q = \hbar\nu/c$. Однако этот импульс настолько мал, что считают, что переход электрона из зоны в зону происходит без изменения импульса.

Изменение импульса при непрямозонных переходах

- В непрямозонных полупроводниках происходит переход с изменением импульса электрона в результате взаимодействия электрона с решеткой. Непрямой переход всегда заканчивается выделением энергии в виде фононов (элементарных квантов тепловых колебаний кристаллической решетки). Импульс фонона определяется относительным положением минимумов первых зон Бриллюэна в зоне проводимости и в валентной зоне. Рекомбинация без излучения фотона называется безызлучательной рекомбинацией. В непрямозонных полупроводниках возможны излучательные переходы с предварительным захватом электрона рекомбинационной ловушкой. Рекомбинационные ловушки являются своеобразным посредником, получающим от электрона и передающим решетке импульс фонона.



Оптические переходы в полупроводниках

- Рассмотрим квантовый переход из состояния i в состояние f при поглощении фотона $\hbar\omega$ и определим, при каких условиях он возможен. Под квантовым переходом понимается скачкообразный переход квантовой системы (атома, молекулы, твердого тела) из одного состояния в другое. При переходе с более низкого уровня энергии E_i на более высокий E_f система получает энергию $E_f - E_i$, при обратном переходе - отдает её. Квантовые переходы могут быть излучательными и безызлучательными. При излучательных квантовых переходах система испускает (переход $E_f \rightarrow E_i$) или поглощает (переход $E_i \rightarrow E_f$) квант электромагнитного излучения.

Прямые переходы

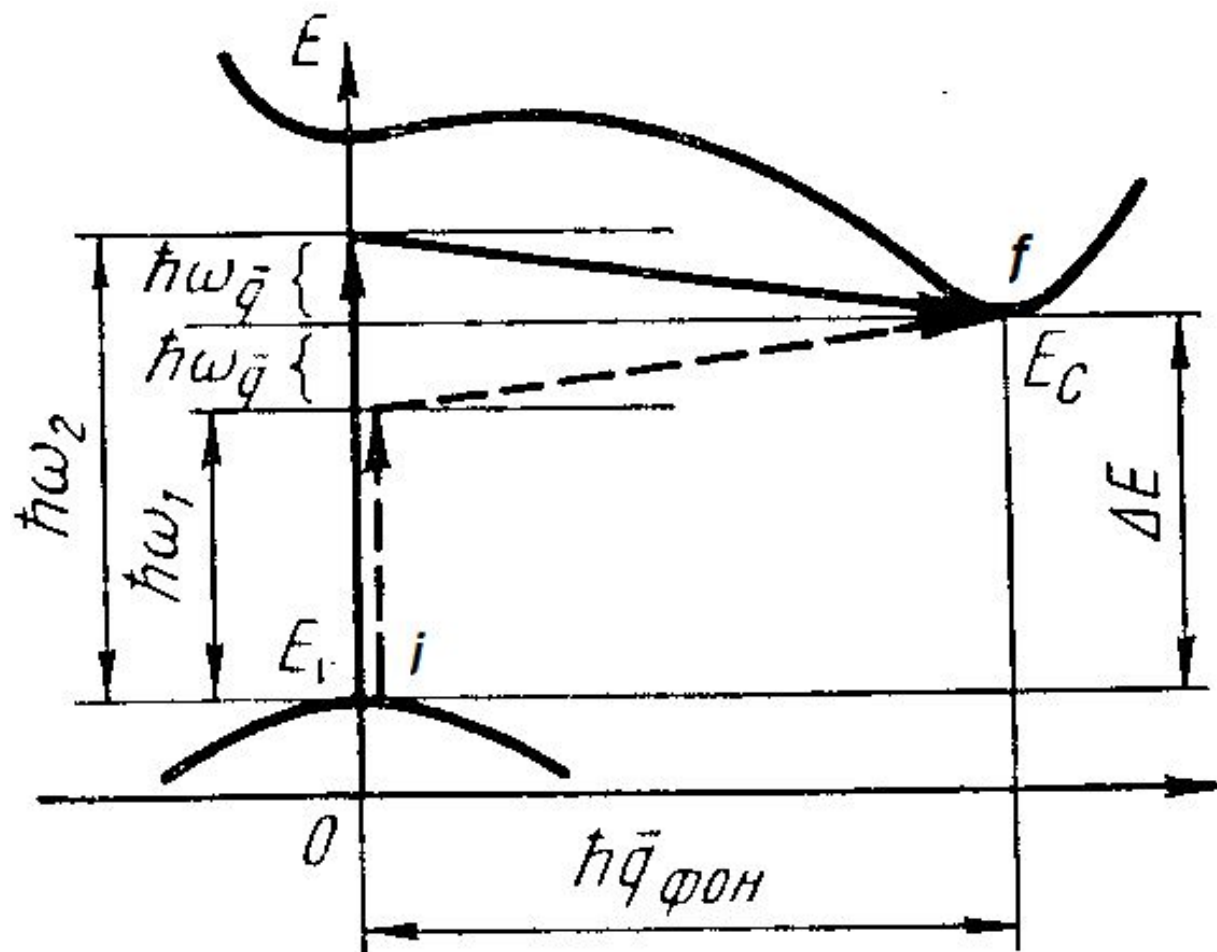
$$\vec{k}_i + \vec{q}_\Phi = \vec{k}_f \quad (1) \quad \vec{q}_\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n} \quad E_i + \hbar\omega = E_f$$

Волновой вектор электрона имеет величину $\pi/a \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$. Волновой вектор фотона q в видимой и инфракрасной областях спектра имеет значение 10^5 см^{-1} (при $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$). Поэтому $k \gg q_\phi$ и, следовательно, выражение (1) приобретает вид $k_i = k_f$. (2)

Таким образом, при взаимодействии электрона с фотоном могут осуществляться только переходы без изменения волнового вектора, т. е. между состояниями, расположенными в одной и той же точке k -пространства (зоны Бриллюэна).

Непрямые переходы

- Если f и i состояния принадлежат, например, одной долине (подзоне) с-зоны или v-зоны или различным зонам, экстремумы которых расположены в разных точках зоны Бриллюэна, то непосредственный переход $i \rightarrow f$ между этими состояниями невозможен. Однако переход $i \rightarrow f$ состояния допускается в случае, когда переход осуществляется через промежуточное виртуальное состояние. Так как взаимодействие только с фотоном практически не изменяет волнового вектора электрона, то для осуществления перехода $f \leftarrow i$ при $|k_i - k_f| > q_\phi$ требуется дополнительный процесс, приводящий к рассеянию волнового вектора.
- Оптические переходы между состояниями с различными k называются непрямыми. Так как в не прямых переходах должно участвовать большее число частиц (электрон, фотон и фонон), чем при прямых переходах (электрон и фотон), то вероятность не прямых переходов, а значит, и коэффициент поглощения должны быть меньше, чем для прямых переходов.



Процесс поглощения фотона непрямым переходом через промежуточное виртуальное состояние. Пунктиром показан переход с поглощением фонона, а сплошными стрелками - переход с испусканием фонона.

- На рисунке изображен оптический переход $i \rightarrow f$, определяющий процесс поглощения фотона $\hbar\omega$ с рассеянием за счет взаимодействия с фононом $\hbar\omega_q$. Под воздействием электромагнитного возмущения электрон переходит из валентной зоны, поглощая фотон путем прямого перехода в виртуальное состояние в зоне проводимости. Таким состоянием должно быть реально существующее, например, более высоко лежащее состояние С-зоны. Время пребывания электрона в этом промежуточном состоянии чрезвычайно мало. При переходе в виртуальное состояние закон сохранения энергии не соблюдается.
- На второй стадии электрон переходит из виртуального состояния зоны проводимости в конечное состояние в экстремум E_c , испуская или поглощая фонон.

Законы сохранения энергии и импульса

- Полный переход $i \rightarrow f$ возможен, если соблюдаются законы сохранения энергии и волнового вектора, которые для непрямых переходов принимают вид:

$$\vec{k}_i \pm \vec{q}_{\text{фон}} = \vec{k}_f \qquad E_i + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q = E_f$$

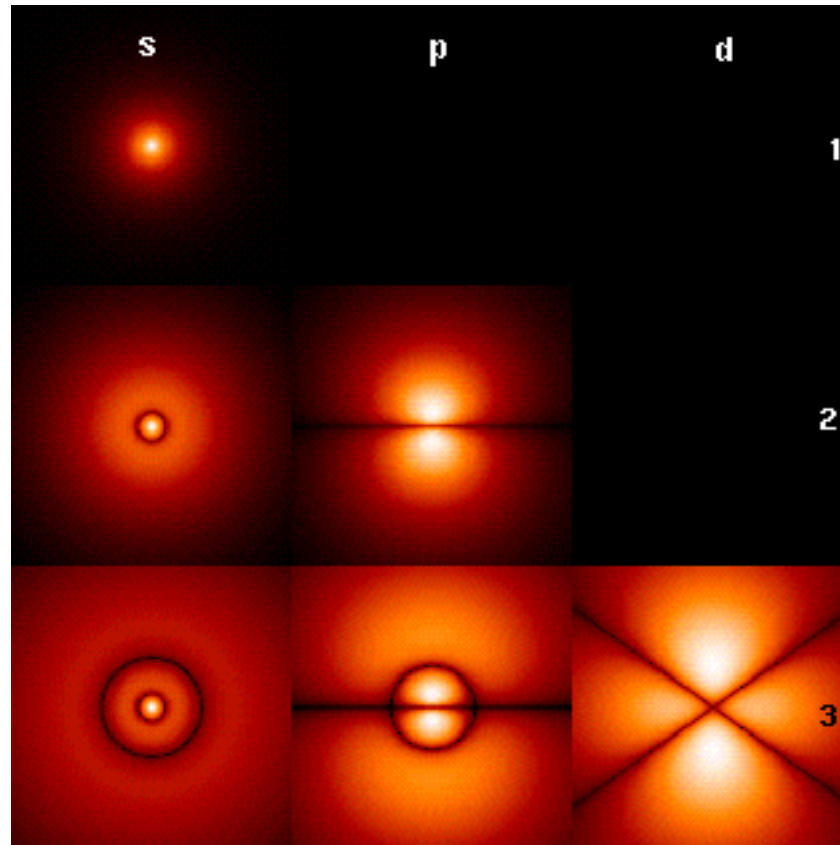
- Теперь мы получим два различных значения энергии для особой точки $E_0 = \hbar\omega_0$ в зависимости от того, идет процесс с поглощением или с испусканием фонона.

GaP – непрямозонный полупроводник из класса $A^{III}B^V$ с шириной запрещённой зоны 2,27 эВ (при 300 К). Используется для изготовления светодиодов зелёного, жёлтого и красного цветов излучения.

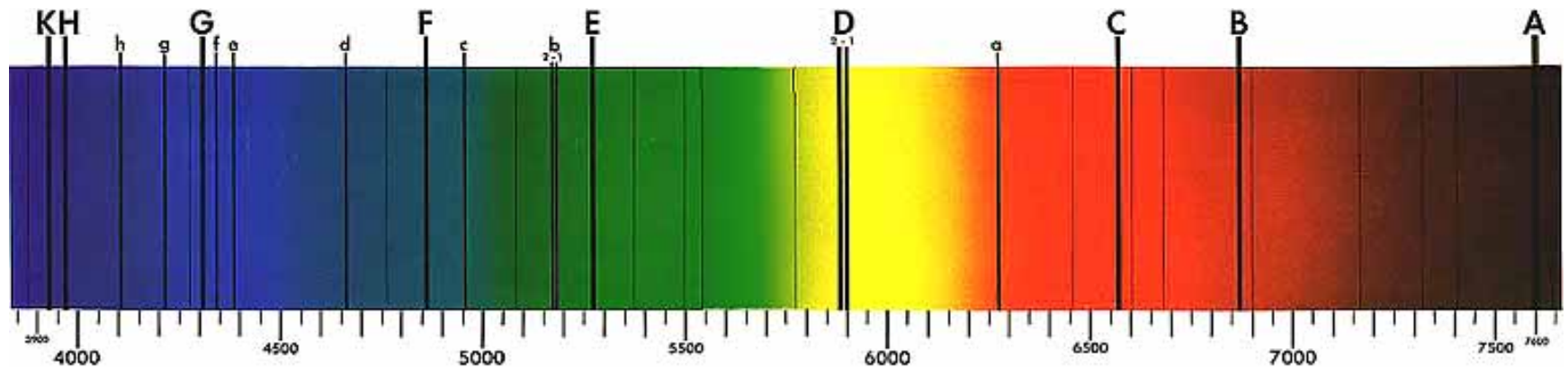
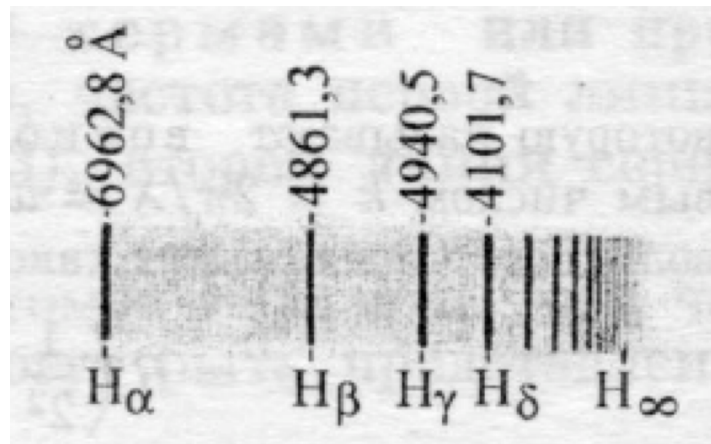
- В непрямозонных полупроводниках (например, в фосфиде галлия GaP) минимум зоны проводимости смещен по оси импульса. Излучательная рекомбинация электрона с дыркой идет лишь на некотором комплексе, которому передается избыточный импульс и, соответственно часть энергии. Длина волны излучения при не прямых переходах получается больше. Тем не менее излучательная рекомбинация может эффективно идти через подходящие примесные центры в два этапа сначала происходит локализация носителя одного знака на примесном центре, а затем рекомбинация этого носителя со свободным носителем другого знака. В качестве таких центров излучательной рекомбинации в фосфиде галлия, например, выступают комплексы донор - акцептор ($Zn^{+} - O^{-}$) или нейтральные ловушки (атом N вместо атома P в решетке GaP).

Боровская модель экситонов

Распределение электронной плотности в водороде



Линейчатые спектры



Спектры атома водорода

- Серия Лаймана $\omega = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2, 3, 4, \dots)$
- Серия Бальмера $\omega = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots)$
- Серия Пашена $\omega = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6, \dots)$
- Серия Брэкета $\omega = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 5, 6, 7, \dots)$
- Серия Пфунда $\omega = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 6, 7, 8, \dots)$

Обобщенная формула Бальмера

$$\omega = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad \begin{aligned} n_1 &= 1, 2, 3, \dots \\ n_2 &= 2, 3, 4, \dots \\ n_2 &> n_1 \end{aligned}$$

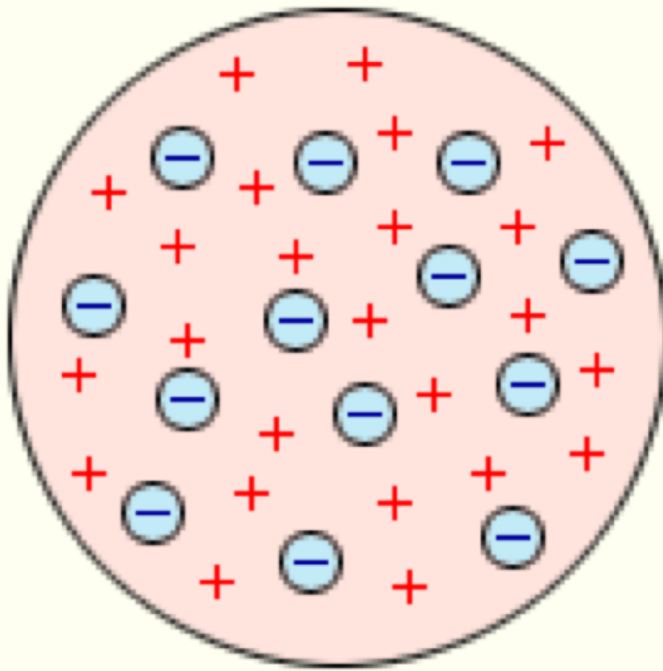
$R = 2.07 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$ — постоянная Ридберга

Спектральные термы: $T(n) = \frac{R}{n^2}$

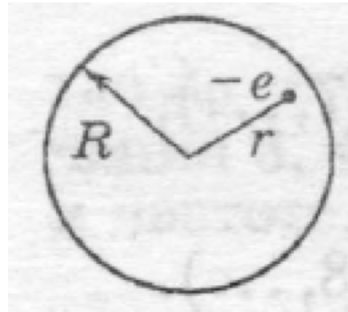
$$\omega = T(n_1) - T(n_2)$$

Модель атома Томсона

- В 1903 г. Дж. Дж. Томсон (Sir Joseph John “J. J.” Thomson) предложил свою модель атома.



Равномерно заполненный положительным зарядом шар, внутри которого находится электрон



- Напряженность поля внутри равномерно заряженного шара

$$\vec{E}_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{R^3} \vec{r}$$

Сила, действующая на электрон, равна

$$\vec{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} \vec{r}$$

- Уравнение движения (второй закон Ньютона):

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} \vec{r}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_0 \sin(\omega t + \alpha)$$

Обсуждение модели Томсона

- Частота колебаний электрона:

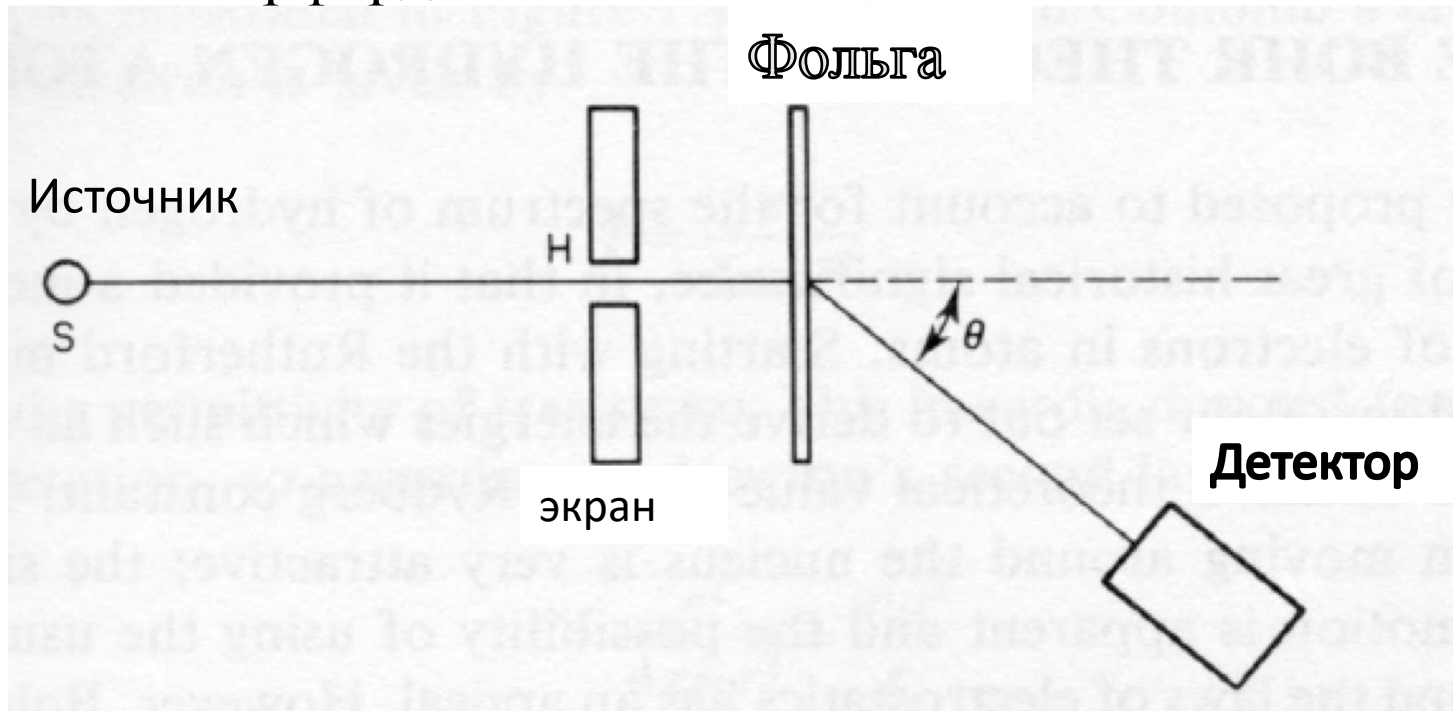
$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R^3} \vec{r} = 0, \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0,$$

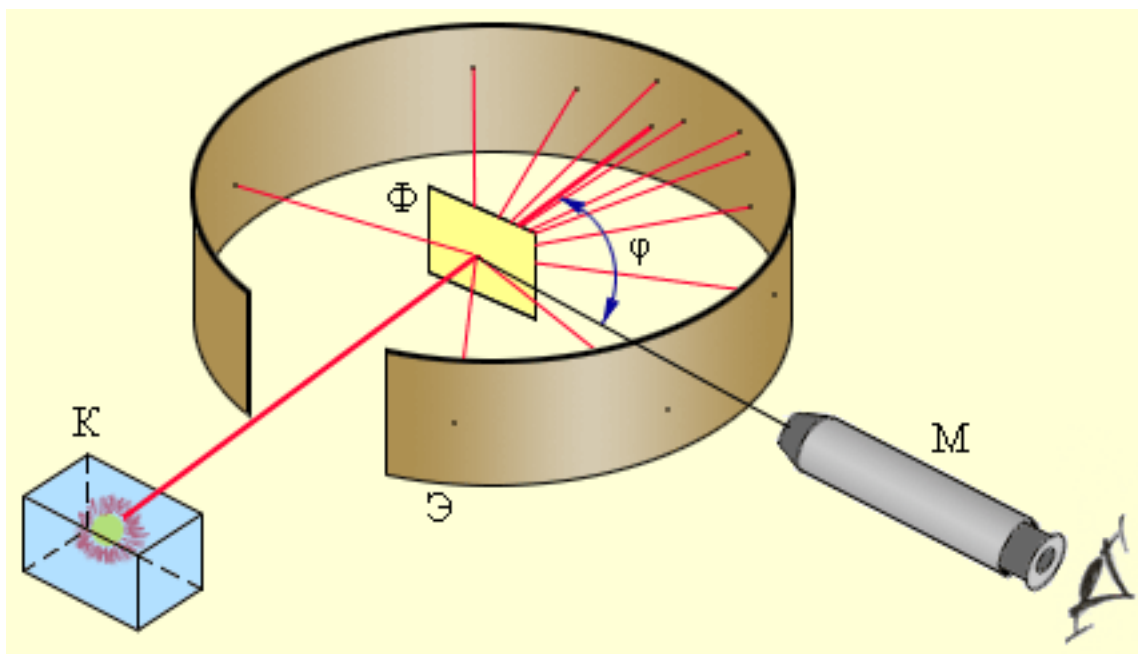
$$\omega^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R^3}.$$

- **Модель дает правильное значение частоты**

Обсуждение модели Томсона (продолжение)

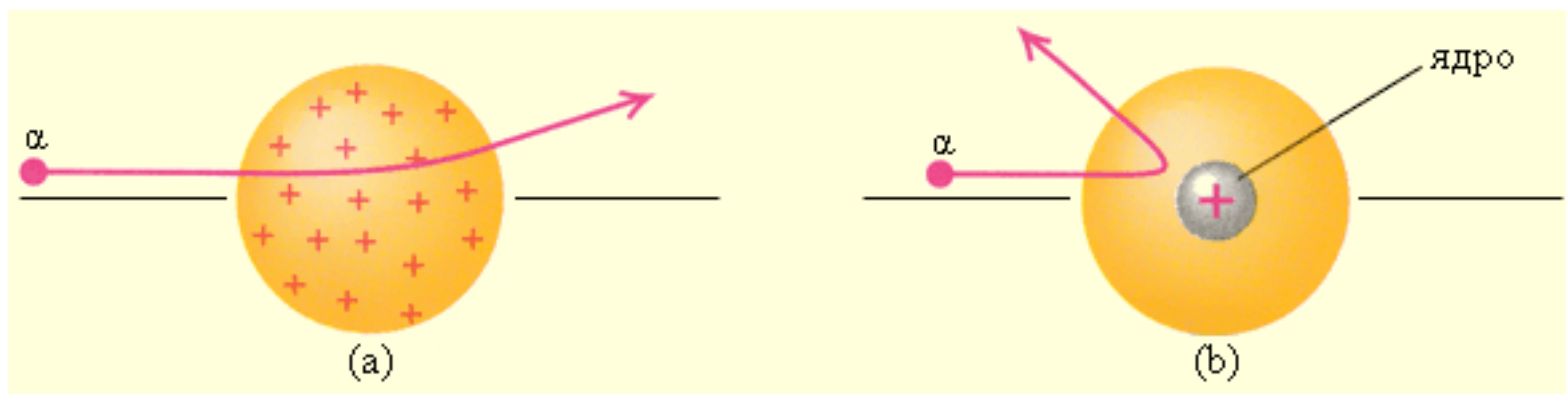
- Модель Томсона не позволяет объяснить дискретность спектров и противоречит экспериментальным данным, например, опытам Резерфорда.
- Опыты Резерфорда



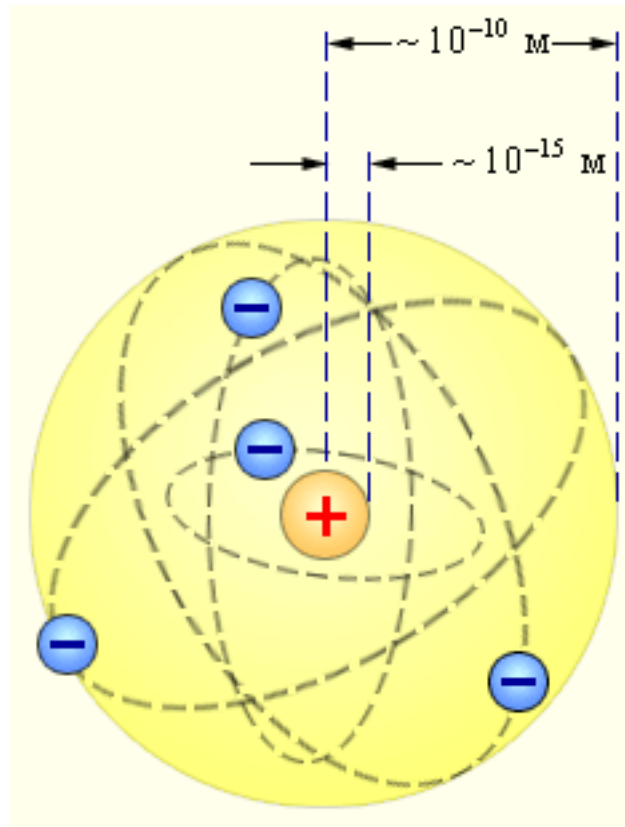


Эрнест Резерфорд (англ. Ernest Rutherford; 30 августа 1871, Спринг Гров — 19 октября 1937, Кембридж) — британский физик новозеландского происхождения.





Планетарная модель Резерфорда



Выводы из опытов Резерфорда

- Таким образом, опыты Резерфорда и его сотрудников привели к выводу, что в центре атома находится плотное положительно заряженное ядро, диаметр которого не превышает 10^{-14} – 10^{-15} м. Это ядро занимает только 10^{-12} часть полного объема атома, но содержит весь положительный заряд и не менее 99,95 % его массы. Веществу, составляющему ядро атома, следовало приписать колоссальную плотность порядка $\rho \approx 10^{15}$ г/см³. Заряд ядра должен быть равен суммарному заряду всех электронов, входящих в состав атома. Впоследствии удалось установить, что если заряд электрона принять за единицу, то заряд ядра в точности равен номеру данного элемента в таблице Менделеева.

Недостатки модели Резерфорда

- Планетарная модель атома, предложенная Резерфордом, — это попытка применения классических представлений о движении тел к явлениям атомных масштабов. Она оказалась несостоятельной. Классический атом неустойчив. Электроны, движущиеся по орбите с ускорением, должны неизбежно упасть на ядро, растратив всю энергию на излучение электромагнитных волн



Недостатки модели Резерфорда (продолжение)

- В модели Резерфорда отрицательно заряженные электроны движутся по орбитам вокруг положительно заряженного ядра.
- Орбиты электронов могут быть точно определены из законов классической механики.
- Ядро взаимодействует с электронами по закону Кулона

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^3} \vec{r}$$

Недостатки модели Резерфорда (продолжение)

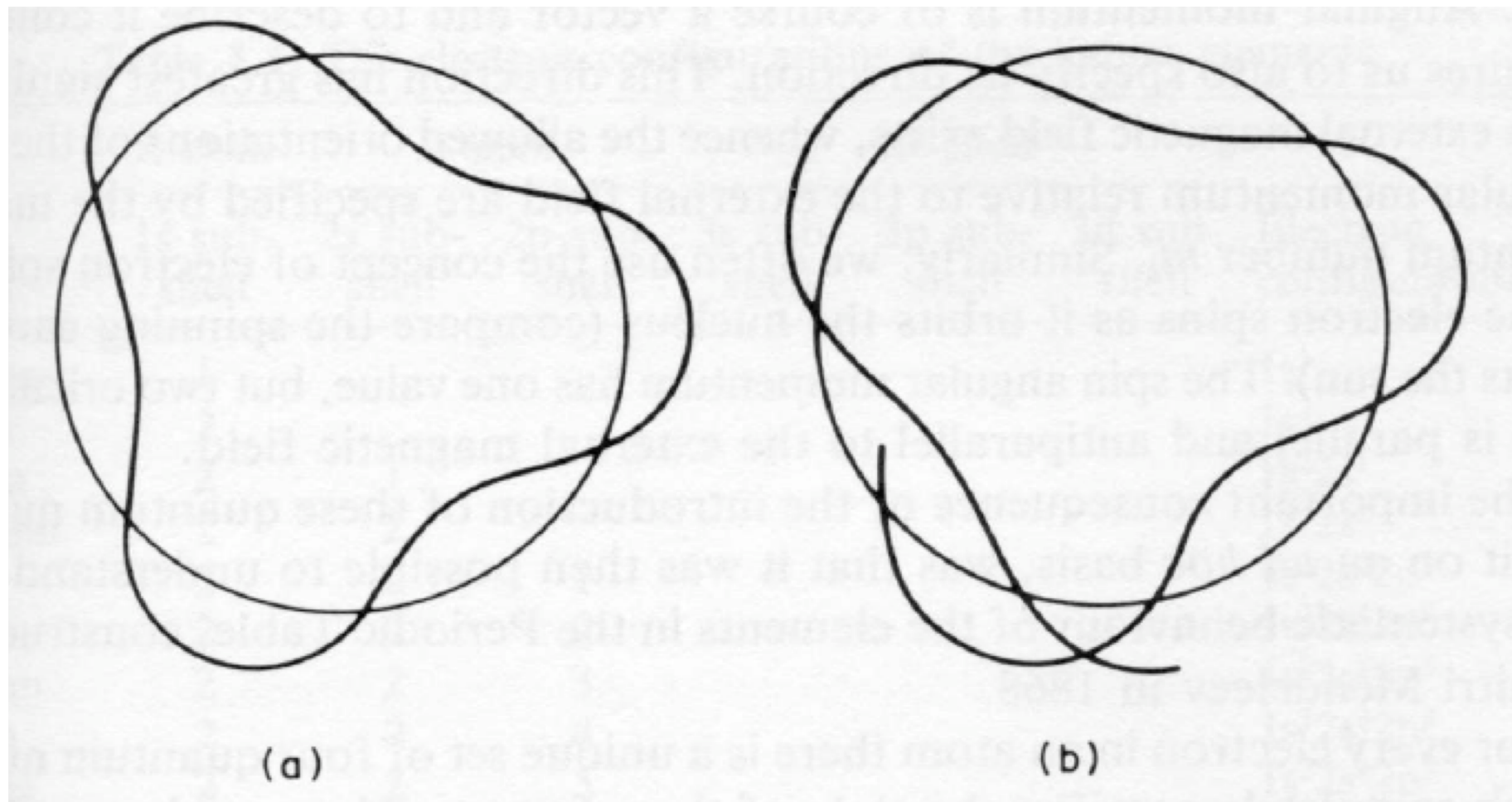
- Недостатки модели Резерфорда (продолжение)
Поскольку электроны обладают зарядом и движутся с ускорением, то они теряют энергию, излучая электромагнитные волны. Поэтому, двигаясь по сужающейся спирали, должны упасть на ядро.

Боровская теория атома водорода

- Постулаты Бора должны были преодолеть эти противоречия.
- 1. атомная система может находиться только в особых **стационарных** или **квантовых состояниях**, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарных состояниях атом не излучает. Не все орбиты доступны для электронов, а только те, для которых справедливо соотношение

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Это соотношение можно получить, потребовав чтобы
целое число дебройлевских волн приходилось на орбиту



2. Переход электрона с одной орбиты на другую возможен за счет **поглощения или излучения** кванта энергии излучения. Когда электрон переходит с орбиты с энергией E_1 на орбиту с меньшей энергией E_2 , энергия кванта определяется соотношением

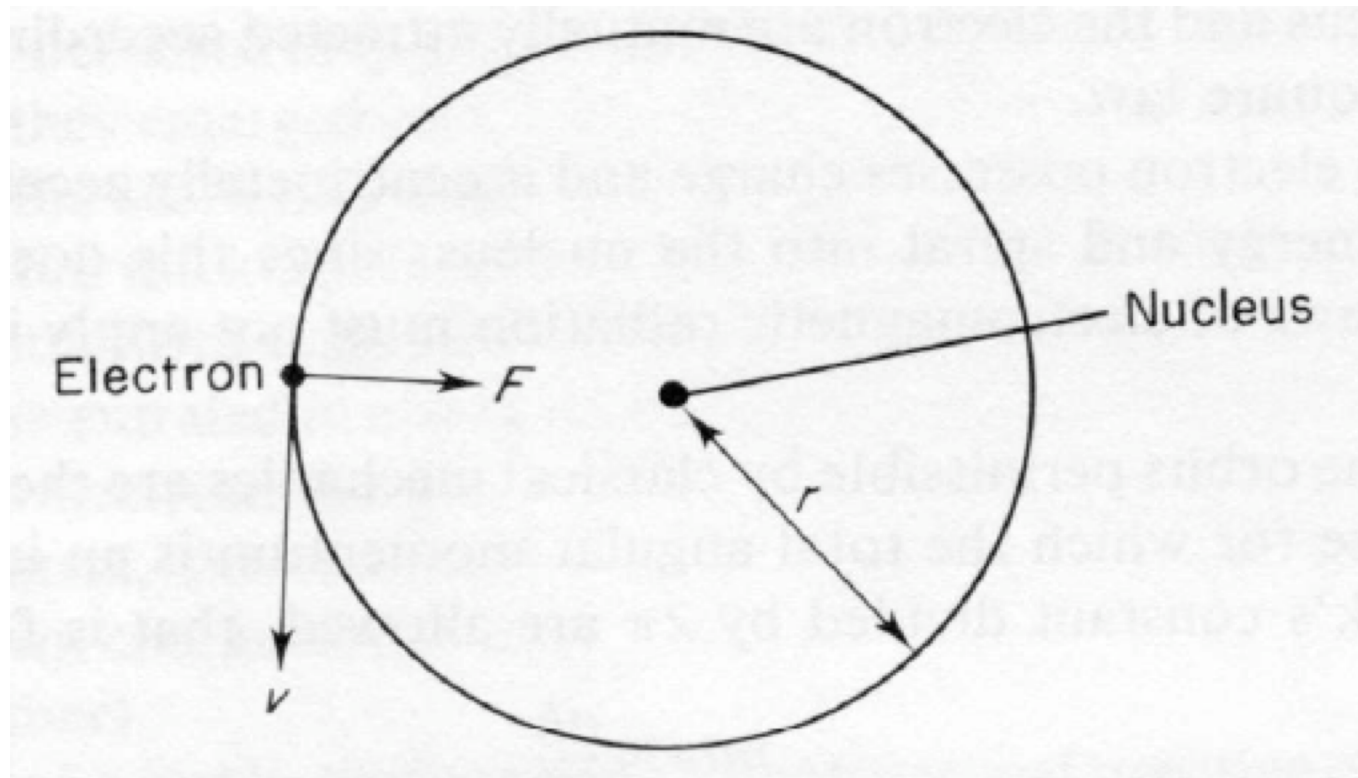
$$E_1 - E_2 = \hbar\omega$$

Эти последние два пункта обычно и называют постулатами Бора

Теперь получим **спектр энергии электрона** в атоме водорода

- Закон Кулона дает

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$



Из второго закона Ньютона следует, что

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

- Из формулы (1) следует, что кинетическая энергия равна

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром равна

$$E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (3)$$

- Полная механическая энергия равна (см. (2) и (3)):

$$E = E_k + E_p = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Из соотношения

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- И уравнения (2) следует, что

$$r = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \varepsilon_0}{me^2} \quad (4)$$

- Полная энергия тогда равна

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} \quad (5)$$

Постоянная Ридберга

- Из второго постулата Бора следует, что

$$\hbar\omega = E_1 - E_2 = \frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \hbar R_\infty \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (6)$$

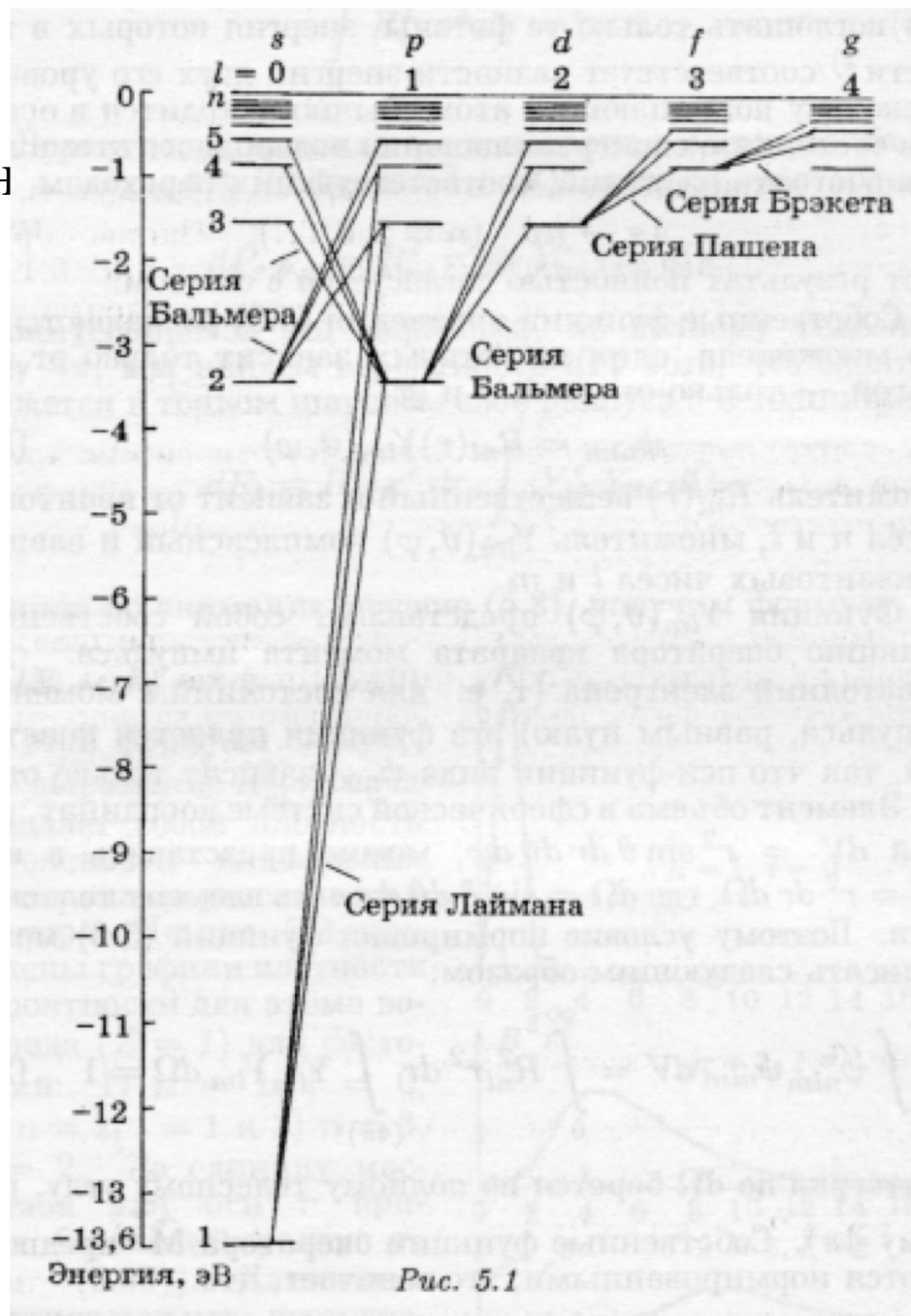
- В формуле (6) принято, что ядро атома водорода покоится. На самом деле ядро атома водорода (протон) и электрон вращаются вокруг общего центра масс. Поэтому массу электрона m в (6) надо заменить на приведенную массу

- $$\mu = \frac{m \cdot m_p}{m + m_p} \quad (m_p - \text{масса протона})$$

Постоянная Ридберга

$$R_H = \frac{\mu e^4}{2\hbar^3 (4\pi\epsilon_0)^2}$$

Схема уровней



Пространственное квантование (квантование момента импульса)

- Для нахождения квадрата момента импульса надо решить уравнение

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi$$

- Решение этого уравнения дает

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

- **l – азимутальное (орбитальное) квантовое число**

С помощью азимутального квантового числа обозначаются термы атома водорода:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$l : s, p, d, f, \dots$$

Магнитное квантовое число

- Вид оператора L_z простой:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

- Поэтому найдем его собственные значения и собственные функции. Для этого решим уравнение

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = L_z \psi \quad (7)$$

Ищем решение в виде

$$\psi = C \exp(i\alpha\varphi) \quad (8)$$

- Подстановка в (7) дает

$$\hbar\alpha = L_z \rightarrow \alpha = \frac{L_z}{\hbar}$$

- Таким образом, решение имеет вид

$$\psi = C \exp\left(\frac{iL_z}{\hbar} \varphi\right)$$

Для того, чтобы **в.ф. была однозначной**, должно выполняться соотношение

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$$

- или

$$\exp\left(i \frac{L_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)\right) = \exp\left(i \frac{L_z}{\hbar} \varphi\right)$$

$$\exp\left(i \frac{L_z}{\hbar} 2\pi\right) = 1 \quad (9)$$

Решение уравнения (9) приводит к соотношению

$$L_z = m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l)$$

- m — магнитное квантовое число.
- Квантовые числа: n — главное квантовое число, l — азимутальное квантовое число, m — магнитное квантовое число, m_s — спиновое квантовое число.

Уравнение Шрёдингера и атом водорода

- Потенциальная энергия равна

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8)$$

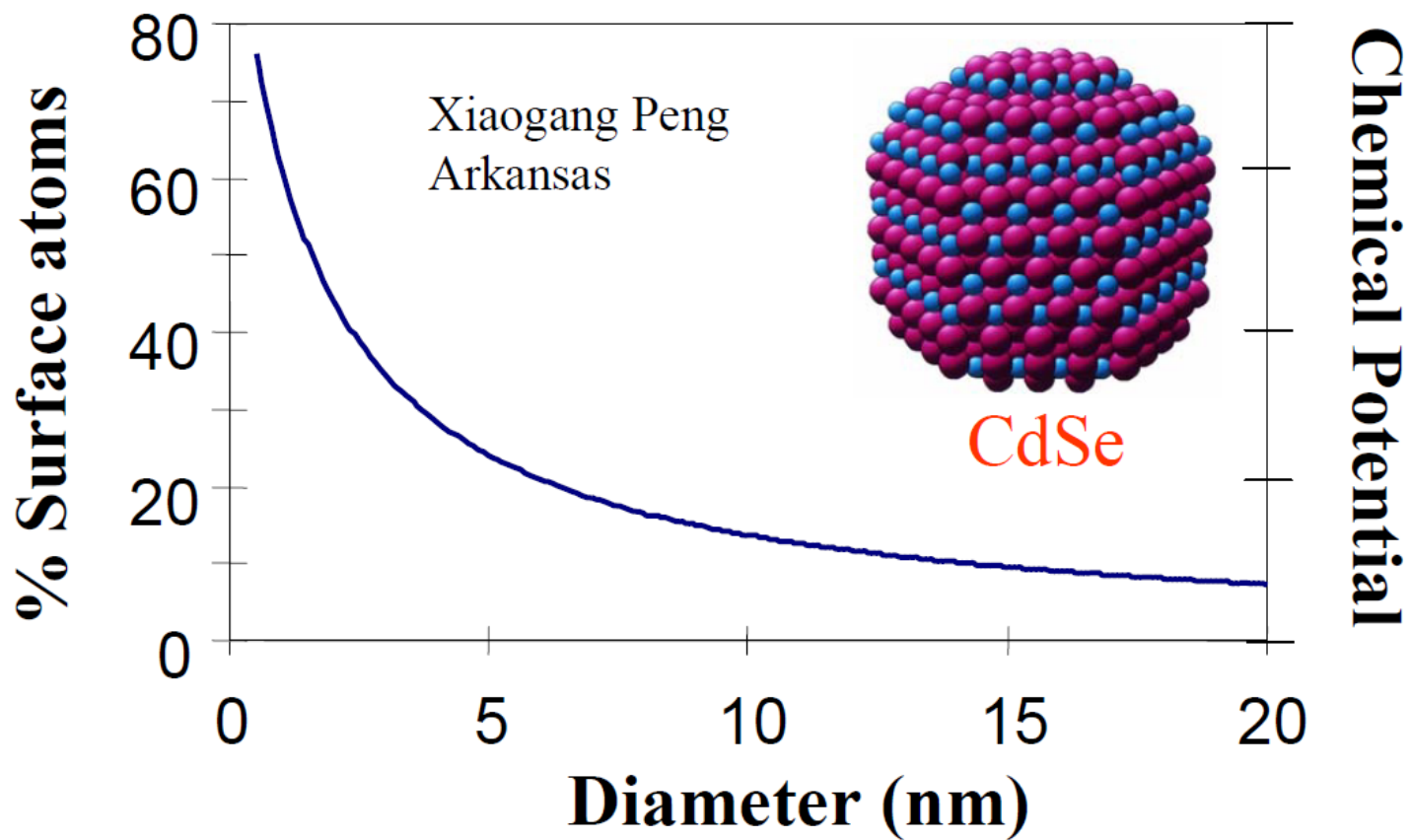
- Следовательно уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (9)$$

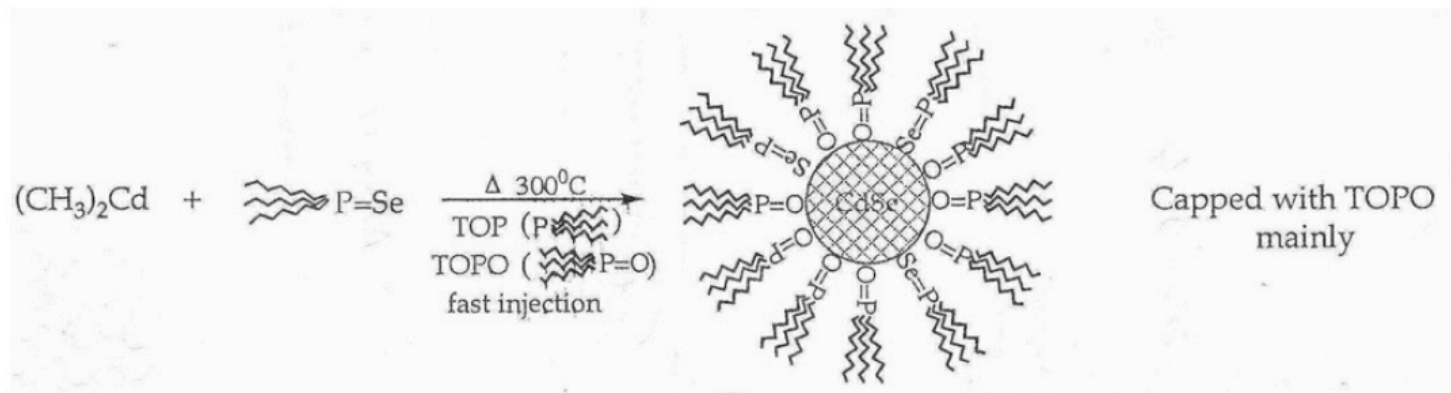
Уравнения (9) имеет решения, удовлетворяющие стандартным условиям в следующих случаях:

- 1) при любых положительных значениях E ;
- 2) при дискретных отрицательных значениях энергии, равных

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (10)$$



Коллоидная наночастица



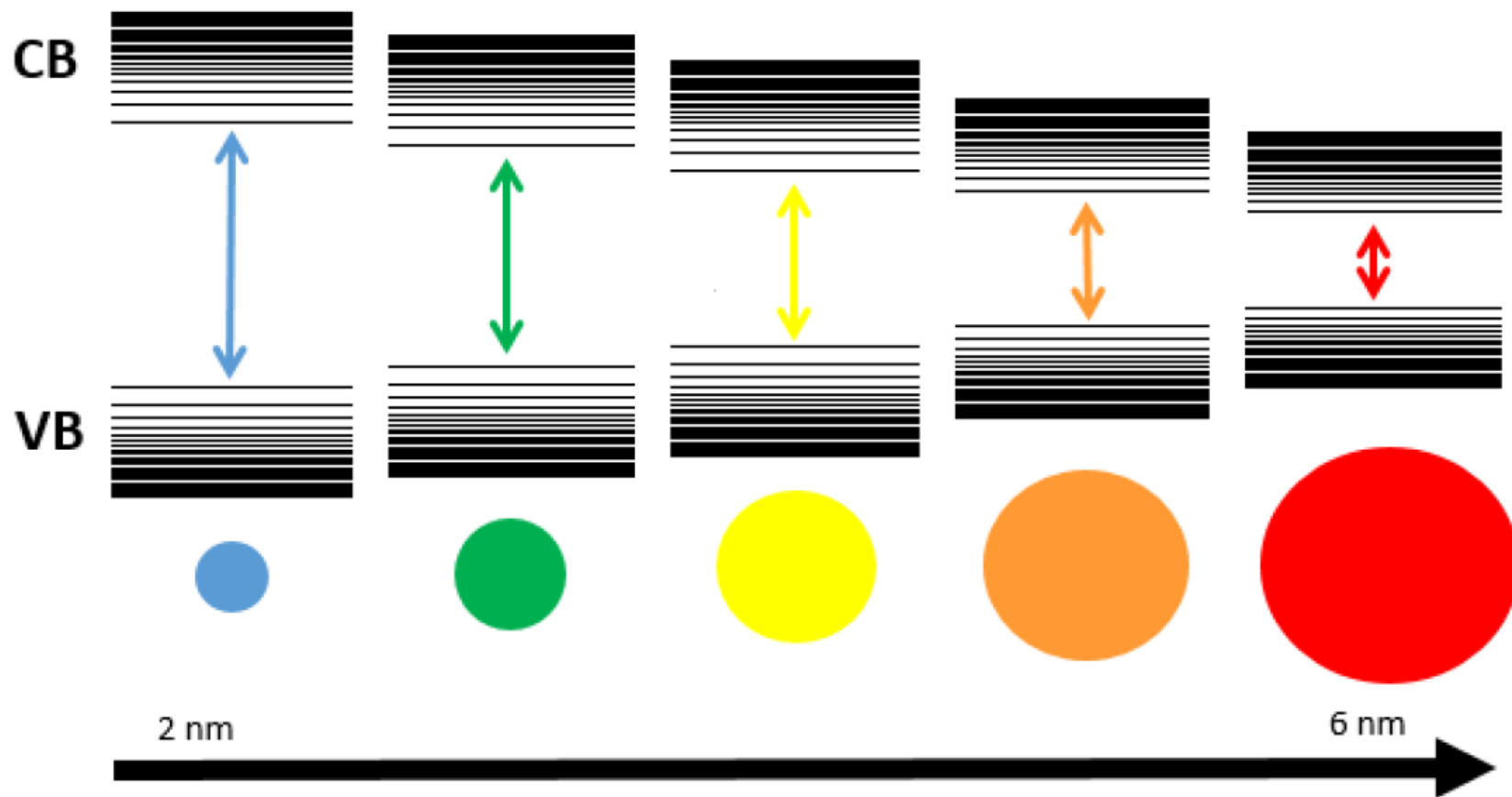
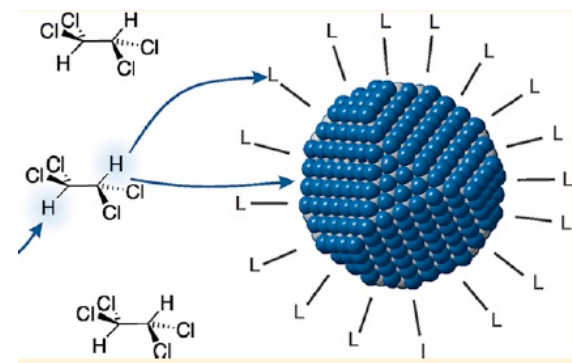
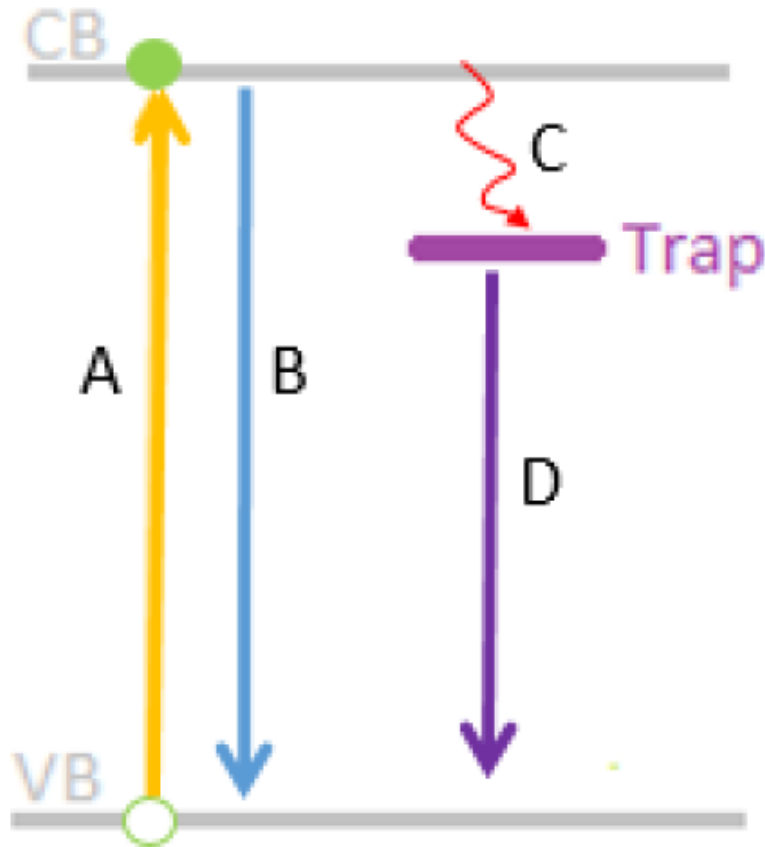


Диаграмма излучательных процессов в наночастице

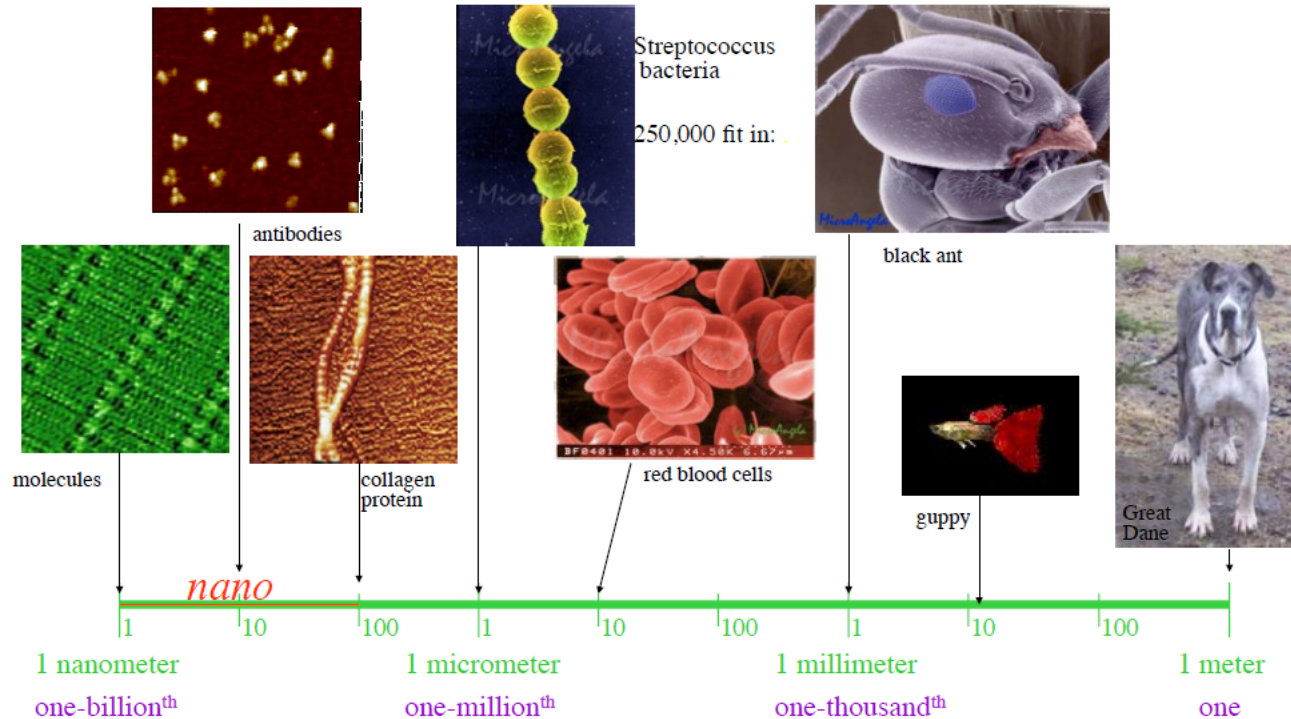


- При поглощении света (или электрическом возбуждении) электрон продвигается от VB к CB, образуя и электронно-дырочную пару (экситон). Это поглощение показано на рисунке, стрелка A.
- Переносчики заряда могут излучательно рекомбинировать, процесс B, в результате люминесценции и процесс безызлучательной рекомбинации может произойти.
- В качестве альтернативы экситон может передавать энергию в состояния ловушки. Состояния ловушек вызваны поверхностными дефектами, висячими связями, дефектами решетки и примесями. Переносчики заряда могут релаксировать из уровня ловушки, путем излучательного или безызлучательного перехода (процесс D).

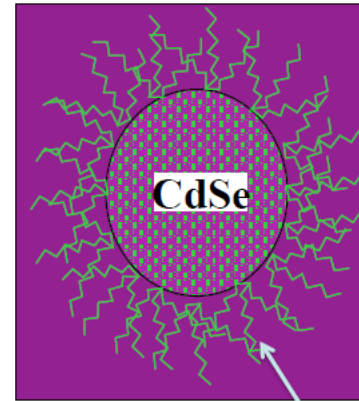
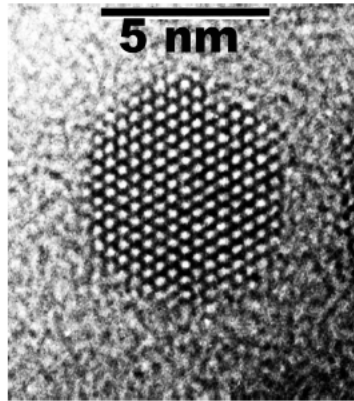
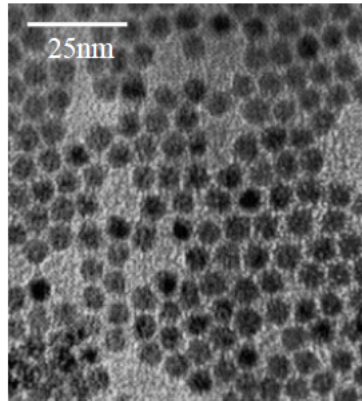
Излучательные переходы с участием ловушек (D) характеризуются широкими пиками, смещенными в область больших длин волн относительно пика, обусловленного переходом зона проводимости-валентная зона (B). Безызлучательные переходы происходят главным образом на поверхности НЧ и могут быть подавлены пассивацией свободных поверхностных связей.

Коллоидные полупроводниковые частицы могут иметь два пика излучения, если у них есть уникальные электронные структуры. Излучение происходит из двух различных возбужденных состояний в НЧ, одно из которых обычно приписывается экситонному (ВЕ) излучению, а другое - радиационной рекомбинации из-за примеси или ловушки. Общий метод для изменения электронной структуры НЧ заключается в совмещении изменения ширины запрещенной зоны и легирования. Обычно изменение размера НЧ используется для управления шириной запрещенной зоны, другими альтернативными методами являются изменение химического состава созданием структуры ядро-оболочка или легированием. Излучение может быть настроено изменениями в условиях роста нанокристаллов. Например, растущая очень толстая оболочка может привести к новым физическим свойствам, таким как свободное от миганий излучение одиночной НЧ, большое смещение Стокса, и подавленная рекомбинация.

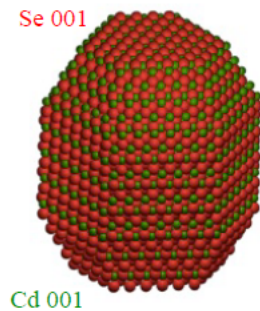
Что такое нано?



CdSe нанокристалл



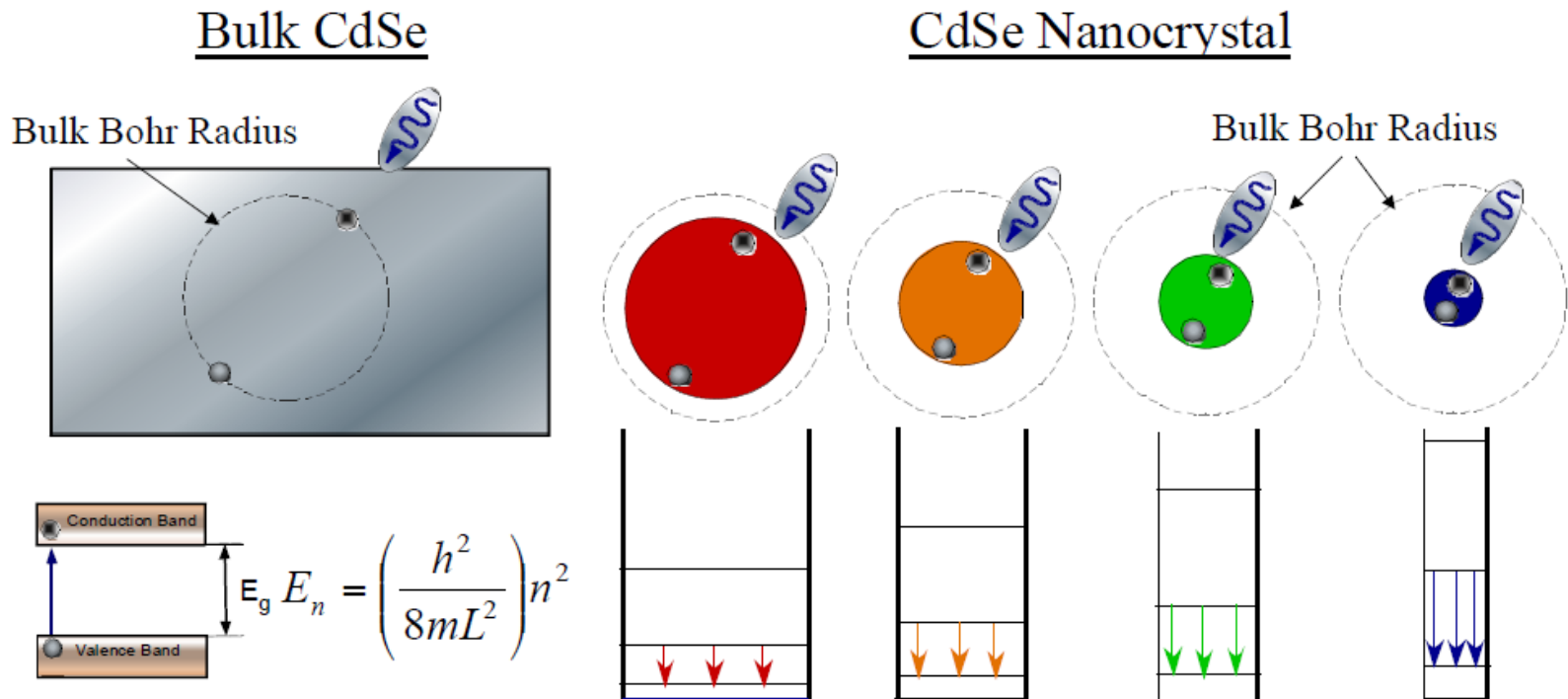
Molecules on nanocrystal surface allow the nanocrystals to be dispersed in a solvent or encapsulant



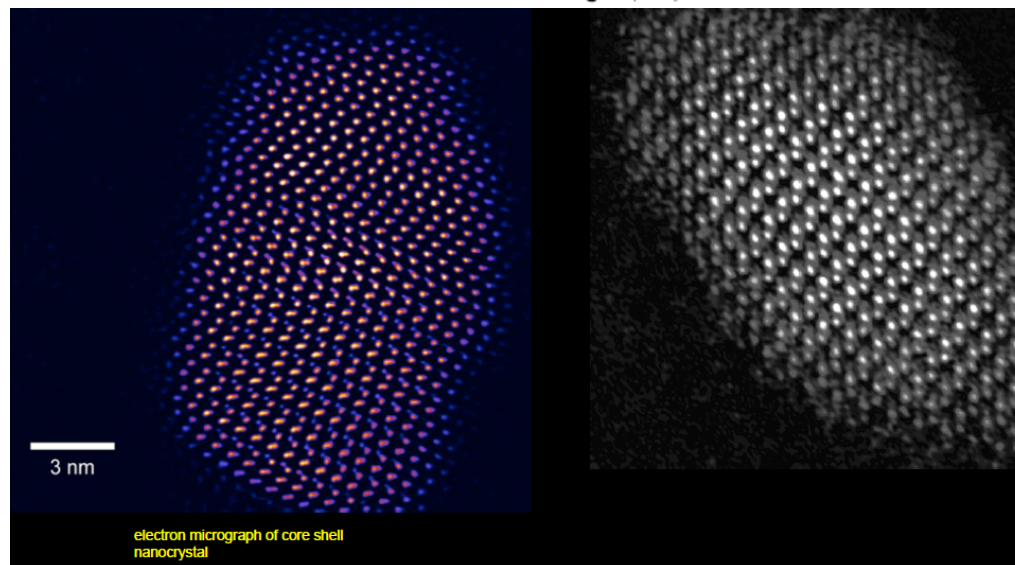
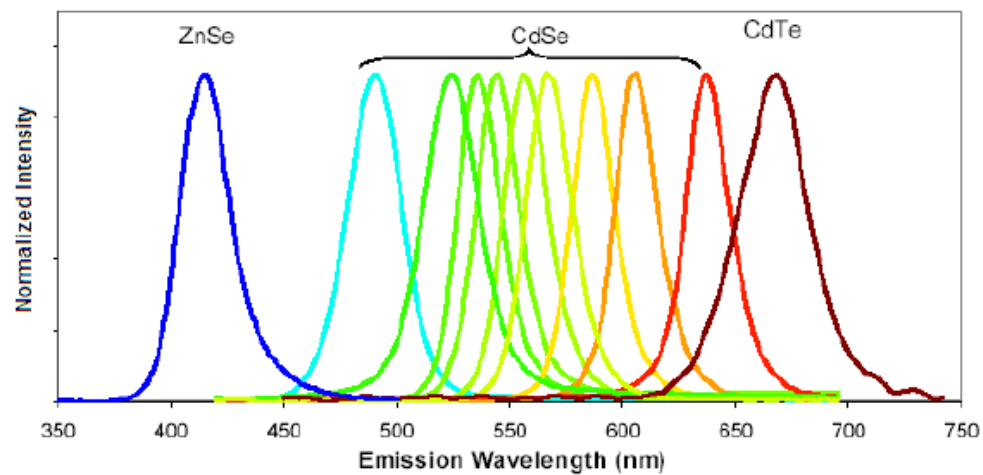
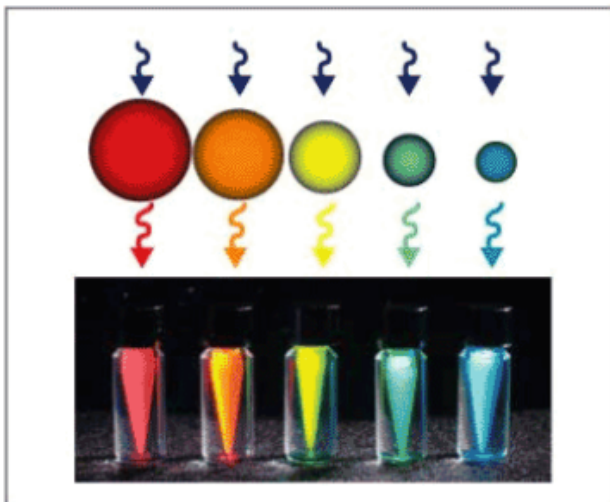
- Perfectly crystalline-no missing atoms
- 20Å to 80Å in size
- 200 to 10,000 atoms
- Cd rich surface (70%Cd, 30%Se)
- Almost all Cd surface atoms passivated

Taylor, Kippeny, and Rosenthal, J. Cluster. Sci., Vol 12, 571(2001)

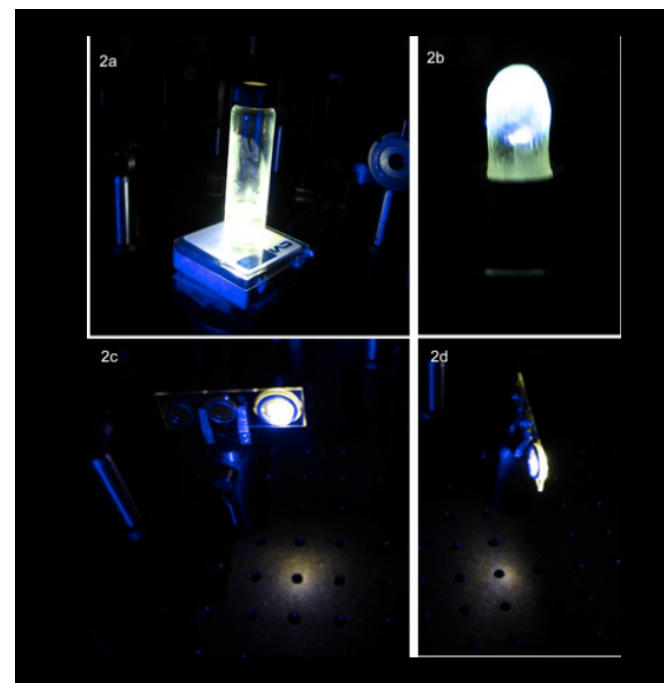
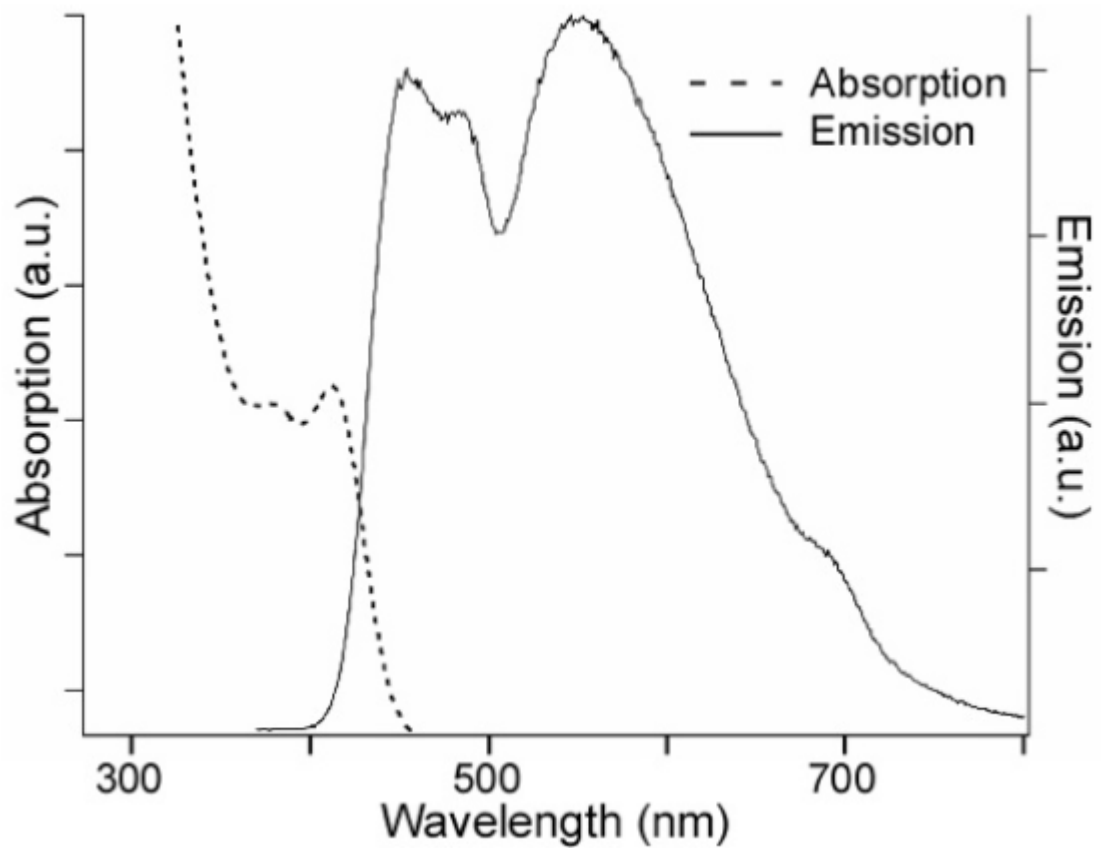
Квантовый конфайнмент



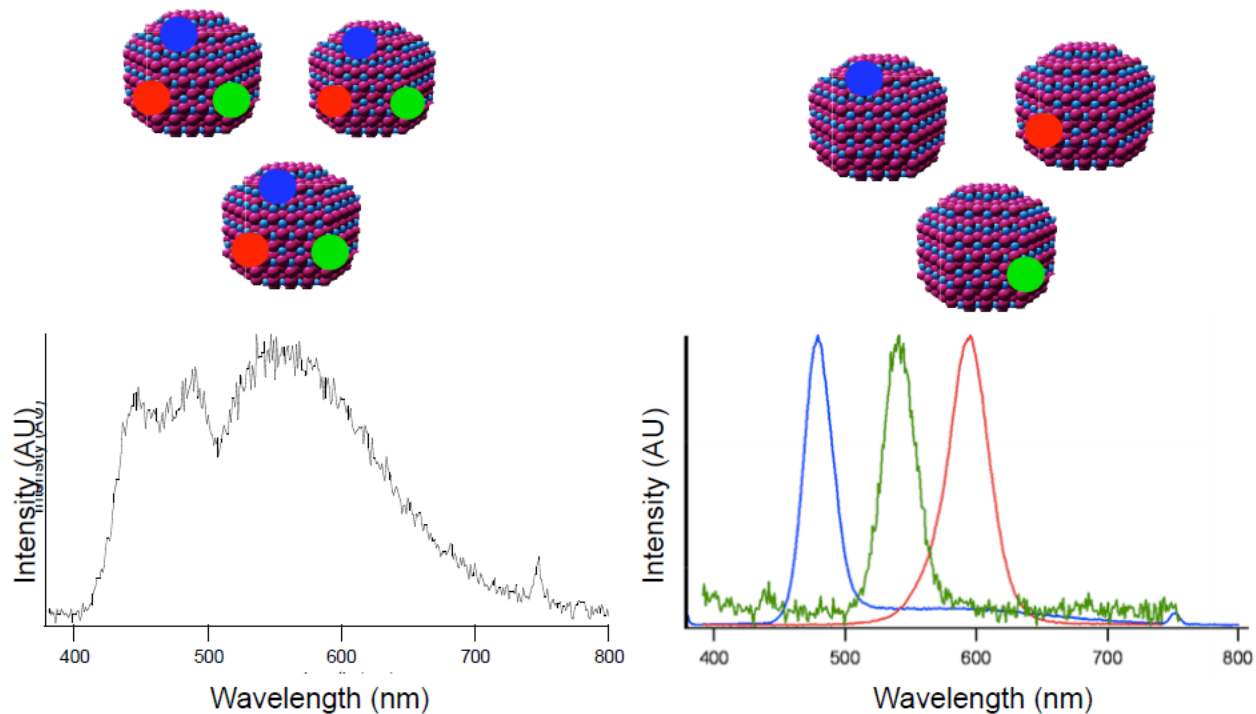
Длина волны излучения



Спектр белого излучения



Как излучают нанокристаллы



Теория Браса

Теория использует следующие приближения:

1. Наночастицы сферические радиусом R
2. Наночастицы имеют однородную структуру
3. Потенциальная энергия снаружи наночастиц бесконечная, поэтому электроны и дырки всегда находятся внутри наночастицы

Наночастица CdSe

- Рассмотрим один точечный заряд внутри наночастицы
- Гамильтониан свободного точечного заряда внутри нанокристалла имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla_c^2 + \hat{V}; \quad \hat{V} = \begin{cases} 0, & r \leq R \\ \infty, & r \geq R \end{cases}$$

- Здесь m_c – эффективная масса точечного заряда, r – расстояние от центра наночастицы. Решение соответствующего уравнения Шрёдингера хорошо известно и имеет вид:

$$\psi_n(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi R}} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_c R^2}; \quad n = 1, 2, 3...$$

Решение уравнения Шрёдингера для сферической наночастицы

- Оператор Лапласа в сферических координатах имеет вид:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2$$

- Угловая часть равна

$$\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Решение

- Примем, что волновая функция не зависит от угловых переменных, тогда уравнение Шрёдингера примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(r) = 0, \quad r \leq R.$$

- Преобразуем уравнение к одномерному виду. Для этого сделаем замену переменной

$$\psi(r) = \frac{\chi(r)}{r}$$

Решение одномерного уравнения Шрёдингера

- После подстановки получим

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \chi = 0.$$

$$\chi(r) = A \sin(kr + \alpha)$$

- Общий вид решения

- Первое граничное условие дает $\alpha=0$
 $\sin(kR) = 0, \rightarrow k = \frac{\pi n}{R}$
- Второе дает

- Отсюда $E = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2mR^2}$

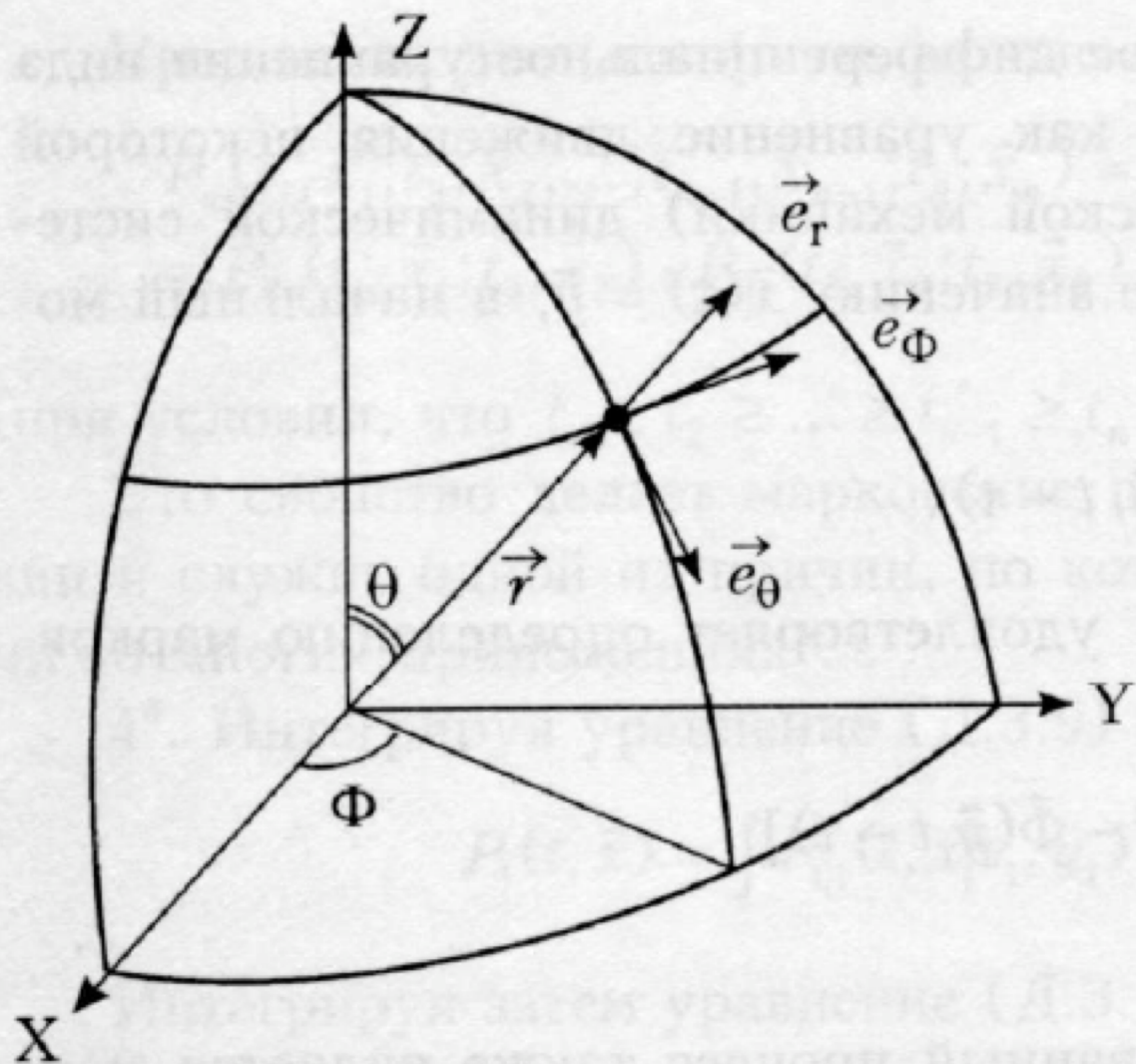


Рис. Д.4.1. Сферическая система координат.

Угловая часть и оператор момента импульса

- Собственные значения оператора момента импульса

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = L^2 Y_{lm} \quad L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

Спин S

- Классический момент импульса стремится к нулю при r , стремящемся к нулю:

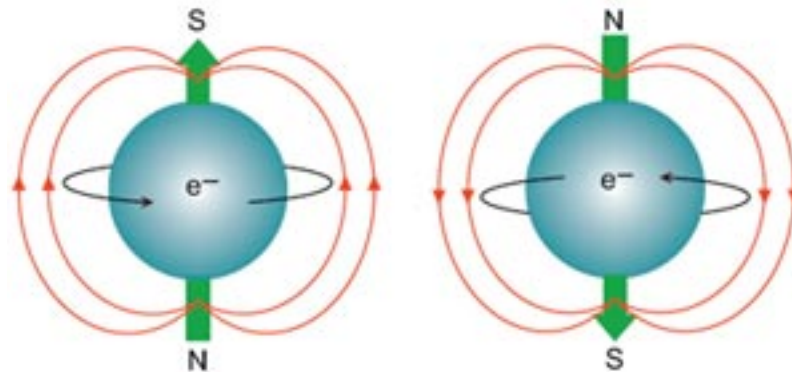
$$\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}], \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \mathbf{L} = 0$$

- В квантовой механике момент импульса не зависит от размеров микрочастицы и остается конечным (если не равен нулю по определению)

Спин $\hat{S}$ (продолжение)

- В нерелятивистской квантовой механике постулируется, что частицы могут иметь внутреннюю степень свободы, не связанную с пространственным движением и называемую спином. Оператор спина – вектор $\hat{S} = \hbar \hat{s}$. Его свойства аналогичны квантовомеханическим свойствам момента импульса.



Спин $\hat{S}$ (продолжение)

- Спин $\hat{S}$ (продолжение) Гиромагнитное отношение. Магнетон Бора. Магнитный момент электрона равен:

$$p_m = -\frac{e}{m} s = -\frac{e}{m} \frac{\hbar}{2} = -\frac{e\hbar}{2m}$$

- Магнетоном Бора называется:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0} = 0.927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/Тл}$$

Экситон

- Гамильтониан для экситона:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + \hat{V}(\vec{S}_e, \vec{S}_h)$$

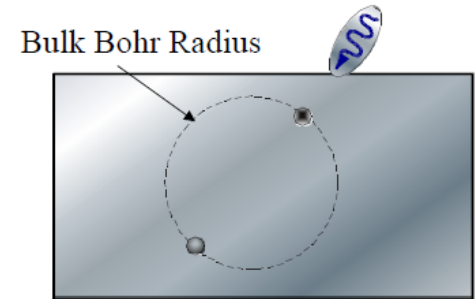
- Эффективная масса электронов и дырок в CdSe:

$$m_e = 0.13m_0; \quad m_h = 0.45m_0$$

- Потенциальная энергия состоит из двух слагаемых. Первое обусловлено кулоновским взаимодействием

$$\hat{V}_{Coul} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon |\vec{S}_e - \vec{S}_h|}$$

- Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость CdSe, равная 10.6



Поляризация нанокристалла

- Второй вклад в потенциальную энергию обусловлен поляризацией кристалла. Точечный заряд, находящийся внутри наночастицы, поляризует кристалл. Эта поляризация изменяет энергию второго заряда. Вклад поляризации определяется соотношением

$$\hat{V}_{pol}(\vec{S}_e, \vec{S}_h) = \frac{e^2}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \frac{S_e^{2k} + S_h^{2k}}{R^{2k+1}};$$

Оператор Гамильтона

- После подстановки всех слагаемых имеем:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon |\vec{S}_e - \vec{S}_h|} + \\ + \frac{e^2}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \frac{S_e^{2k} + S_h^{2k}}{R^{2k+1}}$$

- Из этого уравнения непосредственно следует, что если $R \rightarrow \infty$, то поляризационный член стремится к нулю. А гамильтониан становится водородоподобным.

Решение уравнения Шрёдингера для экситона

- В первом приближении возьмём волновые функции, которые нашли раньше, с $n=1$. Получим

$$\Psi_{ex} = \psi_1(\vec{S}_e) \psi_1(\vec{S}_h)$$

- Решение численными методами с использованием этой волновой функции дает минимальную энергию экситона в виде

$$E_{ex} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} + \frac{e^2}{R} \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \left(\frac{S}{R} \right)^{2k} \right\rangle$$

Обсуждение

- Здесь $\langle |S_e - S_h| \rangle = \frac{R}{1.8}$
- Чтобы сравнить полученное теоретическое значение энергии, рассмотрим минимальную энергию, необходимую для создания экситона.

$$E_{tr} = E_g + E_{ex}$$

- Ширина запрещенной зоны равна в CdSe 1.751 эВ.

