Оптика твердого тела и наноструктур



Гончар Кирилл Александрович

Тимошенко Виктор Юрьевич

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет

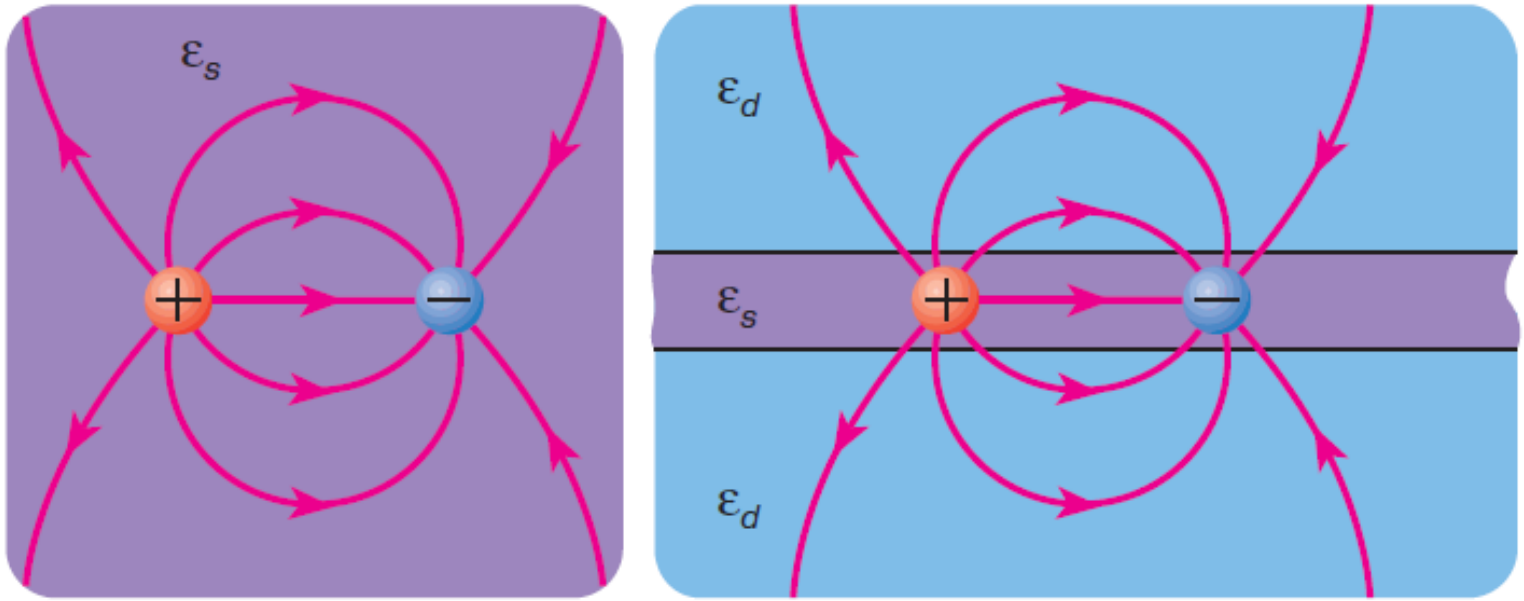
Лекция 16: Экситоны в полупроводниковых нанокристаллах

Экситон Ванье-Мотта в квантовой яме и нити. Диэлектрическое усиление экситонов. Экситоны в гетероструктурах. Обменное взаимодействие для экситонов в нанокристаллах. Стоксов сдвиг. Фактор Хуанг-Рисса. «Темные» и «светлые» экситоны. Время жизни экситонов в ансамблях нанокристаллов. Процессы возбуждения и рекомбинации экситонов и неравновесных носителей заряда в полупроводниковых наноструктурах.

Экситоны Ванье-Мотта в полупроводниковых квантовых ямах и гетероструктурах. Диэлектрическое усиление экситонов.

3D

2D, 1D

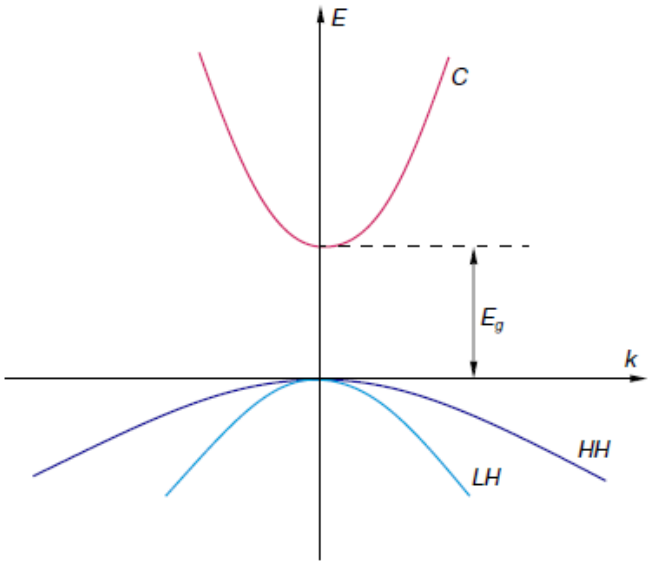


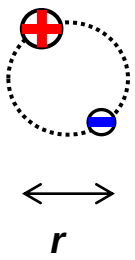
Электрическое поле экситона в квантовой яме или нити выходит за ее пределы и проникает в окружающее пространство, что меняет энергию взаимодействия, а значит энергетический спектр экситона.

ДНЕПРОВСКИЙ В.С. СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ, ТОМ 6, №8, 2000

Экситоны в полупроводниковых квантовых ямах (2D-гетероструктурах)

3D

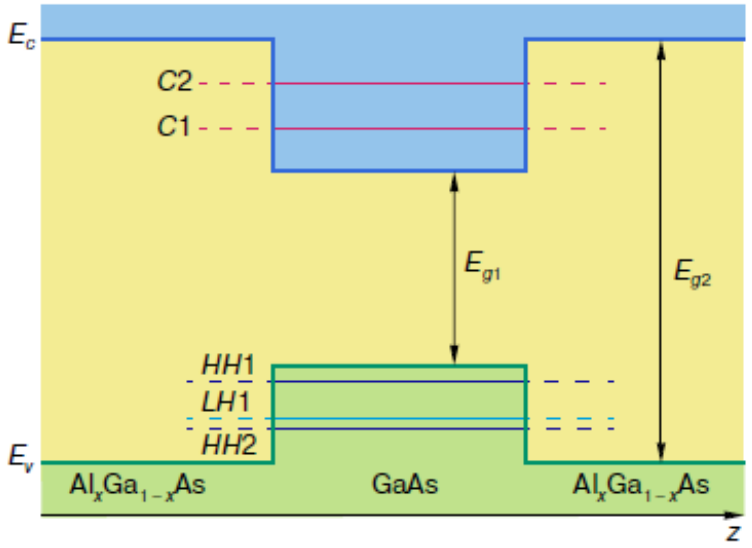




$$U(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r},$$

$$E_n^{(3D)} = -\frac{\mathrm{Ry}^*}{n^2}$$

2D



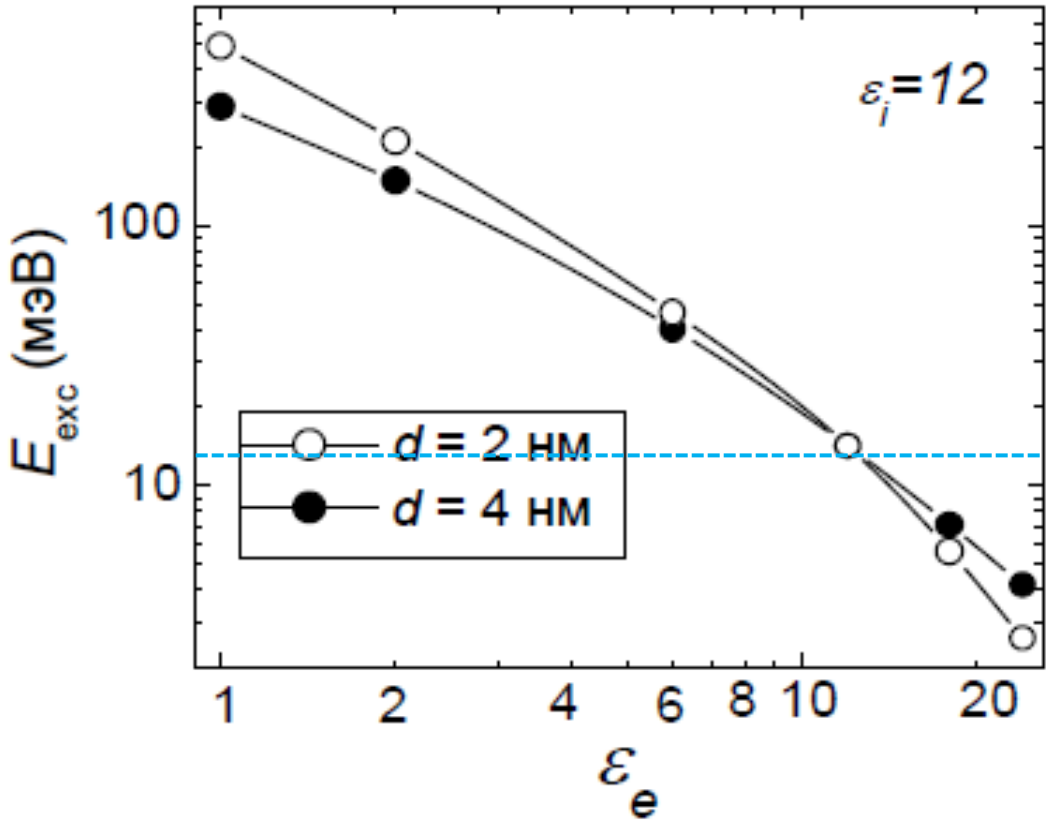
$$U_{2D}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r} + U_M(r)$$

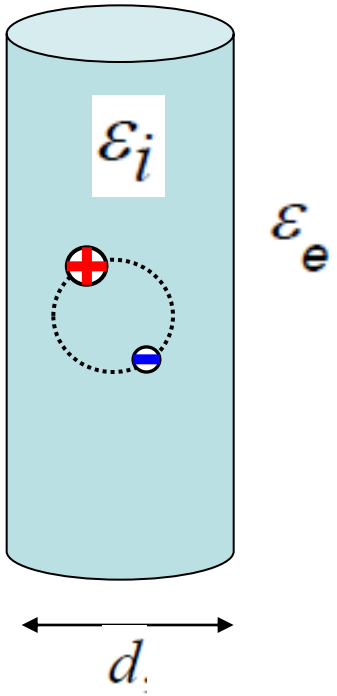
$$E_n^{(2D)} = -\frac{\mathrm{Ry}^*}{(n-1/2)^2}$$

Для экситона в квантовой яме изменяется как энергия связи, так и энергетический спектр экситона.

СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ, ТОМ 6, №8, 2000

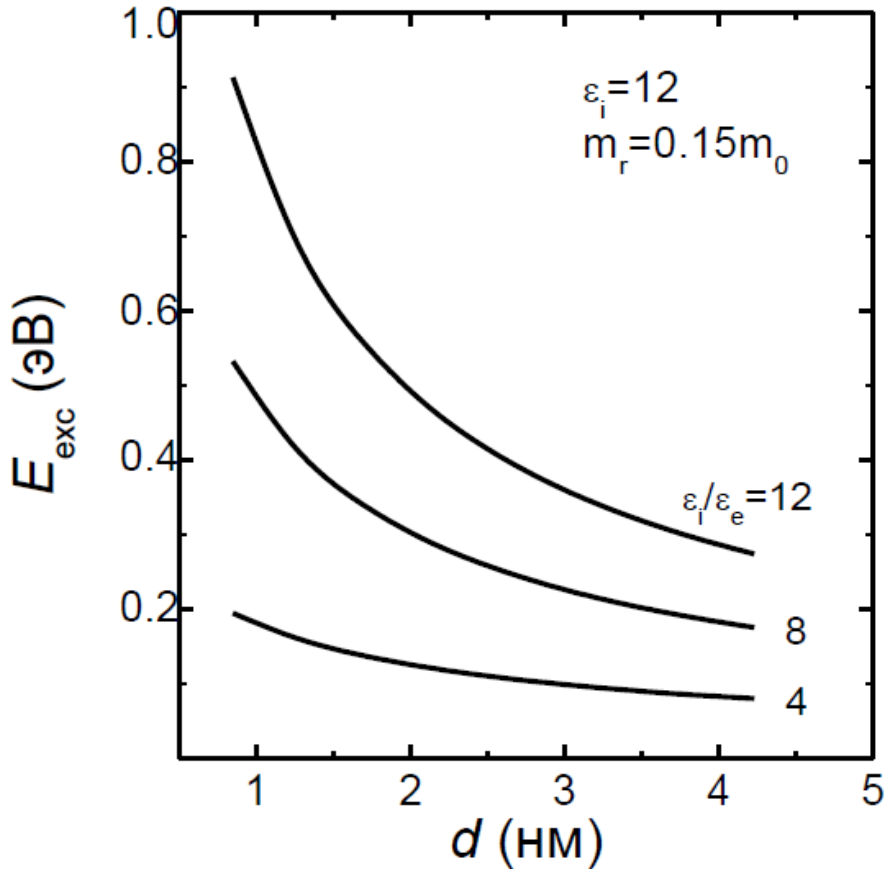
Зависимость энергии связи экситона в квантовой нити от диэлектрической проницаемости окружающей среды (эффект диэлектрического усиления)

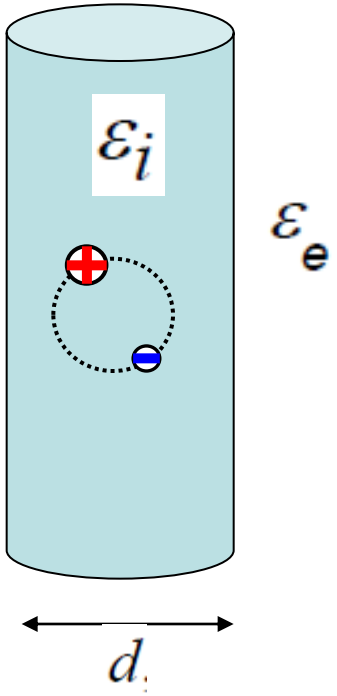




В квантовых нитях в диэлектрическом окружении может существенно увеличиться энергия связи экситонов до значений больше k_BT=26 мэВ, что делает экситоны стабильными при комнатной температуре.

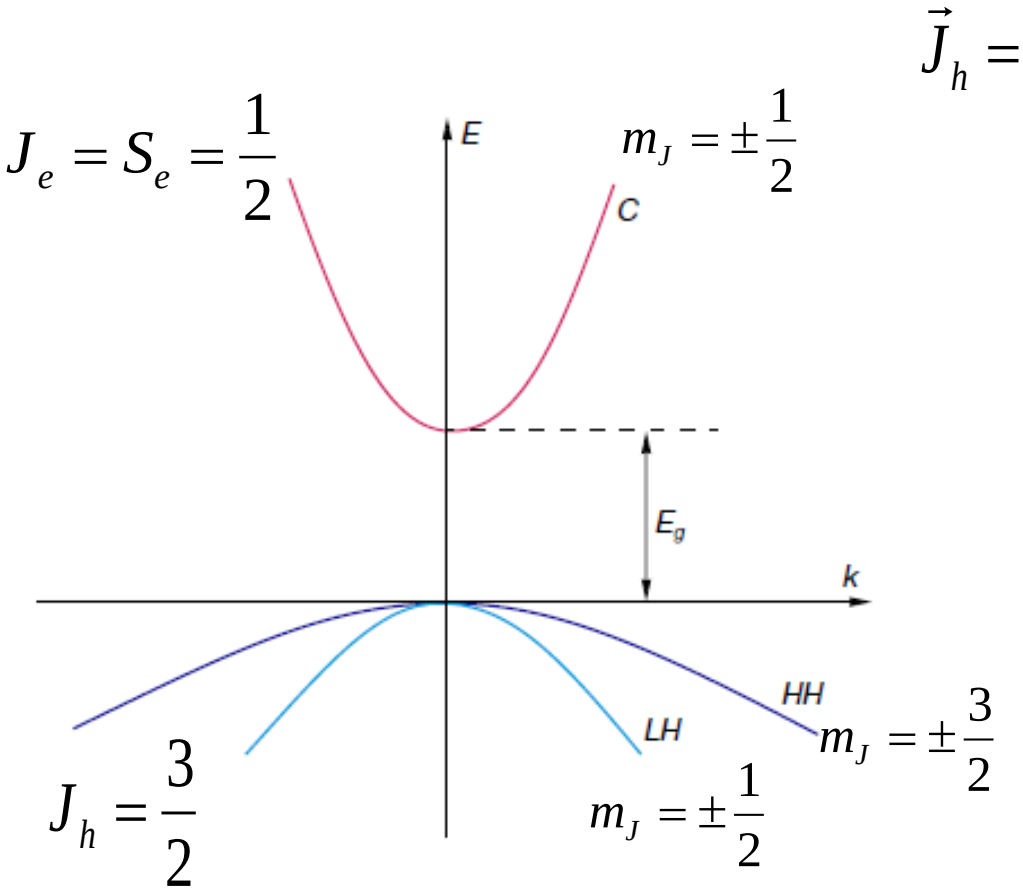
Зависимость энергии связи экситонов от диаметра квантовой нити





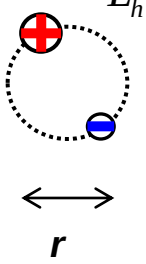
С уменьшением диаметра квантовой нити в среде с меньшей диэлектрической проницаемостью возрастает роль эффекта диэлектрического усиления экситонов.

Экситоны в гетероструктурах AIIIBV (учет спин-орбитального взаимодействия)



$\vec{J}_h = \vec{L}_h + \vec{S}_h$

$L_h = 1\,(l\text{ - состояние})$

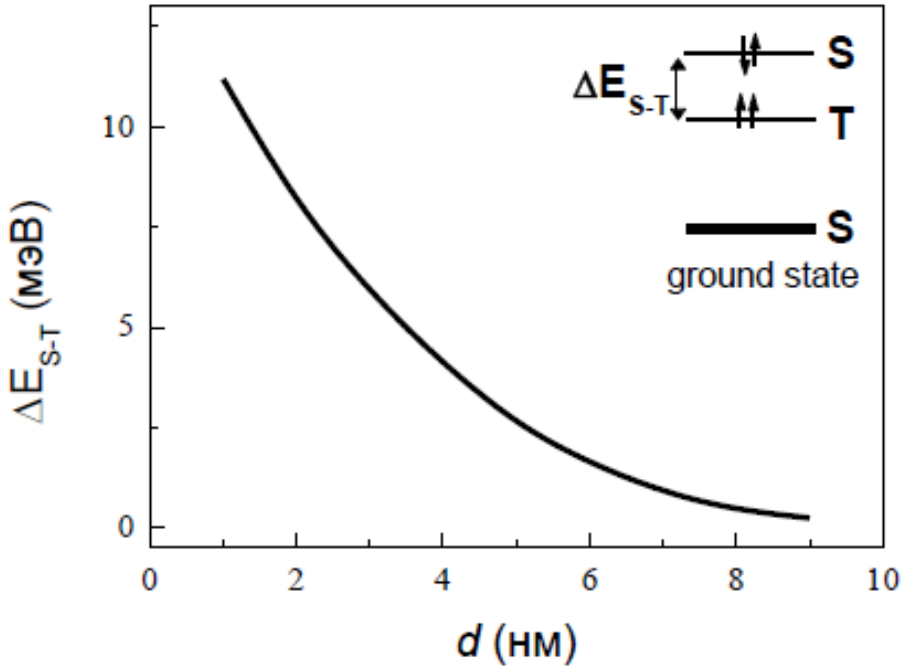


$\vec{J}_e = \vec{S}_e$

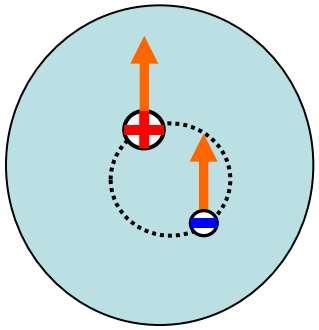
Экситон может образовываться из электрона и тежелой (HH) или легкой (LH) дырки. Полный момент экситона, образованного из тяжелой дырки J_{exc}=1 или 2.

В случае J_{exc}=2 излучательная аннигиляция экситона запрещена правилами отбора, и такой экситон является «темным», т.е. обладает большими временами жизни по сравнению со «светлым» экситоном (J_{exc}=1).

Увеличение энергии обменного взаимодействия экситонов в кремниевых нанокристаллах

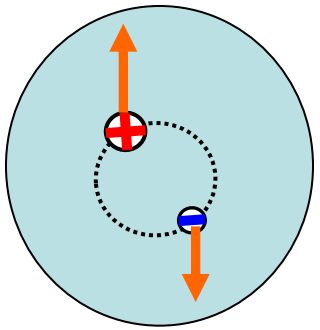


П.К. Кашкаров, В.Ю.Тимошенко. *Оптика твердого тела и систем пониженной размерности*. М., Физ. Факультет МГУ, 2009.



Триплетный экситон: S=1

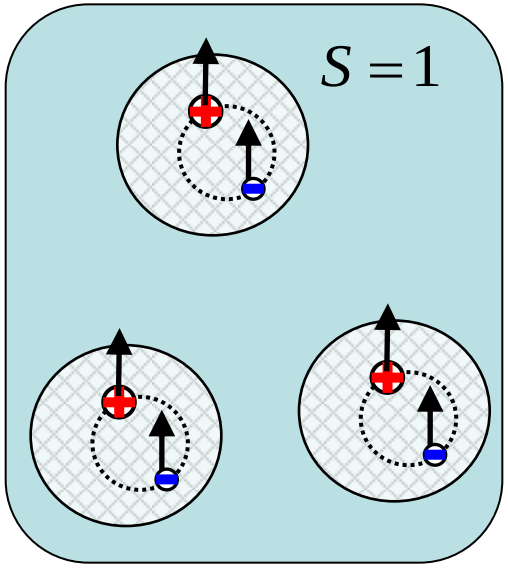
d

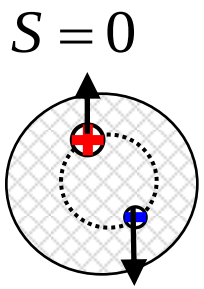


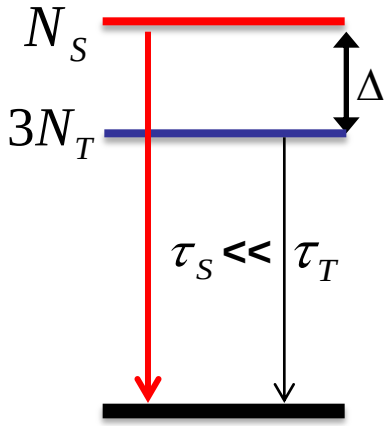
Синглетный экситон: S=0

Различие между энергиями синглетного и триплетного состояний обусловлено относительно слабым магнито-дипольным взаимодействием и поэтому весьма мало (доли мэВ) для экситонов в объемных полупроводниках. Однако в нанокристаллах обменное взаимодействие усиливается из-за сближения электрона и дырки и может достигать единиц и даже десятков мэВ.

Триплетные и синглетные экситоны в ансамблях нанокристаллов







$$N = 3N_T + N_S$$

$$N_S = N_T \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$$

$$N = N_T\left(3 + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)$$

$$\frac{dN}{dt} = -3N_T\tau_T^{-1} - N_S\tau_S^{-1} = -N\left(3 + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)^{-1}\left(3\tau_T^{-1} - \tau_S^{-1}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)$$

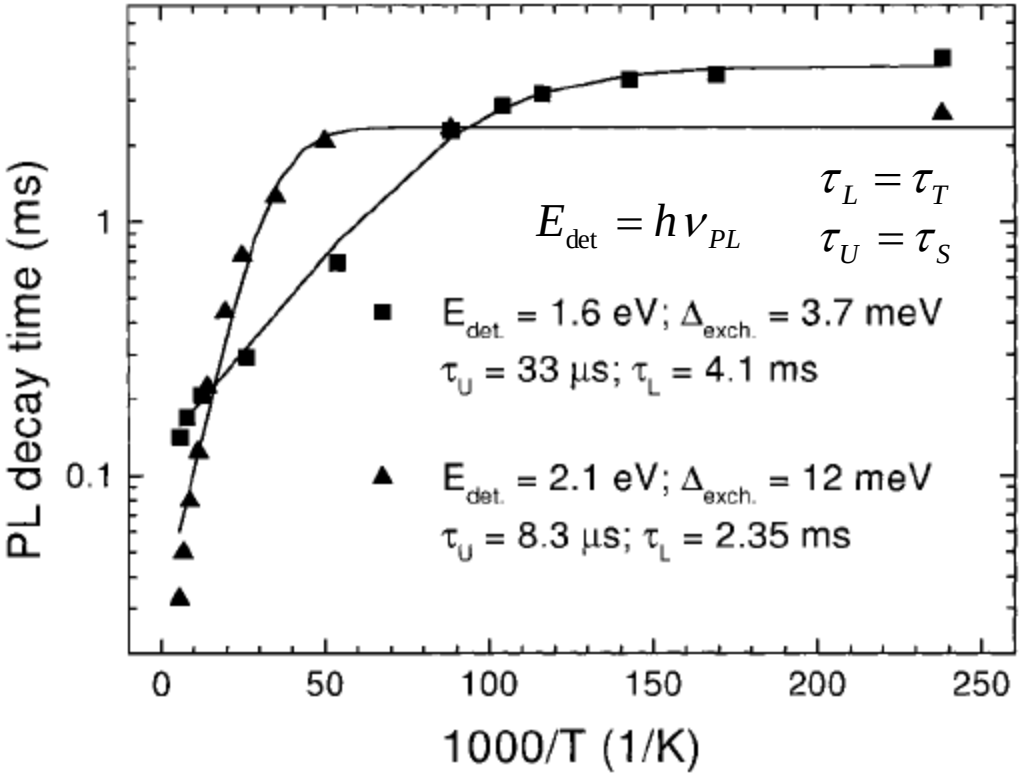
Полное время жизни экситона (собственное время жизни люминесценции) зависит от синглетных и триплетных времен, энергии обменного взаимодействия и температуры.

$$\tau_{ФЛ} = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{3\tau_T^{-1} + \tau_S^{-1}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}$$

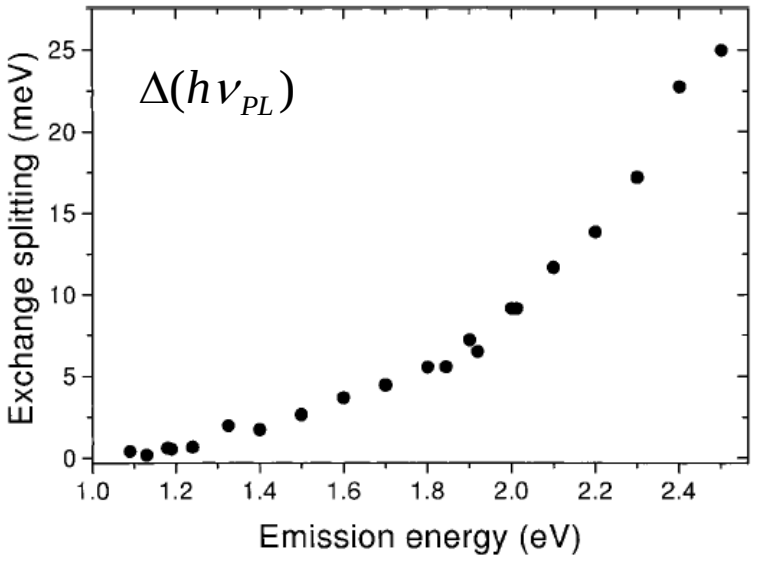
Излучательная анигиляция триплетных экситонов запрещена правилами отбора в электродипольном приближении, поэтому они имеют длинные времена жизни и называются «темными» . Сигнлетные экситоны иногда называются «светлыми».

Пример появления спиновых свойств экситонов:

Времена жизни триплетных и синглетных экситонов в нанокристаллах кремния



D. Kovalev et al., Phys. Stat. Sol. (1999).

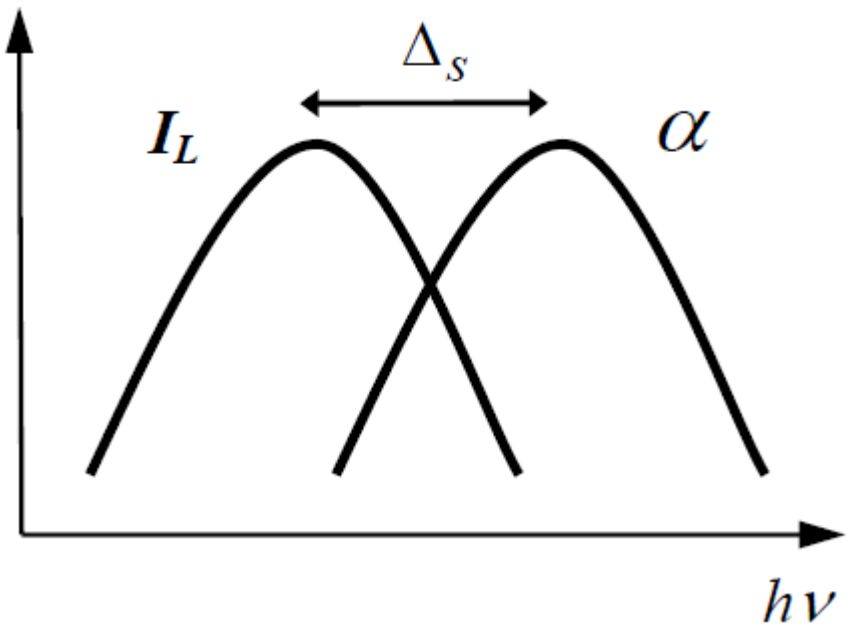


$$\tau_{ФЛ} = \frac{3 + \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}{3\tau_T^{-1} + \tau_S^{-1}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)}$$

Времена жизни триплетных экситонов большие из-за запрета оптических переходов по спину. Полное время жизни экситона (люминесценции) зависит от синглетных и триплетных времен, энергии обменного взаимодействия и температуры.

Стоксов сдвиг в полупроводниковых нанокристаллах

В полупроводниковых нанокристаллах наблюдается заметный стоксов сдвига, определяемый как различие максимумов спектров поглощения света α и люминесценции I_L .



Для полупроводниковых нанокристаллов появление стоксова сдвига вызвано:
1) синглет-триплетным расщеплением экситонного уровня,
2) экситон-фононным взаимодействием.

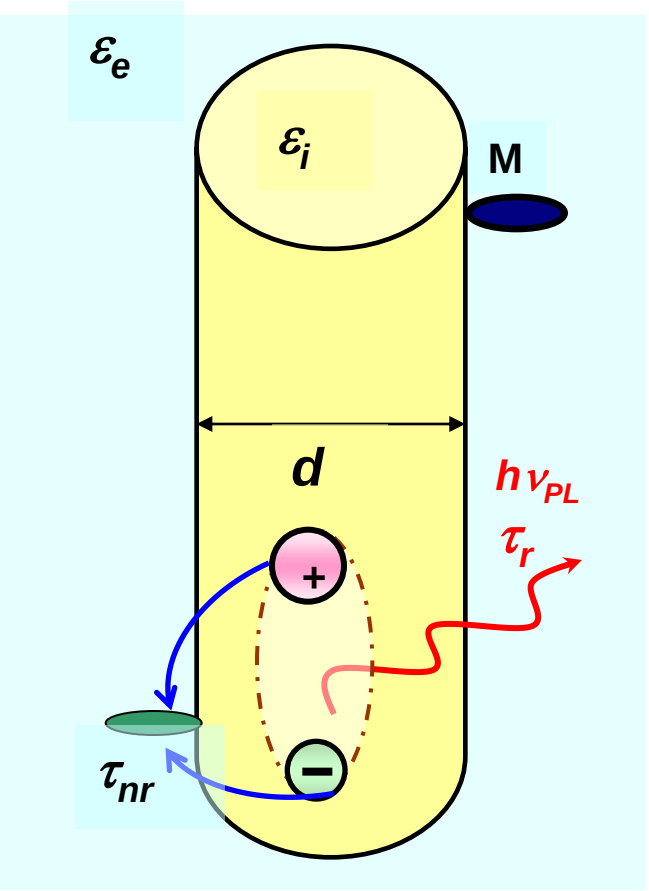
Величина стоксова сдвига может быть записана в виде:

$$\Delta_S = \Delta E_{S-T} + 2 f_{HR} \hbar\omega$$

где $0 \le f_{HR} \le 1$ – так называемый фактор Хуанг-Риса, а $\hbar\omega \approx \hbar\omega_{LO}$.

Фактор Хуанг-Риса пропорционален числу фононов, которые могут испускаться в ходе релаксации электронного возбуждения при экситон-фононном взаимодействии. Данный фактор возрастает в назкоразмерных полупроводниковых структурах. Так, например, в нанокристаллах CdSe с d = 4 нм: $f_{HR} \approx 0.25$, тогда как для $d = 1$ нм: $f_{HR} \approx 1$.

Экситоны в квантовых нитях:
феноменологическая модель динамики экситонов



Молекулы на поверхности нанокристаллов (M) влияют на их зарядовое состояние.
Параметры экситонов N, E_{exc}, $h\nu_{PL}$ и τ_r зависят от d, N_M, ε_i, ε_e

I. Излучательная рекомбинация

$$\tau_r(d) \propto d^5$$

II. Безызлучательная рекомбинация вследствие захвата носителей заряда на поверхностные состояния и

$$\tau_{nr} = \tau_{nr}^0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

Кинетические уравнения для концентраций экситонов N и неравновесных носителей заряда n :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial N}{\partial t} = Cn - AN - \dfrac{N}{\tau_r} \\ \dfrac{\partial n}{\partial t} = g + AN - Cn - \dfrac{n}{\tau_{nr}} \end{cases}$$

$$\frac{A}{C} = \exp\left(-\frac{E_{exc}}{kT}\right)$$

$$n(t) = n_0 \exp\left(-t/\tau\right),$$

$$N(t) = N_0 \exp\left(-t/\tau\right)$$

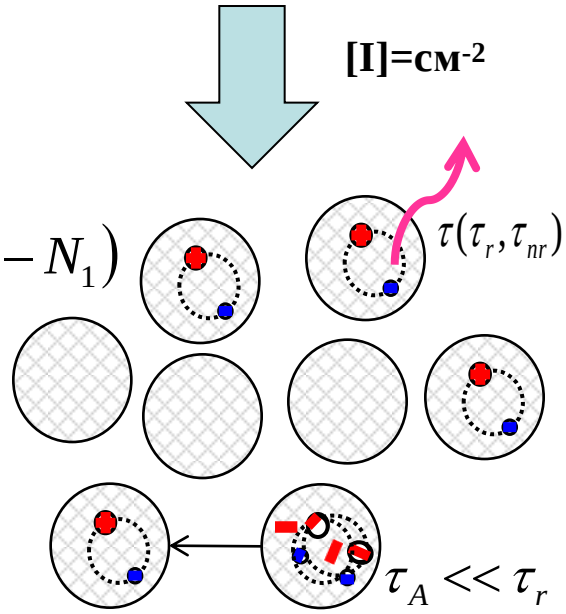
$$I_{PL} = \frac{N_0}{\tau_r} = \frac{g}{1 + \left[\tau_r \exp\left(-\dfrac{E_{exc}}{kT}\right) + C^{-1}\right]\tau_{nr}^{-1}}$$

$$\tau = \frac{1 + N_0/n_0}{\tau_{nr}^{-1} + \tau_r^{-1} N_0/n_0}$$

Динамика экситонов в ансамблях квантовых точек

Полное число нанокристаллов: $N = N_0 + N_1 + N_2 + \ldots = const$

Пусть нанокристаллы однократно возбуждены: $N = N_0 + N_1$



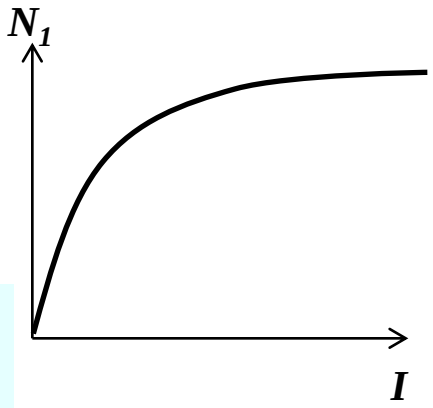
$$\frac{dN_1}{dt} = g - \frac{N_1}{\tau} = I \cdot \sigma(N - N_1) - \frac{N_1}{\tau}$$

При возбуждении в нанокристалле 2-х и боле экситонов их число быстро уменьшается до 1-го за счет оже-рекомбинации с вероятностью $\tau_A^{-1} >> \tau_r^{-1}$

Сечение поглощения света нанокристаллом: **[σ]=см²**

$$\frac{dN_1}{dt} = g - \frac{N_1}{\tau} = I \cdot \sigma N - I\sigma N_1 - \frac{N_1}{\tau}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad N_1^{st} = \frac{I\sigma N}{I\sigma + \tau^{-1}}$$



Имеет место насыщающаяся зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения

После прекращения возбуждения : $N_1(t) = N_1^{st} \exp(-t/\tau)$

Итоги Лекции 16 :

- Эффект диэлектрического усиления экситонов заключается в росте энергии связи экситонов в наноструктурах, окруженных средой с меньшей диэлектрической проницаемостью.
- Стоксов сдвиг спектра люминесценции в полупроводниковых наноструктурах включает экситон-фононное (фактор Хуанг-Риса) и обменное (спин-спиновое) взаимодействия.
- «Темные» и «светлые» экситоны отличаются излучательными временами жизни.
- Динамика рекомбинации экситонов в ансамблях нанокристаллов определяется временами жизни и интенсивностью возбуждения.