

ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ КВАЗІНУЛЬВИМІРНИХ СИСТЕМ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ. ВНЕСОК УКРАЇНСЬКИХ ФІЗИКІВ

Покутній С.І.

доктор фіз.-мат. наук, професор

НПУ імені М.П. Драгоманова

Аналізується сучасний стан та перспективи розвитку оптичної спектроскопії напівпровідникових наносистем. Наводяться проблеми теоретичної спектроскопії електронних станів квазінульвимірних наносистем, які потребують подальшого розвитку.

Анализируется современное состояние и перспективы развития оптической спектроскопии полупроводниковых наносистем. Приводятся проблемы теоретической спектроскопии электронных и экситонных состояний квазиульмерных наносистем, которые требуют дальнейшего развития.

The modern condition and the perspectives of the development of optical spectroscopy semiconductor nanosystems is analysed. The problems of theoretical electronic and excision states of guasi-zero dimelsional nanosystems spectrocrepys with future development are provided.

Інтенсивні дослідження квазінульвимірних напівпровідникових структур систем стимулюються як відкриттям ряду принципово нових фундаментальних явищ, так і наявністю великих прикладних можливостей (елементна база нанооптоелектроніки, нанофотоніки, лазерної техніки тощо). Тому нині широко вивчаються фізичні явища у низьковимірних системах, розробляються фізичні та хімічні методи дослідження та діагностики [1-9]. Сьогодні мікро- і нанооптоелектроніка вийшла на нанометровий рівень і інтенсивно розвивається далі. Світове визнання здобули своїми роботами українські наукові школи з експериментальної і теоретичної фізики низьковимірних напівпровідникових систем, засновані І.М. Ліфшицем, В.М. Аграновичем, М.П. Лисицею, В.Г. Литовченком, М.Д. Глинчуком, А.П. Шпаком, С.І. Пекарем, М.Г. Находкіним, А.Г. Наумовцем, М.С. Бродиним, В.І. Сугаковим, М.В. Ткачем, Е.А. Пашицьким.

Оптичні та електрооптичні властивості подібних гетерофазних систем значною мірою визначаються енергетичним спектром просторово обмеженої електроннодіркової пари (екситона) (українські фізики М.Ф. Дейген, М.Д. Глинчук (1963) [10], М.П. Лисиця, М.Р. Куліш (1966) [11], В.М. Агранович (1973) [12], В.Г. Литовченко (1976) [13], С.І. Покутній (1984) [14; 15], В.М. Ткач (1989) [16]). При цьому енергетичний спектр квазічастинок

залежить від радіуса a напівпровідникової квантової точки (КТ). За цих умов вплив поверхні поділу КТ-діелектрична матриця може спричинити розмірне квантування енергетичного спектра електрона і дірки в КТ, пов'язане як з просторовим обмеженням області квантування, так і з поляризаційною взаємодією носіїв заряду з поверхнею КТ [1-9; 14-16].

Дискретність енергетичного спектра електронів і дірок у КТ використовується для створення оптичних нанолазерів та інших приладів з високою температурною стабільністю частоти генерації [1-9]. Розміри КТ a повинні бути в діапазоні кількох нанометрів, щоб енергетичні зазори, які виникають між квантоворозмірними рівнями електронів і дірок $\Delta E_{e(h)}$, були порядку кількох kT_0 при кімнатній температурі T_0 (де k - постійна Больцмана). Це дає можливість усунути основну проблему сучасної мікро- і нанооптоелектроніки - "розмивання" рівнів носіїв заряду в енергетичному інтервалі порядку kT , яке призводить до деградації властивостей приладів у разі підвищення робочої температури T [1-4].

Основна причина кардинальної різниці фізичних властивостей напівпровідникових квазінульвимірних систем від властивостей напівпровідникових матеріалів обумовлюється тим, що внаслідок просторового обмеження та нанорозмірів КТ вирішальну роль відіграє розмірне квантування спектрів квазічастинок, зокрема, екситонів [1-9].

Можливість, змінюючи радіус a КТ, варіювати енергетичним спектром носіїв заряду $E_{nl}^{e(h)}(a)$ (де n, l - головне і орбітальне квантові числа носіїв заряду), який до того ж має дискретну структуру, дає змогу розв'язати загальну проблему керування оптичними фундаментальними параметрами в квазінульвимірних структурах і в приладах на їх основі: шириною забороненої зони, ефективними масами носіїв і їх рухливостями, показником заломлення та коефіцієнтом поглинання світла тощо [1-9; 14-20].

В [1,3-9,15-26] розглядалась проста модель квазінульвимірної системи: нейтральну напівпровідникову КТ радіуса a з діелектричною проникністю ε_2 , занурену у діелектричну матрицю з діелектричною проникністю ε_1 . В об'ємі такої КТ рухались електрон e і дірка h з ефективними масами m_e і m_h . У рамках цієї моделі в [9,17-19] отримано енергетичний спектр екситонного стану в КТ, як функцію радіуса a КТ, відносної діелектричної проникності $\varepsilon = (\varepsilon_2 / \varepsilon_1)$ та відношення ефективних мас квазічастинок (m_e / m_h), у випадках, коли КТ моделювалась потенціальною ямою нескінченної [9, 17] та скінченної [9,18] глибини. В останньому випадку була врахована можливість виходу квазічастинок з об'єму потенціальної ями кінцевої глибини.

У рамках адіабатичного наближення (тобто при $m_e \ll m_h$) і в наближенні ефективної маси на прикладі простої моделі квазінульвимірної системи було вивчено [25, 26] міжзонне

поглинання світла в КТ в умовах, коли поляризаційна взаємодія електрона і дірки з поверхнею КТ була домінуючою. В роботах [25, 26] використовувалось дипольне наближення, в якому довжина поглинання набагато більша за радіуси a КТ. В результаті для КТ радіуси яких a сумірні з борівським радіусом екситону a_{ex} було показано, що край поглинання КТ формувався двома сумірними за інтенсивністю переходами з різних рівнів розмірного квантування дірки на нижній рівень розмірного квантування електрона.

Такі гетероструктури привертають до себе увагу внаслідок їх нелінійних оптичних властивостей і перспектив застосування в нанооптоелектроніці та у квантовій електроніці (зокрема, як нових матеріалів, перспективних для створення елементів, що керують оптичними сигналами в інжекційних напівпровідникових нанолазерах і в оптичних бістабільних елементах та транзисторах) [1-9; 19; 20].

Прогрес у вивченні наносистем тісно пов'язаний з удосконаленням методів оптичної і автоіонної, тунельної, атомносилової спектроскопії, а також із розвитком теоретичних методів (зокрема, методів комп'ютерного моделювання).

Для визначення актуальних напрямів експериментальних досліджень наноструктур необхідно, хоча б у початковому наближенні, теоретично описати властивості досліджуваних об'єктів, щоб цілеспрямовано виявляти нові фізичні явища [1-9]. Оскільки оптичні властивості КТ визначаються переважно дискретними енергетичними спектрами квазічастинок [1-9; 14-20], то основним завданням теорії на даному етапі є дослідження впливу розмірного квантування, різноманітних взаємодій (кулонівської, поляризаційної, електрон- і екситон-фононої, обмінної, спин-орбітальної і т.п.) та електричного і магнітного полів на спектри електронів, дірок та екситонів [1-9; 14-20].

Зазначимо деякі проблеми у дослідженні наносистем, які потребують, на наш погляд, подальшого розвитку експериментальними та теоретичними методами [1-9; 14-20]:

1. Більшість підходів до опису фізичних властивостей напівпровідникових КТ умовно можна поділити на дві групи [1-5]: 1) опис з позиції твердого тіла в рамках зонної теорії в її одноелектронному наближенні [1-5]; 2) опис з позиції окремого атома у рамках квантово-хімічного кластерного підходу, в якому КТ вважають за велику молекулу [1].

У рамках першого підходу КТ розглядали як нанокристал сферичної форми, що має періодичну кристалічну структуру. Квазічастинкам (електрону, дірці та екситону), які рухались у КТ приписували певну ефективну масу, як і в масивному монокристалі. При цьому ефект розмірного квантування пояснювався рухом квазічастинки у потенціальній ямі нескінченної глибини, якою була КТ [1-5].

Питання про коректність такого підходу, межі його застосовності з боку малих розмірів a КТ та зміну параметрів монокристала при переході до розмірів a квантових масштабів залишаються неповністю розв'язаними.

У роботах [21,22] запропоновано новий модифікаційний метод ефективної маси, з допомогою якого описувався енергетичний спектр екситона в напівпровідникових КТ з радіусами a сумісними з борівським радіусом екситону a_{ex} . Показано, що в рамках моделі КТ, в якій вона моделювалась нескінченно глибокою потенціальною ямою, наближення ефективної маси можна застосовувати до опису екситону в КТ з радіусами a , сумісними з борівським радіусом екситону a_{ex} , вважаючи, що зведена ефективна маса екситону $\mu = \mu(a)$ є функцією радіуса a КТ.

2. У рамках простої моделі квазінульвимірної системи показано [1; 5; 9], що навіть для КТ Cds з малими радіусами $a = 1,5$ нм кінетична енергія електрона дає у спектр екситону $E_{n_e,0,0}^{t_h}(a)$ (де n_e, t_h - головні квантові числа електрона і дірки) внесок за порядком величини сумісний із внесками, які вносять у спектр екситону енергії поляризаційної $\bar{U}_{pol}^{n_e,0,0}(a)$ і кулонівської $\bar{V}_{eh}^{n_e,0,0,t_h}(a)$ взаємодій. У зв'язку з цим подання спектра екситону в КТ з радіусами $a < a_{ex}$ (де a_{ex} - борівський радіус екситона в масивному напівпровіднику) лише виразом для кінетичної енергії електрона $T_{nl}^e(a)$ є не зовсім виправданим. Актуальним було б перевірити співвідношення між цими внесками, що входять у спектр екситону у КТ, яка містять не лише напівпровідниковий матеріал Cds.

При наближенні a до a_{ex} (у рамках адіабатичного наближення, при $m_e \ll m_h$) екситон являє собою легкий електрон, рух якого кантується в об'ємі КТ незалежно від руху важкої дірки, а енергія електрона $T_{nl}^e(a)$ набуває дискретний ряд значень. Важка дірка, взаємодіючи з електроном через кулонівський потенціал $V_{eh}(a)$, здійснює осциляторні коливання з частотою $\omega(a, n_e) \sim a^{-3/2}$ (яка залежить від квантового числа n_e) в адіабатичному потенціалі електрона. При цьому енергетичні рівні дірки описуються спектром осциляторного виду [1,3-9]. Наведена внутрішня структура такого екситону відрізняється від внутрішньої структури об'ємного екситону Ван'є - Матта.

3. Вирази, що описують спектри квазічастинок $E_{nl}^{e(h)}(a)$ у КТ, значною мірою залежать від виду функції розподілу КТ за радіусами a [1-9]. Важливо було б перевірити на експерименті, які функції розподілу (крім функції Ліфшиця-Слезова) описують розподіл КТ за радіусами a . Теоретичними методами актуально було б з'ясувати, яким чином вирази, що

описують енергетичні спектри квазічастинок $E_{nl}^{e(h)}(a)$ у КТ, залежать від таких функцій розподілу.

4. Проблема коректного врахування взаємодії носіїв заряду з самоіндукованим полем поляризації на поверхні поділу КТ - діелектрична матриця залишається актуальною і потребує подальших теоретичних досліджень [1; 2; 14-16]. Зокрема, досі ще не розв'язані задачі щодо усунення сингулярності кулонівського типу в енергії поляризаційної взаємодії $U(r_e, r_h, a)$ квазічастинок зі сферичною поверхнею КТ при $r_e, r_h \rightarrow a$ (де r_e, r_h - відстань електрону і дірки від центру КТ). Також не розв'язана задача, яка б уможливила урахувати плавний перехід діелектричної проникності $\varepsilon(r)$ як функції координати r , через поверхню поділу "КТ-діелектрична матриця" при розрахунках спектрів квазічастинок у квазінульвимірних системах [1].

5. У теоретичних розрахунках спектрів квазічастинок $E_{nk}^{e(h)}(a)$ у рамках моделі зі скінченною глибиною потенціальної ями КТ виникає проблема врахування ефективних мас квазічастинок, як функцій їх координат ($m_e = m_e(r_e)$ і $m_h = m_h(r_h)$) [21; 22]. Ця задача є ще й досі не розв'язаною для монотонно плавних функцій $m_e(r_e)$ і $m_h(r_h)$ [2].

6. Однією з переваг наноструктур з КТ є те, що КТ можуть бути активними центрами локалізації та рекомбінації носіїв заряду [1-9], що перешкоджає їх безвипромінювальній рекомбінації на дзеркалах резонатора напівпровідникового лазера. Тому особливу увагу приділяють дослідженням процесів деградації властивостей КТ під дією світла. Тут необхідно не лише нові дослідження, зокрема поверхневих станів квазічастинок, резонансно-тунельних ефектів та ефектів фотоіонізації КТ, але й розробка фізичних моделей процесів, що протікають за безпосередньої участі гетерограниці.

Є надія, що в найближчому майбутньому будуть створені масиви КТ з високою концентрацією, ступенем просторової впорядкованості та максимально вузьким розподілом їх розмірів [1-9]. Такі дослідження перебувають на початковій стадії. Створення вертикально зв'язаних масивів самоорганізованих КТ, очевидно, є першим кроком до розробки принципово нового об'єкта досліджень - одновимірних надграток [1-4]. Розробка методів синтезу просторово орієнтованих масивів анізотропних КТ найближчим часом стане новим кроком на шляху отримання наногетероструктур із наперед заданими параметрами. Такими методами були реалізовані ідеальні гетероструктури з КТ із високим ступенем кристалічної досконалості та однорідності за розмірами ($\approx 10\%$). Такі нові наноструктури, очевидно, можуть бути використані для розробки нових нелінійних оптичних поляризаційних пристроїв [20].

7. Застосування напівпровідникових систем в якості активної області нанолазерів заважає мала енергія зв'язку екситона в КТ. Тому дослідження направлені на пошук наноструктур, в якій може спостерігатись значне збільшення енергії зв'язку екситона в КТ, є безумовно актуальними. У роботах [27,28] показано, що ефект збільшення енергії зв'язку екситона $E_{ex}(a, \varepsilon)$ в КТ радіуса a визначався двома факторами: перенормуванням енергії кулонівської взаємодії $V_{eh}(a)$ електрона з діркою, пов'язаного з чисто просторовим обмеженням області квантування об'ємом КТ, а також енергією взаємодії електрона і дірки з «чужими» зображеннями (ефект «діелектричного підсилення» [29]). Установлено ефект суттєвого збільшення енергії зв'язку екситона $E_{ex}(a, \varepsilon)$ в КТ селеніду та сульфїду кадмію з радіусами $a \geq a_{ex}$ (в 7,4 та 4,5 раз відповідно) порівняно з енергією зв'язку екситона в монокристалах CdSe і CdS.

8. Практично всі теоретичні та експериментальні дослідження наногетеросистем, виконані до останніх років, належать до так званих закритих систем, в яких зовнішнє середовище є найвищим потенціальним бар'єром. Тепер експериментально створено так звані відкриті наногетеросистеми, в яких зовнішнє середовище створює для квазічастинок потенціальний бар'єр меншої висоти, ніж хоча б один із шарів цієї системи. У [23] вперше було показано, що у таких наносистемах можливе існування квазістаціонарних резонансних станів носіїв заряду. Теорія таких резонансних станів перебуває на початковій стадії розвитку. Завдяки значному збільшенню енергії зв'язку екситонних переходів [23; 24] (у порівнянні з такими ж величинами у "закритих" системах) у "відкритих" наногетеросистемах, такі гетероструктури можуть бути застосованими як елементарна база (квантові транзистори) комп'ютерів нових поколінь [1-9].

Список використаної літератури

1. Покутний С.И. Теория экситонов в квазинульмерных полупроводниковых системах.- Одесса: Астропринт, 2003.-230 с.
2. Ткач М.В. Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки та дроти. - Чернівці: Чернівецький національний університет, 2003. - 320 с.
3. Шпак А.П., Покутній С.І. Діагностика наносистем. Напівпровідникові квазінульвимірні системи. - Київ: Інститут металофізики НАНУ, 2004. - 320 с.
4. Шпак А.П., Покутний С.И. Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах. - Киев: Академперіодика, 2005. - 320 с.

5. Шпак А.П., Покутний С.И. Влияние поляризационного взаимодействия квазичастиц на спектроскопию экситонов в квазипульмерных системах //УФМ. – 2005. – 6, №2. – С. 105-134.
6. Шпак А.П., Покутний С.И. Квантоворазмерные локальные состояния квазичастиц в наносистемах //Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. - 2005. - 3, № 3. - С. 667 - 690.
7. Шпак А.П., Покутний С.И. Объемные локальные состояния квазичастиц в квазиульмерных системах //Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. - 2005. - 3, № 4. - С. 877 - 892.
8. Шпак А.П., Покутний С.И. Коллоидно-химические основы нанонауки. - Киев: Академперіодика, 2005, гл. IX.
9. S.I. Pokutnyi. Optical spectroscopy at exciton states in quasi-zero-systems. // Ukr. J. Phys. Rev. - 2006. – 3, № 1. – P. 46-69.
10. Дейген М.Ф, Глинчук М.Д. Экситонні стани на плоскій поверхні поділу напівпровідник-діелектрик //ФТТ. - 1963. -5, № 11. - С. 3250-3258.
11. Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Геец В.И., Коваль П.Н. Оптические свойства легированных боросиликатных стекол. // Опт. и спектр. - 1966. - 20. № 3. - С. 508-520.
12. Агранович В.М., Лозовик Ю.Е. Локализация экситонов силами электростатического изображения на плоской поверхности раздела. // Письма в ЖЭТФ. - 1973. - 17, № 4. - С. 209-211.
13. Litovchenko V.G. Optical spectroscopy in thin semiconductor films. // Thin Sol. Films. - 1976. - 36, № 1. - P. 205-213.
14. Pokutnyi S.I. Preprint Akad. Sc. USSR, Institute spectroscopy, № 1. - Moscow, 1984.
15. Покутний С.И. Макроскопические локальные состояния носителей заряда в ультрадисперсных средах. // ФТТ. - 1985. - 27, № 1. – с. 48-56.
16. Ткач Н.В., Головацкий В.А. Влияние поляризационного взаимодействия на спектр экситона в полупроводниковых микрокристаллах. // ФТТ. - 1990. - 32, № 8. - С. 2512-2513.
17. S.I. Pokutnyi. Quantum dimensional exciton in quasi-zero-systems. // Phys. Lett. A. - 1992. - 168, № 5, 6. - P. 433-436.
18. S.I. Pokutnyi. Energy spectrum exciton in quasi-zero-systems. // Phys. Lett. A. - 1995. - 203, № 5, 6. - P. 388-394.
19. S.I. Pokutnyi. Optical nanolaser on nanosystems: Theory. // Phys. Lett. A - 2005. - 342. - P. 347-350.

20. S.I. Pokutnyi. Quantum Stark effect in quantum dots. // J. Appl. Phys. - 2004. - **98**, № 2. - P. 1115-1122.
21. S.I. Pokutnyi. New modified method effective masses in quantum dots. // Semiconductors. - 2007. - **41**, №11. - С. 1410 – 1415.
22. S.I. Pokutnyi. Energy spectrum exciton states in quantum dots. // Ukr. I. Phys. – 2007. – **45**, № 9. – С. 1205 – 1212.
23. Ефремов Н.А., Покутний С.И. Уширение квазистационарных электронных уровней в наносистемах. //ФТТ. – 1991. – **33**, №10. – С. 2845 – 2851.
24. Покутний С.И. Поглощение света на одночастичных состояниях носителей заряда в наносистемах. // ФТП. – 1997. – **39**, №4. – С. 720 – 722.
25. Покутний С.И. Межзонные поглощения света в квантовых точках//ФТТ. - 1999. - **41**, №7.- С.1310 - 1313.
26. Покутний С.И. Размерное квантование дырки в электронном потенциале в квантовой точке// ФТП. - 2003. - **37**, №6. - С.743 - 747.
27. Шпак А.П., Покутній С.І. Енергія зв'язку екситону у напівпровідникових квантових точках// Доповіді НАН України. - 2009. - №6. - С.90 - 94.
28. Покутний С.И. Энергия связи экситона в полупроводниковых квантовых точках// ФТП.-2010. - **44**, №4. - С. 507 - 512.
29. Келдыш Л.В. Кулоновское взаимодействие в тонких плёнках //Письма в ЖЭТФ. - 1979. -**29**, №11. - С. 776 - 780.