

Влияние анизотропии зонной структуры на оптические переходы в сферических квантовых точках на основе сульфида и селенида свинца

© А.Д. Андреев, А.А. Липовский*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 января 1999 г. Принята к печати 20 мая 1999 г.)

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования спектров оптического поглощения сферических квантовых точек на основе PbS и PbSe. Строгий теоретический анализ спектров энергии и оптических переходов проведен в рамках четырехзонного $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ приближения с полным учетом влияния анизотропии зонной структуры. Показано, что сильная анизотропия зонной структуры PbS и PbSe приводит к проявлению тех оптических переходов, которые запрещены в изотропном приближении. Эти переходы обнаружены в спектрах оптического поглощения исследованных квантовых точек.

1. Введение

Стекла с полупроводниковыми квантовыми точками представляют интерес для исследования фундаментальных свойств низкоразмерных структур и влияния квантового ограничения на оптические переходы. Зависимость энергий этих переходов от размера дает возможность "настройки" таких стекол на длину волны того или иного источника при условии, что эта длина волны превышает ширину запрещенной зоны для объемного полупроводника. В случае узкого распределения ансамбля квантовых точек по размерам возможна резонансная настройка. Основной объем исследований квантовых точек, сформированных в стеклянных матрицах, выполнен для квантовых точек на основе широкозонных полупроводников II–VI, ширина запрещенной зоны которых соответствует видимой области длин волн [1]. Недавно были синтезированы стекла с квантовыми точками на основе узкозонных полупроводников типа IV–VI, и было выполнено моделирование энергетической структуры этих квантовых точек [2–5]. В частности [3], были вычислены спектры энергии и матричные элементы, ответственные за оптические переходы в PbS и PbSe квантовых точках. При этом использовалось изотропное приближение, и эффекты анизотропии учитывались только в рамках первого порядка теории возмущений. Однако, как показано в настоящей работе, анизотропия зонной структуры существенно влияет на оптические свойства квантовых точек на основе сульфида и селенида свинца, и, следовательно, она должна учитываться в полном объеме.

В настоящей работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования энергетической структуры и оптических переходов в сферических квантовых точках на основе PbS и PbSe. Показано, что учет влияния анизотропии в полной мере обеспечивает удовлетворительное описание экспериментальных спектров оптического поглощения и идентификацию наблю-

дающихся оптических переходов, в том числе переходов, которые не описываются в изотропном приближении или в рамках модели, ранее предложенной в работе [3].

2. Синтез и экспериментальное исследование квантовых точек

Для формирования полупроводниковых квантовых точек при фазовом распаде пересыщенного твердого раствора нами использовалось недавно разработанное $P_2O_5-Na_2O-ZnO-AlF_3-Ga_2O_3$ стекло [4,5], допированное PbS или PbSe. Стекло синтезировалось при температуре 1100°C, температура стеклования $T_G \sim 380^\circ C$. Использовался синтез из шихты. После синтеза и закалки при комнатной температуре образцы стекла имели слегка желтоватую окраску, типичную для свинцово-содержащих стекол. Термообработка синтезированных стекол при температуре 390–400°C приводила к их окрашиванию в цвета от коричневого до черного в зависимости от длительности и температуры отжига. Рентгеновская дифрактометрия и просвечивающая электронная микроскопия отожженных образцов стекла продемонстрировали существование сферических PbS и PbSe квантовых точек с размерами, варьирующимися от 2 до 15 нанометров при различных условиях термообработки. Оцененная ширина распределения этих микрокристаллов по размерам для образца с наиболее узкодисперсным распределением квантовых точек составила $\sim 5-7\%$. Столь узкое распределение квантовых точек в стекле достаточно уникально, за исключением образцов стекол с квантовыми точками, описанных в работе [2]. Обычно распределения такой ширины могут быть получены при формировании квантовых точек при химическом синтезе [6]. Спектры оптического поглощения отожженных образцов стекла с PbS или PbSe квантовыми точками измерялись в диапазоне длин волн 350–3500 нм при комнатной температуре и при температуре жидкого ге-

лия. Узкое распределение квантовых точек по размерам обеспечило возможность наблюдения пиков оптического поглощения, соответствующих различным квантовым переходам, даже при комнатной температуре. Измерения при температуре жидкого гелия продемонстрировали наличие узких пиков оптического поглощения, соответствующих узкому распределению квантовых точек по размерам. Увеличение длительности отжига образцов стекол приводило к движению спектров оптического поглощения образцов с квантовыми точками от спектров нетермообработанных стекол к спектрам, характерным для объемных кристаллов PbS и PbSe.

3. Моделирование и сопоставление с экспериментом

Для расчета уровней энергии и волновых функций электронов и дырок в сферической квантовой точке мы использовали четырехзонную $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель, которая учитывает анизотропию зависимости энергии от квазиимпульса и достаточно точно описывает энергетическую зонную структуру вблизи точки L [7,8]. Эта модель учитывает взаимодействие валентной зоны и зоны проводимости, что существенно для расчета уровней энергии сферических квантовых точек в изотропном приближении [3]. Мы использовали $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ разложение вблизи точки L , поскольку минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны полупроводников PbS и PbSe находятся в точке L k -пространства. Эффективный гамильтониан \hat{H} четырехзонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели может быть представлен в виде $H = H_{isotr} + H_{an}$, где первое слагаемое соответствует изотропной части [3], а второе слагаемое описывает анизотропию дисперсионной зависимости энергии от импульса $E(\mathbf{k})$:

$$\hat{H}_{isotr} = \begin{pmatrix} \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} & \frac{\hbar}{m_0} P \sigma \mathbf{k} \\ \frac{\hbar}{m_0} P \sigma \mathbf{k} & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где

$$P^2 = (2P_t^2 + P_l^2) / 3, \quad (2)$$

$$\frac{1}{m^\pm} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_t^\pm} + \frac{1}{m_l^\pm} \right); \quad (3)$$

σ — матрицы Паули, $\mathbf{k} = -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$, E_g — энергия запрещенной зоны объемного полупроводников, m_t^\pm и m_l^\pm — поперечная и продольная эффективные массы для электронов (индекс "+") или дырок (индекс "-"), P_t и P_l — поперечные и продольные матричные элементы импульса между блоховскими волновыми функциями края зоны проводимости и валентной зоны (аналог кейновского матричного элемента для полупроводников типа $A^{III}B^V$), z — координата, отсчитываемая вдоль направления $\langle 111 \rangle$, m_0 — масса свободного электрона.

Анизотропная часть гамильтониана имеет вид

$$\hat{H}_0^{an} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m_t^-} (k^2 - 3k_z^2) & 0 & \frac{\hbar}{m_0} p_l k_z & \frac{\hbar}{m_0} p_l k_- \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2m_t^-} (k^2 - 3k_z^2) & \frac{\hbar}{m_0} p_l k_+ & -\frac{\hbar}{m_0} p_l k_z \\ \frac{\hbar}{m_0} p_l k_z & \frac{\hbar}{m_0} p_l k_- & -\frac{\hbar^2}{2m_t^+} (k^2 - 3k_z^2) & 0 \\ \frac{\hbar}{m_0} p_l k_+ & -\frac{\hbar}{m_0} p_l k_z & 0 & -\frac{\hbar^2}{2m_t^+} (k^2 - 3k_z^2) \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $k_\pm = k_x \pm ik_y$, $p_t = P_t - P$, $p_l = P_l - P$ и

$$\frac{1}{m_l^\pm} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_t^\pm} - \frac{1}{m_l^\pm} \right). \quad (5)$$

Волновые функции носителей локализованных в сферических квантовых точках, т.е. собственные функции гамильтониана \hat{H} , могут быть представлены в виде суперпозиции собственных функций $|\alpha\rangle$ гамильтониана H_{isotr} , соответствующего изотропной зонной структуре

$$\Psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (6)$$

суммирование проводится по всем состояниям α изотропного гамильтониана с учетом вырождения. При этом для расчетов достаточно ограничиться конечным числом слагаемых в сумме (6), которое обеспечивает необходимую точность в интересующем диапазоне энергий. В настоящей работе мы учитывали 42 слагаемых в сумме (6), что обеспечивало относительную точность лучше чем 0.1% при расчете уровней энергии и матричных элементов оптического перехода.

В рамках изотропной модели каждое состояние $|\alpha\rangle$ электронов и дырок в сферической квантовой точке характеризуется четырьмя квантовыми числами [3]: $|\alpha\rangle = |j, m, \nu, n_r\rangle$, где j и m — полный угловой момент и его проекция, n_r — радиальное квантовое число, а ν обозначает четность состояния. Далее, коэффициенты C_{α} в разложении (6) и уровни энергии в сферической квантовой точке могут быть найдены численно, как решение задачи на собственные числа и вектора матрицы $H_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} E_{\alpha} + \langle \alpha | \hat{H}_{an} | \beta \rangle$, где $\hat{H}_{isotr} |\alpha\rangle = E_{\alpha} |\alpha\rangle$, а E_{α} есть энергия состояния α .

Волновые функции изотропной части гамильтониана H_{isotr} могут быть найдены аналогично тому, как это делается при решении задачи о движении дираковского электрона в центральном поле [3,9,10]

$$|\gamma, \alpha\rangle = A_{l\nu\bar{m}}^{\gamma} \begin{pmatrix} B_1^{l\nu\bar{m}} \cdot f_{l\nu}^{\gamma}(r) & \mathbf{Y}_l^{\bar{m}}(\theta, \varphi) \\ B_2^{l\nu\bar{m}} \cdot f_{l\nu}^{\gamma}(r) & \mathbf{Y}_{l+\nu}^{\bar{m}+1}(\theta, \varphi) \\ B_3^{l\nu\bar{m}} \cdot g_{l\nu}^{\gamma}(r) & \mathbf{Y}_l^{\bar{m}}(\theta, \varphi) \\ B_4^{l\nu\bar{m}} \cdot g_{l\nu}^{\gamma}(r) & \mathbf{Y}_{l+\nu}^{\bar{m}+1}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $\gamma = e, h$ обозначает тип носителей (электрон или дырка соответственно); целые числа l и \bar{m} введены для

упрощения вида формул и выражаются через квантовые числа j, m, ν : $l = j - \nu/2$, $\bar{m} = m - 1/2$; $A_{l\nu\bar{m}}$ — нормировочный множитель; $B_i^{l\nu\bar{m}}$ — константы, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники [10], $f_{l\nu}^\gamma(r)$ и $g_{l\nu}^\gamma(r)$ — радиальные компоненты, выражающиеся через функцию Бесселя

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{l+1/2}(kr) + \frac{b}{\sqrt{\lambda r}} I_{l+1/2}(\lambda r), \quad (8)$$

$$g(r) = \frac{\nu c}{\sqrt{kr}} J_{l+\nu+1/2}(kr) + \frac{db}{\sqrt{\lambda r}} I_{l+\nu+1/2}(\lambda r). \quad (9)$$

В (8), (9) индексы γ, l, \bar{m} опущены; при этом подразумевается, что величины k, λ, b, c, d зависят от квантовых чисел и от энергии соответствующего уровня $E_{l\nu\bar{m}}^\gamma \equiv E$ в изотропной модели

$$b = -\sqrt{\frac{\lambda}{k}} \frac{\lambda_{l+1/2}(ka)}{I_{l+1/2}(\lambda a)}, \quad c = \frac{\frac{E_g}{2} - E + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\pm}}{\frac{\hbar P}{m} k},$$

$$d = \frac{\frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m_\pm}}{\frac{\hbar P}{m} \lambda}. \quad (10)$$

Учитывая граничные условия $\Psi_0 = 0$ при $|r| = 1$ и явный вид волновых функций (7)–(9), уровни энергии в квантовой точке в рамках изотропной модели могут быть найдены численно, как решение соответствующего дисперсионного уравнения [3].

Матричные элементы $\langle \alpha | \hat{H}_{an} | \beta \rangle$ вычисляются аналитически с использованием теоремы Вигнера–Экарта [9] и явных выражений (7)–(9) для волновых функций $|\alpha\rangle$. Матричные элементы для оптического перехода между уровнями i и f в квантовой точке вычисляются по формуле

$$M_{i \rightarrow f} = \sum_{\alpha, \beta} [C_\alpha^{(i)}]^* C_\beta^{(f)} M_{\alpha\beta}, \quad (11)$$

где матричные элементы $M_{\alpha\beta}$ для оптического перехода между изотропными состояниями α и β вычисляются аналитически. Наконец, квадрат матричного элемента для данной поляризации вычисляется в соответствии с формулой (1), а затем усредняется по направлениям вектора поляризации, при этом распределение по ориентациям сферических квантовых точек в стеклянной матрице предполагается однородным. Также отметим, что в случае ограничения суммирования только по вырожденным (ион квантыврожденным) состояниям с данной энергией в соотношении (6), мы приходим к результату первого порядка теории возмущений, полученному в работе [3]. Однако это приближение не применимо из-за сильного смешивания изотропных состояний с различной энергией, приводящего к ненулевому оптическому матричному элементу для переходов, запрещенных в изотропной модели.

На рис. 1 представлены уровни энергии сферической квантовой точки, рассчитанные в рамках изотропной и анизотропной моделей. Энергии основного

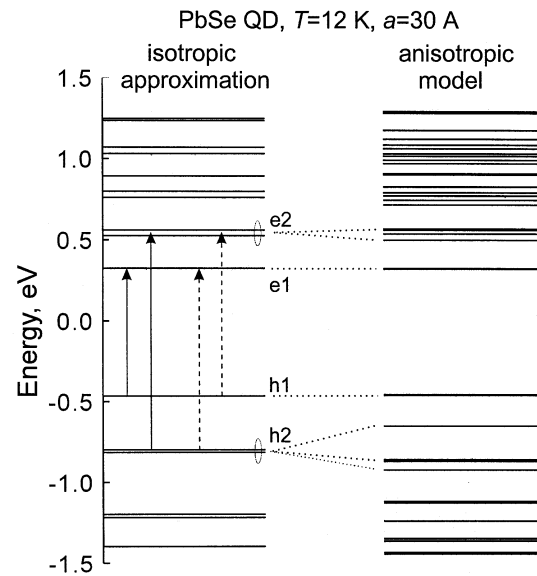


Рис. 1. Уровни энергии PbSe сферических квантовых точек, рассчитанные в изотропном приближении (горизонтальные линии слева) и с полным учетом анизотропии зонной структуры (горизонтальные линии справа). Вертикальные сплошные и штриховые линии обозначают соответственно разрешенные и запрещенные переходы в изотропном приближении. Штриховые линии от уровней слева к уровням справа показывают изотропные состояния, которые дают главный вклад в формирование уровней в сферической квантовой точке. Радиус квантовой точки $a = 40 \text{ \AA}$, температура $T = 12 \text{ K}$.

состояния в обеих моделях очень близки. Анизотропия зонной структуры незначительно сдвигает энергию основного состояния, поскольку при расчетах мы использовали набор усредненных зонных параметров для изотропной модели [3]: $P^2 = (2P_t^2 + P_l^2)/3$, $3/m^\pm = 2/m_t^\pm + 1/m_l^\pm$. Основное состояние электронов и дырок (уровни $e1, h1$ — см. рис. 1) состоит из состояний с $j = 1/2, \nu = \theta, n_r = 1$; более высокие уровни $e2, h2$ состоят из состояний с $j = 1/2, 3/2, \nu = -\theta, n_r = 1$ (где $\theta = 1$ для электронов, и $\theta = -1$ для дырок). В изотропном приближении имеются следующие правила отбора для прямых оптических переходов: $\Delta j = 0, \pm 1$; $\Delta m = 0, \pm 1$; $\nu_e \nu_h = -1$. Следовательно, все оптические переходы между группами уровней $e1 \leftrightarrow h2$ и $e2 \leftrightarrow h1$ (штриховые линии на рис. 1) в рамках изотропной модели являются запрещенными по четности. Аналогичные заключения также справедливы и для более высоких уровней. Однако ситуация существенно меняется при полном учете анизотропии зависимости энергии от квазиимпульса $E(\mathbf{k})$. Влияние анизотропии сводится к двум эффектам. Во-первых, уровни энергии сдвигаются и расщепляются (см. рис. 1). Во-вторых, происходит сильное смешивание различных изотропных состояний. Следовательно, переходы, которые были запрещены в изотропном приближении, становятся разрешенными в меру этого смешивания. Эти переходы наблюдаются в

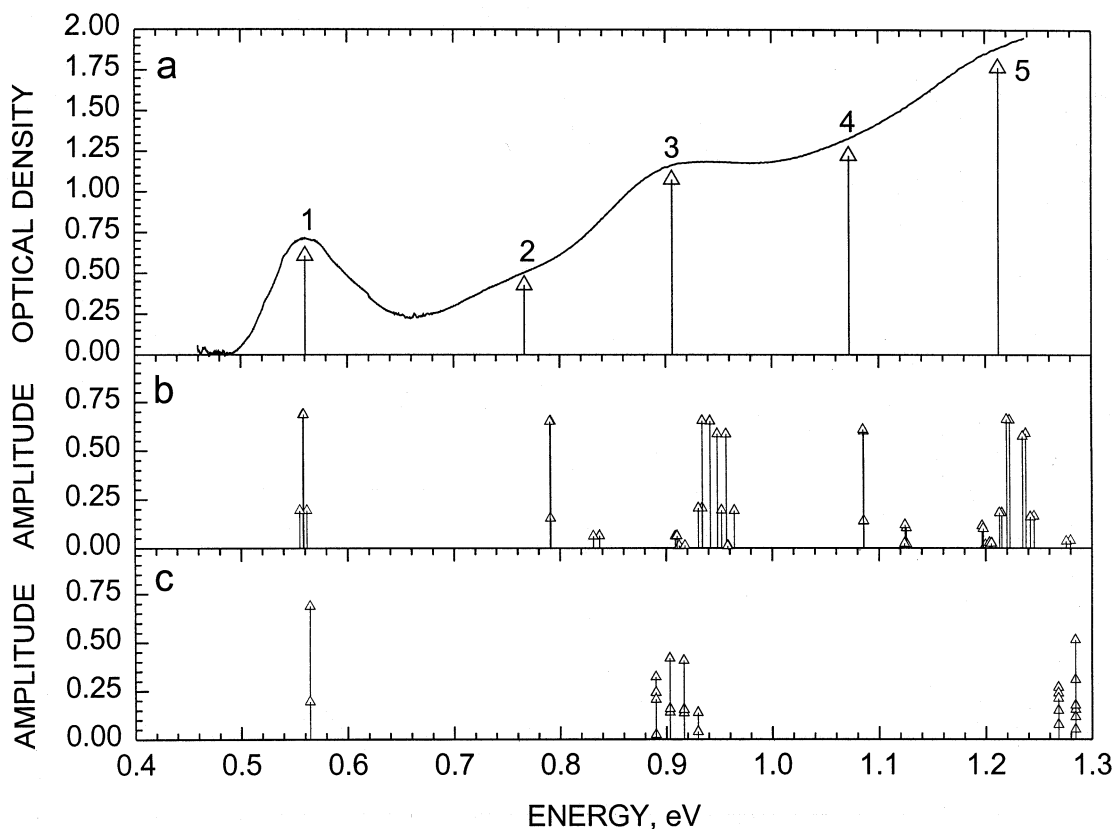


Рис. 2. *a* — измеренный спектр оптического поглощения PbSe сферических квантовых точек в стеклянной матрице; стрелки указывают энергии переходов, полученные из анализа второй производной; *b* — квадраты модуля матричных элементов оптических переходов, усредненные по ориентациям квантовых точек и рассчитанные с полным учетом анизотропии зонной структуры; *c* — то же для изотропной модели. Радиус сферической квантовой точки $a = 40 \text{ \AA}$; для расчета использованы следующие параметры: $E_g(T = 12 \text{ K}) = 0.166 \text{ эВ}$, $P_r^2/m = 1.7 \text{ эВ}$, $2P_l^2/m = 3.0 \text{ эВ}$, $m/m_l^- = 4.3$, $m/m_l^+ = 3.1$, $m/m_t^+ = 8.7$, $m/m_t^- = 3.3$,

измеренных спектрах поглощения (см. рис. 2, 3). Таким образом, анизотропия зонной структуры существенно влияет на спектры оптического поглощения сферических квантовых точек на основе PbS и PbSe.

На рис. 2, *a* представлен измеренный спектр поглощения PbSe квантовых точек при $T = 12 \text{ K}$. Анализ второй производной этого спектра позволил различить 5 полос поглощения, соответствующих оптическим переходам или группам переходов. Изотропная модель и модель, использованная в работе [3], могут предсказать только три перехода (см. рис. 2, *c*), так как остальные переходы являются запрещенными в рамках этих упрощенных подходов. Расчеты, выполненные в настоящей работе с полным учетом анизотропии зонной структуры, показывают, что амплитуды "запрещенных" переходов (пики 2 и 4 на рис. 2) того же порядка, что и амплитуды "разрешенных" переходов. Энергии переходов 1–5, рассчитанные в рамках анизотропной модели, находятся в хорошем согласии с экспериментом (см. рис. 2). Различие теоретических результатов с экспериментом не превышает 20–30 мэВ, что может быть связано с влиянием таких факторов, как отклонение от сферической формы квантовых точек,

влияние границы, а также некоторая неопределенность в значениях зонных параметров. Для оценки влияния несферичности квантовой точки на спектры поглощения мы рассчитали сдвиг уровней энергии в квантовой точке в случае, если ее форма является эллипсоидом вращения с полуосями a_1 и a_2 . При этом использовались методы теории возмущений, аналогичные описанным в книге Мигдала [11]. Связанный с несферичностью сдвиг уровней энергии может быть представлен в виде $\Delta F_\alpha = \delta_\alpha E_\alpha D_\alpha$, где $\delta_\alpha = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$ — мера "несферичности" квантовой точки; D_α — численные коэффициенты, которые зависят от квантовых чисел $\alpha = (j, m, \nu, n_r)$. На основании измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа мы оценили значение $\delta_\alpha \leq 0.05$. При этом соответствующий сдвиг уровней энергии оказался не больше, чем 5 и 12 мэВ для PbS и PbSe квантовых точек соответственно. Следовательно, влияние отклонения формы квантовой точки от сферической на спектры поглощения много меньше, чем влияние анизотропии зонной структуры, и оно не может быть причиной появления дополнительных переходов в спектрах оптического поглощения.

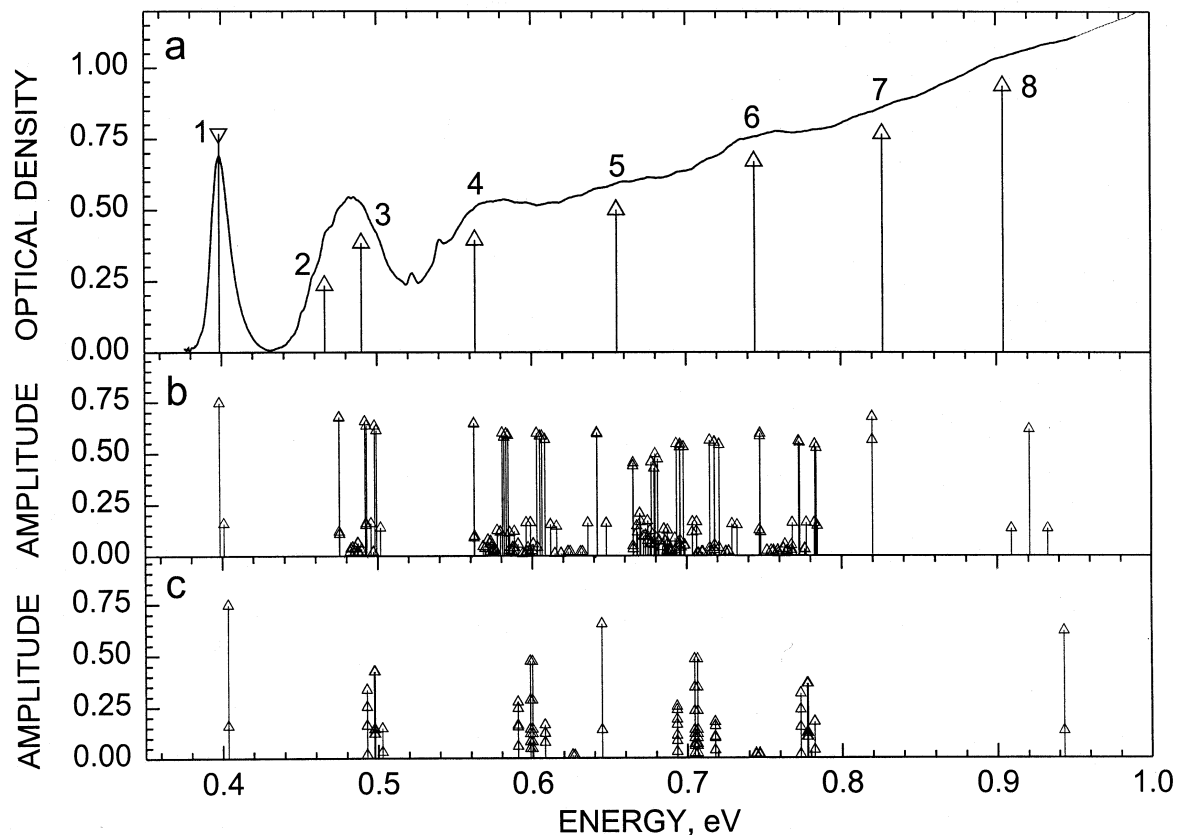


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для PbS квантовых точек радиуса $a = 73 \text{ \AA}$. Для расчета использованы следующие параметры: $E_g(T = 12 \text{ K}) = 0.299 \text{ эВ}$, $2P_1^2/m = 1.4 \text{ эВ}$, $2P_2^2/m = 3.3 \text{ эВ}$, $m/m_1^- = 1.3$, $m/m_1^+ = 2.9$, $m/m_2^+ = 1.6$, $m/m_3^+ = 2.9$,

Измеренный спектр поглощения сферических PbS квантовых точек представлен на рис. 3, а. Для PbS первый запрещенный переход 2 ближе по энергии ко второму разрешенному переходу 3 (см. рис. 3), чем в случае квантовых точек на основе PbSe (рис. 2). Это обстоятельство связано с более слабой анизотропией энергетической зонной структуры PbS по сравнению с PbSe. Достаточно широкий пик 4 и соответствующее плато состоят из одного "чисто" запрещенного перехода с более низкой энергией и нескольких разрешенных переходов, сдвинутых по энергии по сравнению с результатами изотропной модели. Отметим, что изотропная модель дает энергию перехода соответствующую пику 4 на 40 мэВ больше, чем экспериментальное значение. Особенности спектра поглощения 5–8 в области больших энергий не могут быть интерпретированы однозначно по причинам упомянутым выше. Однако можно заключить, что слабый пик 7, скорее всего, соответствует запрещенному переходу, в то время как пик 8 соответствует разрешенному переходу, а особенности 5 и 6 спектра поглощения состоят как из запрещенных, так и из разрешенных переходов. Таким образом, нам

удалось наблюдать и интерпретировать до 4 оптических переходов в сферических квантовых точках на основе сульфида свинца.

4. Заключение

Разработана теоретическая модель, в полной мере учитывающая анизотропию зонной структуры. Эта модель адекватно описывает измеренные спектры оптического поглощения сферических квантовых точек на основе сульфида и селенида свинца и позволяет идентифицировать до 5 квантовых переходов для PbSe и до 4 квантовых переходов для PbS квантовых точек. Показано, что оптические переходы, запрещенные в рамках изотропной модели, оказываются разрешены при строгом учете анизотропии. Эти связанные с анизотропией "запрещенные" переходы наблюдаются экспериментально в спектрах оптического поглощения сферических PbS и PbSe квантовых точек, сформированных в новом фосфатном стекле, благодаря узкому распределению квантовых точек по размеру.

Работа частично поддержана программой ФТНС (А.А. Липовский, А.Д. Андреев), а также грантом РФФИ 99-02-16750 (А.Д. Андреев).

Список литературы

- [1] D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen, M.G. Bawendi. *Phys. Rev. B*, **53**, 16347 (1996).
- [2] N.F. Borrelli, D.W. Smith. *J. Non. Cryst. Solids*, **80**, 25 (1994).
- [3] I. Kang, F.W. Wise. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **14**, 1632 (1997).
- [4] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov. *Electron. Lett.*, **33**, 101 (1997).
- [5] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikova, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kucia. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3406 (1997).
- [6] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. *J. Amer. Ceram. Sci.*, **115**, 8706 (1993).
- [7] D.L. Mitchel, R.F. Wallis. *Phys. Rev.*, **151**, 581 (1966).
- [8] J.O. Dimmock. *The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors* ed. by D.L. Carter, R.T. Bates (Oxford, Pergamon Press, 1971).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. (М., Наука, 1974).
- [10] В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Квантовая механика. Релятивистская теория*. (М., Наука, 1968).
- [11] A.B. Migdal. *Qualitative Methods in Quantum Theory*. (Massachusetts, W.A. Benjamin, 1977).

Редактор В.В. Чалдышев

Influence of anisotropy of band structure on optical gain in spherical quantum dots based on PbS and PbSe

A.D. Andreev, A.A. Lipovskii*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia