Электронная спектроскопия поглощения света в твердых телах. Размерные эффекты.

MSU

Тимошенко Виктор Юрьевич

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям

Содержание

- 1. Поглощение света в изотропных и однородных средах. Комплексный показатель преломления.
- **2.** Отражение света на границе раздела однородных сред. Нормальное падение. Угол Брюстера.
- 3. Классификация твердых тел по их электронным свойствам, квазичастицы в твердых телах.
- **4.** Оптические свойства металлов и диэлектриков. Модель Друде-Лоренца. Плазменная частота. Фактор локального поля. Уравнение Клаузиуса-Моссоти.
- 5. Оптические свойства полупроводников. Поглощение света в прямозонных и непрямозонных полупроводниках. Экситоны. Примесное поглощение.
- 6. Квантовый размерный эффект. Квантовые ямы, нити и точки. Реальные нанокристаллы гетероструктуры, пористые материалы.
- 7. Основные выводы.

Поглощение света в однородной и и изотропной среде



Коэффициент поглощения света:

 $\alpha = \alpha(\omega)$

Комплексное представление для электрического поля в э/м волне:

 $\widetilde{n} \equiv n+i$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{\tilde{n}}{c}z\right)\right] = \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega t + i\omega\frac{\tilde{n}}{c}z\right] = \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{n}{c}z\right)\right] \exp\left(-\frac{\omega\kappa}{c}z\right)$$

Комплексный показатель преломления:

$$\kappa$$
 $\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c}$

Отражение света на границе однородных и изотропных сред



$$\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s$$
 Интенсивность света : $I \propto |\vec{E}|^2$
Закон отражения: $\varphi = \varphi'$
Закон преломления: $\widetilde{n}_1 \sin \varphi = \widetilde{n}_2 \sin \varphi''$

Для электрического поля отраженной волны справедливы *формулы Френеля:*

$$E'_{s} = -\frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')} E_{s} \qquad E'_{p} = -\frac{tg(\varphi - \varphi'')}{tg(\varphi + \varphi'')} E_{p}$$

Коэффициенты пропускания Т и отражения R:

$$T = \frac{I''}{I}, \quad R = \frac{I'}{I}, \quad \text{где } T + R = 1 \quad , \ I' + I'' = L$$

$$R_{s} = \left| \frac{E'_{s}}{E_{s}} \right|^{2} = \left| \frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')} \right|^{2},$$
$$R_{p} = \left| \frac{E'_{p}}{E_{p}} \right|^{2} = \left| \frac{tg(\varphi - \varphi'')}{tg(\varphi + \varphi'')} \right|^{2}$$

Отражение света при нормальном падении

$$\varphi = \varphi' = 0$$
 $\vec{E} = \vec{E}_p = \vec{E}_s$

$$R_{s} = R_{p} = R = \left|\frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')}\right|^{2} = \left|\frac{\sin\varphi\cos\varphi'' - \sin\varphi''\cos\varphi}{\sin\varphi\cos\varphi'' + \sin\varphi''\cos\varphi}\right|^{2} = \left|\frac{\sin\varphi - \sin\varphi''}{\sin\varphi + \sin\varphi''}\right|^{2} = \left|\frac{\tilde{n}_{2}}{\tilde{n}_{1}} - 1\right|^{2} = \left|\frac{\tilde{n}_{2} - \tilde{n}_{1}}{\tilde{n}_{2} + \tilde{n}_{1}}\right|^{2} = \left|\frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n}_{1}}\right|^{2} = \frac{(n-1)^{2} + \kappa^{2}}{(n+1)^{2} + \kappa^{2}},$$

Относительный комплексный показатель преломления: $\widetilde{n} \equiv \frac{\widetilde{n}_2}{\widetilde{n}_1}$ $\widetilde{n} = n + i\kappa$ При достаточно слабом поглощении:

$$\widetilde{n} \approx n \quad \Longrightarrow \quad R \approx \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Можно выразить п через R :

$$n-1 = (n+1)\sqrt{R}, \quad n(1-\sqrt{R}) = \sqrt{R}+1 \quad \Rightarrow \qquad n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}$$

Падение под углом Брюстера



$$\varphi' + \varphi'' = \pi/2$$

$$tg(\varphi_{E} + \varphi'') \to \infty$$

$$R_{p} = \left| \frac{tg(\varphi - \varphi'')}{tg(\varphi + \varphi'')} \right|^{2} \to 0$$

$$tg\varphi_{E} = \frac{\widetilde{n}_{2}}{\widetilde{n}_{1}} = \widetilde{n}$$

На высокой чувствительности величины R_P к поглощению вблизи значения φ ≈φ_Б основан метод регистрации дефектов и примесей в полупроводниках, который носит название **брюстеровской спектроскопии глубоких уровней**. В данном методе появление поглощения на дефектных или примесных состояниях приводит к возрастанию R_P, измеряемом при углах падения близких к φ_Б.

<u>Модельные представления об</u> электронных свойствах веществ

По своим электронным свойствам твердые тела подразделяются на металлы, полупроводники и диэлектрики, что схематично можно представить на упрощенной зонной схеме:



Вследствие взаимодействий с большим числом атомов в твердом теле существуют не изолированные свободные электроны, а квазичастицы: электроны проводимости (q_e =- e = -1.6·10⁻¹⁹ Кл) и незаполненные места в валентной зоне - дырки (q_h = e = 1.6·10⁻¹⁹ Кл). Эффективные массы электронов и дырок: $m^* = (0.1 - 2)m_o$ Колебаниям атомов в твердом теле соответствует квазичастицы – фононы.

<u>Оптические свойства металлов и</u>

<u>диэлектриков</u>

Концентрация электронов в металле ~ $10^{23} cm^{-3}$

В диэлектриках (Eg> 3 эВ) даже при температурах близких к плавлению практически нет свободных носителей заряда, который, однако, могут возникать при инжекции электрическим током, электронным пучком или при оптическом возбуждении.

Несмотря на столь значительные различия в электронных свойствах металлов и диэлектриков, для описании их оптических свойств допустимым оказывается квазиклассический подход.

При поглощении и отражении света металлами основную роль играет взаимодействие электрического поля световой волны со свободными электронами. Такое взаимодействие может быть описано классической моделью Друде-Лоренца:

$$m\ddot{x} + \frac{m}{\tau}\dot{x} = -eE_{0x}\exp(-i\omega t)$$



Модель Друде и оптические параметры

Поляризация единицы объема среды :	$P_x = -N_e ex = -\frac{e^2 N_e E_x}{m\omega^2 + i\omega m\tau^{-1}}$
Материальное уравнение (система единиц СИ):	$\vec{D} = \vec{E}\varepsilon_0 + \vec{P} = \varepsilon_0 \widetilde{\varepsilon} \vec{E}$
Комплексная диэлектрическая проницаемость:	$\widetilde{\varepsilon} \equiv \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 + \frac{P_x}{\varepsilon_0 E_x} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}$
Плазменная частота: $\omega_p^2 = \frac{e^2 N_e}{m \varepsilon_0}$	
$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} = n^2 - \kappa^2 \qquad \qquad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau^{-1}}{\omega(\omega^2 + \tau^{-2})} = 2n\kappa$	
Комплексный показатель $\widetilde{n} \equiv n + $	<i>iк</i> Коэффициент $\alpha = \frac{2\omega n}{c}$

Модель Друде и спектральные зависимости оптических характеристик





<u>Модель Друде-Лоренца и оптические</u> <u>свойства диэлектриков</u>



Значение показателя преломления в области прозрачности:

 $\omega \ll \omega_0$

$$n^{2}(\omega/\omega_{0} \rightarrow 0) \approx 1 + \frac{N_{M}e^{2}}{m\varepsilon\omega_{0}^{2}} \equiv n_{0}^{2}$$

Локальное поле. Уравнение Клаузиуса-Моссоти.



$$P = \chi \varepsilon_0 N_{\mathcal{M}} E_{\mathcal{N} O \kappa} = \chi \varepsilon_0 N_{\mathcal{M}} E \frac{\widetilde{\varepsilon} + 2}{3}$$

χ – поляризуемость молекулы

У равнение Клаузиуса-Моссоти:

$$\frac{\widetilde{\varepsilon} - 1}{\widetilde{\varepsilon} + 2} = \frac{N_{\mathcal{M}} e^2}{3m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\tau^{-1}} \quad \square \rangle$$

$$\vec{E}_{\scriptscriptstyle \mathcal{N}\mathcal{O}\mathcal{K}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$$
$$P = \varepsilon_0 E(\tilde{\varepsilon} - 1)$$
$$E_{\scriptscriptstyle \mathcal{N}\mathcal{O}\mathcal{K}} = E(1 + \frac{\tilde{\varepsilon} - 1}{3}) = E\frac{\tilde{\varepsilon} + 2}{3}$$

 $N_{\scriptscriptstyle M}$ - концентрация молекул



В условиях резонанса поляризуемость молекул среды резко возрастает, что приводит вследствие фактора локального поля к значениям ≈ ~2

Элементы квантовой теории твердых тел

Упрощенная зонная диаграмма полупроводника и функция заполнения состояний



Электроны имеют полуцелый спин, они подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Зависимость энергии электрона от квазиимпульса вблизи краев зон в полупроводниковом кристалле (законы дисперсии для прямозонного полупроводника)



Электроны в кристалле – квазичастицы-волны, которые иногда называются <u>блоховскими волнами</u>, по имени ученого Ф.Блоха.

Поглощение света в прямозонном полупроводнике



Поглощение света при непрямых переходах в полупроводниках



Сохранение энергии и $hv = E_f - E_i \pm E_{phon}$ квазиимпульса: $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{phon}$

Вероятность перехода: $w_{if} \propto |H_{ii'}|^2 \cdot |H_{i'f}|^2 \frac{1}{(\omega - \omega_{ii'})^2}$ $|H_{i'f}|^2 = BN_{phon}, |H_{i'f}^+|^2 = B(N_{phon} + 1)^2$ Статистика Бозе-Эйнштейна: $N_{phon} = \left(\exp\left(\frac{E_{phon}}{k_BT}\right) - 1\right)^2$

Коэффициент поглощения света при

поглощении фонона
$$h_V \ge E_g - E_{phon}$$

И

испускании фонона
$$h v \ge E_g + E_{phon}$$

$$\alpha^{-}(h\nu) \propto B_{1} \frac{\left(h\nu - E_{g} + E_{phon}\right)^{2}}{\exp\left(\frac{E_{phon}}{k_{B}T}\right) - 1}$$
$$\alpha^{+}(h\nu) \propto B_{1} \frac{\left(h\nu - E_{g} - E_{phon}\right)^{2}}{1 - \exp\left(-\frac{E_{phon}}{k_{B}T}\right)}$$

Экситоны в полупроводниках



B полупроводниках и диэлектриках возможно поглощение света, которое не сопровождается свободных носителей появлением заряда. возбуждение Возникающее является электрически нейтральным и может быть рассмотрено как квазичастица, состоящая И3 электрона и дырки и называемая экситоном (от "excitation"). Понятие «экситон» было введено Я.И.Френкелем в 1931 г. В полупроводниках экситон был обнаружен в 1951 г. Е.Ф.Гроссом с сотрудниками.

Известны **экситоны Френкеля**, или экситоны малого радиуса $r_{
m ex} \leq a_0 - \,$ постоянной решетки кристалла; и **экситоны Ванье-Мотта**, или экситоны большого радиуса $r_{
m ex} >> a_0$.

Для полупроводников наблюдаются экситоны Ванье-Мотта.

Полная энергия
экситона:

$$G_n(\vec{k}_{ex}) = W(\vec{k}_{ex}) + E_n = E_g + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M} - \frac{E_{ex}}{n^2}$$

Энергия связи экситона:
 $E_{ex} = E_1 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon r_{ex}}$
Радиус экситона:
 $r_{ex} = \frac{\eta\varepsilon\hbar^2}{m} = a_B\varepsilon \frac{m_0}{m}$
 $a_B = 0.053$ нм – это боровский радиус
в атоме водорода

Примеры спектров экситонного поглощения



2.14 2.15 2.16 hv (**3B**)



E_{ex}=2-16 мэВ, что меньше, чем энергия теплового движения при комнатной температуре (26 мэВ).

Наблюдение экситонных пиков поглощения в объеме полупроводника возможно при низких температурах. В полупроводниковых наноструктурах энергия связи возрастает и экситоны стабильны даже при комнатной температуре.

Примесное поглощение света в полупроводниках при малых концентрациях примеси



Переходы примесь-зона (а)-(б) приводят к появлению ступеней поглощения ниже края зоны полупроводника.

Внутрипримесные переходы (в) проявляются как набор узких линий вдали от края межзонного поглощения.

Влияние примесей на электронный спектр полупроводника



 r_0 и a_B – радиус экранирования и боровский радиус примеси в полупроводнике

Основные типы идеальных твердотельных наноструктур



Для электрона в полупроводнике с $m_e^* = (0.1-1) m_o$: 3 нм < λ_{DB} < 30 нм

В наноструктурах с минимальными размерами 1 -100 нм электроны, дырки и другие квазичастицы будут испытывать ограничения при движении, что приводит к квантовому размерному эффекту.

Квантовый размерный эффект для электронов в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками _Е (электрон в квантовой яме)



При отражении от стенок ямы возникают стоячие волны:

$$\frac{1}{2}n\lambda_e = d \qquad n = 1,2,3,.$$

Квазиимпульс *p*_е в направлении *z* квантуется (так называемое *вторичное квантование*)

$$p_{ez} = \frac{h}{\lambda_e} = \frac{h}{2d}n$$

Квантово-размерная добавка к энергии частицы:

$$\Delta E_{en} = \frac{p_{ez}^2}{2m_e^*} = \frac{h^2}{8m_e^*d^2}n^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_e^*d^2}n^2$$

Уровни размерного квантования n = 1, 2, 3, ... с энергиями : ΔE_1 , ΔE_2 , $\Delta E_2, ...$

Квантовый размерный эффект в квантовой яме (прямозонный полупроводник)

 $E_{e}(\vec{p}) = E_{e}(\hbar \vec{k})$

Полная энергия электрона:

$$E_{e}(\vec{p}) = E_{c}(p_{x},p_{y}) + \Delta E_{e} = \frac{p_{x}^{2} + p_{x}^{2}}{2m_{e}^{*}} + \frac{\pi^{2}\hbar^{2}}{2m_{e}^{*}d^{2}}n^{2}$$

Полная энергия дырки:

$$E_{h}(\vec{p}) = E_{V}(p_{x},p_{y}) + \Delta E_{h} = \frac{p_{x}^{2} + p_{x}^{2}}{2m_{h}^{*}} + \frac{\pi^{2}\hbar^{2}}{2m_{h}^{*}d^{2}}n^{2}$$



Приведенная масса: $\frac{1}{m_{*}^{*}} = \frac{1}{m_{*}^{*}} + \frac{1}{m_{*}^{*}}$

Квантово-размерное увеличение ширины запрещенной зоны (n=1):

$$E_{g} = E_{g0} + \Delta E_{g} = E_{g0} + \frac{\pi \hbar^{2}}{2d^{2}m_{r}^{*}}$$

Квантово-размерная добавка к ширине запрещенной зоны возрастает обратно пропорционально квадрату ширины квантовой ямы *d*.

Квантовые ямы в полупроводниковых гетероструктурах



Структура из двух различных полупроводников (с разными ширинами запрещенной зоны) называется **гетероструктурой**, Квантовая яма образуется в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной, заключенном между двумя полупроводниками, обладающими более широкой запрещенной зоной.

За исследования в области создания и применения гетероструктур российскому ученому Ж.И.Алферову была вручена Нобелевская премия (2002 г.).

Квантовый размерный эффект в кремниевых нанокристаллах



Квантово-размерный эффект для запрещенной зоны усиливается при переходе от 2D к 0D (понижении размерности наноструктуры)

Примеры спектров поглощения полупроводниковых нанокристаллов



S. V. Gaponenko. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge, 1998.

Мезо- и микропористый кремний как примеры наноструктурированных полупроводников

Вид пористого материала	Размер пор
Микропористый	≤ 2 нм
Мезопористый	2-50 нм
Макропористый	>50 нм

Мезопористый Si



V. Lehmann, Mat. Sci.& Engineering B69–70 (2000)

Мезопристый Si обладает более упорядоченной структурой пор и кремниевых нанокристаллов

Микропористый Si состоит из хаотично расположенных нанокристаллов с размерами от 1 до 10 нм.

Микропористый Si



A. G. Cullis et al., J. Appl. Phys.82 (1997)

Кремниевые наноструктуры как эффективная оптическая среда

4" c-Si





Эффективные оптические свойства слоев мезопористого кремния (цветные круглые области) определяются упорядоченной структурой пор и кремниевых нанокристаллов. В результате чего они значительно отличаются от свойств кристаллического кремния с-Si, из которого изготовлены.

Образцы дихроичных 1D-фотонных кристаллов из анизотропно-наноструктурированного кремния

Основные выводы

- Оптические свойства конденсированных фаз вещества можно описывать используя комплексную диэлектрическую проницаемость и комплексный показатель преломления, из которых можно получить коэффициенты поглощения, отражения и другие оптические характеристики, измеряемые в эксперименте.
- Для описания оптических свойств металлов и диэлектриков можно использовать классические модели Друде и Лоренца, которые хорошо объясняют как спектры коэффициента отражения, так и поглощение света в отдельных спектральных областях.
- Для объяснения оптических свойств полупроводников необходимо использовать квантовую теорию твердых тел и учитывать взаимодействие фотонов с квазичастицами (электронами, дырками, фононами).
- Свойства твердотельных наноструктур зависят от состояния находящихся в них квазичастиц (электронов проводимости и дырок, фононов и их комбинаций), которые испытывают вторичное квантование по отношению к их характеристикам в объемных фазах веществ.
- Оптические свойства реальных наноструктур следует описывать с учетом теории эффективной среды.