

BAB II DASAR TEORI

2.1 *Semiconductor Quantum Dot*

Quantum dot adalah material semikonduktor yang terdiri dari kelompok kristal periodik dari golongan II-VI, III-V, atau golongan IV-VI dalam skala periodik unsur. Jenis-jenis *quantum dot* berdasarkan wilayah pancaran cahaya yang sering digunakan adalah CdSe dan CdTe (memancarkan cahaya pada rentang sinar tampak), CdS, ZnSe, dan ZnS (memancarkan cahaya pada rentang sinar ultraviolet), PbS, PbSe, dan PbTe (memancarkan cahaya pada rentang sinar inframerah). *Quantum dot* dapat dibuat melalui sintesis koloid dan *chemical vapour deposition* (CVD). *Quantum dot* memiliki sifat seperti semikonduktor pada umumnya yaitu kebergantungan terhadap celah pita. Celah pita dapat menentukan seberapa banyak energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi sistem (Suarso, 2013). *Quantum dot* memiliki sifat optis yang menarik seperti luminesensi yang terang, puncak emisi cahaya yang sempit, dan panjang gelombang eksitasi yang lebar. Selain itu, absorpsi dan emisi dari *quantum dot* dapat dikendalikan melalui ukuran partikel (Landry *et al.*, 2014).

Gabungan beberapa atom dapat membuat tingkat energi menjadi lebar sehingga terbentuknya pita valensi dan konduksi serta celah pita di antara keduanya. Elektron hanya dapat ditemukan pada energi yang bersesuaian dengan nilai dari pita valensi dan pita konduksi. Di dalam material semikonduktor, celah di antara pita valensi dan konduksi tidak terlalu besar, sehingga kemungkinan eksitasi termal dapat terjadi dengan membawa sejumlah kecil elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada suhu ruang. Adanya pengaruh luar seperti cahaya yang energinya bersesuaian dengan energi dari semikonduktor dapat membuat elektron berpindah dari pita valensi ke pita konduksi sehingga meninggalkan lubang yang muatan listrik didalamnya berlawanan dengan muatan dari pita valensi. Elektron dan lubang yang masih dibatasi oleh gaya Coulumb akan membentuk pasangan elektron-lubang yang disebut sebagai eksiton (Nugroho, 2010).

Ukuran material semikonduktor dapat direduksi menjadi nanometer untuk membentuk sebuah *semiconductor quantum dot* (SQD). Ketika ukuran SQD menjadi sangat kecil mendekati nilai dari radius eksiton Bohr, eksiton menjadi terkurung di dalam SQD (Abdullah, 2008). Pengurangan ini mendeskripsikan tingkat energi yang menghasilkan peningkatan celah pita ketika pengurangan ukuran dari SQD dilakukan. Situasi ini dinamakan pengurangan kuantum, yang sangat mempengaruhi nilai absorpsi dan emisi dari material semikonduktor. Pengurangan ini dapat dianalogikan pada sebuah kasus partikel di dalam kotak 3 dimensi dibatasi oleh dinding-dinding kotak, dengan energi

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \quad (2.1)$$

Dengan m adalah massa efektif partikel, n adalah tingkat keadaan, h adalah konstanta plank, dan L_x, L_y, L_z adalah ukuran kotak pada arah yang bersesuaian. Dari persamaan (2.1), dapat dilihat bahwa energi eksitasi E_n berbanding terbalik terhadap ukuran SQD. Semakin kecil ukuran SQD, semakin besar celah energi. Akibatnya, spektrum serapan dan emisi cahaya akan berubah ke arah warna biru. Sebaliknya, semakin besar ukuran SQD, spektrum serapan dan emisi cahaya akan bergeser ke arah warna merah. Perbedaan intensitas warna terhadap ukuran SQD dapat dilihat pada Gambar 2.1 (Nugroho, 2010).



Gambar 2.1 Emisi cahaya Cadmium Selenide (CdSe) SQD dengan penurunan ukuran partikel. Warna merah menunjukkan ukuran partikel lebih besar dari 4 nm dan warna biru menunjukkan ukuran partikel kurang dari 2 nm. (<http://www.uco.es/hbarra/index.php/blog/130-puntos-cuanticos>)

Semiconductor quantum dot dapat dimodelkan ke dalam berbagai bentuk sistem. Beberapa model dari sistem *semiconductor quantum dot* yang telah berhasil dilakukan adalah semikonduktor pada dua level sistem *hybrid* maupun *isolated* dan semikonduktor pada sistem tiga level dengan tipe lamda dan tipe v.

2.2 Persamaan *Density Matrix*

Dalam mekanika kuantum, semua informasi fisika tentang suatu sistem terdapat di dalam vektor keadaan, $|\psi\rangle$, di dalam ruang Hilbert. Untuk sistem tunggal dengan fungsi gelombang $|\psi\rangle$ yang dapat ditentukan secara pasti, fungsi gelombang tersebut mampu memberikan deskripsi lengkap tentang sistem yang dapat diamati. Untuk sistem yang fungsi keadaannya tidak dapat ditentukan secara tepat, karena adanya interaksi dengan lingkungan, diperlukan persamaan *density matrix* (Nugroho, 2010).

Persamaan *density matrix* adalah metode untuk menghitung rata-rata nilai harap dari operator dalam sebuah ensemble. Persamaan *density matrix* digunakan pada kasus ketika keadaan sistem tidak diketahui secara lengkap karena adanya sifat dari statistik sebuah ensemble. Konsep ini diperlihatkan oleh sistem mekanika kuantum dengan keadaan bergantung waktu $|\psi(t)\rangle$ yang dinyatakan sebagai superposisi dari basis ortonormal $|\varphi_n\rangle$ dalam ruang Hilbert (Nugroho, 2010).

$$|\psi(\vec{r}, t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\varphi_n(\vec{r})\rangle \quad (2.2)$$

dan

$$C_n(t) = \langle \varphi_n(\vec{r}) | \psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (2.3)$$

$C_n(t)$ merupakan koefisien ekspansi tergantung waktu dengan kemungkinan ditemukannya sistem dalam keadaan Eigen n , maka

$$\sum_n |C_n(t)|^2 = 1 \quad (2.4)$$

Setelah vektor keadaan diketahui, nilai ekspektasi dari operator $\langle \hat{A} \rangle$ dapat dihitung dengan

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi(\vec{r}, t) | \hat{A} | \psi(\vec{r}, t) \rangle \\ &= \sum_{mn} C_m^*(t) C_n(t) A_{mn} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Sudut *brackets* $\langle \hat{A} \rangle$, menunjukkan rata-rata mekanika kuantum dan A_{mn} adalah elemen *matrix* dari operator \hat{A} ,

$$A_{mn} = \langle \varphi_m(\vec{r}) | \hat{A} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle \quad (2.6)$$

Tinjau kumpulan N sistem yang hampir sama (atom hampir setara, masing-masing berkontribusi dengan cara yang hampir sama terhadap total rata-rata) yang membentuk ensemble. Setiap sistem diberi nomor dengan indeks s , dengan $s = 1, 2, 3, \dots, N$, selain itu, keadaan dari sistem tidak diketahui dengan tepat. Sistem kemudian berevolusi terhadap waktu. Keadaan $|\psi^s(\vec{r}, t)\rangle$ dari sistem s_{th} dapat dideskripsikan seperti pada persamaan (2.2)

$$|\psi^s(\vec{r}, t)\rangle = \sum C_n^s(t) |\varphi_n(\vec{r})\rangle \quad (2.7)$$

dan nilai rata-rata dari ekspektasi sistem diberikan oleh

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \langle \psi^s(\vec{r}, t) | \hat{A} | \psi^s(\vec{r}, t) \rangle \quad (2.8)$$

$\frac{1}{N}$ adalah faktor bobot setiap atom. Dengan substitusi persamaan (2.7) ke persamaan (2.8), dapat diperoleh

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \sum C_m^{s*}(t) C_m^s(t) \langle \varphi_m(\vec{r}) | \hat{A} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle$$

$$= \sum_{mn} \left(\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N C_m^{s*}(t) C_m^s(t) \right) A_{mn} \quad (2.9)$$

Selanjutnya, didefinisikan *matrix* $\rho_{nm}(t)$ sebagai berikut

$$\begin{aligned} \rho_{nm}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N C_m^{s*}(t) C_m^s(t) \\ &= \overline{C_m^*(t) C_n(t)} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dengan m dan n adalah tingkat keadaan eigen dari sistem. Persamaan (2.10) mendefinisikan elemen *matrix* dari operator yang dikenal dengan operator *density* ρ yang mencerminkan informasi statistik tentang ensembel yang dipertimbangkan. Persamaan (2.10) menunjukkan bahwa ρ adalah Hermitian $\rho_{nm} = \rho_{nm}^*$. Operator *density* lain yang menunjukkan sifat penting dari *density matrix* adalah

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_n \rho_{nn}(t) = \sum_n \left(\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N C_n^{s*}(t) C_n^s(t) \right) \quad (2.11)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \left(\sum_n |C_n^s(t)|^2 \right) = 1 \quad (2.12)$$

Persamaan (2.12) disebut sebagai normalisasi dari operator *density*. Diikuti secara langsung dari kondisi normalisasi untuk fungsi keadaan $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$.

Elemen dari *density matrix* memiliki interpretasi fisika sebagai berikut. Elemen diagonal $\rho_{nn} = \overline{C_n^* C_n}$, disebut populasi, menunjukkan probabilitas menemukan sistem pada keadaan n . Dari persamaan (2.12) dapat dipahami bahwa jumlah dari semua probabilitas yang ditemukan pada sistem di setiap keadaan adalah 1. Sementara, elemen *off-diagonal* $\rho_{nm} = \overline{C_m^* C_n}$ menunjukkan koherensi antara tingkat keadaan n dan m . Artinya, elemen tidak akan 0 jika sistem hanya berada di dalam superposisi yang koheren dari tingkat keadaan eigen n dan m . Selanjutnya, diperlihatkan hubungan koherensi dengan momen dipol listrik dari SQD. Dengan menggunakan persamaan (2.10), maka persamaan (2.9) dapat ditulis menjadi

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{nm} \rho_{nm}(t) A_{nm} \quad (2.13)$$

Persamaan pada sisi kanan dapat disederhanakan menjadi

$$\sum_{nm} \rho_{nm}(t) A_{nm} = \sum_n \left(\sum_m \rho(t)_{nm} A_{nm} \right) = \sum_n (\hat{\rho} \hat{A})_{nm} \quad (2.14)$$

Dalam notasi *matrix* berbentuk

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{A}) \quad (2.15)$$

Persamaan (2.15) menyatakan bahwa nilai rata-rata ensemble yang diamati dapat dihitung menggunakan penjumlahan ($\text{Tr} = \text{trace}$) diagonal dari operator *density matrix*. Evolusi waktu dari *density matrix* digunakan untuk menentukan nilai ekspektasi terhadap perubahan waktu. Dinamika keadaan sistem dalam suatu ensemble ditunjukkan dengan persamaan Schrodinger

$$\hat{H} |\psi^s(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^s(\vec{r}, t)\rangle \quad (2.16)$$

Dengan \hat{H} adalah operator Hamiltonian dari sistem s . Dengan dikeluarkannya vektor keadaan $|\psi^s(\vec{r}, t)\rangle$. dari persamaan (2.2) dan disubstitusikan ke persamaan (2.16), dihasilkan persamaan sebagai berikut

$$\sum_v C_v^s(t) \hat{H} |\varphi(\vec{r})\rangle = i\hbar \sum_v \frac{\partial C_v^s}{\partial t} |\varphi(\vec{r})\rangle \quad (2.17)$$

Dengan mengambil hasil perkalian dalam (*inner product*) persamaan (2.17) pada basis yang sama, menggunakan ortonormalitas basis, dan mempertimbangkan Hermitian dari \hat{H} , dapat diperoleh kedua persamaan berikut

$$\frac{\partial C_v^s}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_v C_v^s(t) H_{nv} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial C_v^{s*}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \sum_v C_v^{s*}(t) H_{nv} \quad (2.19)$$

Persamaan diferensial (2.10) dapat ditulis menjadi

$$\frac{\partial \rho_{nm}(t)}{\partial t} = \overline{C_n(t) \frac{\partial C_m^*(t)}{\partial t}} + \overline{C_m^*(t) \frac{\partial C_n(t)}{\partial t}} \quad (2.20)$$

Selanjutnya, substitusi persamaan (2.18) dan (2.19) ke persamaan (2.20) menghasilkan

$$\frac{\partial \rho_{nm}(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \sum_v \left(\frac{1}{N} \sum_s C_n^s(t) C_v^{s*}(t) II_{vm} - \frac{1}{N} \sum_s C_m^s(t) C_v^{s*}(t) II_{mv} \right)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_v (\rho_{nv}(t) H_{vm} - H_{nv} \rho_{mv}) \quad (2.21)$$

dengan melakukan penjumlahan pada v dan menulis kembali dalam notasi operator, persamaan (2.21) dapat dituliskan menjadi

$$\hat{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (2.22)$$

Notasi *overdot* menunjukkan turunan terhadap waktu dan kurung siku menunjukkan komutator dari dua operator. Persamaan (2.22) merupakan persamaan utama dari operator *density* $\hat{\rho}$, dan dikenal sebagai persamaan Liouville-Neuman (Nugroho, 2010).

2.3 Suseptibilitas Listrik SQD

Suseptibilitas adalah suatu konstanta proporsionalitas tanpa dimensi yang mengindikasikan tingkat polarisasi dari sebuah material dielektrik. Suseptibilitas listrik berkaitan erat dengan polarisasi. Polarisasi menentukan banyaknya momen dipol listrik per volume dalam suatu material. Besarnya polarisasi sebanding dengan nilai dari medan listrik yang mengenai suatu bahan (Yasin YBIC *et al.*, 2014). Polarisasi diartikan sebagai momen dipol per atom dikalikan dengan jumlah atom per satuan volume. Polarisasi dapat digambarkan pada persamaan berikut (Nugroho, 2010).

$$P = Np = \epsilon_0 \epsilon_b N \alpha(\omega) E \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} P &= p_0 \cos \omega_0 t \\ &= \frac{1}{2} (p_0 e^{-i\omega_0 t} + p_0 e^{i\omega_0 t}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

p dinotasikan sebagai operator dari momen dipol transisi $\langle \tilde{\mu} \rangle$. Persamaan (2.23) dapat dituliskan menjadi

$$P = N \langle \tilde{\mu} \rangle \quad (2.25)$$

Polarisasi berubah lambat sepanjang frekuensi osilasi, sehingga dengan mensubstitusi persamaan (2.24) ke persamaan (2.25), persamaan polarisasi menjadi

$$p_0 = 2N (\mu_{31} \rho_{31} + \mu_{32} \rho_{32}) \quad (2.26)$$

dengan $p_0 = \epsilon_0 \chi_{SQD} E_0$. Persamaan (2.26) akan digunakan untuk menentukan nilai imajiner dari suseptibilitas SQD.

2.4 Spektrum Serapan SQD

Spektrum serapan suatu bahan adalah pancaran energi medan dari suatu insiden yang diserap oleh bahan pada rentang frekuensi tertentu. SQD yang disinari oleh cahaya menghasilkan energi yang dapat dikonversi dari kekekalan energi menjadi elektrodinamika. Berdasarkan persamaan Maxwell, energi total yang mengalir di dalam volume dibatasi oleh permukaan s dapat dihitung dan dinyatakan sebagai (Nugroho, 2010):

$$-\int_s (\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \hat{n} ds = \int_V \left[\vec{E} \cdot \vec{J} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon_0}{2} \vec{E} \cdot \vec{E} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon_0}{2} \vec{H} \cdot \vec{H} \right) + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \mu_0 \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right] dV \quad (2.27)$$

dengan \vec{J} adalah *density* saat ini, \vec{P} adalah polarisasi listrik (momen dipol listrik dalam satuan volume), \vec{H} dan \vec{M} berturut-turut adalah medan magnet dan polarisasi vektor. Suku pertama di sebelah kanan adalah energi yang dikeluarkan oleh medan pada muatan yang bergerak. Jumlah dari suku kedua dan ketiga sesuai dengan laju peningkatan energi yang tersimpan di dalam elektromagnetik vakum. Dua suku terakhir adalah energi per satuan volume yang diperluas oleh medan dipol listrik dan magnetik. Oleh karena itu laju (rata-rata waktu) dari energi serapan per satuan volume dari material SQD berkaitan dengan suku ke 4 dari persamaan (2.27) ditunjukkan dengan

$$\left\langle \frac{P_{sqd}}{V} \right\rangle_{waktu} = \left\langle \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right\rangle_{waktu} \quad (2.28)$$

Dengan sudut *brackets* pada persamaan (2.28) menyatakan waktu rata-rata. Karena polarisasi berhubungan dengan medan listrik $P(t) = \epsilon_0 \chi E(t)$ dan untuk penyederhanaan \vec{E} dan \vec{P} diasumsikan sejajar satu dengan yang lain, maka

$$\begin{aligned} Q_{SQD} &= \left\langle \vec{E}(t) \frac{\partial \vec{P}(t)}{\partial t} \right\rangle_{waktu} \\ &= \left\langle \frac{1}{4} \omega \epsilon_0 (E e^{-i\omega t} + c.c) \cos(i\chi_{SQD} E e^{-i\omega t} + c.c) \right\rangle_{waktu} \\ &= \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \text{Im}(\chi_{SQD}) |E|^2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

Dengan Q_{SQD} merepresentasikan $\left\langle \frac{P_{sqd}}{V} \right\rangle_{waktu}$, $\vec{E}(t)$ dan $\vec{P}(t)$ berturut-turut adalah magnitudo yang bervariasi secara sinusoidal dari medan listrik dan polarisasi, E adalah amplitudo kompleks dari medan listrik dan $c.c$ adalah konjugasi kompleks. Dari persamaan energi serapan, yang dihitung hanya pada bagian imajiner dari suseptibilitas listrik χ_{SQD} , dikarenakan bagian real dari suseptibilitas listrik SQD tidak mengalami penyerapan energi (Nugroho, 2010).