

Краткие сообщения

01

Биэкситон в наносистеме из квантовых точек сульфида кадмия в диэлектрической матрице

© С.И. Покутний

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
03164 Киев, Украина
e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г. В окончательной редакции 23 марта 2016 г.)

Предсказан эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния биэкситона (из пространственно-разделенных электронов и дырок) в наносистеме, состоящей из квантовых точек CdS, выращенных в матрице боросиликатного стекла, (почти на два порядка), по сравнению с энергией связи биэкситона в монокристалле сульфида кадмия.

1. При исследовании образцов стекол с квантовых точек (КТ) CdS и ZnSe в экспериментальных работах [1–3] установлено, что электрон может локализоваться в потенциальной яме над поверхностью КТ, а дырка при этом движется в объеме КТ. В [4,5] обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи основного состояния экситона из пространственно-разделенных электрона и дырки (дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела (КТ-матрица) по сравнению с энергией связи экситона в монокристаллах CdS и ZnSe. В [1–3] исследовались оптические свойства образцов боросиликатных стекол, легированные CdS с концентрациями (от $x \approx 0.003$ до 1%). Средние радиусы \bar{a} КТ CdS находились в диапазоне $\bar{a} \approx 2.0\text{--}20$ nm. При концентрациях КТ CdS (порядка от $x \approx 0.6$ до $x \approx 1\%$) в образцах в низкотемпературных спектрах поглощения был обнаружен максимум, который интерпретировался возникновением связанных состояний КТ. Предполагалось, что образование связанных состояний КТ вызывалось взаимодействием носителей заряда, локализованных над поверхностями КТ. Для пояснения оптических свойств таких наносистем нами была предложена модель биэкситона, представляющая собой две КТ, над поверхностями которых локализуются экситоны (из пространственно-разделенных электронов и дырок) [6].

В настоящей работе вариационным методом получены зависимости полной энергии, а также энергии связи основного синглетного состояния биэкситона в такой наносистеме, как функции расстояния между поверхностями КТ, а также радиуса КТ. Показано, что наблюдаемый в спектрах поглощения наносистемы максимум обусловлен возникновением биэкситона (из пространственно-разделенных электронов и дырок).

2. Рассмотрим модель наносистемы [6], состоящую из двух полупроводниковых сферических КТ(A) и КТ(B) с радиусами a , выращенных в матрице боросиликатного

стекла с диэлектрической проницаемостью (ДП) ϵ_1 (D — расстояние между поверхностями КТ). КТ содержат в своем объеме полупроводниковый материал с ДП ϵ_2 . Для простоты будем считать, что дырки $h(A)$ и $h(B)$ с эффективными массами m_h расположены в центрах КТ(A) и КТ(B), а электроны $e(1)$ и $e(2)$ с эффективными массами $m_e^{(1)}$ локализованы над поверхностями КТ(A) и КТ(B) соответственно ($r_{A(1)}$ — расстояние электрона $e(1)$ от центра КТ(A), $r_{B(2)}$ — расстояние электрона $e(2)$ от центра КТ(B), $r_{A(2)}$ — расстояние электрона $e(2)$ от центра КТ(A), $r_{B(1)}$ — расстояние электрона $e(1)$ от центра КТ(B)). Такое предположение является оправданным, поскольку отношение эффективных масс электрона и дырки в наносистеме ($(m_e^{(1)}/m_h) \ll 1$). Предположим также, что на сферической поверхности раздела (КТ-матрица) существует бесконечно высокий потенциальный барьер. Поэтому в наносистеме дырки не выходят из объема КТ, а электроны не проникают в КТ.

В такой модели наносистемы изучим возможность возникновения биэкситона из пространственно-разделенных электронов и дырок (дырки расположены в центрах КТ(A) и КТ(B), а электроны локализованы над сферическими поверхностями КТ(A) и КТ(B)). В рамках адиабатического приближения, а также в приближении эффективной массы, гамильтониан биэкситона запишем в таком виде [6]

$$\hat{H} = \hat{H}_{A(1)} + \hat{H}_{B(2)} + \hat{H}_{\text{int}}. \quad (1)$$

Здесь $\hat{H}_{A(1)}$ и $\hat{H}_{B(2)}$ являются гамильтонианами экситона из пространственно-разделенных электрона и дырки (дырка $h(A)$ находится в центре КТ(A), а электрон $e(1)$ локализован над поверхностью КТ(A); дырка $h(B)$ расположена в центре КТ(B), а электрон $e(2)$ локализован над поверхностью КТ(B) соответственно). Вкладом энергии поляризационного взаимодействия с поверхностью КТ в гамильтонианы экситона $\hat{H}_{A(1)}$ и $\hat{H}_{B(2)}$ в

первом приближении можно пренебречь [4,5]. Поэтому гамильтониан экситона $\hat{H}_{A(1)}$ принимают такой вид [4,5]

$$\hat{H}_{A(1)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{(1)} + V_{e(1)h(A)}(r_{A(1)}, r_{h(A)}) + E_g, \quad (2)$$

где первый член является оператором кинетической энергии экситона, энергия кулоновского взаимодействия $V_{e(1)h(A)}$ между электроном $e(1)$ и дыркой $h(A)$ описывается формулой

$$V_{e(1)h(A)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} \right) \frac{e^2}{r_{A(1)}}, \quad (3)$$

E_g — ширина запрещенной зоны в полупроводнике с ДП ϵ_2 . Гамильтониан $\hat{H}_{B(2)}$ имеет вид аналогичный гамильтониану $\hat{H}_{A(1)}$ (2). В первом приближении можно пренебречь вкладами энергий взаимодействия электронов $e(1)$ и $e(2)$, а также дырок $h(A)$ и $h(B)$ с полями поляризации, наведенными этими носителями заряда на поверхностях КТ(A) и КТ(B), в гамильтониан \hat{H}_{int} . Поэтому в гамильтониан \hat{H}_{int} входят только энергии кулоновского взаимодействия электрона $e(1)$ с дыркой $h(B)$, электрона $e(2)$ с дыркой $h(A)$, между электронами $e(1)$ и $e(2)$, а также между дырками $h(A)$ и $h(B)$.

В предположении, что спины электронов $e(1)$ и $e(2)$ антипаралельны, запишем нормированную волновую функцию основного синглетного состояния биэкситона в виде симметричной линейной комбинации волновых функций $\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)})$ и $\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})$ [6]:

$$\Psi_s(r_{A(1)}, r_{A(2)}, r_{B(1)}, r_{B(2)}) = [2(1 + S^2(D, a))]^{-1/2} \times [\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)})\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})], \quad (4)$$

где $S(D, A)$ — интеграл перекрытия одноэлектронных волновых функций. Считая, что электроны $e(1)$ и $e(2)$ движутся независимо друг от друга, волновые функции $\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)})$ и $\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})$ (4) представим как произведение одноэлектронных волновых функций $\varphi_{A(1)}(r_{A(1)})$ и $\varphi_{B(2)}(r_{B(2)})$, а также $\varphi_{A(2)}(r_{A(2)})$ и $\varphi_{B(1)}(r_{B(1)})$ соответственно [6]. В рамках вариационного метода энергия основного синглетного состояния биэкситона в первом приближении определяется средним значением гамильтониана \hat{H} (1) на состояниях, которые описываются волновыми функциями нулевого приближения Ψ_s (4)

$$E(D, \bar{\mu}(a, D), a) = \langle \Psi_s(r_{A(1)}, r_{A(2)}, r_{B(1)}, r_{B(2)}) | \hat{H} | \Psi_s(r_{A(1)}, r_{A(2)}, r_{B(1)}, r_{B(2)}) \rangle. \quad (5)$$

Полная энергии $E_0(\bar{D}, \bar{a})$ основного синглетного состояния биэкситона в наносистеме, как вытекает из (5), принимает вид

$$E_0(\bar{D}, \bar{a}) = 2E_{\text{ex}}(\bar{a}) + E_b(\bar{D}, \bar{a}), \quad (6)$$

где $E_b(\bar{D}, \bar{a})$ — энергия связи основного синглетного состояния биэкситона, а энергия связи $E_{\text{ex}}(\bar{a})$ основного

Таблица 1. Зависимость энергии связи $E_b(D, \bar{a}_1)$, а также полной энергии $E_0(D, \bar{a}_1)$ основного синглетного состояния биэкситона в наносистеме, состоящей из двух сферических КТ сульфида кадмия со средними радиусами $\bar{a}_1 = 4$ nm, от расстояния D между поверхностями КТ. Значение энергий связи основного состояния экситона $E_{\text{ex}}(\bar{a}_1) \cong -320$ meV

D , nm	$E_b(D, \bar{a}_1)$, meV	$E_0(D, \bar{a}_1)$, meV
1.8	0	-640
2.2	-27	-667
2.6	-28.1	-668.1
3	-27.8	-667.8
4	-23.2	-663.2
6	-9.5	-649.5
8.4	0	-640

Таблица 2. Зависимость энергии связи $E_b(D, \bar{a}_2)$, а также полной энергии $E_0(D, \bar{a}_2)$ основного синглетного состояния биэкситона в наносистеме, состоящей из двух сферических КТ сульфида кадмия со средними радиусами $\bar{a}_2 = 4.4$ nm, от расстояния D между поверхностями КТ. Значение энергий связи основного состояния экситона $E_{\text{ex}}(\bar{a}_2) \cong -344$ meV

D , nm	$E_b(D, \bar{a}_2)$, meV	$E_0(D, \bar{a}_2)$, meV
1.6	0	-688
2.2	-29.4	-717.4
2.48	-32.8	-720.8
2.6	-31.9	-719.9
3	-28.9	-716.9
4	-24.4	-712.4
6	-13.2	-702.2
8	-3.4	-691.4
9.8	0	-688

состояния экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки), локализованного над поверхностью КТ, найдена в [5] ($\bar{a} = (a/a_{\text{ex}}^0)$, $\bar{D} = (D/(a_{\text{ex}}^0))$, $a_{\text{ex}}^0 = 2.5$ nm — боровский радиус экситона в монокристалле CdS).

Результаты вариационного расчета энергии связи $E_b(\bar{D}, \bar{a})$ основного синглетного состояния биэкситона в наносистеме, содержащей КТ CdS со средними радиусами $\bar{a}_1 = 4$ nm и $\bar{a}_2 = 4.4$ nm (ДП $\epsilon_2 = 9.3$, эффективная масса дырки в КТ (m_h/m_0) = 5)), выращенных в матрице боросиликатного стекла (ДП $\epsilon_1 = 2$, эффективная масса электрона в матрице была вычислена в [7] и равнялась ($m_e^{(1)}/m_0$) = 0.537), которая исследовалась в экспериментальных работах [1,2], показаны в табл. 1 и 2. В [1,2] исследовались оптические свойства образцов боросиликатных стекол, легированные CdS с концентрациями (от $x \approx 0.003$ до 1%). Средние радиусы \bar{a} КТ CdS находились в диапазоне $\bar{a} \approx 2.0$ –20 nm. При концентрациях КТ CdS (порядка от $x \approx 0.6\%$ до $x \approx 1\%$)

в образцах в спектрах поглощения (при низкой температуре 4 К) был обнаружен максимум, который равнялся $(E - E_g) \approx -712 \text{ meV}$ (где E_g — ширина запрещенной зоны в КТ CdS). Используемый нами метод расчета энергии связи $E_b(\bar{D}, \bar{a})$ основного синглетного состояния биэкситона будет справедливым, если энергия связи биэкситона мала по сравнению с энергией связи $E_{\text{ex}}(\bar{a})$ основного состояния экситона [6]:

$$(E_b(\bar{D}, \bar{a})/E_{\text{ex}}(\bar{a})) \ll 1. \quad (7)$$

Энергии связи $E_b(\bar{D}, \bar{a})$ основного синглетного состояния биэкситона в наносистеме, содержащей КТ CdS со средними радиусами $\bar{a}_1 = 4 \text{ nm}$ и $\bar{a}_2 = 4.4 \text{ nm}$, имеют минимальные значения $E_b^{(1)}(D_1, \bar{a}_1) \approx -28.1 \text{ meV}$ (при расстоянии $D_1 \cong 2.6 \text{ nm}$) и $E_b^{(2)}(D_2, \bar{a}_2) \approx -32.8 \text{ meV}$ (при расстоянии $D_2 \cong 2.48 \text{ nm}$) ($E_b^{(1)}$ и $E_b^{(2)}$ соответствуют критическим температурам $T_{c(1)} \approx 326 \text{ K}$ и $T_{c(2)} \approx 380 \text{ K}$) (см. табл. 1 и 2). Значения энергий связи основного состояния экситона равняются $E_{\text{ex}}(\bar{a}_1) \cong -320 \text{ meV}$ и $E_{\text{ex}}(\bar{a}_2) \cong -344 \text{ meV}$ [5]. Энергии основного синглетного состояния (6) биэкситона при этом принимают значения $E_0(\bar{D}_1, \bar{a}_1) \approx -668.1 \text{ meV}$ и $E_0(\bar{D}_2, \bar{a}_2) \approx -720.8 \text{ meV}$ (см. табл. 1, 2). Из сравнения полной энергии $E_0(D, \bar{a}_2)$ биэкситона с максимумом $(E - E_g) \approx -712 \text{ meV}$, получим значение расстояния $D_3 \approx 4.0 \text{ nm}$ между КТ. Критерий (7) применимости использованного нами расчета энергии связи $E_b(\bar{D}, \bar{a})$ биэкситона выполняется (отношения $E_b^{(1)}(D_1, \bar{a}_1)/E_{\text{ex}}(\bar{a}_1)$, $E_b^{(2)}(D_2, \bar{a}_2)/E_{\text{ex}}(\bar{a}_2) \cong 0.09$).

Из табл. 1 и 2 следует, что экситонная квазимолекула (биэкситон) в наносистеме возникает, начиная с расстояний $D \geq D_c^{(1)} \cong 1.8 \text{ nm}$ (для КТ с радиусом $\bar{a}_1 = 4 \text{ nm}$) и $D \geq D_c^{(1)} \cong 1.6 \text{ nm}$ (для КТ с радиусом $\bar{a}_2 = 4.4 \text{ nm}$) между поверхностями КТ. Образование такой квазимолекулы носит пороговый характер и возможно лишь в наносистеме, содержащей КТ со средними радиусами \bar{a}_1 и \bar{a}_2 , в которой расстояния D между поверхностями КТ превышает значение некоторых критических расстояний $D_c^{(1)}$. Существование такого критического расстояния $D_c^{(1)}$ связано с размерными квантовыми эффектами, при которых с уменьшением расстояния D между поверхностями КТ уменьшение энергий взаимодействия электронов и дырок, входящих в гамильтониан (1) квазимолекулы, не может компенсировать увеличение кинетической энергии электронов и дырок. С увеличением расстояния D между поверхностями КТ, начиная со значений $D \geq D_c^{(2)} \cong 8.4 \text{ nm}$ (для КТ с радиусом $\bar{a}_1 = 4 \text{ nm}$) и $D \geq D_c^{(2)} \cong 9.8 \text{ nm}$ (для КТ с радиусом $\bar{a}_2 = 4.4 \text{ nm}$) биэкситон в наносистеме распадается на два экситона. Таким образом, экситонная квазимолекула в наносистеме может возникнуть при выполнении условия $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$ (см. табл. 1 и 2). Кроме того, квазимолекула может существовать только при температурах, ниже некоторых критических температур $T_{c(1)} \approx 326 \text{ K}$ и $T_{c(2)} \approx 380 \text{ K}$. Биэкситон возникал

в монокристалле CdS с энергией связи $E_b = 0.59 \text{ meV}$ (которой отвечает температура 6.84 К) [8]. Энергии связи $E_b^{(1)}$ и $E_b^{(2)}$ экситонной квазимолекулы превышают E_b почти на два порядка. Последнее обстоятельство открывает, по-видимому, возможность наблюдения экситонных квазимолекул при комнатных температурах. Такие экситонные квазимолекулы представляют фундаментальный интерес как новые квазиатомные наноструктуры, а также могут иметь прикладное значение (в качестве новых наноматериалов для нанооптоэлектроники).

Таким образом, предложенная нами модель биэкситона позволила пояснить оптические свойства наносистемы, состоящей из КТ CdS, выращенных в матрице боросиликатного стекла [1,2], в частности, возникновения в образцах в низкотемпературных спектрах поглощения максимума $(E - E_g) \approx -712 \text{ meV}$. Поскольку значения энергий связи основного синглетного состояния биэкситона являются отрицательными величинами, то это означает, что для возбуждения второй электронно-дырочной пары в наносистеме необходима дополнительная энергия. Последнее обстоятельство приводит к сдвигу края поглощения наносистемы при высоких интенсивностях возбуждения, что и наблюдалось в условиях экспериментов [1,2].

Список литературы

- [1] Грабовский В.Я., Дзенис Я.Я., Екимов А.И. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 1. С. 272–275.
- [2] Eкимov A., Nache F., Schanne-Klein M. // J. Opt. Soc. Am. B. 2003. Vol. 20. P. 100–108.
- [3] Бондарь Н.В., Бродин М.С. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 7. С. 915–921.
- [4] Покутний С.И. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 6. С. 780–787.
- [5] Покутний С.И. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 11–16.
- [6] Покутний С.И. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 12. С. 1653–1661.
- [7] Pokutnyi S.I. // Phys. Lett. A. 1995. Vol. 203. P. 338–394.
- [8] Москаленко С.А., Хаджи П.И., Бобрышева А.И. // ФТТ. 1963. Т. 5. Вып. 5. С. 824–829.