

01

Экситонные состояния из пространственно-разделенных электрона и дырки в полупроводниковых квантовых точках

© С.И. Покутний

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

(Поступило в Редакцию 3 октября 2014 г.)

В рамках модели экситона из пространственно-разделенных электрона и дырки (дырка движется в объеме квантовой точки, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела (квантовая точка — диэлектрическая матрица)) показано, что в запрещенной зоне наночастицы сульфида кадмия возникает энергетическая зона, обусловленная экситонными состояниями (из пространственно-разделенных электрона и дырки).

Введение

Исследованиям полупроводниковых квазиуменьшенных наносистем, состоящих из полупроводниковых квантовых точек (КТ) сферической формы со средними радиусами $a = 2\text{--}10\text{ nm}$, содержащих в своем объеме сульфид и селенид кадмия, а также селенид цинка, уделяется повышенное внимание в связи с их уникальными фотолюминесцентными свойствами, способностью эффективно излучать свет в видимом или близком инфракрасном диапазонах при комнатной температуре [1–7]. Оптические и электрооптические свойства таких квазиуменьшенных наносистем в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно-ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [8–11].

В работе [11] предложен модифицированный метод эффективной массы, с помощью которого описывается энергетический спектр экситона в полупроводниковых КТ с радиусами $a \approx a_{\text{ex}}$ (a_{ex} — боровский радиус экситона в полупроводниковом материале, который содержится в объеме КТ). Показано, что в рамках модели КТ, в которой КТ моделируется бесконечно глубокой потенциальной ямой, приближение эффективной массы можно применять к описанию экситона в КТ с радиусами a , соизмеримыми с боровским радиусом экситона a_{ex} , считая, что приведенная масса экситона $\mu = \mu(a)$ является функцией радиуса a КТ.

В экспериментальной работе [4] установлено, что неравновесные электроны, создаваемые при межзонном возбуждении КТ CdS, имеют конечную вероятность преодоления потенциального барьера и выхода в матрицу боросиликатного стекла, в которую погружена КТ. В [6,7] экспериментально получены полосы спектров низкотемпературной флуоресценции (при температуре $T = 4.5\text{ K}$) наносистемы, состоящей из КТ сульфида кадмия со средними радиусами a , не превышающими 10 nm , синтезированные в расплавленной жидкокристаллической матрице (на основе капроната кадмия).

Применению полупроводниковых наносистем в качестве активной области нанолазеров препятствует малая

энергия связи экситона в КТ [5,9,10]. Поэтому исследования, направленные на поиск наноструктур, в которых наблюдалось бы существенное увеличение энергии связи экситона в КТ, являются актуальными [12,13].

В [12,13] развита теория экситона из пространственно-разделенных электрона и дырки (дырка движется в объеме полупроводниковой КТ, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела (КТ — диэлектрическая матрица)). Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи экситона в наносистеме, содержащей КТ ZnSe (почти на два порядка), по сравнению с энергией связи экситона в монокристалле селенида цинка.

В настоящей работе показано, что в запрещенной зоне наночастицы сульфида кадмия возникает энергетическая зона, обусловленная экситонными состояниями (из пространственно-разделенных электрона и дырки). Переходы в такой зоне экситонных состояний формируют полосу флуоресценции в видимой и ближней инфракрасной областях длин волн.

Энергия основного состояния экситона в наносистеме

Рассмотрим модель квазиуменьшенной наносистемы [12,13]: сферическую КТ радиуса a , которая содержит в своем объеме полупроводник с диэлектрической проницаемостью (ДП) ϵ_2 , окруженную диэлектрической матрицей с ДП ϵ_1 . В объеме КТ движется дырка h с эффективной массой m_h , а электрон e с эффективной массой $m_e^{(1)}$ находится в диэлектрической матрице. В такой наносистеме нижайший электронный уровень расположен в матрице, а нижайший дырочный уровень находится в объеме КТ (рис. 1). Большой сдвиг валентной зоны (порядка 700 MeV) вызывает локализацию дырок в объеме КТ. Большой сдвиг зоны проводимости (порядка 400 MeV) является потенциальным барьером для электронов (электроны движутся в матрице и не проникают в объем КТ). Энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой, а также энергия поляри-

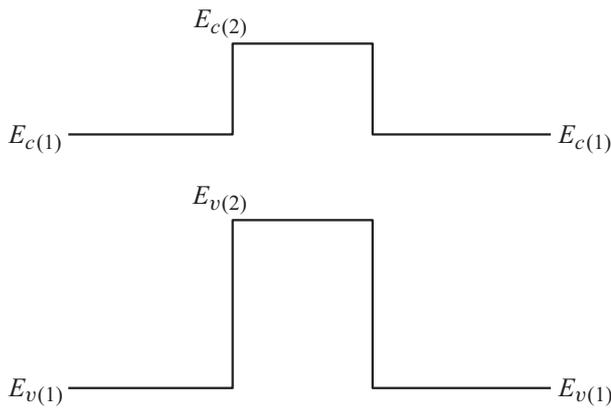


Рис. 1. Зонная схема гетероструктуры (КТ–матрица). В гетероструктуре КТ является потенциальной ямой для дырки и барьером для электрона. Здесь $E_{c(1)}$, $E_{v(1)}$ и $E_{c(2)}$, $E_{v(2)}$ соответственно характеризуют положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в матрице и в КТ.

зационного взаимодействия электрона с поверхностью раздела (КТ — матрица) (поскольку ДП ϵ_2 КТ намного превосходит ДП ϵ_1 матрицы) вызывают локализацию электрона над поверхностью КТ.

В изучаемой модели дырка h не может выйти из объема КТ, а электрон e не может проникнуть в объем КТ. Для простоты, не теряя общности, будем считать, что дырка h расположена в центре КТ. С ростом радиуса a КТ (так, что $a \gg a_{ex}$, где a_{ex} — боровский радиус экситона в полупроводнике с ДП ϵ_2) сферическая поверхность раздела (КТ–матрица) переходит в плоскую поверхность раздела (полупроводник с ДП ϵ_2 –матрица с ДП ϵ_1). Экситон из пространственно-разделенных электрона и дырки становится двумерным. Вкладом энергии поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью КТ в гамильтониан экситона в первом приближении можно пренебречь. Поэтому в потенциальной энергии гамильтониана экситона остается только энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой [12,13]:

$$V_{eh}(r) = -((\epsilon_1 + \epsilon_2)/2\epsilon_1\epsilon_2)(e^2/r), \quad (1)$$

(где r — расстояние электрона от центра КТ). Уравнение Шредингера с таким гамильтонианом описывает двумерный экситон из пространственно-разделенных электрона и дырки (электрон движется в матрице с ДП ϵ_1 , а дырка — в полупроводнике с ДП ϵ_2), энергетический спектр которого имеет вид [14,15]

$$E_n^{2D} = -\frac{Ry_{ex}^{2D}}{(n + (1/2))^2}, \quad Ry_{ex}^{2D} = \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2\epsilon_1\epsilon_2}\right)^2 \left(\frac{\mu_0}{m_0}\right) Ry_0, \quad (2)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ — главное квантовое число экситона, $\mu_0 = m_e^{(1)}m_h/(m_e^{(1)} + m_h)$ — приведенная масса экситона, $Ry_0 = 13.606 \text{ eV}$ — постоянная Ридберга. Боровский

радиус и энергия связи основного состояния такого двумерного экситона, согласно (2), принимают вид

$$a_{ex}^{2D} = (2\epsilon_1\epsilon_2/(\epsilon_1 + \epsilon_2))(\hbar^2/\mu_0e^2), \quad (3)$$

$$E_{ex}^{2D} = -4Ry_{ex}^{2D}. \quad (4)$$

При этом энергия связи E_{ex}^{2D} (4) основного состояния двумерного экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки):

$$E_{ex}^{2D} = [1 + (\epsilon_2/\epsilon_1)]^2(\mu_0/\bar{\mu})E_{ex}^{3D} \quad (5)$$

в $[1 + (\epsilon_2/\epsilon_1)]^2(\mu_0/\bar{\mu})$ раз больше энергии связи

$$E_{ex}^{3D} = -(\bar{\mu}/m_0)\epsilon_2^{-2}Ry_0 \quad (6)$$

основного состояния трехмерного экситона (где $\bar{\mu}$ — приведенная масса экситона в полупроводнике с ДП ϵ_2).

Найдем полную энергию $E_0(a)$, а также энергию связи $E_{ex}(a)$ основного состояния экситона в наносистеме вариационным методом. Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния экситона ($1s$ -состояния электрона и $1s$ -состояния дырки) в наносистеме запишем в виде [12,13]

$$\Psi(r, a) = A(r/a) \exp[-(\mu(a)/\mu_0)(r/a_{ex}^{2D})], \quad (7)$$

где A — нормировочный коэффициент, а приведенная масса экситона $\mu(a)$ является вариационным параметром. Энергия связи $E_{ex}(a)$ основного состояния экситона в такой наносистеме определяется выражением

$$E_{ex}(a) = E_0(a) - \langle \Psi(r, a) | (V_{hh'}(a) + V_{ee'}(r, a)) | \Psi(r, a) \rangle, \quad (8)$$

где $\langle \Psi(r, a) | (V_{hh'}(a) + V_{ee'}(r, a)) | \Psi(r, a) \rangle$ описывает средние значения энергий взаимодействия дырки $V_{hh'}$ и электрона $V_{ee'}$ со своими изображениями на вариационных функциях (7). Поскольку величины средних энергий взаимодействия дырки и электрона со своими изображениями вносят в энергию связи $E_{ex}(a)$ (8) вклады с разными знаками, то они в значительной степени компенсируются между собой. Поэтому значения энергии связи $E_{ex}(a)$ (8) основного состояния экситона слабо отличаются от соответствующих значений полной энергии $E_0(a)$ основного состояния экситона в таких наносистемах.

Результаты вариационного расчета полной энергии $E_0(a)$ и энергии связи $E_{ex}(a)$ (8) основного состояния экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки) здесь получены (рис. 2) для наносистемы, содержащих КТ сульфида кадмия (ДП $\epsilon_2 = 8.42$, эффективная масса дырки $(m_h/m_0) \cong 0.7$) со средними радиусами a , не превышающими 10 nm, синтезированных в расплавленной жидкокристаллической матрице (на основе капроната кадмия) (ДП матрицы $\epsilon_1 = 2.07$, значение эффективной массы электрона в матрице было вычислено в [16] и равнялось $(m_e^{(1)}/m_0) \cong 0.537$), которая исследовалась в экспериментальных работах [6,7].

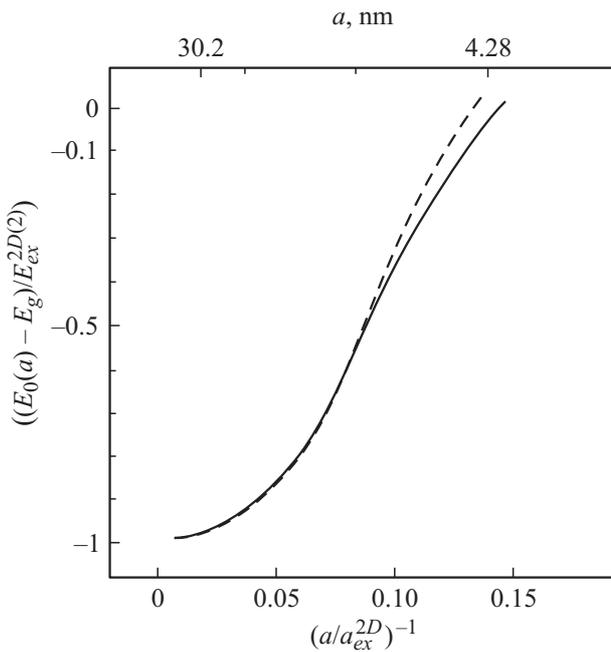


Рис. 2. Зависимость энергии $E_0(a)$ (сплошная линия), а также энергии связи $E_{ex}(a)$ (8) основного состояния экситона (штрихи) от радиуса a КТ сульфида кадмия. Здесь $E_g = 2.58$ eV — ширина запрещенной зоны в монокристалле CdS, $E_{ex}^{2D} = -1.496$ eV (4) и $a_{ex}^{2D} = 0.58$ nm (3) — энергия связи основного состояния и боровский радиус двумерного экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки).

Из рис. 2 следует, что в наносистеме связанные состояния электронно-дырочной пары возникают вблизи сферической поверхности КТ, начиная со значения критического радиуса КТ $a \geq a_c^{(1)} \cong 4.1$ nm. При этом дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела (КТ–матрица). Состояния электронно-дырочной пары, начиная с радиуса КТ $a \geq a_c^{(1)}$, находятся в области отрицательных энергий (отсчитанных от потолка запрещенной зоны E_g монокристалла CdS), что соответствует связанному состоянию электрона и дырки. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия $V_{eh}(r)$ (1) между электроном и дыркой, а также энергия поляризационного взаимодействия электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (КТ–матрица) преобладают над энергией размерного квантования электрона и дырки в наносистеме.

С ростом радиуса a КТ наблюдается увеличение полной энергии $|E_0(a)|$, а также энергии связи $|E_{ex}(a)|$ (8) основного состояния экситона. В интервале радиусов $4.1 \leq a \leq 30.2$ nm КТ сульфида кадмия энергия связи $|E_{ex}(a)|$ (8) основного состояния экситона существенно превышает (в 4.1–76 раз) значение энергии связи экситона $E_{ex}^{3D(1)} \approx -30.4$ meV (6) в монокристалле CdS. Начиная с радиусов КТ сульфида кадмия $a \geq a^{(1)} \approx 30.2$ nm, значения полной энергии $E_0(a)$, а также энергии связи $E_{ex}(a)$ (8) экситона асимптотически следуют к значениям $E_{ex}^{2D(1)} = -1.496$ eV определяющим

энергии связи основного состояния двумерного экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки) (рис. 2).

В экспериментальных работах [6,7] получена полоса низкотемпературных ($T = 4.5$ K) спектров флуоресценции, в которой обнаружены два пика ($E_1 = 2.364$ и $E_2 = 1.773$ eV). Значения этих пиков по отношению к ширине запрещенной зоны $E_g = 2.58$ eV монокристалла сульфида кадмия равнялись $\Delta E_1 = (E_1 - E_g) = -216$ meV и $\Delta E_2 = (E_2 - E_g) = -807$ meV. Сравнивая энергию $(E_0(a) - E_g)$ основного состояния экситона со значениями пиков ΔE_1 и ΔE_2 , получим средние радиусы $\bar{a}_1 \cong 4.28$ nm и $\bar{a}_2 \cong 6.82$ nm КТ CdS (рис. 2). Значения радиусов КТ \bar{a}_1 и \bar{a}_2 могут быть несколько завышенными, поскольку вариационный расчет может давать несколько заниженные значения энергии $|E_0(a)|$ [11]. Найденные значения средних радиусов $\bar{a}_1 \cong 4.28$ nm и $\bar{a}_2 \cong 6.82$ nm КТ CdS находились в диапазоне средних радиусов ($a \approx 2.0$ – 10.0 nm) КТ сульфида кадмия, исследованных в условиях экспериментов [6,7].

Поскольку в условиях экспериментов [6,7] средние радиусы a КТ изменялись в интервале

$$\bar{a}_1 \cong 4.28 \text{ nm} < a < \bar{a}_2 \cong 6.28 \text{ nm}, \quad (9)$$

то, как следует из результатов вариационного расчета энергии основного состояния экситона $E_0(a)$, при изменении радиусов a в интервале (9) в наносистеме, содержащей КТ сульфида кадмия, возникает зона экситонных состояний (из пространственно-разделенных электрона и дырки) с шириной $E_1 - E_2 = 591$ meV, расположенная в запрещенной зоне КТ под дном зоны проводимости. При этом полоса флуоресценции, экспериментально обнаруженная в [6,7], обусловлена переходами в зоне экситонных состояний (из пространственно-разделенных электрона и дырки) в КТ сульфида кадмия со средними радиусами a , которые изменяются в интервале (9).

Эффект существенного увеличения энергии связи $|E_{ex}(a)|$ (8) основного состояния экситона в наносистеме, согласно формулам (1)–(6), (8), определяется в основном двумя факторами: 1) существенным увеличением энергии кулоновского взаимодействия (1) электрона с дыркой (эффект „диэлектрического усиления“ [17]), 2) пространственным ограничением области квантования объемом КТ, при этом с увеличением радиуса a КТ, начиная с радиуса КТ CdS $a \geq a^{(1)} \approx 30.2$ nm, экситон становится двумерным с энергией связи основного состояния (4), значение которой почти на два порядка превышает энергию связи экситона в монокристалле сульфида кадмия (рис. 2).

Эффект „диэлектрического усиления“ обусловлен тем, что в случае, когда ДП матрицы ϵ_1 значительно меньше, чем ДП КТ ϵ_2 , существенную роль во взаимодействии между электроном и дыркой в изучаемой наносистеме играет поле, создаваемое этими квазичастицами в матрице. При этом взаимодействие между электроном и дыркой в наносистеме оказывается значительно больше, чем в неограниченном полупроводнике с ДП ϵ_2 [17].

Заключение

Для применения полупроводниковых наносистем, содержащих КТ CdS, в качестве активной области нанолазеров необходимо, чтобы энергия связи экситона $|E_{ex}(a)|$ (8) в наносистеме была порядка нескольких kT_0 при комнатной температуре T_0 (k — постоянная Больцмана) [5,10]. В качестве активной области полупроводниковых нанолазеров на КТ можно использовать наносистемы, состоящие из КТ сульфида кадмия, выращенных в диэлектрических матрицах (боросиликатного стекла [1–4] и жидкокристаллической матрицы на основе капроната кадмия [6,7]). В интервале радиусов a (9) КТ CdS, параметр $|E_{ex}(a)|/kT_0$ принимает существенные значения, находящиеся в интервале (от 4 до 70).

В настоящей работе в рамках модифицированного метода эффективной массы [11], показано, что энергия основного состояния экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки) в основном обусловлена перенормировкой энергии кулоновского взаимодействия (1) электрона с дыркой, связанной с пространственным ограничением области квантования объемом КТ. Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи (8) основного состояния экситона (из пространственно-разделенных электрона и дырки) в наносистеме, содержащей КТ сульфида кадмия с радиусами a с интервала (9) (почти на два порядка), по сравнению с энергией связи экситона в монокристалле CdS.

Показано, что в КТ сульфида кадмия возникает зона экситонных состояний (из пространственно-разделенных электрона и дырки), расположенная в запрещенной зоне КТ под дном зоны проводимости. Экспериментально обнаруженная в [6,7] полоса низкотемпературной флуоресценции, которая находится в видимой и ближней инфракрасной областях длин волн, обусловлена переходами в такой зоне экситонных состояний в КТ сульфида кадмия со средними радиусами a , изменяющимися в интервале (9).

Список литературы

- [1] Екимов А.И., Онущенко А.А., Эфрос Ал.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. Вып. 6. С. 292–296.
- [2] Cherik D., Efros A., Ekimov A. // J. Luminesc. 1990. Vol. 47. P. 113–121.
- [3] Ekimov A., Nache F., Schanne-Klein M. // J. Opt. Soc. Am. B. 2003. Vol. 20. P. 100–109.
- [4] Грабовский В.Я., Дзенис Я.Я., Екимов А.И. // ФТТ. 1989. Т.31. Вып. 1. С. 272–278.
- [5] Алферов Ж.И. // УФН. 2002. Т. 172. Вып. 9. С. 1068–1091.
- [6] Асаула В.Н., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2012. Т. 10. Вып. 1. С. 193–201.
- [7] Mirnaya T.A., Asaula V.N., Volkov S.V. // Phys. and Chem. of Sol. Stat. 2012. Vol. 13. P. 131–135.
- [8] Эфрос Ал.Л., Эфрос Ал.Л. // ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 7. С. 1209–1215.
- [9] Pokutnyi S.I. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 1115–1122.
- [10] Pokutnyi S.I. // Phys. Lett. A. 2005. Vol. 342. P. 347–352.
- [11] Покутний С.И. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 11. С. 1341–1349.
- [12] Покутний С.И. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 11–16.
- [13] Покутний С.И. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 6. С. 780–787.
- [14] Гинзбург В.Л., Келле В.В. // Письма ЖЭТФ. 1973. Т. 17. Вып. 4. С. 428–432.
- [15] Лозовик Ю.Е., Нишанов В.Н. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 11. С. 3267–3272.
- [16] Pokutnyi S.I. // Phys. Lett. A. 1995. Vol. 203. P. 388–394.
- [17] Келдыш Л.В. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. Вып. 11. С. 776–780.