

07

Роль резонанса Фано в эффекте множественной экситонной генерации в квантовых точках

© Б.Л. Оксенгендлер¹, М.Б. Марасулов¹, В.Н. Никифоров²

¹ Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент, Узбекистан

² Московский государственный университет
E-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2015 г.

Рассмотрено влияние интерференции двух путей перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости в квантовой точке: первый путь — обычный переход „валентная зона → зона проводимости“; второй путь — переход „валентная зона → зона проводимости через виртуальное двухэлектронное состояние на уровне Тамма в квантовой точке, с последующим оже-эффектом, выбрасывающим один из электронов на таммовском уровне в зону проводимости. При когерентном сложении этих двух путей ионизации может реализоваться резонанс Фано, ведущий к увеличению коэффициента поглощения фотона. Это приводит к возрастанию внутренней эффективности преобразования света и может быть основой для увеличения КПД солнечного элемента на основе эффекта множественной экситонной генерации.

Эффект множественной экситонной генерации (МЭГ) в квантовых точках, лежащий в основе функционирования одного из наиболее перспективных типов солнечных элементов (СЭ) органической фотовольтаики, гипотетически был предложен Нозиком в 2002 году [1] и экспериментально открыт Климовым и Шаллером двумя годами позднее [2]. Понимая, что этот новый (третий) тип фотоэффекта (по принципу „один высокоэнергичный фотон → несколько электронно-дырочных пар“) радикально отличается от известных (первого типа — „один фотон → одна электронно-дырочная пара“ [3] и второго типа — „много низкоэнергичных когерентных фотонов → одна электронно-дырочная пара“ [4]), рядом теоретиков были предприняты большие усилия для выяснения механизма МЭГ. Так, Зунгером с сотрудниками [5] МЭГ

связывался с обратным эффектом Оже. Эти авторы получили для характерного времени процесса генерации нескольких электронно-дырочных пар величину $\sim 10^{-11}$ s, что оказалось примерно на 2–3 порядка больше характерного времени рождения многих экситонов в эффекте МЭГ. Другой вариант, предложенный Эфросом с коллегами [6], ставит во главу угла резонанс между первично рожденным одноэкситонным состоянием и многоэкситонными комплексами. Однако при этом, как справедливо отмечено Аграновичем с соавторами [7], должны иметь место и обратные переходы, что не наблюдается в эксперименте. В противовес идее Эфроса и других [6] в работе [7] предлагается новый вариант, связанный с представлениями о том, что первичный экситон является виртуальным состоянием, которое (по теории возмущения второго порядка) переходит в двухэкситонное состояние и т. д. Однако и против этой идеи можно предложить контрдоводы.

Действительно, если считать возмущением, вызывающим распад первичного виртуального экситонного состояния, диполь-дипольное взаимодействие между экситоном, ослабленное большой величиной диэлектрической проницаемости полупроводниковой квантовой точки, то для оценки энергии возмущения будет характерна величина существенно меньше одного 1 eV (например, $\Delta\varepsilon_{per} = 0.01$ eV). Это в свою очередь позволяет из соотношения неопределенностей получить для времени жизни виртуального экситонного состояния величину $\sim \frac{\hbar}{\Delta\varepsilon} = 10^{-13}$ s, что много больше времени появления нескольких экситонов после поглощения в квантовой точке энергичного фотона. Четвертая концепция механизма МЭГ была выдвинута ташкентской группой [8,9]. Здесь авторы исходили из идеи множественного рождения сразу нескольких экситонов. Использование аналогии с известным множественным рождением π -мезонов (теория Ферми [10]) позволило получить ряд результатов, согласующихся с экспериментом.

В качестве микромеханизма явления МЭГ при этом предполагалась „коллективная встряска“ [9–11]; на этой основе для сечения образования n -экситонов было получено выражение $\sigma_{ex}^{(n)} = \sigma_{ex}^{(1)} F^{(n-1)}$. Здесь $\sigma_{ex}^{(1)}$ — сечение фотогенерации первичного экситона, а F — интеграл встряски [11]. Отметим, что, хотя величина F для квантовой точки существенно больше, чем для атома (см. [9]), она все равно меньше единицы, так что $\sigma_{ex}^{(n)} \ll \sigma_{ex}^{(1)}$, поэтому встает вопрос, нет ли какого-то фундаментального обстоятельства для квантовой точки, принципиально

увеличивающего множителя $\sigma_{ex}^{(1)}$ в формуле (1). Кроме того, возникает и ряд других вопросов, поставленных экспериментом: может ли влиять в сторону увеличения $\sigma_{ex}^{(1)}$ уменьшение размера квантовой точки, а также каков механизм влияния интерфейса между квантовой точкой и матрицей на $\sigma_{ex}^{(1)}$. Отметим, что в рамках теорий [5–7] эти проблемы представляются неразрешимыми. Четвертый же подход [8,9], отмеченный выше, выглядит существенно более гибким. В данной работе выдвигается гипотеза об особой роли таммовских состояний на поверхности квантовой точки в эффекте МЭГ и проявления на них такого фундаментального явления, как резонанс Фано [12,13].

Суть предлагаемой нами идеи состоит в следующем. Как известно [14,15], таммовские состояния на поверхности квантовых точек обладают рядом особенностей: во-первых, их число соизмеримо с числом объемных электронных состояний, и, во-вторых, эти поверхностные состояния более протяженны по сравнению с таммовскими состояниями в объемных образцах. Это ведет к тому, что электронные переходы через таммовские состояния идут с повышенной вероятностью (для них силы осциллятора повышены). Далее, при поглощении высокоэнергичного фотона в квантовой точке возможны два различных пути перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости: первый — обычно обсуждаемый — это прямой перевод валентного электрона квантовой точки в зону проводимости, и второй — впервые обсуждаемый в контексте МЭГ — одновременное возбуждение 2 электронов из валентной зоны на свободные таммовские состояния в верхней половине запрещенной зоны квантовой точки. Это состояние является виртуальным и распадается путем возвращения одного электрона в валентную зону и одновременного перехода другого электрона в зону проводимости (таким образом, состояние двух электронов на таммовских уровнях, с учетом того что их суммарная энергия превышает энергию ширины запрещенной зоны, является автоионизационным [16]) (рис. 1).

Два пути перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости, как показано Фано для атомной физики [12], интерферируют, в результате чего и реализуется резонанс Фано (см. [13]). В результате подобной интерференции коэффициент поглощения фотона в квантовой точке должен возрасти на величину

$$\Delta\alpha = A \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1}, \quad (1)$$

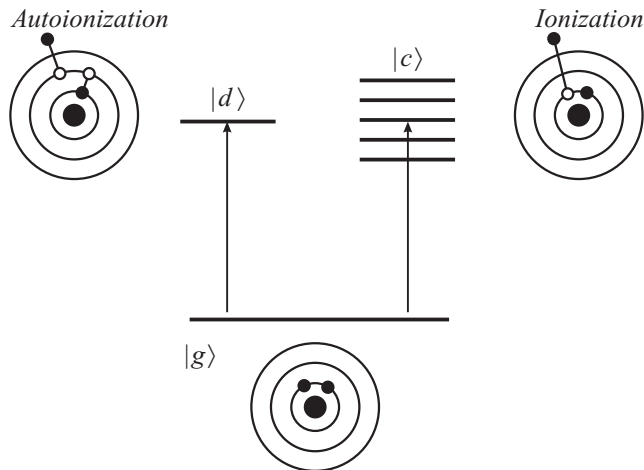


Рис. 1. Два пути фотовозбуждения из валентной зоны в зону проводимости: 1) возбуждение одного электрона в континуум: $|g\rangle \rightarrow |c\rangle$, $A + \hbar\omega \rightarrow A^+ + e^-$; 2) возбуждение в квазистационарное состояние уровней Тамма и спонтанная ионизация (электрон→континуум): $|g\rangle \rightarrow |d\rangle$, $A + \hbar\omega \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$.

причем $\varepsilon = \frac{E-E_F}{\Gamma/2}$, E_F — энергия резонанса Фано; Γ — ширина резонансного (автоионизационного) уровня; $E = h\nu$ — энергия поглощаемого высокоэнергичного фотона; A — некоторая константа, пропорциональная числу таммовских состояний, которых в квантовой точке немало(!). На языке сечений это означает, что сечение перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости квантовой точки строится как сумма двух вероятностей (это профиль адсорбционной линии, рис. 2)

$$\sigma_{v \rightarrow c} = \sigma_c \left\{ \frac{\sigma_a}{\sigma_c} [(q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2)] + 1 \right\}. \quad (2)$$

Здесь σ_a и σ_c — сечения поглощения фотона соответственно с учетом и отсутствием автоионизационного состояния; q — числовой индекс Фано, характеризующий степень асимметрии линии поглощения рис. 2.

Из (2) видно, что в зависимости от величины q может выполняться существенное перераспределение вероятности фотовозбуждения электрона из валентной зоны в зону проводимости. Поскольку описанная выше интерференция Фано из-за коллективной встряски может

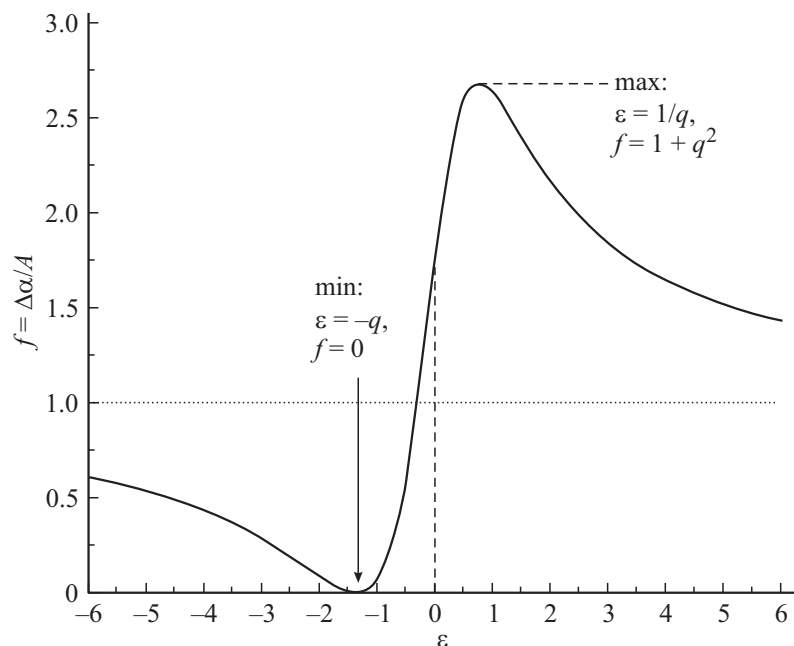


Рис. 2. Форма линии поглощения при резонансе Фано.

происходить одновременно с несколькими электронами, то очевидно, что резонанс Фано может влиять на $\sigma_{ex}^{(n)}$ и увеличивать вероятность осуществления эффекта МЭГ. Отметим также, что поскольку в обсуждаемой картине роль таммовских состояний определяющая, то ясно, как важна величина именно малого радиуса квантовых точек и состояния их поверхности. Таким образом, осуществление резонанса Фано через таммовские состояния увеличивает внутреннюю эффективность преобразования солнечной энергии в электронно-дырочное возбуждение, а значит, на этой основе можно ожидать увеличения эффективности работы и всего СЭ на основе МЭГ.

Представляет интерес обсудить эти качественные позиции с математической точки зрения. Комбинируя формулы (1) и (2) и учитывая, что величина A от „добавки Фано“ в коэффициенте поглощения определяется как $A = \sigma_a N_T$ (тогда как для обычного перехода „валентная

зона→зона проводимости“ соответствующая величина $\tilde{A} = \sigma_c N_V$), получим для относительного увеличения эффективности преобразования световой энергии в электрическую выражение

$$\Delta\eta \cong \frac{\sigma_a N_T}{\sigma_c N_V} f. \quad (3)$$

Здесь N_T и N_V — плотности таммовских и объемных электронных состояний квантовой точки. Как видно из рис. 2, в наиболее благоприятных условиях $f = 1 + q^2$, т.е. степень возрастания эффективности преобразования энергии симбатно величине числового индекса Фано, который специфичен для каждой изучаемой системы (см. [17,18]); для такой системы, как квантовая точка, величина q пока не рассчитывалась, и это — актуальная следующая проблема в свете обсуждаемого в данной статье вопроса.

Таким образом, на основании соображений, высказанных в данной работе, можно считать, что для квантовой точки (в которой число поверхностных таммовских состояний соизмеримо с числом объемных электронных состояний) может реализоваться интересный вариант интерференции Фано для двух различных каналов перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Это обязательно должно привести к увеличению коэффициента поглощения света в квантовой точке. Как предполагается, последнее ведет к увеличению коэффициента преобразования солнечной энергии в электрическую в элементах, работающих на эффекте множественной экситонной генерации.

Список литературы

- [1] *Nozik A.J.* // *Physica E*. 2002. V. 14. P. 115–122.
- [2] *Schaller R., Klimov V.I.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 186 601.
- [3] *Зоммерфельд А.* Строение атома и спектры. Т. 2. М., 1956. С. 372–420.
- [4] *Анисимов С.И., Бендерский В.А., Форкаш Д.* // *УФН*. 1977. Т. 122. С. 185.
- [5] *Califano M., Zunger A., Franceschetti A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2409.
- [6] *Ellingson R. et al.* // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 865–871.
- [7] *Schaller R., Agranovich V.M., Klimov V.I.* // *Nature Phys.* 2005. N 1. P. 189.
- [8] *Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Rashidova S.S.* // *European Phys. J. B*. 2012. V. 85. Iss. 6. P. 218.
- [9] *Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Uralov I., Marasulov M.B.* // *Appl. Sol. Energy*. 2012. V. 48. N 3. P. 160–164.

- [10] *Ферми Э.* Ядерные процессы при больших энергиях // УФН. 1952. Т. XLVI. № 1. С. 71.
- [11] *Матвеев В.И., Парилис Э.С.* // УФН. 1982. Т. 138. № 4. С. 573–602.
- [12] *Fano U.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 6. P. 1866–1878.
- [13] *Muroshnichenko A., Flach S., Kivshar Yu.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 2257–2298.
- [14] *Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н.* // ДАН России. 2010. Т. 434. № 5. С. 1–3.
- [15] *Оксенгендлер Б.Л., Аскарлов Б., Никифоров В.Н.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 10. С. 156–158.
- [16] *Парилис Э.С.* Эффект Оже. Ташкент: Фан, 1969. 211 с.
- [17] *Cooper J.W., Fano U., Prats F.* // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. P. 518.
- [18] *Fano U., Cooper J.W.* // Phys. Rev. 1965. V. 137. P. A1364.