

## СПЕКТР ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПАРЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

С.И. Покутний, П.П. Горбик, Н.В. Борисенко, Л.И. Борисенко, К.А. Черный

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, [Pokutnyi.Sergey@inbox.ru](mailto:Pokutnyi.Sergey@inbox.ru)*

*В рамках модифицированного метода эффективной массы вариационным методом получен энергетический спектр основного состояния электронно-дырочной пары, находящейся в объеме квантовой точки оксида меди, помещенной в матрицу кварцевого стекла, как функция радиуса квантовой точки. Показано, что коротковолновый сдвиг пика спектра поглощения такой наносистемы обусловлен размерным квантованием энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары, находящейся в объеме квантовой точки.*

### Введение

Оптические и электрооптические свойства квазинульмерных наноструктур, представляющих собой полупроводниковые квантовые точки (КТ) сферической формы с радиусом  $a \approx 1-10$  нм, выращенные в прозрачных диэлектрических (или полупроводниковых) матрицах, в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно-ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [1–8]. Энергетический спектр носителей заряда в КТ, начиная с размеров  $a$  порядка боровского радиуса электрона  $a_e$  или дырки  $a_h$  и менее, будет полностью дискретным [9–14]. Поэтому такие КТ называют «сверхатомами» [15–18]. В этих условиях влияние сферической поверхности раздела (КТ – диэлектрическая матрица) может вызвать размерное квантование энергетического спектра электрона и дырки в КТ, связанное как с чисто пространственным ограничением области квантования, так и с поляризационным взаимодействием носителей заряда с поверхностью КТ [1–7].

Поскольку энергетическая щель полупроводникового материала, который содержит в своем объеме КТ, существенно меньше, чем в диэлектрических (полупроводниковых) матрицах, то движение носителей заряда в сферической КТ ограничено во всех трех направлениях объемом КТ (т.е. носители заряда двигаются в трехмерной сферической потенциальной яме КТ). Последнее обстоятельство приводит к тому, что квазичастицы (электрон, дырка и экситон) в КТ не обладают квазиимпульсом. Поэтому можно говорить только о состояниях квазичастиц в КТ. В дальнейшем под экситоном в КТ будем понимать такое экситонное состояние в КТ, которое не имеет квазиимпульса [10–13].

В большинстве теоретических моделей, в которых рассчитывались энергетические спектры квазичастиц в КТ, авторами использовалось приближение эффективной массы, которому приписывалась применимость к КТ по аналогии с массивными монокристаллами [9,10]. Вопрос о применимости приближения эффективной массы к описанию полупроводниковых КТ до сих пор является нерешенным [13].

В работе [13] предложен новый модифицированный метод эффективной массы, с помощью которого описывался энергетический спектр экситона в полупроводниковых КТ с радиусами  $a \approx a_{ex}^0$  ( $a_{ex}^0$  – боровский радиус экситона в полупроводниковом материале, который содержится в объеме КТ). Показано, что в рамках модели КТ, в которой КТ моделировалась бесконечно глубокой потенциальной ямой, приближение эффективной массы можно применять к описанию экситона в КТ с

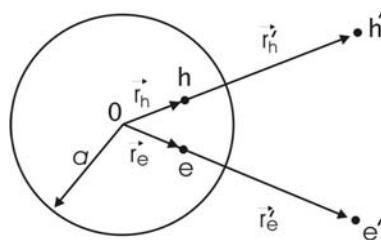
радиусами  $a$ , сравнимыми с боровским радиусом экситона  $a_{ex}^0$ , считая, что приведенная эффективная масса экситона  $\mu = \mu(a)$  является функцией радиуса  $a$  КТ.

В экспериментальной работе [19] исследовались оптические свойства образцов кварцевого стекла, содержащих КТ окиси меди (CuO). Средние радиусы  $\bar{a}$  таких КТ находились в диапазоне  $\bar{a} \approx 2,0 - 12,0$  нм и были соизмеримы с боровским радиусом экситона  $a_{ex}^0 \approx 1,13$  нм в монокристалле CuO. При малых концентрациях КТ, когда оптические свойства образцов в основном определялись оптическими свойствами одиночных КТ в матрице кварцевого стекла, в образцах были обнаружены сдвиги максимумов (пиков) спектров поглощения в коротковолновую область (по отношению к ширине запрещенной зоны  $E_g = 1,5$  эВ монокристалла CuO).

В настоящей работе вариационным методом в рамках модифицированного метода эффективной массы [13] получен энергетический спектр основного состояния электронно-дырочной пары, находящейся в объеме КТ окиси меди, как функция радиуса  $a$  КТ. Путем сравнения энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары в КТ со значением пика спектра поглощения образцов получены средние радиусы КТ окиси меди, которые находились в диапазоне средних радиусов КТ исследованных в условиях экспериментов [19]. Показано, что коротковолновый сдвиг пика спектра поглощения образцов обусловлен размерным квантованием энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары, находящейся в объеме КТ окиси меди.

### Энергия основного состояния электронно-дырочной пары в квантовой точке

Рассмотрим модель квазинульмерной системы – нейтральную полупроводниковую сферическую КТ радиуса  $a$ , которая содержит в своем объеме полупроводниковый материал с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ . В объеме такой КТ движется электрон  $e$  и дырка  $h$  с эффективными массами  $m_e$  и  $m_h$  ( $r_e$  и  $r_h$  – расстояние электрона и дырки от центра КТ) (рис. 1).



**Рис. 1.** Схематическое изображение экситона в сферической полупроводниковой квантовой точке. Радиус-векторы  $r_e$  и  $r_h$  определяют расстояние электрона  $e$  и дырки  $h$  от центра КТ радиуса  $a$ . Заряды изображений  $e' = (a/r_e)e$  и  $h' = (a/r_h)h$  расположены на расстояниях  $r'_e = (a^2/r_e)$  и  $r'_h = (a^2/r_h)$  от центра КТ  $O$  и представляют собой точечные заряды изображения электрона и дырки соответственно.

Предполагалось также, что зоны электронов и дырок имели параболическую форму. Характерными размерами задачи являются величины:  $a, a_e, a_h, a_{ex}^0$ , где

$$a_e = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad a_h = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_h e^2}, \quad a_{ex}^0 = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{\mu_0 e^2} \quad (1)$$

боровские радиусы электрона, дырки и экситона соответственно в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$  ( $e$  – заряд электрона,  $\mu_0 = m_e m_h / (m_e + m_h)$  – приведенная эффективная масса экситона).

Энергию поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, a)$  электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ – диэлектрическая матрица при относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = (\varepsilon_2 / \varepsilon_1) \gg 1$  можно представить в виде алгебраической суммы энергий взаимодействия дырки и электрона со своими  $V_{hh'}(r_h, a)$ ,  $V_{ee'}(r_e, a)$  и «чужими»  $V_{eh}(r_e, r_h, a) = V_{he}(r_e, r_h, a)$  изображениями соответственно [9,10,13] (рис. 1):

$$U(r_e, r_h, a) = V_{hh'}(r_h, a) + V_{ee'}(r_e, a) + V_{eh}(r_e, r_h, a) + V_{he}(r_e, r_h, a) \quad (2)$$

где

$$V_{hh'}(r_h, a) = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a} \left( \frac{a^2}{a^2 - r_h^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right), \quad (3)$$

$$V_{ee'}(r_e, a) = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a} \left( \frac{e^2}{a^2 - r_e^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right), \quad (4)$$

$$V_{eh}(r_e, r_h, a) = V_{he}(r_e, r_h, a) = -\frac{e^2 \beta}{2\varepsilon_2} \cdot \frac{a}{\left[ (r_e r_h / a)^2 - 2r_e r_h \cos \Theta + a^2 \right]^{1/2}} \quad (5)$$

В изучаемой модели квазиульмерной структуры в рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы с использованием системы триангулярных координат  $r_e = |r_e|$ ,  $r_h = |r_h|$ ,  $r = |r_e - r_h|$  с началом в центре КТ гамильтониан электронно-дырочной пары, движущейся в объеме КТ, принимает вид [13]:

$$\begin{aligned} H(r_e, r_h, a) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \cdot \frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{r_e^2 - r_h^2 + r^2}{r_e r} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \cdot \\ & \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial r_h^2} + \frac{2}{r_h} \cdot \frac{\partial}{\partial r_h} + \frac{r_h^2 - r_e^2 + r^2}{r_h r} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_h \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \\ & + V_{eh}(r) + U(r_e, r_h, a) + V(r_e, r_h) + E_g^o, \end{aligned} \quad (6)$$

где первые три члена являются операторами кинетической энергии электрона, дырки и экситона,  $E_g^o$  – ширина запрещенной зоны в неограниченном полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ . В гамильтониане  $H(r_e, r_h, a)$  (6) энергия поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, a)$  определяется с помощью формул (2) – (5), а энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой  $V_{eh}(r)$  описывается формулой

$$V_{eh}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 r}. \quad (7)$$

В гамильтониане (6) электронно-дырочной пары потенциал

$$V(r_e, r_h) = \begin{cases} 0, & r_e, r_h \leq a \\ \infty, & r_e, r_h > a \end{cases} \quad (8)$$

описывает движение квазичастиц в объеме КТ с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы.

Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния электронно-дырочной пары (1  $s$ -состояния электрона и 1  $s$ -состояния дырки) в КТ радиуса  $a$  запишем в таком виде [14]:

$$\Psi_0(r_e, r_h, r) = a \exp\left(-\frac{\mu(a)}{\mu_0} \cdot \frac{r}{a_{ex}^0}\right) \frac{\sin(\pi r_e / a)}{r_e} \cdot \frac{\sin(\pi r_h / a)}{r_h} \cdot \frac{(a^2 - r_e^2)}{a^2} \cdot \frac{(a^2 - r_h^2)}{a^2} \cdot \frac{r}{a} \cdot \frac{|r_e - (a/r_h)^2 r_h|}{a} \quad (9)$$

Здесь коэффициент  $A$  определяется из условия нормировки волновой функции (9)

$$\int_0^a dr_e \int_0^a dr_h \int_r^{r_e+r_h} \Psi_0(r_e, r_h, r) r dr = 1,$$

а эффективная приведенная масса экситона  $\mu(a)$  является вариационным параметром.

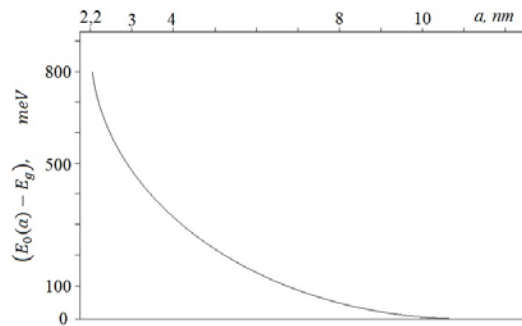
Для определения вариационным методом энергии основного состояния электронно-дырочной пары  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  в КТ радиуса  $a$  запишем среднее значение гамильтониана (7) на волновых функциях (10) в следующем виде:

$$E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a)) = \langle \Psi_0(r_e, r_h, r) | H(r_e, r_h, a) | \Psi_0(r_e, r_h, r) \rangle = \int_0^a dr_e \int_0^a dr_h \int_r^{r_e+r_h} dr r_e r_h r \Psi_0(r_e, r_h, r) H(r_e, r_h, a) \Psi_0(r_e, r_h, r) \quad (10)$$

Расчет зависимости энергетического спектра  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  основного состояния электронно-дырочной пары ( $n_e = 1, l_e = m_e = 0; n_h = 1, l_h = m_h = 0$  (где  $n_e, l_e, m_e$  и  $n_h, l_h, m_h$  – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа электрона и дырки соответственно) от радиуса КТ  $a$ , получим путем минимизации функционала  $E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a))$  (10)

$$\frac{E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a))}{\partial \mu(a)} \equiv F(\mu(a), a) = 0$$

Результаты вариационного расчета энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (10) в КТ, радиус  $a$  которой лежит в диапазоне  $2,0 \leq a \leq 11,0$  нм, получены с использованием условий экспериментов [19] (см. рис. 2).



**Рис. 2.** Энергетический спектр основного состояния электронно-дырочной пары  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (10) как функция радиуса  $a$  квантовой точки окиси меди.

Спектр  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (10) применим только для основного состояния электронно-дырочной пары ( $n_e = 1, l_e = m_e = 0; n_h = 1, l_h = m_h = 0$ ), для которого выполняется неравенство

$$(E_{1,0,0;1,0,0}(a) - E_g^0) \ll \Delta V(a),$$

где  $\Delta V(a)$  глубина потенциальной ямы для электрона в КТ. Для широкого класса полупроводниковых  $A_2B_6$  КТ в области размеров  $a \geq a_{ex}^0$ , величина  $\Delta V(a) = (2,3 - 2,5)$  эВ [1].

Из результатов вариационного расчета энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (10) следует, что в наносистеме связанное состояние электронно-дырочной пары (которое является аналогом донорно-акцепторной пары) возникает, начиная с радиуса  $a$  КТ, превышающего значение  $a_c$  (1) = 10,84 нм (см. рис. 2).

В экспериментальной работе [19] исследовались образцы кварцевых стекол, легированных CuO с концентрациями от  $x = 0,003\%$  до 1%, полученные золь-гель методом. Средние радиусы  $\bar{a}$  КТ окиси меди, которые возникали в образцах, находились в диапазоне  $\bar{a} \approx 2,0 - 11$  нм. При малых концентрациях КТ ( $x = 0,003\%$  и  $x = 0,03\%$ ) расстояния между КТ были гораздо большими, чем боровские радиусы электрона и дырки в монокристалле окиси меди. Поэтому взаимодействием носителей зарядов, локализованных вблизи поверхностей КТ, можно пренебречь. Последнее обстоятельство приводит к тому, что оптические свойства таких наносистем в основном определяются энергетическими спектрами электрона и дырки локализованных вблизи сферической поверхности одиночных КТ в матрице кварцевого стекла. В [20] был обнаружен сдвиг максимума спектра поглощения на величину  $\Delta E_1 \approx 800$  мэВ по отношению к ширине запрещенной зоны монокристалла окиси меди ( $E_g^0 = 1,50$  эВ) в коротковолновую область при комнатной температуре  $T = 300$  К в образцах с  $x = 0,03\%$ .

Сравнивая энергию основного состояния электронно-дырочной пары  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (10), находящейся в объеме КТ, со значением пика поглощения  $\Delta E_1 \approx 800$  мэВ, получим средний радиус  $\bar{a}_1 \approx 2,2$  нм КТ окиси меди (см. рис. 2). При этом значение радиуса КТ  $\bar{a}_1$  может быть несколько завышенным, поскольку вариационный расчет спектра электронно-дырочной пары дает завышенные значения энергии [10]. Найденное значение среднего радиуса  $\bar{a}_1$  КТ окиси меди находится в диапазоне средних радиусов ( $\bar{a} \approx 2,0 - 11,0$  нм) КТ, исследованных в условиях экспериментов [19].

Таким образом, коротковолновый сдвиг пика спектра поглощения образцов вызван размерным квантованием энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары, находящейся в объеме КТ окиси меди.

## Выводы

Путем сравнения зависимости энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары (10) от радиуса  $a$  КТ, полученной вариационным методом в рамках модифицированного метода эффективной массы [13], с экспериментальными значениями пиков спектров поглощения [19], найдены средние радиусы КТ окиси меди. Показано, что коротковолновые сдвиги пиков спектров поглощения образцов обусловлены размерным квантованием энергетического спектра основного состояния электронно-дырочной пары, находящейся в объеме КТ окиси меди. По-видимому,

применение такого нового оптического метода позволит также определять характерные размеры, а также оптические параметры квазиодномерных и квазидвумерных наносистем.

### Литература

1. Grabovskis V., Dzenis Y., Ekimov A. Nonlinear- optical of semiconductor-doped glasses // *Solid State Phys.* –1989. – V.31, N. 1. – P. 272-274.
2. Bondar N. V., Brodyn M.S. Optical properties of semiconductor nanostructures // *Physics E.* – 2010. – V.4, N. 10. – P. 1549-1555.
3. Dzyuba V. P., Krasnok A.E., Kulchin J. N. Nonlinear- optical properties of the dielectric nanoparticles inserted into a dielectric matrix // *Techn. Physics Letters.* – 2010. – V.36, N. 21. – P. 1-9.
4. Kulchin J. N., Dzyuba V. P. Optical properties of the dielectric nanoparticles inserted into a dielectric matrix // *Pacific Science Rev.* – 2010. – V.12, N. 1. – P. 102-105.
5. Malyukin Y.V. Activation nanocrystals dielectric // *Radiation Measur.* – 2010. – V. 4, N. 3. – P. 589-594.
6. Суворова Т.И., Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц // *Оптический журнал.* – 2012. – Т. 79, № 1. – С. 79-82.
7. Borysenko M.V., Bogatyrev V.M., Poddenezhny et al. Application of chromium-containing silica for synthesising functional glasslike materials by the sol-gel method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2004. – V. 32, N. 3. – P. 327-331.
8. Борисенко Н.В., Сулим И.Я., Борисенко Л.И. Модифицирование высокодисперсного кремнезема ацетилацетонатом циркония // *Теорет. эксперим. химия.* – 2008.- Т. 44, № 3. – С. 191 – 195.
9. Pokutnyi S.I. Optical nanolaser on the heavy hole transition in semiconductor nanocrystals // *Physics Letters A.* – 2005. – V.342, N. 5. – P. 347-352.
10. Pokutnyi S.I. Exciton in quasi-zero-dimensional nanostructures // *Physics Letters A.* – 1995. – V. 203, N. 5,6. – P. 388-394.
11. Pokutnyi S.I. Binding energy of the exciton of a spatially separated electron and hole in quasi-zero-dimensional nanosystems // *Techn. Physics Letters.* – 2013. – V. 39, N. 3. – P. 233-235.
12. Pokutnyi S.I. On an exciton with a spatially separated electron and hole in quasi-zero-dimensional nanostructures // *Semiconductors.* – 2013. – V.47, N 6. – P. 791-798.
13. Pokutnyi S.I. Exciton states in semiconductor quantum dots in framework of the modified effective mass method // *Semiconductors.* – 2007. – V.41, N 11. – P. 1323-1400.
14. Pokutnyi S.I., Gorbyk P.P. Absorption of light in electron states in quasi-zero-dimensional nanostructures // *Optics.* – 2013. – V. 2, N. 4. – P. 47-50.
15. Андриюшин Е.А., Быков А.А. Сверхатомы в полупроводниковых структурах // *Успехи физ. наук.* – 1998 – Т. 154, № 1. – С. 123 – 131.
16. Watanabe H., Inoshita T. Optical properties semiconductors heterostructures // *Optoelectron. Device Technol.* – 1996. – V. 1, N 1. – P. 33-39.
17. Покутний С.И., Горбик П.П. Электронные свойства наноразмерных квазиатомных структур // *Успехи физ. мет.* – 2013. – Т. 14, № 4. – С.1-25.
18. Pokutnyi S.I., Gorbyk P.P. Superatoms in quasi-zero-dimensional nanostructures // *J. Applied Chem.* – 2013. – V. 1, N. 1. – P. 44-47.
19. Борисенко Н.В., Кулик К.С., Дяченко А.Г., Чернявская Т.В., Борисенко Л.И. Термические превращения ацетилацетоната меди на поверхности

високодисперсного кремнезема // Химия, физика и технология поверхности. – 2013. - Т. 4, № 3. – С. 320–326.

## **СПЕКТР ЕЛЕКТРОННО-ДІРКОВОЇ ПАРИ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧКАХ**

**С.І. Покутній, П.П. Горбик, М.В. Борисенко, Л.І. Борисенко, К.А. Чорний**

*Інститут хімії поверхні ім.О.О. Чуйка Національної академії наук України вул.  
Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, pokutnyi\_serгей@inbox.ru*

*В рамках модифікаційного методу ефективної маси варіаційним методом отримано енергетичний спектр основного стану електронно-діркової пари, яка знаходиться в об'ємі квантової точки (КТ), в матриці боросилікатного скла, як функція радіуса КТ. Показано, що короткохвильові зсуви максимумів спектрів поглинання та низькотемпературної люмінесценції такої наносистеми зумовлені розмірним квантуванням енергетичного спектра основного стану електронно-діркової пари, яка знаходиться в об'ємі КТ.*

## **SPECTRUM ELECTRON - HOLE PAIR IN SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS**

**S.I. Pokutnyi, P.P. Gorbyk, N.V. Borysenko, L.I. Borysenko, K.A. Chorny**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, pokutnyi\_serгей@inbox.ru*

*The modified method of the effective mass, energy spectrum is obtained by executed ground state exciton, the moving of quantum dot (QD), placed in a matrix of borosilicate glass as a function of radius QD. Shown that the short-wave absorption spectra peaks shifts and low-temperature luminescence such nanosystems arise from the dimensional quantization energy spectrum of the exciton ground state, moving to QD.*