

Академік НАН України **А. П. Шпак, С. І. Покутній, В. М. Уваров, М. С. Покутній**

Енергія зв'язку екситону у напівпровідникових квантових точках

Виявлено ефект значного збільшення енергії зв'язку екситона $E_{\text{ex}}(a)$ в квантових точках (КТ) селеніду та сульфїду кадмію з радіусами a , сумірними з борівськими радіусами екситону a_{ex} , у 7,4 та 4,5 разів відповідно, порівняно з енергією зв'язку екситону у монокристалах CdSe та CdS.

Останнім часом інтенсивно досліджуються оптичні властивості напівпровідникових квазінульвимірних структур, якими є напівпровідникові нанокристали сферичної форми — так звані квантові точки (КТ) з радіусами $a \approx (1 \div 10)$ нм, що містять у своєму об'ємі сульфід і селенід кадмію, арсенід галію, германій та кремній, синтезовані в матриці боросилікатного скла [1–4]. Такі дослідження зумовлені унікальними фотоломінісцентними властивостями вищеназваних КТ, можливістю ефективно випромінювати світло у видимому або близькому інфрачервоному діапазонах при кімнатній температурі [1–4].

Застосуванню напівпровідникових наносистем як активної області інжекційних нанолазерів заважає мала енергія зв'язку екситону $E_{\text{ex}}(a)$ в КТ, а також розпад екситонів при кімнатній температурі T_0 для більшості напівпровідникових КТ [1–3]. Тому дослідження, направлені на пошук наноструктур, в яких може спостерігатися значне збільшення енергії зв'язку екситону $E_{\text{ex}}(a)$ в КТ, є досить актуальними [5, 6].

В даній роботі виявлено ефект істотного збільшення енергії зв'язку екситону $E_{\text{ex}}(a)$ в КТ селеніду та сульфїду кадмію з радіусами $a \approx a_{\text{ex}}$, сумірними з борівськими радіусами екситону a_{ex} (в 7,4 та 4,5 разів відповідно) порівняно з енергією зв'язку екситону у монокристалах CdSe та CdS.

Енергія зв'язку екситону у КТ. Розглянемо просту модель квазінульвимірної системи: нейтральна напівпровідникова сферична КТ радіусом a з діелектричною проникністю (ДП) ε_2 занурена у діелектричну матрицю з ДП ε_1 , причому відносна ДП такої наносистеми $\varepsilon = (\varepsilon_2/\varepsilon_1) \gg 1$. В об'ємі такої КТ рухаються електрони e і дірки h з ефективними масами m_e і m_h [5–7] (див. рис. 1).

У разі виконання умови

$$a_h \ll a \leq a_e \approx a_{\text{ex}} \quad (1)$$

($a_e = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_e e^2$, $a_h = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_h e^2$, $a_{\text{ex}} = \varepsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2$ — борівські радіуси електрона, дірки і екситону відповідно у необмеженому напівпровіднику з ДП ε_2 ; e — заряд електрона; $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — зведена ефективна маса екситону) поляризаційна взаємодія електрона і дірки з індукованим цими квазічастинками поверхневим зарядом на сферичній поверхні поділу (КТ — діелектрична матриця) (див. рис. 1) відіграє в потенціальній енергії гамільтоніана екситону в КТ домінуючу роль [5–7]. При виконанні умови (1) використаємо адіабатичне наближення (в якому ефективна маса дірки m_h значно перевищує ефективну масу електрона m_e), вважаючи кінетичну енергію електрона в КТ найбільшою величиною

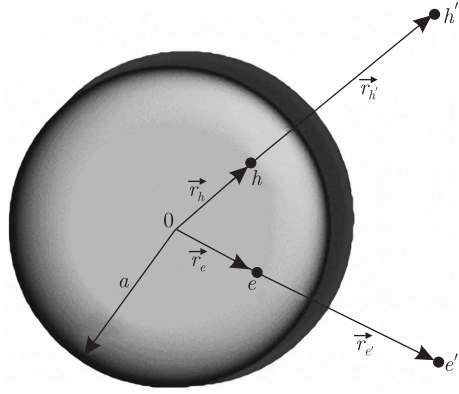


Рис. 1. Схематичне зображення екситону у сферичній квантовій точці. Радіуси-вектори \vec{r}_e та \vec{r}_h визначають відстань електрона e і дірки h від центра КТ радіусом a . Заряди зображень $e' = (a/r_e)e$ та $h' = -(a/r_h)e$ розміщені на відстанях $r_e' = (a^2/r_e)$ та $r_h' = (a^2/r_h)$ від центра КТ точки O і являють собою точкові заряди зображення електрона і дірки відповідно

задачі. Використовуючи тільки перший порядок теорії збурень, отримуємо енергію зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{n_e, l_e=0; n_h, l_h=0}(a, \varepsilon)$ в основному стані ($n_e = 1, l_e = 0; n_h = 1, l_h = 0$) (де n_e, l_e та n_h, l_h — головне і орбітальне квантові числа електрона і дірки) в КТ радіуса a (1)

$$E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) = \bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a) + (\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)). \quad (2)$$

Середнє значення енергії кулонівської взаємодії $\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)$ між електроном і діркою, а також середнє значення енергії взаємодії електрона і дірки з “чужими” зображеннями ($\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$) (див рис. 1), отримані усередненням відповідних енергій на електронних хвильових функціях потенціальної ями нескінченної глибини КТ, подамо у такому вигляді:

$$\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(S) = - \left[\frac{2}{S} (\ln(2\pi) + \gamma - Ci(2\pi)) - \omega(S, n_e = 1) \cdot \frac{3}{2} \right] \cdot Ry_{\text{ex}}, \quad (3)$$

$$\omega(S, n_e = 1) = \frac{2(1 + (2/3)\pi^2)^{1/2}}{S^{3/2}} \left(\frac{\mu}{m_h} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$(\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)) = - \frac{2\beta}{S} Ry_{\text{ex}}, \quad \beta = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}, \quad (5)$$

де енергія зв'язку екситону

$$E_{\text{ex}} = Ry_{\text{ex}} = \frac{(\mu/m_0)}{\varepsilon_2^2} Ry_0 \quad (6)$$

в необмеженому напівпровідникові з ДП ε_2 ($Ry_0 = 13,61$ еВ — постійна Рідберга); $S = (a/a_{\text{ex}})$ — безрозмірний радіус КТ; $Ci(y)$ — інтегральний косинус; $\gamma = 0,577$ — стала Ейлера.

Згідно з формулами (2)–(6), ефект підсилення енергії зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) в КТ зумовлюється двома факторами: перенормуванням енергії кулонівської взаємодії електрона з діркою $\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)$ (3), (4), пов'язаного з суто просторовим обмеженням області

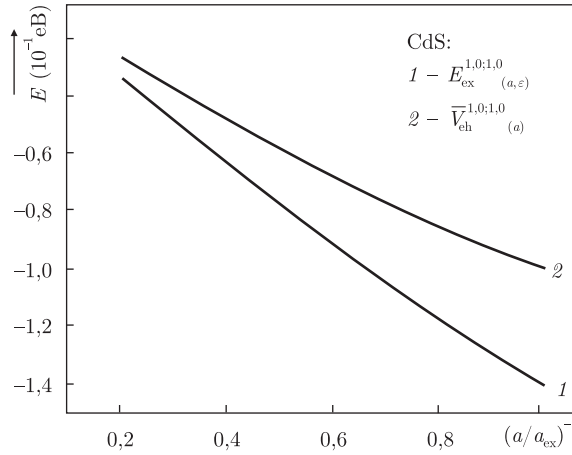


Рис. 2. Залежність енергії зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) (крива 1) та енергії кулонівської взаємодії $\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)$ (3), (4) (крива 2) в КТ сульфїду кадмію від радіуса a КТ ($a_{\text{ex}} = 2,5$ нм — борівський радіус екситону в монокристалі CdS)

квантування об'ємом КТ, а також енергією взаємодії електрона і дірки з “чужими” зображеннями ($\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$) (5) (ефект “діелектричного підсилення” [8]), що виникають на сферичній поверхні поділу (КТ — діелектрична матриця) (див. рис. 1). Ефект “діелектричного підсилення” зумовлений тим, що у випадку, коли ДП ε_1 матриці значно менша, ніж ДП ε_2 КТ, істотну роль у взаємодії між електроном і діркою в об'ємі КТ відіграє поле, наведене цими квазічастинками в матриці. При цьому взаємодія між електроном і діркою в КТ виявляється значно більшою, ніж у необмеженому напівпровідникові з ДП ε_2 [8].

Для КТ сульфїду кадмію радіусом a (1), вирощених в матриці боросилікатного скла [4], найбільша енергія зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) \approx 4,50Ry_{\text{ex}} (\approx 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ eV})$ досягається в КТ радіусом $a = a_{\text{ex}} = 2,5$ нм (рис. 2). Така енергія зв'язку екситону істотно перевищує (в 4,5 рази) енергію зв'язку екситону $E_{\text{ex}} \approx 31$ меВ (6) у масивному монокристалі CdS. У КТ сульфїду кадмію з радіусами $a = (5; 7,5; 10)$ нм (тобто $a = (2; 3; 4)a_{\text{ex}}$) енергія зв'язку екситону (2) набуває дуже істотних значень $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) \approx (2,5; 1,73; 1,33)Ry_{\text{ex}} \approx (77; 54; 41)$ меВ (див. рис. 2).

Основний внесок в енергію зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) в КТ сульфїду кадмію з радіусами $a_{\text{ex}} \leq a \leq 4a_{\text{ex}} (2,5 \leq a \leq 10)$ (нм) дає середнє значення енергії кулонівської взаємодії $\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)$ (3), (4) між електроном і діркою ($0,72 \leq (|\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)|/Ry_{\text{ex}}) \leq 0,77$), тоді як середнє значення енергії взаємодії ($\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$) (5) електрона і дірки з “чужими” зображеннями дає в енергію зв'язку екситону (2) в КТ менший, але суттєвий внесок ($0,23 \leq (|\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)|/Ry_{\text{ex}}) \leq 0,28$) (див. рис. 2).

Найбільшого значення енергія зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) \approx 7,4Ry_{\text{ex}} (\approx 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ eV})$ набуває в КТ селенїду кадмію радіусом $a = 0,55a_{\text{ex}} = 2,5$ нм (рис. 3). Така енергія зв'язку екситону значно перевищує (в 7,4 рази) енергію зв'язку екситону $E_{\text{ex}} \approx 15$ меВ (6) у масивному монокристалі CdSe. У КТ селенїду кадмію з радіусами $a = (5; 7,5; 10; 12,5)$ нм (тобто $a = (1,1; 1,66; 2,21; 2,76)a_{\text{ex}}$) енергія зв'язку екситону (2) набуває суттєвих значень $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) \approx (4,26; 3,0; 2,0; 1,76)Ry_{\text{ex}} \approx (64; 45; 30; 27)$ меВ (див. рис. 3).

Основний внесок в енергію зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) в КТ селенїду кадмію з радіусами $0,55a_{\text{ex}} \leq a \leq 2,76a_{\text{ex}} (2,5 \leq a \leq 12,5)$ нм дає середнє значення енергії кулонівської

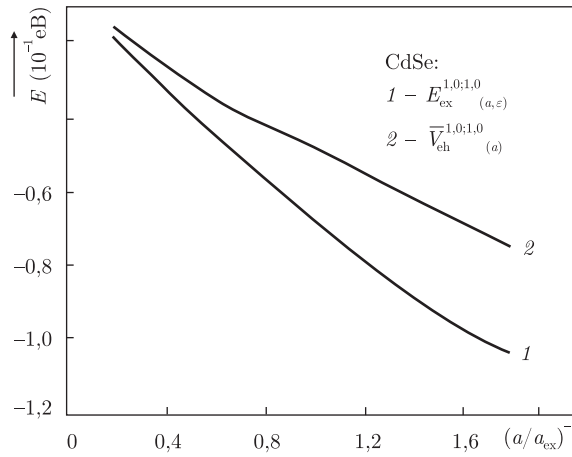


Рис. 3. Залежність енергії зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) (крива 1) та енергії кулонівської взаємодії $\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)$ (3), (4) (крива 2) в КТ селеніду кадмію від радіуса a КТ ($a_{\text{ex}} = 45,5$ нм — борівський радіус екситону в монокристалі CdSe)

взаємодії $\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)$ (3), (4) між електроном і діркою ($0,74 \leq (|\bar{V}_{eh}^{1,0;1,0}(a)|/Ry_{\text{ex}}) \leq 0,80$), тоді як середнє значення енергії взаємодії $(\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon))$ (5) електрона і дірки з “чужими” зображеннями дає в енергію зв'язку екситону (2) в КТ менший, але помітний внесок ($0,20 \leq (|\bar{V}_{eh'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)|/Ry_{\text{ex}}) \leq 0,26$) (див. рис. 3).

Таким чином, відзначимо: для застосування напівпровідникових наносистем, що містять КТ сульфїду і селенїду кадмію як активну область інжекційних нанолазерів, необхідно, щоб енергія зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) в таких КТ була порядку декількох kT_0 (де k — постійна Больцмана) при кімнатній температурі T_0 (тобто параметр $(E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)/kT_0)$ повинен бути набагато більшим за одиницю). Це дає можливість усунути основну проблему наноелектроніки — “розмивання” рівнів квазічастинок в енергетичному інтервалі порядку kT_0 , яке призводить до деградації оптичних властивостей нанолазерів при підвищенні робочої температури T [1–3, 5].

Як активну область напівпровідникових нанолазерів можна використовувати наносистеми, що складаються з КТ сульфїду і селенїду кадмію, синтезованих в матриці боросилікатного скла [2–4]. Для КТ CdS радіусами $a = (2,5; 5)$ нм параметр $(E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)/kT_0)$ набуває суттєвих значень, що дорівнюють 5,4 і 3 відповідно. Для КТ селенїду кадмію з тими ж радіусами a параметр $(E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)/kT_0)$ набуває трохи менших, але суттєвих значень (4,3 і 2,5 відповідно).

У даній роботі розвинуто теорію екситонних станів у напівпровідникових квантових точках за умов, коли поляризаційна взаємодія електрона і дірки зі сферичною поверхнею поділу квантова точка — діелектрична матриця відіграє домінуючу роль. Виявлено ефект значного збільшення енергії зв'язку екситону $E_{\text{ex}}^{1,0;1,0}(a, \varepsilon)$ (2) в КТ селенїду та сульфїду кадмію з радіусами $a \approx a_{\text{ex}}$ (1) (в 7,4 та 4,5 разів відповідно), порівняно з енергією зв'язку екситону у монокристалах CdSe та CdS.

Автори вдячні М. П. Лисиці, В. Г. Литовченку, С. М. Рябченку, В. Й. Сугакову за обговорення одержаних результатів.

1. Литовченко В. Г., Берил С. И., Корбутяк Д. В. Оптические свойства кристаллитов полупроводников в боросиликатном стекле // Докл. АН СССР. — 1988. — 32, № 2. — С. 57–61.

2. *Kunets V. P., Kulish N. R., Lisitsa M. P.* Determination of semiconductor quantum dots parameters by optical methods // *Semicond.* – 2004. – **38**, No 2. – P. 447–453.
3. *Литовченко В. Г., Григор'єв А. О.* Оптичні властивості пористого кремнію // *Укр. фіз. журн.* – 2005. – **50**, вип. 9. – С. 897–904.
4. *Екимов А. И., Онущенко А. А.* Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ.* – 1984. – **40**, № 8. – С. 337–339.
5. *Pokutnyi S. I.* Spectroscopy of exciton states in quasi-zero-dimensional semiconductor systems // *Ukr. J. Phys. Rev.* – 2006. – **3**, No 1. – P. 46–69.
6. *Pokutnyi S. I.* Exciton states in semiconductor quantum dots in the framework of the modified effective mass method // *Semicond.* – 2007. – **41**, No 11. – P. 1323–1328.
7. *Pokutnyi S. I.* Size quantization of excitons in quasi-zero-dimensional semiconductor systems // *Phys. Lett. A.* – 1992. – **168**, No 5. – P. 433–438.
8. *Келдыш Л. В.* Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и металлов // *Письма в ЖЭТФ.* – 1979. – **29**, № 11. – С. 776–780.

*Институт металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 12.12.2008

Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak, S. I. Pokutnyi, V. M. Uvarov, M. S. Pokutnyi**

Binding energy of an exciton in semiconductor quantum dots

The effect of a substantial increase of the binding energy of an exciton $E_{\text{ex}}(a)$ in quantum dots made of CdSe and CdS with radii $a \approx a_{\text{ex}}$ (by 7.4 and 4.5 times, respectively) in comparison with the binding energy of an exciton in monocrystals of CdSe and CdS is found out.