

## КВАНТОВОРОЗМІРНИЙ ЕКСИТОН В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧКАХ

*Покутній С.І.*

*доктор фіз.-мат. наук, професор*

*Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова*

*Бойко Г.М.*

*кандидат пед. наук*

*Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова*

Проаналізовано еволюцію енергетичного спектра екситона, що зумовлена квантоворозмірними ефектами, в напівпровідникових квантових точках. Робота може бути використана магістрами і аспірантами фізичних спеціальностей при вивченні спеціальних курсів з теоретичної фізики наносистем.

Проанализирована эволюция энергетического спектра экситона, вызванная квантоворазмерными эффектами, в полупроводниковых квантовых точках. Работа может быть использована магистрами и аспирантами физических специальностей при изучении курсов с теоретической физики.

The evolution of the energy spectrum of the exciton, due to effects of quantum, in semiconductor quantum dots. Work may be used at Masters and PhD students of physical disciplines to study courses in theoretical physics.

### *1. Вступ.*

Досягнення твердотільної технології уможливили отримання кристалічних структур, лінійні розміри яких є сумірними з дебройлівською довжиною хвилі електрона і дірки або (і) з їх борівськими радіусами. При нанорозмірних геометричних параметрах напівпровідникових систем явище просторового розмірного квантування квазічастинок відіграє домінуючу роль в оптичних і електрооптичних процесах таких наносистем [1-15].

У даній роботі розглядатимемо прості моделі квазінульвимірних систем, якими є напівпровідникові мікро кристали сферичної форми з радіусами  $\alpha \approx 1 \dots 10^2$  нм (так звані квантові точки), вирощені в напівпровідникових (діелектричних) матрицях [1-5, 9, 10]. Поняття «квантова точка» було введено в [16] для опису деякого ідеалізованого сферичного об'єкта радіуса  $\alpha$ , що задовольняв умову:

$$d < \alpha < \lambda_D, \quad (1)$$

де  $d$  – постійна кристалічної ґратки квантової точки;  $\lambda_D$  - довжина дебройлівської хвилі електрона в напівпровідниковому матеріалі.

На початку 90-х рр. XX ст. поняття «квантова точка» стало загальноприйнятим. Воно використовувалося для позначення напівпровідникових мікрочисталів з радіусами  $\alpha$  у кілька нанометрів. Припускалося, що розміри  $\alpha$  давали змогу для опису квантових точок використовувати константи їх масивних монокристалів [1, 3-8].

В даній роботі проаналізовано еволюцію енергетичного спектра екситона, що зумовлена квантоворозмірними ефектами, в напівпровідникових квантових точках.

## 2. Спектроскопія напівпровідникових квантових точок.

Розглядатимемо квантові точки, які містять у своєму об'ємі напівпровідниковий матеріал з великим значенням (набагато більшим за одиницю) діелектричної проникності у квантовій точці з досить великими значеннями радіуса  $\alpha$  може виникнути об'ємний екситон Ван'є-Мотта [7, 10, 17]. Екситон, структура якого (зведена маса, борівський радіус та енергія зв'язку) в квантовій точці не відрізняється від такої структури у масивному монокристалі, називається об'ємним екситоном [7-10].

Оскільки енергетична щільність напівпровідника істотно менша, ніж у напівпровідникових (діелектричних) матриць, то рух квазічастинок в квантовій точці обмежується її об'ємом у всіх трьох напрямках (тобто квазічастинки рухаються в тривимірній сферичній потенціальній ямі). Це приводить до того, що електрон і дірка, а також і екситон в квантовій точці не мають квазіімпульсу. Тому можна говорити тільки про стани квазічастинок у квантовій точці. У подальшому під екситоном в квантовій точці розумітимемо такий екситонний стан, який не має квазіімпульсу [7-10]. Слід визначити, що екситон, локалізований на домішках, також немає квазіімпульса. Це пов'язано з тими, що рух такого екситона обмежується областю локалізації, спричиненою його кулонівською взаємодією з домішками.

Оптичні та електрооптичні властивості таких наносистем значною мірою визначаються енергетичним спектром просторово обмеженої електронно діркової пари (екситона) [1, 4-13]. При цьому енергетичний спектр квазічастинок залежить від радіуса  $\alpha$  квантової точки [6-15].

За цих умов вплив поверхні поділу «квантової точки – діелектрична матриця» може спричинити розмірне квантування енергетичного спектра електрона і дірки в квантовій точці пов'язане як з просторовим обмеженням області квантування [17], так і з поляризаційною взаємодією квазічастинок з поверхнею квантової точки [7-15].

Дискретність енергетичного спектра електронів і дірок в квантовій точці використовується для створення оптичних нанолазерів та інших приладів з високою температурною стабільністю частоти генерації [1-3]. Розміри квантових точок  $\alpha$  повинні бути в діапазоні кількох нанометрів, щоб енергетичні зазори, які виникають між квантово розмірними рівняннями електронів і дірок  $\Delta E_{e(h)}(\alpha)$ , були порядку кількох  $kT_0$  при кімнатній температурі  $T_0$  (де  $k$  – постійна Больцмана) [6-10]. Це дає можливість усунути основну проблему сучасної опто- і наноелектроніки-«розмивання» рівнів квазічастинок в енергетичному інтервалі  $kT$ , яке призводить до деградації властивостей приладів у разі підвищення робочої температури  $T$  [1, 4, 5].

Основна причина кардинальної відмінності фізичних властивостей напівпровідникових наносистем від властивостей напівпровідникових матеріалів обумовлюється тим, що внаслідок просторового обмеження та нанорозмірів квантових точок вирішальну роль відіграє розмірне квантування енергетичних спектрів квазічастинок, зокрема, екситонів [6-15].

Можливість, змінюючи радіус  $akT$ , варіювати енергетичним спектром квазічастинок, який до того ж має дискретну структуру [6-15], дає змогу розв'язати загальну проблему керування оптичними фундаментальними параметрами в квазінульвимірних структурах і в приладах на їх основі: шириною забороненої зони, ефективними масами квазічастинок та їх рухливостями, показником заломлення та коефіцієнтом поглинання світла тощо [7-15].

Такі наносистеми привертають до себе увагу внаслідок їх нелінійних оптичних властивостей і перспектив застосування в опто- і наноелектроніці (зокрема, як нових матеріалів, перспективних для створення елементів, що керують оптичними сигналами в інжекційних елементах та транзисторах [1, 3-5].

Перші наноструктури з квантовими точками напівпровідників А В були синтезовані в 20-х рр.. ХХ ст. при розробці технологій синтезу крайових обрізаючи фільтрів – боросилікатних стекол, забарвлених сульфоселенідами кадмію [2]. В експериментальній роботі [3] вперше було досліджено ефекти насичення поглинання світла такими стеклами, які застосовувались як пасивні модулятори добротності в лазерах на рубіні.

Методами оптичної спектроскопії були вперше досліджені ефекти розмірного квантування екситонів у квантових точках CdSSe [18] і в CuCl [19] та електронів CdS [20] у матриці боросилікатного скла. Вперше теоретичні дослідження оптичних властивостей квазінульвимірних напівпровідникових структур були висвітлені в [17, 21].

### 3. Об'ємний екситон Ван'є-Мотта

Екситон в масивному напівпровідниковому монокристалі – елементарне нейтральне збудження, пов'язане з утворенням зв'язного стану пари електрон-дірка, спричиненого кулонівським притяганням між квазічастинками. У масивних напівпровідниках з великими значеннями діелектричної проникності  $\epsilon_2$  основні особливості екситонів добре описуються просторою моделлю Ван'є-Мотта [22].

Вважають, що взаємодія електрона і дірки описується енергією кулонівського притягання

$$V_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = -\frac{e^2}{\epsilon_2 |\vec{r}_n - \vec{r}_e|}, \quad (2)$$

де  $\vec{r}_e$  і  $\vec{r}_n$  - радіус-вектори електрона і дірки відповідно. У наближенні ефективної маси та параболічного закону дисперсії, гамільтоніан екситону в масивному монокристалі має вигляд [22]:

$$H(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_n + E_g + V_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_n), \quad (3)$$

де перші два члени оператори кінетичної енергії електрона з ефективною масою  $m_n$ .

Розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера з гамільтоніаном  $H(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$  (3) дає енергетичний спектр екситону в масивному монокристалі в такому вигляді [22]:

$$E_n(k) = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}, \quad (4)$$

де  $n=1,2,3,\dots$  - головне квантове число, яке визначає різні екситонні стани;  $E_g$  - ширина забороненої зони монокристалу, величина  $E_{ex}$  є енергія зв'язку екситону

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu\alpha_{ex}^2}, \quad (5)$$

У формулах (4) і (5) введені такі позначення:  $M=(m_e+m_n)$  - трансляційна (повна) маса екситона;  $\vec{k} = (\vec{k}_e + \vec{k}_n)$  - хвильовий вектор екситона;  $\mu = m_e m_n / (m_e + m_n)$  - зведена ефективна маса екситона;  $\alpha_{ex} = (\varepsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2)$  - броунівський радіус екситона.

Екситон Ван'є-Мотта - нейтральна квазічастинка, яка рухається у монокристалі з квазіімпульсом  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ . Екситон характеризується внутрішнім станом, що описується хвильовою функцією воднеподібного атома. Завдяки наявності внутрішнього руху, екситон у стані  $n$  має радіус  $(\alpha_{ex})_n = n^2 \alpha_{ex}$ .

У напівпровідниках з прямими оптичними переходами при  $\vec{k} = 0$  спектр екситону  $E_n(\vec{k} = 0)$  (4) є безмежною дискретною сукупністю значень енергії, які розміщені в забороненій зоні під дном зони провідності і утворюють там серію рівнів воднеподібного атома. Стан  $n=1$  є найнижчим збудженим станом монокристалу як системи електронів, або основним станом екситона. Оскільки хвильовий вектор  $\vec{k}$  перебігає всі значення у зоні Бріллюена, то кожному дискретному рівневі екситона (з квантовим числом  $n$ ) відповідає своя енергетична зона  $E_n(\vec{k})$  (4). При цьому спектр екситона (4) має квазінеперервний характер.

#### 4. Спектр екситона в наносистемі

У роботі [17] вперше був отриманий енергетичний спектр екситона в напівпровідниковій точці в припущенні, що квантова точка є нескінченно глибокою потенціальною ямою для електрона і дірки. Було показано, що вплив квантового розмірного ефекту на спектри поглинання квантових точок істотно залежав від співвідношення трьох характерних розмірів:  $\alpha$ ,  $\alpha_e$ ,  $\alpha_n$ , (де  $\alpha_e$  і  $\alpha_n$  - борівські радіуси електрона і дірки в напівпровідникові з діелектричною проникністю  $\varepsilon_2$ ).

У разі виконання умови

$$d \ll \alpha \ll \alpha_e, \alpha_n, \quad (6)$$

в гамільтоніані екситона (3) в квантовій точці малого радіуса у першому наближенні можна знехтувати енергією  $V_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$  (2). Таке наближення відповідає наближенню сильного розмірного квантування електрона і дірки в квантовій точці. При цьому, сумарна енергія розмірного квантування електрона і дірки перевищує енергію зв'язку екситона  $E_{ex}$  (5), і рух електрона і дірки в квантовій точці квантується незалежно. У результаті при між

зонному поглинанні світла квантовими точками прямозонних напівпровідників, в останніх повинна простежуватися серія дискретних ліній з частотою  $\omega_{en}(\alpha)$ :

$$\hbar\omega_{ni}(\alpha) = E_{ni}(\alpha) = E_g + E_{ni}^e(\alpha) + E_{ni}^h(\alpha), \quad (7)$$

де  $n$  і  $l$  – головне і оберতальне квантове число електрона (дірки) відповідно. В (7) спектр електрона (дірки) в квантовій точці малого радіуса описувався рівнянням енергії електрона (дірки), який рухався в сферичній ямі нескінченної глибини

$$E_{ni}^{e(h)}(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m_{e(h)}\alpha^2} (\varphi_{nl}^{e(h)})^2, \quad (8)$$

де  $\varphi_{nl}$  – корені функції Бесселя  $J_{l+1/2}(\varphi_{nl})=0$ . правилами відбору дозволені лише переходи, для яких квантові числа  $n$  і  $l$  зберігаються.

У разі виникнення умови

$$\alpha_n, \alpha_l \ll \alpha, \quad (9)$$

Найбільшою величиною з енергії, що входять у гамільтоніан  $H(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$  (3), є енергія кулонівського притягання електронів з діркою  $V_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$  (2), яка визначає енергію зв'язку екситона  $E_{ex}$  (5). В квантовій точці великого радіуса  $\alpha$  (9) екситон квантувався як ціле, а його енергетичний спектр визначається так [17]:

$$E_{ni}(\alpha) = E_g - E_{ex} + \frac{|\vec{p}_{ni}|^2}{2M}, \quad (10)$$

У цьому випадку в квантовій точці можна збудити об'ємний екситон Ван'є-Мотта, як і в масивному кристалі. Проте рух центра мав такого екситона переміщується в об'ємі квантової точки із квазіімпульсом

$$|\vec{p}_{ni}| = \hbar(\varphi_{nl} / \alpha), \quad (11)$$

Квазіімпульс  $\vec{p}_{ni}$  (11) квантується, набуваючи при цьому дискретних значень, які визначаються квантовими числами  $n$  і  $l$ , та залежить від радіуса  $\alpha$  квантової точки [10].

##### 5. Еволюція спектра екситона, зумовлена квантово розмірними ефектами

При переході від масивного монокристала до квантової точки поняття квазінеперервних енергетичних зон електронів і дірок втрачає свій зміст [10].

Квазінеперервний спектр екситона  $E_n(\vec{k})$  (4) переходить у спектр екситона  $E_{ni}(\alpha)$  (10) в квантовій точці великого радіуса  $\alpha \gg \alpha_{ex}$  (9). При цьому екситон квантується як ціле, а його енергетичний спектр  $E_{ni}(\alpha)$  (10) носить дискретний характер [10]. При зменшенні величини  $\alpha$ , в квантовій точці малого радіуса  $\alpha \ll \alpha_{ex}$  (6), рух електрона і дірки квантується незалежно, а спектр електрона  $E_{ni}^e(\alpha)$  (8) і дірки  $E_{ni}^h(\alpha)$  (8) є набором квантоворозмірних рівнів, що носить дискретний характер [10].

Зміст представленої роботи може бути використаний в підготовці магістрів і аспірантів фізичних спеціальностей з метою налагодження більш тісних зв'язків між навчальною діяльністю студентів (аспірантів) та їх майбутньою професійною діяльністю. Не заперечним є твердження, що формування професійної компетентності фахівців повинно здійснюватись засобами змісту професійної науково-предметної підготовки на рівні сучасного вістря розвитку науки, яким є нанотехнології – міждисциплінарна область фундаментальної і прикладної науки, в якій вивчаються закономірності фізичних і хімічних систем протяжністю порядку декількох нанометрів або часток нанометра. Викладений авторами аналіз еволюції енергетичного спектру екситона в напівпровідникових квантових точках дозволяє успішно ввести складну професійну інформацію в навчальну діяльність студента (аспіранта).

### Список використаної літератури

1. Алферов Ж.И. Перспективы развития исследований наносистем /Алферов Ж.И. //Физика и техника полупроводников. – 1998. – №1. – с. 3-18.
2. Варгин В.В. Производство цветного стекла./Варгин В.В. – М.-Л.: Гизлегпром, 1940. – с.324.
3. Лисица М.П. Назначения поглощения света боросиликатными стеклами /Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Гиц В.И., Коваль П.М. //Оптика и спектроскопия. – 1966. – №3. – с.508-520.
4. Гапоненко С.В. Оптические свойства наносистем (обзор) /Гапоненко С.В. //Фізика и техника полупроводников. – 1996. – №4. – с.577-601.
5. Венгер В.Ф. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ /Венгер В.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. – К.: Наукова думка, 1999. – с.328.
6. Ткач М.В. Квазічастинки у наногетеросистемах. Квантові точки та дроти /Ткач М.В. – Чернігів: Чернігівський нац. ун-т, 2003. – с.320.
7. Покутний С.И. Теория экситонов в квазиульмерных полупроводниковых системах /Покутний С.И. - К.: Академперіодика, 2003. – с.324.
8. Покутний С.И. Спектроскопия электронных и экситонных состояний в наносистемах. /Покутний С.И. – К.: Академперіодика, 2005. – с.334.
9. Покутний С.И. Оптика наносистем /Покутний С.И.. – К.: Академперіодика, 2007. – с.324.
10. Pokutnyi S.I. Spectroscopy of excion states in quasi-zero-dimensional semiconductor systems (revier) /Pokutnyi S.I. //Ukr. J.Phys. Rev. – 2006. - №1. – p.46-49.
11. Покутний С.И. Поглощение рассеяние света в квазиульмерных структур /Покутний С.И. //Физика твердого тела. – 1997. – №4. – с.606-609.
12. Pokutnyi S.I. Start effect in semiconductor dots /Pokutnyi S.I. //J. Appl. Phys. – 2004. – №2. – p.1115-1125.

13. Pokutnyi S.I. Optical nanolaser on the heavy hole transition in semiconductor nanocrystals: Theory /Pokutnyi S.I. //Phys. Lett. A. - 2005. – №5, 6. – p. 347-350.
14. Pokutnyi S.I. Exciton states in semiconductor quantum dots in the framework of the modified effective mass method /Pokutnyi S.I. //Semiconductors. - 2007. – №11. – p. 1323-1328.
15. Pokutnyi S.I. The exciton binding energy in semiconductor quantum dots /Pokutnyi S.I. //Semiconductors. - 2010. – №4. – p. 507-512.
16. Sehmitt-Pink S. Optical properties semiconductor quantum dots /Sehmitt-Pink S., Miller D., Chemla D. //Phys. Rev. B. – 1987. - №15. – p.8113-8225.
17. Эфрос А.Л. Межзольное поглощение света в полупроводниковом шаре /Эфрос А.Л. //Физика и техника полупроводников. – 1982. – №7. – с. 1209-1214.
18. Кулиш Н.Р. Оптичне насичення боросилікатних стекол /Кулиш Н.Р., Кунец В.П., Лисица М.П. //Український фізичний журнал. – 1982. – №12. – с.1817-1821.
19. Екимов А.И. Размерное квантование экситонов в микрокристаллах полупроводников /Екимов А.И., Онущенко А.А. //Письма в ЖЭТФ. – 1981. – №6. – с.363-366.
20. Екимов А.И., Размерное квантование экситонов в микрокристаллах сульфида кадмия /Екимов А.И., Онущенко А.А. //Письма в ЖЭТФ. – 1984. – №8. – с.337-340.
21. Єфремов А.И. Макроскопические локальные состояния носителей заряда в ультрадисперсных средах /Єфремов А.И., Покутний С.И. //Фізика твердого тела. – 1985. – №1. – с.48-56.
22. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников /Ансельм А.И. – М.: Наука, 1978. – с.644.