

С.И. Покутний, П.П. Горбик, С.Н. Махно, С.Л. Прокопенко

## ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСИСТЕМАХ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: pokutnyi\_serгей@inbox.ru

*Вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы, получен энергетический спектр основного состояния экситона, движущегося в объеме квантовой точки, помещенной в воздух, как функция радиуса квантовой точки. Установлено, что в запрещенной зоне квантовой точки селенида цинка возникает зона экситонных состояний, расположенная у дна зоны проводимости. Показано, что уменьшение ширины запрещенной зоны в такой наносистеме обусловлено переходом электрона с квантоворазмерного уровня, расположенного в валентной зоне квантовой точки, на уровни зоны экситонных состояний.*

**Ключевые слова:** квантовые точки, экситон, селенид цинка

### ВВЕДЕНИЕ

Достижения твердотельной технологии привели к получению квазинанометрических наноструктур, представляющих собой полупроводниковые квантовые точки (КТ) сферической формы с радиусом  $a \approx 1-10$  нм, выращенные в прозрачных диэлектрических (или полупроводниковых) матрицах [1–10]. Такие линейные размеры  $a$  КТ сопоставимы с дебройлевской длиной волны электрона и дырки или ( $\mu$ ) с их боровскими радиусами. Последнее обстоятельство приводит к тому, что явления пространственного размерного квантования носителей заряда играют существенную роль в оптических и электрооптических процессах в таких наносистемах [8–16].

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 [11, 15, 16].

Оптические и электрооптические свойства таких квазинанометрических наноструктур в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [1–16]. 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 [1–9]. Поэтому такие КТ называют «сверхатомами» [9]. 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 [1–7], так и с поляризационным взаимодействием носителей заряда с поверхностью КТ [11–16].

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 [11–14]. Вопрос о применимости приближения эффективной массы к описанию полупроводниковых КТ является до сих пор нерешенным [15–22].

В работе [15] предложен новый модифицированный метод эффективной массы, с помощью которого описывался энергетический спектр экситона в полупроводниковых КТ с радиусами  $a \approx a_{ex}^0$  ( $a_{ex}^0$  – борковский 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 исследовались оптические свойства образцов содержащих КТ селенида цинка, помещенных в воздух. Средние радиусы  $\bar{a}$  таких КТ находились в диапазоне, не превышающем 21 нм. При малых концентрациях КТ, когда оптические свойства образцов в основном определялись оптическими свойствами одиночных КТ в воздухе, в образцах было обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g \approx (2.61-2.68)$  эВ по сравнению с шириной запрещенной зоны  $E_g^0 = 2.7$  эВ монокристалла селенида цинка.

В настоящей работе развита теория энергетического спектра экситона в полупроводниковой КТ в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (КТ – диэлектрическая матрица) играет доминирующую роль. Вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы [15], получен энергетический спектр основного состояния экситона, движущегося в объеме КТ селенида цинка, как функция радиуса  $a$  КТ. Установлено, что в запрещенной зоне КТ селенида цинка возникает зона экситонных состояний, расположенная у дна зоны проводимости. Показано, что уменьшение ширины запрещенной зоны в такой наносистеме, обнаруженное в условиях экспериментов, обусловлено переходом электрона с квантоворазмерного уровня,

расположенного в валентной зоне КТ, на уровни зоны экситонных состояний.

### ВАРИАЦИОННЫЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭКСИТОНА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ

Рассмотрим модель квазиуменьшенной системы: полупроводниковую сферическую КТ радиуса  $a$ , которая содержит в своем объеме полупроводниковый материал с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ , окруженную средой с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$ . В объеме такой КТ двигались 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) (см. рис. 1). Предполагалось также, что зоны электронов и дырок имели параболическую форму. Характерными размерами задачи являются величины:  $a_e, a_h, a_{ex}^0$ , где

$$a_e = \frac{\epsilon_2 \hbar^2}{m_e \epsilon^2}, \quad a_h = \frac{\epsilon_2 \hbar^2}{m_h \epsilon^2}, \quad a_{ex}^0 = \frac{\epsilon_2 \hbar^2}{\mu_0 \epsilon^2} \quad (1)$$

– боровские радиусы электрона, дырки и экситона соответственно в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$  ( $e$  – заряд электрона,  $\mu_0 = m_e m_h / (m_e + m_h)$  – приведенная масса экситона).

В рамках изучаемой здесь простой модели квазиуменьшенной системы энергию взаимодействия электрона ( $e$ ) и дырки ( $h$ ), находящихся в объеме КТ в точках  $r_e$  и  $r_h$  соответственно, с полем индуцированной этими квазичастицами поляризации, запишем следующим образом [23]:

$$U(r_e, r_h, a) = -\frac{e^2 \beta}{\epsilon_2 a} [(r_e r_h / a^2)^2 - 2(r_e r_h / a^2) \cos \theta + 1]^{-1/2} - \frac{e^2 \beta}{2(\epsilon_2 + \epsilon_1) a} \int_0^\infty \frac{dy (a^2 / r_h y)^\alpha \Theta(y - (a^2 / r_h))}{|r_e - y(r_h / r_h)|} - \frac{e^2 \beta}{2(\epsilon_2 + \epsilon_1) a} \int_0^\infty \frac{dy (a^2 / r_e y)^\alpha \Theta(y - (a^2 / r_e))}{|r_h - y(r_e / r_e)|}, \quad (2)$$

где параметр  $\beta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)$ , угол  $\theta = \angle \vec{r}_e, \vec{r}_h$ , а  $\Theta(x)$  – функция Хевисайда.

Энергию поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, a)$  (2) 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 [23–26] (см. рис. 1).

$$U(r_e, r_h, a) = V_{hh'}(r_h, a) + V_{ee'}(r_e, a) + V_{eh'}(r_e, r_h, a) + V_{he'}(r_e, r_h, a), \quad (3)$$

где

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

$$V_{ee'}(r_e, a) = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a} \left( \frac{e^2}{a^2 - r_e^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right), \quad (5)$$

$$V_{eh'}(r_e, r_h, a) = V_{he'}(r_e, r_h, a) = \frac{e^2 \beta}{2\varepsilon_2 a} \cdot \frac{a}{[(r_e r_h / a)^2 - 2r_e r_h \cos\theta + a^2]^{1/2}} \quad (6)$$

$$H(r_e, r_h, a) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \cdot \frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{r_e^2 - r_h^2 + r^2}{r_e r} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_h^2} + \frac{2}{r_h} \cdot \frac{\partial}{\partial r_h} + \frac{r_h^2 - r_e^2 + r^2}{r_h r} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_h \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + V_{eh}(r) + U(r_e, r_h, a) + V(r_e, r_h) + E_g^0 \quad (7)$$

где первые три члена являются операторами кинетической энергии электрона, дырки и экситона,  $E_g^0$  – ширина запрещенной зоны в неограниченном полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ . В гамильтониане  $H(r_e, r_h, a)$  (7) энергия поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, a)$  определяется с помощью формул (3)–(6), а энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой  $V_{eh}(r)$  описывается такой формулой:

$$V_{eh}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 r}. \quad (8)$$

В гамильтониане экситона (7) потенциал

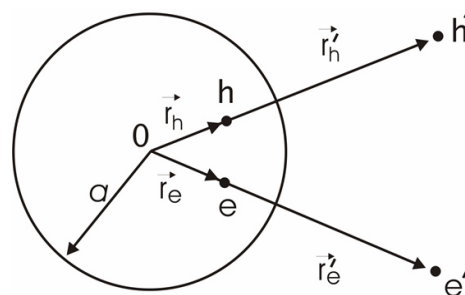


Рис. 1. Схематическое изображение экситона в сферической полупроводниковой квантовой точке. Радиус-векторы  $r_e$  и  $r_h$  определяют расстояние электрона ( $e$ ) и дырки ( $h$ ) от центра КТ радиуса  $a$ . Заряды изображений  $e'=(a/r_e)e$  и  $h'=(a/r_h)h$  расположены на расстояниях  $r_e'=(a^2/r_e)$  и  $r_h'=(a^2/r_h)$  от центра КТ  $0$  и представляют собой точечные заряды изображения электрона и дырки соответственно

В изучаемой модели квазиульмерной структуры, в рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы, с использованием системы триангулярных координат [15, 16]  $\mathbf{r}_e = |\mathbf{r}_e|$ ,  $\mathbf{r}_h = |\mathbf{r}_h|$ ,  $\mathbf{r} = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$  с началом в центре КТ, гамильтониан экситона, движущегося в объеме КТ, принимал вид [15]:

$$V(r_e, r_h) = \begin{cases} 0, & r_e, r_h \leq a \\ \infty, & r_e, r_h > a \end{cases} \quad (9)$$

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

Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния экситона ( $1s$  – состояния электрона и  $1s$  – состояния дырки) в КТ радиуса  $a$  запишем в таком виде [15]:

$$\Psi_0(r_e, r_h, r) = A \exp\left(-\frac{\mu(a)}{\mu_0} \cdot \frac{r}{a_{\text{BX}}^0}\right) \frac{\sin(\pi r_e/a)}{r_e} \cdot \frac{\sin(\pi r_h/a)}{r_h} \cdot \frac{(a^2 - r_e^2)}{a^2} \cdot \frac{(a^2 - r_h^2)}{a^2} \cdot \frac{(a^2 - r^2)}{a^2} \cdot \frac{r}{a} \cdot \frac{|r_e - (a/r_h)^2 r_h|}{a} \quad (10)$$

Здесь коэффициент  $A$  определялся из условия нормировки волновой функции экситона (10)

$$\int_0^a r_e dr_e \int_0^a r_h dr_h \int_r^{r_e+r_h} \Psi_0^2(r_e, r_h, r) r dr = 1,$$

$$E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a)) = (\Psi_0(r_e, r_h, r) | H(r_e, r_h, a) | \Psi_0(r_e, r_h, r)) = \\ = \int_0^a dr_e \int_0^a dr_h \int_r^{r_e+r_h} dr r_e r_h r \Psi_0(r_e, r_h, r) H(r_e, r_h, a) \Psi_0(r_e, r_h, r) \quad (11)$$

Расчет зависимости энергетического спектра  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  основного состояния экситона

$$(n_e = 1, l_e = m_e = 0; n_h = 1, l_h = m_h = 0,$$

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  $E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a))$  (11)

$$\frac{\partial E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a))}{\partial \mu(a)} \equiv F(\mu(a), a) = 0 \quad (12)$$

Не выписывая здесь громоздких выражений для первой производной функционала

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

приведем численное решение уравнения  $F(\mu(a), a) = 0$ , в виде таблицы. Из таблицы следует, что решением этого уравнения является функция  $\mu(a)$  которая монотонно слабо меняется в пределах

$$0.29 \leq (\mu(a)/m_0) \leq 0.137 \quad (13)$$

при изменении радиуса КТ  $a$  в области

$$4.4 \leq a \leq 19.4 \text{ нм} \quad (14)$$

(где  $m_0$  – масса электрона в вакууме).

Подставляя значения вариационного параметра  $\mu(a)$  (13), взятые из таблицы, одновременно с соответствующими значениями радиуса КТ  $a$  из интервала (14), в функционал  $E_{1,0,0;1,0,0}(a, \mu(a))$  (11), получим

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

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

энергию основного состояния экситона  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (11) как функцию радиуса КТ  $a$ .

Результаты вариационного расчета энергетического спектра экситона  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (11) в КТ радиуса  $a$  показаны на рис. 2. Значения функции  $\mu(a)$  (13) и результаты вариационного расчета спектра экситона  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (11) в КТ, радиус которой определялся неравенством (14), здесь получены в условиях экспериментов (см. следующий раздел статьи).

Полученный спектр экситона  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  применим только для основного состояния экситона

$$(n_e = 1, l_e = m_e = 0; n_h = 1, l_h = m_h = 0),$$

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 [7].

В неограниченном полупроводнике материале экситон большого радиуса возникает вследствие кулоновского притяжения между электроном и дыркой. В гамильтониан экситона  $H(r_e, r_h, a)$  (7), движущегося в объеме КТ, кроме кулоновского притяжения  $V_{eh}(r)$  (8), между ними будет также вносить вклад некоторое дополнительное эффективное притяжение между электроном и дыркой, вызванное отталкиванием электрона  $V_{ee'}(r_e, a)$  (5) и дырки  $V_{hh'}(r_h, a)$  (4) от собственных

изображений (см. рис. 1). При этом энергия эффективного отталкивания между электроном и дыркой, которая описывается членами  $V_{eh}(r_e, r_h, a)$  и  $V_{he}(r_e, r_h, a)$  (6), вызывающими притяжение квазичастиц к поверхности КТ (к «чужим» изображениям, см. рис. 1), будет меньше, чем энергия дополнительного эффективного притяжения [11].

В результате с уменьшением радиуса КТ  $a < a_{ex}^0$  величина такого дополнительного эффективного притяжения между электроном и дыркой будет расти  $\sim a^{-1}$  [11]. Такое эффективное поляризационное притяжение приводит к тому, что экситон движется в объеме КТ с эффективной массой  $\mu = \mu(a)$ , большей, чем значение массы экситона  $\mu_0$  в монокристалле с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ . Следовательно, объемный экситон с эффективной массой  $\mu_0$  не может образоваться в КТ с размером  $a < a_{ex}^0$  [11, 15, 16]. Под объемным экситоном в КТ подразумевался экситон, структура которого (приведенная эффективная масса, борковский радиус, энергия связи) в КТ не отличалась от таковой структуры экситона в неограниченном полупроводниковом материале.

С ростом радиуса КТ  $a > a_{ex}^0$  эффективное притяжение между электроном и дыркой будет уменьшаться  $\sim a^{-1}$ . Начиная с некоторого радиуса КТ  $a$ , равного  $a_c$ , энергия такого эффективного притяжения между электроном и дыркой становится малой по сравнению с энергией связи объемного экситона [11, 15, 16]:

$$E_{ex} = Ry_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu_0(a_{ex}^0)^2} \quad (15)$$

Следовательно, объемный экситон будет возникать только в КТ размером  $a > a_{ex}^0$ , причем образование такого объемного экситона носит пороговый характер и возможно лишь в КТ, размер которой  $a$  превышает значение некоторого критического радиуса КТ  $a_c$  [11, 15, 16].

В таблице приведено численное значение функции  $\mu = \mu(a)$ . Из поведения функции  $\mu(a)$  вытекает, что с ростом радиуса КТ  $a > a_{ex}^0$  эффективная масса экситона  $\mu = \mu(a)$  уменьшается, приближаясь при  $a$ , равном величине критического радиуса КТ  $a_c = 3.90 a_{ex}^0 \approx 12.2$  нм, к значению эффективной массы экситона  $\mu_0 = 0.137m_0$  в

монокристалле  $ZnSe$  (см. таблицу). Таким образом, объемный экситон возникает в КТ селенида цинка, начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c \approx 3.90 a_{ex}^0 \approx 12.2$  нм.

**Таблица.** Значения вариационного параметра  $\mu(a)$  как функции радиуса  $a$  (нм) КТ селенида цинка

$a$	S	$(\mu(a)/m_0)$
2.0	0.54	0.292
2.3	0.62	0.263
2.6	0.70	0.243
3.0	0.81	0.228
3.5	0.94	0.216
4.0	1.08	0.206
4.5	1.21	0.197
5.0	1.35	0.188
6.0	1.62	0.174
7.0	1.88	0.162
8.0	2.15	0.152
10.0	2.70	0.140
12.0	3.23	0.135
14.5	3.90	0.132

Из рис. 2, на котором приведены зависимости полной энергии  $E_{1,0,0;1,0,0}(a, \epsilon)$  (11) основного состояния экситона в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка радиусом  $a$ , следует, что связанные состояния электронно-дырочной пары возникают вблизи сферической поверхности КТ, начиная со значения критического радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)} = 4.4$  нм. 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 селенида цинка), что соответствует связанному состоянию электрона и дырки. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (8) между электроном и дыркой, а также энергия поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, r, a, \epsilon)$  (3) электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (КТ – диэлектрическая матрица) преобладают над энергией размерного квантования электрона и дырки в наносистеме.

С ростом радиуса  $a$  КТ наблюдается увеличение полной энергии  $|E_{1,0,0;1,0,0}(a, \epsilon)|$  (11) основного состояния экситона. Начиная с

радиуса КТ  $a \geq a_c \approx 3.90 a_{ex}^0 \approx 12.2$  нм, значения полной энергии (11) основного состояния экситона асимптотически следуют к значению энергии связи объемного экситона  $E_{ex} = 28.41$  мэВ (15) (см. рис. 2).

Таким образом, вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы, получена зависимость энергии основного состояния экситона  $E_0(a, \varepsilon)$  (11) от радиуса  $a$  КТ в интервале (14) (см. рис. 2). Показано, что с ростом радиуса  $a$  КТ, начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c \approx 3.90 a_{ex}^0 \approx 12.2$  нм в объеме КТ возникает объемный экситон с энергией связи (15) равной  $E_{ex} = 28.41$  мэВ (где  $\mu_0 = 0.137m_0$  и  $a_{ex}^0 \approx 3.13$  нм – приведенная масса и борковский радиус экситона в селениде цинка, который содержится в объеме КТ). С увеличением радиуса КТ  $a$  (так, что  $a \geq a_c$ ) энергия основного состояния экситона  $E_0(a)$  (11) асимптотически следует к значению энергии связи объемного экситона  $E_{ex} = 28.41$  мэВ (15) (см. рис. 2).

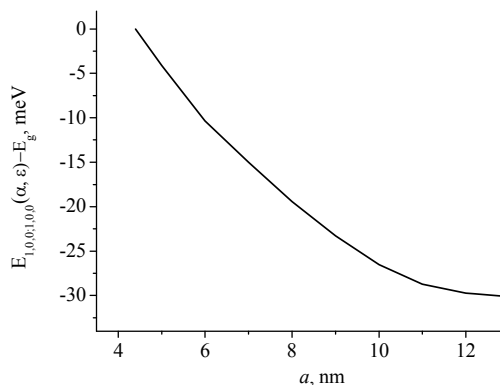


Рис. 2. Энергетический спектр основного состояния экситона  $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$  (11) как функция радиуса  $a$  квантовой точки селенида цинка.  $E_q$  – ширина запрещенной зоны

### СПЕКТРОСКОПИЯ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ

Из результатов вариационного расчета энергии основного состояния экситона  $E_0(a, \varepsilon)$  (11) в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка, при изменении средних радиусов  $a$  КТ в интервалах (14) (см. рис. 2) следует, что в запрещенной зоне КТ селенида цинка возникает зона экситонных состояний шириной

$$\Delta E_{ex} = E_{ex} = 28.41 \text{ мэВ}, \quad (16)$$

расположенная под дном зоны проводимости.

В экспериментальной части данной работы исследовались оптические свойства образцов, содержащих КТ селенида цинка (с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2 = 8.1$ , эффективными массами электрона и дырки соответственно  $(m_e/m_0) = 0.17$  и  $(m_h/m_0) = 0.7$ , где  $m_0$  – масса свободного электрона), помещенных в воздух. Для интерпретации результатов экспериментов предположим, что КТ имеют сферическую форму. Средние радиусы  $\bar{a}$  таких КТ находились в диапазоне

$$\bar{a} \approx (14 - 21) \text{ нм}. \quad (17)$$

При малых концентрациях КТ ( $x = 0.003$  и  $0.03\%$ ), достижимых в условиях экспериментов, взаимодействием между КТ можно пренебречь. Оптические свойства таких наносистем в основном определялись энергетическими спектрами электрона и дырки, локализованных вблизи сферической поверхности одиночных КТ, помещенных в воздухе.

При таких малых концентрациях КТ, когда оптические свойства образцов в основном определялись оптическими свойствами одиночных КТ в воздухе, в образцах было обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны

$$E_q \approx (2.61 - 2.68) \text{ эВ}, \quad (18)$$

по сравнению с шириной запрещенной зоны  $E_q^0 = 2.7$  эВ монокристалла селенида цинка.

Наноразмерные частицы селенида цинка синтезировали гидротермальным методом: 4 ммоль  $ZnSO_4$  растворяли в дистиллированной воде и добавляли аммиачную воду до полного растворения осадка. Затем добавляли селенит натрия ( $Na_2SeO_3$ ) (4 ммоль), растворенный в дистиллированной воде. При интенсивном перемешивании в полученный раствор добавляли сульфат гидразина (0.01 моль), предварительно доведенный щелочью NaOH до значения pH 8–9. Полученную смесь переносили в тefлоновый автоклав и выдерживали в течение 24 ч при 433 К. Осадок промывали дистиллированной водой с последующим высушиванием при 333 К. Проведенный рентгенофазный анализ синтезированных образцов показал, что на дифрактограммах присутствуют рефлексы, соответствующие кубическому селениду цинка

ZnSe (JCPDS 37-1463), размер кристаллитов которых составляет порядка 27 нм (см. рис. 3).

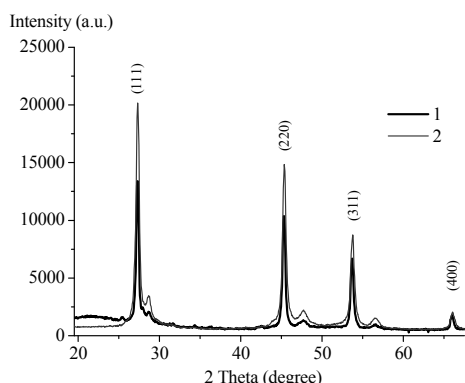


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: 1 – ZnSe, дополнительно отмытый аммиачной водой, 2 – ZnSe исходный

Для образца, дополнительно отмытого в аммиачной воде, которая несколько растворяет ZnSe, происходит агрегация частиц и увеличение размера кристаллитов до ~42 нм. С помощью преобразования спектра отражения в координаты  $(ah\nu)^2$  и  $(h\nu)$  определяли энергию запрещенной зоны путем экстраполяции линейной области на ось энергии  $(h\nu)$ . Для синтезированного полупроводника ZnSe ширина запрещенной зоны составляет  $E_q = (2.61–2.68)$  эВ и  $E_q = 2.56$  эВ для образца, дополнительно отмытого в аммиачной воде (см. рис. 4).

Было обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны в образцах, по сравнению с шириной запрещенной зоны  $E_q^0 = 2.7$  эВ монокристалла селенида цинка, на величину

$$\Delta E_q = E_q - E_q^0 \approx 20–90 \text{ мэВ}. \quad (19)$$

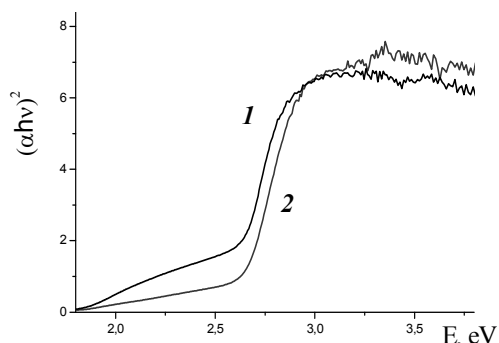


Рис. 4. Преобразование спектров отражения с помощью соотношения Кубелки-Мунка: 1 – ZnSe, дополнительно отмытый аммиачной водой, 2 – ZnSe исходный

Зона экситонных состояний  $\Delta E_{ex}$  достигает максимальной ширины (16), начиная со значения КТ  $a \geq a_c \approx 12,2$  нм, которое меньше средних радиусов  $a$  КТ из интервала (17), исследуемых в условиях эксперимента. Поэтому, как следует из (16) и (19) уменьшение ширины запрещенной зоны, по сравнению с шириной запрещенной зоны  $E_q^0 = 2.7$  эВ монокристалла селенида цинка, на величину (19) обусловлено переходами неравновесного электрона с квантоворазмерного уровня, расположенного в валентной зоне КТ, на уровни зоны экситонных состояний с шириной  $\Delta E_{ex}$  (16). Переходы электрона в такой зоне экситонных состояний вызывают значительное поглощение излучения в видимой и ближней инфракрасной областях длин волн и обуславливают экспериментально наблюдаемое существенное размытие края поглощения.

Что же касается значения ширины запрещенной зоны  $E_q = 2.56$  эВ, полученного в условиях экспериментов, то в рамках рассмотренной модели экситона, движущегося в объеме КТ селенида цинка, такое значение не поддается объяснению. Для этого необходимы дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе развита теория экситонных состояний в полупроводниковой квантовой точке в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (квантовая точка – диэлектрическая матрица) играет доминирующую роль.

Вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы, получена зависимость энергии основного состояния экситона от радиуса  $a$  КТ. Показано, что с ростом радиуса  $a$  КТ, начиная с некоторого критического радиуса КТ  $a \geq a_c$  в объеме КТ, возникает объемный экситон. Установлено, что с увеличением радиуса КТ  $a$  (так, что  $a \geq a_c$ ) энергия основного состояния экситона асимптотически следует к значению энергии связи объемного экситона.

Установлено, что в запрещенной зоне КТ селенида цинка возникает зона экситонных состояний, расположенная под дном зоны проводимости. Показано, что уменьшение ширины запрещенной зоны в такой наносистеме, обнаруженное в условиях

експериментів, обумовлено переходом  
нерівновесного електрона с квантово-  
розмірного рівня, розположеного в

валентній зоні КТ, на рівні зони екситонних  
станів.

## Екситонні стани в напівпровідникових наносистемах

С.И. Покутний, П.П. Горбик, С.М. Махно, С.Л. Прокопенко

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

*Варіаційним методом, в рамках модифікованого методу ефективної маси, одержано енергетичний спектр основного стану екситона, що рухається в об'ємі квантової точки, вміщеній в повітря, як функція радіуса квантової точки. Встановлено, що в забороненій зоні квантової точки селеніду цинку виникає зона екситонних станів, розташована біля дна зони провідності. Показано, що зменшення ширини забороненої зони в такій наносистемі обумовлено переходом електрона з квантоворозмірного рівня, розташованого у валентній зоні квантової точки, на рівні зони екситонних станів.*

**Ключові слова:** квантові точки, екситон, селенід цинку

## Exciton states in semiconductor nanosystems

S.I. Pokutnyi, P.P. Gorbyk, S.M. Mahno, S.L. Prokopenko

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

*In nanoheterostructures promising for the implementation of effective sources of visible and near-infrared radiation, there are self-assembled structures with ZnSe nanoislands. To create new efficient optoelectronic devices on the basis of heterostructures of quantum dots (QDs) ZnSe it is necessary to study the mechanisms of absorption (emission) of light in such nanoheterostructures.*

*The theory of QDs exciton absorption of light has been developed within the framework of the adiabatic approximation, using perturbation theory. It has been shown that the band gap of zinc selenide QDs exciton states a zone arises located under the bottom of the conduction band. It has been found that the decrease in the band gap in the nanosystems detected under the experimental conditions is due to the transition of an electron with a nonequilibrium quantum-level situated in the valence QD to the level of the zone of the exciton states.*

*It has been found that changing the parameters of nanostructures (QD size, the ratio of effective masses of electrons and holes, the values of the dielectric constants of matrices and QD) can be directed to control the fundamental parameters of nanostructures - band gaps. This effect causes the radiation of energy quanta of restructuring in the visible and near-infrared wavelengths. Such nanoheterostructures are promising for new nanophotonic elements.*

**Keywords:** quantum dots, exciton, zinc selenide



ЛИТЕРАТУРА

1. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363–366.
2. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* Размерное квантование энергетического спектра электрона в микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т. 40, № 8. – С. 337–340.
3. *Ekimov A.I., Efros A.L., Onuschenko A.A.* Quantum size effect in semiconductor microcrystals // Sol. Stat. Comm. – 1985. – V. 56, N 11. – P. 921–924.
4. *Екимов А.И., Онущенко А.А., Эфрос Ал.Л.* Квантование энергетического спектра дырок в адиабатическом потенциале электрона // Письма ЖЭТФ. – 1986. – Т. 43, № 6. – С. 292–294.
5. *Chepic D.I., Efros A.L., Ekimov A.I. et al.* Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix // J. Lumin. – 1990. – V. 47, N 3. – P. 113–127.
6. *Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Efros A.L. et al.* Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // J. Opt. Soc. Am. B. – 1993. – V. 10, N 1. – P. 100–107.
7. *Грабовский В.Я., Дзенис Я.Я., Екимов А.И. и др.* Фотоионизация полупроводниковых микрокристаллов в стекле // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 272–275.
8. *Алферов Ж.И.* История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 3–18.
9. *Алферов Ж.И.* Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии // УФН. – 2002. – Т. 172, № 9. – С. 1068–1086.
10. *Бондарь Н.В., Бродин М.С.* Эволюция экситонных состояний в двухфазных системах с квантовыми точками полупроводников II–VI вблизи перколяционного порога // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 7. – С. 915–922.
11. *Покутний С.И.* Экситонные состояния в полупроводниковых сферических наноструктурах // ФТП. – 2005. – Т. 39, № 9. – С. 1101–1105.
12. *Pokutnyi S.I., Jacak L., Misiewicz J. et al.* Stark effect in semiconductor quantum dots // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 96, N 2. – P. 1115–1119.
13. *Покутний С.И.* Поглощение и рассеяние света на одночастичных состояниях носителей заряда в полупроводниковых квантовых точках // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 223–229.
14. *Pokutnyi S.I.* Optical nanolaser on the heavy-hole transition in semiconductor nanocrystals: Theory // Physics Letters A. – 2005. – V. 342, N 4. – P. 347–350.
15. *Покутний С.И.* Экситонные состояния в полупроводниковых квантовых точках в рамках модифицированного метода эффективной массы // ФТП. – 2007. – Т. 41, № 11. – С. 1341–1346.
16. *Покутний С.И.* Энергия связи экситона в полупроводниковых квантовых точках // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 4. – С. 507–512.
17. *Soloviev V.N., Eichhofer A., Frenske D., Banin U.* Molecular Limit of a Bulk Semiconductor: Size Dependent Optical Spectroscopy Study of CdSe Cluster Molecules // Phys. Stat. Sol. B. – 2001. – V. 224, N 1. – P. 285–289.
18. *Collins R.T., Fauchet P.M., Tischler M.A.* Porous silicon: from luminescence to LEDs // Phys. Today. – 2008. – V. 50, N 1. – P. 24–31.
19. *Yeh C.Y., Zhang S.B., Zunger A.* Confinement, surface, and chemisorption effects on the optical properties of Si quantum wires // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50, N 19. – P. 14405–14415.
20. *Delerue C., Allan G., Lannoo M.* Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, N 15. – P. 11024–11036.
21. *Read A.J., Needs R.J., Nash K.J. et al.* First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69, N 8. – P. 1232–1235.
22. *Buda F., Kohanoff J., Parrinello M.* Optical properties of porous silicon: A first-principles study // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69, N 8. – P. 1272–1275.
23. *Pokutnyi S.I.* Size quantization of exciton in semiconductor quantum dots // Phys. Low-Dim. Struct. – 2002. – V. 78. – P. 39–48.
24. *Ефремов Н.А., Покутний С.И.* Энергетический спектр экситона в малой сферической полупроводниковой частице // ФТТ. – 1990. – Т. 32, № 6. – С. 1637–1643.
25. *Покутний С.И.* Размерное квантование электронно-дырочной пары в квазиульмерных полупроводниковых структурах // ФТП. – 1991. – Т. 25, № 4. – С. 628–632.
26. *Pokutnyi S.I.* Size quantization of excitons in quasi-zero-dimensional semiconductor structures // Phys. Lett. A. – 1992. – V. 168, N 5. – P. 433–436.

REFERENCES

1. Ekimov A.I., Onuschenko A.A. The quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductors. *JETP Lett.* 1981. **34**(6): 363.
2. Ekimov A.I., Onuschenko A.A. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor. *JETP Lett.* 1984. **40**(8): 337.
3. Ekimov A.I., Efros A.I., Onuschenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Sol. Stat. Commun.* 1985. **56**(11): 921.
4. Ekimov A.I., Onuschenko A.A., Efros A.I. The quantization of the energy spectrum of the holes in the adiabatic potential of the electron. *JETP Lett.* 1986. **43**(6): 292.
5. Chepic D.I., Efros A.I., Ekimov A.I., Ivanov M.G., Kharchenko V.A., Kudriavtsev I.A., Yazeva T.V. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix. *J. Luminis.* 1990. **47**(3): 113.
6. Ekimov A. I., Kudryavtsev I. A., Efros A. L., Yazeva T. V., Hache F., Schanne-Klein M. C., Rodina A. V., Ricard D., Flytzanis C. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions. *J. Opt. Soc. Am. B.* 1993. **10**(1): 100.
7. Grabovskis V.J., Dzenis Y.Y., Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Tolstoy M.N., Rogulis U.T. Photoionization semiconductor microcrystals in the glass. *Solid State Phys.* 1989. **31**(1): 272.
8. Alferov Z. The history and future of semiconductor heterostructures. *Semiconductors.* 1998. **32**(1): 3.
9. Alferov Z. The double heterostructure: concept and applications in physics, electronics and technology. *Progr. Phys. Sciences.* 2002. **172**(9): 1068.
10. Bondar N.V., Brodin M.S. Evolution of exciton states in two-phase systems with quantum dots II-VI semiconductors near the percolation threshold. *Semiconductors.* 2010. **44**(7): 915.
11. Pokutny S.I. Exciton states in semiconductor nanostructures spherical. *Semiconductors.* 2005. **39**(9): 1101.
12. Pokutnyi S.I., Jacak L., Misiewicz J., Salejda W., Zegrya G.G. Stark effect in semiconductor quantum dots. *J. Appl. Phys.* 2004. **96**(2): 1115.
13. Pokutnyi S.I. The absorption and scattering of light at the single-particle states of the charge carriers in semiconductor quantum dots. *Semiconductors.* 2006. **40**(2): 223.
14. Pokutnyi S.I. Optical nanolaser on the heavy hole transition in semiconductor nanocrystals: Theory. *Phys. Lett. A.* 2005. **342**(4): 347.
15. Pokutnyi S.I. Exciton states in semiconductor quantum dots under the modified method of effective mass. *Semiconductors.* 2007. **41**(11): 1341.
16. Pokutnyi S.I. The binding energy of an exciton in a semiconductor quantum dots. *Semiconductors.* 2010. **44**(4): 507.
17. Soloviev V.N., Eeichofer A., Frenske D., Banin U. Molecular Limit of a Bulk Semiconductor: Size Dependent Optical Spectroscopy Study of CdSe Cluster Molecules. *Phys. Stat. Sol. B.* 2001. **224**(1): 285.
18. Collins R.T., Fauchet P.M., Tischler M.A. Porous silicon: from luminescence to LEDs. *Phys. Today.* 2008. **50**(1): 24.
19. Yeh C.Y., Zhang S.B., Zunger A. Confinement, surface, and chemisorption effects on the optical properties of Si quantum wires. *Phys. Rev. B.* 1994. **50**(19): 14405.
20. Delerue C., Allan G., Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B.* 1993. **48**(15): 11024.
21. Read A.J., Needs R.J., Nash K.J., Canham L.T., Calcott P.D.J., Qteish A. First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires. *Phys. Rev. Lett.* 1992. **69**(8): 1232.
22. Buda F., Kohanoff J., Parrinello M. Optical properties of porous silicon: A first-principles study. *Phys. Rev. Lett.* 1992. **69**(8): 1272.
23. Pokutnyi S.I. Size quantization of exciton in semiconductor quantum dots. *Phys. Low. – Dim. Struct.* 2002. **78**: 39.
24. Efremov N.A., Pokutny S.I. The energy spectrum of the exciton in a small spherical semiconductor particles. *Solid State Phys.* 1990. **32**(6): 1637.
25. Pokutny S.I. Size quantization of electron-hole pairs in the semiconductor structures of quasi-zero. *Semiconductors.* 1991. **25**(4): 628.
26. Pokutnyi S.I. Size quantization of excitons in quasi-zero-dimensional semiconductor structures. *Phys. Lett. A.* 1992. **168**(5): 433.

Поступила 17.09.2015, принята 16.06.2016