

Краткие сообщения

Оптическое поглощение коллоидными квантовыми точками селенида кадмия в диэлектрической матрице

С.И. Покутний

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАНУ, ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, 03164, Украина
E-mail: pokutnyi.serg@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27 марта 2017 г., после переработки 28 мая 2017 г.,
опубликована онлайн 25 октября 2017 г.

Показано, что механизм поглощения света коллоидными квантовыми точками селенида кадмия (со средними радиусами квантовых точек, соизмеримыми с боровским радиусом экситона в монокристалле селенида кадмия) обусловлен межзонным переходом электрона с квантоворазмерного уровня валентной зоны квантовой точки на квантоворазмерный уровень зоны проводимости квантовой точки.

Показано, що механізм поглинання світла колоїдними квантовими точками селеніду кадмію (із середніми радіусами квантових точок, сумірними з борівським радіусом екситону в монокристалі селеніду кадмію) обумовлений міжзонним переходом електрона з квантоворозмірного рівня валентної зони квантової точки на квантоворозмірний рівень зони провідності квантової точки.

PACS: **73.21.-b** Электронные состояния и коллективные возбуждения в многослойных структурах, квантовых ямах, мезоскопических и наноразмерных системах.

Ключевые слова: квантоворазмерные уровни электрона и дырки, поглощение света, квантовые точки.

Введение

Исследованиям квазинульмерных наносистем, состоящих из полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) сферической формы со средними радиусами $a = 2\text{--}10$ нм, содержащих в своем объеме селенид кадмия, уделяется повышенное внимание в связи с их уникальными фотолюминесцентными свойствами, способностью эффективно излучать свет в видимом или близком инфракрасном диапазонах при комнатной температуре [1,2]. Оптические свойства таких коллоидных квазинульмерных наносистем в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [1–5]. Исследования оптических эффектов в коллоидных квазинульмерных наносистемах становятся актуальными, поскольку такие коллоидные наносистемы могут быть применены в новых оптоэлектронных приборах (в оптических модуляторах и переключателях, в фильтрах и конверторах) [1,2]. В экспериментальной работе [1] исследовалось поглощение света коллоидными КТ селенида кадмия сферической формы со средними радиусами a , не превышающими 1,5 нм. Механизм поглощения света коллоидными КТ CdSe (со средними ра-

диусами КТ a , соизмеримыми с боровским радиусом экситона a_{ex} в монокристалле селенида кадмия) недостаточно изучен.

В [4] в рамках адиабатического приближения и в приближении эффективной массы с использованием модели КТ, в которой КТ моделировалась потенциальной ямой конечной глубины V_0 , получен энергетический спектр электронно-дырочной пары как функция радиуса a , а также глубины потенциальной ямы V_0 КТ.

В настоящем сообщении, используя результаты работы [4], показано, что поглощение света коллоидными КТ CdSe (со средними радиусами КТ a , соизмеримыми с боровским радиусом экситона a_{ex} в монокристалле CdSe) обусловлено межзонным переходом электрона с квантоворазмерного уровня валентной зоны КТ на квантоворазмерный уровень зоны проводимости КТ. При этом учтена возможность выхода электрона из КТ в окружающую КТ диэлектрическую матрицу.

Поглощение света квантовыми точками селенида кадмия в диэлектрической матрице

В работе [4] рассмотрена модель квазинульмерной наносистемы: сферическая КТ радиуса a (в объеме которой

содержится полупроводник с диэлектрической проницаемостью ε_2) окружена диэлектрической матрицей (с диэлектрической проницаемостью ε_1). В КТ двигались электрон e и дырка h с эффективными массами $m_{e,2}$ и m_h соответственно (r_e и r_h — расстояния электрона и дырки от центра КТ). Предполагалось также, что зоны электронов и дырок имели параболическую форму.

В [4] исследовалось связанное состояние электрона и дырки в случае, когда радиус a КТ ограничен условием

$$a_0 \ll a_h \ll a \leq a_e, a_{ex}, \quad (1)$$

где $a_h = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_h e^2$, $a_e = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_{e,2} e^2$, $a_{ex} = \varepsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2$ — боровские радиусы дырки, электрона и экситона в КТ, $\mu_0 = m_e m_h / (m_{e,2} + m_h)$ — приведенная масса экситона, a_0 — характерный размер порядка межатомного. При выполнении этого условия для описания движения квазичастиц в КТ можно использовать приближение эффективной массы [3]. В рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы гамильтониан электронно-дырочной пары в КТ принимал вид [4]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{e,2}} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + V_{eh}(r_e, r_h) + U(r_e, r_h, a) + E_g, \quad (2)$$

где первые члены в (2) описывают кинетическую энергию электрона и дырки,

$$V_{eh}(r_e, r_h) = -(e^2 / \varepsilon_2)(r_e^2 - 2r_e r_h \cos\theta + r_h^2)^{-1/2} \quad (3)$$

— энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой, $U(r_e, r_h, a)$ — энергия поляризационного взаимодействия электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (КТ–матрица), θ — угол между радиусами-векторами \mathbf{r}_e и \mathbf{r}_h , E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника, находящегося в КТ. Справедливость неравенства (1) дает возможность использовать адиабатическое приближение, которое позволяет рассматривать движение тяжелой дырки ($m_{e,2} \ll m_h$) в КТ в электронном потенциале, усредненном по движению электрона [4].

В рамках адиабатического приближения и в приближения эффективной массы, используя первый порядок теории возмущений на электронных волновых функциях сферической потенциальной ямы конечной глубины V_0 , в работе [4] получен энергетический спектр электронно-дырочной пары

$$E_{n_e, 0, 0}^{th}(S) = E_g + \frac{(pa)_{n_e, 0}^2}{S^2} + \frac{Z_{n_e, 0} + P_{n_e, 0}}{S} + \omega(S, n_e) \left(t_h + \frac{3}{2} \right) \quad (4)$$

в состоянии $n_e, l_e = m_e = 0; t_h$ (где n_e и t_h — главные квантовые числа электрона и дырки, l_e и m_e — орбитальное и магнитное квантовые числа электрона) в КТ

радиусом $S = (a / a_e)$, удовлетворяющим условию (1). Формула (4) описывает спектр электронно-дырочной пары в КТ с учетом возможности выхода электрона из КТ в окружающую КТ диэлектрическую матрицу (тяжелая дырка двигалась в КТ, не выходя из нее). В (4) частота колебаний тяжелой дырки $\omega(S, n_e)$ в электронном потенциале имеет вид

$$\omega(S, n_e) = \frac{2}{S^{3/2}} \left(\frac{m_{e,2}}{m_h} \right)^{1/2} \times \left[1 + \left(1 - \frac{\sin(2pa)_{n_e, 0}}{2(pa)_{n_e, 0}} + \frac{\sin^2(pa)_{n_e, 0}}{(\lambda a)_{n_e, 0}} \right)^{-1} \frac{2}{3} (pa)_{n_e, 0}^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Входящие в (4) и (5) величины определялись в [4]. Энергия измерялась в единицах $Ry_e = \hbar^2 / 2m_{e,2} a_e^2$.

В экспериментальной работе [1] исследовалось поглощение света коллоидными КТ CdSe (с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2 = 10,6$) сферической формы со средними радиусами $a \leq 1,5$ нм (соизмеримыми с боровским радиусом экситона $a_{ex} = 4,55$ нм в монокристалле CdSe). КТ помещались в полимерную диэлектрическую матрицу (с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 2$). В КТ двигались электрон e и дырка h с эффективными массами $m_{e,2} / m_0 = 0,13$ и $m_h / m_0 = 2,5$. В такой наносистеме, содержащей КТ со средними радиусами $a_1 = 1,5$ нм, обнаружен пик в спектре поглощения с энергией $E_1 = 2,26$ эВ.

Предположим, что, как и в КТ сульфида кадмия [5], глубина V_0 сферической ямы КТ CdSe близка к ширине запрещенной зоны селенида кадмия ($E_g = 1,64$ эВ), т.е. положим $V_0 = E_g = 1,64$ эВ. Поскольку глубина V_0 сферической ямы КТ CdSe является величиной, сравнимой со значением основного квантоворазмерного уровня энергии электрона $\pi^2 \hbar^2 / (2m_{e,2} a^2)$ порядка 1,4 эВ в КТ радиусом $a_1 = 1,5$ нм, который расположен в зоне проводимости КТ, существует вероятность выхода электрона из КТ в матрицу (тяжелая дырка движется в КТ, не выходя из нее, при этом отношение $m_{e,2} / m_h = 0,052$). Поэтому описание энергетического спектра электронно-дырочной пары в КТ CdSe, радиусы которых a удовлетворяют условию (1), формулами (4) и (5), полученными с учетом выхода электрона из КТ в матрицу, является оправданным.

Формула (4) при $n_e = 1, t_h = 0$ дает значение энергии $E_0 = 2,68$ эВ основного связанного состояния электрона и дырки в наносистеме, содержащей КТ селенида кадмия со средним радиусом $a_1 = 1,5$ нм. Полученное значение энергии $E_0 = 2,68$ эВ отличается от значения пика ($E_1 = 2,26$ эВ) в спектре поглощения, обнаруженного в условиях экспериментов [1], лишь на величину $(E_0 - E_1) / E_2 \approx 0,16$. Такое отличие, по-видимому, может быть обусловлено тем, что для КТ со средним радиусом $a_1 = 1,5$ нм левая часть неравенства (1) вы-

полняется не строго. Поэтому выражение (4), полученное в рамках приближения эффективной массы, по-видимому, может только качественно описывать энергетические спектры электронно-дырочной пары в КТ со средним радиусом a_1 .

Таким образом, выражение (4), описывающее энергетический спектр электронно-дырочной пары в КТ, с учетом возможности выхода электрона из КТ в окружающую КТ диэлектрическую матрицу, позволило качественно определить значение пика в спектре поглощения КТ селенида кадмия, исследованного в условиях экспериментов [1].

Выводы

Показано, что механизм поглощения КТ селенида кадмия (со средними радиусами КТ, соизмеримыми с боровским радиусом экситона в монокристалле CdSe) обусловлен межзонным переходом электрона с квантоворазмерного уровня валентной зоны КТ на квантоворазмерный уровень зоны проводимости КТ. Электрон и дырка при этом взаимодействуют между собой посредством кулоновского и поляризационного взаимодействий. Учтена также возможность выхода электрона из КТ в окружающую ее диэлектрическую матрицу.

1. A.W. Achtstein, A.V. Prudnikau, M.V. Ermolenko, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko, U. Woggon, A.V. Baranov, M.Yu. Leonov, I.D. Rukhlenko, A.V. Fedorov, and M.V. Artemyev, *ACS Nano* **8**, 7678 (2014).

2. О.А. Муравицкая, Л.И. Гуринович, *Оптика и спектроскопия* **122**, 88 (2017).
3. S.I. Pokutnyi, *Semiconductors* **41**, 1323 (2007).
4. S.I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A* **203**, 388 (1995).
5. В.Я. Грабовский, Я.Я. Дзенис, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, М.Н. Толстой, У.Т. Рогулис, *ФТТ* **31**, 272 (1989) [*Sov. Phys. Solid State* **31**, 149 (1989)].

Optical absorption by colloidal quantum dots of cadmium selenide in a dielectric matrix

S.I. Pokutnyi

It is shown that the mechanism of light absorption by colloidal quantum dots of cadmium selenide (with mean radii of quantum dots commensurate with the Bohr radius of an exciton in a single crystal of cadmium selenide) is caused by an interband transition of an electron from the quantum level of the valence band of the quantum dot to the quantum level of the quantum-well conduction band.

PACS: **73.21.-b** Electronic states and collective excitations in multilayer structures, quantum wells, mesoscopic and nanoscale systems.

Keywords: quantum-size levels of an electron and a hole, absorption of light, quantum dots.