

# ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

---

## PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

---

---

PACS 68.65.HB, 73.22.-F, 78.67.BF УДК 539.261  
DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.126342

### ПОВЕРХНЕВІ СТАНИ У СФЕРИЧНИХ НАНОКРИСТАЛАХ CdSe, CdTe

*В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин*

Кафедра фізики  
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка  
вул. Стрийська 3, Дрогобич, Львівська обл., 82100

### ПОВЕРХНЕВІ СТАНИ У СФЕРИЧНИХ НАНОКРИСТАЛАХ CdSe, CdTe

*В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин*

**Анотація.** Чисельними методами визначено енергію електронних поверхневих станів, що зумовлені поляризаційними зарядами, які виникають на гетеромежах. Знайдено умови їх існування. Зокрема показано, що для гетеросистем з більшою різницею діелектричних проникностей, відповідні поверхневі стани існують у більшій області зміни розмірів нанокристала. Показано, що зі збільшенням розмірів нанокристала кожен дискретний енергетичний рівень, що відщеплюється від неперервного спектру в підбар'єрній області може ставати поверхневим електронним рівнем в поляризаційній ямі. Визначено, які саме стани стають поверхневими і для яких розмірів нанокристала. Проведено порівняння отриманих результатів для різних нанокристалів.

**Ключові слова:** квантова точка, поверхневий стан, поляризаційна пастка, потенціал самодії

### SURFACE STATES IN THE SPHERICAL NANOCRYSTALS CdSe, CdTe

*V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpyn*

**Abstract.** The energy of surface states has been define, which causes by the polarization charges on the interfaces, by numerical methods. It has been found conditions of their existence. Especially, it has

been show that for heterosystems with large difference between dielectric permittivities the according surface states exist in the large nanocrystal size range. It has been obtain, that the nanocrystal size increase, every energy level, which splits from the continues spectrum, in the quantum well can become the surface state in the polarization quantum well. It has been define, which states become the surface states. The obtained results have been compared with those ones for different nanocrystals.

**Keywords:** quantum dot, surface state, polarization trap, selfinteraction potential

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СФЕРИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛАХ CdSe, CdTe

*В. И. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин*

**Аннотация.** Численными методами определены энергию поверхностных состояний, обусловленных поляризационными зарядами, которые возникают на гетерограницах. Найдены условия их существования. В частности показано, что для гетеросистем с большей разницей диэлектрических проницаемостей, соответствующие поверхностные состояния существуют в большей области изменения размеров нанокристалла. Показано, что с увеличением размеров нанокристалла каждый дискретный энергетический уровень отщепляется от непрерывного спектра и в подбарьерной области может становиться поверхностным электронным уровнем в поляризационной яме. Определено, какие именно состояния становятся поверхностными, и для каких размеров нанокристалла. Проведено сравнение полученных результатов для различных нанокристаллов.

**Ключевые слова:** квантовая точка, поверхностные состояние, поляризационная ловушка, потенциал самодействия

### 1. Вступ

На даний час сучасна електроніка і оптоелектроніка дуже широко використовує низькорозмірні гетеросистеми. Подальше їх дослідження призведе до створення нових і покращення існуючих приладів на основі наночастинок. Квантово-розмірні ефекти у таких системах зумовлюють існування дискретної структури енергетичних спектрів квазічастинок, що відображається на усіх інших властивостях гетеросистем [1-5].

У зв'язку з тим, що нанокристали (квантові точки) *CdS*, *CdSe*, *CdTe* демонструють значні перспективи щодо їх використання у оптоелектронних приладах, біологічних індикаторах, значна увага дослідників звернута до розробки нових технологій виготовлення стабільних та якісних наногетеросистем на основі зазначених сполук. Дослідженню їх фотолюмі-

несцентних властивостей присвячено немало робіт [4-15]. Результати вимірювань показали, що нанокристали у полімерних матрицях можуть містити власні дефекти, які є причиною люмінесценції в червоній та зеленій області оптичного спектру.

Важливу роль для оптичних властивостей квантових точок (КТ) відіграє поверхня нанокристалу (межа поділу гетеросистеми). Збільшення відношення кількості поверхневих атомів до кількості атомів в об'ємі при зменшенні розмірів КТ супроводжується посиленням ролі поверхневих станів в спектрах люмінесценції та поглинання. Незважаючи на те, що в КТ часто важко встановити природу поверхневих станів, у багатьох випадках випромінювання в червоній області спектру зумовлене електронними переходами з участю поверхневих пасток [14].

Існують різні причини виникнення поверхневих станів. Зокрема, як причину визнано обірвані електронні зв'язки або наявність адсорбованих атомів [11-12]. Менше дослідженим є питання про існування поверхневих станів, які виникають внаслідок взаємодії заряджених квазічастинок зі зв'язаними поверхневими зарядами, що виникають на межі поділу гетероструктури [17-19]. Зокрема, у [19] показано, що зазначені поверхневі стани КТ  $CdS$  у матриці  $SiO_2$  повинні проявлятися при дослідженні спектрів поглинання (люмінесценції) гетеросистеми  $CdS/SiO_2$  у видимій частині спектру.

У запропонованій роботі розглянуто гетеросистеми  $CdSe/SiO_2$ ,  $CdTe/SiO_2$  з сферично-симетричними КТ. Обчислено енергію поверхневих станів електронів, що виникають в матриці біля поверхні КТ. Проведено порівняння умов існування поверхневих станів у гетеросистемах, вказано діапазони розмірів їх існування та визначено коефіцієнт поглинання, що зумовлений переходами у поверхневі стани.

## 2. Модель гетеросистеми. Постановка задачі та її розв'язання

Розглянуто гетеросистему, яка складається з діелектричної матриці, що є масивним кристалом  $SiO_2$ , у яку поміщено нанокристал сферичної форми, радіусом  $a$ . Електрон характеризується у кожному середовищі своєю ефективною масою ( $m_1^*$ ,  $m_2^*$ ). Кожне середовище описується своєю діелектричною проникністю ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ).

Біля межі поділу середовищ існує перехідний шар, де діелектрична проникність змінюється від значення  $\varepsilon_1$  в КТ до  $\varepsilon_2$  у матриці. У цьому випадку, якщо повторити викладки роботи [16], можна отримати енергію взаємодії заряду з поляризаційними зарядами (потенціал самодії) у вигляді:

$$V_p(r) = \frac{\gamma}{4\varepsilon(r)} \int_0^\infty dr_0 \frac{\operatorname{th}\left(\frac{r_0 - a}{L}\right) + \frac{r_0}{L} \operatorname{sech}\left(\frac{r_0 - a}{L}\right)}{r_0^2 - r^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon(r) = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \left[ 1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \operatorname{th}\left(\frac{r - a}{L}\right) \right], \quad (2)$$

Ці формули та усі наступні записуються з використанням атомної системи одиниць ( $m_0 = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$ ). Проведений на основі формули (1) аналіз (рис.1) показує, що ширина перехідного шару буде величиною порядку сталої ґратки  $a_0$ , якщо параметр  $L$  задовольняє умові  $L < a_0$ .

Потенціал обмеження для електрона гетеросистеми вибрано у вигляді:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a, \\ U_0, & r > a. \end{cases} \quad (3)$$

Використовуючи метод ефективної маси, гамільтоніан електрона гетеросистеми записано у вигляді:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m(r)} \nabla + U(r) + V_p(r). \quad (4)$$

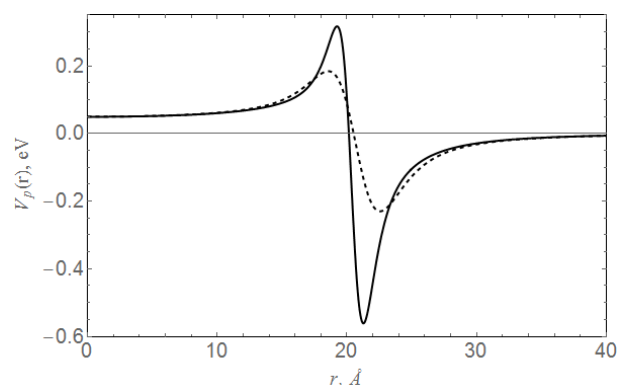


Рис. 1. Потенціальна енергія самодії електрона у гетеросистемі  $CdSe/SiO_2$ . Суцільна крива –  $L = a_0/4$ , штрихова крива –  $L = a_0/2$ . Радіус КТ – 20 Å.

З вигляду потенціальної енергії електрона  $V_p(r)$  (рис.1.) видно, що у приповерхневій області у матриці можуть існувати поверхневі стани, тобто квазічастинка може локалізуватися у поляризаційній пастці. Глибина потенціальної ями  $\min(V_p(r))$  є більшою для меншого значення параметра  $L$ . Подальша мета цієї роботи – знаходження умов існування цих станів (умов локалізації електронних станів у поляризаційній пастці).

Враховуючи сферичну симетрію задачі, розв'язок рівняння Шредінґера з гамільтоніаном (4) подано у вигляді добутку радіальної та кутової частин:

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi) = \frac{\chi(r)}{r}Y(\theta, \varphi), \quad (5)$$

де  $Y(\theta, \varphi)$  – сферичні функції. Підстановкою (5) у рівняння Шредінгера отримано такі рівняння в КТ і матриці:

$$\chi_i''(r) + 2m_i^* \left( -U(r) - V_p(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + E \right) \chi_i(r) = 0, \quad i = 1, 2, \quad (6)$$

де  $l$  – орбітальне квантове число. Для знаходження розв'язку рівнянь (6) в обох середовищах використано два чисельні методи: метод стрільби та фазовий метод [20], які адаптовано для випадку стрибкоподібної ефективної маси з метою забезпечення неперервності хвильової функції та потоку густини ймовірності на гетеромежах.

### 2.1. Метод стрільби

Для першої області (область КТ) рівняння (6) чисельно розв'язується від точки  $r=0$  до  $r=a$ , причому крайові умови у точці  $r=0$  такі:

$$\chi_1(0, l, E) = 0, \quad \left. \frac{d}{dr} \chi_1(r, l, E) \right|_{r=0} = 1. \quad (7)$$

Перша умова забезпечує фізичні умови поведінки розв'язку у нулі, а друга умова з (7) еквівалентна вибору сталого коефіцієнта у розв'язках. Таким чином, якщо розв'язувати рівняння (6) у середині КТ, то можна отримати

$$\chi_1 = C_1 \chi_1(r, l, E) \quad \text{або} \quad R_1 = C_1 R_1(r, l, E), \quad (8)$$

де  $E$  та  $l$  будуть входити у розв'язок як параметри, а значення  $C_1$  буде залежати від вибору другої умови (7).

Щоб розв'язати рівняння у другій області (матриці), потрібно шукати розв'язок від точки  $r=A_0$  до  $r=a$  (справа на ліво), де  $A_0$  – велика відстань. Вибрано такі крайові умови у точці  $r=A_0$ :

$$\chi_2(A_0, l, E) = 0, \quad \left. \frac{d}{dr} \chi_2(r, l, E) \right|_{r=A_0} = -1. \quad (9)$$

Фізичний та математичний зміст умов є аналогічним до умов (7). Відповідно отримаємо вираз

$$\chi_2 = C_2 \chi_2(r, l, E, A_0) \quad \text{або} \quad R_2 = C_2 R_2(r, l, E, A_0). \quad (10)$$

Застосовуючи умови неперервності радіальної складової хвильової функції та радіальної складової потоку густини ймовірності, отримаємо лінійну однорідну систему рівнянь відносно  $C_1, C_2$ , яка є сумісною, якщо її визначник дорівнює нулю:

$$F(a, l, E, A_0) = \begin{vmatrix} R_1(a, l, E) & -R_2(a, l, E, A_0) \\ \left. \frac{1}{m_1^*} \frac{d}{dr} R_1(r, l, E) \right|_{r=a} & -\left. \frac{1}{m_2^*} \frac{d}{dr} R_2(r, l, E, A_0) \right|_{r=A_0} \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Практично пошук розв'язку реалізовано за таким алгоритмом:

- а) вибирається  $l$  (тип стану s, p, d, ...);
- б) вибирається число  $A_0$ ;
- в) вибирається значення  $E$ , що лежить в діапазоні  $(0; U_0)$ ;
- г) обчислюється усі  $R_i$  (наприклад, у Wolfram Mathematica стандартним солвером NDSolve), потім  $F(a, l, E, A_0)$ .

Повторюючи в), г), отримаємо залежність  $F(a, l, E, A_0)$  від енергії. Відповідно нулі функції і будуть розв'язками рівняння Шредінгера. Далі, збільшуючи  $A_0$ , повторюємо в), г), знаходимо нулі  $F(a, l, E, A_0)$ , змінюючи енергію. Добиваємося потрібної точності. Маючи енергію системи, чисельно знаходимо усі невідомі коефіцієнти і хвильові функції.

Описаний метод має недолік, який стосується вибору значення  $\left. \frac{d}{dr} \chi_i(r, l, E) \right|_{r=A_0}$  на межах визначення координати. Оскільки похідна у точці описує тангенс кута нахилу дотичної до осі, то у точці 0 і  $A_0$  знак похідної визначатиме куди вгору чи вниз йде зростання хвильової функції при зміні  $r$ . Це може відобразитися на точності результатів при малих  $A_0$ . Саме тому у роботі застосовано ще і фазовий чисельний метод, що використовується для таких задач.

### 2.2. Фазовий метод

У методі використано те, що поведінка розв'язку якісно відома. Він має осцилюючий характер, причому амплітуда може сильно залежати від координати. Відповідно до методу [20], вводиться амплітуда  $\rho$  і фаза  $\varphi$  за допомогою співвідношення

$$\chi_i(r) = \rho_i(r) \sin[\varphi_i(r)]. \quad (12)$$

Ця умова неоднозначно визначає фазу і амплітуду, тому ще потрібно, щоб  $\rho$  і  $\varphi$  підкорялися ще одній умові:

$$\chi'_i(r) = \rho_i(r) \cos[\varphi_i(r)]. \quad (13)$$

Диференціюючи (12) і (13) по  $r$  і порівнюючи їх між собою, отримаємо два співвідношення:

$$\chi''_i(r) = \rho'_i(r) \cos[\varphi_i(r)] - \varphi'_i(r) \rho_i(r) \sin[\varphi_i(r)], \quad (14)$$

$$\rho'_i(r) \sin[\varphi_i(r)] = (1 - \varphi'_i(r)) \rho_i(r) \cos[\varphi_i(r)]. \quad (15)$$

З (12)-(15) виключаються  $\chi_i(r)$  і  $\chi''_i(r)$ . Після нескладних перетворень рівняння (6) розщепиться на два рівняння – для фази і амплітуди:

$$\rho'_i(r) = -\rho_i(r) [q_i(r) + \lambda_i - 1] \sin[\varphi_i(r)] \cos[\varphi_i(r)], \quad (16)$$

$$\varphi'_i(r) = \cos^2[\varphi_i(r)] + [\lambda_i + q_i(r)] \sin^2[\varphi_i(r)], \quad (17)$$

де

$$\lambda_i = 2m_i^* E, \quad q_i(r) = 2m_i^* \left( -U(r) - V_p(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right).$$

Граничні умови в області  $0 \leq r \leq A_0$  приписуються фазі у вигляді:

$$\varphi_1(0) = 0, \quad \varphi_2(A_0) = \pi \cdot j, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (18)$$

Далі необхідно чисельно розв'язати диференціальне рівняння першого порядку (17) в двох областях. В першій області рівняння слід розв'язати зліва на право з умовою  $\varphi_1(0) = 0$ . Отримано

$$\varphi_1 = \varphi_1(r, l, E). \quad (19)$$

У другій області рівняння слід розв'язати справа на ліво з використанням умови  $\varphi_2(A_0) = \pi \cdot j$ . Можна отримати

$$\varphi_2 = \varphi_2(r, l, E, j, A_0). \quad (20)$$

Амплітуду треба визначити з рівняння (16), шляхом розділення змінних (за умови відомої фази). Розв'язок рівняння для амплітуди має вигляд експоненти з невідомою сталою інтегрування у кожній області  $D_i$ .

З граничних умов для  $R(r)$

$$R_1(a) = R_2(a),$$

$$\left. \frac{1}{m_1^*} \frac{d}{dr} R_1(r) \right|_{r=a} = \left. \frac{1}{m_2^*} \frac{d}{dr} R_2(r) \right|_{r=a}$$

отримаємо умови для фази і амплітуди. Неперервність хвильової функції задається співвідношенням:

$$D_1 \rho_1(a) \sin[\varphi_1(a)] = D_2 \rho_2(a) \sin[\varphi_2(a)]. \quad (21)$$

Для знаходження другої граничної умови обчислено

$$\begin{aligned} R'_i(r) &= \frac{r \chi'_i(r) - \chi_i(r)}{r^2} = \frac{r \rho_i(r) \cos[\varphi_i(r)] - \rho_i(r) \sin[\varphi_i(r)]}{r^2} = \\ &= \frac{\rho_i(r)}{r^2} \{ r \cos[\varphi_i(r)] - \sin[\varphi_i(r)] \}. \end{aligned}$$

Відповідно

$$D_1 \frac{\rho_1(a)}{m_1^*} \{ a \cos[\varphi_1(a)] - \sin[\varphi_1(a)] \} = \quad (22)$$

$$= D_2 \frac{\rho_2(a)}{m_2^*} \{ a \cos[\varphi_2(a)] - \sin[\varphi_2(a)] \}.$$

З умови нетривіального розв'язку системи (21)–(22) отримується функція  $G(a, l, E, j, A_0)$  і рівняння, що аналогічне до (11):

$$G(a, l, E, j, A_0) = 0. \quad (23)$$

Перевага методу полягає у наступному: чисельно розв'язується рівняння першого порядку і немає проблем з визначенням тангенса кута нахилу дотичної.

Практично пошук розв'язку реалізовано так:

- вибирається  $l$  (тип стану s, p, d, ...);
- вибирається число  $A_0$ ;
- вибирається значення  $E$ , що лежить в діапазоні  $(0; U_0)$ ;
- обчислюється усі  $\varphi_i$  (наприклад, у Wolfram Mathematica стандартним солвером NDSolve), потім  $\rho_i$  і в підсумку  $G(a, l, E, j, A_0)$ .

Повторюючи в), г), отримаємо залежність  $G(a, l, E, j, A_0)$  від енергії. Відповідно нулі функції і будуть розв'язками рівняння Шредінгера. Далі, збільшуючи,  $A_0$ , повторюємо в), г), знаходимо нулі  $G(a, l, E, j, A_0)$ , змінюючи енергію. Добиваємося потрібної точності.



Маючи енергію системи, чисельно знаходимо усі невідомі коефіцієнти і хвильові функції.

Якщо ж знехтувати поляризаційними зарядами (потенціалом самої у (4)), то рівняння Шредінгера має точний розв'язок, наприклад формула (10) з [19].

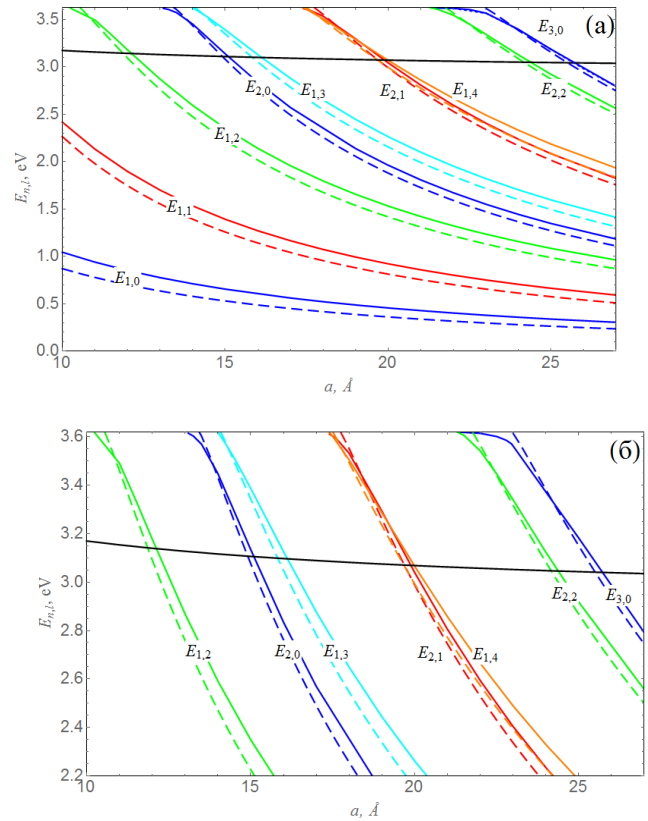
Результати застосування обох чисельних методів та точні розв'язки (без урахування  $V_p(r)$ ) подано у наступному параграфі.

### 3. Аналіз отриманих результатів

Описані два чисельні методи застосовано для визначення енергії електрона КТ гетеросистем  $CdSe/SiO_2$ ,  $CdTe/SiO_2$ . Параметри кристалів подано у таблиці на основі даних з [21].

	$m^*$	$\epsilon$	$U_0$ , eV
$CdSe$	0.130	9.29	3.630
$CdTe$	0.095	10.40	3.765
$SiO_2$	1.000	2.10	---

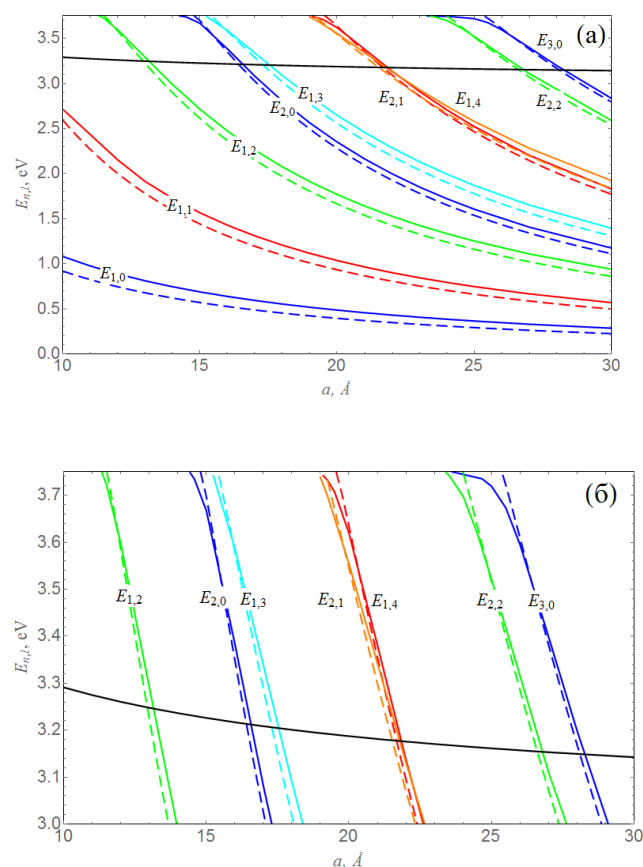
Нехтуючи  $V_p(r)$  у (4), було визначено енергію електрона гетеросистеми на основі точних розв'язків рівняння Шредінгера і чисельними методами. Відповідно параметр  $A_0$  ми підбирали так, щоб чисельні розв'язки і точні розв'язки були однаковими. Потім знайдений параметр  $A_0$  застосовували до знаходження станів електрона у гетеросистемі, враховуючи потенціал самої. Результати обчислень енергії  $E_{n,l}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, 2, \dots$ , що проведено чисельним фазовим методом з врахуванням (1) (суцільні криві) і без його врахування (штрихові криві), подано на рис.2–3. Жирною чорною кривою, що перетинає усі криві енергії, позначено дно поляризаційної ями  $\min(V_p(r))$  як функцію радіуса нанокристалу  $a$ . Відповідно усі стани, енергії яких лежать вище дна поляризаційної ями, можуть бути поверхневими. Однак ця умова є необхідною, але недостатньою. Енергії таких станів чітко виділено на рис.2б і рис. 3б.



**Рис. 2.** Енергетичний спектр електрона у гетеросистемі  $CdSe/SiO_2$ . Штрихові криві – без урахування поляризаційних зарядів, суцільні – з врахуванням. Рис. а) у масштабі по осі ординат  $(0; U_0)$ , рис. б) у масштабі по осі ординат  $(2.2; U_0)$ . Жирна чорна крива показує залежність енергії дна поляризаційної ями від радіуса КТ.

Видно, що ріст радіуса КТ гетеросистеми ( $CdSe/SiO_2$ ,  $CdTe/SiO_2$ ) супроводжується монотонним зменшенням енергії усіх станів електрона. Причому в основній області зміни радіуса КТ врахування потенціалу самої спричиняє збільшення енергії частинки (суцільні криві лежать вище за штрихові). Однак в області  $[\min(V_p), U_0]$  для рівнів  $E_{1,2}, E_{2,0}, E_{1,3}, E_{2,1}, E_{1,4}, E_{2,2}, E_{3,0}$  існують такі величини  $a$ , що потенціал  $V_p(r)$  зменшує енергію електрона порівняно з випадком  $V_p(r) = 0$ . Таке співвідношення між енергіями, що отримано обома чисельними методами, вказує на те, що електрон є зв'язаним з поляризаційною ямою – перебуває у поляризаційній пастці. Зокрема для  $CdSe/SiO_2$  стан з енергією  $E_{1,2}$  стає поверхневим, коли  $a \in [10; 11] \text{Å}$ , а наприклад, стан з енергією  $E_{3,0}$  є поверхневим, коли  $a \in [22; 23.5] \text{Å}$ . Аналогічно для  $CdTe/SiO_2$

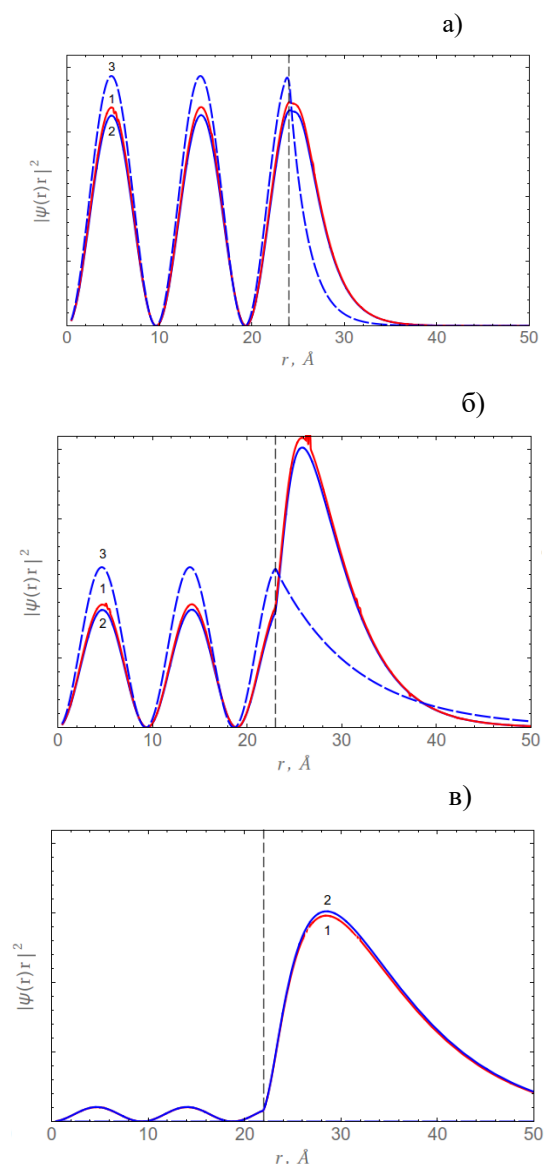
стан з  $E_{1,2}$  є поверхневим, коли  $a \in [12; 13] \text{ \AA}$ , а стан з  $E_{3,0}$  – при  $a \in [25.5; 27] \text{ \AA}$ . Для обох гетеросистем існують області зміни радіуса, коли поверхневими є інші з названих станів з енергіями  $E_{2,0}, E_{1,3}, E_{2,1}, E_{1,4}, E_{2,2}$ .



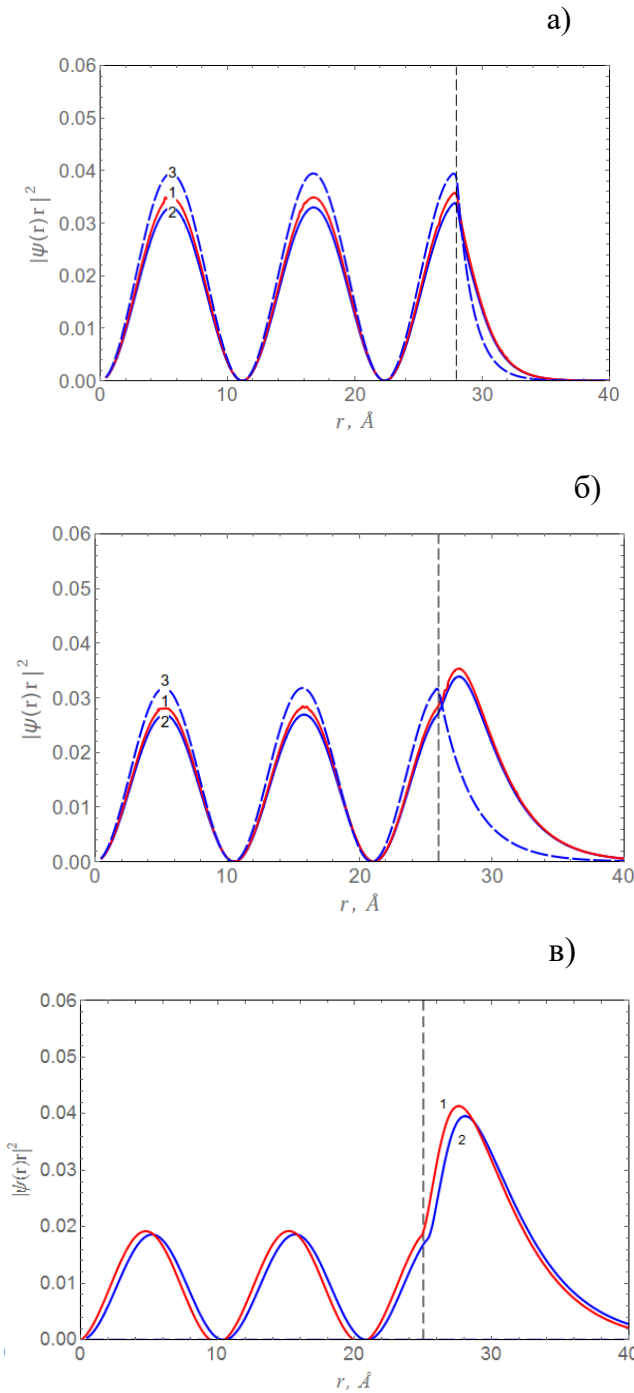
**Рис. 3.** Енергетичний спектр електрона у гетеросистемі  $\text{CdTe}/\text{SiO}_2$ . Штрихові криві – без урахування поляризаційних зарядів, суцільні – з врахуванням. Рис. а) у масштабі по осі ординат  $(0; U_0)$ , рис. б) у масштабі по осі ординат  $(3; U_0)$ . Жирна чорна крива показує залежність енергії дна поляризаційної ями від радіуса КТ.

Підтвердження зробленого висновку можна отримати після аналізу густини ймовірності перебування електрона у гетеросистемі. На рис.4–5 подано, як приклад, графіки густини ймовірності як функції  $r$  для 3s-стану. З графіків видно, що два числових розрахунки дають близькі результати (криві 1 і 2) навіть для густин ймовірності. На рис. 4(а-б) і рис. 5(а-б) штриховим кривим (кривим 3) відповідає густина ймовірності для електрона у

випадку  $V_p(r) = 0$ . З рис.4-5 видно, що радіуси  $a = 23 \text{ \AA}$  та  $a = 22 \text{ \AA}$  для гетеросистеми  $\text{CdSe}/\text{SiO}_2$  і  $a = 26 \text{ \AA}$  та  $a = 25.5 \text{ \AA}$  для гетеросистеми  $\text{CdTe}/\text{SiO}_2$  відповідають випадку, коли енергія 3s-стану електрона в моделі  $V_p \neq 0$  є меншою від випадку  $V_p = 0$ . Отже, потенціал самодії дає змогу електрону у конкретному стані при відповідних розмірах КТ локалізуватися у при поверхневій області (поляризаційній пастці).



**Рис. 4.** Густина ймовірності для електрона у гетеросистемі  $\text{CdSe}/\text{SiO}_2$ . Крива 1 – метод стрільби, крива 2 – фазовий метод, штрихова крива 3 – без урахування поляризаційних зарядів. Рис. а) – розмір КТ  $a=24 \text{ \AA}$ , рис. б) – розмір КТ  $a=23 \text{ \AA}$ , рис. в) – розмір КТ  $a=22 \text{ \AA}$ .



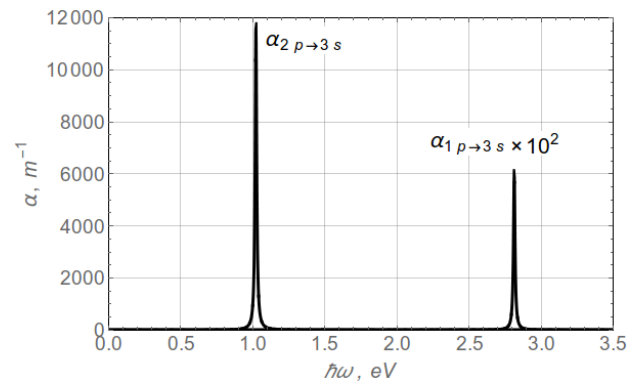
**Рис. 5.** Густина ймовірності для електрона у гетеросистемі CdTe/SiO<sub>2</sub>. Крива 1 – метод стрільби, крива 2 – фазовий метод, штрихова крива 3 – без урахування поляризаційних зарядів. Рис. а) – розмір КТ  $a=28$  Å, рис. б) – розмір КТ  $a=26$  Å, рис. в) – розмір КТ  $a=25.5$  Å.

На основі визначених станів було обчислено лінійний коефіцієнт міжрівневого поглинання лінійно поляризованої електромагнітної

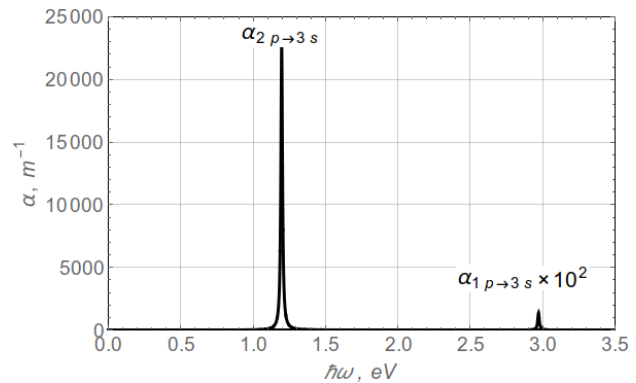
хвилі частоти  $\omega$  згідно з формулою[22-24]:

$$\alpha_{I,I}(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon}} \frac{N |d_{I,I}|^2 \hbar \Gamma}{(E_I - E_I - \hbar \omega)^2 + (\hbar \Gamma)^2}, \quad (18)$$

де  $\epsilon_0$  – електрична стала,  $\mu_0$  – магнітна стала,  $\hbar \Gamma$  – параметр, що відповідає за різні фактори розсіювання; у роботі використано типові його значення, як у [22], концентрація носіїв гетеросистеми  $N = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [23],  $d_{I,I}$  – дипольний момент міжрівневого переходу зі стану  $I$  в стан  $I$ . Результати обчислень подано на рис.6-7.



**Рис. 6.** Лінійний коефіцієнт міжрівневого поглинання світла для гетеросистеми CdSe/SiO<sub>2</sub>. Радіус КТ  $a=22$  Å.



**Рис. 7.** Лінійний коефіцієнт міжрівневого поглинання світла для гетеросистеми CdTe/SiO<sub>2</sub>. Радіус КТ  $a=25.5$  Å.

На графіках подано залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого кванта. Розглянуто такі розміри КТ, коли 3s-стан є поверхневим. Обчислено дипольно дозволених переходи у стан 3s зі станів, енергія яких є мен-



ша від енергії цього поверхневого стану. Як видно з рисунків, можливі переходи у різних діапазонах енергій за участю поверхневого 3s-стану. Зокрема, переходи 1p-3s лежать у короткохвильовій області і їх максимуми значно менші від переходів 2p-3s, енергія яких зміщена у сторону довших хвиль порівняно з 1p-3s переходом. Якісно схожі залежності енергій переходів отримано і для  $CdS/SiO_2$  у нашій попередній роботі [19].

#### 4. Висновки

Отже, у роботі чисельними методами проведено обчислення електронного енергетичного спектру КТ гетеросистем  $CdSe/SiO_2$  та  $CdTe/SiO_2$  з урахуванням потенціалу самодії електрона. Встановлено, що врахування цього потенціалу дає можливість пояснити існування поверхневих електронних станів, в яких електрон локалізується у матриці поблизу поверхні КТ. Показано, що енергетичний спектр електрона зазначених гетеросистем є трьох типів. Він є неперервним, коли енергія електрона більша за висоту бар'єру на межі КТ-матриця. Меншій енергії електрона відповідають енергетичні рівні поверхневих станів. Ще менші енергії задають внутріточкові електронні стани.

Встановлено критерій за енергією поділу станів на поверхневі та внутріточкові. Енергія кожного поверхневого рівня носія заряду є меншою за енергію електрона відповідного стану в моделі, коли потенціал самодії не враховано. Внутріточкові стани характеризуються тим, що поверхневі зв'язані заряди збільшують енергію кожного енергетичного рівня електрона.

Показано, що зі збільшенням радіуса КТ гетеросистеми кожен дискретний енергетичний рівень, який відщеплюється від неперервного спектру в підбар'єрній області, є поверхневим електронним рівнем в поляризаційній ямі. В області зміни радіуса КТ від 10 Å до 30 Å в обох гетеросистемах такими рівнями є  $E_{1,2}, E_{2,0}, E_{1,3}, E_{2,1}, E_{1,4}, E_{2,2}, E_{3,0}$ . Існують визначені області зміни радіусів, коли ці стани є поверхневими. Кожен діапазон зміни радіуса КТ, коли конкретний стан є поверхневим, є малим, однак його величина зростає зі збільшенням радіуса КТ. При зростанні радіуса КТ конкрет-

ний енергетичний рівень переходить з розряду енергетичного рівня поверхневого стану електрона в енергетичний рівень внутріточкового стану частинки.

Зазначені висновки підтверджено аналізом залежності густини ймовірності перебування електрона в просторі від його відстані до центру.

Порівняння енергетичного спектру електрона гетеросистеми  $CdSe/SiO_2$  та  $CdTe/SiO_2$  дає можливість зробити такі висновки. По-перше, при однакових радіусах КТ енергія енергетичних рівнів електрона в КТ  $CdSe$  є більшою за енергію відповідних рівнів КТ  $CdTe$ . По-друге, радіуси КТ  $CdTe$ , при яких конкретний рівень є поверхневим, є більшими за радіуси КТ  $CdSe$ . Ці результати пов'язані з тим, що ефективна маса електрона  $CdSe$  є більшою за ефективну масу електрона кристалу  $CdTe$ .

Для встановлення ролі поверхневих станів розглянуто конкретний випадок  $a = 22$  Å для  $CdSe$  та  $a = 25.5$  Å для  $CdTe$ , коли 3s-стан є поверхневим. Обчислено коефіцієнт поглинання світла при переході електрона з внутріточкових станів 1p, 2p в поверхневий стан 3s. Для обох гетеросистем пік поглинання світла для електронного переходу з меншою енергією (1p-3s) є на три порядки більшим, ніж пік для переходу 2p-3s. Перші піки гетеросистем відповідають діапазону інфрачервоних хвиль, а другий – діапазону фіолетових хвиль.

#### Список використаної літератури

- [1]. Yekimov A. I. Kvantovyy razmernyy effekt v trekhmernykh mikrokristallakh poluprovodnikov / A. I. Yekimov, A. A. Onushchenko // Pisma v ZhETF. – 1981. – Т. 34. – № 6. – S. 363-366.
- [2]. Efros Al. L. Mezhoznoe pogloshchenie sveta v poluprovodnikovom share / Al. L. Efros, A. L. Efros // FTP. – 1982. – Т. 16. – № 7. – S. 1209-1214.
- [3]. Kayanuma Y. Quantum-size-effects of interaction electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 38. – №. 14. – P. 9797-9805.
- [4]. Nandakumar P. Optical absorption and photoluminescence studies an  $CdS$  quantum dots in Nafion / P. Nandakumar and C. Vijayan, Y. V.

G. S. Murti // J. of Appl. Phys. – 2002. – V. 91, №3. – P. 1509-1514.

[5]. Demchenko D. O. Optical transitions and nature of Stokes shift in spherical *CdS* quantum dots / D. O. Demchenko and Lin-Wang Wang // arXiv:cond-mat/0603563v1 [cond-mat. mtrl-sci] 21 Mar 2006.

[6]. Skobeeva, V. M. Opticheskie svoystva nanokristallov sulfida kadmiya, poluchennykh zol-gel metodom v zhelatine / V. M. Skobeeva, V. A. Smyntyna, O. I. Sviridova [i dr. ] // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. – 2008. – T. 75, № 4. – S. 556-562.

[7]. Smyntyna V. Vplyv poverkhni nanokystaliv CdS na jikhni ljuminescentni vlastyivosti / V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobeeva [ta in. . ] // Elektronika ta informacijni tekhnologhiji. – 2012. – V. 2. – S. 45-50.

[8]. Smyntyna V. A. Lyuminescentnye svoystva nanokristallov sulfida kadmiya, legirovannykh atomami litiya i alyuminiya / V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, N. V. Malushin // Sensorna Elektronika i Mikrosystemni Tekhnologhiji. – 2011. – T. 2, № 8. – S. 55.

[9]. Smyntyna V. The nature of emission centers in *CdS* nanocrystals / V. Smyntyna, V. Skobeeva, N. Malushin // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42. – P. 693-696.

[10]. Synthesis route and optical characterization of *CdS:Mn*/ polyvinyl alcohol nanocomposite / VI. Fediv, G. Yu. Rudko, A. I. Savchuk, E. G. Gule, A. G. Voloshchuk // Semiconductor physics, quantum electronics and photoelectronics. – 2012. – Vol. 15, № 2. – P. 117-123.

[11]. Optychni ta strukturno-defektni kharakterystyky nanokystaliv CdS:Cu i CdS:Zn, syntezovanykh v polimernykh matrycjakh / D. V. Korbutjak, S. V. Tokarev, S. I. Budzuljak, A. O. Kuryk, V. P. Kladjko, Ju. O. Polishhuk, O. M. Shevchuk, Gh. A. Iljchuk, V. S. Tokarev // Fiz. i khim. tverd. tila. – 2013. – T. 14, № 1. – S. 222-227.

[12]. Savchuk A. J. Vplyv leghuvannja kolojidnykh nanochastok CdS domishkoju Mn na spektry fotoljuminescenciji / A. J. Savchuk, V. V. Makovij // Naukovyj visnyk Cherniveckogho nacionaljnogho universytetu. – 2012. – T. 2, V. 1. – Fizyka. Elektronika. – S. 66-68.

[13]. Korbutjak D. V. Svitlovyprominjujuchi vlastyivosti kvantovykh

tochok napivprovodnykovykh spolk A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> / D. V. Korbutjak, O. V. Kovalenko, S. I. Budzuljak y dr. // UFZh. – 2012. – T. 7, #1. – S. 48-95.

[14]. Romcevic M. . Photoluminescence of highly doped *Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S* nanocrystals / M. Romcevic, N. Romcevic, R. Kostic // J. of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 497. – P. 46-54.

[15]. Korbytyak D. V. Colloidal *CdTe* and *CdSe* quantum dots: Technology of preparing and optical properties / D. V. Korbytyak, S. M. Kalytchuk, I. I. Geru // J. Nanoelectronics and optoelectronics. – 2009. – V. 4, № 1. P. 1-6.

[16]. Boychuk V. I. Vliyanija promezhutochnogo sloya s peremennoy ot koordinaty dielektricheskoy pronitsaemostyu na energiyu osnovnogo sostoyaniya elektrona v sfericheskoy slozhnoy nanogeterosisteme / V. I. Boychuk, R. Yu. Kubay // FTT. – 2001. – T. 43, № 2. – S. 226-232.

[17]. Boichuk V. I. The effect of the polarization charges on the optical properties of a spherical quantum dot with an off-central hydrogenic impurity / V. I. Boichuk, I. V. Bilynskiy, R. Ya. Leshko // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2011. — Vol. 45, № 2. — P. 476–482.

[18]. Boichuk V. I. Optical properties of a spherical quantum dot with two ions of hydrogenic impurity / V. I. Boichuk, I. V. Bilynskiy, R. Ya. Leshko // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2013. — Vol. 54. — P. 281–287.

[19]. Boichuk V. I. Light absorption of small *CdS* quantum dots/ V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpyn // Sensor Electronics and Microsystem Technologies . — 2017. — Vol. 14, N1. – P. 21–30.

[20]. Kalitkin N. N. Chislennyye metody. – M. : Nauka – 1978, 512 s.

[21]. Otfried Madelung. Semiconductors: Data Handbook. – Springer Science & Business Media, 2004 – P. 691.

[22]. Vahdani M. R. K. Linear and nonlinear optical properties of a hydrogenic donor in lens-shaped quantum dots / M. R. K. Vahdani, and G. Rezaei // Physics Letters A. – 2009. – V. 373, № 34. – P. 3079–3084.

[23]. Rezaei G. . Nonlinear optical properties of a hydrogenic impurity in an ellipsoi-

dal finite potential quantum dot / G. Rezaei, M. R. K. Vahdani, and B. Vaseghi // Current Applied Physics. – 2011. – V. 11, № 2. – P. 176–181. [24]. C. L. Tang, Fundamentals of Quantum Mechanics for Solid State Electronics and Optics, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

PACS 68.65.Hb, 73.22.-f, 78.67.Bf UDC 539.261  
DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.126342

## SURFACE STATES IN THE SPHERICAL NANOCRYSTALS *CdSe*, *CdTe*

*V. I. Boichuk, R. Ya. Leshko, D. S. Karpyn*

Department of physics  
Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University  
Stryiska Str. 3, Drohobych, Lviv region, 82100

### Summary

The energy of the electron surface states has been define, which causes by the polarization charges on the interfaces of the heterosystem, by numerical methods. It has been found conditions of their existence. Especially, it has been show that for heterosystems with large difference between dielectric permittivities the according surface states exist in the large nanocrystal size range. It has been show, that there are tree types of electron spectra. It is continuous spectrum, when the electron energy is larger then potential barrier height on the interface. The energy of surface states are related with smaller electron energies. Even less energy forms the interdot electron states. It has been obtain, that the nanocrystal size increase, every energy level, which splits from the continues spectrum, in the quantum well can become the surface state in the polarization quantum well. It has been define, which states become the surface states. It is proved that there are the special ranges of the quantum dot radius when those states are surface states. Each range of change of the quantum dot radius, when a particular state is superficial, is small, but its magnitude increases with the radius of a nanocrystal increases. When the quantum dot radius increases, the specific energy level passes from the level of the electron energy of the surface state to the energy level of the interdot state of the particle. The above conclusions were confirmed by the analysis of the dependence of the probability density density of an electron in space from its distance to the center. The obtained results have been compared with those ones for different nanocrystals (*CdSe/SiO<sub>2</sub>* i *CdTe/SiO<sub>2</sub>*).

**Keywords:** quantum dot, surface state, polarization trap, selfinteraction potential

## ПОВЕРХНЕВІ СТАНИ У СФЕРИЧНИХ НАНОКРИСТАЛАХ $CdSe$ , $CdTe$

*В. І. Бойчук, Р. Я. Лешко, Д. С. Карпин*

Кафедра фізики  
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка  
вул. Стрийська 3, Дрогобич, Львівська обл., 82100

### Реферат

Чисельними методами визначено енергію поверхневих станів електрона у гетеросистемі з квантовими точками, що зумовлені поляризаційними зарядами, які виникають на гетеромежах. Знайдено умови їх існування. Визначено, що для гетеросистем з більшою різницею діелектричних проникностей, відповідні поверхневі стани існують у більшій області зміни розмірів нанокристалів. Показано, що енергетичний спектр електрона є трьох типів. Він є неперервним, коли енергія електрона більша за висоту бар'єру на межі квантова точка – матриця. Меншій енергії електрона відповідають енергетичні рівні поверхневих станів. Ще менші енергії задають внутріточкові електронні стани. Встановлено, що зі збільшенням розмірів нанокристалів кожен дискретний енергетичний рівень, що відщеплюється від неперервного спектру в підбар'єрній області може ставати поверхневим електронним рівнем в поляризаційній ямі. Визначено, які саме стани стають поверхневими і для яких розмірів нанокристалів. Доведено, що існують визначені області зміни радіусів, коли ці стани є поверхневими. Кожен діапазон зміни радіуса квантової точки, коли конкретний стан є поверхневим, є малим, однак його величина зростає зі збільшенням радіуса нанокристалів. При зростанні радіуса квантової точки конкретний енергетичний рівень переходить з розряду енергетичного рівня поверхневого стану електрона в енергетичний рівень внутріточкового стану частинки. Зазначені висновки підтверджено аналізом залежності густини ймовірності перебування електрона в просторі від його відстані до центру. Також проведено порівняння отриманих результатів для двох гетеросистем ( $CdSe/SiO_2$  і  $CdTe/SiO_2$ ).

**Ключові слова:** квантова точка, поверхневий стан, поляризаційна пастка, потенціал самодії