

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ КВАЗИМОЛЕКУЛЫ В НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

© 2016 г. С. И. Покутний, доктор физ.- мат. наук; П. П. Горбик, доктор физ.- мат. наук

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

Показано, что возникновение квазимолекулы, состоящей из двух квантовых точек сульфида кадмия, помещенных в матрице боросиликатного стекла, с локализованными над поверхностями квантовых точек электронами, носит пороговый характер и возможно в наносистеме, в которой расстояние D между поверхностями квантовых точек определяется условием $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$ (где $D_c^{(1)}$ и $D_c^{(2)}$ – некоторые критические расстояния). Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы (больше чем на порядок) по сравнению с энергией связи биэкситона в монокристалле сульфида кадмия. Установлено, что в энергию связи квазимолекулы основной вклад вносит энергия обменного взаимодействия электронов с дырками, который существенно больше вклада энергии кулоновского взаимодействия электронов с дырками.

Ключевые слова: наногетеросистема, квазимолекула, сверхатомы, квантовые точки, энергия связи.

Коды OCIS: 160.2540, 160.4236, 250.5230.

Поступила в редакцию 12.02.2016.

Введение

Для развития оптики и спектроскопии наногетероструктур плодотворной оказалась идея сверхатома (или “искусственного атома”) [1–3].

Сверхатом (квазиатомная наногетероструктура) состоит из ядра (квантовой точки (КТ) радиуса a , в объеме которого содержится полупроводниковый (или диэлектрический) материал. Ядро окружено диэлектрической (полупроводниковой) матрицей [3–8]. Электронам в сверхатоме соответствуют определенные орбитали, локализованные в окрестности ядра КТ. Термин “искусственный атом” является правомочным, если учесть дискретную (линейчатую) природу спектров электронных состояний сверхатомов и природных атомов [3–8], а также подобие их химической активности [2].

Исследованиям квазинульмерных наносистем, состоящих из нанокристаллов сферической формы – так называемых КТ с радиусами $a = 1–10$ нм, содержащих в своем объеме полупроводники (CdS, CdSe, GaAs, Ge, Si, ZnSe) и диэлектрики (Al₂O₃), выращенных в диэлектрических (полупроводниковых) матрицах, уделяется повышенное внимание в связи с их уникальными фотолюминесцентными свойствами,

способностью эффективно излучать свет в видимом или близком инфракрасном диапазонах при комнатной температуре [9–14]. Оптические и электрооптические свойства таких квазинульмерных наносистем (которые в ряде случаев обнаруживают свойства сверхатомов) в значительной мере определяются энергетическими спектрами пространственно-ограниченных квазичастиц (электронов, дырок, экситонов, биэкситонов и т.п.) [3–8].

Возникающие в гетерогенных структурах неоднородности (которые можно рассматривать как наночастицы и нанокластеры), обусловленные, в частности, флуктуациями концентрации легирующей примеси и химического состава, условиями синтеза в многокомпонентных системах, играет особую роль в процессах формирования сверхатомов [1–5]. Локализация электронов над поверхностями таких неоднородностей при определенных условиях приводит к образованию искусственных атомов [3–14]. Образование таких сверхатомов сопровождается возникновением в электронных спектрах наносистем акцепторных уровней, природа которых в большинстве случаев неизвестна [11–14].

При исследовании оптических свойств образцов стекол с КТ сульфида кадмия и селенида

цинка в экспериментальных работах [9, 10] обнаружено, что электрон может локализоваться над поверхностью КТ, а дырка при этом движется в объеме КТ. Таким образом, в работах [9, 10] экспериментально установлено возникновение искусственных атомов, в качестве ядер содержащих КТ CdS и ZnSe, помещенных в диэлектрические матрицы.

В работе [9] исследовались образцы боросиликатных стекол, содержащих КТ сульфида кадмия, с концентрациями КТ от $x = 0,003-1\%$. При концентрациях КТ, начиная с $x = 0,6\%$, необходимо учитывать взаимодействие носителей заряда, локализованных над поверхностями КТ.

В настоящем сообщении предложена модель квазимолекулы, представляющая собой две КТ сульфида кадмия, помещенных в матрице боросиликатного стекла, с локализованными над поверхностями КТ электронами. Электроны взаимодействуют с дырками, которые движутся в КТ. Вариационным методом получены зависимости полной энергии, а также энергии связи основного синглетного состояния такой квазимолекулы как функции расстояния D между поверхностями КТ, а также радиуса a КТ. Установлено, что возникновение квазимолекулы носит пороговый характер, и возможно в наностеме, в которой расстояние D между поверхностями КТ определяется условием $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$ (где $D_c^{(1)}$ и $D_c^{(2)}$ – некоторые критические расстояния). Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы (больше чем на порядок) по сравнению с энергией связи биэкситона в монокристалле сульфида кадмия.

Квазимолекула в наногетеросистемах

В работах [3–8] предложена новая модель сверхатома, представляющая собой квазинульмерную наногетеросистему, состоящую из сферической КТ (ядро сверхатома) радиуса a , которая содержит в своем объеме полупроводник (диэлектрик) с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , окруженную диэлектрической матрицей с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 (при относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon = (\epsilon_2/\epsilon_1) \gg 1$).

В объеме КТ движется дырка h с эффективной массой m_h , а электрон e с эффективной массой $m_e^{(1)}$ находится в диэлектрической матрице. В такой наносистеме нижайший электронный

уровень расположен в матрице, а нижайший дырочный уровень находится в объеме КТ. Существенный сдвиг валентной зоны (порядка 700 мэВ) вызывает локализацию дырок в объеме КТ. Значительный сдвиг зоны проводимости (порядка 400 мэВ) является потенциальным барьером для электронов (электроны движутся в матрице и не проникают в объем КТ). Энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой, а также энергия поляризационного взаимодействия электрона с поверхностью раздела (КТ–матрица) (поскольку $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$) вызывают локализацию электрона в потенциальной яме над поверхностью КТ [3–8].

Энергетический спектр сверхатома, начиная со значения критического радиуса КТ $a \geq a_c^{(1)}$ (порядка 4 нм), будет полностью состоять с квантооразмерных дискретных уровней. Такой сверхатом назовем водородоподобным. Локализованный над поверхностью КТ электрон является аналогом валентного. Квантоворазмерные дискретные уровни энергий сверхатома расположены в запрещенных зонах матриц (диэлектрических или полупроводниковых) [3–8].

При сближении двух сверхатомов, представляющих собой КТ с локализованными над поверхностями КТ валентными электронами, атомные орбитали двух валентных электронов перекрываются, начиная с некоторого критического расстояния D_c между поверхностями ядер КТ. При этом значения интеграла перекрытия электронных волновых функций принимает существенное значение. Такое сближение двух сверхатомов приводит к возникновению обменных взаимодействий и, следовательно, более сильного типа связи [3, 7, 15]. В результате могут создаваться условия для возникновения из искусственных атомов новых квантовых наносистем – квазимолекул (искусственных молекул) [3, 7, 15].

Полная энергии $E_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы в наносистеме принимает вид [7, 15]

$$E_0(\tilde{D}, \tilde{a}) = 2E_{ex}(\tilde{a}) + E_B(\tilde{D}, \tilde{a}), \quad (1)$$

где $E_B(\tilde{D}, \tilde{a})$ – энергия связи основного синглетного состояния квазимолекулы, а энергия связи $E_{ex}(\tilde{a})$ основного состояния сверхатома (из пространственно разделенных электрона и дырки) найдена в [4, 5]. В формуле (1) D – расстояние между поверхностями КТ, параметры $D = (D/a_{ex}^0)$ и $a = (a/a_{ex}^0)$, a_{ex}^0 – боровский радиус экситона в полупроводнике с диэлек-

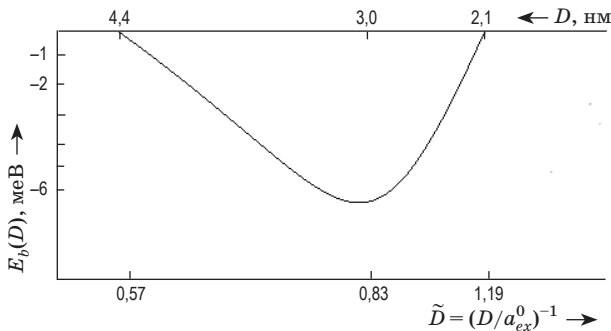
трической проницаемостью ε_2 . В формуле (1) используются единицы энергии

$$E_{in}^0 = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2} \left(\frac{\mu_0}{m_0} \right) R y_0, \quad (2)$$

где $\mu_0 = m_e^{(1)} m_h / (m_e^{(1)} + m_h)$ – приведенная масса экситона из пространственно разделенных электрона и дырки (m_0 – масса свободного электрона), $R y_0 = 13,606$ эВ – постоянная Ридберга. В выражении (1), которое описывает полную энергию $E_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы, учтены взаимодействия между электронами и дырками, локализованными над поверхностями КТ.

Результаты вариационного расчета энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы в наносистеме, содержащей КТ сульфида кадмия, со средними радиусами $\bar{a}_1 = 3,25$ нм, помещенные в матрице боросиликатного стекла, которая исследовалась в экспериментальной работе [9], показаны на рисунке. При этом наносистема описывалась следующими параметрами: КТ сульфида кадмия – диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2 = 9,3$ и эффективной массой дырки (m_h/m_0) = 5; матрица боросиликатного стекла – диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 2$ и эффективной массой электрона ($m_e^{(1)}/m_0$) = 0,537, которая была вычислена в [16].

В работе [9] исследовались образцы боросиликатных стекол, содержащих КТ CdS с концентрациями от $x = 0,003$ –1%. При концентрациях КТ, начиная с ($x = 0,6\%$), необходимо



Зависимость энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы $E_B(D)$ (из пространственно разделенных электронов и дырок) в наносистеме, состоящей из двух сферических квантовых точек сульфида кадмия со средними радиусами $\bar{a}_1 = 3,25$ нм, от расстояния D между поверхностями КТ. Здесь $a_{ex}^0 = 2,5$ нм – боровский радиус экситона в монокристалле сульфида кадмия.

учитывать взаимодействие носителей заряда, локализованных над поверхностями КТ [9].

Следует отметить, что здесь используется вариационный метод расчета энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы в наносистеме, ранее развитый нами в [7, 15], для получения энергии связи основного синглетного состояния биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок).

Использованный нами вариационный метод расчета энергии связи $E_B(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы в наносистеме будет справедливым, если энергия связи $E_B(\tilde{D}, \tilde{a})$ квазимолекулы мала по сравнению с энергией связи $E_{ex}(\tilde{a})$ основного состояния сверхатома, то есть должно выполняться неравенство

$$(E_e(\tilde{D}, \tilde{a}) / E_{ex}(\tilde{a})) \ll 1. \quad (3)$$

Энергия связи $E_B(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы в наносистеме, содержащей КТ сульфида кадмия со средними радиусами $\bar{a}_1 = 3,25$ нм имеет минимальное значение $E_B^{(1)}(D_1, \bar{a}) \approx 6,84$ мэВ (при расстоянии $D_1 \approx 3,0$ нм) (см. рис.). При этом энергия $E_B^{(1)}$ соответствует критической температуре $T \approx 79$ К. Из рисунка следует, что квазимолекула в наносистеме возникает, начиная с расстояния $D \geq D_c^{(1)} \approx 2,1$ нм между поверхностями КТ. Образование такой квазимолекулы носит пороговый характер и возможно лишь в наносистеме, содержащей КТ со средними радиусами \bar{a}_1 , в которой расстояние D между поверхностями КТ превышает значение некоторого критического расстояния $D_c^{(1)}$.

Значение энергии связи $E_{ex}(\tilde{a})$ сверхатома равняется $E_{ex}(\bar{a}_1) \approx -98$ мэВ [6, 7]. При этом энергия основного синглетного состояния квазимолекулы (1) принимает значение $E_0(\tilde{D}_1, \bar{a}_1) \approx -202,84$ мэВ. Следует подчеркнуть, что критерий (3) применимости, использованного нами вариационного расчета энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ квазимолекулы, выполняется (отношение $(E_B^{(1)}(D_1, \bar{a}) / E_{ex}(\bar{a}_1)) \approx 0,07$).

С увеличением расстояния D между поверхностями КТ, начиная со значения $D \geq D_c^{(2)} \approx 4,4$ нм, квазимолекула в наносистеме распадается на два сверхатома (см. рис.). Таким образом, квазимолекула в наносистеме может возникнуть при выполнении условия $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$. Кроме того, квазимолекула может существовать только при температурах, ниже некоторой критической температуры $T_c = 79$ К. Биэкситон (экситонная

молекула) возникал в монокристалле сульфида кадмия с энергией связи $E_b = 0,59$ мэВ (при температуре 6,84 К) [17]. Энергия связи $E_b^{(1)}$ квазимолекулы в наносистеме при этом превышает E_B больше, чем на порядок.

В энергию связи квазимолекулы, как следует из результатов вариационных расчетов, основной вклад вносит энергия обменного взаимодействия электронов с дырками, который существенно больше вклада энергии кулоновского взаимодействия электронов с дырками (т.е. их отношение – не более 0,11). Выполненные расчеты энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы являются вариационными, поэтому могут давать заниженные значения энергии связи $|E_B(\tilde{D}, \tilde{a})|$ и $|E_b^{(1)}|$.

Таким образом, обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы в наногетероструктуре (больше, чем на порядок) по сравнению с энергией связи биэкситона в монокристалле сульфида кадмия. Такой эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы обусловлен тем, что благодаря наличию в наногетероструктуре поверхности раздела КТ–матрица энергия обменного взаимодействия электронов с дырками в наноструктуре будет гораздо больше, чем энергия обменного взаимодействия электронов с дырками в монокристалле.

Энергия связи $E_B(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы в наносистеме (согласно (1) и (2)) пропорциональна значению приведенной массы μ_0 экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки). В наносистеме, состоящей из КТ сульфида кадмия [9], $\mu_0 = 0,49$, что значительно больше (в 1,64 раз) соответствующего значения μ_0 в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка [10]. Поэтому в наносистеме, состоящей из КТ сульфида кадмия [9], энергия связи $E_B(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного синглетного состояния квазимолекулы имеет максимальное значение $|E_b^{(1)}| \approx 6,84$ мэВ, которое существенно больше аналогичного значения $|E_b^{(1)}| \approx 4,2$ мэВ [15] в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка [10]. Это обстоятельство приводит к тому, что квазимолекула в наносистеме, состоящей из КТ сульфида кадмия [9], может существовать при значительно больших температурах $T \leq T_c = 80$ К (практически азотных) в отличие от квазимолекулы в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка [10], которая существует при температурах $T \leq 49$ К [15].

Заключение

Комплекс уникальных свойств наногетероструктур позволил заявить о наличии особого наноразмерного состояния вещества [1–3]. Базовым понятием в наногетероструктурах является представление о КТ как о квазиульмерной наногетероструктуре, простая трансляция которой позволяет получить квазимолекулы и квазикристаллы (квазиодномерные и квазидвумерные) [3–8]. КТ характеризуются максимально развитыми межфазными поверхностями и обладают избыточной по сравнению с однородными материалами энергией, вследствие чего их часто называют энергонасыщенными наногетероструктурами. Специфические свойства таких наносистем дают основание называть их состояние пятым агрегатным состоянием вещества [1, 2].

В настоящем сообщении рассмотрен эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы (из пространственно разделенных электронов и дырок) в наногетероструктуре (больше чем на порядок) по сравнению с энергией связи биэкситона в монокристалле сульфида кадмия. Такой эффект существенного увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы обусловлен тем, что благодаря наличию в наноструктуре поверхности раздела (КТ–матрица) энергия обменного взаимодействия электронов с дырками в наногетероструктуре будет гораздо больше, чем энергия обменного взаимодействия электронов с дырками в монокристалле. Установлено, что возникновение квазимолекулы в наносистеме, состоящей из КТ сульфида кадмия со средними радиусами \tilde{a}_1 , носит пороговый характер, и возможно в наносистеме, в которой расстояние D между поверхностями КТ определяется условием $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$. Показано, что квазимолекула в наногетеросистеме может существовать только при температурах ниже некоторой критической температуры.

Указанный тип связи в квазимолекуле является новым. Несмотря на обменный характер он может реализоваться на длинах, гораздо больших характерных длин для известных природных молекул. Действительно, значение интеграла перекрытия волновых функций валентных электронов в квазимолекуле принимает существенное значение на расстояниях, на порядок и более превосходящих характер-

ные длины для известных природных молекул [2, 3].

Можно предположить также, что указанные выше условия образования искусственных молекул могут быть обеспечены воздействием и других факторов, например, внешних физических полей. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты экспериментальной работы [2], в которой наблюдалось возникновение эффективного взаимодействия между двумя искусственными атомами на значительных

расстояниях в условиях воздействия электромагнитного поля.

Исследования, направленные на поиск наногетероструктур, в которых может наблюдаться существенное увеличение энергий связи квази-молекул, являются актуальными. Такие наногетероструктуры, содержащие квазимолекулы, представляют физический интерес, а также могут иметь актуальное прикладное значение (в качестве новых наноматериалов для нанооптоэлектроники).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрюшин Е.А., Быков А.А. Сверхатомы в полупроводниковых структурах // Успехи физ. наук. 1998. Т. 154. № 1. С. 123–131.
2. Malyukin Y.V. Activation nanocrystals dielectric // Radiation Measur. 2010. V. 4. № 3. P. 589–594.
3. Покутний С.И., Горбик П.П. Электронные свойства наноразмерных квазиатомных структур // Успехи физ. мет. 2013. Т. 14. № 4. С. 144–168.
4. Покутний С.И. Экситон из пространственно разделенных электрона и дырки в полупроводниковых квазиульмерных наносистемах // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 6. С. 780–787.
5. Покутний С.И. Энергия связи экситона из пространственно разделенных электрона и дырки в полупроводниковых квазиульмерных наносистемах // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 11–16.
6. Pokutnyi S.I. Exciton states spectroscopy in quasi-zero-dimensional nanostructures: Theory // Optics. Special Issue: Optics and spectroscopy of the charge carriers and exciton states in quasi-zero-dimensional nanostructures. 2014. V. 3. № 1. P. 2–9.
7. Pokutnyi S.I. Theory of excitons and excitonic quasimolecules formed from spatially separated electrons and holes in quasi-zero-dimensional nanosystems // Optics. Special Issue: Optics and spectroscopy of the charge carriers and exciton states in quasi-zero-dimensional nanostructures. 2014. V. 3. № 1. P. 10–21.
8. Покутний С.И. Спектроскопия квазиатомных наноструктур // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 5. С. 8–16.
9. Грабовский В.Я., Дзенис Я.Я., Екимов А.И. Фотоионизация полупроводниковых микрокристаллов в стекле // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 1. С. 272–275.
10. Bondar N.V., Brodyn M.S. Optical properties of semiconductor nanostructures // Physics E. 2010. V. 4. № 10. P. 1549–1555.
11. Дзюба В.П., Краснок А.Е., Кульчин Ю.Н. Нелинейность показателя преломления диэлектрических наноконструктов в слабых оптических полях // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 21. С. 1–9.
12. Kulchin J.N., Dzyuba V.P. Nanoptical properties of the dielectric nanoparticles inserted into a dielectric matrix // Pacific Science Rev. 2010. V. 12. № 1. P. 102–105.
13. Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. Особенности переноса заряда при взаимодействии молекул сенсализаторов с нанокристаллами // Ж. приклад. спектроскопии. 2011. Т. 78. № 3. С. 481–484.
14. Суворова Т.И., Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. Усиление люминесценции молекул красителей в присутствии серебряных наночастиц // Оптический журнал. 2012. Т. 79. № 1. С. 79–82.
15. Покутний С.И. Биэкситон из пространственно разделенных электронов и дырок в полупроводниковых квазиульмерных наносистемах // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 12. С. 1653–1661.
16. Pokutnyi S.I. Exciton in quasi-zero-dimensional nanostructures // Physics Letters A. 1995. V. 203. № 5, 6. P. 388–394.
17. Москаленко С.А., Хаджи П.И., Бобрышева А.И. Биэкситоны в полупроводниковых кристаллах // ФТТ. 1963. Т. 5. Вып. 5. С. 824–829.