

ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ Si/SiO₂

Калина ИСАКОВА, Денис НИКА, Евгений ПОКАТИЛОВ

Лаборатория физики многослойных структур и молекулярного магнетизма

În lucrare este dezvoltată teoria stărilor electronice, de gol și excitonice pentru punctul cuantic din Si, plasat în mediul dielectric. A fost cercetată dependența pătrunderii în mediul dielectric de înălțimea barierei potențiale și a fost demonstrat că nanostructurile de acest tip pot fi utilizate cu succes în optoelectronică și biomedicină. De asemenea, a fost studiată dependența energiei de legătură a excitonului de înălțimea barierei potențiale.

In this paper we report on the development of the theory of electron, hole and exciton states in silicon quantum dots imbedded into the dielectric medium. The dependence of the charge carrier penetration into the external dielectric media on the height of the potential barrier has been investigated and it has been demonstrated the high potential of such nanostructures for their applicability in optoelectronics and biomedicine. The dependence of the exciton binding energy on the barrier height has been also investigated.

1. Введение

Характерной чертой низкоразмерных структур является конфинмент, обуславливающий квантование энергетического спектра носителей заряда и фононов [1-4]. Влияние конфинмента увеличивается с уменьшением размеров наноструктуры [1-4]. С целью изучения новых физических явлений были исследованы, как теоретически, так и экспериментально, оптические и кинетические свойства наноразмерных гетероструктур [1-6]. Кремний является одним из основных материалов, используемых в современной микро- и нанoeлектронике. Показано, что кремниевые нанокристаллы (квантовые точки) обладают большим потенциалом для их использования в оптоэлектронных и фотонных устройствах, а также в качестве источников энергии. Недавно экспериментально была установлена высокая эффективность силиконовых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов синглетного кислорода [9-10]. Этот тип молекулы кислорода проявляет высокую химическую активность [11], что позволяет применять его в биологии, экологии и медицине, в частности – для фотодинамической терапии рака. Эффект фотосенсибилизации зависит от эффективности нерадикационного переноса энергии от экситона в Si квантовой точке к акцепторам энергии, локализованным вблизи квантовой точки [9-10,12].

В данной работе представлено развитие теории электронных, дырочных и экситонных состояний в Si квантовых точках различной формы, находящихся в диэлектрической среде. Исследованы зависимости энергетических спектров электронов и дырок от высоты барьера между квантовой точкой и диэлектрической средой, а также от геометрических параметров (формы и размеров) точки. Численные расчеты выполнены в рамках приближения эффективной массы, с учетом конечности высоты потенциального барьера и различных эффективных масс в квантовой точке и диэлектрической матрице. Исследован эффект проникновения волновых функций носителей заряда в диэлектрическую среду для различных состояний электрона и дырки.

2. Теоретическая модель

Электронные и дырочные спектры и волновые функции находили из уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{m_x(x,y,z)} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{m_y(x,y,z)} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_z(x,y,z)} \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi_n(x,y,z) = E_n \Psi_n(x,y,z), \quad (1)$$

где $\Psi_n(x,y,z)$ и E_n – волновая функция и энергия n-ного состояния электрона (дырки) соответственно; $m_i(i=x,y,z)$ – эффективная масса электрона (дырки), \hbar – постоянная Планка. Уравнение (1) было решено численно, при помощи метода конечных разностей. В рамках этого метода уравнение (1) может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[M_x \frac{\Psi_{i+1} - 2\Psi + \Psi_{i-1}}{\Delta x^2} + \frac{M_x}{\Delta x} \frac{\Psi_{i+1} - \Psi_{i-1}}{2\Delta x} + M_y \frac{\Psi_{j+1} - 2\Psi + \Psi_{j-1}}{\Delta y^2} + \frac{M_y}{\Delta y} \frac{\Psi_{j+1} - \Psi_{j-1}}{2\Delta y} + M_z \frac{\Psi_{k+1} - 2\Psi + \Psi_{k-1}}{\Delta z^2} + \frac{M_z}{\Delta z} \frac{\Psi_{k+1} - \Psi_{k-1}}{2\Delta z} \right] = E\Psi_n, \quad (2)$$

где $M_x = \frac{1}{m_x}$, $M_y = \frac{1}{m_y}$, $M_z = \frac{1}{m_z}$, $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ – шаги дискретизации вдоль координатных осей X, Y и Z . Символ Ψ обозначает $\Psi_n(i, j, k)$, а Ψ_{i+1} обозначает $\Psi_n(i+1, j, k)$. Остальные обозначения в уравнении (2) аналогичны.

В расчетах использованы следующие параметры: для диэлектрической среды $m_l=m_t=m_0$ и $m_{hh}=m_{lh}=m_0$ (где m_0 – масса свободного электрона), а в Si квантовой точке $m_l=0,98m_0$, $m_t=0,19m_0$, $m_{hh}=0,49m_0$ и $m_{lh}=0,16m_0$ [12].

Проникновение волновых функций в диэлектрическую среду (делокализационная функция) описывается следующей формулой:

$$g_n^{e,h} = 1 - \int_{\substack{QD \\ Volume}} |\Psi_n^{e,h}(x, y, z)| dV. \quad (3)$$

В уравнении (3) интеграл берётся по объему квантовой точки.

Энергия n -того экситона уровня представляет собой сумму энергии m -того электронного состояния, l -того состояния дырки, энергии связи (кулоновская энергия электронно-дырочного взаимодействия) и энергии запрещенной зоны:

$$E_{exc}^n = E_h^m + E_{el}^l + E_{bind}^{ml} + E_{gap}. \quad (3)$$

Когда эффективные размеры квантовой точки меньше Боровского радиуса в объемном кристалле, энергия экситонного спектра в первую очередь определена конфайнментом, и кулоновское взаимодействие играет второстепенную роль. В этом случае энергия связи экситона может быть подсчитана в первом порядке теории возмущений:

$$E_{bind}^{ml} = \iiint_V \iiint_V \Psi_{el}^m \Psi_{el}^{m*} \Psi_h^l \Psi_h^{l*} E_{coul}(x_{el}, y_{el}, z_{el}, x_h, y_h, z_h) dx_{el} dy_{el} dz_{el} dx_h dy_h dz_h, \quad (4)$$

где E_{bind}^{ml} – энергия связи экситона в кремниевой квантовой точке, E_{coul} – электростатическая кулоновская энергия взаимодействия, $x_{el}, y_{el}, z_{el}, x_h, y_h, z_h$ – координаты электрона и дырки, соответственно. Интегрирование в (4) проводилось по всей расчетной области.

3. Результаты и обсуждения

На рисунке 1 представлено проникновение волновой функции электрона и дырки во внешнюю среду, в зависимости от высоты потенциального барьера, для различных квантованных уровней энергии носителей заряда. Расчеты были проведены для квантовой точки из Si с размерами 3 нм x 3 нм x 3 нм, находящейся в модельном барьерном веществе. Высота потенциального барьера V_b варьировалась от 400 мэВ до 4000 мэВ. Как видно из графиков, максимальное значение проникновения для электронных волновых функция составляет 27%, а для тяжелой дырки – 18%. При низких значениях V_b энергии возбужденных состояний электрона и дырки становятся больше, чем V_b , поэтому соответствующие кривые на графиках прерываются. Для электрона имеет место вырождение 4 и 5 энергетических состояний. В случае тяжелой дырки имеет место 3-кратное вырождение энергетических уровней с 1-го возбужденного по 9-й возбужденный.

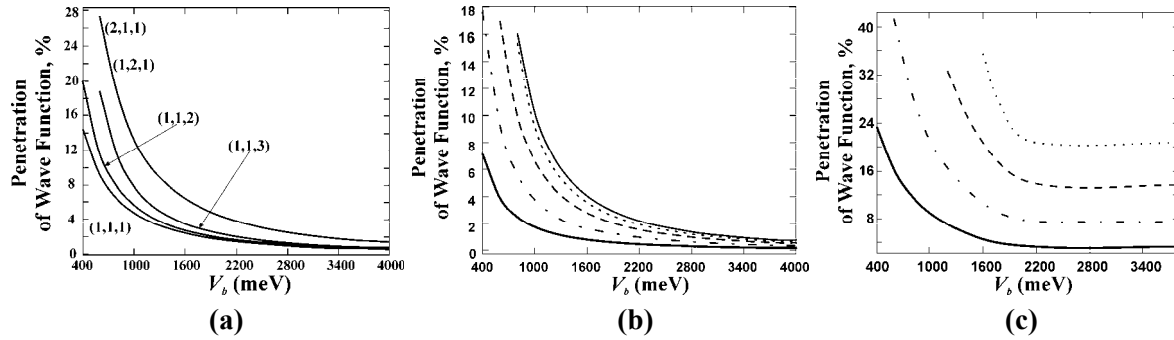


Рис.1. Проникновение волновой функции в диэлектрическую среду;
(а) – электрон, (б) – тяжелая дырка, (с) – легкая дырка.

На рисунке 2 представлены основные состояния электрона и различных типов дырок для квантовых точек прямоугольной, пирамидальной и конической формы. Расчеты проводились для следующих геометрий: высота сохранялась одинаковой для всех форм, $L_z = 4$ нм, а площадь основания изменялась таким образом, чтобы объем квантовых точек различных форм оставался одинаковым (для прямоугольных квантовых точек $L_x = L_y$). Объем квантовых точек менялся от 4 нм^3 до 36 нм^3 .

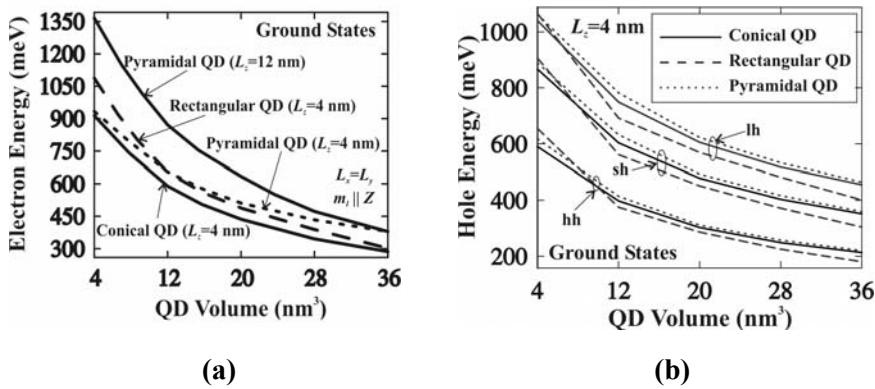


Рис.2. Энергетические уровни электрона (а) и дырок (б) для квантовых точек различной формы в зависимости от их объема.

Как видно из графиков на рисунке 2, большие энергии основного состояния, как для электрона, так и для дырок, в случае малых объемов получаются для квантовых точек прямоугольной формы, а в случае больших объемов – для квантовых точек пирамидальной формы.

На рисунке 3 представлены зависимости проникновения волновой функции носителей заряда в диэлектрическую среду от объема квантовой точки для квантовых точек различной формы. Наибольшее проникновение достигается при малых объемах для квантовых точек прямоугольной формы, а при больших объемах – для точек пирамидальной формы. Это объясняется формой волновой функции (см. рис.4): как видно, волновая функция в пирамидальной и конической точках концентрируется в области их основания, в то время как в прямоугольной точке она равномерно распределена; т.о. в конической и пирамидальной точках проникновение волновой функции в барьер происходит, в основном, через их основание, площадь которого растет быстрее, чем площадь основания прямоугольного параллелепипеда.

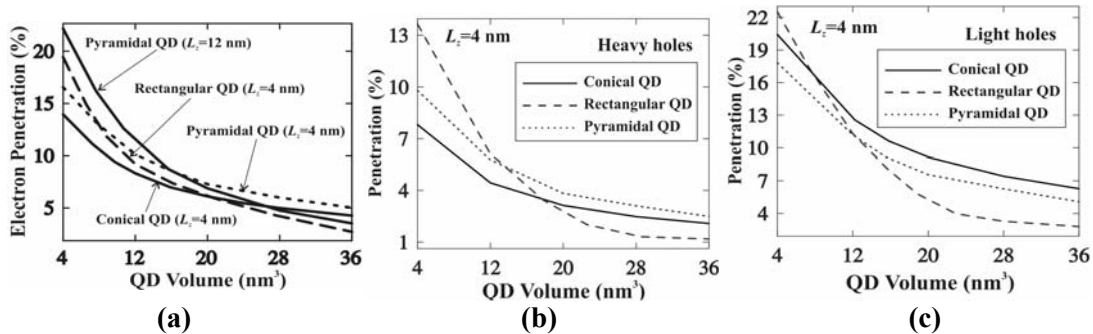


Рис.3. Проникновение волновых функций носителей заряда в диэлектрическую среду
(электрона – (а), тяжелой дырки – (б), легкой дырки – (с)).

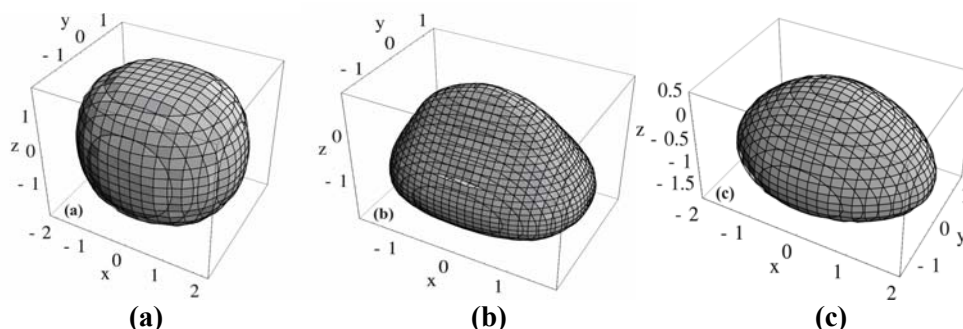


Рис.4. Поверхность постоянной величины $|\Psi_e(x, y, z)|^2 = const$, содержащая 70% электронной волновой функции в квантовой точке прямоугольной (a), пирамидальной (b) и конической (c) формы.

На рисунке 5(a) представлена энергия связи экситона как функция высоты потенциального барьера. Второе возбужденное состояние как тяжелого, так и легкого экситона является трижды вырожденным благодаря вырождению возбужденных состояний дырок в кубической квантовой точке. Рост высоты потенциального барьера усиливает локализацию электрона и дырки. Поэтому энергия связи экситона увеличивается (по абсолютному значению) с ростом потенциального барьера (см. рисунок. 5(a)).

На рисунке 5(b) показана зависимость полной энергии экситона от высоты потенциального барьера. Эффект роста энергии электрона и дырки с ростом потенциального барьера оказывается сильнее роста энергии связи экситона по абсолютному значению. Таким образом, полная энергия экситона растет с увеличением V_b .

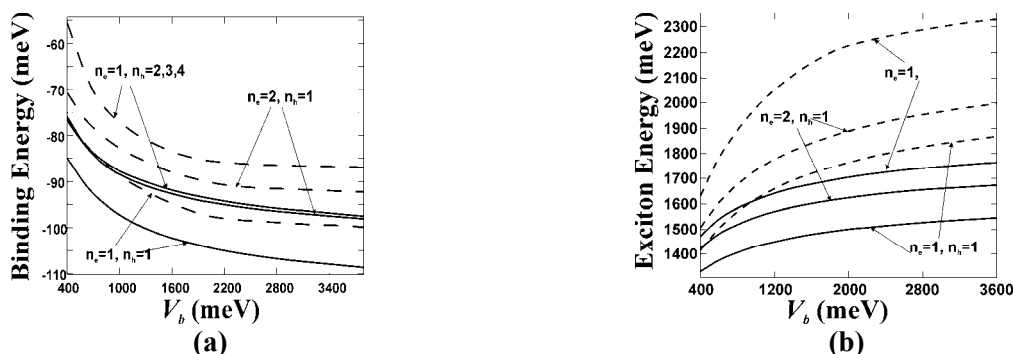


Рис.5. Энергия связи (a) и полная энергия (b) тяжелого (сплошные линии) и легкого (штриховые линии) экситона для кубической квантовой точки в зависимости от высоты потенциального барьера на границе между квантовой точкой и диэлектрической средой.

На рисунке 6 изображены графики зависимости энергии связи и полной энергии экситона основного состояния от объема квантовой точки для пирамидальных, конических и прямоугольных квантовых точек. Как видно из рисунка 6, форма квантовой точки влияет на основное состояние экситона: при малых объемах квантовых точек $E_{exc}(\text{пря́м. точка}) > E_{exc}(\text{пирамид. точка}) > E_{exc}(\text{коничес. точка})$, в то время как при больших объемах это неравенство меняется и $E_{exc}(\text{пря́м. точка}) \approx E_{exc}(\text{коничес. точка}) < E_{exc}(\text{пирамид. точка})$.

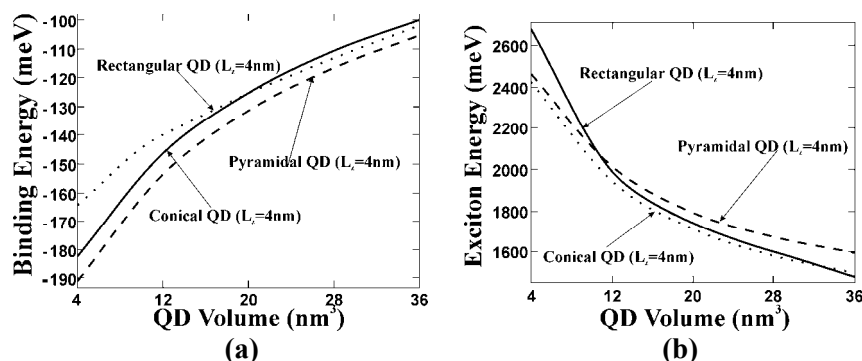


Рис.6. Энергия связи (a) и полная энергия (b) тяжелого и легкого экситона для квантовых точек различной формы в зависимости от объема квантовой точки.

4. Выводы

Изучено влияние потенциального барьера, размера и формы кремниевых квантовых точек на электронные и дырочные состояния, а также на проникновение носителей заряда в барьерную среду, с учетом пространственной анизотропии эффективной электронной массы в Si. Показано, что проникновение электронной и дырочной волновой функции значительно (до 30 %) при небольших потенциальных барьерах; носители заряда сильнее проникают в диэлектрическую среду в прямоугольных квантовых точках при малых объемах и в пирамидальных квантовых точках при больших объемах. Полученные результаты позволяют предположить, что наиболее эффективным будем безызлучательный переход для квантовых точек размером 2-4 нм (что подтверждено экспериментально [13]). Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процесса нерадиационного переноса энергии в наноразмерных устройствах, важного в биомедицине и оптоэлектронике.

Литература:

1. P. Alivisatos. J. Phys. Chem., Vol. 100, p.13226 (1996).
2. Ch. P Poole, Ch. P. Owens. Introduction to Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc, Publ., 2003.
3. A.A. Balandin, E.P. Pokatilov and D.L. Nika. J. Nanoelectron. Optoelectron. Vol. 2, p.1 (2007).
4. A.A. Balandin and K.L. Wang. Phys. Rev. B. Vol. 58, p.1544 (1998).
5. D.L. Nika, E.P. Pokatilov, Q. Shao and A.A. Balandin. Phys. Rev. B. Vol. 76, p.1 (2007).
6. V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov, V.M. Fomin and J.T. Devreese. Phys. Rev. Lett. Vol. 92, p.127402 (2004).
7. P.K. Kashkarov, L.A. Golovan, A.B. Fedotov et. al. J. Opt. Soc. Am. B. Vol. 19, p.2273 (2002).
8. D. Kovalev, V.Yu. Timoshenko, E. Gross et. al. Phys. Rev. Lett. Vol. 87, p.068301 (2001).
9. V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M. G. Lisachenko, F. Koch. Phys. Rev. B. Vol. 64, p.085314 (2001).
10. V. Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko, B. V. Kamenev, O. A. Shalygina, P. K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett. Vol. 84, p.2512 (2004).
11. N.J. Turro. Modern Molecular Photochemistry. - Univ. Sci., Sausalito, CA (1991).
12. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/>.
13. V. Yu. Timoshenko, A.A. Kudreavtsev, L.A. Osmikina, A.S. Vorontsov, Yu. V. Ryabchikov, D. Kovalev, P.K. Kashkarov. JETP Letters. Vol. 83, No. 9, pp.423-426.

The work was supported in part by Intas Award no. 05-104-7656 and the State Projects of Republic of Moldova no.08.819.05.05F and no.08.819.05.08F.

Prezentat la 15.02.2008