

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ К.Д. УШИНСЬКОГО

КАРПІН ДМИТРО СТЕПАНОВИЧ

УДК 538.9

**Вплив гетеромежі та домішок на стани та оптичний спектр
поглинання квантових точок**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Одеса – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка

Науковий керівник: **Пелещак Роман Михайлович,**
доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри фізики
Дрогобицького державного педагогічного
університету імені Івана Франка,

Офіційні опоненти: **Гохман Олександр Рафаїлович,**
доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри фізики
Південноукраїнського національного педагогічного
університету імені К. Д. Ушинського

Глушко Євген Якович,
доктор фізико-математичних наук, професор,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова

Захист відбудеться 16 вересня 2020 року о ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського за адресою 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці . Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського за адресою 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36

Автореферат розісланий _____ 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради К 41.053.07
кандидат фізико-математичних наук,
доцент

О.Х. Тадеуш

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасний розвиток нанотехнологій і фізики квантових наносистем ставить питання про вплив якості гетеромеж, розмірів квантових точок (КТ), наявності домішок у них на одночастинкові стани вільних і зв'язаних носіїв заряду [1-3], на електрон-діркові стани та оптичний спектр КТ.

Відомо, що електронні характеристики напівпровідникових приладів вагомо залежать від властивостей меж поділу між різними середовищами в гетероструктурах. У гетероструктурах з КТ, якість та форма гетеромежі (КТ – матриця) визначає транспортні (рухливість, час життя нерівноважних носіїв заряду) характеристики носіїв заряду, оскільки наявність гетеромежі приводить до появи додаткового механізму розсіювання носіїв заряду на нерівностях поверхні [4]. Тому результати теоретичних досліджень впливу якості та геометрії гетеромежі на одночастинкові стани носіїв струму можуть бути використані для розроблення нового класу високошвидкісних оптичних перемикачів, надшвидкодіючих нанотранзисторів, оптично-реєструючих систем запису інформації та приладів високочастотної нанoeлектроніки. Знаючи закономірності зміни квантових станів електронів внаслідок впливу гетеромежі у наносистемах від їх розмірів, можна прогнозовано керувати параметрами приладів на основі КТ.

Збільшення відношення кількості поверхневих атомів до кількості атомів в об'ємі при зменшенні розмірів КТ супроводжується зростанням ролі поверхневих станів в спектрах поглинання і люмінесценції. Як показують експериментальні роботи з фотолюмінесценції, окрім головних різких піків спостерігається довгохвильовий широкий пік, який пов'язують з домішковими та поверхневими станами. Це стосується гетеросистем CdS/SiO_2 , $CdSe/SiO_2$, $CdTe/SiO_2$, $InAs/GaAs$ з КТ (CdS , $CdSe$, $CdTe$, $InAs$). Незважаючи на те, що у КТ часто важко встановити природу поверхневих станів, в більшості випадків червоний спектр випромінювання зумовлений не міжзонними переходами, а електронними переходами з участю поверхневих станів.

Однією з причин виникнення таких станів є наявність поляризаційних зарядів на гетеромежах. Їх величина і потенціальна енергія взаємодії частинки з ними визначаються різницею діелектричних проникностей гетеросистеми та розмірами нанокристалу. Більша різниця діелектричних проникностей та менші розміри КТ посилюють роль поверхневої поляризаційної пастки. Іншою причиною є наявність домішок та деформаційних ефектів у КТ, які можуть кулонівським та електрон-деформаційним полями утримувати заряджену частинку у приповерхневій області.

Тому дослідження впливу домішок, гетеромежі (КТ-матриця) з урахуванням електрон-деформаційної взаємодії на електрон-діркові стани у КТ та оптичний спектр поглинання є **актуальними** з наукової і практичної сторін в плані створення високопродуктивних діодів Шотткі та конструювання джерел випромінювання з високим коефіцієнтом корисної дії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності кафедри фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка. Основні результати отримані в рамках виконання наступних тем:

1. Кафедральна тема “Вирощування та дослідження електричних і оптичних властивостей монокристалів A_2B_6 , A_3B_5 , керамічних матеріалів та наногетероструктур на їх основі” (2016 – 2020 pp);

2. “Формування надгратки адсорбованих атомів у напівпровідниках із структурою цинкової обманки в електричному та механічному полях” (2019–2021рр., № ДР: 0119U100667)

Дисертантом проведено теоретичні дослідження електрон-діркових станів та оптичного спектру поглинання КТ з урахуванням домішок та гетеромеж.

Мета роботи – дослідження впливу гетеромежі КТ-матриця та домішок на оптичний спектр поглинання квантових точок.

Завдання, які виконувалися згідно з поставленою метою:

1. Дослідження впливу акцепторних домішок на міжрівневе поглинання електромагнітних хвиль.
2. Розвиток теорії впливу поверхневої поляризаційної пастки та донорної домішки (разом і окремо) на електронні стани та оптичні властивості КТ.
3. Розрахунок міжзонного поглинання електромагнітних хвиль видимого діапазону для системи КТ з мілкими домішками та екситон-домішковими комплексами.
4. Дослідження впливу електрон-деформаційної взаємодії на поверхневі стани Тамма квантової точки в наногетеросистемі InAs/GaAs .

Об’єкт дослідження – сферичні наногетеросистеми з КТ CdS/SiO_2 , CdSe/SiO_2 , CdTe/SiO_2 , InAs/GaAs .

Предмет дослідження – електронні та діркові стани на поверхні КТ і оптичні спектри поглинання КТ.

Методи досліджень. Енергетичні спектри електронів та дірок розраховувалися аналітичними і чисельними методами розв’язуванням стаціонарного рівняння Шредінгера в наближенні однозонної та чотиризонної моделі ефективної маси. Розрахунок поверхневих станів у наногетеросистемах виконувався методами Рітца, стрільби, фазовим, методом самоузгодженого електрон-деформаційного потенціалу та поляризаційного потенціалу. Коефіцієнт поглинання електромагнітних хвиль КТ з домішками і поляризаційною пасткою розраховувався у дипольному наближенні.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

- розвинуто метод розрахунку коефіцієнта оптичного поглинання наногетеросистемою CdSe/SiO_2 з КТ з двома акцепторними домішками;
- досліджено роль донорної домішки та поверхневої поляризаційної пастки на гетеромежі КТ-матриця у формуванні поверхневих станів КТ. Встановлено, що донорна домішка та поверхнева поляризаційна пастка індукують виникнення поверхневих станів квантової точки у наногетеросистемі;
- показано, що спектральний коефіцієнт поглинання світла наногетеросистемою CdS/SiO_2 з квантовими точками CdS розмірами $17 \text{ \AA}$ та $21,5 \text{ \AA}$ характеризується двома максимумами, який зумовлений квантовими переходами електрона з утворенням екситон-домішкових комплексів (X , D^+-X , D^0-X , A^--X , A^0-X). Теоретичне значення спектрального коефіцієнту поглинання добре узгоджується з експериментальними даними;
- встановлено, що енергія поверхневого рівня Тамма у КТ InAs у наногетеросистемі InAs/GaAs з урахуванням електрон-деформаційної взаємодії є більшою від відповідної енергії без її врахування. Це зумовлено стиском матеріалу КТ, що приводить до збільшення ступеня перекриття електронних хвильових функцій окремих атомів на поверхні КТ.

Практичне значення одержаних результатів. Результати теоретичних досліджень умов виникнення поверхневих поляризаційних пасток та локальних деформаційних потенціальних ям на межі КТ-матриця можуть бути використані для побудови нових приладів запису оптичної інформації з розширеним спектральним діапазоном у інфрачервону область, а також для створення ефективних детекторів мікрохвильового випромінювання та для методу електронної спектроскопії енергетичних рівнів у системах низької розмірності.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом обчислено енергетичний спектр акцепторних домішок у сферичній КТ. Досліджено вплив акцепторних домішок на спектри поглинання КТ *CdSe* наногетеросистеми *CdSe/SiO₂* [1*-3*, 8*-9*]. Встановлено, що внесок донорної домішки та поверхневої поляризаційної пастки в енергію поверхневих станів [2*] збільшується при зменшенні розмірів КТ. У роботах [1*, 10*] проведено числові розрахунки енергетичного спектру екситон-домішкових комплексів і їх внесок у оптичний спектральний коефіцієнт поглинання. У роботах [4*-6*] варіаційним і чисельним методами досліджено умови виникнення поверхневих станів, зумовлених поляризаційною пасткою. Зміну поверхневих станів Тамма у КТ *InAs* наногетеросистеми *InAs/GaAs* під дією електрон-деформаційної взаємодії досліджено у роботі [7*]. Дисертант брав активну участь у постановці задач, аналізі отриманих результатів і проводив усі обчислення у системах комп'ютерної математики.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи були представлені на міжнародних наукових конференціях “Laser technologies. Lasers and their application” (Truskavets, Ukraine, 07.06.17 — 09.06.17); X International conference on topical problems of semiconductor physics (Truskavets, Ukraine, June 26 – 29, 2018); 8-й Міжнародної науково-технічної конференції (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.).

Публікації. Результати дисертації опубліковані в 10 роботах, з них: 7 статей (7 з яких видані у фахових фізичних журналах, 4 із них індексуються у базі Scopus і одна з них – у журналі з Impact Factor) та 3 роботи, що є матеріалами міжнародних конференцій

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку із 81 джерел використаної літератури, одного додатку. Повний обсяг роботи становить 112 сторінок, у тому числі 23 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про апробацію роботи.

У першому розділі приведено сучасний стан досліджень впливу гетеромеж КТ-матриця і домішок на електронні та оптичні властивості КТ, описано методики, що застосовуються при дослідженні поверхневих станів, зумовлених домішками гетеромежею квантова точка-матриця. Проаналізовано теоретичні та експериментальні роботи, які стосуються електрон-діркових станів у гетероструктурах з КТ. Проаналізовано експериментальні роботи, що пов'язані з оптичними та фотолюмінесцентними властивостями наногетероструктур.

Другий розділ присвячений дослідженню енергетичних спектрів дірки у сферичній КТ за наявності йонів акцепторних домішок в межах чотиризонної моделі

Латтінджера у наближенні Балдареші-Ліпарі [5]. Розглянуто сферичну КТ з двома діаметрально розташованими іонами акцепторних домішок. Гамільтоніан такої системи записано у вигляді:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma \right) \mathbf{p}^2 - \gamma (\bar{\mathbf{p}} \cdot \bar{\mathbf{J}})^2 + \Pi(\vec{r}) = \mathbf{H}_0 + W(\vec{r}), \quad (1)$$

де $\gamma_1, \gamma = 1/5(3\gamma_3 + 2\gamma_2)$ – параметри Латтінджера, $\bar{\mathbf{p}}$ – оператор імпульсу, $\bar{\mathbf{J}} = i\bar{\mathbf{J}}_x + j\bar{\mathbf{J}}_y + k\bar{\mathbf{J}}_z$ – оператор спінового моменту $j = 3/2$. Потенціальна енергія дірки $\Pi(\vec{r})$ є сумою взаємодії дірки з домішковими іонами $W(\vec{r})$ та потенціалу конфайменту $U(r)$:

$$\Pi(\vec{r}) = W(\vec{r}) + U(r). \quad (2)$$

Взаємодію дірки з іонами акцепторних домішок подано у вигляді кулонівської взаємодії двох точкових зарядів:

$$W(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r} - \vec{D}_1|} - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r} - \vec{D}_2|} + \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{D}_1 - \vec{D}_2|}, \quad (3)$$

де ε – діелектрична проникність КТ, $\vec{D}_1 = (0, 0, D_1)$, $\vec{D}_2 = (0, 0, -D_2)$. Розглядається гетеросистема з великим розривом зон. Тому потенціальну енергію, що задає потенціал обмеження для дірки, подано у вигляді нескінченно глибокої сферично-симетричної потенціальної ями $U(r)$.

Гамільтоніан (1) комує з $\vec{\mathbf{F}} = \vec{\mathbf{J}} + \vec{\mathbf{L}}$ оператором повного моменту імпульсу, де $\vec{\mathbf{L}}$ – орбітальний момент імпульсу. Тому хвильову функцію можна подати добутком власних функцій $\vec{\mathbf{F}}$ і радіальних функцій [6]:

$$\psi^{(0)}_{f,M}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{2f+1} \sum_{l=f-j}^{f+j} (-1)^{l-j+M} R_f^l(r) \sum_{m_l} \sum_{m_j} \begin{pmatrix} l & j & f \\ m_l & m_j & -M \end{pmatrix} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_j}, \quad (4)$$

де $\hbar^2 f(f+1)$, $\hbar^2 l(l+1)$, $\hbar M$, $\hbar m$, $\hbar m_j$ є власними значеннями операторів кутових моментів $\mathbf{F}^2$, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{F}_z$, $\mathbf{L}_z$, $\mathbf{J}_z$ відповідно, $\vec{\mathbf{F}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$ χ_{m_j} – чотирикомпонентні спінові функції, $Y_{l,m}$ – сферичні функції, які є власними функціями оператора $\mathbf{L}^2$, $\begin{pmatrix} l & j & f \\ m_l & m_j & -M \end{pmatrix}$ – 3-j символи Вігнера. На основі (4) отримано розв'язки для трьох типу станів: I) $f \geq 3/2$ ($l = f - 3/2, f + 1/2$); II) $f \geq 3/2$ ($l = f - 1/2, f + 3/2$); III) $f = 1/2$ ($l = 1, 2$). Підставляючи ці розв'язки в рівняння Шредінгера з гамільтоніаном $\mathbf{H}^0$, отримано радіальні рівняння:

$$\frac{1}{2} \gamma_1 \begin{pmatrix} -(1+C_1)\Delta_l & C_2 \mathbf{B}_{l+1}^- \mathbf{B}_{l+2}^- \\ C_2 \mathbf{B}_{l+1}^+ \mathbf{B}_l^+ & -(1+C_3)\Delta_{l+2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_2^i(r) \\ R_1^i(r) \end{pmatrix} + \Pi(r) \begin{pmatrix} R_2^i(r) \\ R_1^i(r) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} R_2^i(r) \\ R_1^i(r) \end{pmatrix} \quad (5)$$

для $i = I, II$ типу станів, $R_1^i = \{R_f^{f+1/2}, R_f^{f+3/2}\}$, $R_2^i = \{R_f^{f-3/2}, R_f^{f-1/2}\}$ відповідно. У рівнянні коефіцієнти C_i виражено за допомогою 6-j символів, використовуючи наведені нижче співвідношення між ними, та введено оператори [3*]:

$$C_3 = -C_1, (C_1)^2 + (C_2)^2 = \mu^2, \frac{C_2}{\mu} > 0, \mu = \frac{2\gamma}{\gamma_1}, \mathbf{B}_l^+ = -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l}{r}, \mathbf{B}_l^- = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r}, \Delta_l = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Квантові числа f, l у коефіцієнтах та у рівнянні (5) задаватимуть I чи II тип станів. Для III типу станів одержано одне рівняння.

Для зручності запису формул перейдено до системи одиниць, де енергія вимірюється в одиницях ефективної енергії Рідберга ($Ry^* = 13.6\varepsilon^2\gamma_1 \text{ eV}$), а відстані – в одиницях ефективного радіуса Бора ($a_b^* = 0.53\varepsilon_1\gamma_1 \text{ \AA}$). Рівняння (5) мають точні розв'язки у КТ, які можна подати за допомогою сферичних функцій Бесселя першого роду:

$$\begin{pmatrix} R_2^i \\ R_1^i \end{pmatrix} = A_1 \begin{pmatrix} \frac{-C_2}{1+C_1-(1+\mu)} j_l\left(\chi\sqrt{(1-\mu)}\frac{r}{a}\right) \\ j_{l+2}\left(\chi\sqrt{(1-\mu)}\frac{r}{a}\right) \end{pmatrix} + A_2 \begin{pmatrix} \frac{-C_2}{1+C_1-(1-\mu)} j_l\left(\chi\sqrt{(1+\mu)}\frac{r}{a}\right) \\ j_{l+2}\left(\chi\sqrt{(1+\mu)}\frac{r}{a}\right) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

Для третього типу станів розв'язок можна подати за допомогою однієї сферичної функції Бесселя.

$$R_{1/2}^l = A_3 j_l(kr/a) \quad (7)$$

де $k/a = \sqrt{\frac{2}{(1+\mu)} E^{(0)}}$. На основі граничних умов та умови нормування знайдено

енергію системи без врахування домішок. Оскільки енергія дірки залежить ще від двох квантових чисел (орбітального l та n – номеру розв'язку дисперсійного рівняння при

фіксованих інших квантових числах), то функції (4) слід пере

$$\begin{aligned} \psi_{f,M}^{I,(0)} &= \psi_{f,M;n,l}^{I,(0)}; \\ \psi_{f,M}^{II,(0)} &= \psi_{f,M;n,l}^{II,(0)}; \\ \psi_{f,M}^{III,(0)} &= \psi_{f,M;n,l}^{III,(0)} \end{aligned}$$

Щоб розв'язати рівняння Шредінгера для початкової задачі з гамільтоніаном (1), невідому хвильову функцію можна розкласти за повною системою функцій (4):

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i^0, \quad (8)$$

де ψ_i^0 – хвильова функція дірки у КТ без домішок. Індексом i позначено сукупність квантових чисел, що визначають стан дірки. Підстановкою (8) у рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1) та домножуванням на ермітово спряжену функцію $(\psi_j^0)^+$

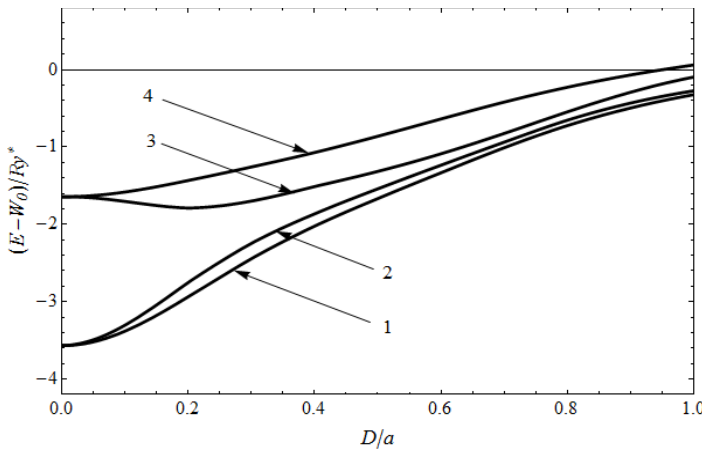


Рис.1. Енергія дірки у КТ з двома діаметрально розташованими іонами акцепторних домішок у сферичній КТ як функція їх розташування, $W_0 = e^2 / (\varepsilon |\vec{D}_2 - \vec{D}_1|)$.

Крива 1 – енергія стану $\psi_{3/2,M;1,0}^I$ з $M = \pm 3/2$, крива 2 – $\psi_{3/2,M;1,0}^I$ з $M = \pm 1/2$, крива 3 – $\psi_{3/2,M;1,1}^{II}$ з $M = \pm 3/2$, крива 4 – $\psi_{3/2,M;1,1}^{II}$ з $M = \pm 1/2$. Радіус КТ $a = 25 \text{ \AA}$

отримано лінійну однорідну систему рівнянь відносно коефіцієнтів розкладу, з якої знайдено енергію системи.

Конкретні обчислення проведено для $CdSe$ квантових точок сферичної форми. При обчисленні використано такі параметри: $E_g = 1.841 eV$, $\Delta = 0.420 eV$, $\gamma_1 = 1.66$, $\gamma = 0.41$, $\varepsilon = 9.53$. Зміщення домішок від центра КТ спричинює розщеплення вироджених за магнітним квантовим числом енергетичних рівнів. Кількість рівнів, на які розщеплюється зазначений рівень відповідає значенням $|M|$. Оскільки для основного стану $M = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$, то енергетичний рівень основного стану, що є чотирикратно виродженим у випадку центральної домішки, розщепиться на два.

Залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого кванта, а також розташування домішок подано на рис.2. У дипольному наближенні встановлено, що

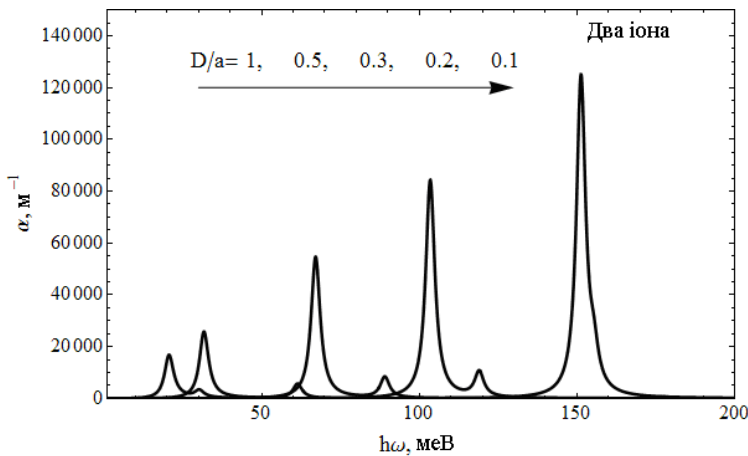


Рис.2. Сумарний коефіцієнт поглинання при $a = 25 \text{ \AA}$, що зумовлений міжрівневими переходами дірки у $CdSe$ КТ з двома іонами акцепторних домішок

можливі переходи між станами з однаковим M . Аналіз показує, що поглинання світла між станами з $|M| = 1/2$ є меншим, ніж з $|M| = 3/2$. Також встановлено, що поглинання світла КТ з двома іонами акцепторів відбувається інтенсивніше, ніж з одним (піки поглинання вищі). Також встановлено, що зміщення іонів домішок від центра КТ веде до зміщення відповідних смуг поглинання у низькоенергетичну область. Причиною зміщення смуг поглинання є зближення відповідних енергетичних рівнів при віддаленні іонів від центра КТ. Як і для випадку одного акцептора,

який розміщений не у центрі КТ, так і для двох акцепторів врахування складної структури валентної зони для дірки зумовлює появу «структури» у спектрі поглинання. За «структурою» спектра поглинання можна відрізнити дорні домішки від акцепторних у КТ.

У третьому розділі розглянуто сферичну КТ з донорною домішкою у її центрі та враховано поляризаційний потенціал, що виникає внаслідок різних значень діелектричних проникностей КТ-матриця. Нехай біля межі поділу середовищ існує перехідний шар, де діелектрична проникність змінюється від значення ε_1 в КТ до ε_2 у матриці. У цьому випадку можна отримати потенціальну енергію взаємодії заряду з поляризаційними зарядами, які цей заряд індукуює, у вигляді:

$$V_p(r) = \frac{e^2 \gamma}{4\varepsilon(r)} \int_0^\infty dr_0 \frac{\text{th}\left(\frac{r_0 - a}{L}\right) + \frac{r_0}{L} \text{sech}^2\left(\frac{r_0 - a}{L}\right)}{r_0^2 - r^2}, \quad \varepsilon(r) = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \left[1 - \gamma \cdot \text{th}\left(\frac{r - a}{L}\right) \right], \quad \gamma = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (9)$$

Розглянемо електрон у CdS сферичній КТ радіусом a , що поміщена у матрицю SiO_2 . Запишемо гамільтоніан такої системи, використовуючи атомну систему одиниць Хартрі ($m_0 = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m(r)} \nabla + \Pi(r) = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m(r)} \nabla + U(r) + V(r) + V_p(r) = \hat{H}^0 + V_p(r) + W_p, \quad (10)$$

де потенціал обмеження вибрано у вигляді сферично симетричного потенціального бар'єру висоти U_0 . Потенціальну енергію взаємодії електрона з поляризаційними зарядами, які цей же електрон індукує записуємо формулою (9). Також врахуємо, що іон домішки взаємодіє з електроном. Потенціальну енергію такої взаємодії отримано на основі точного розв'язку рівняння Пуассона. Її записано у вигляді:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{1}{\varepsilon_1 r} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 a}, & r \leq a \\ -\frac{1}{\varepsilon_2 r}, & r > a \end{cases} = \begin{cases} -\frac{1}{\varepsilon_1 r}, & r \leq a \\ -\frac{1}{\varepsilon_2 r}, & r > a \end{cases} + \begin{cases} -\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 a}, & r \leq a \\ 0, & r > a \end{cases} = \begin{cases} -\frac{1}{\varepsilon_1 r}, & r \leq a \\ -\frac{1}{\varepsilon_2 r}, & r > a \end{cases} + W_p. \quad (11)$$

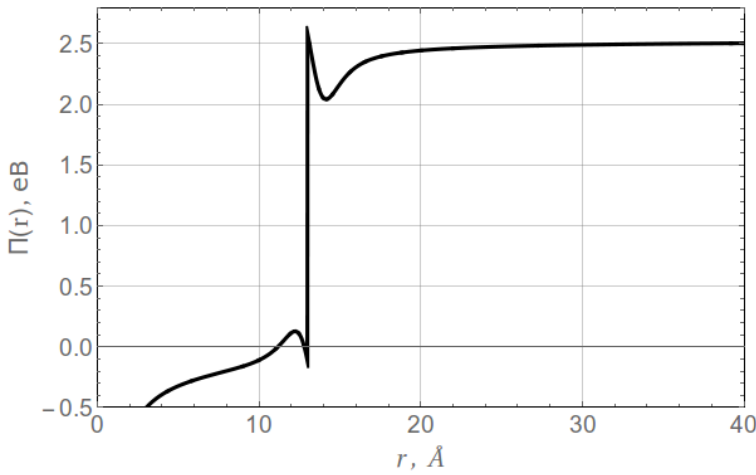


Рис.3. Сумарна потенціальна енергія електрона у КТ

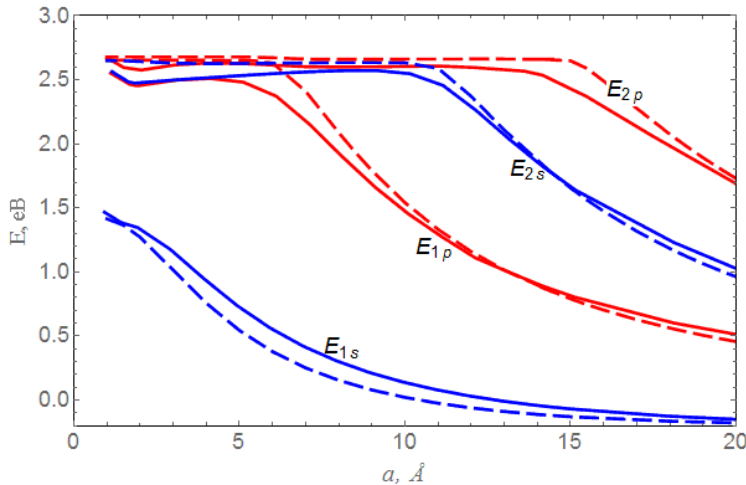


Рис.4. Енергія домішкового електрона у CdS КТ з урахуванням поляризаційних зарядів (суцільні криві) і без (штрихові)

Отже, сумарну потенціальну енергію електрона у КТ можна подати на графіку (рис.3).

Рівняння Шредінгера з гамільтоніаном $\hat{H}^0$ розв'язано точно. Розв'язки подано у різних областях зміни координати r :

$$\psi^{(0)}(r, \Omega) = \begin{cases} \psi_1(r, \Omega), & r \leq a, \\ \psi_2(r, \Omega), & r > a. \end{cases} \quad (12)$$

У цих областях розв'язано розв'язки радіальних рівнянь подано за допомогою функції Віттекера та функцій Кулона. Після використання граничних умов Бенденієла-Дюка та умови нормування знайдено усі невідомі коефіцієнти та енергію КТ без врахування (9). Для його врахування необхідно хвильову функцію, що є розв'язком рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (10), подати у вигляді розкладу по повній системі функцій (12):

$$\Psi = \sum_i C_i \psi_i^{(0)}, \quad (13)$$

де i – сукупність квантових чисел n, l, m . Функцію (13) підставлено

у рівняння Шредінгера, домножено на ермітово спряжену функцію $(\psi_j^{(0)})^*$ і отримано систему рівнянь:

$$\sum_i C_i \left[(E_i^{(0)} - E) \delta_{ji} + \langle \psi_j^{(0)} | V_p + W_p | \psi_j^{(0)} \rangle \right] = 0. \quad (14)$$

У системі було враховано $n \leq 4$, $l \leq 3$, $-l \leq m \leq l$, що забезпечило потрібну точність. Таким чином, (14) – лінійна однорідна система рівнянь. З умови нетривіальності системи (рівність визначника відносно C_i нулю) визначено енергію системи. Додаючи до системи (14) умову нормування, знайдено ще C_i .

Як видно з рис.4, врахування поляризаційних зарядів змінює енергію системи. Для великих радіусів КТ отримано відомий результат [7]: при більшій діелектричній проникності КТ від діелектричної проникності матриці енергія системи збільшується. Однак для малих радіусів КТ, врахування поляризаційних зарядів зменшує енергію. Це стає зрозуміло з огляду на потенціал (рис.3), для радіуса КТ 12 Å. Як видно з рис.3 за межами КТ виникає потенціальна яма (поверхнева поляризаційна пастка). Очевидно,

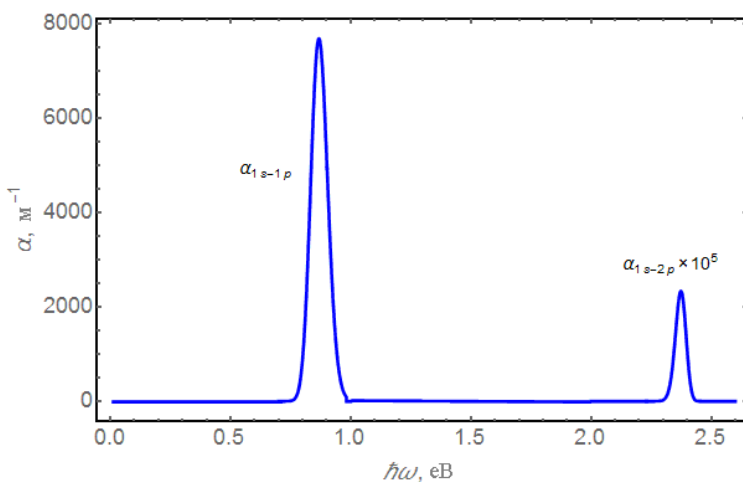


Рис.5. Коефіцієнт поглинання електромагнітних хвиль, що зумовлений міжрівневими переходами електрона з об'ємного стану 1s в об'ємний стан 1p (1s-1p) та поверхневий 2p (1s-2p)

що для малих радіусів КТ внаслідок просторового обмеження електрон виштовхується за межі КТ і потрапляє у цю область. Тому врахування поляризаційного потенціалу для малих радіусів КТ (коли існують поверхневі стани) зменшує енергію. Тому на графіку для енергії 2s-стану видно перетин кривих, одна з яких враховує поляризаційну пастку (суцільна лінія) і не враховує її (штрихова лінія). Таким чином, можна зробити висновок, що поляризаційні заряди та іон домішки є двома незалежними причинами існування поверхневих станів.

Наявність поверхневих поляризаційних пасток та домішок відображається на лінійному коефіцієнті поглинання лінійно поляризованих електромагнітних хвиль. При обчисленні лінійного коефіцієнту поглинання враховано дисперсію КТ за розмірами $\sigma=5\%$. Коефіцієнт поглинання, що зумовлений переходом у поверхневий стан (1s-2p) є на 5-6 порядків меншим. Це зумовлено тим, що відстань між відповідними енергетичними рівнями є більшою, а дипольний момент меншим порівняно з переходом 1s-1p. Крім того слід зазначити, що перехід з основного у перший збуджений стан (1s-1p) за величиною є великим і знаходиться по енергетичній шкалі досить далеко від наступного можливого переходу з основного стану у збуджений (1s-2p). Зважаючи на це, можна стверджувати, що навіть при кімнатній температурі цей пік поглинання має спостерігатися на експерименті.

У четвертому розділі приведено дослідження впливу екситон-домішкових комплексів на спектри оптичного поглинання КТ. Розглянуто гетеросистему з сферичною напівпровідниковою КТ радіуса a , що поміщений у діелектричну матрицю.

Нехай розмір КТ такий, що при розв'язанні рівняння Шредінгера для електронів чи дірок можна скористатися методом ефективної маси. Вважається, що ефективні маси квазічастинок є ізотропними у кожній складовій гетеросистеми. Відповідно ефективна маса електрона і важкої дірки у нанокристалі – $m_{e;1}, m_{h;1}$, а у матриці – $m_{e;2}, m_{h;2}$. Діелектрична проникність КТ і матриці – ε_1 і ε_2 відповідно. Вважаємо, що у центрі КТ можуть знаходитися заряджені чи нейтральні домішки донорного чи акцепторного типу. Саме ці домішки можуть спричинити утворення різного роду домішково-екситонних комплексів:

- 1) D^+-X (позитивно заряджений іон донорної домішки D^+ та екситон X);
- 2) A^--X (негативно заряджений іон акцепторної домішки A^- та екситон X);
- 3) D^0-X (нейтральна донорна домішка D^0 та екситон X);
- 4) A^0-X (нейтральна акцепторна домішка A^0 та екситон X), які проявляються в оптичних спектрах.

Гамільтоніан електронів (дірок) для комплексів D^+-X та A^--X , з використанням атомної системи одиниць, має вигляд:

$$\hat{H}_{\left\{ \begin{smallmatrix} D^+-X \\ A^--X \end{smallmatrix} \right\}} = \hat{H}_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}} + \hat{H}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} - \frac{1}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + \frac{1}{\varepsilon r_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}}}, \quad (15)$$

де

$$\hat{H}_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}} = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}}} \nabla - \frac{1}{\varepsilon r_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}}} + U_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} r_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \\ r_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) \quad (16)$$

– гамільтоніан донора (акцептора),

$$U_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} r_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \\ r_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) = \begin{cases} 0, r_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\}} \leq a, \\ U_{\left\{ \begin{smallmatrix} e \\ h \end{smallmatrix} \right\},0} > a \end{cases} \quad (17)$$

– потенціальна енергія, що зумовлена розривом зон провідності (валентної) зон,

$$\hat{H}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}}} \nabla + U_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} r_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \\ r_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) \quad (18)$$

– гамільтоніан заряджених частинок гетеросистеми. Рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (15) розв'язано варіаційним методом. Варіаційну хвильову функцію, що є розв'язком цього рівняння вибрано у вигляді:

$$\psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} D^+-X \\ A^--X \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \\ \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) = C_{\left\{ \begin{smallmatrix} D^+-X \\ A^--X \end{smallmatrix} \right\}} \psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \\ \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) \psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \\ \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) \exp \left[-\alpha_{\left\{ \begin{smallmatrix} D^+-X \\ A^--X \end{smallmatrix} \right\}} \left| \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} - \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \right| \right], \quad (19)$$

де $C_{\left\{ \begin{smallmatrix} D^+-X \\ A^--X \end{smallmatrix} \right\}}$ – стала нормування, а функції $\psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}}, \psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}}$ є точними розв'язками відповідних

рівнянь Шредінгера з домішкою (донорною чи акцепторною) та без них відповідно:

$$\hat{H}_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}} \psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \\ \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right) = E_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \psi_{\left\{ \begin{smallmatrix} D \\ A \end{smallmatrix} \right\}} \left(\begin{matrix} \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \\ \vec{r}_{\left\{ \begin{smallmatrix} h \\ e \end{smallmatrix} \right\}} \end{matrix} \right), \quad (20)$$

$$\hat{H}_{\{h\}} \psi_{\{e\}} \left(\vec{r}_{\{h\}} \right) = E_{\{h\}} \psi_{\{e\}} \left(\vec{r}_{\{h\}} \right). \quad (21)$$

Розв'язки рівнянь (20) виражаються добутком сферичних функцій на функції Кулона чи Віттекера, як у розділі 3, і у [2*], а розв'язки рівнянь (21) – добутком сферичних функцій на функції Бесселя.

Аналогічно розглянуто гетеросистему з КТ гетеросистеми з домішковими комплексами D^0-X та A^0-X .

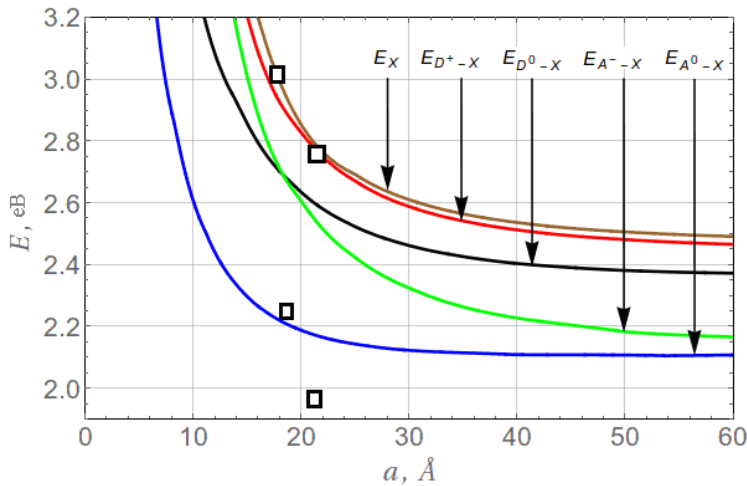


Рис.6. Енергія екситона та екситонно-домішкових комплексів у КТ. Квадратиками позначено експериментально визначені [8, 9] енергії квантових переходів у КТ CdS з середніми радіусами КТ 17 Å та 21,5 Å

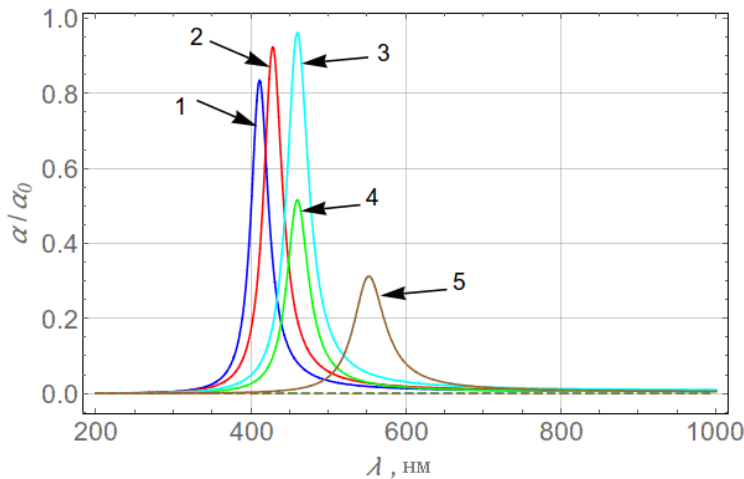


Рис.7. Залежність відносного коефіцієнта поглинання для кожного окремого типу екситонного комплексу від довжини хвилі. Крива 1 відповідає екситонному поглинанню X , 2 – D^+-X , 3 – A^+-X , 4 – D^0-X , 5 – A^0-X . Середній радіус КТ – 17 Å, $\sigma=10\%$.

На рис.6 подано результати обчислень енергій основних станів екситона та зазначених екситонно-домішкових комплексів для різних радіусів КТ гетеросистеми CdS/SiO_2 . Видно, що енергія екситона Ваньє-Мотта мало відрізняється від енергії екситонно-домішкового комплексу D^+-X (~10 меВ) для усієї області змін радіуса КТ. З графіків видно, що наявність домішок призводить до пониження енергії електрон-діркової пари порівняно з випадком їх відсутності. Це означає, за наявності таких домішок системі енергетично вигідніше утворити екситонно-домішкові комплекси. На можливе існування таких комплексів у КТ CdS вказано в експериментальних у роботах [8-9].

Для зіставлення результатів теорії з даними експерименту на рис.6 (квадратики) зазначено також експериментально визначені [8-9] енергії квантових переходів при люмінесценції КТ CdS . З проведених обчислень можна зробити висновок, що енергії $E_1=3.05$ еВ та $E_2=2.75$ еВ можна трактувати як електрон-дірковий перехід при їх рекомбінації за наявності зарядженого донора або за його відсутності. Енергію переходу $E_3=2.25$ еВ можна пов'язати з наявністю в КТ нейтрального акцептора, що

утворює з екситоном комплекс A^0-X .

Отримані значення енергій та хвильові функції використано для визначення

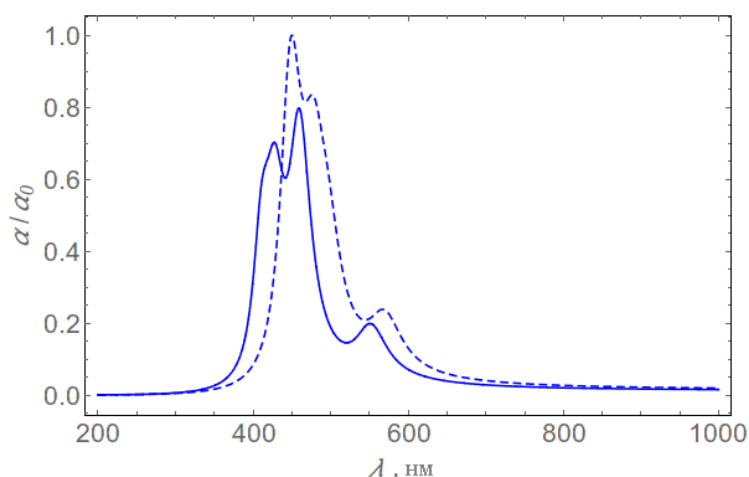


Рис.8. Залежність відносного коефіцієнта поглинання з урахуванням усіх описаних у роботі механізмів поглинання. Суцільна крива – середній радіус КТ дорівнює 17 Å, штрихова – 21,5 Å, $\sigma=10\%$.

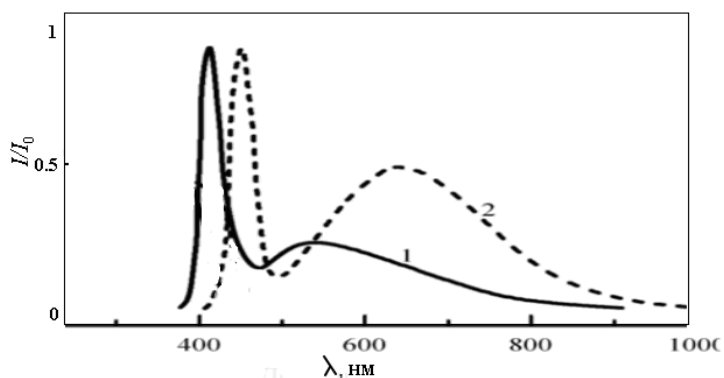


Рис.9. Залежність відносної інтенсивності люмінесценції [8-9] для КТ *CdS*. Суцільна крива – середній радіус КТ дорівнює 17 Å, штрихова – 21,5 Å

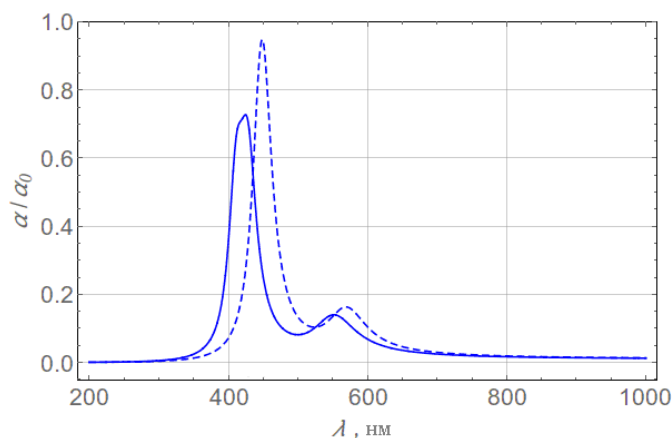


Рис.10. Відносний коефіцієнт поглинання світла для КТ середнім радіусом 17 (суцільна) та 21,5 Å (штрихова); $\sigma=10\%$.

міжзонного поглинання світла у КТ гетеросистеми *CdS/SiO₂*. Також враховано дисперсію КТ за розмірами $\sigma=10\%$. Як видно з рис.7 кожен описаний вище механізм поглинання світла відповідає за різні значення висот піків поглинання і розташування їх по шкалі довжин хвиль. Для середнього радіуса КТ 17 Å наявність домішок призводить до зсуву усіх піків поглинання у бік довгих хвиль відносно екситонної смуги (рис.7, лінія 1). Піки поглинання, які зумовлені наявністю нейтральних домішок D^0 чи A^0 (рис.7, лінії 4, 5), є приблизно у два рази меншими за піки поглинання, які відповідають за наявність іонів домішок D^+ чи A^- (рис.7, лінії 2, 3). Якщо врахувати, що у гетеросистемі з КТ відбуваються усі зазначені механізми поглинання, то сумарний коефіцієнт поглинання матиме такий вигляд, як на рис.8.

Якщо порівняти обчислені значення (рис.8) і експериментальні [8-9] (рис.9), то видно, що на експерименті спостерігалися очевидно не усі зазначені нами типи домішково-екситонних комплексів. У зв'язку з цим ми вважаємо, що у експериментальних роботах у гетеросистемі могли бути КТ з домішками акцепторного типу, що взаємодіють з екситонами і чисті бездомішкові КТ, де спостерігаються екситонні переходи. На рис. 10 приведено відносний коефіцієнт поглинання світла для випадку екситона Ваньє-Мотта X і екситона, що

взаємодіє з нейтральним акцептором (A^0-X).

Порівняльний аналіз графіків (рис. 9 і рис. 10) показує якісне узгодження для енергій та півширин у довгохвильових смугах поглинання та кількісне узгодження цих величин для екситонних смуг поглинання. Головні максимуми на експериментальних кривих пояснюються рекомбінацією екситонів Ваньє-Мотта, а у широкі смуги дає внесок рекомбінація за участю нейтрального акцептора. Слід зазначити, що при люмінесценції експериментально спостерігається зсув Стокса, максимуми якої припадають на 435нм (середній радіус 17 Å) та 480нм (середній радіус 21,5 Å). Тоді як максимуми головного екситонного поглинання у нашій роботі для аналогічних розмірів відповідають 420нм і 450 нм. Тобто експериментальні піки люмінесценції зсунуті у довгохвильову область порівняно з нашими результатами поглинання на $\Delta\lambda = 15\text{нм}$ і 30нм відповідно. Отримані різниці енергій узгоджуються з даними про зсув Стокса у КТ *CdS* [8-9].

У **п'ятому розділі** приведено результати досліджень впливу електрон-деформаційної взаємодії на формування поверхневих рівнів Тамма. Розглянуто

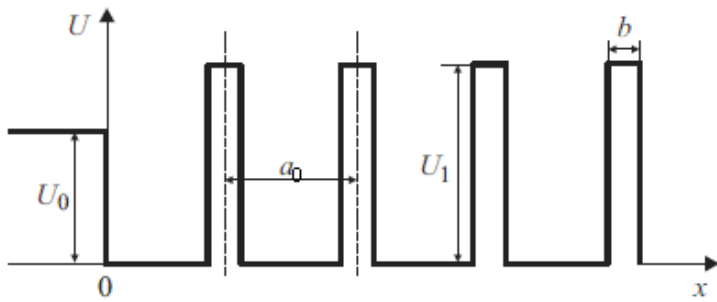


Рис.11. Енергія напруженої наносистеми з КТ в рамках моделі Тамма-Кроніґа-Пені

гетеросистему *InAs/GaAs* з когерентно напруженими сферичним КТ *InAs* радіусом $a \geq 5a_0$, де a_0 – стала ґратки матеріалу КТ. Щоб звести задачу з великим числом КТ до задачі про одну КТ використано такі наближення. Енергію пружної взаємодії КТ замінено на середнє поле пружних деформацій $\sigma_{eff}(N-1)$ усіх інших $(N-1)$

КТ. Через неузгодження сталих ґраток КТ і матриці, кожен КТ можна розглядати як пружне нановключення в матрицю *GaAs* (об'єм порожнини є менший ніж об'єм включення на ΔV). Для знаходження зміни глибини потенціальної ями внаслідок деформації визначено зміщення атомів і застосовано відповідні граничні умов із врахуванням поверхневої міжфазної енергії у наближенні середнього поля пружних деформацій [10]. В рамках вказаних методів і наближень визначено енергетичну відстань (заборонену зону) E_{K-P}^{gap} між основним і збудженим станами у об'ємі КТ. Цю величину застосовано у розрахунку поверхневих станів Тамма.

Квантову точку змодельовано ($a \geq 5a_0$) як кристал, атоми якого розташовані на відстані a_0 один від одного. В області поблизу атома вважаємо, що існує потенціальний бар'єр для електрона висотою U_1 і шириною b (рис. 11). На поверхні КТ межує з матрицею, яка відділяє КТ бар'єром U_0 , який зменшується під впливом деформації.

Згідно з базовою моделлю Тамма, рівняння для визначення поверхневої енергії має вигляд:

$$\xi \operatorname{ctg} \xi = \frac{q^2}{2p^2} - q \sqrt{1 - \frac{\xi^2}{q^2}}, \quad (22)$$

де $\xi = a_0 \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} E}$, $q = a_0 \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} U_0}$, $p = a_0 b \frac{m_0 U_1}{\hbar^2}$, m_0 – маса вільного електрона, a_0 – параметр ґратки масивного матеріалу *InAs*.

Згідно з моделлю Кроніґа-Пені система рівнянь для визначення дозволених значень енергій має вигляд:

$$\begin{cases} \left| ka_0 - \frac{(ka_0)^3}{6} \right| \leq \left(\frac{ka_0}{\Omega a_0} \right), \\ E = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_0^2} (ka_0)^2. \end{cases} \quad (23)$$

Тут Ωa_0 характеризує безрозмірну проникність бар'єрів. Вираз (23) має місце випадку малих енергій $\frac{\Omega a_0}{ka_0} \ll 1$. Перші два розв'язки для добутку ka_0 підставимо у другий вираз (23) і знайдемо два значення енергії, як функції проникності бар'єру Ωa_0 :

$$E_1 = 0, \quad E_2 = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_0^2} 6 \left(1 - \frac{1}{\Omega a} \right)^2. \quad (24)$$

Відповідно ширина першої забороненої зони у модифікованій моделі Кроніґа-Пені буде

$$E_{K-P}^{gap} = E_2 - E_1. \quad (25)$$

Узгодимо з урахуванням деформації наносистеми модифіковані моделі Кроніґа-Пені і Тама умовою $\Omega a_0 = p$ і виразимо параметр p через ширину забороненої зони E_{K-P}^{gap} :

$$\frac{1}{\Omega a_0} \equiv \frac{1}{p} = 1 - a_0 \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{E_{K-P}^{gap}}{6}}. \quad (26)$$

Крім цього завдяки неузгодженості параметрів ґраток на гетеромежі КТ-матриця параметр кристалічної ґратки матеріалу КТ буде змінюватися, як:

$$a_0^{def}(a) = a_0 \left(1 - \left| \varepsilon^{(1)}(a) \right| \right). \quad (27)$$

Тому у формулах (22)-(26) a_0 замінено на a_0^{def} (27).

У межах цієї моделі енергетичну відстань між дном потенціальної ями і енергетичним рівнем E_{1s} називаємо першою «забороненою» електронною зоною у потенціальній ямі (електрон-діркова взаємодія не враховується). Тому цю відстань вважатимемо як E_{K-P}^{gap} , тобто $E_{K-P}^{gap} = E_{1s}$. З урахуванням останньої умови вираз для параметра p (26) підставимо у рівняння (22), з якого знаходимо енергію поверхневого рівня Тамма на гетеромежі КТ-матриця

Нижче на рис.12 приведені числові розрахунки енергій основного стану (лінії 1',1) і першого збудженого (лінії 2',2) та енергії поверхневого рівня Тамма (лінії 3',3) межі КТ (*InAs*) – матриця (*GaAs*) для наногетеросистеми *InAs/GaAs*. Як видно з представлених графічних залежностей енергії від розміру КТ зменшення розміру КТ приводить до монотонного зростання енергії основного та першого збудженого станів

електрона в об'ємі КТ як з урахуванням взаємодії деформації ґратки та електронної підсистеми, так і без неї. Зокрема, коли розмір КТ становить 30Å різниця між енергетичними рівнями основного стану з врахуванням електрон-деформаційної взаємодії і без неї становить 50 меВ.

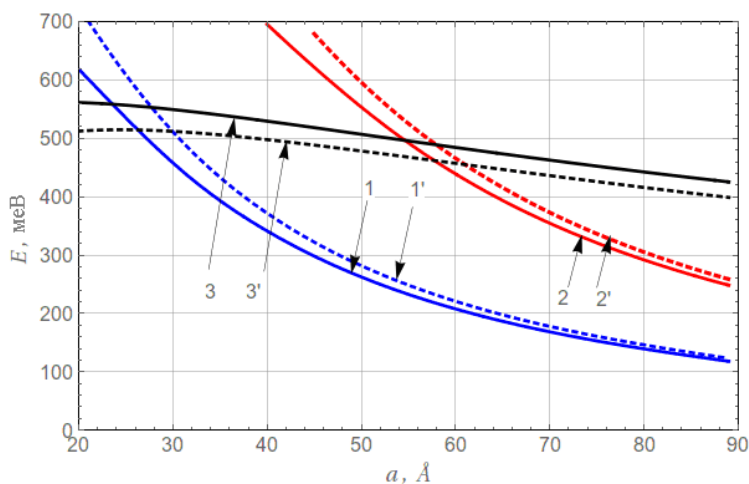


Рис.12. Енергії основного (лінії 1,1') та першого збудженого (лінії 2, 2') станів електрона з урахуванням взаємодії деформації ґратки та електронної підсистеми (лінії 1, 2) та без неї (лінії 1', 2') як функції розміру КТ. Лініями 3, 3' позначено енергію електрона на гетеромежі КТ-матриця (енергія рівня Тамма) з урахуванням взаємодії деформації ґратки та електронної підсистеми і без неї відповідно

Аналіз графічної залежності (рис.12, криві 3,3') енергії стану електрона на гетеромежі КТ-матриця (енергія рівня Тамма) показує, що при зменшенні розмірів КТ енергія поверхневого рівня Тамма на гетеромежі *InAs/GaAs* з урахуванням електрон-деформаційної взаємодії є більшою від відповідної енергії без її урахування. Це зумовлено деформацією стиску матеріалу КТ (27), що спричинює збільшення ступеня перекриття електронних хвильових функцій окремих атомів на гетеромежі КТ-матриця. У результаті цього зростає енергія електростатичної взаємодії електронів. Отже, для розмірів КТ ($a \leq 25\text{Å}$) визначальну роль у заповненні електронних рівнів відіграють стани на гетеромежі КТ-матриця. На експерименті це

відобразиться на структурі кривої фотолюмінесценції, зокрема появою додаткового піку в довгохвильовій області видимого оптичного спектру [8-9].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі з урахуванням поляризаційного та деформаційного потенціалів розвинуто теорію формування електронних станів на гетеромежі квантова точка-матриця (*CdSe/SiO₂*, *CdS/SiO₂*, *CdTe/SiO₂*, *InAs/GaAs*) за наявності донорних та акцепторних домішок у квантовій точці; досліджено в межах чотиризонного наближення вплив акцепторних і донорних домішок на спектральний коефіцієнт поглинання наногетеросистемами з квантовими точками (*CdSe/SiO₂*, *CdS/SiO₂*, *CdTe/SiO₂*) в залежності від розмірів квантових точок.

1. Досліджено закономірність зміни енергії дірки від координатного положення акцепторної домішки у квантовій точці (*CdSe*) в наногетеросистемі *CdSe/SiO₂*. Показано, що у випадку нецентрального положення акцепторної домішки у квантовій точці має місце часткове зняття виродження енергетичних рівнів

дірки за магнітним квантовим числом за рахунок пониження сферичної симетрії кристалічної ґратки квантової точки.

2. Показано, що квантова точка з двома водневоподібними акцепторними домішками має дві смуги поглинання за рахунок розщеплення діркових рівнів, що зумовлене пониженням симетрії кристалічної ґратки сферичної квантової точки $CdSe/SiO_2$. Ці смуги зміщуються у довгохвильову область інфрачервоного спектру.
3. Встановлено, що як іон донорної домішки, так і потенціальна пастка на гетеромежі CdS/SiO_2 індукують поверхневі електронні стани квантової точки на гетеромежі CdS/SiO_2 .
4. Встановлено, що у спектральному діапазоні ($1,24 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 1,55 \text{ мкм}$) коефіцієнт поглинання світла квантовою точкою з донорною домішкою у наногетеросистемі CdS/SiO_2 , зумовлений електронними переходами $1s \rightarrow 1p$ в об'ємі квантової точки, є на п'ять порядків більшим за коефіцієнт поглинання світла у діапазоні ($0,517 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 0,539 \text{ мкм}$), зумовленого електронними переходами між об'ємним $1s$ та поверхневим $2p$ -станами ($1s \rightarrow 2p$).
5. Розраховано залежність енергії утворення екситона (E_X) та екситон-домішкових комплексів з іоном донора (E_{D^+-X}), іоном акцептора (E_{A^--X}) та з нейтральними домішками (E_{A^0-X} , E_{D^0-X}) у наногетеросистемі CdS/SiO_2 від розміру квантової точки. Показано, що для квантової точки розміром $17 \text{ \AA}$ енергія утворення екситона (E_X) є на 10 меВ більшою за енергію утворення екситон-домішкового комплексу з іоном донора (E_{D^+-X}), а для розміру $21,5 \text{ \AA}$ ця різниця складає 9 меВ . Тоді як у квантовій точці розміром $17 \text{ \AA}$ енергія утворення екситон-домішкового комплексу D^0-X є меншою на 11 меВ за відповідну енергію екситон-домішкового комплексу A^--X , а для розміру квантової точки $21,5 \text{ \AA}$ утворення екситон-домішкового комплексу D^0-X є більшою на 10 меВ за відповідну енергію екситон-домішкового комплексу A^--X .
6. Встановлено, що смуга сумарного спектрального коефіцієнта поглинання світла квантовими точками з розмірами $17 \text{ \AA}$ та $21,5 \text{ \AA}$ у наногетеросистемі CdS/SiO_2 , зумовленого екситонами та екситон-домішковими комплексами (D^+-X , D^0-X , A^--X , A^0-X) характеризується двома максимумами, які припадають на довжини хвиль 420 нм і 450 нм відповідно. Ці два максимуми зумовлені формуванням екситонів (X) та екситонних комплексів (D^+-X , D^0-X , A^--X).
7. Встановлено, що на напруженій гетеромежі квантова точка-матриця ($InAs/GaAs$) енергія таммівського стану електрона є більшою від відповідної енергії ненапруженої квантової точки, що зумовлено збільшенням ступеня перекриття електронних хвильових функцій на гетеромежі унаслідок деформації стиску матеріалу квантової точки.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Дзюба В.П. Квантово-размерные состояния деформированной наносферы / В.П. Дзюба, Ю.Н. Кульчин, В.А. Миличко // ФТТ. – 2014. – Т. 56, №2. – С.355–361.

2. Пелешак Р.М. Самоорганізований дифузійно-деформаційний розподіл точкових дефектів у напружених гетеросистемах / Р.М. Пелешак, О.В. Кузик // УФЖ. – 2007. – Т.52, № 7. – С.689–694.
3. Li H.W. Hysteresis in electronic transport through an ensemble of InAs self-assembled quantum dots / H.W. Li, T.H. Wang // Physica B. – 2001. – V.301, № 3-4. – P.174–179.
4. Васильев Ю.Б. Влияние качества гетерограниц на спектры циклотронного резонанса гетероструктур InAs/(AlGa)Sb / Ю.Б. Васильев, С.Д. Сучалкин, С.В. Иванов // ФТТ. – 1997. – Т. 31, №10. – С.1246–1248.
5. Baldereshi A. Spherical model of shallow acceptor states in semiconductors / A. Baldereshi, Nunzio O. Lipari // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8, № 6. – P. 2697-2709.
6. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – Москва: Наука, 1979, – 416 с
7. 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, Turuynska L.M. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2011. — Vol. 45, № 2. — P. 476–482
8. Hässelbarth A. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments / A.Hässelbarth, A.Eychmüller, H.Weller // Chemical Physics Letters. – 1993. – V.203, No2-3. – P. 271-276.
9. Корбутяк Д.В. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук A_2B_6 / Д.В. Корбутяк, О.В. Коваленко, С.І. Будзуляк и др. // УФЖ. – 2012. – Т.7, №1. – С. 48-95.
10. Dan'kiv O.O. Strain-renormalized energy spectra of electrons and holes in InAs quantum dots in the InAs/GaAs heterosystem / O.O. Dan'kiv, R.M. Peleshchak // Technical Physics Letters. - 2005. - Vol. 31, No 8. - P. 691–694

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ВИКЛАДЕНІ В НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

- 1*.Boichuk V.I. The Effect of Shallow Impurities on the Light Absorption by the Nanocrystals CdS / V. I. Boichuk, R.Ya. Leshko, D.S. Karpyn // UJP. - 2018. - V. 63, No 12. - P. 1088-1094.
- 2*.Boichuk V.I. Analysis of the effect of polarization traps and shallow impurities on the interlevel light absorption of quantum dots / V.I. Boichuk, R.Ya. Leshko, D.S. Karpyn // Condensed Matter Physics. – 2017. – V. 20. – No 4. – P. 43704: 1–8.
- 3*.Boichuk V.I. The effect of the neighboring impurity ion on the acceptor interlevel light absorption by CdSe nanocrystal / V. I. Boichuk, R.Ya. Leshko, V. B. Holskiy, D.S. Karpyn // Journal of Physical Studies. – 2016. – V. 20, № 3. – P. 3701(1)-(7)
- 4*.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. – Т. 14. – № 1. – С. 21 – 30.
- 5*.Бойчук В.І. Поверхневі стани у сферичних нанокристалах CdSe, CdTe / В.І.Бойчук, Р.Я.Лешко, Д.С.Карпин // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2018. – Т. 15. – № 1. – С. 5 – 16.

- 6*.Boichuk V.I. Optical spectra of small CdS nanocrystals / V. I. Boichuk, R.Ya. Leshko, V. B. Holskyi, D.S. Karpyn // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. V. 6, № 4. – P. 384-390.
- 7*.Peleshchak R.M. Influence of the quantum dot material deformation on Tamm surface levels / R.M. Peleshchak, R.Ya. Leshko, D.S. Karpyn // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2020. – Vol 17, № 3. – P. 5-13.
- 8*.Boichuk V.I. Interlevel absorption of electromagnetic waves caused by the polarization traps and shallow impurities / V. I. Boichuk, R.Ya. Leshko D.S. Karpyn // International conference “Laser technologies. Lasers and their application”, Truskavets, 07.06.17 — 09.06.17. – P. 139-141.
- 9*.Boichuk V.I. Effect of polatization traps, donor and acceptor impurities on the intraband and interband light absorption of quantum dots / V.I. Boichuk, R.Ya. Leshko, D.S. Karpyn, I.I. Ivanchushyn, I.P. Toma // Abstract book of the X International conference on topical problems of semiconductor physics (Truskavets, Ukraine, June 26 – 29, 2018). – Truskavets, 2018. – P. 14-16.
- 10*. Бойчук В.І. Вплив мілких домішок на поглинання і люмінесценцію квантових точок CdS / В.І. Бойчук, Р.Я. Лешко, Д.С. Карпин, І.І. Іванчишин, І.П. Тома // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: Тези доповідей 8-ої Міжнародної науково-технічної конференції (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.). – Одеса, 2018. – С. 53.

АНОТАЦІЯ

Карпин Д.С. Вплив гетеромежі та домішок на стани та оптичний спектр поглинання квантових точок. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла – Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка. Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського, 2020.

Дисертація присвячена теоретичному дослідженню впливу гетеромежі квантова точка-матриця та домішок донорного й акцепторного типів на електрон-діркові стани та оптичний спектр поглинання квантових точок.

Дослідження впливу домішок та поверхневих станів на гетеромежі квантова точка-матриця є важливим для створення нових приладів запису оптичної інформації з розширеним спектральним діапазоном у інфрачервону область, а також для конструювання ефективних детекторів мікрохвильового випромінювання та для методу електронної спектроскопії енергетичних рівнів у системах низької розмірності.

У межах чотиризонної моделі Латтінджера у наближенні Балдареші-Ліпарі розвинуто теорію розрахунку енергетичного спектру дірки від геометричного розташування двох іонів акцепторних домішок у сферичній квантовій точці $CdSe/SiO_2$. Встановлено, що енергетичні рівні дірки розщеплюються при віддаленні домішок від центра квантової точки, що пов'язано з пониженням сферичної симетрії кристалічної ґратки квантової точки. Розраховано спектральний лінійний коефіцієнт поглинання світла, що зумовлене міжрівневими переходами дірки за наявності акцепторів, і показано його відмінності порівняно з донорними домішками.

Показано, що квантова точка CdS/SiO_2 з донорною домішкою, яка розміщена у її центрі, має поверхневі електронні стани, що спричинені домішкою. Визначено розміри

квантової точки, за яких умов ймовірність перебування електрона в околі гетеромежі квантова точка-матриця є найбільшою. Розраховано поверхневий поляризаційний потенціал, що виникає внаслідок взаємодії електрона з поляризаційними зарядами на гетеромежі квантова точка-матриця CdS/SiO_2 . Встановлено умови існування станів електрона у поверхневій поляризаційній пастці.

Обчислено коефіцієнт поглинання світла квантовою точкою CdS/SiO_2 , зумовлене міжрівневими переходами електрона за наявності донорної домішки у її центрі. Зокрема визначено залежність коефіцієнта поглинання світла квантовими точками з урахуванням їх дисперсії за розмірами від довжини хвилі при переходах електрона з об'ємного в об'ємний стан ($1s \rightarrow 1p$) і з об'ємного у поверхневий ($1s \rightarrow 2p$). Визначено максимальні значення коефіцієнта поглинання при цих переходах. Встановлено, що поглинання, яке пов'язано з переходом з об'ємного в об'ємний стан є значно більшим від поглинання, яке пов'язано з переходом з об'ємного у поверхневий стани.

Розглянуто квантові точки CdS у матриці SiO_2 , що містять екситон-домішкові комплекси: D^+-X (позитивно заряджений іон донорної домішки D^+ та екситон X); A^--X (негативно заряджений іон акцепторної домішки A^- та екситон X); D^0-X (нейтральна донорна домішка D^0 та екситон X); A^0-X (нейтральна акцепторна домішка A^0 та екситон X). Для кожного з них визначено енергію їхнього утворення. Отримані результати обчислень енергії порівняно з експериментальними даними і отримано якісне та кількісне узгодження даних.

Проведено розрахунок лінійного спектрального коефіцієнта поглинання світла зумовлене міжзонними переходами квазічастинок у квантових точках CdS/SiO_2 за наявності у них екситон-домішкових комплексів (D^+-X , A^--X , D^0-X , A^0-X). При розрахунку враховано дисперсію за розмірами квантових точок. Визначено внесок кожного комплексу з сумарний коефіцієнт поглинання. Встановлено які саме комплекси спостерігалися експериментально шляхом співставлення обчислених кривих поглинання і експериментальних кривих фотолюмінесценції. Отримано кількісне узгодження розташування максимумів обчисленого поглинання і експериментально визначеної фотолюмінесценції (з урахуванням зсуву Стокса).

Теоретично досліджено вплив електрон-деформаційної взаємодії на формування рівнів Тамма у квантових точках $InAs$ гетеросистеми $InAs/GaAs$. Розраховано залежність електронних енергетичних рівнів Тамма від розміру квантової точки з урахуванням деформації гетеросистеми і без неї. Для цього з одного боку побудовано модель напруженої квантової точки як напівскінченного ланцюжка атомів (модель Кроніга-Пені-Тамма) з урахуванням зміни сталої ґратки внаслідок деформації, яка у свою чергу залежить від розміру квантової точки. З другого боку квантову точку змодельовано континуумом у рамках теорії ефективної маси, моделі пружного середовища та моделі прямокутного потенціального бар'єру, що задає потенціал обмеження для електрона. Моделі узгоджено шляхом прирівняння енергетичних відстаней між першими дозволеними рівнями в обох моделях.

Встановлено, що внаслідок електрон-деформаційної взаємодії енергія електрона поверхневих рівнів Тамма на гетеромежі квантова точка-матриця ($InAs/GaAs$) зростає, тоді як у об'ємі квантової точки енергія електрона зменшується. Причиною зростання енергії поверхневих рівнів Тамма у квантовій точці $InAs$ гетеросистеми $InAs/GaAs$ є зменшення відстані між атомами внаслідок деформації. А зменшення енергії електрона в об'ємі квантовій точці зумовлено зміною ефективної глибини потенціальних ям

внаслідок деформації квантової точки. Показано, що енергія поверхневого рівня Тамма з урахуванням деформації зростає при зменшенні розмірів квантової точки. Це узгоджується з даними інших робіт, в яких не враховано електрон-деформаційну взаємодію.

Ключові слова: донорна та акцепторна домішка, квантова точка, міжзонне і міжрівневе поглинання світла, поверхневі стани, поверхнева поляризаційна пастка.

SUMMARY

Karpyn D.S. Influence of the heteroboundary and impurities on states and optical absorption spectrum of quantum dots. - Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences in specialty 01.04.07 – solid state physics - Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University. South Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushinsky, 2020.

The dissertation is devoted to the theoretical research of the influence of the quantum dot-matrix hetero boundary, donor and acceptor impurities on electron-hole states and the optical absorption spectrum of quantum dots.

The study of the influence of impurities and surface states on the quantum dot-matrix hetero boundary is important for the creation of new devices for recording optical information with extended spectral range in the infrared region, as well as for the design of efficient microwave detectors and low-level electron spectroscopy in the system.

Within the four-band Lattinger model in the Baldaresi-Lipari approximation, the theory of calculating the energy spectrum of a hole as the function of geometric arrangement of two acceptor impurities in the spherical quantum dot $CdSe/SiO_2$ was developed. It is established that the energy levels of the hole are split when impurities are removed from the center of the quantum dot, which is associated with a decrease in the spherical symmetry of the crystal lattice of the quantum dot. The spectral linear light absorption coefficient due to interlevel transitions of the hole in the presence of acceptors is calculated, and its differences in comparison with donor impurities are shown.

It is shown that the CdS/SiO_2 quantum dot with a donor impurity, which is located in its center, has surface electronic states caused by the impurity. Sizes of the quantum dot are determined, under which conditions the probability of an electron staying in the vicinity of the hetero boundary of the quantum dot-matrix is the highest. The surface polarization potential arising from the interaction of an electron with polarization charges on the heterometric quantum dot-matrix CdS/SiO_2 is calculated. The conditions for the existence of electron states in the surface polarization trap are established.

The coefficient of light absorption by the quantum dot CdS/SiO_2 due to the interlevel transitions of the electron in the presence of a donor impurity in its center is calculated. In particular, the dependence of the light absorption coefficient by quantum dots is determined, taking into account their dispersion in size, as the function of the wavelength at electron transitions from volumetric to volumetric state ($1s \rightarrow 1p$) and from volumetric to surface state ($1s \rightarrow 2p$). The maximum values of the absorption coefficient at these transitions are determined. It is established that the absorption associated with the transition from volumetric to volumetric state is much greater than the absorption associated with the transition from volumetric to surface state.

CdS quantum dots in the *SiO₂* matrix, which are containing exciton-impurity complexes, are considered: $D^+ - X$ (positively charged ion of donor impurity D^+ and exciton X); $A^- - X$ (negatively charged ion of acceptor impurity A^- and exciton X); $D^0 - X$ (neutral donor impurity D^0 and exciton X); $A^0 - X$ (neutral acceptor impurity A^0 and exciton X). The energy of their formation is determined for each of complexes. The results of energy calculations are obtained and comparison has been done with experimental data. The qualitative and quantitative agreements of data is obtained.

The calculation of the linear spectral coefficient of light absorption due to interband transitions of quasiparticles in the *CdS/SiO₂* quantum dots in the presence of exciton-impurity complexes ($D^+ - X$, $A^- - X$, $D^0 - X$, $A^0 - X$) is performed. The calculation takes into account the quantum dots dispersion in size. The contribution of each complex in the total absorption coefficient is determined. It is established which complexes were observed experimentally by comparing the calculated absorption curves and experimental photoluminescence curves. Quantitative agreement of the location of the maxima of the calculated absorption and experimentally determined photoluminescence (taking into account the Stokes shift) was obtained.

The influence of the electron-deformation interaction on the formation of Tamm levels in the *InAs* quantum dots of the *InAs/GaAs* heterosystem has been theoretically studied. The dependence of the electronic energy Tamm levels on the quantum dot size is calculated, taking into account the deformation of the heterosystem and without it. To do this, on the one hand, a model of the quantum dot as a semi-finite chain of atoms (Kronig-Penny-Tamm model) is constructed taking into account the change of the lattice constant due to deformation, which in turn depends on the quantum dot size. On the other hand, the quantum dot is modeled by a continuum within the framework of the effective mass theory, the model of the elastic medium and the model of the rectangular potential barrier, which sets the confinement potential for the electron. The models are agreed by equating the energy distances between the first allowed levels in both models.

It is established that due to the electron-deformation interaction, the electron energy of the Tamm surface levels at the hetero boundary of the quantum dot-matrix (*InAs/GaAs*) increases, while in the volume of the quantum dot the electron energy decreases. The reason for the increase in the energy of the Tamm surface levels at the *InAs* quantum dot of the *InAs/GaAs* heterosystem is the decrease the distance between the atoms due to deformation. And the decrease in the electron energy in the volume of a quantum dot is caused by the change the effective depth of potential wells due to the deformation of the quantum dot. It is shown that the energy of the Tamm surface level, taking into account the deformation, increases as the size of the quantum dot decreases. This is consistent with the data of other works, which do not take into account the electron-deformation interaction.

Key words: donor and acceptor impurity, quantum dot, interband and interlevel light absorption, surface states, surface polarization trap.