

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЭКСИТОНОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

С. И. Покутний<sup>1\*</sup>, Ю. Н. Кульчин<sup>2</sup>, В. П. Дзюба<sup>2</sup>

УДК 621.315.592

<sup>1</sup> Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, 03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17, Украина; e-mail: pokutnyi.serg@gmail.com

<sup>2</sup> Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской АН, 690042, Владивосток, Россия, e-mail: kulchin@iacp.dvo.ru

(Поступила 20 февраля 2017)

*Рассмотрено возникновение нового типа электронных возбуждений в гетероструктурах с полупроводниковыми и диэлектрическими квантовыми точками — экситонов, образованных пространственно разделенными электронами и дырками. Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи такого экситона (дырка движется в объеме квантовой точки, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела квантовая точка—матрица) в наносистемах, содержащих полупроводниковые и диэлектрические квантовые точки, по сравнению с энергией связи экситона в полупроводниковых и диэлектрических монокристаллах.*

**Ключевые слова:** экситон из пространственно разделенных электрона и дырки, энергия связи, квантовые точки.

*The appearance of a new type of electronic excitations in heterostructures with semiconductor and dielectric quantum dots — excitons formed by spatially separated electrons and holes — was considered. In the heterostructures containing semiconductor and dielectric quantum dots, the effect of a substantial increase in the binding energy of such exciton was observed (a hole moves in the volume of a quantum dot, and an electron is localized over a spherical interface between a quantum dot and matrix) in comparison with the exciton binding energy in semiconductor and dielectric monocrystals.*

**Keywords:** excitons formed by spatially separated electrons and holes, binding energy, quantum dots.

**Введение.** В настоящее время интенсивно исследуются оптические свойства гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками (КТ) германия с целью создания новых элементов кремниевой оптоэлектроники [1, 2]. В гетероструктурах Ge/Si перспективными для реализации эффективных источников излучения ИК диапазона являются структуры с самоформирующимися Ge/Si-наноструктурами, поскольку фотолюминесценция таких наноструктур в области 0.20—1.14 эВ наблюдается вплоть до комнатной температуры [1, 2]. Для создания на основе Ge/Si-гетероструктур новых эффективных оптоэлектронных устройств необходимо изучение механизмов поглощения света в них.

Наносистемы Ge/Si с КТ Ge относятся к гетероструктурам второго типа, которые характеризуются наличием значительных разрывов в валентной зоне и зоне проводимости. В них основной электронный уровень расположен в матрице кремния, а основной дырочный уровень находится в объеме КТ Ge. Существенный разрыв в валентной зоне вызывает локализацию дырок в объеме КТ. Значительный разрыв в зоне проводимости является потенциальным барьером для электронов — электроны движутся в матрице и не проникают в объем КТ [1, 2]. При исследовании оптических свойств наногетероструктур Ge/Si с КТ Ge в экспериментальной работе [1] впервые обнаружено простран-

---

## SPECTROSCOPY OF EXCITONS IN HETEROSTRUCTURES WITH QUANTUM DOTS

S. I. Pokutnyi<sup>1\*</sup>, Y. N. Kulchin<sup>2</sup>, V. P. Dzyuba<sup>2</sup> (<sup>1</sup> A. A. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine; e-mail: Pokutnyi\_Sergey@inbox.ru; <sup>2</sup> Institute of Automation and Control Processes, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, 690041, Vladivostok, Russia; e-mail: kulchin@iacp.dvo.ru)

венное разделение электронов и дырок, в результате которого электроны локализовались над поверхностью КТ, а дырки двигались в объеме КТ.

В [3—6] нами изучено возникновение нового типа электронных возбуждений в гетероструктурах с полупроводниковыми и диэлектрическими КТ — экситонов из пространственно разделенных электронов и дырок (ЭПРЭД). Обнаружен эффект существенного (почти на два порядка) увеличения энергии связи ЭПРЭД (дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела КТ—матрица) в наносистемах, содержащих полупроводниковые и диэлектрические КТ, по сравнению с энергией связи экситона в соответствующих монокристаллах. Такой эффект открывает возможность использования наногетероструктур в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах при комнатных температурах, и в нанокomпьютерах.

Применению наносистем, состоящих из полупроводниковых КТ, в качестве активной области нанолазеров препятствует малая энергия связи экситона в наносистемах [1]. Поэтому актуальны исследования, направленные на поиск наногетероструктур, в которых может наблюдаться существенное увеличение энергии связи экситона.

В настоящей работе рассмотрено возникновение нового типа электронных возбуждений в гетероструктурах с полупроводниковыми и диэлектрическими КТ — ЭПРЭД. Показано, что механизмы поглощения света в наносистеме обусловлены внутризонными переходами электрона между квантоворазмерными уровнями электронно-дырочной пары (ЭДП) и переходами электрона между квантоворазмерными экситонными уровнями, а также межзонными переходами электрона между квантоворазмерным уровнем дырки и квантоворазмерными уровнями ЭДП и межзонными переходами электрона между квантоворазмерным уровнем дырки и квантоворазмерными экситонными уровнями.

**Спектроскопия экситона из пространственно разделенных электрона и дырки в квантовых точках германия, выращенных в матрице кремния.** Рассмотрим модель квазиуменьшенной наносистемы [5] — сферическую КТ радиуса  $a$ , которая содержит в своем объеме германий с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2 = 16.3$  и окружена матрицей кремния с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1 = 11.7$ . В объеме КТ движется дырка ( $h$ ) с эффективной массой  $m_h/m_0 = 0.39$ , а электрон ( $e$ ) с эффективной массой  $m_e^{(1)}/m_0 = 0.98$  находится в матрице кремния ( $m_0$  — масса свободного электрона,  $r_e$  и  $r_h$  — расстояния электрона и дырки от центра КТ). В такой наносистеме основной электронный уровень расположен в матрице, а основной дырочный уровень — в объеме КТ. Упругие напряжения, возникающие в результате рассогласования по постоянной решетки германия и кремния, вызывают сдвиги зон проводимости и валентных зон в гетероструктуре Ge/Si [1, 2]. Существенный сдвиг потолка валентной зоны ( $\Delta E_{Ge} = 610$  мэВ) КТ Ge относительно потолка валентной зоны матрицы кремния вызывает локализацию дырок в объеме КТ. Значительный сдвиг дна зоны проводимости ( $\Delta E_{c(Si)} = 340$  мэВ) матрицы кремния относительно дна зоны проводимости КТ Ge в гетероструктуре является потенциальным барьером для электронов (рис. 1). Энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой вызывает локализацию электрона в потенциальной яме над поверхностью КТ [3—5].

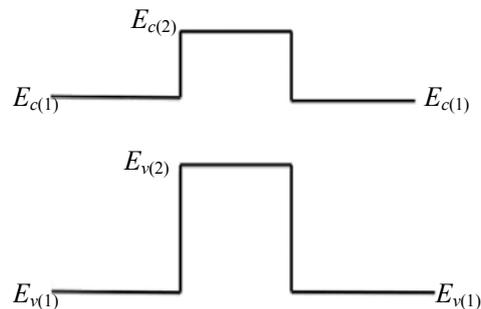


Рис. 1. Зонная схема наногетероструктуры КТ—матрица, КТ является потенциальной ямой для дырки и барьером для электрона;  $E_{c(1)}$ ,  $E_{c(2)}$  и  $E_{v(1)}$ ,  $E_{v(2)}$  — положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в матрице и КТ

В изучаемой модели квазиуменьшенной наноструктуры в рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы с использованием системы триангулярных координат  $r_e = |\mathbf{r}_e|$ ,  $r_h = |\mathbf{r}_h|$ ,  $r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$  с началом в центре КТ гамильтониан экситона из пространственно разделенных дырки, движущейся в объеме КТ, и электрона, находящегося в матрице, принимает вид [3—5]:

$$H(r_e, r_h, r, a) = -\frac{\hbar^2}{2m_e^{(1)}} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{r_e^2 - r_h^2 + r^2}{r_e r} \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_h^2} + \frac{2}{r_h} \frac{\partial}{\partial r_h} + \frac{r_h^2 - r_e^2 + r^2}{r_h r} \frac{\partial^2}{\partial r_h \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V_{eh}(r) + V_e(r_e) + V_h(r_h) + (E_{g(\text{Ge})} - \Delta E_{c(\text{Si})}), \quad (1)$$

где три первых члена являются операторами кинетической энергии электрона, дырки и ЭПРЭД соответственно;  $E_{g(\text{Ge})}$  — ширина запрещенной зоны Ge;  $\mu_0 = m_e^{(1)} m_h / (m_e^{(1)} + m_h)$  — приведенная масса ЭПРЭД.

Вкладом энергии поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью КТ, которая описывается выражениями из [3—5], в гамильтониан (1) экситона в первом приближении можно пренебречь (поскольку диэлектрические проницаемости КТ и матрицы различаются незначительно). Поэтому в потенциальной энергии гамильтониана (1) экситона остается только энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой  $V_{eh}(r)$ , которая описывается формулой [3]:

$$V_{eh}(r) = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \frac{e^2}{r}. \quad (2)$$

В гамильтониане (1) потенциалы

$$V_h(r_h) = \begin{cases} 0, & r_h \leq a, \\ \infty, & r_h > a, \end{cases} \quad (3)$$

$$V_e(r_e) = \infty, \quad r_e \leq a,$$

описывают движение квазичастиц в наносистеме с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы.

С ростом радиуса  $a$  КТ так, что  $a \gg a_{\text{ex}}$ , где  $a_{\text{ex}} = \varepsilon_2 \hbar^2 / \mu e$  — боровский радиус экситона в германии,  $\mu = m_e^{(2)} m_h / (m_e^{(2)} + m_h)$  — приведенная масса экситона,  $m_e^{(2)}$  — эффективная масса электрона в германии, сферическая поверхность раздела КТ—матрица переходит в плоскую поверхность раздела [5]. ЭПРЭД становится двумерным. Уравнение Шрёдингера с таким гамильтонианом (1) описывает двумерный ЭПРЭД, энергетический спектр которого имеет вид [7, 8]:

$$E_n^{2D} = -Ry_{\text{ex}}^{2D} / (n + 1/2)^2, \quad Ry_{\text{ex}}^{2D} = [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2\varepsilon_1 \varepsilon_2]^2 (\mu_0 / m_0) Ry_0, \quad (4)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — главное квантовое число экситона;  $Ry_0 = 13.606$  эВ — постоянная Ридберга. Боровский радиус и энергия связи основного состояния такого двумерного экситона, согласно (4), принимают вид:

$$a_{\text{ex}}^{2D} = [2\varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)] (\hbar^2 / \mu_0 e^2), \quad (5)$$

$$E_{\text{ex}}^{2D} = -4Ry_{\text{ex}}^{2D}, \quad (6)$$

При этом энергия связи  $E_{\text{ex}}^{2D}$  (6) основного состояния двумерного ЭПРЭД

$$E_{\text{ex}}^{2D} = (1 + \varepsilon_2 / \varepsilon_1)^2 (\mu_0 / \mu) E_{\text{ex}}^{3D} \quad (7)$$

в  $(1 + \varepsilon_2 / \varepsilon_1)^2 \mu_0 / \mu$  раз больше энергии связи

$$E_{\text{ex}}^{3D} = -(\mu / m_0) \varepsilon_2^{-2} Ry_0 \quad (8)$$

основного состояния трехмерного экситона ( $\mu$  — приведенная масса экситона в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ ) [3—5].

Результаты вариационного расчета полной энергии  $E_0(a)$  (и энергии связи  $E_{\text{ex}}(a)$ ) основного состояния ЭПРЭД получены в [5] для наносистемы, содержащей КТ Ge, выращенные в матрице кремния [1, 2], со средними радиусами  $a$  КТ (рис. 2)  $3 \leq a \leq 24$  нм. Поскольку в наносистеме вкладом энергии поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью КТ в гамильтониан экситона (1) пренебрегаем, энергии связи  $E_{\text{ex}}(a)$  основного состояния экситона слабо отличаются от соответствующих значений полной энергии  $E_0(a)$  основного состояния экситона в таких наносистемах [3—5]. Из рис. 2 следует, что при изменении средних радиусов  $a$  КТ в интервале  $3 \leq a \leq 6.54$  нм возникают состояния ЭДП, в которой электрон и дырка взаимодействуют посредством кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (2). Энергия основного состояния такой ЭДП изменяется в интервале  $0 \leq E_0(a) \leq E_{eh}$ , где  $E_{eh} = 94$  мэВ. В зоне проводимости матрицы кремния при этом возникает зона состояний ЭДП из пространственно разделенных электрона и дырки с шириной, не превышающей  $E_{eh} = 94$  мэВ, расположенная над дном зоны проводимости [5]. Поскольку гамильтониан (1) записан

в предположении, что зоны проводимости и валентные зоны в гетероструктуре Ge/Si имеют параболическую форму, энергия основного состояния ЭДП должна быть значительно меньше глубины  $\Delta E_{c(\text{Si})}$  потенциальной ямы для неравновесного электрона в матрице кремния (т. е.  $E_{eh}(a) \ll \Delta E_{c(\text{Si})}$ ).

С увеличением среднего радиуса  $a$  КТ связанные состояния ЭДП возникают вблизи сферической поверхности КТ, начиная с критического радиуса КТ  $a \geq a_c \cong 6.54$  нм (рис. 2). Состояния ЭДП, начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)}$ , находятся в области отрицательных энергий (отсчитанных от дна зоны проводимости матрицы кремния), что соответствует связанному состоянию электрона и дырки. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (2) между электроном и дыркой преобладает над энергией размерного квантования электрона и дырки в наносистеме. Энергетические уровни экситона, начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)}$ , находятся в запрещенной зоне матрицы кремния (рис. 2).

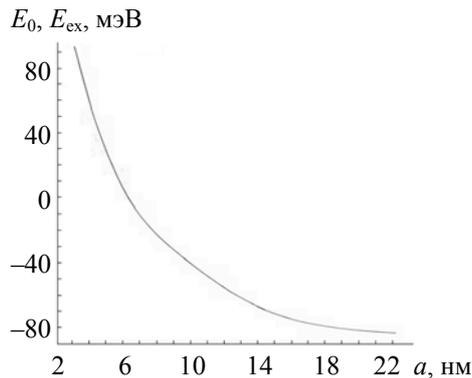


Рис. 2. Зависимость энергии  $E_0$  и энергии связи  $E_{ex}$  основного состояния экситона из пространственно разделенных электрона и дырки от радиуса  $a$  КТ Ge в наносистеме, содержащей КТ Ge, выращенные в матрице кремния; нулевое положение энергии совпадает с положением дна зоны проводимости матрицы кремния  $E_{c(\text{Si})}$

С ростом радиуса  $a$  КТ увеличиваются полная энергия  $|E_0(a)|$ , а также энергия связи  $E_{ex}(a)$  основного состояния ЭПРЭД в наносистеме. В интервале средних радиусов КТ  $6.54 \leq a \leq 22.2$  нм энергия связи  $E_{ex}(a)$  основного состояния экситона существенно (в 6 раз) превышает энергию связи экситона  $E_{ex}^{3D} = 13.7$  мэВ в монокристалле кремния [5]. Начиная с  $a \geq a_c^{(2)} \cong 22.2$  нм полная энергия (и энергия связи) основного состояния экситона в наносистеме асимптотически следует к значению  $E_{ex}^{2D} = -82$  мэВ, характеризующему энергию связи основного состояния двумерного ЭПРЭД (рис. 2). Значения  $a_c^{(1)}$  и  $a_c^{(2)}$  могут быть несколько завышенными, поскольку вариационный расчет энергии основного состояния экситона может давать несколько завышенные энергии [5]. Энергии  $E_0(a)$  и энергии связи  $E_{ex}(a)$  основного состояния экситона, полученные в [5] вариационным методом, значительно меньше ширины запрещенной зоны матрицы кремния  $E_{g(\text{Si})} = 1.17$  эВ, т. е.  $E_0(a) \ll E_{g(\text{Si})}$ , при этом  $E_{ex}^{2D}/E_{g(\text{Si})} = 0.07$ .

Таким образом, в наносистеме, содержащей КТ германия, выращенные в матрице кремния, при изменении средних радиусов  $a$  КТ в интервале 3—6.54 нм в зоне проводимости матрицы кремния сначала возникает зона состояний ЭДП, в которой электрон и дырка взаимодействуют посредством кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (2) с шириной, не превышающей  $E_{eh} = 94$  мэВ, расположенная над дном зоны проводимости. С ростом радиуса  $a$  КТ в интервале 6.54—22.2 нм зона состояний ЭДП переходит в зону экситонных состояний с шириной, не превышающей  $E_{ex}^{2D} = 82$  мэВ, расположенной в запрещенной зоне матрицы кремния (под дном зоны проводимости) [5] (см. рис.2).

В [2] с помощью метода электронно-лучевой литографии получены гетероструктуры, представляющие собой линейные цепочки КТ Ge на подложках кремния (средние размеры КТ Ge  $\leq 60$  нм, среднее расстояние между поверхностями КТ  $d = 180$  нм). В наноструктурах при расстояниях между поверхностями КТ порядка  $d$  взаимодействием между КТ можно пренебречь. Оптические свойства таких наносистем в основном определяются энергетическими спектрами электрона и дырки, локализованных вблизи поверхности одиночных КТ Ge, выращенных в матрице кремния [1, 2, 5].

Для оценок энергий переходов электрона в гетероструктуре Ge/Si с КТ Ge считаем, что КТ имеют сферическую форму. Поскольку в условиях экспериментов [2] средние радиусы КТ  $a \leq 30$  нм, как следует из результатов вариационного расчета энергии основного состояния экситона  $E_0(a)$  в наноси-

стеме, при изменении радиусов  $a$  КТ Ge в интервале 3—6.54 нм в зоне проводимости матрицы кремния сначала возникает зона состояний ЭДП, в которой электрон и дырка взаимодействуют посредством кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (2) с шириной  $E_{eh} \leq 94$  мэВ [5] (см. рис. 2).

Для межзонного перехода неравновесного электрона с квантоворазмерного уровня  $E_h(a)$ , расположенного в валентной зоне КТ Ge, на квантоворазмерный уровень  $E_{eh}(a)$  в зоне проводимости матрицы кремния необходим квант света с энергией

$$\hbar\omega_{eh}(a) = E_{g(\text{Si})} - \Delta E_{c(\text{Si})} + E_{eh}(a), \quad (9)$$

где  $E_{g(\text{Ge})} - \Delta E_{c(\text{Si})} = 330$  мэВ. Поскольку максимальное значение  $E_{eh} = 94$  мэВ, для такого межзонного перехода электрона, согласно (9), необходим квант света с энергией [5]  $330 \leq \hbar\omega_{eh}(a) \leq 424$  мэВ. С увеличением радиуса  $a$  КТ Ge в интервале 6.54—22.3 нм зона состояний ЭДП переходит в зону экситонных состояний с шириной  $E_{ex}^{2D} \leq 82$  мэВ, расположенную в запрещенной зоне матрицы кремния [5] (см. рис. 2). Для перехода неравновесного электрона с квантоворазмерного уровня  $E_h(a)$  на уровень  $E_{ex}(a)$  основного состояния экситона необходим квант света с энергией

$$\hbar\omega_{eh}(a) = E_{g(\text{Ge})} - \Delta E_{c(\text{Si})} - E_{ex}(a), \quad (10)$$

где  $E_{ex}(a)$  — энергия связи экситона. Поскольку максимальное значение  $E_{ex} = 82$  мэВ, для такого перехода электрона, согласно (10), необходим квант света с энергией [5]  $248 \leq \hbar\omega_{eh}(a) \leq 330$  мэВ.

Таким образом, внутризонные переходы неравновесного электрона в зоне состояний ЭДП и примыкающей к ней зоне экситонных состояний при изменении средних радиусов  $a$  КТ в интервале 3—24 нм, а также межзонные переходы электрона между квантоворазмерным уровнем  $E_h(a)$  дырки, расположенным в валентной зоне КТ германия, и квантоворазмерными уровнями ЭДП, находящимися в зоне проводимости матрицы кремния, и межзонные переходы электрона между квантоворазмерным уровнем  $E_h(a)$  и квантоворазмерными экситонными уровнями, расположенными в запрещенной зоне матрицы кремния, вызывают значительное поглощение излучения в ИК области в интервалах энергий 248—330 и 330—424 мэВ [5], которые содержатся в области 0.2—1.14 эВ, наблюдавшееся в экспериментах [1, 2], вплоть до комнатной температуры и обуславливают экспериментально установленное существенное размытие края поглощения.

Локализация неравновесных электронов над сферической поверхностью раздела КТ—матрица (при этом электроны находятся в зоне экситонных состояний) приводит к уменьшению концентрации электронов и, как следствие, падению проводимости гетероструктуры Ge/Si с КТ Ge (к эффекту отрицательной фотопроводимости [1, 2]).

**Спектроскопия экситона из пространственно разделенных электрона и дырки в диэлектрических квантовых точках.** В работах [9, 10] исследованы оптические свойства гетерогенных наночастиц композитов на основе широкозонных диэлектрических наночастиц из оксида алюминия, помещенных в матрицу вакуумного масла VM-4. Оптические свойства таких наносистем при малых концентрациях КТ ( $x = 0.03$  %) в основном определяются энергетическими спектрами электрона и дырки, локализованных вблизи поверхности одиночных КТ [3—6]. Поскольку ширина запрещенной зоны матрицы  $\sim 3.3$  эВ значительно меньше ширины запрещенной зоны КТ оксида алюминия ( $E_g = 7.2$  эВ), существует вероятность стекания электрона из объема КТ в матрицу и локализации электрона в потенциальной яме над поверхностью КТ (дырка при этом движется в объеме КТ). В [9, 10] установлено, что наночастицы оксида алюминия имеют широкую полосу поглощения (1.4—3.7 эВ). В запрещенной зоне КТ также обнаружен уровень  $E_d = -2.3$  эВ донорного типа шириной 0.3—0.4 эВ, отсчитанный от дна зоны проводимости КТ.

В [4] выполнены вариационные расчеты полной энергии  $E_0(a)$  (и энергии связи  $E_{ex}(a)$ ) основного состояния ЭПРЭД в исследованной в [9, 10] наносистеме, содержащей КТ оксида алюминия с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2 = 10$  и эффективной массой дырки  $m_h/m_0 = 6.2$ , помещенные в VM-4 с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1 = 1.96$ . Эффективная масса электрона в матрице вычислена в [11]  $m_e^{(1)}/m_0 = 0.537$  с радиусами КТ в интервале  $3.1 \leq a \leq 19.1$  нм. Из рис. 3 следует, что экситонное состояние возникает вблизи сферической поверхности КТ, начиная с критического радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)} \cong 3.1$  нм. Такое экситонное состояние находится в области отрицательных энергий (отсчитанных от потолка запрещенной зоны КТ оксида алюминия). С ростом радиуса КТ  $a$  увеличивается полная энергия  $|E_0(a)|$  (и энергия связи  $E_{ex}(a)$ ) основного состояния ЭПРЭД в наносистеме. В указанном интервале радиусов  $a$  энергия связи  $E_{ex}(a)$  основного состояния экситона существенно (в 3—49 раз) превышает энергию связи трехмерного экситона  $E_{ex}^{3D} = 51.16$  мэВ в монокристалле оксида алюми-

ния. Начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(2)} \cong 19.1$  нм, полная энергия  $E_0(a)$  (и энергия связи  $E_{\text{ex}}(a)$ ) основного состояния экситона в наносистеме асимптотически следует к значению  $E_{\text{ex}}^{2D} = -2.504$  эВ, характеризующему энергию связи основного состояния двумерного ЭПРЭД.

Для интерпретации результатов [9, 10] считаем, что КТ имеют сферическую форму. Поскольку в условиях экспериментов [9, 10] средние радиусы КТ  $a \leq 25$  нм, из результатов вариационного расчета энергии основного состояния экситона  $E_0(a)$  в наносистеме, содержащей КТ оксида алюминия, следует, что при изменении радиусов КТ в интервале  $3.1 \leq a \leq 19.1$  нм в запрещенной зоне КТ оксида алюминия возникает зона состояний ЭПРЭД шириной, не превышающей  $E_1 = E_{\text{ex}}^{2D} = 2.504$  эВ, расположенная у дна зоны проводимости (рис. 3) [4]. Уровень  $E_d = -2.3$  эВ шириной 0.3—0.4 эВ, экспериментально обнаруженный в [9, 10], попадает в эту экситонную зону КТ оксида алюминия. Значительный интервал (от 1.4 до  $E_1 = E_{\text{ex}}^{2D} = 2.504$  эВ) полосы поглощения, которая наблюдалась в [9, 10], также попадает в зону экситонных состояний КТ оксида алюминия.

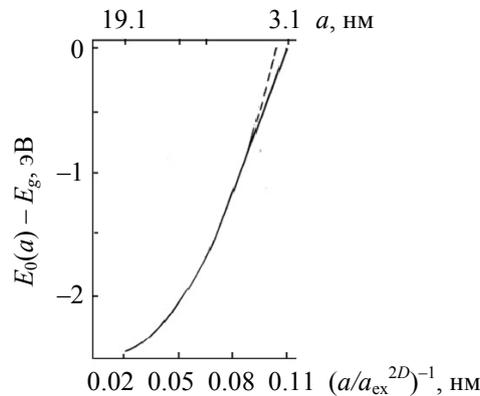


Рис. 3. Зависимость энергии основного состояния экситона  $E_0(a) - E_g$  (сплошная линия) и энергии связи основного состояния экситона  $E_{\text{ex}}(a) - E_g$  (пунктир) от радиуса  $a$  КТ оксида алюминия

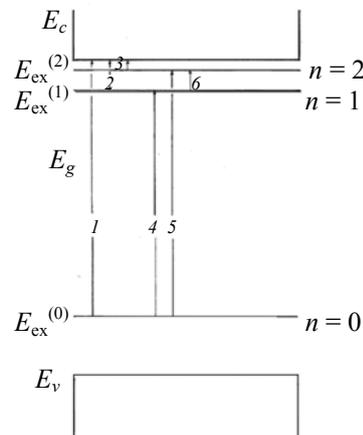


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней двумерного экситона из пространственно-разделенных электрона и дырки в наносистеме; переходы электрона, разрешенные правилами отбора, между уровнями двумерного экситона в наносистеме: 1 — между уровнем основного состояния ( $n = 0$ ) экситона  $E_{\text{ex}}^{(0)}$  и дном зоны проводимости  $E_c$  (энергия перехода  $\Delta E_{0c} = E_{\text{ex}}^{(0)} = 2.504$  эВ), 2 — между первым возбужденным ( $n = 1$ ) уровнем экситона  $E_{\text{ex}}^{(1)}$  и дном зоны проводимости  $E_c$  ( $\Delta E_{1c} = E_{\text{ex}}^{(1)} = 0.278$  эВ), 3 — между вторым возбужденным ( $n = 2$ ) уровнем экситона  $E_{\text{ex}}^{(2)}$  и дном зоны проводимости  $E_c$  ( $\Delta E_{2c} = E_{\text{ex}}^{(2)} = E_{\text{ex}}^{(0)}/25 = 0.10$  эВ); 4 — между основным  $E_{\text{ex}}^{(0)}$  и первым возбужденным  $E_{\text{ex}}^{(1)}$  уровнями экситона ( $\Delta E_{1c} = E_{\text{ex}}^{(1)} - \Delta E_{\text{ex}}^{(0)} = (8/9)E_{\text{ex}}^{(0)} = 2.226$  эВ); 5 — между основным  $E_{\text{ex}}^{(0)}$  и вторым возбужденным  $E_{\text{ex}}^{(2)}$  уровнями экситона ( $\Delta E_{02} = (24/25)E_{\text{ex}}^{(0)} = 2.404$  эВ), 6 — между первым  $E_{\text{ex}}^{(1)}$  и вторым  $E_{\text{ex}}^{(2)}$  возбужденными уровнями экситона ( $\Delta E_{12} = (16/225)E_{\text{ex}}^{(0)} = 0.178$  эВ)

На рис. 4 изображена диаграмма энергетических уровней двумерного ЭПРЭД в наносистеме. Переходы электрона между уровнями двумерного экситона в наносистеме вызывают поглощение (и излучение) квантов энергии в видимой и ИК областях. Уникальность диэлектрических наночастиц оксида алюминия, состоящая в наличии запрещенной зоны с большой шириной, дает возможность по спектрам поглощения и пропускания наносистем экспериментально обнаружить при комнатных температурах существование экситонных состояний (основного ( $n = 0$ ) и возбужденных ( $n = 1$  и  $2$ )) [4]. Это позволяет, по-видимому, впервые развить теоретическую и экспериментальную спектроскопию состояний ЭПРЭД в наногетеросистемах, содержащих диэлектрические КТ оксида алюминия, а также открывает новые возможности использования таких наногетероструктур в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах при комнатных температурах [4].

**Результаты и их обсуждение.** Эффект существенного увеличения энергии связи  $E_{ex}(a)$  основного состояния экситона в наносистемах, содержащих КТ германия [5], селенида цинка, сульфида и селенида кадмия [3], а также диэлектрические КТ оксида алюминия [4], согласно формулам (2), (4), (6)—(8), определяется в основном двумя факторами: увеличением энергии кулоновского взаимодействия  $|V_{eh}(r)|$  электрона с дыркой (эффект диэлектрического усиления [8]) и пространственным ограничением области квантования объемом КТ, при этом с увеличением радиуса КТ, начиная с  $a \geq a_c^{(2)}$ , экситон в наносистеме становится двумерным с энергией связи основного состояния  $E_{ex}^{2D}$ , которая существенно (почти на два порядка) превышает энергию связи трехмерного экситона  $E_{ex}^{3D}$  в монокристаллах.

Изменяя параметры указанных полупроводниковых гетероструктур Ge/Si с КТ германия [5], селенида цинка, сульфида и селенида кадмия [3], а также параметры гетероструктур с диэлектрическими КТ оксида алюминия [4] (радиусы КТ  $a$ , отношение эффективных масс квазичастиц ( $m_h/m_{e(1)}$ )), можно направленно варьировать положения энергетических уровней ЭДП и ЭПРЭД, энергии связи экситона, ширины экситонных зон, а также энергии переходов в экситонных зонах. Последнее обстоятельство, а также эффект существенного увеличения энергии связи экситона, по-видимому, открывают новые возможности использования таких наногетероструктур в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах при комнатных температурах, а также в оптических нанокomпьютерах [12, 13].

Квазиатомную наногетероструктуру второго типа иногда называют суператомом (или искусственным атомом) [3—5]. Энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой, а также энергия поляризационного взаимодействия электрона с поверхностью раздела КТ—матрица образуют потенциальную яму, в которой локализуется электрон над поверхностью КТ. Электронам в суператоме соответствуют определенные орбитали, локализованные над поверхностью КТ. Энергетический спектр сверхатома, начиная с критического радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)} \cong 6$  нм, полностью состоит из квантоворазмерных уровней [3—5].

Сближение двух КТ вплоть до некоторого критического расстояния  $D_c$  приводит к перекрытию электронных орбиталей (при этом интеграл перекрытия электронных волновых функций, описывающих локализованные над поверхностями КТ электроны, принимает существенное значение) и возникновению обменных взаимодействий. В результате возможны условия для возникновения из КТ новых квантовых наносистем — экситонных квазимолекул [14—16]. Можно предположить, что указанные выше условия образования квазимолекул обеспечены воздействием внешнего электромагнитного поля. В пользу этого свидетельствуют результаты работ [17, 18], в которых возникновение эффективного взаимодействия между КТ на значительных расстояниях в условиях воздействия электромагнитного поля наблюдалось экспериментально.

В [14—16] показано, что в наногетероструктурах, содержащих полупроводниковые КТ селенида цинка, сульфида и селенида кадмия, а также диэлектрические КТ оксида алюминия в качестве экситонной квазимолекулы выступают две КТ, над поверхностями которых локализируются ЭПРЭД. Установлено, что возникновение экситонной квазимолекулы, состоящей из двух КТ, носит пороговый характер и возможно в наносистеме, в которой расстояние  $D$  между поверхностями КТ определяется условием  $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$  (где  $D_c^{(1)}$  и  $D_c^{(2)}$  — некоторые критические расстояния). В энергию связи экситонной квазимолекулы основной вклад вносит энергия обменного взаимодействия электронов с дырками, который значительно больше вклада энергии кулоновского взаимодействия электронов с дырками. Обнаружен эффект существенного (почти на два порядка) увеличения энергии связи основного синглетного состояния квазимолекулы из пространственно разделенных электронов и дырок в наносистемах по сравнению с энергией связи биэкситонов в монокристаллах [14—16]. Такой эф-

фekt обусловлен тем, что благодаря наличию в наносистемах поверхностей раздела КТ—матрица энергия обменного взаимодействия электронов с дырками (перенормированная кулоновским и поляризационным взаимодействиями электронов с дырками) в наносистемах гораздо больше, чем в монокристаллах [14—16].

**Заключение.** Рассмотрено возникновение нового типа электронных возбуждений в гетероструктурах с полупроводниковыми и диэлектрическими квантовыми точками — экситонов из пространственно разделенных электронов и дырок. Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи экситона из пространственно разделенных электрона и дырки (дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован над сферической поверхностью раздела КТ—матрица) в наносистеме, содержащей КТ германия, выращенные в матрице кремния, по сравнению с энергией связи экситона в монокристалле кремния. Установлено, что в такой наносистеме в зоне проводимости кремния сначала возникает зона состояний электронно-дырочной пары, в которой электрон и дырка взаимодействуют посредством кулоновского взаимодействия. С увеличением радиуса квантовых точек зона состояний электронно-дырочной пары переходит в зону экситонных состояний, расположенную в запрещенной зоне матрицы кремния. Показано, что механизмы поглощения света в наносистеме обусловлены внутризонными переходами электрона между квантоворазмерными уровнями электронно-дырочной пары и переходами электрона между квантоворазмерными экситонными уровнями, а также межзонными переходами электрона между квантоворазмерным уровнем дырки и квантоворазмерными уровнями электронно-дырочной пары и межзонными переходами электрона между квантоворазмерным уровнем дырки и квантоворазмерными экситонными уровнями [5].

Приведенные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности создания новых квазиатомных наносистем — экситонных квазимолекул, в том числе аналогов природных, с новыми физическими и химическими свойствами. На их основе возможно построение новых квантовых наносистем — квазикристаллов, управление симметрией и периодом решетки которых позволит реализовать уникальные физические эффекты и явления, создать новые принципы в новом направлении нанооптоэлектроники — коллоидной нанофотоники, основы которой сформулированы С. В. Гапоненко [19, 20].

- [1] **А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, А. И. Никифоров.** Письма в ЖЭТФ, **73**, № 4 (2001) 598—602
- [2] **Ж. В. Смагина, А. В. Двуреченский, В. А. Селезнев.** ФТП, **49**, № 6 (2015) 767—772
- [3] **S. I. Pokutnyi.** Semiconductors, **47**, N 6 (2013) 791—798
- [4] **S. I. Pokutnyi, Yu. N. Kulchin, V. P. Dzyuba.** Semiconductors, **49**, N 10 (2015) 1311—1315
- [5] **S. I. Pokutnyi.** Low Temperature Physics, **42**, N 12 (2016) 1151—1154
- [6] **S. I. Pokutnyi, Y. N. Kulchin, V. P. Dzyuba.** Proc. SPIE, **10176** (2016) 1017603(1—7)
- [7] **Y. E. Lozovik, V. N. Nishanov.** Phys. Solid State, **18**, N 11 (1976) 1905 — 1911
- [8] **L. V. Keldysh.** JETP Lett., **29**, N 11 (1979) 658—661
- [9] **V. A. Milichko, V. P. Dzyuba, Y. N. Kulchin.** Appl. Phys. A, **11**, N 1 (2013) 319—322
- [10] **V. P. Dzyuba, Y. N. Kulchin, V. A. Milichko.** Adv. Mater. Res. A, **677** (2013) 42—45
- [11] **S. I. Pokutnyi.** Phys. Lett. A, **203**, N 5 (1995) 388—394
- [12] **K. Valiev.** Adv. Phys. Sci., **48** (2005) 1—22
- [13] **D. K. Efimkin, Y. E. Lozovik, A. A. Sokolik,** Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **86**, N 11 (2012) 115436—115441
- [14] **S. I. Pokutnyi.** Semiconductors, **47**, N 12 (2013) 1626—1635
- [15] **S. I. Pokutnyi, Y. N. Kulchin, V. P. Dzyuba.** J. Nanophoton., **10**, N 3 (2016) 036008(1—8)
- [16] **S. I. Pokutnyi.** Opt. Eng., **56**, N 9 (2017) 091603(1—7)
- [17] **K. Lalumiure, B. Sanders, F. Van Loo.** Phys. Rev. A, **88**, N 10 (2013) 43806—43812
- [18] **F. Van Loo, A. Fedorov, K. Lalumiure.** Science, **342**, N 6 (2013) 1494—1496
- [19] **S. V. Gaponenko.** Introduction to Nanophotonics, New York, Cambridge University Press (2010)
- [20] **S. V. Gaponenko, H. V. Demir, C. Seassal.** Opt. Express, **24**, N 2 (2016) A430—A433