

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций  
Кафедра «Экспериментальная физика»

Проект допущен к защите  
Зав. кафедрой ЭФ

\_\_\_\_\_ 2017 г.

## ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

Тема: «Многочастичные эффекты в наноразмерных квантовых точках».

Направление:

Специальность:

Выполнил студент гр.43415/1

(подпись)

К.А. Арбузова

Руководитель, профессор, д.ф.-м.н.

(подпись)

А.Н. Ипатов

Санкт - Петербург

2017

## Содержание

- 1) Перечень условных обозначений
- 2) Вводная о применение КТ
- 3) Анотация
- 4) Введение
- 5) Теоретический подход
- 6) Обсуждение результатов
- 7) Заключение
- 8) Список использованной литературы

## 1. Условные обозначения

КТ – квантовая точка

## 2. Вводная о применении КТ

КТ - фрагмент проводника или полупроводника (например InGaAs, CdSe или GaInP/InP), носители заряда (электроны или дырки) которого ограничены в пространстве по всем трём измерениям.

Для медицины и биологии, можно сказать, что КТ – это наноразмерные сенсоры.

**Квантовые точки имеют большой потенциал практического применения.**

- 1) В первую очередь это связано с возможностью контролировать варьировать эффективную ширину запрещенной зоны при изменении размера. При этом будут изменяться оптические свойства системы: длина волны люминесценции, область поглощения.
- 2) Другой практически важной особенностью квантовых точек является способность существовать в виде золь (растворов). Это позволяет легко получать покрытия из пленок квантовых точек дешевыми методами, например spin-coating, или наносить квантовые точки с помощью струйной печати на любые поверхности.
- 3) Также за счет растворных технологий возможно вводить квантовые точки в подходящие матрицы и создавать композитные материалы.

Все эти технологии позволяют **избежать** при создании устройств на основе квантовых точек **дорогих вакуумных технологий**, традиционных для микроэлектронной техники.

Зависимость энергетического спектра от размера дает огромный потенциал для практического применения квантовых точек.

Квантовые точки могут применяться в оптоэлектрических системах.

**Примеры использования:**

- 1) светоизлучающие диоды
- 2) плоские светоизлучающие панели,
- 3) лазеры,
- 4) ячейки солнечных батарей
- 5) полевые транзистры
- 6) фотоэлектрических преобразователей, как биологические маркеры

т.е. везде, где требуются варьируемые, перестраиваемые по длине волны оптические свойства.

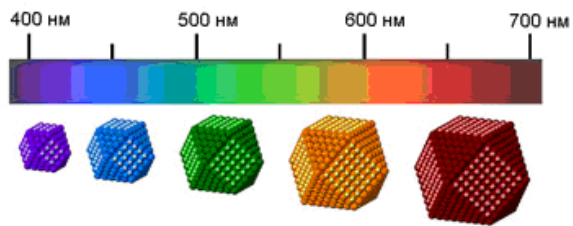
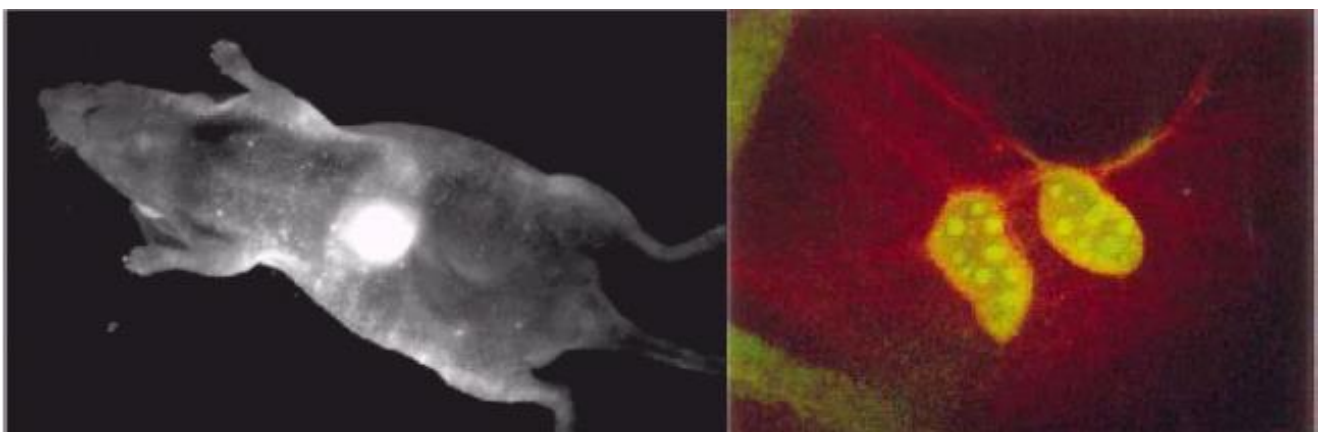


Рис.1 Слева: квантовые точки на основе халькогенидов кадмия в зависимости от своего размера флуоресцируют разными цветами. Справа Флуоресценция взвесей квантовых точек разного размера при облучении ультрафиолетом. Фотография пресс-службы РОСНАНО.

## Создание флуоресцентных меток

На основе квантовых точек. Имеет ряд преимуществ перед органическими красителями.



Справа: окрашивание элементов клетки при помощи водорастворимых квантовых точек.

Слева: оптическая томография. Фотография получена при использовании квантовых точек с люминесценцией введенных в мышь.

### 3. Аннотация

В этой работе были изучены свойства основного состояния многоэкситонного комплекса, локализованного в наноразмерной полупроводниковой квантовой точке (**КТ**). Расчеты были выполнены с использованием аппроксимации огибающей функции для перемещения электронов и дырок в КТ. Квантово-механическая обработка электронно-дырочного перехода была осуществлена в рамках теории функционала плотности.

Были проанализированы зависимости энергии основного состояния от радиуса КТ, номер электронно-дырочных пар, диэлектрическая функция КТ и эффективные массы электронов и дырок. Анализ показал, что когда многоэкситонный комплекс сильно локализован в пределах КТ, то его дискретная энергия связи такая же, как и энергия связи изолированного экситона в объемном полупроводнике.

При этом физические свойства системы определяются единственным параметром: отношением КТ к радиусам свободного экситона.

### 4. Введение

Формирование многоэкситонных комплексов в КТ привлекает возрастающий интерес многочисленных исследователей [24-32].

Свойства многоэкситонных комплексов изучались с использованием **различных теоретических подходов:**

- 1) формализм функции Грина [23]
- 2) уравнение Ванье с представлением корреляционной функции для квазичастиц [33]
- 3) метод фермионных операторов квазичастиц [34]
- 4) модели сильной связи [26,35]
- 5) методы конфигурационного взаимодействия [25]
- 6) вариационный подход [30]

Выбор теоретического описания, главным образом, определяется числом носителей и размером рассматриваемой системы. Число носителей в КТ строго ограничены процессами безызлучательной рекомбинации и, как правило, не превышает даже несколько электрон-дырочных пар.

Таким образом, типичные рассматриваемые объекты являются **одинокими экситонами**, трионами и биэкситонами, ограниченные КТ-ми. Теоретические

подходы, упомянутые выше, были изначально разработаны для такого рода вопросов.

Однако при некоторых условиях можно произвести многоэкситонные комплексы, содержащие десятки электрон-дырочных пар. Например, в нанокристаллах, с подавленной/запрещенной оже-рекомбинацией [29].

В этом случае должны быть использованы:

- 1) самосогласованная квантовая многочастичная обработка электронно-дырочной динамики как локальная плотность аппроксимации (ЛПА) [36] теории функционала плотности (ТФП) [37]
- 2) или приближение Хартри-Фока [38].

Эти подходы были успешно использованы для больших электронно-дырочных комплексов в объемных полупроводниках, содержащих от нескольких десятков [39, 40] до миллионов [41] электронно-дырочных пар.

В настоящей работе мы будем применять квантово-механические методы для многоэкситонных комплексов в КТ с десятками электрон-дырочных пар.

Целью настоящей работы является всестороннее **изучение основного состояния многоэкситонных комплексов в полупроводниковых квантовых точках.**

Свойства этих наноразмерных систем зависят от многочисленных параметров:

- 1) радиус КТ
- 2) так же как смещения краевых границ,
- 3) количество электронно-дырочных пар и их эффективные массы,
- 4) диэлектрические функции КТ и окружающей среды.

Фундаментальный вопрос заключается в **числе независимых параметров**, определяющих физические свойства многоэкситонного основного состояния.

В зависимости от основных характеристик КТ от их размера можно выделить две принципиально различных модели:

- 1) **квантово-локализованная** состояние
- 2) **свободный многоэкситонный комплекс.**

Переход между этими моделями является наиболее интересном феноменом.

Первое состояние имеет место в случае очень **малого радиуса КТ**. В этом случае **кинетические энергии электронов и дырок превосходят их кулоновскую энергию взаимодействия**. Электроны и дырки сильно локализованы в пределах КТ наличием зонных смещений и их энергии в

основном определены их индивидуальным квантованием в потенциальной яме.

Второе состояние наоборот имеет очень **большой КТ радиус** и влияние его поверхности раздела на многоэкситонный комплекс незначителен. Экситонный комплекс можно рассматривать как свободный, находящийся в объемном полупроводнике. В этом случае электроны и дырки связаны их взаимным **кулоновским взаимодействием**, образуя стабильные экситонные комплексы различных размеров:

- 1) от одиночных электронно-дырочных пар
- 2) до макроскопическим электронно-дырочных **капель**, содержащих миллионы электрон-дырочных пар.

Последние интенсивно изучаются в течение последних десятилетий [41].

Электронно-дырочные капля имеет однородную плотность распределения с довольно резкой отсечкой. В нейтральной электронно-дырочной капле плотность электронов и дырок, очевидно, совпадают, т.е. система в основном состоянии локально нейтральна. Это означает, что дальнедействующие силы прямого кулоновского взаимодействия отсутствуют, а капля соединена **короткодействующим обменным и корреляционным взаимодействием**.

Вполне естественно, что свойства такой электронно-дырочной жидкости определяется его средней плотностью, т.е. средним электронно-дырочным радиусом  $r_s$ . Оказывается, что зависимость параметра  $r_s$  от эффективных масс электронов и дырок и диэлектрической функции шкалирована как радиус изолированного экситона, так и имеет место в однородной электронно-дырочной плазме [41]. Следовательно, энергия **связи электронно-дырочной капли на одну электронно-дырочную пару также шкалирована, как энергия связи одного экситона**.

Было показано, что эта фундаментальная особенность электронно-дырочных комплексов сохраняется даже для наноразмерных электронно-дырочных комплексов, содержащих **десятки электрон-дырочных пар** [39, 40], несмотря на, что их **плотность не является больше однородной**. Это можно объяснить тем фактом, что даже небольшие электронно-дырочные комплексы еще стремятся сохранить локальную нейтральность, чтобы минимизировать их энергию основного состояния.

Тем не менее можно предполагать, что в КТ такое дискретное поведение энергии основного состояния будет **искажено наличием гетероперехода**. В дополнение к набору параметров, определяющих энергию основного состояния в объеме, в случае квантовой точки у нас есть еще один параметр, то есть **радиус потенциальной ямы**. Однако, как будет показано ниже,

**дискретное поведение энергии основного состояния сохраняется, даже если многоэкситонный комплекс сильно локализован в пределах КТ.**

В этом случае энергия основного состояния может быть представлена как функция, зависящей только от одного параметра: **отношением радиуса свободного многоэкситонного комплекса к радиусу КТ.**

Сильная локализация означает, что мы можем пренебречь туннелированием электронов и дырок за пределами гетеропереходов КТ. Например, это довольно распространенная ситуация для наноразмерных полупроводниковых КТ, внедренных в коллоидную среду. Из-за существенной разницы между электронными структурами полупроводникового материала и окружающей среды смешение электронных состояний внутри и снаружи КТ запрещено. Кроме того, туннелирование электронов за пределы КТ часто незначительно, даже если материалы КТ и окружающей среды являются полупроводниковыми соединениями.

Действительно, типичные зонные смещения около сотни мэВ [42], в то время как типичная энергия экситона ниже по порядку величины [41], что приводит к подавлению туннелирования электронов через потенциальный барьер.

**Поэтому в пределе малой КТ, то есть в квантовой локализованной системе, электронные и дырочные волновые функции практически совпадают, что в свою очередь приводит к локальной нейтральности экситонного комплекса, аналогично случаю больших КТ.**

Вполне естественно, что даже в промежуточном положении, когда радиус КТ сравним с радиусом свободной многоэкситонной капели, в системе **все еще сохраняется локальная нейтральность с высокой точностью**, что, в свою очередь, ведет к **шкалированному** поведению многоэкситонного основного состояния энергии в широком диапазоне радиуса КТ.

**Чтобы доказать эту тенденцию мы** считаем энергию основного состояния как функцию радиуса КТ для многоэкситонных комплексов **для различными чисел электрон-дырочных пар**  $N = 8, 18, 32$ , и для различных соотношений масс электронов и дырок. Ради простоты мы рассмотрим сферически симметричные КТ и многоэкситонные комплексы с числом пар, которые соответствуют структурам со сферически симметричными замкнутыми оболочками.

Было показано, что **электроны и дырки в полупроводниковой КТ образуют оболочки атомного типа** [3,27,43,44]. Мы описываем и электронное и



дырочное движение в КТ в пределах функции аппроксимации [45]. В нашем исследовании мы рассматриваем случай прямого полупроводника с простой параболической, изотропной, с невырожденной валентной зоной и зоной проводимости. Энергия основного состояния была рассчитана в пределах аппроксимации локальной плотности (АЛП) путем решения самосогласованной системы уравнений Кона-Шэма [36]. Доказано, что этот метод пригоден для квантовой обработки многочастичной фермионной системы, содержащей десять и более частиц [46]. Мы не рассматриваем здесь небольшие экситонные комплексы, такие как трионы и биэкситоны, поскольку их описание требует более точного подсчета для парных корреляций.

## 5. Теоретический подход

Рассмотрим многоэкситонный комплекс, содержащий равное число электронов и дырок, локализованных в полупроводниковой КТ, **соединенных в сочетании с взаимным кулоновским и обменно-корреляционным взаимодействием.**

**Движение** электронов и дырок описывается **аппроксимацией огибающей функции**, допуская, что радиусы КТ и экситона значительно больше постоянной решетки. Будем считать простую невырожденную зонную структуру для зоны проводимости и валентной зоны с изотропным параболическим энергетическим спектром, описанного с помощью эффективных масс  $m_e$  и  $m_h$  для электронов и дырок соответственно.

**Кулоновское взаимодействие между** электронами и дырками экранируют в связи с поляризацией полупроводниковой среды. **Этот эффект мы принимаем в расчет с помощью значения диэлектрической функции  $\epsilon$ .**

В этой работе мы рассматриваем только многоэкситонные комплексы сильно локализованные в пределах КТ. Вот почему мы **не учитывают возможную разницу между диэлектрическими** функциями материала КТ и окружающей среды. В этом случае эффект экранирования просто уменьшает эффективный заряд носителей на величину диэлектрической функции,  $q^2 = e^2 / \epsilon$ .

**Влияние межчастичного кулоновского взаимодействия** в рассматриваемой системе значительно по энергетической шкале экситонной энергии связи.

$$E_0 = \frac{q^4 \mu}{2\hbar^2}, \quad \mu = \frac{m_e m_h}{(m_e + m_h)}, \quad (1)$$

где  $\mu$  - приведенная масса электронно-дырочной пары. Диэлектрической функцией частотной зависимости можно пренебречь для этой шкалы энергии и статическая диэлектрическая проницаемость может быть использована для  $\epsilon$ .

**В нашем исследовании мы посчитали энергию основного состояния и волновые функций с использованием подхода АЛП.** Следуя этой аппроксимации, мы считаем энергии отдельных частиц,  $\epsilon_i^{(e)}$  и  $\epsilon_a^{(h)}$ , и соответствующие волновые функции,  $\psi_i^{(e)}$  и  $\psi_a^{(h)}$ , заполненных электронных и дырочных состояний. Эти волновые функции подчиняются множеству связанных уравнений Кона-Шэма [36],

$$-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_\lambda} \psi_n^{(\lambda)}(\mathbf{r}) + (V^{(\lambda)}(\mathbf{r}) + U_H^{(\lambda)}(\mathbf{r}) + U_{xc}^{(\lambda)}(\mathbf{r})) \psi_n^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \epsilon_n^{(\lambda)} \psi_n^{(\lambda)}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Здесь индекс  $\lambda = e, h$  обозначает вид носителей,  $V^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  являются зонным смещением КТ линий для зоны проводимости ( $\lambda = e$ ) и валентности ( $\lambda = h$ ) полос,  $U_H^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  и  $U_{xc}^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  хартриевский и обменно-корреляционный потенциалы соответственно.

В настоящей работе мы предполагаем **смещения зоны проводимости и валентной зоны намного выше**, чем типичные кинетических энергий электронов и дырок. Это подразумевает **сильную локализацию электронов и дырок внутри КТ**, поэтому полученные результаты не чувствительны к  $V^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  профилю вне КТ. Внутри КТ,  $r < R$ , их сумма равна энергии запрещенной зоны материала КТ, в  $V^{(e)} + V^{(h)} = E_g$ ,  $R$  есть радиус сферической КТ. Хартриевские потенциалы [38]  $U_H^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  считаются как:

$$U_H^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \pm q^2 \int \frac{(n_e(\mathbf{r}') - n_h(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3)$$

где  $n_e$  и  $n_h$  плотность электронов и дырок,

$$n_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2, \quad (4)$$

и суммирование осуществляется по всем заполненным одночастичным состояниям. Знаки "+" и "-" в уравнении (3) соответствуют электронам и дыркам, соответственно.

Численные расчеты, обсуждаемые ниже, были выполнены для сферических КТ с полностью заполненными оболочками. В этом случае распределение плотности заряда в уравнении (4) и, следовательно, потенциалы Кона-Шэма в уравнении (2) являются сферически симметричными. Таким образом,

одночастичные волновые функции могут быть представлены в виде произведения радиальной волновой функции, угловой (для углового движения) и спиновой компонент [47].

Обменно-корреляционное взаимодействие в двухкомпонентной системе фермионов как и многоэкситонные комплексы имеет специфические **особенности** по сравнению с однокомпонентной системой. Действительно, обменное взаимодействие, например, электронная подсистема определяется только самой электронной плотностью, в то время как энергия корреляции возникает от взаимодействия с электронами и дырками. Именно поэтому **мы не можем аппроксимировать обменно-корреляционный потенциал  $U_{xc}$  с помощью единственного функционала плотности, как для единственной? фермионной системы** [48].

В нашем случае локальный обменно-корреляционный потенциал  $U_{xc}$  должен быть разделен на **обменную часть  $U_x$** , зависящую от плотности одного компонента и **корреляционной части,  $U_c$** , зависящую от плотности и электронов и от дырок. Таким образом, для электронной подсистемы мы имеем

$$U_{xc}^{(e)}(\mathbf{r}) = U_x[n_e(\mathbf{r})] + U_c[n_e(\mathbf{r})] + U_c[n_h(\mathbf{r})] \quad (5)$$

и аналогичное выражение для дырок.

**Обменный и корреляционный потенциалы определяются с использованием теории функционала плотности** [48],

$$U_{x,c}(\mathbf{r}) = \epsilon_{x,c}[n(\mathbf{r})] + \frac{\delta \epsilon_{x,c}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) , \quad (6)$$

где  $\epsilon_{x,c}[n]$  обменные и корреляционные энергии, соответственно. Обменную энергию мы принимаем за вырожденный Ферми-газ в приближении Дирака-Слейтера [41, 49],

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3^{4/3} q^2}{4\pi^{1/3}} n^{1/3} . \quad (7)$$

**Корреляционная энергия  $\epsilon_c[n]$**  была принята в расчет с помощью функционала Вашишта и Калия [50], который был успешно применен для различных полупроводников с широкими значениями диапазона параметра  $r_s$ .

**Полная энергия системы** может быть выражена с помощью одночастичных энергий  $\epsilon_i^\lambda$ , полученных путем численного решения формулы (2),

$$E_{tot} = \sum_{\lambda=e,h} \sum_n^N \left( \varepsilon_i^\lambda - \frac{\langle i | U_H^{(\lambda)} | i \rangle}{2} + \langle i | \varepsilon_{xc}^{(\lambda)} - U_{xc}^{(\lambda)} | i \rangle \right), \quad (8),$$

где суммирование производится снова по всем заполненным одночастичным состояниям электронной и дырочной подсистемы.

## 6. Обсуждение результатов

Мы провели численные расчеты энергии основного состояния для многоэкситонных комплексов, содержащих  $N = 8, 18, 32$  электрон-дырочных пар. Полученные зависимости для  $N = 8$  представлены на рис.1. На графике мы построили полную энергию основного состояния для одной электронно-дырочной пары  $E_{tot}/N$  как функцию радиуса квантовых точек,  $R$ , для различных значений масс электронов  $m_e$ . Энергии электрон-дырочной пары подсчитаны из  $E_g$ , энергии запрещенной зоны в КТ. Для наших расчетов мы берем дырку с массой равной половине массы свободного электрона,  $m_h = 0.5m_e$ , а диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 10$ . Эффективная масса электрона берется меньше, чем дырочная, что является общим правилом для полупроводников, и изменяется в диапазоне  $0.03m_h \leq m_e \leq m_h$ .

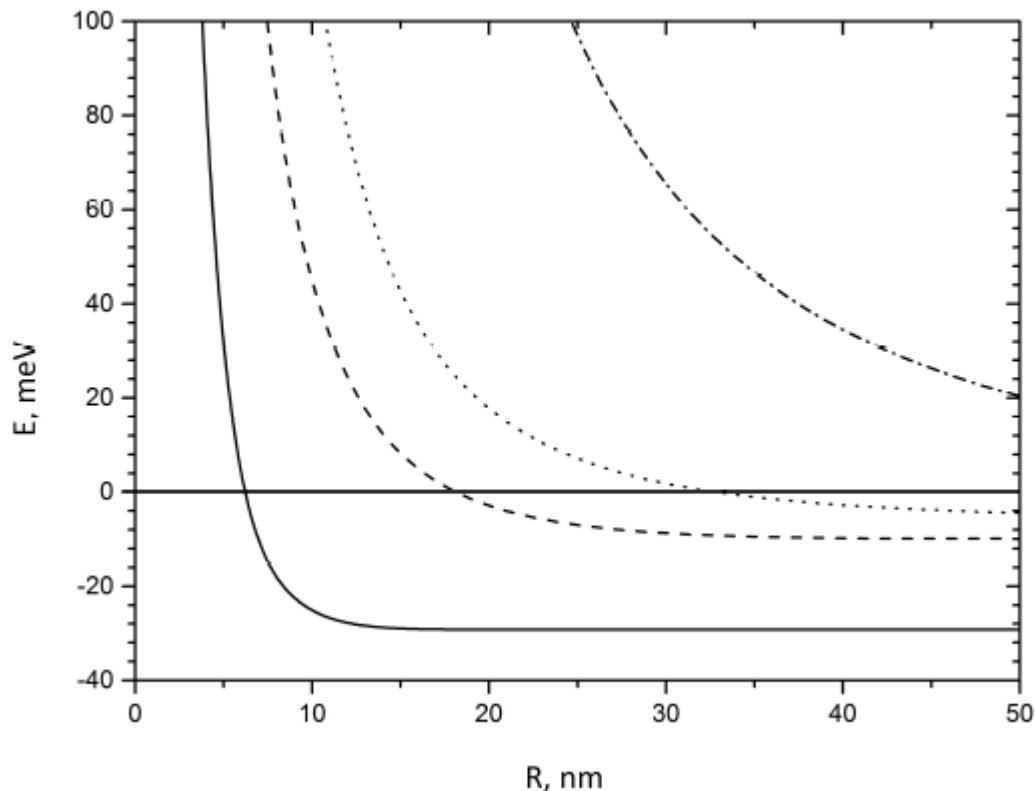


Рис.1 Общая энергия на одну электронно-дырочную пару  $E_{tot} / N$ , считается как функция радиуса КТ для мультиэкситонного комплекса, содержащего восемь электронно-дырочных пар и различных эффективных электронных масс:

$m_e = 0.5 m_0$  (сплошная линия),  
 $m_e = 0.1 m_0$  (пунктирная линия),  
 $m_e = 0.05 m_0$  (линия точками),  
 $m_e = 0.0 m_0$  (штрих-пунктирная линия)

Дырочная масса, равная половине массы свободного электрона  $m_h = 0.5 m_0$  и  $\epsilon = 10$ .

Все кривые, представленные на рис.1 демонстрируют **сходное поведение**. При **больших R** они приближаются к **асимптотическому значению**. Это соответствует энергии **связи свободного многоэкситонного комплекса в объемном полупроводнике**. Ее абсолютная величина уменьшается с уменьшением массы электрона, и рассматривается как функция от  $m_e, m_h, \epsilon$  масштабируется **аналогично энергии связи экситона  $E_0$  (1)** [39, 41].

Это явление может быть легко **объяснено для случая** большой однородной электронно-дырочной капли. В этой ситуации кинетическая энергия электронов и дырок может быть рассмотрена как функция от их плотности, как в вырожденном Ферми газе [48]. Для одной электронно-дырочной пары она составляет

$$t[n] = \frac{3}{10\mu} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (9)$$

В нашем исследовании мы рассматриваем **нейтральную** электрон-дырочную каплю, то есть  $n_e = n_h = n$ . Следовательно, **прямое кулоновское взаимодействие**, то есть условия Хартри  $U^{(\lambda)}_n$  (3), дает **незначительный вклад** в общую энергию  $E_{tot}$  (8), в то время как **электроны и дырки связаны обменно-корреляционным взаимодействием**. Согласно формуле (7,9) кинетическую  $t[n]$  и обменную  $\epsilon_x[n]$  энергии можно записать в безразмерном виде в единицах энергии связи  $E_0$  единичного экситона и его радиуса

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{q^2 \mu} \quad (10)$$

Минимизирование суммы  $t[n] + 2\epsilon_x[n]$  приводит тому, что энергия связи и электронно-дырочная плотность шкалируется, как  $E_0$  и  $a_0^{-3}$ , соответственно. Численные расчеты показывают, что энергия корреляции  $\epsilon_c[n]$  не искажает это поведение [39, 41].

Кроме того, такое **масштабирование наблюдалось** у зависимости основного состояния энергии даже при сравнительно **небольших** многоэкситонных комплексах, содержащих до восьми электрон-дырочных пар [39]. Это было доказано с помощью квантовых много-частичных вычислений на основе метода Хартри Фока, где электронные корреляции были учтены в приближении случайных фаз с обменом.

Это явление можно **объяснить стремлением** даже малых электронно-дырочных комплексов к **локального электро-нейтральности**, вызванной минимизацией энергии кулоновского взаимодействия.

Близкая плотность распределения электронов и дырок подсистем означает, что значения их типичных **импульсов** также близки друг к другу и изменяются, обратнопропорционально свободному многоэкситонному радиусу  $R_{ex}$ . Поэтому **полная кинетическая энергия** маленького экситонного комплекса как функция от эффективной массы и  $R_{ex}$  изменяется по закону  $1 / \mu R_{ex}^2$ , как и в случае большой электронно-дырочной капли  $E_q$  (9). **Кулоновское взаимодействие**, представлено в большей степени обменными и корреляционными частями, пропорционально  $q^2 / R_{ex}$ . Следовательно, минимизация общей многоэкситонной энергии по параметру  $R_{ex}$  дает полную энергию системы  $E_{tot} \propto E_0$  и их радиус  $R_{exc} \propto a_0$ .

С **уменьшением радиуса R КТ**, квантовое ограничение начинает вносить свой вклад в  $E_{tot}$ . Это приводит к **монотонному возрастанию**  $E_{tot}$  в то время как  $R$  уменьшается.

При малом  $R \ll R_{ex}$ , энергия основного состояния  $E_{tot}$  преобладают над его кинетической составляющей и, следовательно, растет как  $E_{tot} \propto 1/\mu R^2$ . Кулоновское взаимодействие обеспечивает здесь незначительный вклад в  $E_{tot}$ , так как, как оно возрастает как  $\propto q^2/R$ , значительно медленнее, чем кинетическая энергия.

Таким образом, одновременное изменение масштаба обеих энергетических и радиальных осей в единицах  $E_0$  и  $a_0$ , соответственно, **должно приводить к точному совпадению всех зависимостей** в рис.1 в пределе небольшого радиуса  $R$ .

В пределе **свободного** многоэкситонного комплекса,  $R \gg R_{ex}$ , результатом этого изменения масштаба будет, очевидно, то же самое. Кроме того, естественно ожидать, так же подобный эффект и **в промежуточной области перехода**,  $R \sim R_{ex}$ , между квантовым ограничением и свободным многоэкситонным состоянием. В самом деле, можно увидеть, что на рис.1 для меньших значений эффективных масс электрона этот переход происходит при больших  $R$ , что, вполне естественно, когда  $R_{ex}$  шкалируется как  $a_0 \propto \mu^{-1}$ . В частности, для большого отношения масс  $m_h \gg m_e$  свободный многоэкситонный радиус **определяется распределением плотности легких носителей и возрастает, как  $R_{ex} \propto 1/m_e$ .**

**Для того чтобы продемонстрировать этот эффект** в рис. 2 мы перестраиваем энергию основного состояния на одну электронно-дырочной пару, как функцию уменьшенного КТ радиуса  $R/a_0$ . Кроме того, мы также изменили масштаб по оси энергии от абсолютных значений, приведенных единицах энергии  $E_{tot}/NE_0$ . В результате все энергии, рассчитанные для различных эффективных масс электронов для одинакового многоэкситонного комплекса ложатся на одну кривую с высокой точностью. В рис.2 мы сравниваем результаты, полученные для двух многоэкситонных комплексов с числом пар  $N = 8$  и  $N = 32$ . **Как и следовало ожидать, в объемном пределе,  $R \gg R_{ex}$ , результаты для  $N = 8$  и  $N = 32$  близки друг к другу, так как зависимость свободной многоэкситонной связывающей энергии на пару на  $N$  очень слабая [39]. Тем не менее, это нарушается при малых  $R$ , где квантовое ограничение приводит к увеличению  $E_{tot}/N$  как функции от  $N$ . В пределе размерного квантования,  $R \ll R_{ex}$ , следуя формуле (9), масштаб суммарной энергии -  $E_{tot}/N \propto (N/R^3)^{2/3}$ . Следовательно, **область перехода  $R \sim R_{ex}$  на рис. 2 смещается в сторону больших значений  $R$  для большего многоэкситонного комплекса, что вполне естественно, так как  $R_{ex}$  возрастает с увеличением числа  $N$ .****

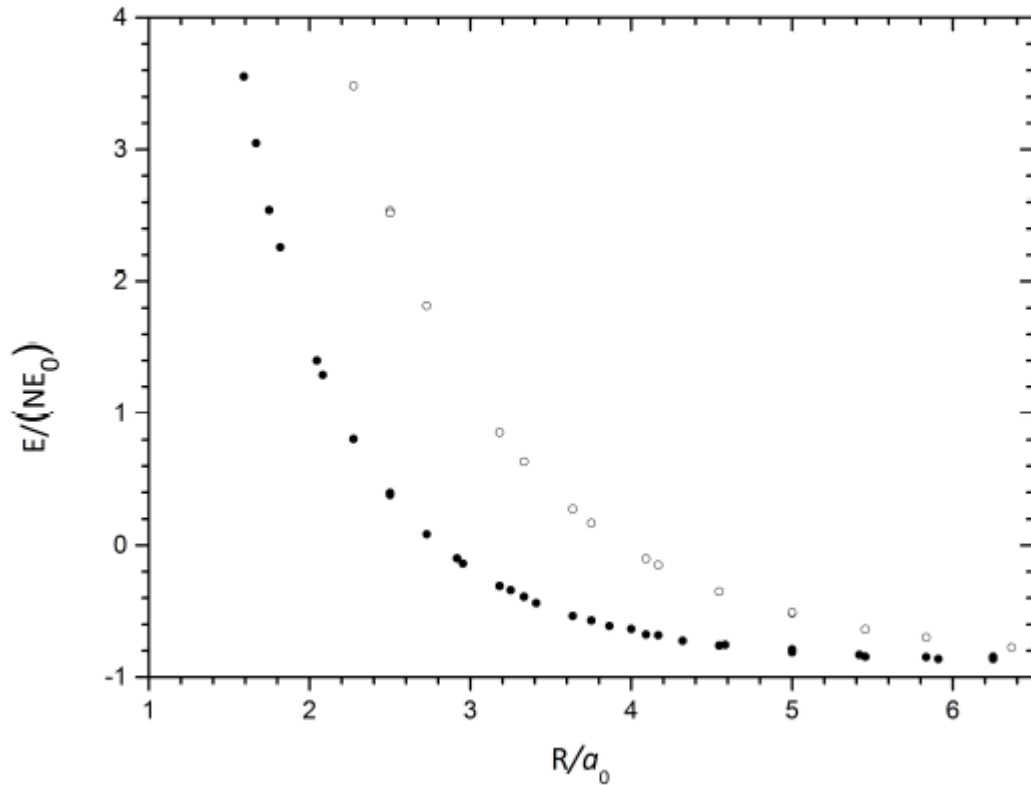


Рис 2: Уменьшенная полная энергия на одну электронно-дырочную пару  $E_{\text{tot}} / NE_0$  как функция приведенного радиуса КТ  $R / a_0$ , рассчитанная для мультиэкситонного комплекса, содержащие 8 (закрашенные кружки) и 32 (пустые кружки) электронно-дырочных пар с разными отношениями масс  $m_h / m_e = 1, 5, 10, 50$  и  $\epsilon = 10$ .

Давайте оценим **радиус свободного многоэкситонного комплекса** как радиус электронно-дырочной капли, используя радиус Вигнера-Зейтца в объеме полупроводнике.

$$R_{ex} \simeq a_0 r_s^\infty N^{1/3}. \quad (11)$$

Уменьшенный радиус Вигнера-Зейтца,  $r_s$ , для двухкомпонентной неоднородной фермионной системы определяется как [39]

$$r_s = \left( \frac{4\pi a_0^3}{3N} \int n_e(\mathbf{r}) n_h(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^{-1/3}. \quad (12)$$



В случае объемного полупроводника это значение,  $r_s^\infty$ , практически не зависит от  $N$  [39]. Согласно формулам (9,11), дальнейшее изменение масштаба оси  $R$  в единицах  $a_0N^{1/3}$  будет снова объединять все кривые Рис.2, полученные для различных значений  $N$ .

Единственное, что мы можем видеть, что на следующем Рис.3, где мы построили уменьшенные энергии для трех многоэкситонных комплексов для  $N = 8, 18, 32$  как функцию от  $R/(a_0N^{1/3})$ .

До сих пор **зависимость основного состояния энергии от радиуса квантовой точки**, полученная при различных значениях эффективных масс электронов и дырок, диэлектрической проницаемости и многоэкситонного комплекса размера  $N$  **может быть описана единственной кривой** на рис.3.

Это происходит потому, что энергия основного состояния определяется плотностью носителей, которые в свою очередь, характеризуется одним параметром,  $r_s$ , который имеет близкие значения для различных многоэкситонных комплексов с одинаковыми соотношениями  $R/R_{ex}$ . Чтобы доказать это, в дополнение к основному состоянию энергий, мы стоим на рис.3 параметры  $r_s$ , рассчитанный с использованием выражения (12). При очень малых значениях  $R/(a_0N^{1/3}) \ll 1$  уменьшается радиус Вигнера-Зейтца  $r_s \propto R/(a_0N^{1/3})$ , как видно на рис.3. Тогда для больших  $R$  рост параметра  $r_s$  приближается к асимптотическому значению  $r_s^\infty \approx 2.1$  в объемном пределе  $R/(a_0N^{1/3}) \gg 1$ . Ниже точки  $R = R_{ex}$  многоэкситонный комплекс локализован в КТ чувствует его поверхность, и квантовое ограничение начинает вносить свой вклад в энергию основного состояния. На рис.3 эта точка перехода

соответствует  $R/(a_0N^{1/3}) = r_s^\infty \simeq 2.1$ . Можно увидеть, что рост основного состояния энергии на Рис.3 начинается точно ниже этой точки.

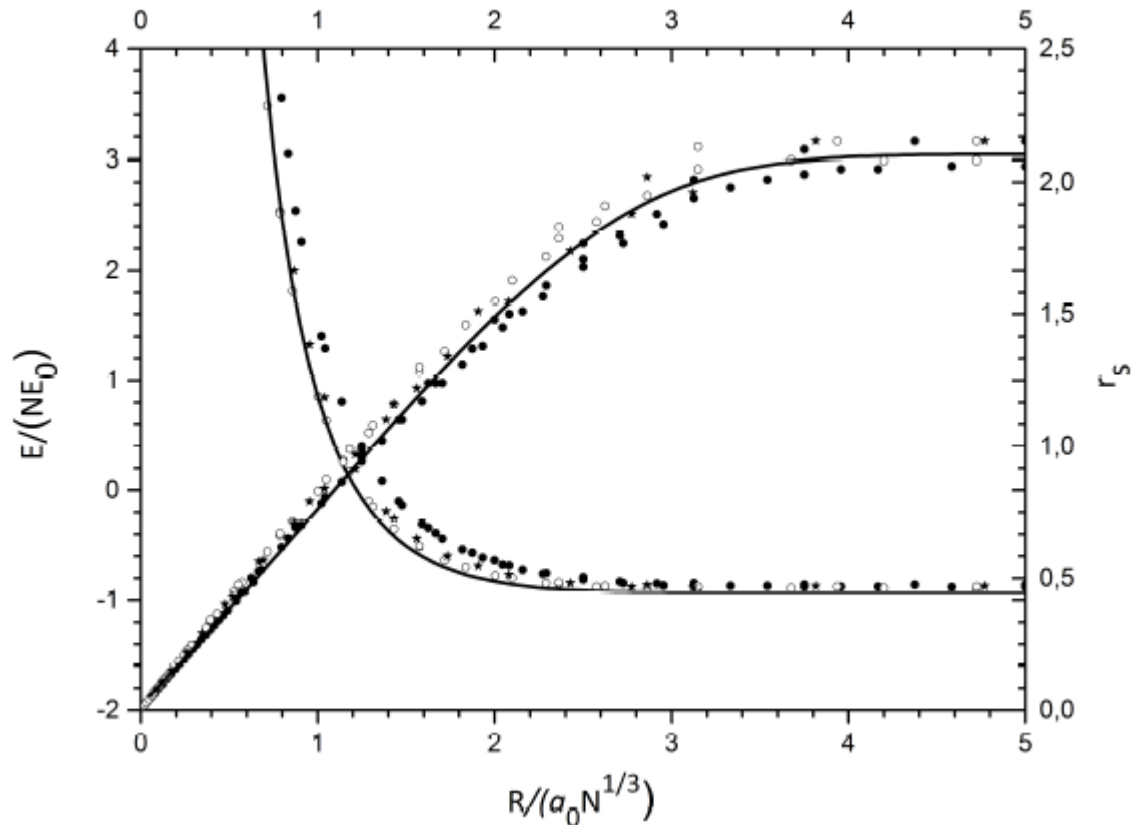


Рис 3: Уменьшенная полная энергия на одну электронно-дырочную пару  $E_{\text{tot}}/NE_0$  (левая ось) как функция от отношения  $R/a_0N^{1/3}$ , рассчитанного для многоэкситонных комплексов, содержащих 8 (закрашенные кружки), 18 (звезды) и 32 (пустые кружки) электронно-дырочные пары с разным массовым отношением  $m_h/m_e = 1, 5, 10, 50$  и  $\epsilon = 10$ . На правую ось мы намечаем параметр  $r_s$ , рассчитанный для этих комплексов согласно уравнению (12). Сплошная линия в графике  $r_s$  показывает среднюю интерполяционную кривую для всех рассмотренных мультиэкситонных комплексов. Сплошная линия на графике энергии показывает простую оценку энергии основного состояния.

Сплошная линия на графике  $r_s$  показывает среднюю среднюю интерполяционную кривую для всех рассматриваемых многоэкситонных комплексов. Приблизительная оценка энергии основного состояния на одну электронно-дырочную пару может быть получена как сумма кинетической энергии и энергии взаимодействия  $t[n] + 2\epsilon_{x,c}[n]$ , где мы предполагаем  $n=n_e=n_h=3/4 \pi(a_0r_s)^3$ . Результат показан другой сплошной линией на графике

энергии Рис.3. Это показывает, что эта простая оценка воспроизводит достаточно хорошо результат наших самосогласованных много частичных квантовых вычислений. Ориентировочно, средняя плотность электрон-дырочной пары или параметр  $r_s$  является функцией одного параметра  $R/R_{ex}$ , а в свою очередь, энергия основного состояние является функцией  $r_s$ .

Для того, чтобы дать более глубокое понимание, на Рис.4 мы строим плотности распределения электронов,  $n_e(r)$  и дырок,  $n_h(r)$  для двух значений КТ радиуса  $R < R_{ex}$  и  $R > R_{ex}$ . Распределение кривых было рассчитано для многоэкситонного комплекса для  $N = 32$  и отношения масс  $m_e/m_h = 5$ . Для удобства мы считаем  $4\pi n_{e,h}(r)(a_0 r_s)^3/3$  как функцию от  $r/R$ . Таким образом, в обоих рассмотренных случаях при  $R = 5a_0$  и  $R = 13.3a_0$  диапазон параметра -  $[0,1]$ . Строго говоря, в соответствии с Рис.4, рассматриваемый комплекс не является более ни однородным, ни локально нейтральным. Распределение плотности легких электронов имеет более длинную протяженность, чем дырки, особенно в случае больших КТ  $R < R_{ex}$ , и, следовательно, меньших значений в максимуме.

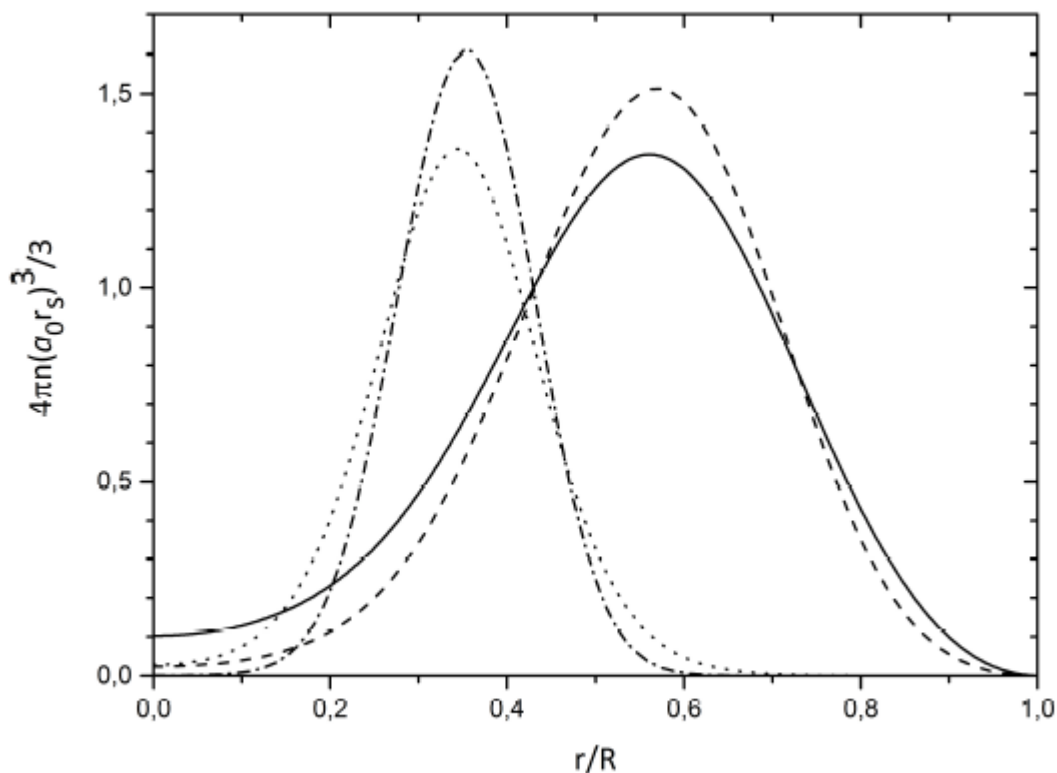


Рис. 4: Распределение плотности электронов,  $n_e(r)$  и дырок,  $n_h(r)$  в многокситонном комплексе с 32 электронно-дырочными парами с массовым отношением  $m_h/m_e = 5$  рассчитанное для двух значений КТ радиуса  $R = 5a_0$

$(n_e(r))$  - сплошная линия,  
 $n_h(r)$  - пунктирная линия)  
 и  $R = 5a_0$  ( $n_e(r)$  – линия точками,  $n_h(r)$  – штрих-пунктирная линия).  
 Для удобства построили  $4\pi n_{e,h}(r) (a_0 r_s)^3 / 3$  как функцию от  $r / R$ .

Тем не менее, очевидно, что отклонение от нейтральности  $(n_e - n_h) / n_e$  значительно меньше, чем отклонение  $n_{e,h}$  от распределения плотности функции однородного электронно-дырочной капли. Это подтверждает анализ, проведенный выше. Можно отметить, что распределение плотности в больших и малых КТ одинаковы, то, что отражает тот факт, что структура оболочки многоэкситонного комплекса не зависит от радиуса КТ. Эти особенности многоэкситонных комплексов объясняют сохранение пропорций масштабов, о котором говорилось выше.

Теперь оценим влияние неоднородного распределения плотности от энергии основного состояния. В случае очень больших однородных электрон-дырочных капель уравнение (12) дает, очевидно  $r_s = R / (a_0 N^{1/3})$  при  $R < R_{ex}$ . В случае наноразмерного комплекса изображенного на рис.4, типичная плотность электронов будет больше в области, где, в основном сосредоточены дырки, в чем в аналогичной однородной капле. Согласно определению (12), это приведет к некоторому уменьшению параметра  $r_s$ . Однако наши численные расчеты показывают, что этот эффект не большой. Действительно, даже для самого маленького рассмотренного комплекса,  $N = 8$ ,  $r_s \approx 0.7R / (a_0 N^{1/3})$  при малых  $R \ll R_{ex}$  на Рис.3. В противоположном случае свободный многоэкситонный комплекс  $R \gg R_{ex}$  при изменениях параметра  $r_s$  от  $N$  не превышает значения десяти процентов [39]. Эти оценки показывают пределы отклонения параметра  $r_s$  и, следовательно, энергии основного состояния с увеличением числа пар электронно-дырочных пар от десятков до миллиардов.

Приведенный выше анализ выполняется для случая сильной локализации многоэкситонного комплекса в пределах КТ, когда туннелирование носителей наружу КТ незначительно. Такая ситуация имеет место, например, если материал КТ сильно отличается от окружающей среды, где КТ расположена, или если смещения зон на поверхности намного выше, чем типичные энергии носителей. Однако полученные результаты качественно верны, даже в случае смещения зон, сравнимы с энергиями носителей, если число электронно-дырочных пар достаточно велико. Действительно, в этом случае глубина туннелирования сравнима с типичной длиной волны носителей в КТ, но последний гораздо меньше, чем КТ радиус  $R$ , если  $N \gg 1$ . Следовательно, число туннелированных носителей все еще относительно мало. Отношение общего

количества носителей можно оценить как  $N^{-1/3} \ll 1$ . Значительные изменения в поведении основного уровня будут появляться только тогда, когда количество тунеллированных носителей будет значительным. Может случиться, например, при малом смещении зоны проводимости, когда число тунеллированных электронов, будет увеличиваться в то время как тяжелые дырки все еще остаются сильно локализованными в КТ. Такая система существенно отличается от рассмотренных выше, в основном, потому, что она больше не является локально нейтральной.

## 7. Заключение

Мы изучили свойства основного состояния многоэкситонного комплекса, локализованного в наноразмерной полупроводниковой квантовой точке. Расчеты основного состояния были проведены в рамках аппроксимации огибающей функции для движения электронов и дырок в КТ. Многочастичная квантовая обработка для электронно-дырочной динамики была проведена в рамках подхода (ЛПА) (локальная плотность аппроксимации). Были проанализированы зависимости энергии основного состояния от радиуса квантовых точек, количество электрон-дырочных пар, диэлектрическая функция КТ и эффективные массы электронов и дырок. Мы показали, что если многоэкситонный комплекс сильно локализован в пределах КТ, его энергия связи шкалируется как энергия связи изолированного экситона в объемном полупроводнике. Его зависимости от всех физических параметров определяется одним параметром: отношением КТ к радиусам свободного экситона. Таким образом, мы приходим к выводу, что свойства наноразмерных многоэкситонных систем с распределениями неоднородных заряда могут быть описаны с помощью модели, основанной на том же подходе, как и для больших нейтральных комплексов с равномерной плотностью носителей.

## 8. Литература.

- [1] M.Grundmann, D.Bimberg, N.N.Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures (New York: John Wiley & Sons Ltd., 1998)
- [2] L.Jacak, P.Hawrylak, and A.Wojs, Quantum dots (Berlin: Springer-Verlag Berlin, 1998)
- [3] Квантовые точки в нанокристаллах В.И. (2010)
- [4] В.И. Климов, Наука 290, 314 (2000)
- [5] V.I.Klimov et al, Nature 447, 441 (2007)
- [6] V.L.Colvin, M.C.Schlamp, A.P.Alivisatos, Nature 370, 354 (1994)
- [7] P.Michler, A.Imamolu, M.D.Mason et al, Nature 406, 968 (2000).
- [8] A.Dousse, J.Suffczynski, A.Beveratos et al, Nature 466, 217 (2010)
- [9] E.A.Zibik, T.Grange, B.A.Carpenter et al, Nature Materials 8, 803 (2009)
- [10] Y.Weil, W.Ma, J.Huang et al, Applied Physics Letters 98, 103507 (2011)
- [11] M.Dahan et al Science 302, 442 (2003)
- [12] X. Michalet et al, Science 307, 538 (2005)
- [13] M.J.Bruchez, M.Moronne, P.Gin et al, Science 281, 2013(1998)
- [14] A.J.Nozik, Chem.Phys.Lett. 457 3 (2008)
- [15] A.J Nozik, Annu.Rev.Phys.Chem. 52, 193 (2001)
- [16] A. J. Nozik, Physica E 14, 115 (2002)
- [17] I.Gur, N.A.Fromer, M.L.Geier, A.P.Alivisatos, Science 310, 462 (2005)
- [18] R.D.Schaller and V.I.Klimov, Phys.Rev.Lett. 92 , 186601 (2004)
- [19] H.Eshet et al, Nat.Comm. 7, 13178 (2016)
- [20] W.M.Witzel, A.Shabaev, C.S.Hellberg et al, Phys.Rev.Lett. 105, 137401 (2010)
- [21] J.J.H.Pijpers et al, J.Phys.Chem.C 111, 4146 (2007)
- [22] M.C.Beard, J.Phys.Chem.Lett. 2 1282 (2011)
- [23] E.Rabani, R.Baer, Chem.Phys.Lett. 496, 227 (2010)
- [24] L.E.Brus J.Chem.Phys. 80, 4403 (1984)
- [25] S.Cornia, M. Braskenb, M. Lindbergc et al, Physica E 18, 436 (2003)
- [26] M.Korkusinski, M.Zielinski, P.Hawrylak, J.Appl.Phys. 105, 122406 (2009)
- [27] S.Raymond, S.Studenikin, A.Sachrajda et al, Phys.Rev.Lett. 92, 187402 (2004)
- [28] D.V.Regelman, E.Dekel, D.Gershoni et al, Phys.Rev.B 64, 165301 (2001)
- [29] Young-Shin Park, Yagnaseni Ghosh, Ping Xu et al, J.Phys.Chem.Lett. 4, 1465 (2013)
- [30] Xiaoyong Wang, Xiaofan Ren, Keith Kahen et al, Nature 459, 686 (2009)
- [31] A.Babinski, M.Potemski, S.Raymond et al, Phys.Rev.B 74, 155301 (2006)
- [32] Y.Benny, Y.Kodriano, E.Poem et al, Phys.Rev.B 86, 085306 (2012)

- [33] M.Mootz, M.Kira, S.W.Koch, *New Journal of Physics* 15, 093040 (2013)
- [34] A.E.Hunter, H.Li, S.T.Cundiff et al, *Nature* 506, 471 (2014)
- [35] S.Schulz, S.Schumacher, G.Czycholl, *Phys.Rev.B* 73, 245327 (2006)
- [36] W.Kohn, L.J. Sham, *Phys.Rev.A* 140, 1133 (1965)
- [37] R.M.Dreizler, E.K.U.Gross, *Density Functional Theory* ( Springer: Berlin, 1990);  
C.Fiolhais, F.Nogueira, M.Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer: Berlin, 2003)
- [38] D.R.Hartree, *The computation of atomic structures* (London, Chapman HALL, LTD, 1957)
- [39] A.N.Ipatov, L.G.Gerchikov, *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* 47, 185101 (2014)
- [40] L.G.Gerchikov, A.N.Ipatov, *JETP* 119, 891 (2014)
- [41] L.V.Keldysh, *Sov.Phys.Usp.* 13, 292 (1970);  
L.V.Keldysh, *Contemp.Phys.* 27, 395 (1986)
- [42] I.Vurgaftmana, J.R.Meyer, L.R.Ram-Mohan, *J.Appl.Phys.*, 89, 5815 (2001)
- [43] U.Banin, Y.Cao, D.Katz and O.Millo, *Nature* 400, 542 (1999)
- [44] L.P.Kouwenhoven, D.G.Austing and S.Tarucha, *Rep.Prog.Phys.* 64, 701 (2001)
- [45] T.Ihn, *Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport* (Oxford University Press, 2009)
- [46] A.N.Ipatov, V.K.Ivanov, R.G.Polozkov, *Eur.Phys.J.D*, 68, 249 (2014)
- [47] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory*, 3rd edn. (Pergamon Press, New York, 1965)
- [48] *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, S.Lundqvist, N.H.March (Eds) (Plenum Press, NY, 1983)
- [49] J.C.Slater, *Phys.Rev.* 81, 385 (1951)
- [50] P.Vashishta, R.K.Kalia, *Phys.Rev.B*, 25, 6492 (1982)
- [51] Олейников В.А. Квантовые точки в биологии и медицине. *Природа* № 3 (2010), 22
- [52] квантовые точки: синтез, свойства, применение. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., ФНМ Москва 2007
- [53] пресс-релиз, 15 сентября 2009