

О.В. Пуганцева, В.М. Крамар

Температурні залежності енергії основного стану електрона в наноплівках E-MAA/PbI₂/E-MAA

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна; e-mail: v.kramar@chnu.edu.ua

У рамках наближення ефективних мас для електронної та моделі діелектричного континууму – для фононної систем запропоновано метод теоретичного дослідження температурної залежності енергії електрона в плоскій напівпровідниковій наноплівці шаруватого напівпровідника, уміщеній в органічне діелектричне середовище. Конкретні розрахунки виконані на прикладі дийодиду свинцю, як явного матеріалу, та сополімеру етилен-метакрилової кислоти (E-MAA) – як бар'єрного. Показано, що збільшення температури наносистеми понад 50 – 75 К спричиняє зсув основного стану електрона у бік менших енергій. Величина зсуву – монотонно зростаюча функція температури, швидкість зростання якої залежить від товщини наноплівки.

Ключові слова: наногетероструктура, квантова яма, наноплівка, електрон, енергія, шаруватий напівпровідник, дийодид свинцю.

Стаття постуила до редакції 11.05.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Протягом останніх десятиліть спостерігається активний розвиток технологій отримання та вивчення фізичних властивостей як масивних кристалів дийодиду свинцю [1 - 4], так і низькорозмірних структур на його основі [5 - 7]. Це пояснюється перспективністю дийодиду свинцю як матеріалу для створення приймачів X- та γ-випромінювання, здатних стабільно працювати в широкому (від -200 до +130 °C) інтервалі температур [5, 6].

Особливий інтерес викликають гібридні неорганічно-органічні наногетероструктури на основі цього шаруватого напівпровідника [7, 8], цікаві поєднанням властивостей матеріалу обох типів і проявами ефекту просторового обмеження (ПО).

Обмеження руху квазічастинок у низьковимірних структурах спричиняє додаткове квантування його характеристик, що проявляється в експериментально спостережуваних змінах оптичних властивостей цих структур. Зокрема, авторами роботи [7] отримані та досліджені мікрочастинки PbI₂ у формі гексагональних пластинок, синтезованих хіміко-термічним методом у органічному середовищі E-MAA (сopolімер етилен-метакрилової кислоти). Виявлена залежність положення екситонних піків у спектрах поглинання пластинок від їх товщини – при її збільшенні від 2 до 7 шарів PbI₂ пік зсувається у бік довгохвильового діапазону. Очевидно, що такі зміни

пов'язані з перебудовою енергетичного спектра електронної підсистеми кристалу внаслідок її просторових обмежень.

У цій статті наведені результати теоретичного дослідження температурних змін енергії дна основної мінізони електрона у квантовій ямі (КЯ), утвореній плоским подвійним гетеропереходом E-MAA/PbI₂/E-MAA. За умови, що товщини мікрочастинок суттєво менші їх поперечних розмірів, таку структуру можна вважати квазідвовимірною. Моделюючи її плоскою подвійною гетероструктурою I типу з нескінченно глибокою КЯ – наноплівкою (НП), нами отримані аналітичні вирази, що дозволяють обчислити енергію електрона у НП різної товщини за різних температур. Показано, що збільшення товщини НП спричиняє нелінійний зсув енергії основного стану електрона у КЯ в область менших енергій і тим більший, чим більша товщина та температура наносистеми.

I. Постановка задачі та вибір методу дослідження

Теоретичні дослідження електронних спектрів у наноструктурах з одиночними КЯ виконувалися багатьма авторами, різними методами та у різних наближеннях (див., наприклад, [9-11]), проте наноструктури на основі шаруватих напівпровідників у них не розглядалися.

Розглянемо НП шаруватого напівпровідника, уміщену в органічний діелектрик. Шаруваті напівпровідники мають атомарно-гладку поверхню з малою кількістю обірваних зв'язків, тому гетероперехід можна вважати ненавантаженим, а КЯ – прямокутною і, з огляду на діелектричну природу бар'єрного середовища, – нескінченно глибокою.

Виберемо декартову систему координат виберемо так, щоб її початок був розміщений у центрі НП, площина ХОУ була паралельною до її поверхні, а вісь ОZ збігалася з кристалграфічною віссю С шаруватого кристала. Якщо c – стала кристалічної ґратки в напрямку осі С, то товщина НП (рівна ширині КЯ) становитиме Nc , де N – натуральне число, рівне кількості шарів матеріалу НП.

Теоретичні дослідження електронних станів у напівпровідникових наногетероструктурах зазвичай здійснюються в наближенні ефективних мас для електронної та у моделі діелектричного континууму – для фононної систем [9-11]. Гамільтоніан такої системи з урахуванням електрон-фононної взаємодії (ЕФВ) та самополяризації (СП) площин гетеропереходів для випадку нескінченно глибокої КЯ наведений у [12].

ЕФВ перенормовує енергетичний спектр електрона, спричиняючи зсув його станів по шкалі енергій. Величина зміщення дна n -ої підзони носія

$$E_n = E_n(\mathbf{k}_\perp = 0).$$

$$\Delta_n(T) \equiv -M_n(\mathbf{k}_\perp = 0, E = E_n, T) \quad (1)$$

визначається діагональним матричним елементом масового оператора $M_n(\mathbf{k}_\perp, E, T) \equiv M_{nn}(\mathbf{k}_\perp, E, T)$, що враховує електрон-фононну взаємодію за довільних температур [13]. Обчислення його для конкретної моделі наносистеми дозволяє визначити енергію дна n -ої мінізони електрона у КЯ при температурі T

$$E_n(T) = E_n - \Delta_n(T). \quad (2)$$

Енергія електрона з n -ої мінізони у нескінченно глибокій КЯ (без урахування ЕФВ)

$$E_n(\mathbf{k}_\perp) = \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m_\perp} + \frac{nh^2}{8m_\parallel(Nc)^2} + \Delta E_n, \quad (3)$$

де перший доданок визначає енергію необмеженого руху в площині, перпендикулярній до осі С, другий – енергію обмеженого руху вздовж цієї осі, а третій – поправку на СП [12]. Для першої міні зони ($n = 1$) її величина

$$\Delta E_{sp} \equiv \Delta E_1 = \frac{e^2}{e_{\infty\parallel}^{(0)}} \sum_{l=0}^{\infty} [x^{2l+1} (\int_0^{\frac{p}{2}} \frac{\cos^2 x dx}{0x+p(l+1/2)} - \int_0^{\frac{p}{2}} \frac{\cos^2 x dx}{0x-p(l-1/2)}) + \frac{x^{2l+2}}{2l+2}] \quad (4)$$

Завданням цієї роботи є дослідження температурних змін енергії електрона у НП шаруватого напівпровідника типу $2H-PbI_2$, уміщеної в ізотропне діелектричне середовище Е-ММА з урахуванням ефектів ПО, СП та ЕФВ.

II. Метод розрахунку та отримані результати

Для виконання поставленої задачі обмежимося однофононним наближенням у масовому операторі електрон-фононної системи. Адаптований на випадок досліджуваної моделі, він має вигляд:

$$M(\mathbf{k}_\perp, E, T) = \sum_{a, n, \mathbf{q}_\perp} |F_{ln}^a(\mathbf{q}_\perp)|^2 \left[\frac{1+n_a(\mathbf{q}_\perp, T)}{E - E_n(\mathbf{k}_\perp - \mathbf{q}_\perp) - \Omega_a(\mathbf{q}_\perp)} + \frac{n_a(\mathbf{q}_\perp, T)}{E - E_n(\mathbf{k}_\perp + \mathbf{q}_\perp) + \Omega_a(\mathbf{q}_\perp)} \right], \quad (5)$$

де a – індекс фононної гілки; $\Omega_a(\mathbf{q}_\perp)$ та $n_a(\mathbf{q}_\perp, T) = \{\exp[\Omega_a(\mathbf{q}_\perp)/k_B T] - 1\}^{-1}$ – енергія та числа заповнення відповідних фононних станів при температурі T ; k_B – стала Больцмана.

Використовуючи явний вигляд функцій електрон-фононного зв'язку [12], нами отримано

вирази для визначення температурної залежності величини зсуву дна основної зони електрона за рахунок взаємодії з обома типами фононів. Величина зміщення, викликаного взаємодією електрона з основної мінізони з ЛО-фононами ($\alpha = \lambda$) визначається виразом:

$$\Delta_{LO}(T) = \frac{4e^2}{p^2 e_0^{(0)}} \sum_{Nc} \sum_{n=1}^N I^2 |X_{1n}^I|^2 \{ [1+n_{LO}(T)] \Phi_{1n}^{(+)}(E_1) + n_{LO}(T) \Phi_{1n}^{(-)}(E_1) \} \quad (5)$$

де

$$X_{1n}^I = \begin{cases} \frac{\cos \frac{1-n}{2} p}{I^2 - (1-n)^2} + \frac{\cos \frac{1+n}{2} p}{I^2 - (1+n)^2} & (I = 1, 3, \dots) \quad \text{— для непарних } n; \\ \frac{\sin \frac{1-n}{2} p}{I^2 - (1-n)^2} - \frac{\sin \frac{1+n}{2} p}{I^2 - (1+n)^2} & (I = 2, 4, \dots) \quad \text{— для парних } n; \end{cases}$$

$$\Phi_{1n}^{(\pm)}(E) = \frac{\ln \frac{[1 + (Nc/1a)^2] |1 \pm z_n(E)|}{h + z_n(E) + 1}}{(1a/Nc)^2 h - z_n(E) \pm 1};$$

$$h = \frac{p^2 \hbar^2}{2m_{\perp} a^2 \Omega_{LO}}; \quad z_n(E) = \frac{E_n - E}{\Omega_{LO}}$$

a і m_{\perp} – параметр ґратки та ефективна маса носія в напрямку, перпендикулярному до осі С.

Аналогічно, у випадку взаємодії носія з І-фононами ($\alpha = \sigma$):

$$\Delta_I(T) = \frac{2e^2}{Nc} \sum_{nS=S, A} \sum_{A} \frac{p/a}{0} \int dq_{\perp} |f_{1n}^S(\mathbf{q}_{\perp})|^2 \Phi_S(\mathbf{q}_{\perp}) \times \left[\frac{1+n_S(\mathbf{q}_{\perp}, T)}{h_S(\mathbf{q}_{\perp}) + V_{nS}(\mathbf{q}_{\perp}) + 1} + \frac{n_S(\mathbf{q}_{\perp}, T)}{h_S(\mathbf{q}_{\perp}) + V_{nS}(\mathbf{q}_{\perp}) - 1} \right] \quad (6)$$

де

$$f_{1n}^S(\mathbf{q}_{\perp}) = \sqrt{1 + \exp(-Ncq_{\perp})} \cdot \mathbf{d}_{S S} \cdot Ncq_{\perp} \operatorname{th} \left(\frac{Ncq_{\perp}}{2} \right) \times \left\{ \frac{\cos \frac{(1-n)p}{2}}{[(1-n)p]^2 + [Ncq_{\perp}]^2} + \frac{\cos \frac{(1+n)p}{2}}{[(1+n)p]^2 + [Ncq_{\perp}]^2} \right\}$$

– для непарних n та

$$f_{1n}^S(\mathbf{q}_{\perp}) = -\sqrt{1 - \exp(-Ncq_{\perp})} \cdot \mathbf{d}_{S A} \cdot Ncq_{\perp} \operatorname{cth} \frac{q_{\perp} Nc}{2} \times \left\{ \frac{\sin \frac{(1-n)p}{2}}{[(1-n)p]^2 + [Ncq_{\perp}]^2} + \frac{\sin \frac{(1+n)p}{2}}{[(1+n)p]^2 + [Ncq_{\perp}]^2} \right\}$$

– для парних;

$$\Phi_S(\mathbf{q}_{\perp}) = \frac{[\Omega_{TO}^2 - \Omega_S^2(\mathbf{q}_{\perp})]^2}{e_{\infty\perp}^{(0)} \Omega_S^2(\mathbf{q}_{\perp}) (\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2)};$$

$$h_S(\mathbf{q}_{\perp}) = \frac{\hbar^2 q_{\perp}^2}{2m_{\perp} \Omega_S(\mathbf{q}_{\perp})}; \quad V_{nS}(\mathbf{q}_{\perp}) = \frac{E_n - E}{\Omega_S(\mathbf{q}_{\perp})}$$

Величина сумарного зміщення дна основної мінізони електрона дорівнює сумі парціальних зсувів Δ_{LO} та Δ_I .

Конкретні розрахунки виконані для НП 2H-PbI₂ (параметри кристалічної ґратки $a = 4,557 \text{ \AA}$, $c = 6,979 \text{ \AA}$; ширина забороненої зони $E_g = 2,5 \text{ eV}$; енергія LO-фонона $\Omega_{LO} = 109 \text{ см}^{-1}$; діелектричні проникності $\epsilon_{0\parallel} = 9,3$; $\epsilon_{0\perp} = 26,4$; $\epsilon_{\infty\parallel} = 6,0$; $\epsilon_{\infty\perp} = 6,25$;

ефективні маси електрона і дірки, визначені для напрямків уздовж ($m_{e\parallel} = 1,25$ і $m_{h\parallel} = 1,25$) та впоперек ($m_{e\perp} = 0,28$ і $m_{h\perp} = 0,40$) осі С [14], вміщеної у полімер Е-ММА. Діелектрична проникність цієї речовини вважається незалежною від частоти і рівною 2,38 [15]. Результати розрахунків наведені на рис. 1 - 3.

У рамках досліджуваної моделі величина Δ_{LO} визначається виключно параметрами матеріалу НП (дійодиду свинцю) і виявляється нелінійно зростаючою функцією її товщини (рис. 1 а). Величина зсуву та швидкість його зростання збільшуються при збільшенні температури.

Величина Δ_I , яка на відміну від Δ_{LO} , визначається параметрами обох середовищ (через залежність енергії інтерфейсних фононів від діелектричних властивостей НП і оточення), швидко спадає при

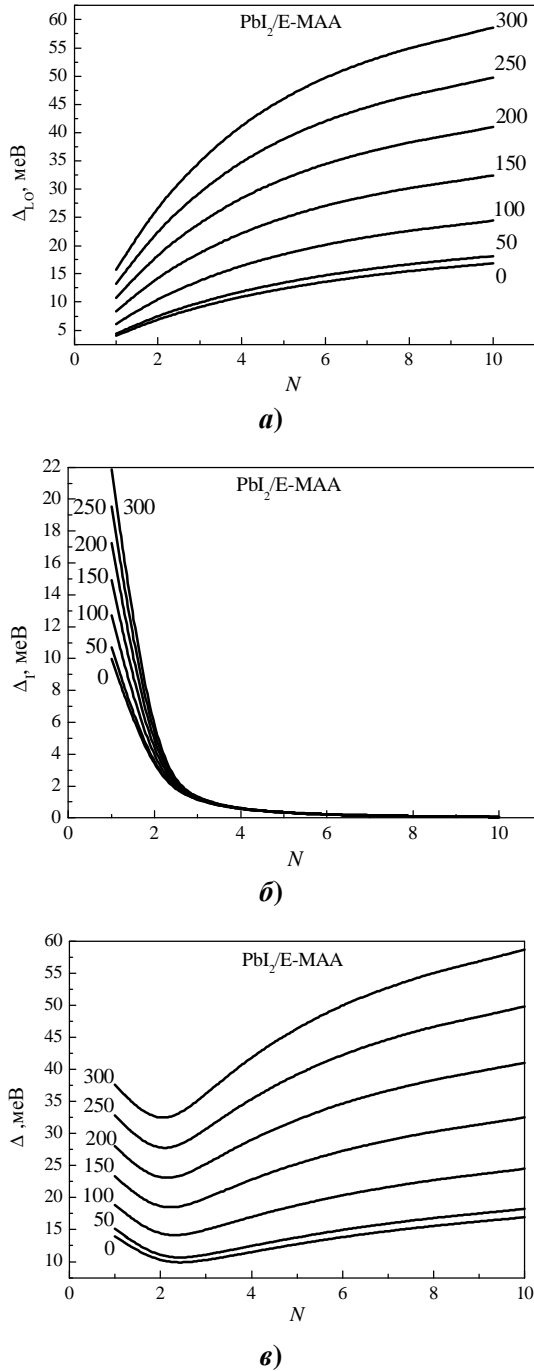


Рис. 1. Зміщення (Δ) дна основної мінізони енергій електрона в НП різної товщини (N) і його парціальні компоненти Δ_{LO} та Δ_{Γ} , обчислені за різних значень абсолютної температури (указана цифрою біля відповідної кривої).

збільшенні товщини НП (рис. 1 б). При $N > 4$ впливом І-фононів у цій наносистемі можна знехтувати.

Відповідно, сумарна величина зсуву $\Delta = \Delta_{LO} + \Delta_{\Gamma}$, зумовленого взаємодією з обома названими типами фононів, є нелінійною, немонотонною функцією товщини НП (рис. 1 в), інтервал зміни якої розширюється від (14, 17) меВ при 0 К до (38, 59) меВ при 300 К.

Динаміку температурних змін величин

парціальних і сумарного зміщень дна основної мінізони електрона у НП різної товщини ілюструє рис. 2. Величина Δ_{LO} монотонно зростає при збільшенні температури і тим швидше, чим більша товщина НП (рис. 2, а). Температурні зміни величини Δ_{Γ} суттєві тільки у випадку ультратонких НП (рис. 2 б). Відповідно, температурні зміни сумарного зсуву Δ мають різну швидкість у НП різної товщини (рис. 2, в). Величина і швидкість температурних змін

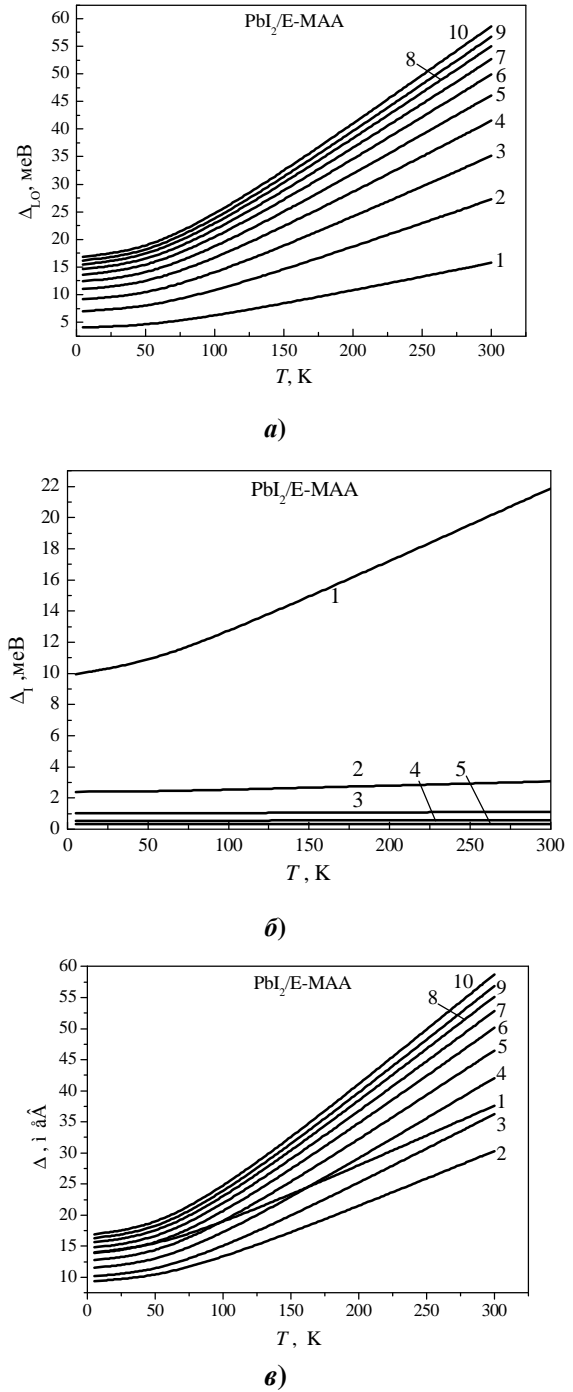


Рис. 2. Температурні зміни величин Δ , Δ_{LO} та Δ_{Γ} (цифрою біля кривої указана товщина НП N).

Δ в області малих N – немонотонна функція (див. криві 1 - 3 на рис. рис. 2, в).

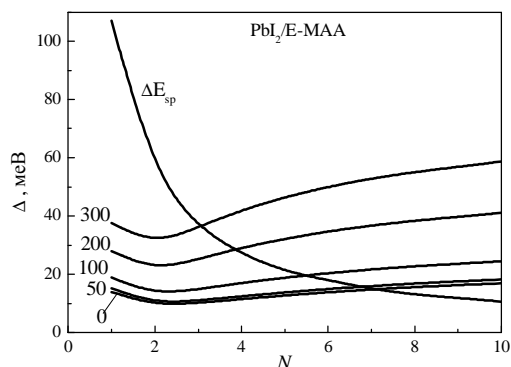


Рис. 3. Залежності від товщини НП абсолютних величин короткохвильового зсуву (ΔE_{sp}) дна основної мінізони електрона, зумовленого ефектом СП, та її довгохвильових зсувів (Δ), викликаних ЕФВ за різних температур T (вказані біля відповідних кривих).

З наведених на рис. 1 і 2 результатів розрахунків видно, що суттєві температурні зміни положення дна основної мінізони електрона у НП будь-якої товщини внаслідок взаємодії з LO- та I-фононами можуть відбуватися при температурах, вищих 50 – 75 К.

Співвідношення величин поправок до енергії дна основної мінізони електрона у КЯ, зумовлених ефектом СП (ΔE_{sp}) та ЕФВ (Δ) при різних товщинах НП і температурах ілюструє рис. 3. При збільшенні товщини НП величина спричиненого ефектом СП короткохвильового зсуву дна найнижчої мінізони відносно основного рівня розмірного квантування, визначеного ПО електрона, стрімко спадає. Зсув

протилежного напрямку, викликаний ЕФВ, змінюється немонотонно; при $N > 2$ його величина зростає зі швидкістю, що залежить від температури. Внески указаних ефектів у значення енергії дна основної мінізони електрона взаємно компенсують одне одного при $N \approx 7$, якщо $T < 100$ К; за більш високих температур це відбудеться у тонших НП. Наприклад, при $T = 200$ К $\Delta = \Delta E_{sp}$ уже за умови $N = 4$.

Висновки

Енергетичний спектр електрона в НП 2H-PbI₂, вміщеній у полімер Е-МАН, визначається переважно впливом ефектів ПО, СП і ЕФВ. Вплив першого з них зводиться до появи рівнів розмірного квантування у КЯ та відповідних мінізон енергії руху в площині НП; для розглянутих значень товщини НП він – найсуттєвіший з усіх названих ефектів.

Роль ефекту СП та ЕФВ різна. Унаслідок першого з них відбувається зсув енергії електронних станів у бік більших енергій, другий викликає їх зміщення в протилежному напрямку. В ультратонких (до 6 шарів дийодиду свинцю) НП при температурах до 50 К внесок ефекту СП у енергію електрона з найнижчої мінізони переважає внесок від ЕФВ. У НП більшої товщини суттєвішим виявляється вплив ЕФВ, роль якого істотно зростає при збільшенні температури наносистеми понад 50 – 75 К унаслідок збільшення чисел заповнення фононних (переважно LO-типу) станів. .

- [1] N. Veissid, C.Y. An, A. Ferreira da Silva, J.I. Pinto de Souza, *Materials Research* 2(4), 279 (1999).
- [2] V.B. Kapustyanyk, R.M. Pasternak, A.Z. Kalush et al., *J. Appl. Spectr.* 74(2), 252 (2007).
- [3] M. Matuchova, K. Zdansky, J. Zavadil, *Materials Science & Engineering B* 165(1-2), 60 (2009).
- [4] J. Tonn, A.N. Danilewsky, A. Cröll, M. Matuchova, J. Maixner, *J. Cryst. Grows.* 318(1), 558 (2011).
- [5] L. Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, A. Gancharov, *Proc. SPIE* 4507, 90 (2001).
- [6] K.S. Shah, P. Bennett, M. Klugerman et al., *IEEE Transactions on Nucl. Sci.* 44(3), 448 (1997).
- [7] A. Yamamoto, H. Nakahara, S. Yano, T. Goto, and A. Kasuya., *Phys. stat. sol. (b)* 224(1), 301 (2001).
- [8] I. Saikumar, Shahab Ahmad, J.J. Baumberg, and G. Vijaya Praksh, *Scripta Materialia* 67, 834 (2012).
- [9] N. Mori, T. Ando, *Phys. Rev. B* 40(9), 6175 (1989).
- [10] R. Zheng, S. Ban, X.X. Liang, *Phys. Rev. B.* 49(3), 1796 (1994).
- [11] M.V. Tkach, V.M. Kramar, *UFZh* 53(8), 812 (2008).
- [12] O.V. Puganceva, V.M. Kramar, *Zhurn. nano- ta elektron. fiziki* 4(4), 04021 (2012).
- [13] M.V. Tkach, V.M. Kramar, *UFZh* 53(11), 1111 (2008).
- [14] M.S. Brodin, I.V. Blonskij, *Jeksitonnye processy v sloistyh kristalah* (Naukova dumka, Kiev, 1986).
- [15] J.A. Brogan, C.C. Berndt, G.P. Simon, D. Hewitt, *Polymer Engin. & Sci.* 38(11), 1873 (1998).

O.V. Pugantseva, V.M. Kramar

Temperature Dependences Of The Electrons Ground State Energy In E-MAA/PBI₂/E-MAA NANOFILMS

*Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynskogo Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine; e-mail: y.kramar@chnu.edu.ua*

The method of theoretical studying of the temperature dependence of the electron energy in a flat semiconductor nanofilm, which consists of layered semiconductor inserted into an organic dielectric medium, is proposed. This method based on the effective mass approximation for electronic and dielectric continuum model – for the phonon system. Specific calculations are made for the example of lead iodide as well material and ethylene-methacrylic acid copolymer (E-MAA) – as a barrier. It is shown that heating of nanosystem over 50 – 75 K causes a shift of the electrons ground state to the side of lower energies. The shift value is a monotonically increasing temperature function. The growth velocity of this function depends on the nanofilm thickness.

Keywords: nanoheterostructure, quantum well, nanofilm, electron, energy, layered semiconductor, lead iodide.