

ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА, ЛОКАЛИЗОВАННОГО В ТОНКОМ СФЕРИЧЕСКОМ НАНОСЛОЕ CdSe

Л.А. ТАДЕВОСЯН^{2*}, В.А. СТЕПАНЯН¹, А.Т. КАЛТАХЧЯН²,
Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ^{1,2,3}, А.А. САРКИСЯН^{1,2}

¹Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

²Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

³Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: mrvosyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 5 июня 2024 г.)

Исследованы термодинамические характеристики электронного газа, локализованного в тонком сферическом нанослое CdSe. Размеры CdTe/CdSe квантовой точки типа ядро–оболочка считаются большими, что позволяет считать газ идеальным. Вследствие малой толщины структуры спектр частиц имеет подзонный характер, когда с каждым уровнем размерного квантования связано семейство уровней сферического ротатора. В рамках больцмановской статистики определена статистическая сумма для исследуемого газа, и определены средняя энергия, энтропия и теплоемкость такого газа. Изучены зависимости термодинамических характеристик указанного электронного газа от геометрических параметров квантовой точки CdTe/CdSe.

1. Введение

Исследование физических характеристик слоистых наноструктур продолжает вызывать интерес у специалистов как с точки зрения фундаментальной науки, так и приложения полученных результатов в приборостроении [1]. Существенным преимуществом слоистых ядро–оболочка (core/shell) наноструктур является наличие как минимум двух геометрических параметров, даже в случае простейшей – сферической симметрии, внутреннего и внешнего радиусов R_1 и R_2 . Ясно, что благодаря этому можно осуществлять гибкую манипуляцию энергетическими уровнями носителей заряда, а, следовательно, и физическими характеристиками изучаемых образцов.

Физические свойства квантовых точек (КТ) ядро–оболочка изучены во многих как теоретических, так и экспериментальных работах [2–11]. При этом, для описания подобных структур необходимо учесть, что ограничивавший потенциал КТ должен учитывать как наличие внутренней, так и внешней границ. Для решения этой проблемы были предложены различные модели ограничивающих потенциалов: прямоугольная яма бесконечной высоты, потенциал Винтерница–Смординского, потенциал Кратцера и т.д. [12–14].

В последние годы вырос интерес к изучению термодинамических и

магнитных характеристик электронного газа, локализованного в КТ различных геометрических форм и размеров [15–17]. В работе [15], исследованы термодинамические и магнитные свойства модели слабовазаимодействующего электронного газа, локализованного в цилиндрической КТ, ядро/оболочка в присутствии аксиального магнитного поля. В работе [16], рассмотрены одноэлектронные состояния в тороидальной КТ также при наличии внешнего магнитного поля. Уравнение Шредингера рассматривалось в тороидальных координатах. Была изучена зависимость одноэлектронного энергетического спектра от величины магнитного поля и показывалось, что газ обладает диамагнетизмом. В работе [17] были изучены газы свободных электронов в тороидальных оболочках. Были рассчитаны термодинамические функции состояния и изучены их зависимости от геометрических параметров оболочек.

Наряду с КТ ядро–оболочка с аксиальной симметрией вызывает интерес исследование поведения электронного газа, локализованного внутри сферического нанослоя, при этом заметим, что в случае малой толщины этого слоя, задача становится к проблеме аналогичной поведению электронов на поверхности фуллерена. С математической точки зрения задача сводится к исследованию поведения электронного газа, локализованного на поверхности сферы. Подобный класс задач рассмотрен в работах [18–21]. Так в работе [18] авторы изучали химический потенциал, потенциал ионизации и электрическую поляризуемость невзаимодействующего электронного газа, локализованного на поверхности сферы, и обсуждали зависимости этих параметров от числа электронов. В [19], для определения поляризуемости фуллеренов, рассматривалась задача поведения свободного электронного газа, находящегося в сферическом нанослое. Авторы [20, 21] рассматривали проблему поведения электронного газа на сферических поверхностях повышенной размерности с применением расчётов Монте-Карло и Хартри–Фока.

В простейшем приближении описание поведения квантовой частицы на поверхности сферы можно реализовать в рамках модели сферического ротатора [22], волновые функции и энергетический спектр которого хорошо известны. Наличие аналитических выражений для спектра частицы позволяет провести детальный анализ термодинамических свойств идеального газа частиц, локализованных на поверхности вышеуказанной сферы.

Целью настоящей работы является выявление термодинамических характеристик электронного газа, локализованного внутри тонкого сферического нанослоя из CdSe слоистой КТ типа ядро–оболочка CdTe/CdSe. При этом следует отметить, что нами будут изучены КТ больших размеров, содержащие сравнительно небольшое количество электронов, когда взаимодействие между ними можно не учитывать. Отметим также, что вычисления будем проводить для сравнительно высоких температур, когда верно больцмановское приближение.

2. Теория

Рассмотрим тонкий сферический нанослой CdSe с внутренним радиусом R_1 и внешним радиусом R_2 (рис.1). Условия тонкости нанослоя запишем в следующей форме:

$$\frac{R_2 - R_1}{R_1} \ll 1. \quad (1)$$

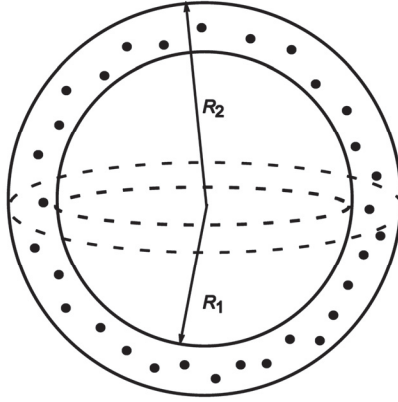


Рис.1. Схема сферической КТ типа ядро–оболочка, содержащей электронный газ.

Для сравнительно низких уровней энергии электрона ограничивающий потенциал наносля будем считать непроницаемым и аппроксимируем прямоугольной бесконечно высокой ямой:

$$V_{\text{conf}}(r) = \begin{cases} 0, R_1 < r < R_2 \\ \infty, r < R_1, r > R_2 \end{cases} \quad (2)$$

Благодаря условию тонкости наносля радиальное квантование уровней энергии частицы будет значительно сильнее углового:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu(R_2 - R_1)^2} \gg \frac{\hbar^2}{2\mu R_1^2}. \quad (3)$$

Вследствие этого структура энергетических уровней электрона будут иметь подзонный характер, когда с каждым уровнем радиального квантования будет связано семейство близко расположенных уровней углового квантования. Если предположить, что электрон находится на основном уровне радиального квантования, то для волновой функции радиального движения $f_0(r)$ приходим к следующему уравнению:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2 f_0}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df_0}{dr} \right] + V_{\text{conf}}(r) f_0(r) = E_0^{\text{rad}} f_0(r), \quad (4)$$

где E_0^{rad} – энергия основного состояния радиального движения (радиальное квантовое число $n_r = 1$). Учет ограничивающего потенциала наносля производится путем введения граничных условий, налагаемых на функцию $f_0(r)$ в точках R_1 и R_2 :

$$\begin{cases} f_0(R_1) = 0 \\ f_0(R_2) = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Вводя обозначения $k_0 = \sqrt{2\mu E_0^{\text{rad}}/\hbar^2}$, решение уравнения (4) представим в следующей форме:

$$f_0(r) = C_1 j_0(k_0 r) + C_2 h_0(k_0 r), \quad (6)$$

где $j_0(x)$ – сферическая функция Бесселя и $h_0(x)$ – функция Ханкеля [23]. Учет граничных условий приводит к системе уравнений

$$\begin{cases} C_1 j_0(k_0 R_1) + C_2 h_0(k_0 R_1) = 0 \\ C_1 j_0(k_0 R_2) + C_2 h_0(k_0 R_2) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Для того, чтобы C_1 и C_2 не были равны нулю, необходимо равенство нулю детерминанта

$$\det \mathbf{J} = \begin{vmatrix} j_0(k_0 R_1) & h_0(k_0 R_1) \\ j_0(k_0 R_2) & h_0(k_0 R_2) \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

Для основного радиального уровня можно показать, что волновая функция $f_0(r)$ имеет вид

$$\left. \begin{aligned} f_0^{n_r=1, l=0}(r) &= \sqrt{\frac{2}{R_2 - R_1}} \frac{\sin \frac{\pi}{R_2 - R_1} (r - R_1)}{r} \\ E_{n_r=1}^{l=0} &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu(R_2 - R_1)^2} \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

Ясно, что с ростом R_2 , область локализации электрона увеличивается и энергия падает. При этом R_2 меняется в разумных пределах, когда выполняется условие (1). Максимум функции $|f_0^{n_r=1, l=0}(r)|^2$ соответствует середине нанослоя, когда r принимает значение (рис.2):

$$R_{\text{eff}} = \frac{R_1 + R_2}{2}. \quad (10)$$

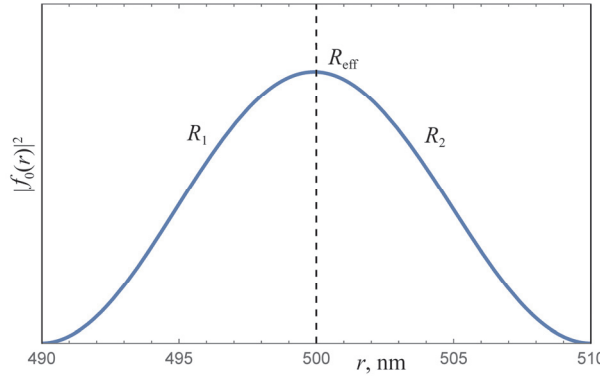


Рис.2. Зависимость плотности вероятности радиального распределения электрона, находящегося в основном состоянии радиального квантования.

С каждым уровнем радиального квантования связано семейство угловых состояний электрона, описываемых в рамках модели сферического ротатора с эффективным радиусом R_{eff} . Для основного радиального уровня эффективный радиус такого ротатора определяется согласно уравнению (10) и, для угловых состояний получаем следующее уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R_{\text{eff}}^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = E_l^{\text{rot}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (11)$$

где l – орбитальное квантовое число, а m – магнитное квантовое число. Для E_l^{rot} окончательно имеем:

$$E_l^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{\text{eff}}^2}. \quad (12)$$

Схематическая диаграмма энергетических уровней основного подуровня размерного квантования будет иметь вид, представленный на рис.3.

Таким образом, для полной энергии электрона в первой подзоне можем записать

$$E_{n_r=1, l} = E_0^{\text{rad}} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{\text{eff}}^2}. \quad (13)$$

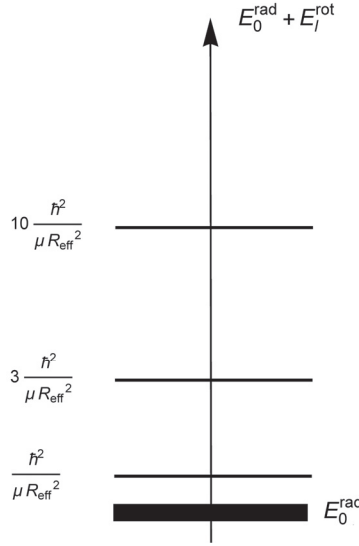


Рис.3. Диаграмма основного подуровня радиального квантования, с которым связаны уровни сферического ротатора.

Теперь рассмотрим несколько-частичный электронный газ, локализованный внутри описанного тонкого слоя. Так как число электронов небольшое, и мы предполагаем, что благодаря отталкиванию они находятся на большом расстоянии друг от друга, а также учитывая большие размеры КТ, будем считать данный газ идеальным. Определим основные термодинамические характеристики этого газа, считая, что он описывается в рамках статистики Больцмана. Задача сводится к вычислению статистической суммы вида:

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{l_1, m_1} \dots \sum_{l_N, m_N} e^{-\beta E_{l_1, \dots, l_N}^{\text{rot}}}, \quad (14)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$ – обратная температура. Принимая за начало отчета энергии электрона значение основного уровня радиального квантования E_0^{rad} и предполагая, что у всех электронов оно одинаково и равно E_0^{rad} , тогда для угловой энергии системы можем записать

$$E_{l_1, \dots, l_N}^{\text{rot}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 l_i(l_i+1)}{2\mu R_{eff}^2}, \quad (15)$$

где l_i – орбитальное квантовое число i -ого электрона. В (14) суммирование проводится по всем состояниям электронов, характеризующимся как орбитальными, так и магнитными квантовыми числами.

С другой стороны, хорошо известно [24], что в центрально-симметричном поле для фиксированного значения l имеется $G(l) = 2l + 1$ состояний с различными значениями m , которым соответствует одна и та же энергия $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu R_{eff}^2)$. Следовательно, формула (14) для статистической суммы запишется как

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left\{ \sum_{l_i=0}^{\infty} (2l_i + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 l_i(l_i+1)}{2\mu R_{eff}^2}} \right\} = \frac{1}{N!} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_{eff}^2}} \right\}^N. \quad (16)$$

Таким образом, возникает необходимость вычисления следующей суммы Z_0 :

$$Z_0 = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\gamma l(l+1)}, \quad (17)$$

где $\gamma = \beta \hbar^2 / (2\mu R_{\text{eff}}^2)$. Отметим, что для вычисления суммы Z_0 можно воспользоваться формулой Эйлера–Маклорена [25]:

$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b f(x) dx + \frac{f(a)+f(b)}{2} + \int_a^b f'(x) B_1(\{x\}) dx, \quad (18)$$

где B_1 – полином Бернулли первого порядка, а $\{x\}$ есть дробная часть x [25]. В нашем случае имеем:

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\gamma l(l+1)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\gamma} + \int_0^{\infty} (2 - \gamma(2x+1)^2) e^{-\gamma x(x+1)} \left(\{x\} - \frac{1}{2}\right) dx. \quad (19)$$

Численные расчеты показывают, что последний интеграл имеет характер малой поправки (при $R_{\text{eff}} = 50$ nm относительная ошибка составляет 4%).

На основе полученных результатов перейдем к определению термодинамических параметров рассматриваемого электронного газа. Для этого заметим, что через статистическую сумму Z можно определить среднюю энергию, энтропию и теплоемкость бoльцмановского идеального газа согласно формулам:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z(N))}{\partial \beta}, \quad S = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z(N)), \quad C_v = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 Z(N)}{\partial (kT)^{-2}}. \quad (20)$$

3. Обсуждение результатов

Вычисление будем производить для структуры CdSe, где $\mu = 0.1m_e$, $\varepsilon \approx 10$, а R_{eff} меняется в пределах 400 – 700 Å.

На рис. 4 представлены зависимости средней энергии рассматриваемого электронного газа от R_{eff} при разных температурах ($T_1 = 100, T_2 = 200, T_3 = 300$ K). Как и следовало ожидать, с ростом R_{eff} средняя энергия системы падает, при этом для более высоких температур убывание энергии имеет более существенный характер. Примечательно, что кривые, соответствующие $T_2 = 200$ K и $T_3 = 300$ K быстрее приближаются друг к другу. При этом более высокой температуре соответствует выше расположенная кривая зависимости $\langle E(T, R_{\text{eff}}) \rangle$.

На рис. 5 представлены зависимости энтропии рассматриваемого газа от R_{eff} , при $T_1 = 100$ K, $T_2 = 200$ K, $T_3 = 300$ K. С ростом R_{eff} энтропия увеличивается.

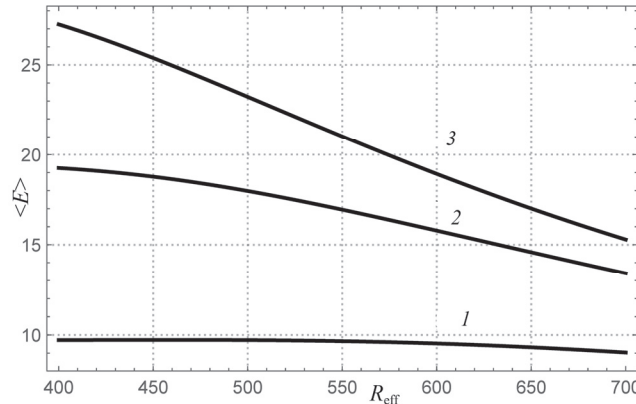


Рис.4. Зависимости средней энергии газа от R_{eff} при температурах $T_1 = 100$ (кривая 1), $T_2 = 200$ (кривая 2) и $T_3 = 300$ K (кривая 3).

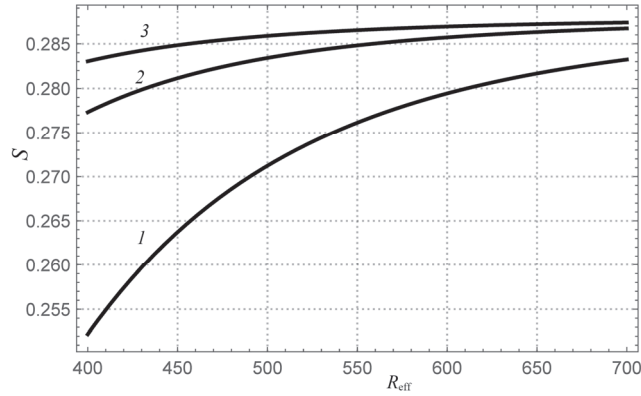


Рис.5. Зависимости энтропии газа от R_{eff} при температурах $T_1 = 100$ (кривая 1), $T_2 = 200$ (кривая 2) и $T_3 = 300\text{K}$ (кривая 3).

Это связано с тем обстоятельством, что межузровые расстояния в модели сферического ротатора обратно пропорциональны квадрату R_{eff} . Поэтому с ростом R_{eff} число состояний на единичном энергетическом отрезке увеличивается, соответственно увеличивается число состояний. В результате этого и происходит рост энтропии.

Наконец, на рис. 6 представлены зависимости теплоёмкости от R_{eff} . Заметим, что для более высоких температур теплоёмкость имеет более низкие значения, так как благодаря высокой температуре передаваемое тепло эффективнее поднимает систему с полностью квантованным спектром на более высокие уровни. С другой стороны, с ростом R_{eff} расстояние между энергетическими уровнями, как уже отмечалось уменьшается, в результате чего газ будет легче нагреваться.

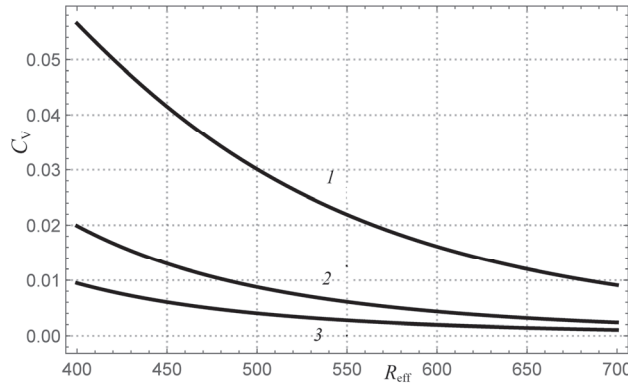


Рис.6. Зависимости теплоёмкости от R_{eff} при температурах $T_1 = 100$ (кривая 1), $T_2 = 200$ (кривая 2) и $T_3 = 300\text{K}$ (кривая 3).

4. Заключение

Таким образом, исследование термодинамических свойства невзаимодействующего электронного газа в тонком сферическом нанослое CdSe сводится к описанию поведения идеального газа на сферической поверхности, эффективный радиус которой определяется полусуммой внешнего и внутреннего радиусов.

Вычисления показывают, что с ростом эффективного радиуса средняя энергия системы падает, что является следствием ослабления углового квантования. С другой стороны, энтропия исследуемого газа с ростом эффективного радиуса увеличивается, что связано с увеличением числа состояний на единичном энергетическом отрезке. Наконец, с ростом температуры и эффективного радиуса теплоемкость системы падает.

Работа выполнена в рамках программы «Поддержка передовых научных исследований 21-AG-1C022» Комитета по высшему образованию и науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Tong, Z.M. Wang. Core/Shell Quantum Dots, **28**, 123 (2020).
2. Y. Zhang, W. Xiang, R. Wang, J. Zhang, G. Conibeer. Nanoscale Advances, **5**, 5594 (2023).
3. F. Cai, H. Zhang, H. Zhang, B. Huang, H. Yang. Applied Physics Letters, **124**, 101110 (2024).
4. X. Shen, A. Kamath, P. Guyot-Sionnest. Nature Photonics, **17**, 1042 (2023).
5. R. Duan, Y. T. Thung, Z. Zhang, E.G. Durmusoglu, Y. He, L. Xiao, C.X. Lee, W.S. Lew, L. Zhang, H. Li, J. Yang, H.V. Demir, H. Sun. Laser & Photonics Reviews, **18**, 2300745 (2023).
6. C. Liao, Z. Peng, L. Tang, W. Shi, J. Tao, S. Sun, N. Yao. Laser Physics Letters, **20**, 055401 (2023).
7. K.C. Handique, P.K. Kalita, B. Barman, H. Das. Optical and Quantum Electronics, **56**, 357 (2023).
8. A. Sabah, I. Shafaqat, A. Naifar, H. Albalawi, M.S. Alqahtani, M.G.B. Ashiq, S.A. Shabbir. Optical Materials, **142**, 114065 (2023).
9. V.A. Harutyunyan, K.S. Aramyan, H.Sh. Petrosyan, G.H. Demirjian. Physics E, **24**, 173 (2004).
10. V.A. Harutyunyan. Physics of the Solid State, **54**, 1096 (2012).
11. V.A. Harutyunyan, D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan. J. Cont. Phys., **53**, 48 (2018).
12. S. Flügge. Practical Quantum Mechanics, **1**, 52 (Springer, 1971).
13. P. Winternitz, Ya.A. Smorodinsky, M. Uhler, I. Fris. Sov. J. Nucl. Phys., **4**, 444 (1967).
14. D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, L.S. Petrosyan, H.A. Sarkisyan. Physica E, **66**, 7 (2015).
15. H.T. Ghaltaghchyan, D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, H.A. Sarkisyan. Micro and Nanostructures, **174**, 207471 (2023).
16. D.A. Baghdasaryan, D.B. Hayrapetyan, E.M. Kazaryan, H.A. Sarkisyan. Physica E, **101**, 1 (2018).
17. M. Encinosa, J. Williamson. Physica E, **146**, 115558 (2023).
18. D. Cricchio, E. Fiordilino, F. Persico. Phys. Rev. A, **86**, 013201 (2012).
19. R.J. Knize. Optics Communications, **106**, 95 (1994).
20. D. Agboola, A.L. Knol, P.M.W. Gill, P. Loos. J. Chem. Phys., **143**, 084114 (2015).
21. P. Loos, P.M.W. Gill. J. Chem. Phys., **135**, 214111 (2011).
22. E.M. Kazaryan, A.A. Kostanyan, H.A. Sarkisyan. J. Contemp. Phys., **42**, 218 (2007).
23. G.B. Arfken, H.J. Weber. Mathematical Methods for Physicists. Oxford: Academic,

Oxford, 2012.

24. **L.D. Landau, E.M. Lifshitz.** Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Elsevier, Amsterdam, 2013.
25. **M. De Zotti, D. De Marco, C. Mariconda.** Australian J. Math. Analysis and App., **15**, 1 (2018).

ԲԱՐԱԿ ԳՆԴՈԼՈՐՏԱՅԻՆ CdSe ՆԱՆՈԹԻԹԵՂՈՒՄ ՏԵՂԱՅՆԱՑՎԱԾ
ԻՆՎԵՐՏԻԿԱԿԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱՆ

Լ.Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Վ.Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Հ.Տ. ՂԱԼԹԱՂԶՅԱՆ,
Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ, Հ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են CdTe/CdSe միջուկ-թաղանթ քվանտային կետի բարակ գնդաձև տիպի CdSe նանոթիթեղում տեղայնացված էլեկտրոնային գազի թերմոդինամիկական պարամետրերը: Քվանտային կետի չափերը համարվում են մեծ, ինչը թույլ է տալիս գազը դիտարկել իդեալական: Նանոթիթեղի փոքր հաստության շնորհիվ մասնիկների սպեկտրն ունի ենթագոտիական բնույթ, երբ սֆերիկ ռոտատորի մակարդակների ընտանիքը կապված է շառավիղային քվանտացման յուրաքանչյուր մակարդակի հետ: Բոլցմանի բաշխման շրջանակներում որոշվել են ուսումնասիրվող գազի վիճակագրական գումարը, ինչպես նաև միջին էներգիան, էնտրոպիան և ջերմունակությունը: Ուսումնասիրվել են վերոնշյալ էլեկտրոնային գազի թերմոդինամիկական բնութագրերի կախվածությունը CdTe/CdSe քվանտային կետի երկրաչափական չափերից:

THERMODYNAMICS OF AN IDEAL ELECTRON GAS LOCALIZED
IN A THIN SPHERICAL CdSe NANOLAYER

L.A. TADEVOSYAN, V.A. STEPANYAN, H.T. GHALTAGHCHYAN,
E.S. MAMASAKHLISOV, H.A. SARKISYAN

The thermodynamic characteristics of an electron gas localized in a thin spherical CdSe nanolayer have been studied. The dimensions of the CdTe/CdSe core-shell type quantum dot are considered large, which allows the gas to be considered ideal. Due to the small thickness, the particle spectrum has a subband character, when a family of levels of the spherical rotator is associated with each radial quantization level. Within the framework of Boltzmann statistics, the statistical sum for the gas under study was determined, as well as the mean energy, entropy, and heat capacity. The dependences of the thermodynamic characteristics of the electron gas on the geometric parameters of a CdTe/CdSe quantum dot have been studied.