

Биэкситон из пространственно разделенных электронов и дырок в полупроводниковых квазиуль-мерных наносистемах

© С.И. Покутний[†]

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

(Получена 11 марта 2013 г. Принята к печати 19 марта 2013 г.)

Развита теория биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок) в наносистемах, состоящих из квантовых точек селенида цинка, синтезированных в матрице боросиликатного стекла. Вариационным методом получены зависимости полной энергии, а также энергии связи основного синглетного состояния биэкситона в такой наносистеме, как функции расстояния между поверхностями квантовых точек, а также радиуса квантовой точки. Показано, что возникновение биэкситона носит пороговый характер и возможно в наносистеме, в которой расстояние между поверхностями квантовых точек превышает значение некоторого критического расстояния.

1. Введение

Оптические свойства квазиуль-мерных полупроводниковых наносистем, представляющих собой полупроводниковые квантовые точки (КТ) сферической формы с радиусом $a \approx 1-10$ нм, выращенные в прозрачных диэлектрических матрицах, в значительной мере определяются энергетическими спектрами носителей заряда, локализованных вблизи поверхности КТ [1–11]. В экспериментальных работах [6,7] исследовались оптические свойства образцов боросиликатного стекла, содержащих КТ селенида цинка. Средние радиусы таких КТ находились в диапазоне $\bar{a} \approx 2.0-4.8$ нм. При малых концентрациях КТ ($x = 0.003$ и 0.03%), когда оптические свойства образцов в основном определялись оптическими свойствами одиночных КТ, в [6,7] были обнаружены сдвиги максимумов (пиков) спектров поглощения и низкотемпературной люминесценции в коротковолновую сторону (по отношению к ширине запрещенной зоны E_g монокристалла селенида цинка). В [8] (а также в [6,7]) было обнаружено, что электрон может локализоваться в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ, а дырка при этом движется в объеме КТ. В теоретической работе [12] установлено, что коротковолновый сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции в такой наносистеме обусловлен размерным квантованием энергии основного состояния экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки).

В [6,7] также был обнаружен коротковолновый сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции в образцах с концентрацией КТ порядка $x \approx 0.6\%$. При таких концентрациях КТ в образцах, как отмечалось в [6,7], необходимо учитывать взаимодействие носителей заряда, локализованных над поверхностями КТ. Поэтому в настоящей работе развита теория биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок) в наносистеме, состоящей из КТ селенида цинка, синтезированных в матрице боросиликатного стекла.

Вариационным методом получены зависимости полной энергии, а также энергии связи основного синглетного состояния биэкситона в такой наносистеме, как функции расстояния между поверхностями КТ, а также радиуса КТ. Показано, что возникновение биэкситона носит пороговый характер и возможно в наносистеме, в которой расстояние между поверхностями КТ превышает значение некоторого критического расстояния. Установлено, что коротковолновый сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции [6,7] в такой наносистеме обусловлен размерным квантованием энергии основного состояния биэкситона.

2. Гамильтониан биэкситона в квазиуль-мерной наносистеме

Рассмотрим модель наносистемы, состоящую из двух полупроводниковых сферических квантовых точек КТ (А) и КТ (В) с радиусами a , синтезированных в матрице боросиликатного стекла с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 (L — расстояние между центрами КТ, D — расстояние между сферическими поверхностями КТ). КТ содержит в своем объеме полупроводниковый материал с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 . Для простоты, не теряя общности, будем считать, что дырки $h(A)$ и $h(B)$ с эффективными массами m_h расположены в центрах КТ (А) и КТ (В), а электроны $e(1)$ и $e(2)$ с эффективными массами $m_e^{(1)}$ локализованы вблизи сферических поверхностей КТ (А) и КТ (В) соответственно ($r_{A(1)}$ — расстояние электрона $e(1)$ от центра КТ (А); $r_{B(2)}$ — расстояние электрона $e(2)$ от центра КТ (В); $r_{A(2)}$ — расстояние электрона $e(2)$ от центра КТ (А); $r_{B(1)}$ — расстояние электрона $e(1)$ от центра КТ (В); r_{12} — расстояние между электронами $e(1)$ и $e(2)$ (см. рис 1)). Такое предположение является оправданным, поскольку отношение эффективных масс электрона и дырки в наносистеме ($m_e^{(1)}/m_h$) $\ll 1$. Предположим, что на сферической поверхности раздела КТ–матрица существует бесконечно высокий потенциальный барьер.

[†] E-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

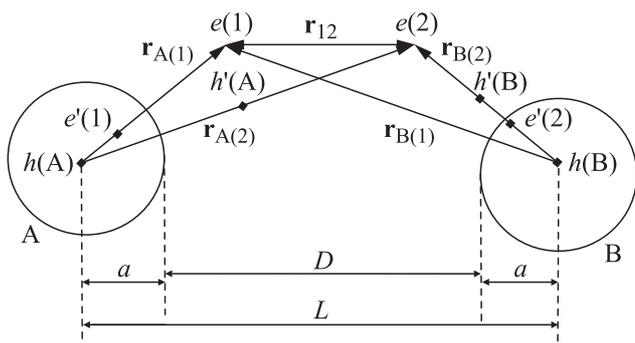


Рис. 1. Схематическое изображение наносистемы, состоящей из двух сферических квантовых точек КТ (А) и КТ (В) селенида цинка с радиусами a . Дырки $h(A)$ и $h(B)$ расположены в центрах КТ (А) и КТ (В), а электроны $e(1)$ и $e(2)$ локализованы вблизи поверхностей КТ (А) и КТ (В) ($r_{A(1)}$ — расстояние электрона $e(1)$ от центра КТ (А); $r_{B(2)}$ — расстояние электрона $e(2)$ от центра КТ (В); $r_{A(2)}$ — расстояние электрона от центра КТ (А); $r_{B(1)}$ — расстояние электрона $e(1)$ от центра КТ (В); r_{12} — расстояние между электронами $e(1)$ и $e(2)$; L — расстояние между центрами КТ; D — расстояние между поверхностями КТ; $e'(1), e'(2)$ и $h'(A), h'(B)$ — заряды изображений электронов и дырок).

Поэтому в наносистеме дырки не выходят из объема КТ, а электроны не проникают в КТ.

В такой модели наносистемы изучим возможность возникновения биэкситона из пространственно разделенных электронов и дырок (дырки расположены в центрах КТ (А) и КТ (В), а электроны локализованы вблизи сферических поверхностей КТ (А) и КТ (В)). Характерными размерами задачи являются величины

$$a_h = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_h e^2}, \quad a_e^{(1)} = \frac{\varepsilon_1 \hbar^2}{m_e^{(1)} e^2}, \quad (1)$$

$$a_{ex}^0 = \frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2}, \quad (2)$$

где a_h и $a_e^{(1)}$ — боровские радиусы дырки и электрона соответственно в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2 и в матрице с диэлектрической проницаемостью ε_1 ; a_{ex}^0 — боровский радиус двумерного экситона, локализованного над плоской поверхностью раздела (полупроводник с диэлектрической проницаемостью ε_2 — матрица с диэлектрической проницаемостью ε_1 , при этом дырка движется в полупроводнике, а электрон — в матрице), e — заряд электрона, $\mu_0 = \frac{m_e^{(1)}}{(m_e^{(1)} + m_h)}$ — приведенная эффективная масса двумерного экситона. То обстоятельство, что все характерные размеры задачи

$$a, L, D, a_e^{(1)}, a_h, a_{ex}^0 \gg a_0 \quad (3)$$

значительно больше межатомных расстояний a_0 , позволяет рассматривать движение электрона и дырки в наносистеме в приближении эффективной массы [1,9].

В рамках адиабатического приближения, а также в приближении эффективной массы, в системе центра масс гамильтониан биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок) запишем в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{A(1)} + \hat{H}_{B(2)} + \hat{H}_{int}. \quad (4)$$

Здесь $\hat{H}_{A(1)}$ описывает гамильтониан экситона из пространственно разделенных электрона и дырки (дырка $h(A)$ находится в центре КТ (А), а электрон $e(1)$ локализован над поверхностью КТ (А)) [12]:

$$\hat{H}_{A(1)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{(1)} + V_{e(1)h(A)}(\mathbf{r}_{A(1)}, \mathbf{r}_{h(A)}) + U(\mathbf{r}_{A(1)}, \mathbf{r}_{h(A)}, a) + V_{e(1)}(r_{A(1)}) + V_{h(A)}(r_{h(A)}) + E_g, \quad (5)$$

где первый член является оператором кинетической энергии экситона, энергия кулоновского взаимодействия $V_{e(1)h(A)}$ между электроном $e(1)$ и дыркой $h(A)$ описывается формулой

$$V_{e(1)h(A)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{e(1)} - \mathbf{r}_{h(A)}|}, \quad (6)$$

а потенциалы

$$V_{h(A)}(r_{h(A)}) = \begin{cases} 0, & r_{h(A)} \leq a \\ \infty, & r_{h(A)} > a \end{cases}, \quad (7)$$

$$V_{e(1)}(r_{A(1)}) = \infty, \quad r_{e(1)} \leq a \quad (8)$$

описывают движение квазичастиц в наносистеме с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы, E_g — ширина запрещенной зоны в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2 .

В [12], в рамках модифицированного метода эффективной массы [9], развита теория экситона из пространственно разделенных электрона и дырки (дырка двигалась в объеме КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела КТ-матрица. Энергия поляризационного взаимодействия $U(\mathbf{r}_{A(1)}, \mathbf{r}_{h(A)}, a)$ электрона и дырки со сферической поверхностью раздела при относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = (\varepsilon_2/\varepsilon_1) \gg 1$ представлена в [12] в виде алгебраической суммы энергий взаимодействия дырки $h(A)$ и электрона $e(1)$ со своими $V_{h(A)h'(A)}$, $V_{e(1)e''(1)}$ и „чужими“ $V_{e(1)h'(A)}$, $V_{h(A)e''(1)}$ изображениями:

$$U(r_{A(1)}, r_{h(A)}, a) = V_{h(A)h'(A)}(r_{h(A)h'(A)}, a) + V_{e(1)e''(1)}(r_{A(1)}, a) + V_{h(A)e''(1)}(r_{h(A)}, r_{A(1)}, a) + V_{e(1)h'(A)}(r_{A(1)}, r_{h(A)}, a), \quad (9)$$

$$V_{h(A)h'(A)} = \frac{e^2 \beta}{2\varepsilon_2 a} \left(\frac{a^2}{a^2 - r_{h(A)}^2} + \varepsilon \right), \quad (10)$$

$$V_{e(1)e''(1)} = -\frac{e^2 \beta}{2\varepsilon_1 a} \frac{a^4}{r_{A(1)}^2 (r_{A(1)}^2 - a^2)}, \quad (11)$$

$$V_{h(A)e'(1)} = \frac{e^2\beta}{2\varepsilon_2 a} \frac{a^2}{r_{A(1)} \left| r_{h(A)} - \left[\frac{a}{r_{A(1)}} \right]^2 / r_{A(1)} \right|}, \quad (12)$$

$$V_{e(1)h'(A)} = -\frac{e^2\beta}{2\varepsilon_1 a} \frac{a^2}{r_{h(A)}^2 \left| r_{A(1)} - \left(\frac{a}{r_{h(A)}} \right)^2 r_{h(A)} \right|}, \quad (13)$$

где $r_{h(A)}$ — расстояние дырки от центра КТ (А).

В гамильтониане биэкситона (4) $\hat{H}_{B(2)}$ является гамильтонианом экситона из пространственно разделенных электрона и дырки (дырка $h(B)$ расположена в центре КТ (В), а электрон $e(2)$ локализован над поверхностью КТ(В)). Гамильтониан $\hat{H}_{B(2)}$ имеет вид, аналогичный гамильтониану $\hat{H}_{A(1)}$ (5):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{B(2)} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{(2)} + V_{e(2)h(B)}(r_{B(2)}, r_{h(B)}) \\ & + U(r_{B(2)}, r_{h(B)}, a) + V_{e(2)}(r_{B(2)}) + V_{h(B)}(r_{h(B)}) + E_g. \end{aligned} \quad (14)$$

Члены, входящие в гамильтониан (14), описываются аналогичными формулами, что и соответствующие им члены, содержащиеся в гамильтониане (5). Запишем выражение для гамильтониана \hat{H}_{int} :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & V_{AB}(D, a) + V_{e(1)h(B)}(r_{B(1)}, r_{h(B)}) \\ & + V_{e(2)h(A)}(r_{A(2)}, r_{h(A)}) + V_{e(1)e(2)}(r_{12}), \end{aligned} \quad (15)$$

где $V_{AB}(D, a)$ — энергия взаимодействия носителей заряда (электронов $e(1)$ и $e(2)$, а также дырок $h(A)$ и $h(B)$) с полями поляризации, наведенными этими носителями заряда на поверхностях КТ (А) и КТ (В):

$$\begin{aligned} V_{AB}(D, a) = & V_{h(A)h(B)}(D, a) + V_{h(A)h'(B)}(D, a) \\ & + V_{h(A)e'(2)}(r_{B(2)}, a) + V_{e(1)e'(2)}(r_{A(1)}, r_{B(2)}, a) \\ & + V_{e(1)h'(B)}(r_{B(1)}, a) + V_{h(B)h'(A)}(D, a) \\ & + V_{h(B)e'(1)}(r_{B(1)}, a) + V_{e(2)e'(1)}(r_{B(2)}, r_{A(1)}, a) \\ & + V_{e(2)h'(A)}(r_{A(2)}, a), \end{aligned} \quad (16)$$

$V_{e(1)h(B)}$ — энергия взаимодействия электрона $e(1)$ с дыркой $h(B)$ и $V_{e(2)h(A)}$ — энергия взаимодействия электрона $e(2)$ с дыркой $h(A)$ описываются выражениями

$$V_{e(1)h(B)}(r_{B(1)}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1 r_{B(1)}}, \quad (17)$$

$$V_{e(2)h(A)}(r_{A(2)}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1 r_{A(2)}}; \quad (18)$$

энергия кулоновского взаимодействия $V_{e(1)e(2)}(r_{12})$ между электронами $e(1)$ и $e(2)$ определяется формулой:

$$V_{e(1)e(2)}(r_{12}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1 r_{12}}; \quad (19)$$

энергия взаимодействия $V_{h(A)h(B)}(D, a)$ между дырками $h(A)$ и $h(B)$ описывается выражением

$$V_{h(A)h(B)}(D, a) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1(D + 2a)}. \quad (20)$$

В энергию основного состояния экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки) основной вклад, согласно [12], вносит среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $\langle R_0(r_{A(1)}, \tilde{a}) | V_{e(1)h(A)}(r_{A(1)}) | R_0(r_{A(1)}, \tilde{a}) \rangle$ (или $\langle R_0(r_{B(2)}, \tilde{a}) | V_{e(2)h(B)}(r_{B(2)}) | R_0(r_{B(2)}, \tilde{a}) \rangle$) между электроном и дыркой на вариационных волновых функциях $R_0(r_{A(1)}, a)$ кулоновского вида:

$$R_0(r_{A(1)}, \tilde{a}) = \tilde{A} \exp(-\tilde{\mu}(\tilde{a})(r_{A(1)}/a_{ex}^0)). \quad (21)$$

Здесь $\tilde{\mu}(\tilde{a}) = (\tilde{\mu}(\tilde{a})/m_0)$ — вариационный параметр ($\tilde{\mu}(\tilde{a})$ — приведенная эффективная масса экситона, m_0 — масса электрона в вакууме), а постоянная нормировки

$$\tilde{A} = \pi^{-1/2} (a_{ex}^0)^{-3/2} \mu^{-3/2} \exp(\tilde{\mu}\tilde{a}) [2(\tilde{\mu}\tilde{a})^2 + 2(\tilde{\mu}\tilde{a}) + 1]^{-1/2}, \quad (22)$$

где $\tilde{a} = (a/a_{ex}^0)$ — безразмерный радиус КТ. Это обстоятельство позволяет в потенциальных энергиях гамильтонианов $\hat{H}_{A(1)}$ (5) и $\hat{H}_{B(2)}$ (14) оставить лишь энергии кулоновского взаимодействия (соответственно $V_{e(1)h(A)}(r_{A(1)})$ (6) и $V_{e(2)h(B)}(r_{B(2)})$ (6)) между электроном и дыркой, а в энергии взаимодействия $V_{AB}(D, a)$ (16) оставить лишь энергию взаимодействия $V_{h(A)h(B)}(D, a)$ (20) между дырками $h(A)$ и $h(B)$. При этом энергия $V_{AB}(D, a)$ определяется формулой (20):

$$V_{AB}(D, a) = V_{h(A)h(B)}(D, a) = -\frac{e^2}{\varepsilon_1(D + 2a)}. \quad (23)$$

С учетом вышеприведенных предположений гамильтонианы $\hat{H}_{A(1)}$ (5) и $\hat{H}_{B(2)}$ (14) экситонов принимают следующий вид:

$$\hat{H}_{A(1)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{(1)} + V_{e(1)h(A)}(r_{A(1)}) + E_g, \quad (24)$$

$$\hat{H}_{B(2)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{(2)} + V_{e(2)h(B)}(r_{B(2)}) + E_g. \quad (25)$$

При этом в гамильтониан \hat{H} (4) биэкситона входят гамильтонианы $\hat{H}_{A(1)}$ (24) и $\hat{H}_{B(2)}$ (25) экситонов, а также гамильтониан \hat{H}_{int} (15), в котором энергия взаимодействия $V_{AB}(D, a)$ определяется формулой (23).

3. Энергия основного состояния биэкситона в наносистеме

В предположении, что спины электронов $e(1)$ и $e(2)$ антипараллельны, запишем нормированную волновую функцию основного синглетного состояния биэкситона

в виде симметричной линейной комбинации волновых функций $\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)})$ и $\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})$ [13–15]:

$$\Psi_s(r_{A(1)}, r_{A(2)}, r_{B(1)}, r_{B(2)}) = [2(1 + S^2(D, a))]^{-1/2} \times [\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)}) + \Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})]. \quad (26)$$

Считая, что электроны $e(1)$ и $e(2)$ движутся независимо друг от друга, волновые функции $\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)})$ и $\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})$ представим как произведение одноэлектронных волновых функций $\varphi_{A(1)}(r_{A(1)})$ и $\varphi_{B(2)}(r_{B(2)})$, а также $\varphi_{A(2)}(r_{A(2)})$ и $\varphi_{B(1)}(r_{B(1)})$ соответственно [13–15]:

$$\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)}) = \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}), \quad (27)$$

$$\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)}) = \varphi_{A(2)}(r_{A(2)})\varphi_{B(1)}(r_{B(1)}). \quad (28)$$

Одноэлектронные волновые функции $\varphi_{A(1)}(r_{A(1)})$ и $\varphi_{B(2)}(r_{B(2)})$, которые соответственно описывают электрон $e(1)$, локализованный над поверхностью КТ(А), и электрон $e(2)$, локализованный над поверхностью КТ(В), а также волновые функции $\varphi_{A(2)}(r_{A(2)})$ и $\varphi_{B(1)}(r_{B(1)})$, описывающие соответственно электрон $e(2)$, локализованный над поверхностью КТ(А), и электрон $e(1)$, локализованный над поверхностью КТ(В), представим вариационными волновыми функциями кулоновского вида (21):

$$\varphi_{A(1)}(r_{A(1)}) = \tilde{A} \exp(-\tilde{\mu}(\tilde{a})(r_{A(1)}/a_{\text{ex}}^0)), \quad (29)$$

$$\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) = \tilde{A} \exp(-\tilde{\mu}(\tilde{a})(r_{B(2)}/a_{\text{ex}}^0)), \quad (30)$$

$$\varphi_{A(2)}(r_{A(2)}) = \tilde{A} \exp(-\tilde{\mu}(\tilde{a})(r_{A(2)}/a_{\text{ex}}^0)), \quad (31)$$

$$\varphi_{B(1)}(r_{B(1)}) = \tilde{A} \exp(-\tilde{\mu}(\tilde{a})(r_{B(1)}/a_{\text{ex}}^0)). \quad (32)$$

Волновая функция $\Psi_2(r_{A(2)}, r_{B(1)})$ (28) в силу тождественности электронов эквивалентна волновой функции $\Psi_1(r_{A(1)}, r_{B(2)})$ (27). В (26) интеграл перекрытия $S(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ определяется формулой

$$S(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \int d\tau_1 \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(1)}(r_{B(1)}), \quad (33)$$

где $d\tau_1$ — элемент объема электрона $e(1)$, $\tilde{D} = (D/a_{\text{ex}}^0)$ — безразмерное расстояние между поверхностями КТ(А) и КТ(В).

Энергия основного синглетного состояния биэкситона в первом приближении определяется средним значением гамильтониана \hat{H} (4) на состояниях, которые описываются волновыми функциями нулевого приближения Ψ_s (26) [14,15]:

$$E(D, \tilde{\mu}(a, D), a) = \langle \Psi_s(r_{A(1)}, r_{A(2)}, r_{B(1)}, r_{B(2)}) | \hat{H} | \Psi_s(r_{A(1)}, r_{A(2)}, r_{B(1)}, r_{B(2)}) \rangle. \quad (34)$$

Функционал энергии основного синглетного состояния биэкситона с учетом явного вида волновых функций

(26)–(32) принимает вид

$$E_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = 2E_{\text{ex}}(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a})) + \frac{J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}{1 + S^2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}, \quad (35)$$

где $E_{\text{ex}}(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a}))$ — функционал энергии основного состояния экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки) имеет вид

$$E_{\text{ex}}(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a})) = \langle \psi_{A(1)}(r_{A(1)}) | \hat{H}_{A(1)} | \psi_{A(1)}(r_{A(1)}) \rangle. \quad (36)$$

В функционале (35) $J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ определяется выражением

$$J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \langle \psi_{A(1)}(r_{A(1)})\psi_{B(2)}(r_{B(2)}) | \hat{H}_{\text{int}} | \psi_{A(1)}(r_{A(1)})\psi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle. \quad (37)$$

Функционал $J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (37) представим в виде алгебраической суммы функционалов средних значений энергий кулоновского взаимодействия:

$$J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \sum_{i=1}^4 J_i(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}). \quad (38)$$

С учетом формул (15) и (23) функционалы J_i принимают следующий вид:

$$J_1 = \langle \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) | V_{h(A)h(B)} | \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle = \frac{\varepsilon_2}{2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{E_{\text{ex}}^0}{\tilde{a}(1 + (\tilde{D}/2\tilde{a}))}, \quad (39)$$

$$J_2 = \langle \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) | V_{e(1)h(B)} | \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle = \langle \psi_{A(1)}(r_{A(1)}) | V_{e(1)h(B)}(r_{e(1)h(B)}) | \varphi_{A(1)}(r_{A(1)}) \rangle, \quad (40)$$

$$J_3 = \langle \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) | V_{e(2)h(A)} | \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle = \langle \varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) | V_{e(2)h(A)}(r_{e(2)h(A)}) | \varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle, \quad (41)$$

$$J_4 = \langle \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) | V_{e(1)e(2)}(r_{12}) | \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle. \quad (42)$$

В сумме (38) выражение J_1 (39) определяет функционал среднего значения энергии кулоновского взаимодействия между дырками $h(A)$ и $h(B)$; J_2 (40) описывает функционал среднего значения энергии кулоновского взаимодействия между электроном $e(1)$ и дыркой $h(B)$; выражение J_3 (41) описывает функционал среднего значения энергии кулоновского взаимодействия между

электроном $e(2)$ и дыркой $h(A)$; J_4 определяет функционал среднего значения энергии кулоновского взаимодействия между электронами $e(1)$ и $e(2)$.

В силу тождественности электронов $e(1)$ и $e(2)$ функционалы

$$J_2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = J_3(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = J_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}). \quad (43)$$

С учетом (43), функционал $J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (38) принимает вид

$$J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = J_1(\tilde{D}, \tilde{a}) + 2J_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + J_4(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}). \quad (44)$$

В функционале (35) $K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ определяется формулой

$$K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \langle \varphi_{B(1)}(r_{B(1)})\varphi_{A(2)}(r_{A(2)}) | \hat{H}_{\text{int}} | \varphi_{A(1)}(r_{A(1)})\varphi_{B(2)}(r_{B(2)}) \rangle \quad (45)$$

Функционал $K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (45) представим в виде алгебраической суммы функционалов средних значений энергий обменного взаимодействия:

$$K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \sum_{i=1}^4 K_i(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}). \quad (46)$$

С учетом формул (15) и (23) функционалы K_i запишем в виде

$$K_1(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \langle \varphi_{B(1)}\varphi_{A(2)} | V_{h(A)h(B)} | \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} \rangle = \frac{\varepsilon_2}{2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{S^2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})E_{\text{ex}}^0}{\tilde{a}(1 + (\tilde{D}/2\tilde{a}))}, \quad (47)$$

$$K_2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \langle \varphi_{B(1)}\varphi_{A(2)} | V_{e(1)h(B)} | \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} \rangle, \quad (48)$$

$$K_3(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \langle \varphi_{B(1)}\varphi_{A(2)} | V_{e(2)h(A)} | \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} \rangle, \quad (49)$$

$$K_4(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \langle \varphi_{B(1)}\varphi_{A(2)} | V_{e(1)e(2)}(r_{12}) | \varphi_{A(1)}\varphi_{B(2)} \rangle. \quad (50)$$

В сумме (46) выражение K_1 (47) определяет функционал среднего значения энергии обменного взаимодействия между дырками $h(A)$, $h(B)$ и электронами $e(1)$ и $e(2)$; K_2 (48) описывает функционал среднего значения энергии обменного взаимодействия между электроном $e(1)$ (который находится одновременно отчасти в состоянии $\varphi_{A(1)}(r_{A(1)})$ (29) и отчасти в состоянии $\varphi_{B(1)}(r_{B(1)})$ (32)) и дыркой $h(B)$; выражение K_3 (49) определяет функционал среднего значения энергии обменного взаимодействия между электроном $e(2)$ (который находится одновременно отчасти в состоянии $\varphi_{A(2)}(r_{A(2)})$ (31) и отчасти в состоянии $\varphi_{B(2)}(r_{B(2)})$ (30))

и дыркой $h(A)$; K_4 (50) описывает функционал среднего значения энергии обменного взаимодействия между электронами $e(1)$ и $e(2)$.

В силу тождественности электронов $e(1)$ и $e(2)$ функционалы

$$K_2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = K_3(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = K_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}). \quad (51)$$

С учетом (51) функционал $K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ принимает вид

$$K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = K_1(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + 2K_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + K_4(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}). \quad (52)$$

Функционал $E_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (35) энергии основного состояния биекситона с учетом формул (44) и (52) запишем в виде

$$E_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = 2E_{\text{ex}}(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a})) + \frac{J_1(\tilde{D}, \tilde{a}) + 2J_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + J_4(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}{1 + S^2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})} + \frac{K_1(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + 2K_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + K_4(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}{1 + S^2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}, \quad (53)$$

где интеграл перекрытия (33) с учетом явного вида электронных функций (29) и (32) принимает вид

$$S(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = \frac{[(\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})\tilde{D})^2/3 + (\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})\tilde{D}) + 1]}{2(\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})\tilde{a})^2 + 2(\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})\tilde{a}) + 1} \times \exp(-\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})\tilde{D}). \quad (54)$$

Расчет зависимости энергии $E_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного состояния биекситона от расстояния \tilde{D} между поверхностями КТ(A) и КТ(B) получим путем минимизации функционала (35):

$$\frac{\partial E_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}{\partial \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})} = 0. \quad (55)$$

Опуская громоздкие выражения для первой производной функционала, приведем численное решение уравнения (55) в виде таблицы. Из таблицы следует, что решением этого уравнения является функция $\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})$, которая монотонно слабо меняется в пределах

$$0.27 \leq \tilde{\mu}(\tilde{a}_1, \tilde{D}) \leq 0.33 \quad (56)$$

(для КТ радиуса $a = a_1 = 3.88$ нм ($\tilde{a}_1 = 6.77$)) при изменении расстояния \tilde{D} в интервале

$$5.24 \leq \tilde{D} \leq 28.6 \quad \text{или} \quad 3 \leq D \leq 16.4 \text{ нм}. \quad (57)$$

С ростом расстояния D между поверхностями КТ (так, что $D \gg a_{\text{ex}}^0$, или $\tilde{D} \gg 1$) функция $\tilde{\mu}(\tilde{a}_1, \tilde{D})$

Значение вариационного параметра $\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})$ как функции расстояния $\tilde{D} = (D/a_{\text{ex}}^0)$ между поверхностями КТ (А) и КТ (В) при радиусе КТ $a_1 = 3.88$ нм (D — расстояние между поверхностями КТ (А) и КТ (В) (в нм), $a_{\text{ex}}^0 = 0.573$ нм — боровский радиус двумерного экситона (2))

\tilde{D}	$\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})$
5.24	0.27
6.0	0.282
7.0	0.292
8.0	0.30
10.0	0.312
12.0	0.319
15.0	0.323
20.0	0.327
25.0	0.329
28.6	0.330

принимает значение $\tilde{\mu}(\tilde{a}_1, \tilde{D}) = 0.33$ (при $\tilde{D} = 28.6$) (см. таблицу). Приведенная эффективная масса экситона $\tilde{\mu}(\tilde{a}_1, \tilde{D})$ (56) в наносистеме слабо отличается от значения приведенной эффективной массы экситона (из пространственно разделенных дырки и электрона) $(\mu_0/m_0) = 0.304$ [12] — на величину $(|\tilde{\mu}(a_1, \tilde{D}) - (\mu_0/m_0)|/(\mu_0/m_0) \leq 0.11)$ при изменении \tilde{D} в интервале (57).

В изучаемой наносистеме с увеличением расстояния \tilde{D} между поверхностями КТ (А) и КТ (В) (так, что $D \gg a_{\text{ex}}^0$) электроны $e(1)$ и $e(2)$ локализуются соответственно над поверхностями КТ (А) и КТ (В). Таким образом, в этом случае в наносистеме над поверхностями КТ (А) и КТ (В) локализуются экситоны (из пространственно разделенных электронов и дырок). При этом взаимодействием между экситонами, а также взаимодействием экситонов с полями поляризации, наведенными этими же экситонами на поверхностях КТ (А) и КТ (В), можно пренебречь. Функционал (53) энергии основного состояния наносистемы при этом принимает вид

$$E_0^0(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a})) = 2E_{\text{ex}}(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a})), \quad (58)$$

где функционал $E_{\text{ex}}(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a}))$ энергии основного состояния экситона, локализованного над поверхностью КТ (А) (или КТ (В)), определяется формулой (36) (см. также [12]).

С уменьшением расстояния \tilde{D} между поверхностями КТ (А) и КТ (В) вследствие существенного увеличения значения интеграла перекрытия $S(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (54) электронных волновых функций (29) и (32), а также существенного возрастания энергии обменного взаимодействия электронов $e(1)$ и $e(2)$ с дырками $h(A)$ и $h(B)$ в наносистеме возникает связанное состояние двух экситонов, т.е. образуется биэкситон (из пространственно разделенных электронов и дырок). С учетом формул (35), (36) и (58) функционал энергии связи биэкситона

определяется выражением

$$E_1(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) = E_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) - E_0^0(\tilde{a}, \tilde{\mu}(\tilde{a})) = \frac{J(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a}) + K(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}{1 + S^2(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})}. \quad (59)$$

Подставляя значения вариационного параметра $\tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D})$ (56) (для КТ радиуса $a = a_1 = 3.88$ нм), взятые из таблицы, одновременно с соответствующими значениями \tilde{D} из интервала (57) в функционалы $E_0(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (35) и $E_b(\tilde{D}, \tilde{\mu}(\tilde{a}, \tilde{D}), \tilde{a})$ (59), получим энергию $E_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного состояния биэкситона, а также энергию связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ основного состояния биэкситона в наносистеме как функцию расстояния \tilde{D} между поверхностями КТ (А) и КТ (В), а также радиуса \tilde{a} КТ:

$$E_0(\tilde{D}, \tilde{a}) = 2E_{\text{ex}}(\tilde{a}) + E_b(\tilde{D}, \tilde{a}), \quad (60)$$

где энергия связи $E_{\text{ex}}(\tilde{a})$ основного состояния экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки), локализованного над поверхностью КТ (А) (или КТ (В)), определяется функционалом (36). В изучаемой наносистеме значения энергии связи $E_{\text{ex}}(\tilde{a})$ вычислены в [12] в условиях экспериментов [6,7] (рис. 2). При этом значения энергии связи $E_{\text{ex}}(\tilde{a})$ основного состояния

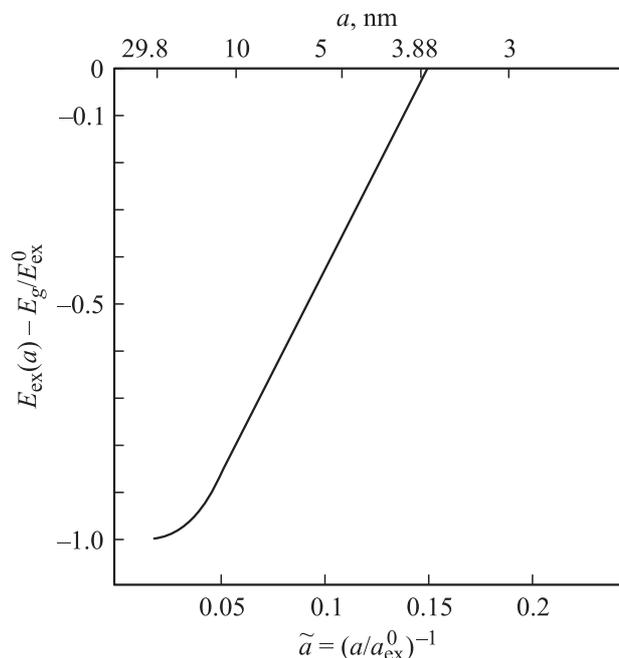


Рис. 2. Зависимость энергии связи основного состояния экситона ($E_{\text{ex}}(a) - E_g$) (из пространственно разделенных электрона и дырки), локализованного над поверхностью КТ, от радиуса a КТ селенида цинка [12]. Здесь $E_g = 2.823$ эВ — ширина запрещенной зоны в монокристалле селенида цинка, $E_{\text{ex}}^0 = 1.5296$ эВ и $a_{\text{ex}}^0 = 0.573$ нм (2) — энергия связи основного состояния и боровский радиус двумерного экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки) [12].

экситона в наносистеме удовлетворяют неравенству

$$(E_{ex} - E_g) \ll \Delta V(a) \quad (3a)$$

при изменении a КТ в интервале ($3.84 \leq a \leq 4.4$ нм (рис. 2)), где $\Delta V(a)$ — глубина потенциальной ямы для электрона в КТ. Для широкого класса полупроводников $A^{II}B^{VI}$ КТ в области размеров a (не превышающих 30 нм) величина $\Delta V(a)$ равна $\Delta V(a) = (2.3-2.5)$ эВ [8]. Выполнение условия (3a) дает, по-видимому, возможность при получении энергии связи основного состояния биэкситона в изучаемой наносистеме в [12] не учитывать влияние сложной структуры валентной зоны КТ на значения энергии связи основного состояния биэкситона в наносистеме, а также описывать движение дырки в объеме КТ с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы.

Запишем энергию связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ биэкситона с учетом формулы (59) в таком виде

$$E_b(\tilde{D}, \tilde{a}) = \frac{J(\tilde{D}, \tilde{a}) + K(\tilde{D}, \tilde{a})}{1 + S^2(\tilde{D}, \tilde{a})}, \quad (61)$$

где энергии $J(\tilde{D}, \tilde{a})$ и $K(\tilde{D}, \tilde{a})$, согласно формулам (44) и (52), равняются:

$$J(\tilde{D}, \tilde{a}) = J_1(\tilde{D}, \tilde{a}) + 2J_0(\tilde{D}, \tilde{a}) + J_4(\tilde{D}, \tilde{a}), \quad (62)$$

$$K(\tilde{D}, \tilde{a}) = K_1(\tilde{D}, \tilde{a}) + 2K_0(\tilde{D}, \tilde{a}) + K_4(\tilde{D}, \tilde{a}). \quad (63)$$

В выражениях (62), (63) энергии $J_1(\tilde{D}, \tilde{a})$, $J_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ и $J_4(\tilde{D}, \tilde{a})$ соответственно определяются своими функционалами (39), (43) и (42), а энергии $K_1(\tilde{D}, \tilde{a})$, $K_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ и $K_4(\tilde{D}, \tilde{a})$ — функционалами (47), (51) и (50).

Использованный нами вариационный метод расчета энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ (61) основного состояния биэкситона в наносистеме будет справедливым, если энергия связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ биэкситона мала по сравнению с энергией связи $E_{ex}(\tilde{a})$ основного состояния экситона [12] (рис. 2), т. е. должно выполняться неравенство

$$E_b(\tilde{D}, \tilde{a})/E_{ex}(\tilde{a}) \ll 1. \quad (64)$$

Справедливость такого подхода будет оправдана результатами вариационного расчета.

Результаты вариационного расчета энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ (61) основного состояния биэкситона в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка, синтеризованные в матрице боросиликатного стекла, со средними радиусами $a_1 = 3.88$ нм, показаны на рис. 3. Такая наносистема исследовалась в экспериментальных работах [6,7]. В [6,7] исследовались образцы боросиликатных стекол, легированных селенидом цинка с концентрациями от $x = 0.003$ до 1%, полученные методом золь-гель. При концентрациях КТ ($x \approx 0.6\%$) необходимо учитывать взаимодействие носителей заряда, локализованных над поверхностями КТ.

Энергия связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ (61) основного состояния биэкситона в наносистеме, содержащей КТ селенида

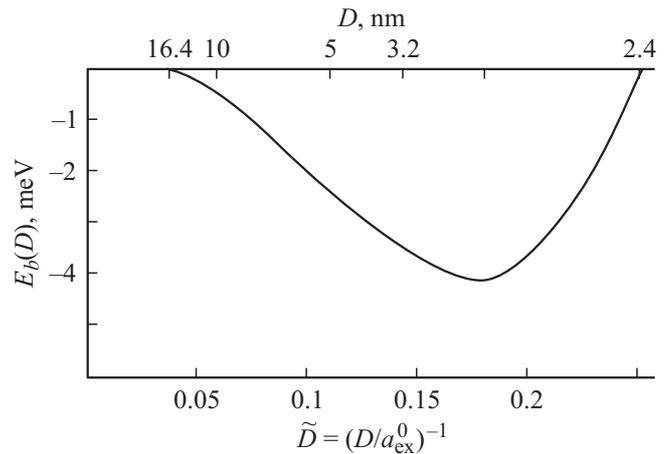


Рис. 3. Зависимость энергии связи основного синглетного состояния биэкситона $E_b(D)$ (61) (из пространственно разделенных электронов и дырок) в наносистеме, состоящей из двух сферических квантовых точек КТ (А) и КТ (В) селенида цинка со средними радиусами $\tilde{a}_1 = 3.88$ нм, от расстояния D между поверхностями КТ (А) и КТ (В). Здесь $a_{ex}^0 = 0.573$ нм (2) — боровский радиус двумерного экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки).

цинка со средними радиусами $\tilde{a}_1 = 3.88$ нм, имеет минимальное значение $E_b^{(1)}(\tilde{D}_1, \tilde{a}_1) \approx -4.2$ мэВ (при расстоянии $D_1 \approx 3.2$ нм) (рис. 3) ($E_b^{(1)}$ отвечает температуре $T_1 \approx 49$ К). Из рис. 3 следует, что биэкситон в наносистеме возникает начиная с расстояния $D \geq D_c^{(1)} \approx 2.4$ нм между поверхностями КТ. Образование такого биэкситона носит пороговый характер и возможно лишь в наносистеме, содержащей КТ со средними радиусами \tilde{a}_1 , в которой расстояние D между поверхностями КТ превышает значение некоторого критического расстояния $D_c^{(1)}$. Кроме того, биэкситон может существовать только при температурах ниже некоторой критической температуры: $T_1 = 49$ К.

Как следует из результатов вариационного расчета ([12], см. также рис. 2), значение энергии связи $E_{ex}(\tilde{a})$ экситона (из пространственно разделенных электрона и дырки), локализованного над поверхностью КТ (А) (или КТ (В)) со средним радиусом $\tilde{a}_1 = 3.88$ нм, равняется $E_{ex}(\tilde{a}_1) \approx -53.9$ мэВ. При этом энергия $E_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ (60) основного состояния биэкситона принимает значение $E_0(\tilde{D}, \tilde{a}_1) \approx -112$ мэВ. Следует подчеркнуть, что критерий (64) применимости использованного нами вариационного метода расчета энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ (61) биэкситона выполняется (отношение (64) порядка 0.08%).

Из результатов вариационного расчета энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ (61) биэкситона следует, что основной вклад в энергию связи (61) вносит среднее значение энергии обменного взаимодействия $|K(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63) электронов $e(1)$ и $e(2)$ с дырками $h(A)$ и $h(B)$. При этом энергия кулоновского взаимодействия (62) дает в значение энергии связи $E_b(\tilde{D}, \tilde{a})$ (61) биэкситона существенно меньший вклад (т. е. отношение $|J(\tilde{D}, \tilde{a})/K(\tilde{D}, \tilde{a})| \leq 0.18$).

В среднее значение энергии обменного взаимодействия $|K(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63) основной вклад вносит энергия $|2K_0(\tilde{D}, \tilde{a})|$, описывающая энергии обменного взаимодействия электрона $e(1)$ с дыркой $h(B)$, а также электрона $e(2)$ с дыркой $h(A)$. При этом энергии $|K_1(\tilde{D}, \tilde{a})|$ и $|K_4(\tilde{D}, \tilde{a})|$ дают лишь малые добавки в энергию $|K(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63) (т.е. отношения $|K_1/2K_0| \ll 1$ и $|K_4/2K_0| \ll 1$).

В среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $|J(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (62) основной вклад вносит энергия $|2J_0(\tilde{D}, \tilde{a})|$ описывающая энергии кулоновского взаимодействия электрона $e(1)$ с дыркой $h(B)$, а также электрона $e(2)$ с дыркой $h(A)$. При этом энергии $|J_1(\tilde{D}, \tilde{a})|$ и $|J_4(\tilde{D}, \tilde{a})|$ дают лишь малые добавки в энергию $|J(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63) (т.е. отношения $|J_1/2J_0| \ll 1$ и $|J_4/2J_0| \ll 1$).

Вклад, вносимый энергией $|2J_0(\tilde{D}, \tilde{a})|$ в среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $|J(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (62), приблизительно такой же, как и вклад, дающий энергию $|2K_0(\tilde{D}, \tilde{a})|$ в среднее значение энергии обменного взаимодействия $|K(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63). Однако в энергии кулоновского взаимодействия $|J(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (62) энергия $J_4(\tilde{D}, \tilde{a})$, которая является энергией кулоновского взаимодействия между электронами $e(1)$ и $e(2)$, существенно больше, чем энергия обменного взаимодействия $K_4(\tilde{D}, \tilde{a})$ между электронами $e(1)$ и $e(2)$. Кроме того, энергия кулоновского взаимодействия $J_1(\tilde{D}, \tilde{a})$ между дырками $h(A)$ и $h(B)$ существенно больше энергии обменного взаимодействия $K_1(\tilde{D}, \tilde{a})$ (поскольку, согласно (47), энергия $K_1(\tilde{D}, \tilde{a})$ содержит в себе квадрат интеграла перекрытия $S^2(\tilde{D}, \tilde{a})$ (54), который существенно меньше единицы). Таким образом, среднее значение энергии обменного взаимодействия $|K(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63) электронов $e(1)$ и $e(2)$ с дырками $h(A)$ и $h(B)$ существенно больше, чем среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $|J(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (62) электронов $e(1)$ и $e(2)$ с дырками $h(A)$ и $h(B)$.

С увеличением расстояния D между поверхностями КТ (А) и КТ (В), начиная со значения $D \geq D_c^{(2)} \approx 16.4$ нм (рис. 3), существенно уменьшится среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $J(\tilde{D}, \tilde{a})$ (62), а также вследствие уменьшения перекрытия электронных волновых функций (29) и (32) существенно уменьшается среднее значение энергии обменного взаимодействия $K(\tilde{D}, \tilde{a})$ (63). В результате среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $J(\tilde{D}, \tilde{a})$ (62), а также среднее значение энергии обменного взаимодействия $|K(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (63) электронов $e(1)$ и $e(2)$ с дырками $h(A)$ и $h(B)$ резко уменьшаются по сравнению с энергией связи $E_{\text{ex}}(a)$ экситона [12] (т.е. отношения $|J(\tilde{D}, \tilde{a})/E_{\text{ex}}(\tilde{a})| \ll 1$, $|K(\tilde{D}, \tilde{a})/E_{\text{ex}}(\tilde{a})| \ll 1$), что приводит к распаду биэкситона в наносистеме на два экситона (из пространственно разделенных электронов и дырок), локализованных над поверхностями КТ (А) и КТ (В) (рис. 3).

Таким образом, возникновение биэкситона в наносистеме, состоящей из КТ ZnSe со средними радиусами \tilde{a}_1 , носит пороговый характер и возможно в наносистеме, в которой расстояние D между поверхностями КТ определяется условием $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$. Кроме того, биэкситон может существовать только при температурах ниже некоторой критической температуры $T_1 = 49$ К.

4. Сравнение теории с экспериментами

В работах [6,7] обнаружен максимум (пик) спектра низкотемпературной люминесценции $\tilde{E} \approx 2.72$ эВ (при температуре $T = 4.5$ К) в образцах с концентрацией КТ ZnSe $x \approx 0.6\%$, который находился ниже потолка запрещенной зоны ($E_g = 2.823$ эВ) монокристалла селенида цинка. Сдвиг пика \tilde{E} спектра низкотемпературной люминесценции по отношению к ширине запрещенной зоны монокристалла ZnSe в коротковолновую область равняется $\Delta\tilde{E} = \tilde{E} - E_g \approx -110.8$ мэВ.

Сравнивая энергию $E_0(\tilde{D}, \tilde{a})$ (60) основного состояния биэкситона со значением коротковолнового сдвига пика спектра люминесценции $\Delta\tilde{E} = -110.8$ мэВ, получим среднее расстояние $\tilde{D}_0 \approx 4.48$ нм между поверхностями КТ (А) и КТ (В) (при среднем радиусе КТ $\tilde{a}_1 = 3.88$ нм). При этом энергия связи биэкситона $E_b^{(2)}(\tilde{D}, \tilde{a}_1) \approx -3$ мэВ (что соответствует температуре $T_2 \approx 35$ К), а значение $\tilde{a}_1 = 3.88$ нм находится в диапазоне средних радиусов ($\tilde{a} \approx 2.0-4.8$ нм) КТ селенида цинка, исследованных в условиях экспериментов [6,7].

Таким образом, коротковолновый сдвиг $\Delta\tilde{E}$ пика спектра низкотемпературной люминесценции образцов, содержащих КТ селенида цинка с концентрацией $x \approx 0.6\%$, который наблюдался в условиях экспериментов [6,7], обусловлен зависимостью энергии $E_b(D, a)$ (60) основного синглетного состояния биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок) от расстояния D между поверхностями КТ, а также от радиуса a КТ.

Следует отметить, что выполненные расчеты энергии связи $|E_b(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (61) основного состояния биэкситона в наносистеме являются вариационными, поэтому, по-видимому, могут давать заниженные значения энергии связи $|E_b(\tilde{D}, \tilde{a})|$ (61) биэкситона. Полученное максимальное значение энергии связи $|E_b^{(1)}|$ биэкситона будет также, по-видимому, заниженным.

5. Заключение

В настоящей работе в рамках модифицированного метода эффективной массы [9] развита теория биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок) в наносистеме, состоящей из КТ селенида цинка, синтезированных в матрице боросиликатного стекла.

Вариационным методом получены зависимости полной энергии, а также энергии связи основного синглетного состояния биэкситона в наносистеме, как функции расстояния D между поверхностями КТ, а также радиуса a КТ. Показано, что в энергию связи биэкситона основной вклад вносит энергия обменного взаимодействия электронов с дырками, который существенно больше вклада, дающего энергию кулоновского взаимодействия электронов с дырками.

Установлено, что возникновение биэкситона в наносистеме, состоящей из КТ селенида цинка со средними радиусами \bar{a}_1 , носит пороговый характер, и возможно в наносистеме, в которой расстояние D между поверхностями КТ превышает значение некоторого критического расстояния $D_c^{(1)}$. Показано, что увеличение расстояния D между поверхностями КТ, начиная с расстояния $D \geq D_c^{(2)}$, приводит к распаду биэкситона в наносистеме на два экситона (из пространственно разделенных электронов и дырок), локализованных над поверхностями КТ. Таким образом, биэкситон в наносистеме может возникнуть при выполнении условия $D_c^{(1)} \leq D \leq D_c^{(2)}$. Кроме того, биэкситон может существовать только при температурах, ниже некоторой критической температуры $T_1 = 49$ К. В монокристалле ZnSe биэкситон возникает с энергией связи $E_b = 0.45$ мэВ, которой отвечает температура 5.2 К [16]. При этом энергия связи $E_b^{(1)}$ биэкситона в наносистеме превышает E_b почти на порядок.

Установлено, что коротковолновый сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции образцов, содержащих КТ селенида цинка с концентрацией $x \approx 0.6\%$, который наблюдался в условиях экспериментов [6,7], обусловлен зависимостью энергии основного синглетного состояния биэкситона (из пространственно разделенных электронов и дырок) от расстояния D между поверхностями КТ, а также от радиуса a КТ.

Список литературы

- [1] Ал.Л. Эфрос, Ал.Л. Эфрос. ФТП, **16** (7), 1209 (1982).
- [2] A. Ekimov, F. Nache, M.C. Schanne-Klein. J. Opt. Soc. Am. B, **20** (1), 100 (2003).
- [3] Ж.И. Алфёров. УФН, **172** (9), 1068 (2002).
- [4] G.C. La Rocca, F. Bassani, V.M. Agranovich. J. Opt. Soc. Am. B, **15** (2), 652 (1998).
- [5] V.M. Agranovich, G.C. La Rocca, F. Bassani. J. Luminesc, **76/77**, 161 (1998).
- [6] Н.В. Бондарь, М.С. Бродин. ФТП, **44** (7), 915 (2010).
- [7] N.V. Bondar, M.S. Brodyn. Phys. E, **42** (8), 1549 (2010).
- [8] В.Я. Грабовскис, Я.Я. Дзенис, А.И. Екимов. ФТТ, **31** (1), 272 (1989).
- [9] С.И. Покутний. ФТП, **41** (11), 1341 (2007).
- [10] С.И. Покутний. ФТП, **44** (4), 507 (2010).
- [11] С.И. Покутний. ФТП, **46** (2), 174 (2012).
- [12] С.И. Покутний. ФТП, **47** (6), 780 (2013); S.I. Pokutnyi. Phys. Express, **2** (20), 1 (2012).
- [13] А.С. Давыдов. *Квантовая механика* (М., Наука, 1973).
- [14] А.В. Ключник, Ю.Е. Лозовик. ФТТ, **20** (4), 625 (1978).

[15] L.N. Ivanov, Yu.E. Lozovik, D.R. Musin. J. Phys. C, **11**, 2527 (1978).

[16] С.А. Москаленко, П.И. Хаджи, А.И. Бобрышева. ФТТ, **5** (5), 824 (1963).

Редактор Т.А. Полянская

The biexciton with a spatially separate electrons and holes in semiconductor quasi zero dimensional nanosystems

S.I. Pokutnyi

Kurdjumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03680 Kiev, Ukraine