

СПЕКТР ЭКСИТОНОВ ФРЕНКЕЛЯ В МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ

© Е.Я. Глушко

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 28 февраля 1995 г.
В окончательной редакции 23 августа 1995 г.)

Развита микроскопическая теория влияния плоской границы раздела на спектр широкозонных квазичастиц. В терминах ортогональных пакетных состояний для простой модели получены дисперсионные и пространственные зависимости энергии экситонов Френкеля в пленках промежуточных толщин в случае дипольного резонансного взаимодействия. Предложена каноническая процедура диагонализации гамильтониана зонных квазичастиц в неоднородных полях.

Неустранимая роль поверхности в формировании оптических свойств кристаллов широко известна, начиная с работы Томаса и Холфилда [1], в которой для объяснения спектров отражения в экситонной области использовалась полуфеноменологическая модель неоднородной зависимости энергии вблизи границы раздела сред. Приповерхностное возмущение потенциала наряду с другими факторами существенно для спектральных и кинетических характеристик частиц в полупроводниковых и молекулярных пленках и других неоднородных структурах промежуточных и малых размеров.

В молекулярных пленках для экситонов Френкеля размерные эффекты проявляются в осциллирующей зависимости коэффициентов затухания и преломления света в области экситонного резонанса [2,3], дополнительной структуре спектра отражения [4] и др. В неоднородных полупроводниковых структурах экспериментально наблюдался сдвиг линий экситонного поглощения, зависящий от размеров включений [5].

Теоретические модели пространственной дисперсии неоднородных сред обычно обходят вопрос о неоднородной перенормировке спектра квазичастиц [6], либо эта неоднородность вводится феноменологически [1,7,8]. Например, развитая в [9] феноменологическая теория роли границы раздела в кинетике поляритонов постулирует рассеяние, индуцированное поверхностью (ИПР) и вносящее дополнительный вклад в реабсорбцию.

В настоящей работе проблема спектра неоднородной системы решается с помощью близкого к каноническому ортогонального пакетного преобразования (ОПП) [10], позволяющего за счет редукции информации об импульсе образовывать состояния с достаточно хорошо

определенными координатами и импульсами. Матрица перехода от импульсного представления к пакетному в одномерном случае имеет вид [10]

$$C_{XK,k} = \delta_{k,K}^{\Pi} e^{ikX}, \quad (1)$$

где Π — число исходных состояний $|k\rangle$, объединяемых в пакет с квантовым числом K ,

$$\delta_{k,K}^{\Pi} = \frac{1}{\sqrt{\Pi}} \begin{cases} 1, & k \in [K - \Delta K/2, K + \Delta K/2], \\ 0, & k \notin [K - \Delta K/2, K + \Delta K/2], \end{cases} \quad (2)$$

$\Delta K = 2\pi\Pi/L$. Условие полноты и ортогональности базиса волновых функций (ВФ) $|XK\rangle = C_{XK,k}|k\rangle$ выполняется, если координатные квантовые числа пакетных состояний X образуют некоторую суперрешетку с симметрией исходной решетки и с постоянной $A = L/\Pi$, $L = Na$, где a — постоянная решетка в данном направлении, N — число узлов решетки. При этом значения K образуют суперрешетку, обратную X . Для квантовых чисел K, X имеется неоднозначность выбора центра ячеек прямой и обратной суперрешеток

$$X = (i + \xi)A, \quad K = (j + \zeta)\Delta K,$$

$$i = 0, \dots, \Pi - 1; \quad j = 0, \dots, N/\Pi - 1; \quad \xi, \zeta \in [0, 1].$$

Соответствующие ВФ отличаются фазовыми множителями. Определение ξ, ζ соответствует дополнительному фазовому преобразованию базиса $|XK\rangle$, далее оно производится из условия максимальной каноничности ОПП.

Удобной системой для анализа влияния поверхностного обрыва потенциала на спектр состояний являются экситоны Френкеля в молекулярной пленке малой или промежуточной толщины ($N \sim 10$). Ввиду небольшого радиуса экситона (~ 0.1 nm) и отсутствия статического дипольного момента можно пренебрегать силами изображения вблизи границы раздела, а также неоднородностью изменения энергии взаимодействия с окружением при возбуждении молекулы¹ [12]. Гамильтониан такой системы в узельном представлении выражается

$$\hat{H} = \varepsilon_0 \sum \hat{a}_{\mathbf{n}} + \hat{a}_{\mathbf{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{m}} V(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{a}_{\mathbf{n}} + \hat{a}_{\mathbf{m}}. \quad (3)$$

В неограниченном кристалле (3) диагонализуется каноническим преобразованием

$$\hat{C}_{\mathbf{kn}} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}}, \quad (4)$$

где N_0 — полное число узлов. В пленке или полуограниченной среде из-за конечности пределов суммирования в (3) квантовое число \mathbf{k} становится «плохим». Ограничение суммирования в (3) эквивалентно некоторому дополнительному слагаемому гамильтониана, нарушающему трансляционную инвариантность в поперечном направлении,

¹ Учет неоднородного энергетического сдвига произведен в [11].

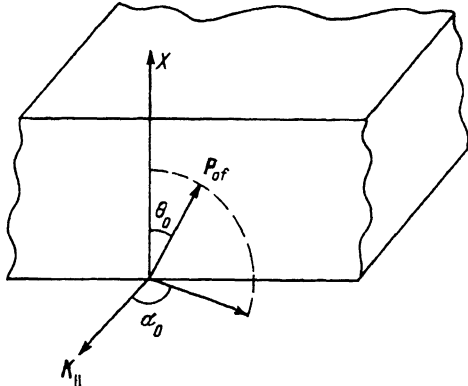


Рис. 1. Геометрия задачи.

тогда как для продольного направления эта инвариантность сохраняется. Используем комбинированное преобразование, представляющее собой произведение ОПП (1) и оператора (4)

$$\hat{C}_{XK, k_{\parallel}; n} = \hat{C}_{XK, k_3} \hat{C}_{kn}, \quad (5)$$

где k_{\parallel}, k_3 — соответственно проекции волнового вектора (ВВ) k на продольное и поперечное к пленке направления. По повторяющимся индексам k_3 ведется суммирование. Очевидно, что преобразование (5) наследует свойства двусторонней унитарности [10]. Применение (5) приводит к блочной квазидиагональной $\Pi \times \Pi$ -структуре матрицы взаимодействия в отличие от $N \times N$ в исходном гамильтониане (3) или преобразованном по (4). В рассмотренном здесь случае мезослоя ($N \sim 10$) это отвечает блокам 5×5 для каждого из состояний $|K, k_{\parallel}\rangle$. Заметим, что выбор промежуточных толщин обусловлен исключительно удобством терминологии и возможностью пользоваться квазинепрерывным ВВ K и зонными понятиями. В неограниченном кристалле каждое состояние $|K, k_{\parallel}\rangle$ вырождено по квантовому числу X . Учет поверхности, вообще говоря, приводит к снятию такого вырождения, и энергия зонной квазичастицы начинает зависеть от расстояния до поверхности.

Далее рассматриваются пространственные характеристики изолированной экситонной зоны для простой модели молекулярной пленки толщиной $N = 50$ с одной молекулой в элементарной ячейке и дипольным моментом перехода, ориентированным произвольно относительно поверхности при температуре $T \rightarrow 0$.

1. Теория изолированной неоднородной экситонной зоны

В избранной геометрии задачи направление дипольного момента P_{of} составляет угол θ_0 с нормалью к пленке, проекция P_{of} на плоскость пленки образует угол α_0 с направлением k_{\parallel} (рис. 1). Считается также, что пленка в продольных направлениях изотропна. Ось X ориентирована по нормали к поверхности.

Результат преобразования (5) гамильтониана (3) имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\substack{\mathbf{k}_{\parallel} \\ X, K}} \mathcal{E}_{XK}(\mathbf{k}_{\parallel}) \hat{a}_{XK\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger} \hat{a}_{XK\mathbf{k}_{\parallel}} + \\ + \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \sum'_{\substack{XK \\ X_1 K_1}} V_{XK\mathbf{k}_{\parallel}, X_1 K_1 \mathbf{k}_{\parallel}} \hat{a}_{XK\mathbf{k}_{\parallel}}^{\dagger} \hat{a}_{X_1 K_1 \mathbf{k}_{\parallel}}, \quad (6)$$

где штрих над знаком суммы означает суммирование недиагональных слагаемых, $\mathcal{E}_{XK}(\mathbf{k}_{\parallel}) = V_{XK\mathbf{k}_{\parallel}, XK\mathbf{k}_{\parallel}} + \mathcal{E}_0$,

$$V_{XK\mathbf{k}_{\parallel}, X_1 K_1 \mathbf{k}_{\parallel}} = \hat{C}_{XK\mathbf{k}_{\parallel}; \mathbf{n}} V(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{C}_{\mathbf{m}; XK\mathbf{k}_{\parallel}}. \quad (7)$$

После замены решеточной суммы в продольных направлениях интегрированием получаем для диагональной части (7)

$$\mathcal{E}_{XK}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \mathcal{E}_0 + \frac{\omega_0}{N\Pi} \sum_{n \neq m} \frac{\cos K'(n - m)}{|n - m|} \mathcal{E}_{\parallel}(z) S(X - n) S(X - m), \quad (8)$$

для недиагональной части

$$V_{XK\mathbf{k}_{\parallel}, X_1 K_1 \mathbf{k}_{\parallel}} = \frac{\omega_0}{N\Pi} \sum_{n \neq m} \frac{\exp\{i[K'(X - n) - K'_1(X_1 - m)]\}}{|n - m|} \times \\ \times \mathcal{E}_{\parallel}(z) S(X - n) S(X - m), \\ S(x) = \frac{\sin(\pi x/A)}{\sin(\pi x/L)}, \quad \omega_0 = \frac{2\pi P_{0f}^2}{S_0 \varepsilon a}, \quad z = k_{\parallel}(n - m). \quad (9)$$

Здесь S_0 — площадь элементарной ячейки в продольном направлении, ε — эффективная диэлектрическая проницаемость кристалла [12], $K' = K - \pi/L$, $K'_1 = K_1 - \pi/L$. Суммирование в (8), (9) ведется в поперечном направлении по узлам решетки n, m . Результат интегрирования в продольных направлениях после несложных преобразований модифицированных функций Бесселя сводится к

$$\mathcal{E}_{\parallel}(z) = ak_{\parallel} \exp(-z) [\sin^2 \theta_0 \cos^2 \alpha_0 - \cos^2 \theta_0]. \quad (10)$$

Легко проверить то, что весовые коэффициенты ОПП $S(x)$ подчиняются следующим правилам сумм:

$$\sum_n S^2(X - n) = N\Pi, \quad \sum_{n \neq m} S(X - n) S(X - m) = 0 \quad (11)$$

для любых квантовых чисел X в суперрешетке ($\Pi \neq 1$).

Рассмотрим вначале формализацию процедуры диагонализации гамильтониана (6) безотносительно к структуре силовой матрицы V , зависящей от фазовых коэффициентов ξ, ζ . Спектр системы в каждой точке k_{\parallel} определяется соотношением

$$\prod_{n=1}^N [f(\alpha_n)] = \prod_{n=1}^N \left[V_{\alpha_n \alpha_n} - E - \sum_{\beta=\alpha_1}^{\alpha_n-1} \frac{|P_{\beta \alpha_n}^\alpha|^2}{f(\beta)} \right] = 0, \quad (12)$$

$$P_{\gamma+1, \alpha}^{\gamma+1} = P_{\gamma+1, \alpha}^{\gamma} - \frac{P_{\gamma+1, \alpha}^{\gamma} P_{\gamma, \alpha}^{\gamma}}{f(\gamma)}. \quad (12a)$$

Греческие индексы обозначают линейно упорядоченный набор N состояний $|XK\rangle$ (α_1 — первое, α_N — последнее). Вектор состояний (N -мерный в общем случае) имеет вид $\Psi_E = (x_1, x_2 \dots x_{N-1}, 1)/C$, где C — нормировочный коэффициент;

$$x_{N-1} = -\frac{P_{N-1, N}^{N-1}}{f(\alpha_{N-1})}, \quad x_i = -\sum_{s=i+1}^N \frac{P_{i, s}^i x_s}{f(\alpha_i)}, \quad i = n-1, \dots, 1. \quad (13)$$

Здесь вместо E подставляется соответствующий корень (12). Предложенная цепная процедура (12)–(13) представляет собой формализацию метода Гаусса для задачи на собственные значения. Вход в процедуру производится заданием матрицы \hat{P} для первого состояния α_1

$$P_{\alpha, \beta}^{\alpha_1} = V_{\alpha, \beta}. \quad (14)$$

В таком подходе преобразованию Боголюбова–Тябликова отвечает матрица с числом побочных диагоналей, равным числу типов частиц. Для известной поляритонной задачи [12], например, остаются лишь две ненулевые диагонали матрицы взаимодействия, что соответствует двум слагаемым под знаком суммы в (12). Прежде чем применять канонизирующую процедуру (12)–(14), проанализируем структуру перенормированной матрицы гамильтониана. Оценки показывают, что в широких пределах пространственной точности ОПП для $\Pi = 5-20$ матрица \hat{V} имеет блочное $\Pi \times \Pi$ квазидиагональное строение. Блоки, отвечающие ИПР $K \rightarrow K$, располагаются вдоль главной диагонали. Переходам $K \rightarrow K + \Delta K$ соответствует первая побочная диагональ блоков, переходам $K \rightarrow K + 2\Delta K$ — вторая, и т.д. Соотношение порядков элементов побочных и диагональных блоков определяется фазовым параметром ζ , задающим положение центра ячейки обратной суперрешетки K . Параметр ξ управляет соотношением элементов внутри блоков, от него зависят симметричны ($\xi = 1/2$) или асимметричны состояния Ψ_E в пространстве. Для исследования приповерхностной неоднородности наиболее удобны смещенные к поверхности центры ячеек координатной суперрешетки ($\xi = 0$). В общем случае произвольной неоднородной задачи, по-видимому, существует комбинация трех параметров ОПП $\xi(k_{\parallel}), \zeta(k_{\parallel}), \Pi$, делающая преобразование строго каноническим. Для преследуемых целей достаточно наличия хорошей

блочной диагональности силовой матрицы, исходя из чего в численном расчете производился подбор $\zeta(k_{\parallel})$.

Предельный переход к безграничному кристаллу достигается при $N \rightarrow \infty, \Pi \rightarrow 1$. ОПП при этом становится строго каноническим, весовые коэффициенты $S(x) \rightarrow 1$, а пакетные ВВ $K \rightarrow k$ — квантовым числам частиц в однородной задаче. В этом предельном случае для резонансного диполь-дипольного взаимодействия имеем

$$E_k^{\infty}(k_{\parallel}) = \frac{\omega_0}{N} \sum_{n \neq m} \frac{\cos[k(n-m)]}{|n-m|} \mathcal{E}_{\parallel}(z). \quad (15)$$

Очевидно, однако, что для явлений, связанных с отражением частиц от границ раздела сред, адсорбцией, эмиссией и т.п., предельный переход $\Pi \rightarrow 1$ принципиально ухудшает структуру матрицы взаимодействия. Оптимальное значение Π , при котором ОПП максимально близко к каноническому, зависит от положения, размеров и характера неоднородности, формирующей явления. Некоторые качественные заключения о размере эффективной неоднородности d , генерируемой поверхностью, можно сделать уже из соотношения порядков величин элементов диагональных и недиагональных блоков матрицы V . Согласно [11],

$$\eta = \frac{V_{X,0;X,\Delta K}}{V_{X,0;X,0}} \sim e^{-d\Delta K}, \quad (16)$$

откуда следует $d \sim L/\Pi$. Поскольку канонические значения Π для пленок промежуточных толщин находятся в пределах 5–10 (см. далее), то можно сделать вывод о том, что области приповерхностной неоднородности в случае диполь-дипольного взаимодействия занимают не более пяти постоянных решетки.

2. Экситонная зона в молекулярной мезоскопической пленке

Вид экситонной зоны кристаллической пленки толщиной $N = 50$, рассчитанной для различных K, X, k_{\parallel} , в геометрии $\theta_0 = \pi/2, \alpha_0 = 0$ приведен на рис. 2. В ходе расчета точность решеточных сумм в ОПП (9) (7–11 знаков) контролировалась выполнением условия (11), а также вещественностью главной диагонали матрицы V и соотношениями симметрии $V_{XKk_{\parallel};XKk_{\parallel}} = V_{L-X,K,k_{\parallel};L-X,K,k_{\parallel}}$. Выбор параметра $\Pi = 5$ позволяет наряду с достаточным пространственным разрешением ($A = 10a$) использовать зонные понятия для направлений, перпендикулярных поверхности. Фазовое преобразование пакетного базиса $\{|XK\rangle\}$ по параметру ζ производилось из условия $\eta < 10^{-3}$. Для поперечного направления этому требованию удовлетворяет $\zeta = 0.214$. В диагонально-блочном приближении квантовое число K остается собственным, $\Phi_E = |EK\rangle$ и корректирующая диагонализационная процедура производится лишь для центральных блоков ($N \rightarrow \Pi$). Другое квантовое число X перестает быть собственным значением оператора координаты, в связи с чем энергетические уровни характеризуются средней координатой $\langle X \rangle = \langle EK | \hat{X} | EK \rangle$. Кривая 1 (левая вертикальная ось) представляет рассчитанную зависимость средней энергии дна

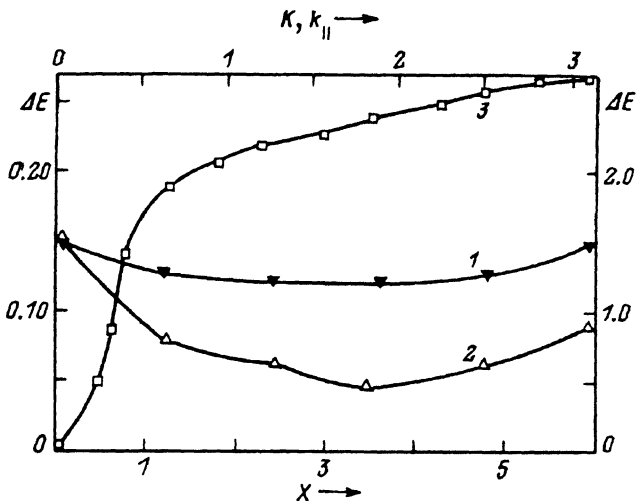


Рис. 2. Спектр экситонов в пленке: $\Delta E = \frac{\mathcal{E}_{XKk_{\parallel}} - \mathcal{E}_0}{\omega_0}$, $\Pi = 5$.

Кривая 1 (левая ось) — координатная зависимость средней энергии дна зоны, кривая 2 (левая ось) — дисперсия средних энергий экситонных пакетов для $k_{\parallel} \rightarrow 0$, кривая 3 — дисперсия экситонной зоны в продольном направлении.

экситонной зоны от координатного квантового числа X для $\Pi = 5$. Заметно повышение дна зоны вблизи границ кристалла на величину $\delta E \sim 0.1\omega_0$. Подставляя в выражение для ω_0 обычные для молекулярных кристаллов значения P, a, S_0, ϵ , получаем $\delta E \sim 10-10^2 \text{ см}^{-1}$, что по порядку величины совпадает с экспериментальными данными, приведенными в [7,8,12].

Эффект отталкивания экситонов Френкеля от границы раздела, очевидно, аналогичен эффекту «мертвого слоя» для экситонов большого радиуса. Природа этого отталкивания обусловлена резонансным взаимодействием дипольных моментов перехода вблизи поверхности и в центральных областях пленки, их притяжением. Наряду с проявлением в спектрах отражения подобная «объемизация» имеет и кинетические последствия, поскольку приводит к затягиванию времен высвечивания и к увеличению плотности экситонов в объеме. С ростом ВВ K величина неоднородности средней энергии уменьшается. Расчет самых нижних ($\Pi = 5$) энергетических уровней с $K = 0$, обусловленных поперечным квантованием, дает для относительного сдвига энергии $\Delta E = 0.91, 1.05, 1.3, 1.43, 1.86$ (см. подписи к рис. 2). В пределах точности расчета всем состоянием дна зоны отвечает $\langle X \rangle = 2A$, т.е. область кристалла вблизи $L/2$. Среднеквадратичная неопределенность в данном расчете составляет $\Delta X \sim A$, поэтому можно говорить в своеобразном затягивании низкоэнергетических экситонов в объем пленки. Кривая 2 (левая ось) определяет дисперсию дна экситонной зоны в поперечном направлении $\mathcal{E}_{XK}(k_{\parallel} \rightarrow 0)$ при $X = 0$. Результаты расчета дисперсии зоны в плоскости пленки $\mathcal{E}_{00}(k_{\parallel})$ представлены кривой 3 (правая ось).

Отличие экситонной зоны в продольном направлении от зоны в поперечном направлении связано прежде всего с наличием своеобразной

затравки неаналитичности энергии, имеющей место для безграничных кристаллов при $k \rightarrow 0$ [13]. Здесь она проявляется в заметно большем градиенте зоны вблизи $k_{\parallel} = 0$ для $k \perp P_{0f}$. С ростом толщины пленки этот градиент возрастает за счет вклада в решеточную сумму в (9) состояний

$$k_{\parallel} \rightarrow 0, \quad l_{\perp} \gg a, \quad k_{\parallel} l_{\perp} \gg 1. \quad (17)$$

Из приведенных на рис. 2 результатов следует, что ширина экситонной зоны составляет $\Delta \sim 3\omega_0$.

Автор выражает свою искреннюю благодарность сотрудникам теоретического отдела ИС РАН за обсуждение работы и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Hopfield J.J., Thomas D.G. Phys. Rev. **132**, 2, 563 (1963).
- [2] Бродин М.С., Прохотыко А.Ф. Опт. и спектр. **7**, 11, 132 (1959).
- [3] Бродин М.С., Пекар С.И. ЖЭТФ **38**, 74 (1960).
- [4] Бродин М.С., Лудинский А.Н., Марисова С.В. Опт. и спектр. **31**, 3, 749 (1971).
- [5] Екимов А.И., Онущенко А.А. Письма в ЖЭТФ **34**, 363 (1981); Екимов А.И., Онущенко А.А. Письма в ЖТФ **16**, 7, 1215 (1982).
- [6] Давыдов А.С. ЖЭТФ **45**, 723 (1963).
- [7] Сугаков В.И. ФТТ **14**, 7, 1977 (1972).
- [8] Давыдов А.С., Мясников А.Н. Экситоны в молекулярных кристаллах. Сб. статей. Киев (1973). С. 42.
- [9] Агранович В.М., Дарманян С.А., Рупасов В.И. ЖЭТФ **78**, 656 (1980).
- [10] Glushko E.Ya. Phys. Stat. Sol. (b) **114**, 685 (1982); Глушко Е.Я. ФТТ **33**, 10, 3143 (1991).
- [11] Глушко Е.Я. ФТТ **35**, 8, 2201 (1993).
- [12] Бродин М.С., Мясников Э.Н., Марисова С.В. Поляритоны в кристаллооптике. Киев (1984).
- [13] Агранович В.М. Теория экситонов. М. (1968); Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М. (1968).