

СПЕКТР ЭКСИТОНА В КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

© С.И.Покутний

Украинский государственный морской университет,
327025 Николаев, Украина

(Получена 16 июня 1995 г. Принята к печати 26 декабря 1996 г.)

Путем сравнения теоретической и экспериментальной зависимостей спектра экситонов от радиуса малого микрокристалла установлен пороговый характер возникновения объемного экситона в малом микрокристалле. Определено значение критического радиуса малого микрокристалла, начиная с которого в микрокристалле может возникнуть объемный экситон.

В настоящее время интенсивно исследуются оптические свойства различных неоднородных конденсированных сред с пониженной размерностью [1–13]. Перестройка электронного спектра полупроводника под влиянием граничащего с ним вещества и связанные с ним оптические эффекты изучались в [3–6]. Возможность локализации экситонов на границе раздела полупроводник–диэлектрик и полупроводник–вакуум силами электростатического изображения была показана в [6] и в [7].

Особый интерес вызывают исследования оптических свойств квазинульмерных структур, представляющих собой полупроводниковые микрокристаллы (ПМ) сферической формы с размерами $a \sim 1-10^2$ нм, выращенные в прозрачных диэлектрических матрицах [8–16]. Поскольку энергетическая щель полупроводника существенно меньше, чем у диэлектрических матриц, движение носителей заряда в ПМ будет ограничено его объемом. Оптические и нелинейные оптические свойства подобных гетерофазных систем определяются энергетическим спектром пространственноограниченной электронно-дырочной пары (экситона). Методами оптической спектроскопии в таких квазинульмерных структурах были обнаружены эффекты размерного квантования энергетического спектра электронов [8–10] и экситонов [11–16].

В [17–24] энергетический спектр экситона в малом ПМ определялся в предположении, что ПМ являлся непроницаемым для носителей заряда, движущихся в его объеме (т.е. ПМ представлял собой бесконечно глубокую сферическую потенциальную яму). При этом, не изучался

вопрос об образовании объемного экситона в малом ПМ. Под объемным экситоном в ПМ будем понимать экситон, структура которого (приведенная эффективная масса, боровский радиус, энергия связи) в ПМ не отличается от таковой структуры экситона в неограниченном полупроводниковом материале.

В настоящем сообщении путем сравнения теоретических и экспериментальных зависимостей спектров экситона от радиуса ПМ a определяются неизвестные параметры квазиульмерной структуры: эффективная масса экситона, как функция радиуса ПМ a : значение критического радиуса ПМ a_c , начиная с которого в ПМ размером $a \geq a_c$ может возникнуть объемный экситон.

1. Гамильтониан экситона в малом микрокристалле

В [18–24] изучалась простая модель квазиульмерной структуры — нейтральный сферический ПМ радиуса a с диэлектрической проницаемостью ε_2 , окруженный средой с ε_1 . В объеме такого ПМ двигались электрон e и дырка h с эффективными массами m_e и m_h соответственно (r_e и r_h — расстояние электрона и дырки от центра ПМ), причем диэлектрические проницаемости ПМ и матрицы имели сильное отличие ($\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$). Предполагалось также, что зоны электронов и дырок имели параболическую форму.

В изучаемой модели в рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы, гамильтониан экситона имеет вид [18,19]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + E_g + V_{hh'}(r_h, a) + V_{eh}(r_e, r_h) + V_{ee'}(r_e, a) + V_{eh'}(r_e, r_h, a) + V_{he'}(r_e, r_h, a), \quad (1)$$

где первые два члена определяют кинетическую энергию электрона и дырки, $V_{eh}(r_e, r_h)$ — энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой,

$$V_{eh}(r_e, r_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 a} \frac{a}{(r_e^2 - 2r_e r_h \cos \theta + r_h^2)^{1/2}}, \quad \theta = \widehat{r_e r_h}, \quad (2)$$

$V_{ee'}(r_e, a)$ и $V_{hh'}(r_h, a)$ — энергия взаимодействия с собственными изображениями для электрона и дырки, а $V_{eh'}(r_e, r_h, a)$ и $V_{he'}(r_e, r_h, a)$ — их энергия взаимодействия с «чужими» изображениями, E_g — ширина запрещенной зоны в неограниченном полупроводнике с ε_2 .

При произвольном значении ε_1 и ε_2 члены в (1), описывающие энергию поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПМ могут быть представлены в аналитическом виде [25], который в случае $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ приобретает особенно простой вид [18,19]:

$$V_{hh'}(r_h, a) = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a} \left(\frac{a^2}{a^2 - r_h^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right), \quad (3)$$

$$V_{ee'}(r_e, a) = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a} \left(\frac{a^2}{a^2 - r_e^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right), \quad (4)$$

$$V_{eh'} = V_{he'} = -\frac{e^2}{2\varepsilon_2 a} \frac{a}{[(r_e r_h / a)^2 - 2r_e r_h \cos \theta + a^2]^{1/2}}. \quad (5)$$

2. Спектр экситона в малом микрокристалле

В [18,19] был исследован спектр экситона в малом ПМ в случае, когда размер ПМ a ограничен условием

$$a_0 \ll a_h \ll a \lesssim a_e \simeq a_{ex} \quad (6)$$

(где $a_h = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_h e^2$, $a_e = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_e e^2$ и $a_{ex} = \varepsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2$ — боровские радиусы дырки, электрона и экситона в полупроводнике с ε_2 , e — заряд электрона, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная эффективная масса экситона, a_0 — характерный размер порядка межатомного), при выполнении которого в потенциальной энергии гамильтониана (1) поляризационное взаимодействие играет существенную роль. Неравенство (6) позволяет также рассматривать движение электрона и дырки в приближении эффективной массы. Справедливость условия (6) дает возможность рассматривать движение тяжелой дырки ($m_h \gg m_e$) в электронном потенциале, усредненном по движению электрона (адиабатическое приближение).

В условии (6) можно использовать адиабатическое приближение, считая кинетическую энергию электрона самой большой величиной и рассматривая последние четыре члена в гамильтониане (1) вместе с оператором неадиабатичности по теории возмущений. Учитывая только первый порядок теории возмущений на электронных функциях бесконечной глубокой сферической ямы, в [23,24] был получен спектр экситона $E_{n_e, l_e=0}^{t_h}(\bar{S})$ в состоянии ($n_e, l_e = 0; t_h$) (здесь n_e, l_e — главное и орбитальное квантование числа электрона, а t_h — главное квантовое число дырки) в ПМ радиусом $\bar{S} = \bar{a} / a_h$:

$$E_{n_e, 0}^{t_h}(\bar{S}) = E_g + \frac{\pi^2 n_e^2}{\bar{S}^2} K_\beta + \bar{S}^{-1} \left(Z_{n_e, 0} + P_{n_e, 0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) + \bar{\omega}(\bar{S}, n_e) \left(t_h + \frac{3}{2} \right), \quad (7)$$

где коэффициент $K = 0.67$ учитывает дисперсию ПМ по радиусам a [17], параметр $\beta = m_e / m_h$. Кроме того, проведенная в [12] численная обработка результатов рентгеновских измерений с учетом дисперсии ПМ по размерам показала, что среднее по распределению Лифшица-Слезова [26] значение радиуса ПМ $\bar{S} = 0.86S$ [12] (где S — значение радиуса ПМ, полученное в монодисперсном приближении). В формуле (7) коэффициенты $Z_{n_e, 0}, P_{n_e, 0}$ определены в [19,22] таким образом:

$$Z_{n_e, 0} = 2 \int_0^1 dx \sin^2(\pi n_e x) / (1 - x^2),$$

$$P_{n_e,0} = 2Ci(2\pi n_e) - 2\ln(2\pi n_e) - 2\gamma + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1. \quad (8)$$

В спектре экситона (7) последний член представляет собой спектр дырки, которая совершает осцилляторные колебания с частотой [19,22]

$$\bar{\omega}(\bar{S}, n_e) = 2.232 \left(1 + \frac{2}{3}\pi^2 n_e^2\right)^{1/2} \bar{S}^{-3/2} \quad (9)$$

в адиабатическом электронном потенциале. В [9] с помощью функции распределения ПМ по радиусам Лифшица-Слезова [26] был проведен учет дисперсии ПМ по размерам.

Основной вклад в спектр экситона (7), полученного в рамках адиабатического приближения, вносит второй член (кинетическая энергия электрона), который обусловлен чисто пространственным ограничением области квантования, и только в качестве поправок выступают два последних члена, которые связаны с кулоновским и поляризационным взаимодействиями электрона и дырки. Таким образом, поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью ПМ, также как и размерное квантование носителей заряда, дает вклад в перенормировку энергетической щели ПМ (7). При этом вклад поляризационного взаимодействия, который сравним по порядку величины с энергией связи экситона в ПМ, будет существенно меньше энергии размерного квантования носителей заряда в ПМ.

Следует также отметить, что спектр экситона (7) применим только для нижайших состояний экситона $(n_e, 0; t_h)$ в ПМ, для которых выполняется неравенство $(E_{n_e,0}^{t_h} - E_g) \ll V_0$ (где V_0 — глубина потенциальной ямы для электрона в ПМ; например, в ПМ сульфида кадмия в области размеров (6) величина $V_0 = 2.3-2.5$ эВ [27]).

3. Возникновение объемного экситона в малом микрокристалле

Для возникновения в ПМ радиуса a объемного экситона необходимо, чтобы размер такого ПМ был больше некоторого критического размера a_c , начиная с которого в ПМ может образоваться объемный экситон ($a \geq a_c$). При этом объемный экситон локализуется как целое в ПМ радиусом $a \geq a_c$.

Такой пороговый характер возникновения объемного экситона в малом ПМ радиуса $a \geq a_c$ вытекает из простых качественных оценок. Для образования в ПМ объемного экситона необходимо, чтобы его энергия связи E_b превосходила энергию поляризационного взаимодействия ($\sim e^2/\varepsilon_2 a$) электрона и дырки с поверхностью ПМ, которая приводит к распаду экситона:

$$E_b = \frac{\hbar^2}{2\mu a_{ex}^2} > \frac{e^2}{\varepsilon_2 a}. \quad (10)$$

Из неравенства (10) следует, что объемный экситон может образовываться только в ПМ, радиус которого a должен быть больше некоторого критического размера ПМ a_c :

$$a > a_c \simeq 2a_{ex}. \quad (11)$$

Поясним качественно существование критического радиуса ПМ a_c (11). В неограниченном полупроводниковом материале экситон большого радиуса возникает вследствие кулоновского притяжения $V_{eh}(r_e, r_h)$ (2) между электроном и дыркой [28]. В гамильтониан экситона (1), движущегося в объеме малого ПМ, помимо кулоновского притяжения $V_{eh}(r_e, r_h)$ (2) входят также члены $V_{ee'}(r_e, a)$ (4), $V_{hh'}(r_h, a)$ (3) и $V_{eh'}(r_e, r_h, a)$, $V_{he'}(r_e, r_h, a)$ (5), описывающие соответственно взаимодействие электрона и дырки со своим и «чужим» изображением. При этом члены $V_{ee'}(r_e, a)$ (4) и $V_{hh'}(r_h, a)$ (3) вызывают отталкивание электрона и дырки от поверхности ПМ, что приводит к эффективному притяжению между квазичастицами. Члены $V_{eh'}(r_e, r_h, a)$ и $V_{he'}(r_e, r_h, a)$ (5) приводят к притяжению квазичастиц к поверхности ПМ, что вызывает отталкивание между электроном и дыркой. При этом члены (3) и (4), приводящие к притяжению между квазичастицами, будут преобладать над членами (5), ответственными за отталкивание между электроном и дыркой. В результате во взаимодействие между электроном и дыркой в малом ПМ помимо кулоновского притяжения $V_{eh}(r_e, r_h)$ (2) между ними будет также давать вклад некоторое дополнительное эффективное притяжение между электроном и дыркой, вызванное отталкиванием электрона $V_{ee'}(r_e, a)$ (4) и дырки $V_{hh'}(r_h, a)$ (3) от собственных изображений.

С уменьшением радиуса ПМ $a \lesssim a_{ex}$ величина такого дополнительного притяжения между электроном и дыркой будет расти $\sim a^{-1}$. Такое эффективное поляризационное притяжение приводит к тому, что движущиеся в ПМ электрон и дырка будут локализованными в объеме ПМ с эффективной массой $\mu = \mu(a)$, как функцией радиуса ПМ a , большей, чем таковое значение массы экситона μ_0 в неограниченном полупроводниковом материале с ϵ_2 [24,25]. Следовательно, объемный экситон с эффективной массой μ_0 не может образоваться в ПМ с размером $a \lesssim a_{ex}$.

Таким образом, объемный экситон будет возникать только в ПМ размером $a > a_{ex}$. При чем образование такого объемного экситона носит пороговый характер и возможно лишь только в ПМ, размер которого a превышает значение некоторого критического радиуса ПМ a_c . При этом с ростом размера ПМ a , так что a становится большим a_{ex} , эффективное притяжение между электроном и дыркой будет уменьшаться $\sim a^{-1}$. Начиная с некоторого радиуса ПМ a , равного a_c , энергия такого эффективного дополнительного притяжения между электроном и дыркой становится малой по сравнению с энергией связи экситона E_b (10).

Экспериментальная зависимость положения линий поглощения малых ПМ сульфида кадмия, которые были вызваны межзонными переходами на уровне размерного квантования электрона ($n_e = 1, l_e \leq 2$) в зоне проводимости от радиуса ПМ a , была получена в [8-10]. При этом законы дисперсии носителей заряда у дна зоны проводимости и валентной зоны в хорошем приближении можно считать параболическими [8-10].

Предположим, что при уменьшении радиуса a ПМ сульфида кадмия до размера, сравнимого с боровским радиусом объемного экситона $a_{ex} = 25 \text{ \AA}$, изменяется только эффективная масса электрона m_e (a

Зависимости эффективных масс электрона $m_e(\bar{a})$ и экситона $\mu(\bar{a})$ от радиуса малого микрокристалла \bar{a}

\bar{a} , Å	$(E_{1,0}^0 - E_g)$, эВ*	m_e/m_0	μ/m_0
25	0.332	0.379	0.353
30	0.263	0.341	0.319
35	0.226	0.283	0.268
40	0.19	0.267	0.253
45	0.162	0.253	0.241
50	0.142	0.24	0.23
55	0.125	0.229	0.219
60	0.112	0.218	0.209
65	0.102	0.209	0.20
69.98	0.093	0.205	0.197

Примечание. Значения энергий $(E_{1,0}^0 - E_g)$ взяты из экспериментов [8,9].

вместе с ней и эффективная масса экситона μ), которая будет зависеть как от радиуса ПМ a , так и от положения уровня экситона $(n_e, l_e; t_h)$ в ПМ, т.е. $m_e = m_e(\bar{a}; n_e, l_e; t_h)$, $\mu = \mu(\bar{a}; n_e, l_e; t_h)$ [23,24] (дырка в сульфиде кадмия является тяжелой ($m_h/m_e \simeq 25$), поэтому будем считать, что ее эффективная масса m_h в малом ПМ будет неизменной).

Используем теоретический спектр экситона $E_{n_e,0}^{t_h}(\bar{S})$ (7) в основном состоянии ($n_e = 1, l_e = 0; t_h = 0$) в малом ПМ в области его размеров $\bar{a} \gtrsim a_{ex}$ для интерпретации результатов экспериментов экспериментов [8-10]. При этом предположим, так же как и в работе [29], что спектр экситона (7) можно использовать и в случае ПМ с размерами $\bar{a} \lesssim a_{ex}$. Путем сравнения спектра экситона $E_{1,0}^0(\bar{S})$ (7) с экспериментальными положениями пиков поглощения в ПМ сульфида кадмия [8-10], можно определить эффективные массы электрона $m_e = m_e(\bar{a})$ и экситона $\mu = \mu(\bar{a})$ в малом ПМ, как функции радиуса ПМ \bar{a} . В таблице представлены численные значения таких функций $m_e = m_e(\bar{a})$ и $\mu = \mu(\bar{a})$. Из поведения этих функций вытекает, что с ростом радиуса ПМ $a > a_{ex}$ эффективная масса экситона $\mu = \mu(\bar{a})$ (электрона $m_e = m_e(\bar{a})$) уменьшается, приближаясь при \bar{a} , равном величине критического радиуса ПМ, $\bar{a} = a_c = 2.8a_{ex} \simeq 70$ Å, к значению эффективной массы экситона μ_0 (электрона n_e^0) в неограниченном сульфиде кадмия (см. таблицу).

В отличие от настоящей работы автором в [30] был получен спектр экситона в малом ПМ в предположении, что электрон может выходить из объема ПМ в диэлектрическую матрицу. В [30] была решена задача об энергетическом спектре электрона в малом ПМ, в которой учитывалась конечная высота потенциального барьера V_0 на сферической границе раздела ПМ — диэлектрическая матрица и связанное с ней проникновение электрона из объема ПМ в окружающую его диэлектрическую матрицу. При этом в [30] были получены волновые функции электрона, движущегося как в объеме ПМ, так и в диэлектри-

ческой матрице. В рамках адиабатического приближения с помощью первого порядка теории возмущений на полученных в [30] электронных волновых функциях в [30] был найден спектр экситона в малом ПМ. Сравнение полученного в [30] спектра экситона с экспериментальным экситонным спектром в ПМ сульфида кадмия [9,10] показало, что объемный экситон может возникнуть в ПМ сульфида кадмия, размер которого a превышает значение критического радиуса ПМ $\tilde{a}_c \simeq 1.7a_{ex}$. при этом, как и следовало ожидать, значение критического радиуса $a_c = 2.8a_{ex}$ для ПМ сульфида кадмия, полученное в настоящей работе в тех же условиях [8-10], что и найденное в [30] $\tilde{a}_c \simeq 1.7a_{ex}$, будет несколько большим, чем \tilde{a}_c (т.е. $a_c > \tilde{a}_c$).

Следует подчеркнуть, что полученные здесь различными методами значения критических радиусов малых ПМ сульфида кадмия $a_c \simeq 2a_{ex}$ (11), $a_c \simeq 2.8a_{ex}$, а также $\tilde{a}_c \simeq 1.7a_{ex}$ [30] слабо отличаются друг от друга.

Таким образом, путем сравнения теоретической зависимости спектра экситона $E_{1,0}^0(\bar{a})$ (7), как функции радиуса малого ПМ \bar{a} , с экспериментальными спектрами поглощения малого ПМ можно определить неизвестные параметры квазиульмерной структуры, такие как эффективная масса экситона $\mu = \mu(\bar{a}; n_e, l_e; t_h)$ в состоянии $(n_e, l_e; t_h)$, как функцию радиуса ПМ \bar{a} , в простой параболической зоне малого ПМ. Кроме того, такое сравнение дает также возможность найти значение критического радиуса ПМ $a_c(n_e, l_e; t_h)$, начиная с которого в малом ПМ размером $a \geq a_c > a_{ex}$ может образоваться объемный экситон.

Аналогичным образом, с помощью предложенного нового метода, можно определить неизвестные параметры в квазиодномерных и квазидвумерных структурах.

Автор признателен В.М.Аграновичу, Е.Л.Ивченко. К.Б.Толпыго за полезное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] В.М. Агранович. *Теория экситонов* (М., 1968).
- [2] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. *Электронные свойства двумерных систем* (М., 1985).
- [3] В.М. Агранович, А.Г. Мальшуков, М.А. Мехтиев. *ЖЭТФ*, **63**, 2274 (1972).
- [4] В.М. Агранович. *ФТТ*, **14**, 3684 (1972).
- [5] В.М. Агранович, Ю.Е. Лозовик. *Письма ЖЭТФ*, **17**, 209 (1973).
- [6] Ю.Е. Лозовик, В.Н. Нишанов. *ФТТ*, **18**, 3267 (1976).
- [7] М.Ф. Лейген, М.Д. Глинчук. *ФТТ*, **5**, 3250 (1963).
- [8] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *Письма ЖЭТФ*, **40**, 337 (1984).
- [9] А. Ekimov, A. Efros. *Sol. St. Commun.*, **56**, 921 (1985).
- [10] D. Chepic, A. Efros, A. Ekimov. *J. Lumines.*, **47**, 113 (1990).
- [11] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *Письма ЖЭТФ*, **34**, 363 (1981).
- [12] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, М.Э. Райх. *ЖЭТФ*, **90**, 1795 (1986).
- [13] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов. *Письма ЖЭТФ*, **53**, 301 (1991).
- [14] L. Brus. *J. Chem. Phys.*, **79**, 5566 (1983).
- [15] R. Rossetti, L. Brus. *J. Chem. Phys.*, **82**, 552 (1985).
- [16] H. Chestnoy, L. Brus. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2237 (1986).
- [17] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **16**, 1209 (1982).
- [18] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. *ФТТ*, **32**, 1637 (1990).
- [19] С.И. Покутний. *ФТП*, **25**, 628 (1991).

- [20] S.I. Pokutnyi. Phys. St. Sol. (B), **165**, 109 (1991).
- [21] S.I. Pokutnyi. Phys. St. Sol. (B), **172**, 573 (1992).
- [22] S.I. Pokutnyi. Phys. Lett. A, **168**, 433 (1992).
- [23] S.I. Pokutnyi. Phys. St. Sol. (B), **173**, 607 (1992).
- [24] С.И. Покутний. ФТТ, **34**, 2386 (1992).
- [25] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **27**, 48 (1985).
- [26] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ, **35**, 479 (1958).
- [27] В. Грабовскис, Я. Дзенис, А. Екимов. ФТТ, **31**, 272 (1989).
- [28] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., 1990).
- [29] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Л. Эфрос. Письма ЖЭТФ, **13**, 281 (1987).
- [30] S.I. Pokutnyi. Phys. Lett. A, **203**, 388 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

Exciton spectrum in quasi-zero-dimensional semiconductor structures

S.I. Pokutnyi

State Pedagogical Institute, 324086 Krivoy Rog, the Ukraine

A theory of size quantization of an exciton in a small semiconductor microcrystal is developed. From a comparison of the theory with experiments the effective mass of an exciton is determined as a function of parameters of the problem.
