

Учет кулоновского взаимодействия электронов и дырок в квантовых точках на основе InGaN

© В.Е. Бугров, О.В. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 марта 1998 г. Принята к печати 16 марта 1998 г.)

Особенность квантовых точек на основе нитридов в отличие от арсенидных заключается в их существенно меньших размерах и меньшей величине разрыва в зоне проводимости. Поэтому очень важен учет кулоновского притяжения электрона и дырки, который производится в приближении Хартри при замене кубической квантовой точки на сферическую. Электронно-дырочное притяжение увеличивает энергию связи электрона в несколько раз и приводит к тому, что обычные функции заполнения оказываются непригодными. Вместо них необходимо ввести другие: функции однократного заполнения, подобные донорной, и функцию заполнения электроном и дыркой, которая значительно отличается от известных ранее.

1. Введение

В настоящее время существует большой интерес к гетеролазерам на основе твердых растворов в системе InGaN, излучающих в синей и фиолетовой областях спектра. Первые подобные лазеры были созданы в конце 1995 г. – начале 1996 г. [1]. Их активная область представляет собой последовательность $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ квантовых ям толщиной $30 \div 50 \text{ \AA}$ каждая, заключенных между барьерными слоями $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ толщиной $60 \div 100 \text{ \AA}$. Недавние исследования этих структур [2,3] показали, что слои, образующие квантовые ямы, распадаются на области, обогащенные индием, и окружающие области с содержанием InN, близким к его содержанию в барьерных слоях. Таким образом активную область структуры можно рассматривать как массив квантовых точек кубической формы.

Теория лазеров на квантовых точках была развита ранее [4–6] применительно к системам на основе арсенидов. Однако структуры на основе III-нитридов обладают важными отличиями. Первое состоит в малой величине разрыва в зоне проводимости $\Delta E_c : \Delta E_v = 30 : 70$ [7]. Второе, наиболее существенное отличие, состоит в заметно меньших размерах квантовых точек в нитридных системах по сравнению с арсенидными. Типичный размер последних составляет 100 \AA . Ввиду малых размеров точки и малой величины ΔE_c в InGaN связанные состояния электрона или вообще отсутствуют, или, в лучшем случае, имеют энергию ионизации, близкую к тепловой. Поэтому квантовая точка, заполненная электронно-дырочной парой, может легко потерять электрон и перестать быть источником лазерного излучения. Таким образом, оказывается очень важным учитывать кулоновское притяжение электрона к дырке. Благодаря ему, как показано в настоящей работе, процесс тепловой ионизации электронно-дырочной пары в квантовой точке оказывается сильно подавленным. В упомянутых выше теоретических работах [4–6] электронно-дырочное взаимодействие не учитывалось. Его учет приводит к еще одному важному следствию в отношении статистики

электронов и дырок в квантовой точке. Заполнение невзаимодействующими электронами и дырками соответствующих уровней в квантовой точке описывается обычными функциями Ферми f_c и f_v , которые и использовались ранее. Однако при учете взаимодействия статистика заполнения существенно изменяется. Ее построение составляет вторую часть настоящей работы.

2. Волновые уравнения и энергия

Если квантовая точка заполнена только одной частицей (электроном или дыркой), то волновое уравнение имеет хорошо известный вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{c,v}} \nabla^2 \Psi_{c,v}^{(0)}(\mathbf{r}) + U_{c,v}(\mathbf{r}) \Psi_{c,v}^{(0)}(\mathbf{r}) = -\varepsilon_{c,v}^{(0)} \Psi_{c,v}^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon_{c,v}^{(0)} > 0$ — энергия ионизации частицы в однократно заполненной квантовой точке. $U_{c,v}(\mathbf{r})$ — ступенчатый потенциал, создаваемый гетероструктурой. Мы принимаем его равным нулю в матрице, окружающей квантовую точку. Потенциал

$$U_{c,v}(\mathbf{r}) = -\Delta E_{c,v} \quad (2)$$

для электронов или дырок внутри квантовой точки, которая для интересующего нас случая имеет форму куба со стороной a . Подобно тому, как это делалось в предшествующих работах, мы заменяем для простоты кубическую яму сферической, радиус которой R выбираем равным

$$R = \frac{a}{\sqrt{3}}. \quad (3)$$

Такой выбор делается из тех соображений, чтобы в яме с бесконечно высокими стенками основное состояние ямы кубической формы совпадало бы с основным состоянием сферической ямы. Уравнение (1) имеет известное решение в виде синуса, и энергии находится из обычного трансцендентного уравнения.

Если квантовая точка заполнена электроном и дыркой, то их волновые функции $\Psi_c(r)$ и $\Psi_v(r)$, а также одночастичные энергетические параметры $\varepsilon_c > 0$ и $\varepsilon_v > 0$ находятся из системы уравнений Хартри

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla^2 \Psi_c(r) + U_c(r) \Psi_c(r) - V_{vv}(r) \Psi_c(r) = -\varepsilon_c \Psi_c(r), & (4a) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_v} \nabla^2 \Psi_v(r) + U_v(r) \Psi_v(r) - V_{cc}(r) \Psi_v(r) = -\varepsilon_v \Psi_v(r), & (4б) \end{cases}$$

где потенциалы кулоновского взаимодействия в приближении Хартри

$$\begin{aligned} V_{vv}(\mathbf{r}) &\equiv \frac{e^2}{\varepsilon} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{|\Psi_v(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \\ V_{cc}(\mathbf{r}) &\equiv \frac{e^2}{\varepsilon} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{|\Psi_c(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость, которую мы считаем одинаковой внутри и вне ямы, поскольку ее разрыв на гетерогранице составляет единицы процентов. Также мы будем пренебрегать различием эффективных масс электронов и дырок на гетерогранице. Полная энергия электронно-дырочной пары, находящейся в квантовой точке, составляет

$$E = E_g - \varepsilon_c - \varepsilon_v + V_{cc}^{vv}, \quad (6)$$

где матричный элемент кулоновского взаимодействия

$$V_{cc}^{vv} = \int V_{cc}(\mathbf{r}) |\Psi_v(\mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r} = \int V_{vv}(\mathbf{r}) |\Psi_c(\mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r}. \quad (7)$$

В формуле (6) в правой части вычтено среднее значение кулоновского взаимодействия электрона и дырки аналогично тому, как это делается в атоме гелия [8], поскольку оно уже было учтено дважды: один раз в уравнении (4а), а второй раз в уравнении (4б).

Пользуясь вариационным методом, изложенным, например, в монографии [9], можно последовательно вывести уравнения (4а), (4б) и соотношение (6) в рамках предположения о мультипликативном виде волновой функции системы $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_c(\mathbf{r}_e) \Psi_v(\mathbf{r}_h)$; $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$ — координаты электрона и дырки. Мы рассматриваем только основное состояние электрона и дырки. Хартриевские потенциалы, определяемые (5), упрощаются для сферически симметричных функций основного состояния

$$V(r) = \frac{e^2}{\varepsilon} \left[\frac{1}{r} \int_0^r \varphi^2(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\varphi^2(r')}{r'} dr' \right], \quad (8)$$

где $\varphi(r)$ определяется согласно формулам

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\varphi(r)}{r}; \quad \int_0^\infty \varphi^2(r) dr = 1.$$

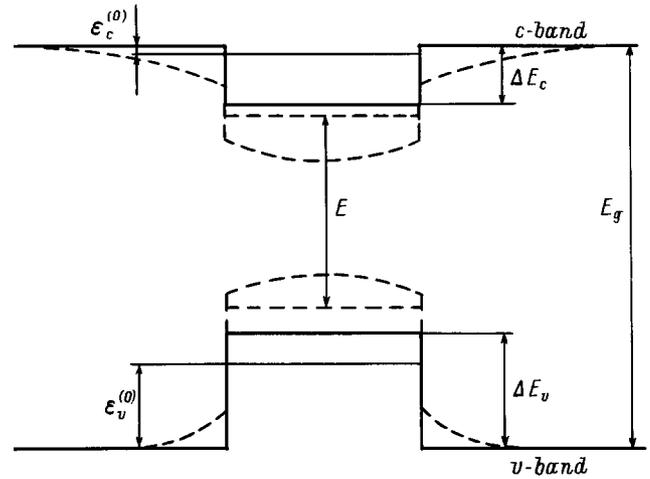


Рис. 1. Схематическое изображение формы энергетических зон в квантовой точке без учета (сплошная линия) и с учетом (штриховая линия) кулоновского взаимодействия электрона и дырки.

На рис. 1 схематически сплошной линией изображена исходная ступенчатая яма и штриховой — яма, искаженная кулоновским взаимодействием электрона и дырки. При расчетах квантовой точки считалось, что $E_g = 3.325$ эВ, $\Delta E_c = 67.5$ мэВ, $\Delta E_v = 157.5$ мэВ, $\varepsilon = 9$, $m_c = 0.2m_0$ и $m_v = m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. На рис. 2 изображены зависимости энергии связи электрона и дырки от размера квантовой точки. Сплошными линиями изображены зависимости одночастичных энергетических параметров ε_c и ε_v , являющихся собственными числами уравнений (4а), (4б). Для сравнения штриховыми линиями показаны решения $\varepsilon_c^{(0)}$ и $\varepsilon_v^{(0)}$ уравнений (1) со ступенчатыми потенциалами, которые дают энергии связи электрона и дырки в квантовой точке без учета кулоновского взаимодействия. Видно, что при

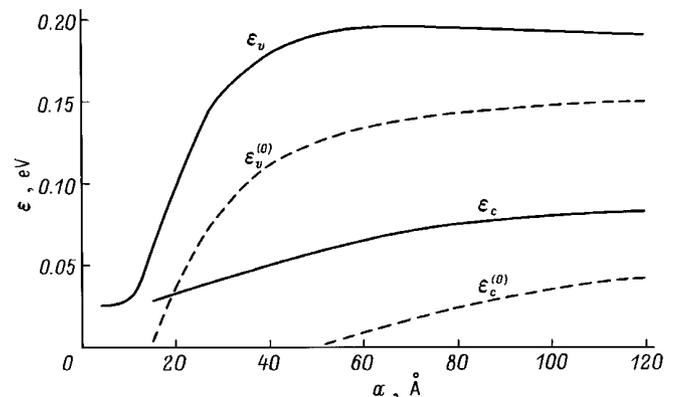


Рис. 2. Зависимости энергии связи электрона и дырки от размера квантовой точки a , полученные при решении систем уравнений: сплошные линии — Хартри (4а), (4б), штриховые линии — со ступенчатыми потенциалами (1).

ступенчатом потенциале уже при $a < 50 \text{ \AA}$ должны пропасть связанные состояния для электронов.

Как уже говорилось, одним из возможных процессов распада связанного экситона является тепловой выброс электрона или дырки из квантовой точки в объем полупроводника. В этом случае энергией ионизации электрона $I_c > 0$ или дырки $I_v > 0$ будет величина $I_{c,v} = E_2 - E_1$, где $E_1 = E$ — энергия начального состояния, определяемая формулой (6), а $E_2 = E_g - \varepsilon_{v,c}^{(0)}$ — энергия связанной дырки (электрона) при том, что вторая частица отсутствует:

$$I_c = \varepsilon_c + \varepsilon_v - V_{cc}^{vv} - \varepsilon_v^{(0)}, \quad I_v = \varepsilon_c + \varepsilon_v - V_{cc}^{vv} - \varepsilon_c^{(0)}. \quad (9)$$

На рис. 3 приведены зависимости энергий ионизации электрона и дырки от размера квантовой точки. Следует обратить внимание, что энергия ионизации электрона I_c как функция размера квантовой точки a практически совпадает с одночастичным энергетическим параметром $\varepsilon_c(a)$. Этот факт, согласно теореме Купманса [9], является характерным признаком удачного выбора варьируемой волновой функции электрона. Энергия ионизации дырки $I_v(a)$ также неплохо совпадает с одночастичным энергетическим параметром $\varepsilon_v(a)$. В этом случае, однако, согласие несколько хуже в области $a < 50 \text{ \AA}$. На рис. 3 изображена также зависимость кулоновского матричного элемента V_{cc}^{vv} от размера квантовой точки. Эта зависимость имеет максимум при $a \simeq 40 \text{ \AA}$. При меньших размерах квантовой точки волновые функции оказываются слабее локализованы внутри нее, и средняя энергия кулоновского взаимодействия уменьшается. При больших же размерах волновые функции уже практически полностью локализованы, и средняя энергия кулоновского взаимодействия оказывается обратно пропорциональной размеру квантовой точки.

На рис. 4 показана зависимость полной энергии электронно-дырочной пары от размера квантовой точки. В интервале значений $a = 15 \div 50 \text{ \AA}$ энергия излучаемого фотона быстро убывает с увеличением размера a . На этом интервале она уменьшается на 170 мэВ.

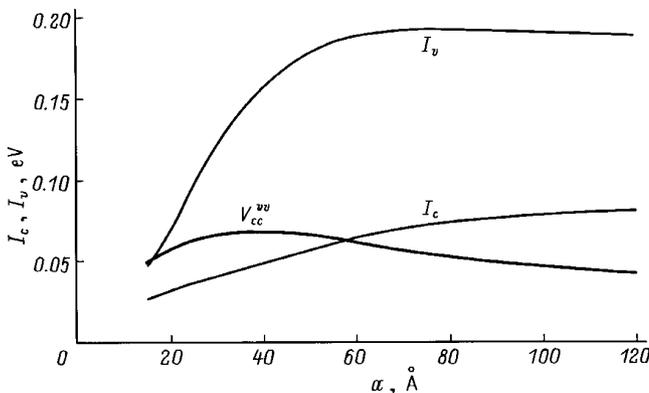


Рис. 3. Зависимости кулоновского потенциала V_{cc}^{vv} и энергий ионизации электрона (I_c) и дырки (I_v) от размера квантовой точки.

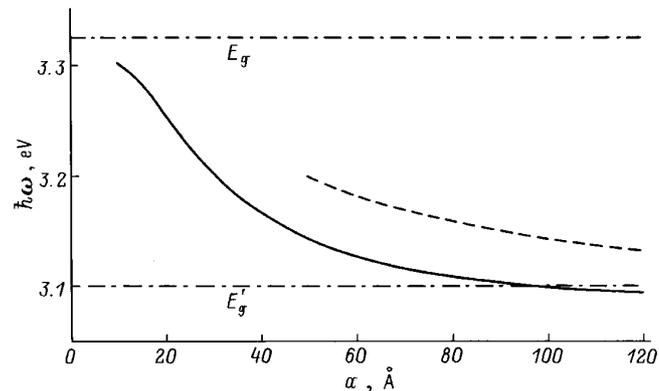


Рис. 4. Энергия излучаемого квантовой точкой фотона $\hbar\omega$ в зависимости от размера квантовой точки: сплошная линия — с учетом кулоновского взаимодействия, штриховая линия — без учета. Горизонтальные штрихпунктирные прямые показывают ширину запрещенной зоны в кристалле-матрице (E_g) и в материале квантовой точки (E_g').

Этого достаточно, чтобы поглощение света в материале матрицы существенно упало. По этой причине интервал оптимальных размеров квантовых точек располагается где-то в области $40 \div 60 \text{ \AA}$, так как дальнейшее увеличение размера квантовой точки приведет к появлению новых энергетических уровней в ней.

3. Статистика электрона и дырки в квантовой точке

Рассмотрение кулоновского взаимодействия электрона и дырки приводит к необходимости замены обычных одночастичных функций заполнения состояний f_c и f_v на некоторую обобщенную функцию f_{ex} , характеризующую степень заполнения точек электронно-дырочными парами, т. е. экситонами. Дело в том, что теперь мы уже не можем отдельно определить энергетические уровни электрона и дырки. Мы знаем лишь полную энергию экситона E , задаваемую формулой (6). Кроме того, к излучательной рекомбинации способны лишь синглетные экситоны, где спины электрона и дырки антипараллельны. Этот факт не учитывается при рассмотрении вероятностей поглощения и излучения фотона посредством функций распределения f_c и f_v .

Как обычно, мы предполагаем, что для всех электронных состояний, прилегающих к краю зоны проводимости, существует квазистационарное равновесие с квазиуровнем Ферми ξ_c , тогда как для всех состояний, расположенных вблизи края валентной зоны, — с квазиуровнем Ферми ξ_v . Обычное условие такого подхода — малость времени релаксации импульса по сравнению со временем рекомбинации. При построении функции распределения f необходимо использовать большое каноническое распределение, согласно которому вероятность F_{nm} реализации системы из n электронов и m дырок

составляет

$$F_{nm} = C g_{nm} \exp\left(-\frac{E - n\xi_c - m\xi_v}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где C — нормировочная постоянная, определяемая из условия $\sum_{nm} F_{nm} = 1$; $g_{nm} = 2s_{nm} + 1$ — фактор вырождения, определяемый полным спином квазичастиц s_{nm} ; E — полная энергия системы, отсчитанная от того же уровня, что и квазиуровни Ферми электронов и дырок.

Рассмотрим функции распределения для различных вариантов заполнения квантовой точки.

1. *Отсутствие частиц в квантовой точке*: $g_{00} = 1$, при этом $F_{00} = C$.

2. *Только электрон или только дырка в квантовой точке*. Сразу заметим, что случай, когда в квантовой точке находятся две одинаковые частицы с разными спинами, мы исключаем вследствие сильного кулоновского отталкивания одинаковых квазичастиц. Этот случай полностью аналогичен статистике электронов на мелких донорах [10]. Очевидно, что в этом случае $s_{10} = s_{01} = 1/2$, $g_{10} = g_{01} = 2$. Функции распределения равны

$$f_{1c} = \sum_n n F_{nm} \Big|_{m=0} = 2C \exp \zeta_c, \quad \zeta_c \equiv \frac{\varepsilon_c^{(0)} - \mu_n}{k_B T} \quad (12)$$

$$f_{1v} = \sum_m m F_{nm} \Big|_{n=0} = 2C \exp \zeta_v, \quad \zeta_v \equiv \frac{\varepsilon_v^{(0)} - \mu_p}{k_B T}, \quad (13)$$

где μ_n и μ_p — квазиуровни Ферми электронов и дырок, отсчитываемые от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в матрице соответственно, являются положительными для невырожденных электронов и дырок в матрице.

3. *Электрон и дырка одновременно в квантовой точке*. Если спины электрона и дырки направлены антипараллельно, то электрон и дырка способны к излучательной рекомбинации. Здесь возможное число частиц как $n = m = 1$, так и $n = m = 2$. Следует, однако, иметь в виду, что два экситона в одной квантовой точке — это крайне короткоживущее состояние, поскольку оно очень легко распадается путем оже-рекомбинации. Поэтому мы будем пренебрегать такими состояниями, считая $n = m = 1$. По той же причине мы в дальнейшем будем пренебрегать состояниями, когда в квантовой точке содержится не только экситон, но и дополнительные дырка или электрон. Поскольку полный спин синглетного экситона равен нулю, то $g_{11} = 1$. Отсюда легко получаем, что

$$f_{ex} = F_{11} = C \exp \zeta_{ex}, \quad \zeta_{ex} \equiv -\frac{E - \mu_{ex}}{k_B T}, \quad (14)$$

где E — энергия электронно-дырочной пары, даваемая выражением (6); $\mu_{ex} = E_g - \mu_n - \mu_p$ — квазиуровень Ферми экситона, определяемый расстоянием между квазиуровнями Ферми электрона в зоне проводимости

и в валентной зоне. Если спины электрона и дырки параллельны, т.е. экситон триплетный, то полный спин экситона равен 1, и $g_{11} = 3$. Тогда

$$f_{ex}^{(t)} = 3C \exp \zeta_{ex} = 3f_{ex}. \quad (15)$$

Постоянная C находится из условия нормировки

$$C = \frac{1}{1 + 2 \exp \zeta_c + 2 \exp \zeta_v + 4 \exp \zeta_{ex}}. \quad (16)$$

4. Квазиуровни Ферми электронов и дырок

Вероятность стимулированного излучения равна

$$w_{st} = w_{vc} f_{ex}, \quad (17)$$

где w_{vc} — вероятность оптического перехода, а излучаемая энергия фотона составляет $\hbar\omega = E_g - \varepsilon_c - \varepsilon_v + V_{cc}^{vv}$, согласно формуле (6). Вероятность поглощения фотона той же энергии $\hbar\omega$:

$$w_a = w_{vc} F_{00}. \quad (18)$$

Согласно (17) и (18) величина усиления света в активной области составляет

$$g = A(f_{ex} - F_{00}) = \frac{A(\exp \zeta_{ex} - 1)}{1 + 2 \exp \zeta_c + 2 \exp \zeta_v + 4 \exp \zeta_{ex}}, \quad (19)$$

где A — зависящий от энергии коэффициент пропорциональности. Из выражения (19) легко находится условие возникновения границы между поглощением и усилением квантовой точкой электромагнитного излучения с частотой ω . Это условие имеет обычный вид критерия смены поглощения усилением:

$$\mu_{ex} = E. \quad (20)$$

Удобно представить величину μ_{ex} через химические потенциалы инжектированных электронов и дырок в матрице. Тогда критическое условие возникновения усиления, согласно (20), имеет вид

$$\mu_n + \mu_p = E_g - E. \quad (21)$$

При заданной величине требуемого усиления в активной области выражение (19) позволяет определить соотношение квазиуровней Ферми электронов и дырок. Однако задача состоит в том, чтобы определить не только их соотношение, но и каждую из этих величин в отдельности. Для этого используется условие электронейтральности. Пусть N_{QD} — концентрация квантовых точек. Тогда полная концентрация электронов n_{tot} равна

$$n_{tot} = n + n_e + n_{ex}, \quad (22)$$

где $n = N_c \exp(-\mu_n/k_B T)$ — концентрация свободных электронов в матрице; $n_e = N_{QD} f_{1c}$ — концентрация

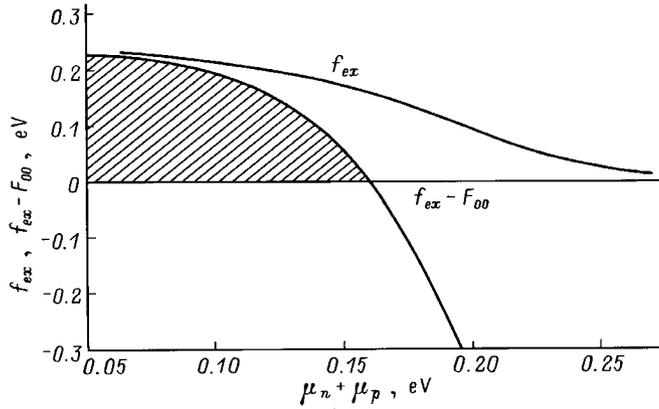


Рис. 5. Зависимости функций распределения f_{ex} и $(f_{ex} - F_{00})$ от суммы химических потенциалов электронов и дырок $\mu_n + \mu_p$.

квантовых точек, заполненных одним электроном; n_{ex} — концентрация квантовых точек, заполненных экситонами. Аналогичные формулы можно написать и для полной концентрации дырок p_{tot} , заменяя μ_n на μ_p и f_{1c} на f_{1v} . Условие электронейтральности имеет вид

$$n_{tot} = p_{tot}. \quad (23)$$

Для простоты рассмотрения мы считаем активную область и область широкозонной матрицы нелегированными. Подставляя в формулу (23) выражения для полных концентраций электронов и дырок, получаем уравнение, связывающее величины μ_n и μ_p :

$$N_c \exp\left(-\frac{\mu_n}{k_B T}\right) + 2N_{QD}C \exp \zeta_c = N_v \exp\left(-\frac{\mu_p}{k_B T}\right) + 2N_{QD}C \exp \zeta_v, \quad (24)$$

где C определяется выражением (16).

На рис. 5 приводятся зависимости функций f_{ex} и $(f_{ex} - F_{00})$ от параметра $\mu_n + \mu_p$. Функция $f_{ex} - F_{00}$ согласно (19) пропорциональна коэффициенту усиления в активной области. При расчетах мы принимали, что размер квантовой точки равен 40 \AA , расстояние между точками в плоскости одного слоя также равно 40 \AA и расстояние между слоями составляет 80 \AA , так что $N_{QD} \approx 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Заметим, что в подобной квантовой точке $f_{1c} = 0$. В заштрихованной области коэффициент усиления света положителен.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Isawa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto. *J. Appl. Phys.*, **35**, L74 (1996).
- [2] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4188 (1996).
- [3] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 981 (1997).

- [4] M. Asada, Y. Miyamoto, Y. Suematsu. *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-22**, 1915 (1986).
- [5] K.J. Vahala. *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-24**, 523 (1988).
- [6] L.V. Asryan, R.A. Suris. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 554 (1996).
- [7] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, H. Morkoc. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2541 (1996).
- [8] Г. Бете. *Квантовая механика простейших систем* (Л., М., ОНТИ, 1935).
- [9] Л. Цюликe. *Квантовая химия* (М., Мир, 1976).
- [10] Р. Смит. *Полупроводники* (М., Мир, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Consideration of electron-hole Coulomb interaction in InGaN quantum dots

V.E. Bougrov, O.V. Konstantinov

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract III-nitride-based quantum dots, in contrast to arsenide-based quantum dots, have much smaller sizes and less conduction band offset. So it is important to take into account the electron-hole Coulomb interaction which is performed in the frame of the Hartree approximation. It makes the electron binding energy some times as much. Owing to strong Coulomb interaction of carriers in quantum dots, conventional distribution functions become invalid and should be changed by new ones. One-particle distribution functions are donor-like, but an electron-hole function is quite different from earlier known ones.

Fax: (812) 247-10-17 (O.V. Konstantinov)