

03,12

## Экситоны и биэкситоны в сфероидальных квантовых точках $A_2B_6$

© А.А. Головатенко, М.А. Семина, А.В. Родина, Т.В. Шубина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sasha.pti@mail.ioffe.ru

В пределе сильного размерного квантования рассмотрены нижние энергетические состояния экситонов и биэкситонов в сфероидальных квантовых точках полупроводников с четырехкратно вырожденной вершиной валентной зоны, являющиеся активными в дипольном приближении при одно- и двухфотонном возбуждении. Выполнен сравнительный анализ порядка уровней размерного квантования дырки в потенциалах бесконечно глубокой квантовой ямы и трехмерного гармонического осциллятора с учетом аксиальной анизотропии формы квантовой точки (КТ). Показано, что анизотропия формы КТ может приводить к противоположному знаку расщепления по проекции углового момента  $\pm 3/2$ ,  $\pm 1/2$  для пространственно-нечетных ( $1P_{3/2}$ ) и четных ( $1S_{3/2}$ ) уровней дырки. При этом в случае потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы может наблюдаться инверсия порядка  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  уровней при значениях отношения эффективных масс легкой и тяжелой дырки  $\beta = m_{lh}/m_{hh} \approx 0.14$ . Предложен вид пробных волновых функций дырки для состояния  $1P_{3/2}$  в потенциале изотропного трехмерного гармонического осциллятора в зависимости от  $\beta$ . Приведена зависимость энергии связи экситонов в рассматриваемых потенциалах от  $\beta$  и рассмотрена возможность формирования различных биэкситонных состояний.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00107).

DOI: 10.21883/FTT.2018.08.46236.02Gr

### 1. Введение

Обычно при изучении краевой фотолюминесценции в квантовых точках (КТ) соединений  $A_2B_6$  интересуются основным экситонным состоянием  $1S_e 1S_{3/2}$  ( $1S_e$ ,  $1S_{3/2}$  — основные уровни энергии электрона и дырки, соответственно), отвечающим за однофотонные процессы [1]. Недавно было показано [2], что наличие заряженных дефектов на поверхности КТ может подмешивать к основному состоянию экситона ближайший по энергии экситон  $1S_e 1P_{3/2}$ , отвечающий за край двухфотонного поглощения. Это делает подобные КТ интересным объектом для изучения процессов генерации второй оптической гармоники [3]. Кроме того, учет состояния дырки  $1P_{3/2}$  представляет дополнительный интерес при изучении биэкситонов. При малой разнице между энергиями уровней дырки  $1P_{3/2}$  и  $1S_{3/2}$  можно ожидать возникновения дополнительных биэкситонных состояний  $1S_e^2 1S_{3/2}^1 P_{3/2}^1$  с различным значением углового момента вблизи основного состояния биэкситона  $1S_e^2 1S_{3/2}^2$ .

Как эффективность подмешивания, так и положение биэкситонных уровней зависят от разницы энергий уровней дырки  $1P_{3/2}$  и  $1S_{3/2}$ , определяемой видом локализирующего потенциала и параметрами Латтинжера конкретного полупроводника. Квантование дырок в КТ, получаемых методом коллоидного синтеза, может быть с хорошей точностью описано потенциалом  $V_{\text{box}}(r)$  сферически симметричной квантовой ямы радиуса  $a$  с бесконечными барьерами при  $r > a$  [4]. В случае же новых КТ CdSe/ZnSe, получаемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии [5], более уместно рассматривать плавный потенциал, отражающий градиентное изменение состава между КТ и матрицей.

В настоящей работе мы приводим результаты расчета уровней энергии для состояний дырки  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  в потенциале  $V_{\text{box}}(r)$  и потенциале сферически-симметричного гармонического осциллятора  $V_{\text{osc}}(r) = kr^2/2$  (где  $k$  — жесткость потенциала) в зависимости от отношения масс легкой и тяжелой дырок  $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ . Произведен анализ анизотропного расщепления уровней дырки  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  и найдены энергии связи  $1S_e 1S_{3/2}$  и  $1S_e 1P_{3/2}$  экситонов в зависимости от  $\beta$  в потенциалах  $V_{\text{box}}(r)$  и  $V_{\text{osc}}(r)$ .

### 2. Решение задачи для сферически-симметричного потенциала

Состояния дырок в сферически симметричном потенциале  $V(r)$  характеризуются значениями полного момента  $\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{j}$  и вырождены по значениям его проекции  $\mathbf{M}$  на произвольно выбранное направление наблюдения [4,6]. Здесь  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{l}$  операторы внутреннего ( $j = 3/2$ ) и внешнего орбитального момента, соответственно. Нижние уровни размерного квантования соответствуют  $J = 3/2$  и делятся на пространственно-четные  $1S_{3/2}$  ( $l = 0, 2$ ) и нечетные  $1P_{3/2}$  ( $l = 1, 3$ ) состояния, энергии которых могут быть найдены в результате решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}_L \Phi_{J,M}(r) + V(r) \Phi_{J,M}(r) = E_{J,M} \Phi_{J,M}(r), \quad (1)$$

где  $\hat{H}_L$  — гамильтониан Латтинжера в сферическом приближении. Задача сводится к решению систем дифференциальных уравнений для радиальных функций  $R_0(r)$

и  $R_2(r)$  состояния  $1S_{3/2}$  и функций  $R_1(r)$  и  $R_3(r)$  состояния  $1P_{3/2}$  [6]. В случае потенциала  $V_{\text{box}}(r)$  уравнение (1) может быть решено точно для произвольного значения отношения масс легкой и тяжелой дырок  $\beta = m_{\text{lh}}/m_{\text{hh}}$ , а волновые функции дырки  $R_l(r)$  выражаются через сферические функции Бесселя [2,7]. Зависимости энергий квантования от  $\beta$  для состояний  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  приведены на рис. 1, а.

В случае потенциала  $V_{\text{osc}}(r)$  мы решаем задачу, следуя [8], как численным, так и вариационным методом. Способ построения пробных функций основывается на нахождении вида  $R_l(r)$  при предельных значениях  $\beta = 0$  и  $\beta = 1$ . При  $\beta = 1$  волновые функции  $R_0(r)$  и  $R_1(r)$  имеют тот же вид, что и функции для  $1s$  и  $1p$  уровней трехмерного гармонического осциллятора в невырожденной зоне [9]. При  $\beta = 0$  функции  $R_l(r)$  и  $R_{l+2}(r)$  должны удовлетворять дополнительным дифференциальным уравнениям, приведенным в [10]. Данные условия могут быть выполнены, если взять функции  $R_0(r)$  и  $R_2(r)$  в виде функций  $2s$  и  $1d$ , а для  $R_1(r)$  и  $R_3(r)$  в виде функций  $2p$  и  $1f$  состояний осциллятора, соответственно [9]. Для конечной величины  $\beta$  выбранные пробные функции должны плавно интерполироваться между предельными формами. Функции  $R_0(r)$  и  $R_2(r)$  состояния  $1S_{3/2}$  даны в [8], а для состояния  $1P_{3/2}$  пробные радиальные волновые функции имеют следующий вид:

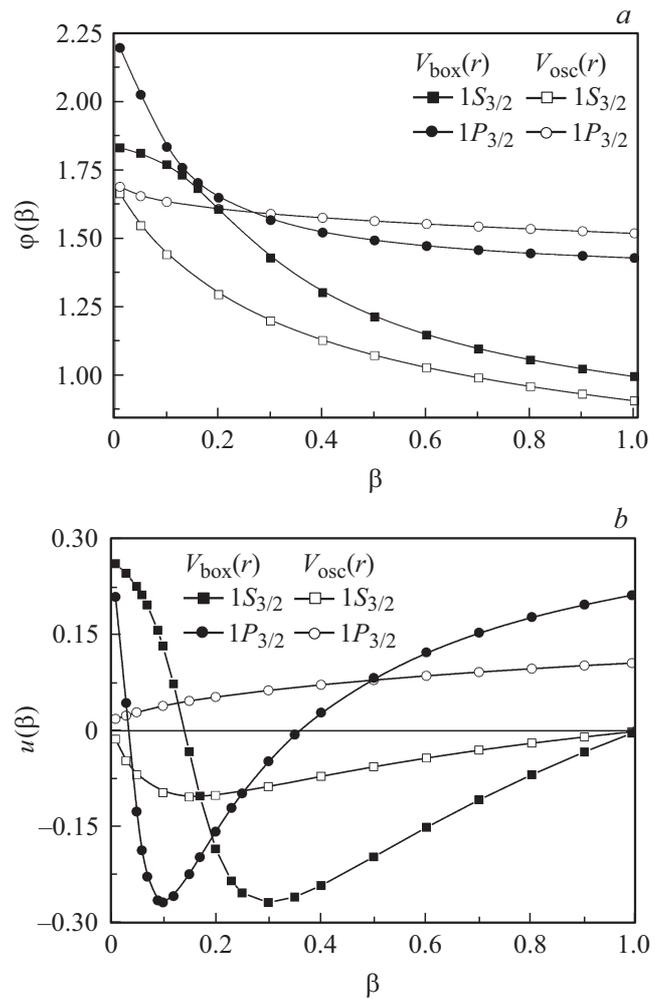
$$R_1(r) = 7.5C/L^{3/2}(\alpha_0)^{1/2}\tilde{r}[\exp(-\alpha_0\tilde{r}^2) + \alpha_1 \exp(-\alpha_0\beta^{0.25}\tilde{r}^2)] - 3R_3(r), \quad (2)$$

$$R_3(r) = C/L^{3/2}(\alpha_0)^{3/2}\tilde{r}^3[\exp(-\alpha_0\tilde{r}^2) - \alpha_2 \exp(-\alpha_0\beta^{0.25}\tilde{r}^2)], \quad (3)$$

где  $C$  — нормировочная константа,  $\alpha_i$  — вариационные параметры,  $\tilde{r} = r/L$ ,  $L = (\hbar^2/m_{\text{hh}}k)^{1/4}$  — характерная длина потенциала  $V_{\text{osc}}(r)$ . Пробные функции дают хорошее согласие с численным расчетом для зависимости энергий квантования от  $\beta$  (рис. 1, а). Можно видеть, что в обоих потенциалах существуют значения  $\beta$ , при которых разница энергий уровней  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  достигает минимума.

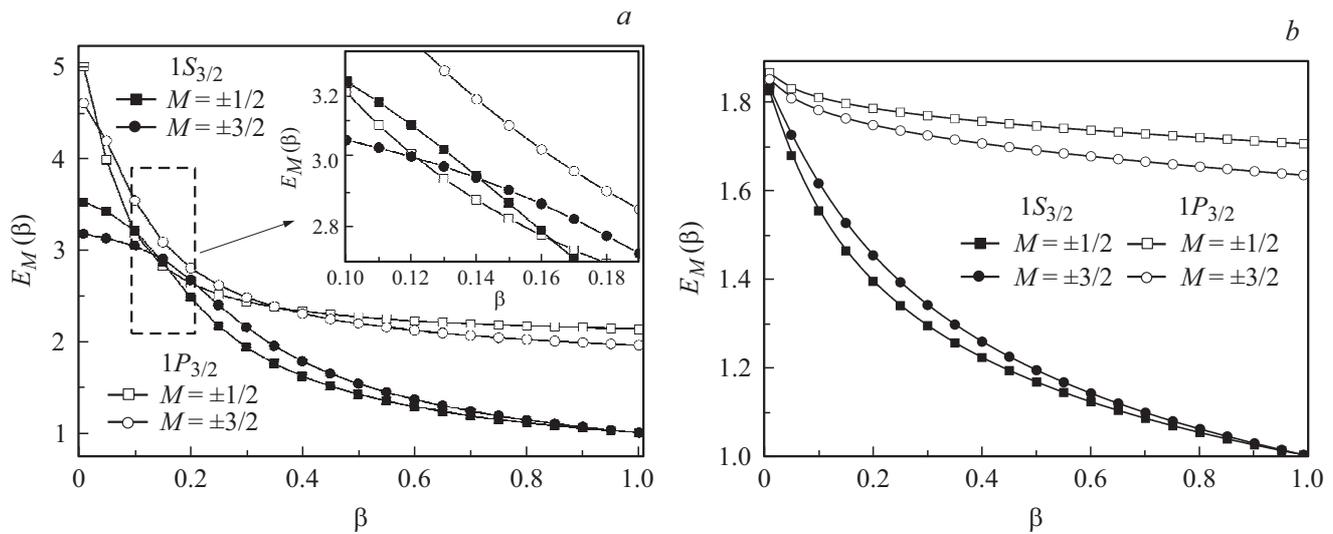
### 3. Анизотропное расщепление

Аксиальная анизотропия КТ, имеющих форму эллипсоида вращения с полуосями  $b$  и  $c$ , приводит к расщеплению уровней энергии дырки с проекцией момента  $M = \pm 3/2$  и  $M = \pm 1/2$ . При малых значениях параметра анизотропии  $\mu = c/b - 1$  уровни энергии могут быть найдены в рамках первого порядка теории возмущений [8,11] как  $E_{\pm 1/2}(\beta) = E(\beta)[1 + \mu u(\beta)]$  и  $E_{\pm 3/2}(\beta) = E(\beta)[1 - \mu u(\beta)]$ . Здесь  $u(\beta)$  — безразмерная функция, выраженная через найденные радиальные функции  $R_0(r)$  и  $R_2(r)$  для  $1S_{3/2}$  (см. [8]) и  $R_1(r)$  и  $R_3(r)$  для  $1P_{3/2}$  состояний, соответственно. Отметим, что задача для потенциала анизотропного гармонического



**Рис. 1.** Зависимость от  $\beta$  для: (а) энергии размерного квантования дырки  $E(\beta)$  в единицах  $\hbar^2\pi^2/2m_{\text{hh}}a^2$ , где  $a$  — радиус КТ для  $V_{\text{box}}(r)$ , и  $a = L/\sqrt{3}$  для потенциала  $V_{\text{osc}}(r)$  с характерной длиной  $L = (\hbar^2/m_{\text{hh}}k)^{1/4}$ ; (б) безразмерной функции анизотропного расщепления  $u(\beta) = [E_{\pm 1/2}(\beta) - E_{\pm 3/2}(\beta)]/2\mu E(\beta)$ .

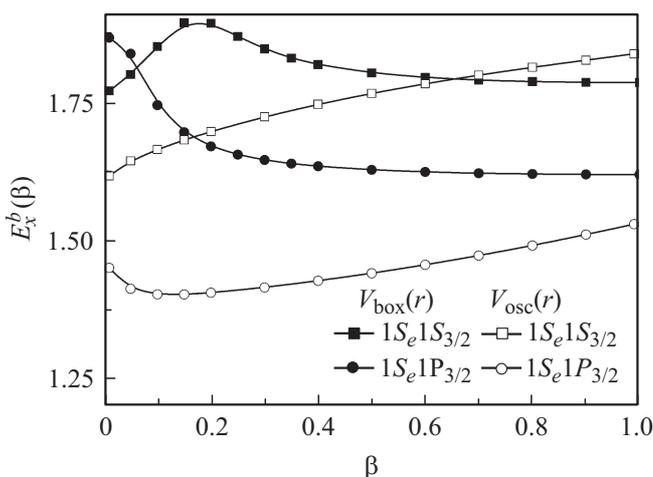
осциллятора может быть напрямую решена численным методом [8,12], что позволяет получить оценку области применимости теории возмущений. Безразмерные функции  $u(\beta)$  для состояний  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  в рассматриваемых потенциалах, приведены на рис. 1, б. Важно отметить, что функции  $u(\beta)$  имеют разный знак для всех значений  $\beta$  в гармоническом потенциале и в некоторой области значений  $\beta$  в потенциале  $V_{\text{box}}(r)$ . Результирующие уровни энергии в вытянутых КТ с  $\mu = 0.2$  приведены на рис. 2, а и б. Для потенциала  $V_{\text{box}}(r)$  область значений  $\beta$ , где наблюдается максимальное сближение уровней  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$ , совпадает с областью максимума для функции расщепления состояния  $1P_{3/2}$  и минимума для функции расщепления  $1S_{3/2}$ . В результате происходит инверсия порядка уровней, и состояние  $1P_{3/2}$  становится основным (рис. 2, а). Для КТ с гармоническим потенциалом инверсии порядка уровней не происходит (рис. 2, б).



**Рис. 2.** Зависимость от  $\beta$  положения уровней энергии дырки  $E_M(\beta)$  с различной проекцией полного момента  $|M|$  на ось анизотропии при параметре анизотропии  $\mu = 0.2$  для:  $a$  — потенциала  $V_{\text{box}}(r)$ ,  $b$  — потенциала  $V_{\text{osc}}(r)$ . Единицы энергии те же, что и на рис. 1,  $a$ .

### 4. Экситоны и биэкситоны

Используя найденные волновые функции дырки и известные волновые функции  $1S_e$  уровня электрона [13], можно найти величину энергии связи экситона  $E_x^b$  в рассматриваемых потенциалах. Если энергия квантования носителей достаточно велика, то корреляцией между состояниями электрона и дырки можно пренебречь и использовать теорию возмущений первого порядка для оценки  $E_x^b$ . Результаты расчета энергии связи для  $1S_e 1S_{3/2}$  и  $1S_e 1P_{3/2}$  экситонов представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость энергии связи экситона от  $\beta$  для экситонов  $1S_e 1S_{3/2}$  и  $1S_e 1P_{3/2}$  в КТ с потенциалом  $V_{\text{box}}(r)$  и  $V_{\text{osc}}(r)$ . Параметры потенциалов  $V_{\text{osc}}(r)$  и  $V_{\text{box}}(r)$  выбраны таким образом, что средние значения координат для электронов и дырок равны при  $\beta = 1$ . Единицы энергии:  $E^2/\epsilon a$ ,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $a$  — радиус КТ для  $V_{\text{box}}(r)$  и  $a = L/\sqrt{3}$  для потенциала  $V_{\text{osc}}(r)$ .

Параметры потенциалов выбраны таким образом, чтобы при  $\beta = 1$  среднее значение координаты  $\bar{r}_{e,h}$  электрона и дырки были равны для обоих потенциалов. С уменьшением  $\beta$  величина  $\bar{r}_h$  в потенциале  $V_{\text{osc}}(r)$  возрастает, а кулоновское притяжение падает в силу уменьшения интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки. В случае потенциала  $V_{\text{box}}(r)$  из-за ограничения  $\bar{r}_h < a$  происходит перестройка волновой функций дырки, что приводит к немонотонной зависимости от  $\beta$  энергии связи для  $1S_e 1S_{3/2}$  экситона.

Для расчета энергии биэкситонов, состоящих из двух электронов  $1S_e$  и двух дырок с рассмотренных уровней размерного квантования  $J = 3/2$  ( $1S_e^2 1S_{3/2}^2$ ,  $1S_e^2 1P_{3/2}^2$ ,  $1S_e^2 1S_{3/2}^1 1P_{3/2}^1$ ) необходимо учитывать корреляции между состояниями электронов и дырок, а также энергию обменного взаимодействия между дырками, зависящую от их суммарного углового момента. Это может быть сделано вариационным методом с использованием пробных волновых функций, представленных в данной работе, а также в работах [8,13]. При этом кулоновское взаимодействие между двумя дырками приводит к смешиванию  $1S_e^2 1S_{3/2}^2$  и  $1S_e^2 1P_{3/2}^2$  биэкситонных состояний.

### 5. Заключение

Нами впервые предложены пробные волновые функции для состояния дырки  $1P_{3/2}$  в потенциале сферически-симметричного гармонического осциллятора для конечного отношения масс легкой и тяжелой дырки. Пробные волновые функции для состояния  $1P_{3/2}$  и ранее найденные нами пробные волновые функции для состояния  $1S_{3/2}$  [8] дают хорошее согласие с численным расчетом как для энергии квантования дырки, так и для величины анизотропного расщепления. Эти функции

могут быть использованы для описания оптических переходов с участием одного и двух фотонов, а также для вариационного расчета энергии связи биэкситонов с различной конфигурацией дырочных состояний. Отметим, что пробные функции, предложенные для КТ с гармоническим потенциалом, могут быть также использованы в случае плавного потенциала с конечной высотой барьера [8], отражающего разрыв зон в реальных эпитаксиальных структурах. Анизотропное расщепление состояний дырки с различным модулем полного углового момента  $M$  в гармоническом потенциале имеет противоположный знак для уровней  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  при любом значении  $\beta$ . Для потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы анизотропное расщепление меняет знак при различных  $\beta$  для уровней  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$ . В сфероидальных КТ со степенью анизотропии  $|\mu| \geq 0.1$  происходит инверсия порядка уровней дырки  $1S_{3/2}$  и  $1P_{3/2}$  в области  $\beta \approx 0.14$ . Можно предположить, что в таких КТ с резким потенциальным барьером может наблюдаться пик двухфотонного поглощения, соответствующий экситону с дыркой в состоянии  $1P_{3/2}$ , на энергии приблизительно равной половине энергии поглощения оптически активного экситона, образованного дыркой в состоянии  $1S_{3/2}$ .

## Список литературы

- [1] Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [2] P.C. Sercel, A. Shabaev, Al.L. Efros. *Nano Lett.* **17**, 4820 (2017).
- [3] M. Lafrentz, D. Brunne, B. Kaminski, V.V. Pavlov, A.V. Rodina, R.V. Pisarev, D.R. Yakovlev, A. Bakin, M. Bayer. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 116402 (2013).
- [4] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, Al.L. Efros. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993).
- [5] T.V. Shubina, A.V. Rodina, M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.A. Toropov, M.V. Rakhlin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, A.A. Sitnikova, D.I. Kuritsyn, S.M. Sergeev, Z.F. Krasil'nik, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi* **253**, 1485 (2016).
- [6] Б.Л. Гельмонт, М.И. Дьяконов. *ФТП* **5**, 2191 (1971).
- [7] Г.Б. Григорян, Э.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева. *ФТТ* **32**, 1772 (1990).
- [8] M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.V. Rodina. *Phys. Rev. B* **93**, 045409 (2016).
- [9] А.С. Давыдов. *Квантовая механика*. Наука, М. (1973). 704 с.
- [10] A.A. Golovatenko, M.A. Semina, A.V. Rodina, T.V. Shubina. In: *Book of abstracts 25<sup>th</sup> Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*, Saint-Petersburg (2017). P. 206.
- [11] Al.L. Efros, A.V. Rodina. *Phys. Rev. B* **47**, 10005 (1993).
- [12] М.А. Семина, Р.А. Сурис. *ФТП* **49**, 817 (2015).
- [13] А.А. Головатенко, М.А. Семина, А.В. Родина, Т.В. Шубина. *ФТТ* **59**, 1192 (2017).

Редактор Ю.Э. Китаев