

Экситон с пространственно разделенными электроном и дыркой в полупроводниковых квазиуль-мерных наносистемах

© С.И. Покутний[†]

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова
Национальной академии наук Украины,
03068 Киев, Украина

(Получена 29 февраля 2012 г. Принята к печати 30 мая 2012 г.)

В рамках модифицированного метода эффективной массы развита теория экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой (дырка находится в объеме квантовой точки, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела квантовая точка—диэлектрическая матрица). Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи экситона в квантовых точках селенида цинка, синтезированных в матрице боросиликатного стекла, относительно энергии связи экситона в монокристалле селенида цинка.

1. Введение

Исследованиям полупроводниковых квазиуль-мерных наносистем, состоящих из полупроводниковых нанокристаллов сферической формы — так называемых квантовых точек — с радиусами $a = 1–10$ нм, содержащих в своем объеме сульфид и селенид кадмия, арсенид галлия, германий, кремний и селенид цинка, синтезированных в матрице боросиликатного стекла, уделяется повышенное внимание в связи с их уникальными фотолюминесцентными свойствами, способностью эффективно излучать свет в видимом или ближнем инфракрасном диапазонах при комнатной температуре [1–10]. Оптические и электрооптические свойства таких квазиуль-мерных наносистем в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [4–16].

В большинстве теоретических моделей, в которых рассчитываются энергетические спектры квазичастиц в квантовых точках (КТ), авторы используют приближение эффективной массы, которому приписывалась применимость к КТ по аналогии с массивными монокристаллами [11–13]. Вопрос о применимости приближения эффективной массы к описанию полупроводниковых КТ является до сих пор нерешенным [4–18].

В работе [14] предложен новый модифицированный метод эффективной массы, с помощью которого описывается энергетический спектр экситона в полупроводниковых КТ с радиусами $a \approx a_{ex}$ (a_{ex} — боровский радиус экситона в полупроводниковом материале, который содержится в объеме КТ). Показано, что в рамках модели, в которой КТ представляется бесконечно глубокой потенциальной ямой, приближение эффективной массы можно применять к описанию экситона в КТ с радиусами a , сравнимыми с боровским радиусом экситона a_{ex} , считая, что приведенная эффективная масса экситона является функцией радиуса a : $\mu = \mu(a)$.

В адиабатическом приближении, а также в рамках модифицированного метода эффективной массы [14] в работе [15] получено выражение для энергии связи

экситона, электрон и дырка которого движутся в объеме полупроводниковой КТ. В [15] также обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи экситона в КТ селенида и сульфида кадмия с радиусами a , сравнимыми с боровскими радиусами экситона a_{ex} , относительно энергии связи экситона в монокристаллах селенида и сульфида кадмия (в 7.4 и 4.5 раза соответственно).

В экспериментальной работе [7] установлено, что неравновесные электроны, создаваемые при межзонном возбуждении КТ сульфида кадмия, имеют конечную вероятность преодоления потенциального барьера и выхода в матрицу боросиликатного стекла, в которую погружена КТ. При исследовании образцов стекол с КТ сульфида кадмия и селенида цинка в экспериментальных работах [10,19] (так же, как и в [7]) обнаружено, что электрон может локализоваться в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ, а дырка при этом движется в объеме КТ.

В экспериментальной работе [10] исследуются оптические свойства образцов боросиликатного стекла, содержащих КТ селенида цинка. Средние радиусы таких КТ находятся в диапазоне $\bar{a} \approx 2.0–4.8$ нм. При этом значения a соизмеримы с боровским радиусом экситона $a_{ex} \approx 3.7$ нм в монокристалле ZnSe. При малых концентрациях КТ, когда оптические свойства образцов в основном определяются оптическими свойствами одиночных КТ в матрице боросиликатного стекла, в образцах обнаружен сдвиг максимума (пика) спектра низкотемпературной люминесценции в коротковолновую область (по отношению к ширине запрещенной зоны E_g монокристалла селенида цинка). Авторы [10] предполагали, что такой сдвиг обусловлен размерным квантованием энергетических спектров электрона и дырки, локализованных вблизи сферической поверхности КТ. При этом оставался неизученным вопрос: размерное квантование каких именно состояний электрона и дырки (дырки, движущейся в объеме КТ, и электрона, локализованного на внешней сферической поверхности раздела КТ—диэлектрическая матрица, или же электрона и дырки, локализованных в объеме КТ) вызывало такой сдвиг пика спектра люминесценции образцов?

Применению полупроводниковых наносистем в качестве активной области нанолазеров препятствует малая

[†] E-mail: Pokutnyi_Sergiy@inbox.ru

энергия связи экситона в КТ [8,9,13]. Поэтому исследования, направленные на поиск наноструктур, в которых наблюдалось бы существенное увеличение энергии связи экситона в КТ, являются актуальными.

Теория экситонных состояний в полупроводниковых квазиуль-мерных наносистемах в настоящее время развита недостаточно, в частности отсутствует теория экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой в квазиуль-мерных наносистемах. Поэтому в настоящей работе развита теория экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой (дырка находится в объеме полупроводниковой КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела КТ–диэлектрическая матрица). Показано, что коротковолновый сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции образцов, содержащих КТ селенида цинка, который наблюдается в условиях экспериментов [10], обусловлен размерным квантованием энергии основного состояния экситона (с пространственно разделенными электроном и дыркой). Обнаружен эффект существенно увеличения энергии связи экситона (с пространственно разделенными электроном и дыркой) в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка, по сравнению с энергией связи экситона в монокристалле селенида цинка (в 4.1–72.6 раза).

2. Гамильтониан экситона в наносистеме

Рассмотрим простую модель квазиуль-мерной системы: нейтральную полупроводниковую сферическую КТ радиуса a , которая содержит в своем объеме полупроводниковый материал с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , окруженную диэлектрической матрицей с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 . В объеме КТ движется дырка h с эффективной массой m_h , а электрон e с эффективной массой $m_e^{(1)}$ находится в матрице (r_e и r_h — расстояния до электрона и дырки от центра КТ). Предположим, что валентная зона в КТ имеет параболическую форму. Предположим также, что на сферической поверхности раздела КТ–диэлектрическая матрица существует бесконечно высокий потенциальный барьер, поэтому в изучаемой модели дырка h не может выйти из объема КТ, а электрон e не может проникнуть в объем КТ.

Характерными размерами задачи являются величины

$$a_h = \epsilon_2 \hbar^2 / m_h e^2, \quad a_{ex} = \epsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2, \quad a_e = \epsilon_1 \hbar^2 / m_e^{(1)} e^2, \quad (1)$$

где a_h и a_{ex} — боровские радиусы дырки и экситона соответственно в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , e — заряд электрона, $\mu = m_e^{(2)} m_h / (m_e^{(2)} + m_h)$ — приведенная эффективная масса экситона и $m_e^{(2)}$ — эффективная масса электрона в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , a_e — боровский радиус электрона в диэлектрической

матрице с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 . То обстоятельство, что все характерные размеры задачи значительно больше межатомных расстояний a_0 ,

$$a, a_e, a_h, a_{ex} \gg a_0, \quad (1a)$$

позволяет рассматривать движение электрона и дырки в квазиуль-мерной наносистеме в приближении эффективной массы [11–13].

Условия локализации носителя заряда в окрестностях сферической диэлектрической частицы радиуса a с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 проанализированы нами в работах [20–22], где решена в конечном аналитическом виде задача о поле, индуцированном носителем заряда вблизи диэлектрической частицы, погруженной в диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , и приводятся аналитические выражения для потенциальной энергии взаимодействия носителя заряда со сферической поверхностью раздела двух сред.

Решая уравнение Пуассона с обычными электростатическими граничными условиями

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}', j|\mathbf{r}, i)|_{r'=a} &= \varphi(\mathbf{r}', j)|_{r'=a}, \\ \epsilon_1 \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}', j|\mathbf{r}, i)}{\partial \mathbf{r}'} \Big|_{r'=a} &= \epsilon_2 \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}', j)}{\partial \mathbf{r}'} \Big|_{r'=a}, \end{aligned} \quad (2)$$

потенциал $\varphi(\mathbf{r}', j|\mathbf{r}, i)$ в точке наблюдения \mathbf{r}' в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_j , создаваемый зарядом e , находящимся в точке \mathbf{r} в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_i , можно представить в виде суммы потенциалов, создаваемых точечным зарядом изображения $e'(\mathbf{r}_{ij}|\mathbf{r})$ в точке $\mathbf{r}_{ij} = (a/r)^2 \mathbf{r} \delta_{ij} + \mathbf{r}(1 - \delta_{ij})$ и линейным распределением с плотностью $\rho_{ij}(y, r)$ заряда изображения по прямой, проходящей через центр диэлектрической частицы радиуса a и заряд в точке \mathbf{r} [20]:

$$\varphi(\mathbf{r}', j|\mathbf{r}, i) = \frac{e}{\epsilon_j |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \frac{e'(\mathbf{r}_{ij}|\mathbf{r})}{\epsilon_j |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{ij}|} + \frac{1}{\epsilon_j} \int_0^\infty \frac{dy \rho_{ij}(y, \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - y(\mathbf{r}/r)|}, \quad (3a)$$

где

$$\mathbf{r}_{11} = (a^2/r^2)\mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{11}|\mathbf{r}) = -\beta(a/r)e, \quad (3б)$$

$$\rho_{11}(y, r) = \beta \alpha (a^2/ry)^{(1-\alpha)} (e/a) \theta((a^2/r) - y),$$

$$\mathbf{r}_{22} = (a^2/r^2)\mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{22}|\mathbf{r}) = \beta(a/r)e, \quad (3в)$$

$$\rho_{22}(y, r) = \beta(1 - \alpha)(a^2/ry)^\alpha (e/a) \theta(y - (a^2/r)),$$

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{12}|\mathbf{r}) = \beta e, \quad (3г)$$

$$\rho_{12}(y, r) = \beta(1 - \alpha)(r/y)^\alpha (e/r) \theta(y - r),$$

$$\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{21}|\mathbf{r}) = -\beta e, \quad (3д)$$

$$\rho_{21}(y, r) = \beta \alpha (r/y)^{(1-\alpha)} (e/r) \theta(r - y),$$

где $\theta(x)$ — функция Хевисайда,

$$\beta = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 + \epsilon_1)}, \quad \alpha = \frac{\epsilon_1}{(\epsilon_2 + \epsilon_1)}. \quad (4)$$

Используя выражения (3а)–(3д), энергию поляризационного взаимодействия $U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$ электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ–матрица при относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = (\varepsilon_2/\varepsilon_1) \gg 1$ можно представить в виде алгебраической суммы энергий взаимодействия дырки и электрона со своими, $V_{hh'}(r_h, a)$, $V_{ee'}(r_e, a)$, и „чужими“, $V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$, $V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$, изображениями соответственно [23,24]:

$$U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = V_{hh'}(r_h, a, \varepsilon) + V_{ee'}(r_e, a, \varepsilon) + V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) + V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon), \quad (5)$$

где

$$V_{hh'}(r_h, a, \varepsilon) = \frac{e^2\beta}{2\varepsilon_2 a} \left(\frac{a^2}{a^2 - r_h^2} + \varepsilon \right), \quad (6)$$

$$V_{ee'}(r_e, a, \varepsilon) = -\frac{e^2\beta}{2\varepsilon_1 a} \frac{a^4}{r_e^2(r_e^2 - a^2)}, \quad (7)$$

$$V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = \frac{e^2\beta}{2\varepsilon_2 a} \frac{a^2}{r_e |\mathbf{r}_h - (a/r_e)^2 \mathbf{r}_e|}, \quad (8)$$

$$V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = -\frac{e^2\beta}{2\varepsilon_1 a} \frac{a^2}{r_h |\mathbf{r}_e - (a/r_h)^2 \mathbf{r}_h|}. \quad (9)$$

В изучаемой простой модели квазиуль-мерной наноструктуры в рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы с использованием системы триангулярных координат [25], $r_e = |\mathbf{r}_e|$, $r_h = |\mathbf{r}_h|$, $r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$, с началом в центре КТ гамильтониан экситона (с пространственно разделенными дыркой, движущейся в объеме КТ, и электроном, находящимся в диэлектрической матрице) принимает вид

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, \mathbf{r}, a) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e^{(1)}} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{r_e^2 - r_h^2 + r^2}{r_e r} \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r} \right) \\ &- \frac{\hbar^2}{2m_h} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_h^2} + \frac{2}{r_h} \frac{\partial}{\partial r_h} + \frac{r_h^2 - r_e^2 + r^2}{r_h r} \frac{\partial^2}{\partial r_h \partial r} \right) \\ &- \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V_{eh}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) \\ &+ V_e(r_e) + V_h(r_h) + E_g, \end{aligned} \quad (10)$$

где первые три члена являются операторами кинетической энергии электрона, дырки и экситона; E_g — ширина запрещенной зоны в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2 ; $\mu_0 = m_e^{(1)} m_h / (m_e^{(1)} + m_h)$ — приведенная эффективная масса экситона (с пространственно разделенными дыркой и электроном). В гамильтониане (10) энергия поляризационного взаимодействия $U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon)$ (5) определяется с помощью формул (6)–(9), а энергия кулоновского взаимодействия

между электроном и дыркой $V_{eh}(r)$ описывается такой формулой :

$$V_{eh}(r) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \frac{e^2}{r}. \quad (11)$$

В гамильтониане экситона (10) потенциалы

$$V_h(r_h) = \begin{cases} 0, & r_h \leq a \\ \infty, & r_h > a \end{cases}, \quad (12)$$

$$V_e(r_e) = \infty, \quad r_e \leq a$$

описывают движение квазичастиц в наносистеме с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы.

3. Вариационный расчет энергии основного состояния экситона в наносистеме

С ростом радиуса КТ a (так что $a \gg a_{\text{ex}}^0$) сферическая поверхность раздела двух сред (КТ–матрица) переходит в плоскую поверхность раздела (полупроводниковый материал с диэлектрической проницаемостью ε_2)–матрица. При этом экситон с пространственно разделенными электроном и дыркой (дырка движется в полупроводниковом материале, а электрон находится в матрице боросиликатного стекла) становится двумерным.

В потенциальную энергию гамильтониана (10), описывающего движение экситона в наносистеме, содержащей КТ большого радиуса, $a \gg a_{\text{ex}}^0$, основной вклад вносит энергия кулоновского взаимодействия электрона с дыркой $V_{eh}(r)$ (11). Энергия взаимодействия дырки и электрона со своими, $V_{hh'}(r_h, a, \varepsilon)$ (6), $V_{ee'}(r_e, a)$ (7), и „чужими“, $V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$ (9), $V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$ (8), изображениями дают существенно меньший вклад в потенциальную энергию гамильтониана (10). Этим вкладом в первом приближении можно пренебречь. При этом в потенциальной энергии гамильтониана (10) остается только энергия кулоновского взаимодействия (11) электрона с дыркой. Уравнение Шредингера с таким гамильтонианом описывает двумерный экситон с пространственно разделенными электроном и дыркой (электрон движется в матрице, а дырка находится в полупроводниковом материале с диэлектрической проницаемостью ε_2), энергетический спектр которого принимает вид [26,27]

$$E_n = -\frac{Ry_{\text{ex}}^0}{(n + 1/2)^2},$$

$$Ry_x^0 = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}{4\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2} \left(\frac{\mu_0}{m_0} \right) Ry_0, \quad (13)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ — главное квантовое число экситона, $Ry_0 = 13.606$ эВ — постоянная Ридберга. Боровский радиус такого двумерного экситона описывается формулой

$$a_{\text{ex}}^0 = \frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2}, \quad (14)$$

а энергия связи основного состояния такого двумерного экситона, согласно (13), определяется выражением

$$E_{ex}^0 = -4Ry_{ex}^0. \quad (15)$$

Под энергией связи (15) основного состояния экситона подразумевается энергия, необходимая для распада связанного состояния электрона и дырки (в состоянии с $n = 0$).

Для определения энергии основного состояния экситона (с пространственно разделенными электроном и дыркой) в наносистеме, содержащей КТ с радиусом a , используем вариационный метод. При выборе вариационной волновой функции экситона используем подход, аналогичный подходу, развитому в [14]. Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния экситона ($1s$ -состояния электрона и $1s$ -состояния дырки) в изучаемой наносистеме запишем в таком виде:

$$\psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) = A \exp\left(-\frac{\mu(a)}{\mu_0} \frac{r}{a_{ex}^0}\right) \frac{(a^2 - r_h^2)}{a^2} \times \frac{(r_e^2 - a^2)}{a^2} \frac{r}{a} \frac{|\mathbf{r}_e - (a/r_h)^2 \mathbf{r}_h| r_h}{a^2} \frac{|\mathbf{r}_h - (a/r_e)^2 \mathbf{r}_e| r_e}{a^2}. \quad (16)$$

Здесь коэффициент A определяется из условия нормировки волновой функции экситона (16)

$$\int_a^\infty r_e dr_e \int_0^a r_h dr_h \int_r^{r_e+r_h} \psi_0^2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) r dr = 1,$$

а эффективная приведенная масса экситона $\mu(a)$ является вариационным параметром.

С ростом радиуса КТ a (так что $a \gg a_{ex}^0$) в наносистеме возникает двумерный экситон. Это обстоятельство приводит к тому, что вариационная волновая функция экситона (16) содержит в себе собственную волновую функцию двумерного экситона Ваннье–Мотта [26,27]. Кроме того, в вариационную функцию экситона (16) входят полиномы от r_e и r_h , дающие возможность устранить сингулярности в функционале $E_0(a, \mu(a))$ в конечном аналитическом виде.

Для определения вариационным методом энергии основного состояния экситона $E_0(a, \mu(a))$ в изучаемой наносистеме запишем среднее значение гамильтониана экситона (10) на волновых функциях (16) в следующем виде:

$$E_0(a, \mu(a)) = \langle \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) | H(r_e, r_h, r, a) | \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) \rangle = \int_0^a dr_e \int_0^a dr_h \int_r^{r_e+r_h} dr r_e r_h r \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) \times H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a). \quad (17)$$

Расчет зависимости энергии $E_0(a)$ основного состояния экситона ($n_e = 1, l_e = m_e = 0; n_h = 1, l_h = m_h = 0$) (n_e, l_e, m_e и n_h, l_h, m_h — главное, орбитальное и магнитное

Значения вариационного параметра $\mu(a)$ как функции радиуса КТ селенида цинка a

$a, \text{нм}$	$\mu(a)/m_0$
2.0	0.359
3.0	0.352
4.0	0.345
5.0	0.338
6.0	0.331
8.0	0.325
10.0	0.319
15.0	0.313
20.0	0.308
29.8	0.304

квантовые числа электрона и дырки соответственно) от радиуса КТ a получим путем минимизации функционала $E_0(a, \mu(a))$ (17):

$$\frac{\partial E_0(a, \mu(a))}{\partial \mu(a)} = F(\mu(a), a) = 0. \quad (18)$$

Не выписывая здесь громоздких выражений для первой производной функционала $\partial E_0(a, \mu(a))/\partial \mu(a) = F(\mu(a), a)$, приведем численное решение уравнения $F(\mu(a), a) = 0$ (18) в виде таблицы. Из таблицы следует, что решением этого уравнения является функция $\mu(a)$, которая монотонно слабо меняется в пределах

$$0.304 \leq \mu(a)/m_0 \leq 0.359 \quad (19)$$

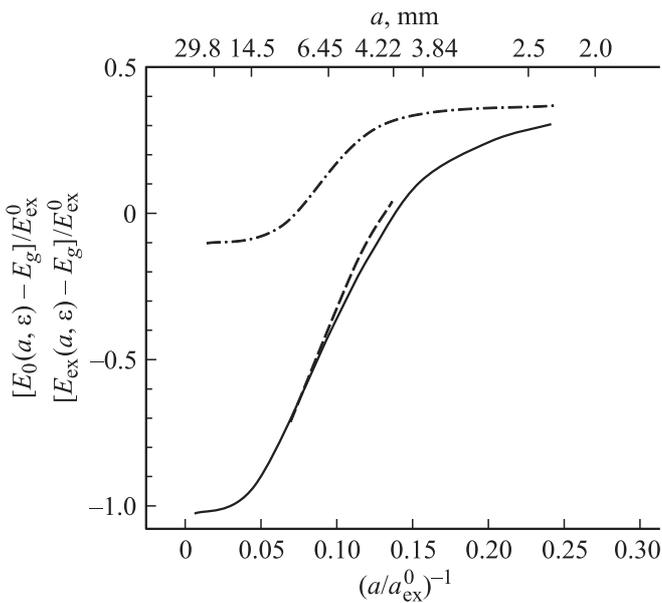
при изменении радиуса КТ a в области

$$2.0 \leq a \leq 29.8 \text{ нм} \quad (20)$$

(m_0 — масса электрона в вакууме). При этом приведенная эффективная масса экситона $\mu(a)$ (19) в наносистеме слабо отличается от значения приведенной эффективной массы экситона (с пространственно разделенными дыркой и электроном) $\mu_0 = 0.304m_0$, на величину $(\mu(a) - \mu_0)/\mu_0 \leq 0.18$, при изменении радиусов КТ a в интервале (20).

Подставляя значения вариационного параметра $\mu(a)$ (19), взятые из таблицы, одновременно с соответствующими значениями радиуса КТ a из интервала (20) в функционал $E_0(a, \mu(a))$ (17), получим энергию основного состояния экситона $E_0(a, \mu(a))$ (17) как функцию радиуса КТ a .

Результаты вариационного расчета энергии основного состояния экситона $E_0(a, \mu(a))$ (17) (с пространственно разделенными электроном и дыркой) в изучаемой наносистеме, содержащей КТ селенида цинка радиуса a (20), показаны на рисунке. Значения функции $\mu(a)$ (19) и результаты вариационного расчета энергии основного состояния экситона $E_0(a, \mu(a))$ (17) здесь получены для наносистемы, содержащей КТ селенида цинка, синтезированные в матрице боросиликатного стекла, которая исследовалась в экспериментальных работах [10,19].



Зависимости энергии основного состояния экситона $E_0(a, \varepsilon) - E_g$ (17) (сплошная линия), а также энергии связи основного состояния экситона $E_{ex}(a, \varepsilon) - E_g$ (21) (штриховая) от радиуса КТ селенида цинка a в модели экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой. Штрихпунктирная линия — зависимость энергии основного состояния экситона $E_0(a, \varepsilon) - E_g$ от радиуса КТ селенида цинка a в модели экситона, в которой электрон и дырка движутся в объеме КТ селенида цинка [16]. $E_g = 2.823$ эВ — ширина запрещенной зоны в монокристалле селенида цинка; $E_{ex}^0 = 1.5296$ эВ (15), $a_{ex}^0 = 0.573$ нм (14) — соответственно энергия связи основного состояния и боровский радиус двумерного экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой.

В экспериментальной работе [10] исследовались образцы боросиликатных стекол, легированных селенидом цинка в концентрациях от $x = 0.003$ до 1%, полученные золь-гель методом. Согласно рентгенографическим измерениям, средние радиусы \bar{a} формируемых в образцах КТ ZnSe находятся в диапазоне $\bar{a} \approx 2.0\text{--}4.8$ нм. При этом значения \bar{a} соизмеримы с боровским радиусом экситона $a_{ex} \approx 3.7$ нм в монокристалле селенида цинка. При малых концентрациях КТ ($x = 0.003$ и 0.06%) их взаимодействием можно пренебречь. Оптические свойства таких наносистем в основном определяются энергетическими спектрами электрона и дырки, локализованных вблизи сферической поверхности одиночных КТ, синтезированных в матрице боросиликатного стекла.

В [10] обнаружен максимум (пик) спектра низкотемпературной люминесценции при энергии $\bar{E} \approx 2.66$ эВ, наблюдавшийся при температуре $T = 4.5$ К в образцах с $x = 0.06\%$, который находится при энергии меньше ширины запрещенной зоны монокристалла селенида цинка ($E_g = 2.823$ эВ). Сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции по отношению к ширине запрещенной зоны монокристалла ZnSe в коротковолновую область равняется $\Delta\bar{E} = \bar{E} - E_g \approx -165$ мэВ. Авторы работы [10] предполагали, что сдвиг $\Delta\bar{E}$ обуслов-

лен размерным квантованием энергетических спектров электрона и дырки, локализованных вблизи сферической поверхности одиночных КТ, и связан с уменьшением средних радиусов КТ селенида цинка \bar{a} при малой концентрации ($x = 0.06\%$). При этом оставался неисследованным вопрос: размерное квантование каких именно состояний электрона и дырки (дырки, движущейся в объеме КТ, и электрона, локализованного на внешней сферической поверхности раздела КТ–диэлектрическая матрица, или же электрона и дырки, локализованных в объеме КТ) вызвало такой сдвиг пика спектра люминесценции образцов?

Сравнивая энергию основного состояния экситона $E_0(a, \varepsilon) - E_g$ (17) с энергией сдвига пика спектра люминесценции $\Delta\bar{E} \approx -165$ мэВ, получим средний радиус КТ селенида цинка: $\bar{a}_0 \approx 4.22$ нм (см. рисунок). Значение радиуса КТ \bar{a}_0 может быть несколько завышенным, поскольку вариационный расчет энергии основного состояния экситона может давать несколько завышенные значения энергии [28]. Найденное значение среднего радиуса КТ \bar{a}_0 находится в диапазоне средних радиусов КТ селенида цинка ($\bar{a} \approx 2.0\text{--}4.8$ нм), исследованных в условиях экспериментов [10].

Следует отметить, что в энергию основного состояния экситона (17) (с пространственно разделенными электроном и дыркой) в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка с радиусами $a \geq \bar{a}_0$, соизмеримыми с боровским радиусом экситона в монокристалле селенида цинка ($a_{ex} \approx 3.7$ нм), основной вклад вносит среднее значение энергии кулоновского взаимодействия $\bar{V}_{eh}(a, \varepsilon) = \langle \psi_0(r_e, r_h, r, a) | V_{eh}(r) | \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle$ между электроном и дыркой. При этом среднее значение энергии взаимодействия электрона и дырки со своими и „чужими“ изображениями, $\bar{V}_{ee'}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{hh'}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{eh'}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{he'}(a, \varepsilon) = \langle \psi_0(r_e, r_h, r, a) | V_{ee'}(r_e, r_e, a, \varepsilon) + V_{hh'}(r_h, r_h, a, \varepsilon) + V_{eh'}(r_e, r_h, a, \varepsilon) + V_{he'}(r_e, r_h, a, \varepsilon) | \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle$, дает в энергию основного состояния экситона (17) существенно меньший вклад: $0.04 \leq | [V_{ee'}(a, \varepsilon) + V_{hh'}(a, \varepsilon) + V_{eh'}(a, \varepsilon) + V_{he'}(a, \varepsilon)] / \bar{V}_{eh}(a, \varepsilon) | \leq 0.12$.

Таким образом, коротковолновый сдвиг $\Delta\bar{E}$ пика спектра низкотемпературной люминесценции обусловлен перенормировкой энергии кулоновского взаимодействия $V_{eh}(r)$ (11) электрона с дыркой, а также энергии поляризационного взаимодействия $U(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$ (5) электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ–диэлектрическая матрица, связанной с пространственным ограничением области квантования объемом КТ. При этом дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела КТ–диэлектрическая матрица.

3.1. Энергия связи основного состояния экситона в наносистеме

Энергия связи основного состояния экситона (с пространственно разделенными электроном и дыркой $E_{ex}(a, \varepsilon)$ в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка

радиусом a , является решением радиального уравнения Шредингера с гамильтонианом, содержащим в энергии поляризационного взаимодействия $U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon)$ (5), в отличие от гамильтониана (10), только члены $V_{he'}(r_e, r_h, a, \varepsilon)$ (8) и $V_{eh'}(r_e, r_h, a, \varepsilon)$ (9), описывающие энергии взаимодействия дырки и электрона с „чужими“ изображениями соответственно [15,27]. Поэтому энергия связи основного состояния экситона $E_{ex}(a, \varepsilon)$ определяется таким выражением:

$$E_{ex}(a, \varepsilon) = E_0(a, \varepsilon) - \langle \psi_0(r_e, r_h, r, a) \times [V_{hh'}(r_h, a, \varepsilon) + V_{ee'}(r_e, a, \varepsilon)] \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle, \quad (21)$$

где член $\langle \Psi_0(r_e, r_h, r, a) | [V_{hh'}(r_h, a, \varepsilon) + V_{ee'}(r_e, a, \varepsilon)] | \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle$ описывает среднее значение энергий взаимодействия дырки и электрона со своими изображениями.

Поскольку величины средней энергии взаимодействия дырки со своим изображением и средней энергии взаимодействия электрона со своим изображением вносят в (21) вклады с разными знаками, то они в значительной степени компенсируются между собой. Поэтому величины энергий связи основного состояния экситона $E_{ex}(a, \varepsilon)$ (21) слабо отличаются от соответствующих значений полной энергии основного состояния экситона $E_0(a, \varepsilon)$ (17). Величина такого отличия

$$\Delta = |[E_{ex}(a, \varepsilon) - E_0(a, \varepsilon)] / E_{ex}(a, \varepsilon)|$$

меняется в пределах $\Delta \leq 4\%$, при изменении радиусов КТ a в интервале $3.84 \leq a \leq 8.2$ нм (см. рисунок).

Из рисунка, на котором приведены зависимости от размеров КТ полной энергии $E_0(a, \varepsilon)$ (17) и энергии связи $E_{ex}(a, \varepsilon)$ (21) основного состояния экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка радиусом a , следует, что связанные состояния электронно-дырочной пары возникают вблизи сферической поверхности КТ начиная со значения критического радиуса КТ $a \geq a_c^{(1)} \approx 3.84$ нм. При этом дырка локализована вблизи внутренней поверхности КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела КТ–диэлектрическая матрица. Состояния электронно-дырочной пары начиная с радиуса КТ $a \geq a_c^{(1)}$ находятся в области отрицательных энергий (отсчитанных от потолка запрещенной зоны E_g монокристалла селенида цинка), что соответствует связанному состоянию электрона и дырки. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия $V_{eh}(r)$ (11) между электроном и дыркой, а также энергия поляризационного взаимодействия $U(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$ (5) электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ–диэлектрическая матрица преобладают над энергией размерного квантования электрона и дырки в изучаемой наносистеме.

С ростом радиуса КТ a наблюдается увеличение полной энергии $|E_0(a, \varepsilon)|$ (17), а также энергии связи

$|E_{ex}(a, \varepsilon)|$ (21) основного состояния экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой. В интервале радиусов

$$4.0 \leq a \leq 29.8 \text{ нм} \quad (22)$$

энергия связи $|E_{ex}(a, \varepsilon)|$ (21) основного состояния экситона существенно (в 4.1–76.2 раз) превышает значение энергии связи экситона в монокристалле селенида цинка $\tilde{E}_{ex}^0 \approx -21.07$ мэВ. Начиная с радиуса КТ $a \geq a_c^{(2)} \approx 29.8$ нм значения полной энергии (17), а также энергии связи (21) основного состояния экситона асимптотически следуют к значению $E_{ex}^0 = -1.5296$ эВ, характеризующему энергию связи основного состояния двумерного экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой (см. рисунок).

Полученные здесь значения полной энергии основного состояния экситона $E_0(a, \varepsilon)$ (17) в наносистеме удовлетворяют неравенству

$$E_0(a, \varepsilon) - E_g \ll \Delta V(a), \quad (23)$$

где $\Delta V(a)$ — глубина потенциальной ямы для электрона в КТ. Для широкого класса полупроводников $A^{II}B^{VI}$ в области размеров КТ $a \geq a_{ex}^0$ величина $\Delta V(a) = 2.3-2.5$ эВ [7]. Выполнение условия (23) дает, по-видимому, возможность при получении полной энергии (17), а также энергии связи (21) основного состояния экситона в изучаемой наносистеме не учитывать влияние сложной структуры валентной зоны КТ на эти величины.

Эффект существенного увеличения энергии связи $|E_{ex}(a, \varepsilon)|$ (21) основного состояния экситона в изучаемой наносистеме, согласно формулам (5)–(9), (11), (13)–(15), (17), (21), определяется двумя факторами: 1) существенным увеличением энергии кулоновского взаимодействия $|V_{eh}(r)|$ (11) электрона с дыркой, а также увеличением энергий взаимодействия электрона и дырки с „чужими“ изображениями $|V_{eh'}(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)|$ (9), $|V_{he'}(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)|$ (8) (эффект „диэлектрического усиления“ [15,29]); 2) пространственным ограничением области квантования объемом КТ, при этом с увеличением радиуса КТ a начиная с $a \gtrsim a_c^{(2)} \approx 52a_{ex}^0 \approx 29.8$ нм экситон становится двумерным с энергией связи основного состояния E_{ex}^0 (15), значение которой почти на 2 порядка превышает энергию связи экситона E_{ex} в монокристалле селенида цинка ($|E_{ex}^0 / \tilde{E}_{ex}^0| \approx 72.6$).

Эффект „диэлектрического усиления“ обусловлен тем, что в случае, когда диэлектрическая проницаемость матрицы ε_1 значительно меньше, чем диэлектрическая проницаемость КТ ε_2 , существенную роль во взаимодействии между электроном и дыркой в изучаемой наносистеме играет поле, создаваемое этими квазичастицами в матрице. При этом взаимодействие между электроном и дыркой в наносистеме оказывается значительно больше, чем в неограниченном полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2 [15,29].

В [16] в наносистеме, исследуемой в экспериментальной работе [10], изучается модель экситона, в которой электрон и дырка движутся в объеме КТ селенида цинка. Вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы, в [16] получена зависимость энергии основного состояния экситона $E_0(a, \varepsilon)$ от радиуса КТ a в интервале (20) (см. рисунок). В [16] показано, что с ростом радиуса КТ a начиная с $a \geq a_c = 3.90\tilde{a}_{\text{ex}}^0 = 1.45$ нм в КТ возникает объемный экситон с энергией связи

$$\tilde{E}_{\text{ex}}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu(\tilde{a}_{\text{ex}}^0)^2}, \quad (24)$$

равной $|\tilde{E}_{\text{ex}}^0| = 21.07$ мэВ ($\mu = 0.132m_0$ и $\tilde{a}_{\text{ex}}^0 = 3.7$ нм — приведенная эффективная масса и боровский радиус экситона в селениде цинка, образующем объем КТ). Под объемным экситоном в КТ подразумевается экситон, структура которого (приведенная масса, боровский радиус, энергия связи) в КТ не отличается от структуры экситона в неограниченном полупроводниковом материале. С увеличением радиуса КТ a ($a \geq a_c$) энергия основного состояния экситона $E_0(a)$ асимптотически следует к значению энергии связи объемного экситона (24) (см. рисунок).

Таким образом, с помощью модели экситона, в которой электрон и дырка движутся в объеме КТ, невозможно интерпретировать механизм возникновения пика спектра люминесценции наносистемы со сдвигом $\Delta\bar{E} \approx -165$ эВ, полученного в [10].

Из сравнения зависимостей энергии основного состояния экситона $E_0(a)$ в наносистеме [10], полученных с использованием двух моделей экситона (см. рисунок) (электрон и дырка движутся в объеме КТ селенида цинка [16] — модель I; дырка движется в объеме КТ селенида цинка, а электрон локализован в матрице боросиликатного стекла вблизи сферической поверхности КТ — модель II), следует: в модели I с увеличением радиуса КТ a начиная с $a \geq a_c \approx 14.5$ нм энергия основного состояния экситона $E_0(a)$ асимптотически следует к значению энергии связи объемного экситона $\tilde{E}_{\text{ex}}^0 \approx -21.07$ мэВ (24); в модели II с ростом радиуса КТ a начиная с $a \geq a_c^{(2)} \approx 29.8$ нм энергия основного состояния экситона (17) асимптотически следует к значению $E_{\text{ex}}^0 = -1.5296$ эВ (15) (характеризующему энергию связи основного состояния двумерного экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой), которое существенно меньше значения $\tilde{E}_{\text{ex}}^0 \approx -21.07$ мэВ.

4. Заключение

В настоящей работе в рамках модифицированного метода эффективной массы [14], в котором приведенная эффективная масса экситона является функцией радиуса a полупроводниковой КТ, развита теория экситона с пространственно разделенными электроном и дыркой (дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован на

внешней сферической поверхности раздела КТ—диэлектрическая матрица).

С помощью сравнения зависимости энергии основного состояния экситона (17) от радиуса КТ a , полученной вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы [14], с экспериментальным значением пика спектра низкотемпературной люминесценции [10] найден средний радиус КТ селенида цинка. Показано, что коротковолновый сдвиг пика спектра низкотемпературной люминесценции образцов, содержащих КТ селенида цинка, который наблюдался в условиях экспериментов [10], обусловлен перенормировкой энергии кулоновского взаимодействия (11) электрона с дыркой, а также энергии поляризационного взаимодействия (5) электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ—диэлектрическая матрица, связанной с пространственным ограничением области квантования объемом КТ. При этом дырка движется в объеме КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела КТ—диэлектрическая матрица.

Для применения полупроводниковых наносистем, содержащих КТ селенида цинка, в качестве активной области лазеров необходимо, чтобы энергия связи экситона $|E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)|$ (21) в наносистеме была порядка нескольких kT_0 при комнатной температуре T_0 (k — постоянная Больцмана) [13]. В качестве активной области полупроводниковых лазеров на КТ можно использовать наносистемы, состоящие из КТ селенида цинка, выращенных в матрице боросиликатного стекла [10]. В интервале радиусов КТ селенида цинка a (22) параметр $|E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)/kT_0|$ принимает существенные значения, находящиеся в интервале от 3.1 до 56.

Обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи (21) основного состояния экситона в наносистеме, содержащей КТ селенида цинка с радиусами a (22), по сравнению с энергией связи экситона в монокристалле селенида цинка: в 4.1–72.6 раз. Показано, что эффект существенного увеличения энергии связи (21) основного состояния экситона в изучаемой наносистеме определяется двумя факторами: значительным увеличением энергии кулоновского взаимодействия (11) электрона с дыркой, а также увеличением энергии взаимодействия электрона и дырки с „чужими“ изображениями (8), (9) (эффект „диэлектрического усиления“ [15,29]); пространственным ограничением области квантования объемом КТ, при этом с увеличением радиуса КТ a начиная с $a \geq a_c^{(2)} \approx 29.8$ нм экситон становится двумерным с энергией связи (15), которая почти на 2 порядка превышает энергию связи экситона в монокристалле селенида цинка.

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма ЖЭТФ, **34** (8), 363 (1981).
- [2] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма ЖЭТФ, **40** (8), 337 (1981).

- [3] A. Ekimov, A. Efros. Sol. State Commun., **56** (11), 921 (1985).
- [4] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, Ал.Л. Эфрос. Письма ЖЭТФ, **43** (6), 292 (1986).
- [5] D. Cherik, A. Efros, A. Ekimov. J. Luminesc., **47** (3), 113 (1990).
- [6] A. Ekimov, F. Nache, M.C. Schanne-Klein. J. Opt. Soc. Am., **B20** (1), 100(2003).
- [7] В.Я. Грабовский, Я.Я. Дзенис, А.И. Екимов. ФТТ, **31** (1), 272 (1989).
- [8] Ж.И. Алфёров. УФН, **172** (9), 1068 (2002).
- [9] Ж.И. Алфёров. УФН, **32** (1), 3 (1998).
- [10] Н.В. Бондарь, М.С. Бродин. ФТП, **44** (7), 915 (2010).
- [11] Ал.Л. Эфрос, Ал.Л. Эфрос. ФТП, **16** (7), 1209 (1982).
- [12] S.I. Pokutnyi. J. Appl. Phys., **96** (2), 1115 (2004).
- [13] S.I. Pokutnyi. Phys. Lett. A, **342**, 347 (2005).
- [14] С.И. Покутний. ФТП, **41** (11), 1341 (2007).
- [15] С.И. Покутний. ФТП, **44** (4), 507 (2010).
- [16] С.И. Покутний. ФТП, **46** (2), 174 (2012).
- [17] V.N. Soloviev, A. Eichhofer. Phys. Status Solidi B, **224** (1), 285 (2001).
- [18] C.Y. Yeh, S.B. Zhang, A. Zunger. Phys. Rev. B, **62** (19), 14 408 (2004).
- [19] N.V. Bondar, M.S. Brodyn. Physics E, **42** (8), 1549 (2010).
- [20] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **27** (1), 48 (1985).
- [21] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **32** (10), 2921 (1990).
- [22] S.I. Pokutnyi, N.A. Efremov. Phys. Status Solidi B, **165** (1), 109 (1991).
- [23] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **32** (6), 1637 (1990).
- [24] S.I. Pokutnyi. Phys. Lett. A, **168** (5, 6), 433 (1992).
- [25] Н.В. Ткач, В.А. Головацкий. ФТТ, **32** (8), 2512 (1990).
- [26] В.Л. Гинзбург, В.В. Келле. Письма ЖЭТФ, **17**, 428 (1973).
- [27] Ю.Е. Лозовик, В.Н. Нишанов. ФТТ, **18** (11), 3267 (1976).
- [28] А.Б. Мигдал. *Качественные методы в квантовой теории* (М., Наука, 1975).
- [29] Л.В. Келдыш. Письма ЖЭТФ, **29** (11), 776 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

The exciton with spatially separated electron and hole in semiconductor quasi-zero-dimensional nanosystems

S.I. Pokutnyi

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

Abstract In the framework of the modified effective mass method a theory of the exciton (with a spatially separate electron and hole) in a semiconductor quasi-zero-dimensional nanosystems is developed. The effect of substantial amplification of the exciton binding energy in quantum dots ZnSe (by 4.1–72.6 times), in comparison with the exciton binding energy in single crystal ZnSe, was observed.