

Экситонные состояния в полупроводниковых сферических наноструктурах

© С.И. Покутний[¶]

Ильичевский учебно-научный центр Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, 68001 Ильичевск, Украина

(Получена 10 ноября 2004 г. Принята к печати 19 января 2005 г.)

Приводятся результаты теоретических исследований энергетических спектров экситона, движущегося в полупроводниковых сферических квантовых точках. Анализируется вклад в энергетический спектр экситона в квантовой точке, вносимый кинетической энергией электрона и дырки, энергией кулоновского взаимодействия между ними и энергией поляризационного взаимодействия электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (квантовая точка)–(диэлектрическая среда).

1. Введение

Достижения твердотельной технологии привели к получению кристаллических структур, линейные размеры которых сопоставимы с дебройлевской длиной волны электрона и дырки или (и) с их боровскими радиусами. При наноразмерных геометрических параметрах полупроводниковых систем явления пространственно размерного квантования носителей заряда играют существенную роль в оптических и электрооптических процессах в таких системах [1–4].

Поскольку энергетическая щель полупроводника существенно меньше, чем в полупроводниковых (диэлектрических) матрицах, движение носителей заряда в сферической квантовой точке (КТ) ограничено во всех трех направлениях объемом КТ (т.е. носители заряда двигаются в трехмерной сферической потенциальной яме). Последнее обстоятельство приводит к тому, что электрон и дырка, так же как и экситон, в КТ не обладают квазиимпульсом. Поэтому можно говорить только о состояниях квазичастиц в КТ. В дальнейшем под экситоном в КТ будем понимать такое экситонное состояние, которое не имеет квазиимпульса.

Оптические и электрооптические свойства подобных гетерофазных систем в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [4–8]. Энергетический спектр носителей заряда в КТ, начиная с размеров a порядка боровского радиуса электрона a_e или дырки a_h и менее, будет полностью дискретным [9–11]. Поэтому такие КТ также называют „сверхатомами“ [12]. В этих условиях влияние поверхности раздела КТ–(диэлектрическая матрица) может вызвать размерное квантование энергетического спектра электрона и дырки в КТ, связанное как с чисто пространственным ограничением области квантования [5,6,13], так и с поляризационным взаимодействием носителей заряда с поверхностью КТ [9–11,14–20].

К настоящему времени теория экситонных состояний в квазиульмерных системах развита недостаточно.

Чтобы заполнить такой пробел в данной работе изучается вклад в энергетический спектр экситона в КТ, вносимый кинетической энергией электрона и дырки, энергией кулоновского взаимодействия между ними и энергией поляризационного взаимодействия электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ–(диэлектрическая среда).

2. Спектр экситона в квазиульмерной полупроводниковой системе

Следуя работам [14–20], рассмотрим простую модель квазиульмерной системы: нейтральную полупроводниковую сферическую КТ радиуса a с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , окруженную средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , причем диэлектрическая проницаемость КТ ϵ_2 существенно больше диэлектрической проницаемости среды ϵ_1 (т.е. $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$). В объеме такой КТ движутся электрон e и дырка h с эффективными массами m_e и m_h (r_e и r_h — расстояние электрона и дырки от центра КТ) (см. рис. 1). Предполагается, что зоны электронов и дырок имеют параболическую форму.

Характерными размерами задачи являются величины a , a_e , a_h , a_{ex} , где

$$a_e = \frac{\epsilon^2 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad a_h = \frac{\epsilon^2 \hbar^2}{m_h e^2}, \quad a_{ex} = \frac{\epsilon^2 \hbar^2}{\mu e^2}$$

— боровские радиусы электрона, дырки и экситона соответственно в неограниченном полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , e — заряд электрона,

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

— приведенная эффективная масса экситона. То обстоятельство, что все характерные размеры задачи

$$a, a_e, a_h, a_{ex} \gg a_0,$$

т.е. значительно больше межатомных расстояний a_0 [21], позволяет рассматривать движение электрона и дырки в КТ в приближении эффективной массы.

[¶] E-mail: univer@ivt.ilyichevsk.odessa.ua

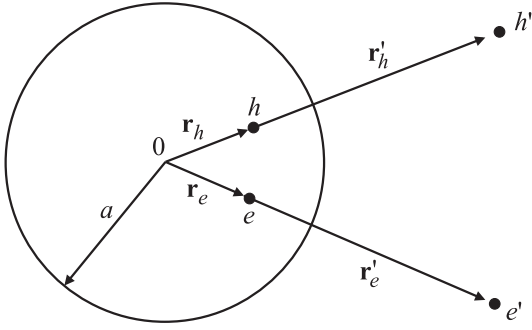


Рис. 1. Схематическое изображение экситона в сферическом полупроводниковом нанокристалле. Радиусы-векторы \mathbf{r}_e и \mathbf{r}_h определяют расстояние электрона e и дырки h от центра нанокристалла радиуса a . Заряды изображений $e' = (a/r_e)e$ и $h' = -(a/r_h)e$ расположены на расстояниях $r'_e = (a^2/r_e)$ и $r'_h = (a^2/r_h)$ от центра нанокристалла 0 и представляют собой точечные заряды изображения электрона и дырки соответственно.

В работах [14,17–19] получен спектр экситона в КТ в предположении, что КТ для электрона и дырки, которые двигались в ее объеме, являлась бесконечно глубокой потенциальной ямой. При этом радиус КТ a ограничен условием

$$a_h \ll a \leq a_e \approx a_{\text{ex}}, \quad (1)$$

при выполнении которого можно использовать адиабатическое приближение (в котором эффективная масса дырки m_h значительно превосходит эффективную массу электрона m_e , т.е. $m_h \gg m_e$), считая кинетическую энергию электрона в КТ равной

$$T_{n_e,0}^e(S) = E_{n_e,0}^e(S) = \frac{\pi^2 n_e^2}{S^2} \quad (2)$$

и самой большой величиной задачи, где

$$S = \frac{a}{a_{\text{ex}}}$$

— приведенный радиус КТ. При использовании только первого порядка теории возмущений в работах [17–19] был получен спектр экситона $E_{n_e, l_e=0, m_e=0}^{n_h, l_h, m_h=0}(S)$ в КТ радиуса S в состоянии $(n_e, l_e = 0, m_e = 0; n_h, l_h, m_h = 0)$, где n_e, l_e, m_e и n_h, l_h, m_h — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа электрона и дырки:

$$E_{n_e,0,0}^{t_h}(S) = E_g + T_{n_e,0}^e(S) \left[1 + \frac{\bar{U}_{\text{pol}}^{n_e,0,0}(S)}{T_{n_e,0}^e(S)} - \frac{|\tilde{V}_{eh}^{n_e,0,0;t_h}(S)|}{T_{n_e,0}^e(S)} \right]. \quad (3)$$

В формуле (3) энергия поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью КТ $\bar{U}_{\text{pol}}^{n_e,0,0}(S)$, усредненная на электронных волновых функциях сферической ямы бесконечной глубины, принимала вид

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\text{pol}}^{n_e,0,0}(S) &= \bar{V}_{hh'}(S) + \bar{V}_{ee'}^{n_e,0,0}(S) + \left[\bar{V}_{eh'}^{n_e,0,0}(S) + \bar{V}_{he'}^{n_e,0,0}(S) \right] \\ &= \frac{Z_{n_e,0} + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1}{S}. \end{aligned} \quad (4)$$

Запишем выражения для средних значений энергий взаимодействия [17–19] электрона с собственным изображением:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{ee'}^{n_e,0,0}(S) &= \frac{Z_{n_e,0}}{S}, \\ Z_{n_e,0} &= \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 2 \int_0^1 \frac{dx \sin^2 \pi n_e x}{1-x^2}; \end{aligned} \quad (5)$$

дырки с собственным изображением:

$$\bar{V}_{hh'}(S) = \frac{1 + (\varepsilon_2/\varepsilon_1)}{S}; \quad (6)$$

электрона и дырки с „чужими“ изображениями:

$$\bar{V}_{eh'}^{n_e,0,0}(S) + \bar{V}_{he'}^{n_e,0,0}(S) = -\frac{2}{S} \quad (7)$$

и энергии кулоновского взаимодействия электрона с дыркой:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{eh}^{n_e,0,0;t_h}(S) &= -\frac{2}{3} [\ln(2\pi n_e) + \gamma - \text{Ci}(2\pi n_e)] \\ &+ \omega(S, n_e) \left(t_h + \frac{3}{2} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где частота колебаний дырки

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

В формуле (8) $t_h = 2n_{r_h} + l_h = 0, 1, 2, \dots$ — главное квантовое число дырки, $n_{r_h} = 0, 1, 2, \dots$ — радиальное квантовое число дырки, $\text{Ci}(y)$ — интегральный косинус, $\gamma = 0.577$ — постоянная Эйлера. Здесь и далее энергия измеряется в единицах $\text{Ry}_e = \hbar^2/2m_e a_e^2$ и используется безразмерная величина радиуса КТ $S = a/a_e$.

Следует отметить, что формулы (4)–(8) были получены в работах [17–19] путем усреднения соответствующих выражений для энергий взаимодействия по волновым функциям КТ — сферической ямы бесконечной глубины. Представление спектра экситона $E_{n_e,0,0}^{t_h}(S)$ в виде формулы (3) дает возможность проследить вклад, вносимый в спектр экситона энергией кулоновского взаимодействия (8) электрона с дыркой, а также энергией поляризационного взаимодействия (4) по отношению ко вкладу, который дает в спектр кинетическая энергия электрона (2).

Полученный спектр экситона (3) применим только для нижайших состояний экситона $(n_e, 0, 0; t_h)$, для которых выполняется неравенство

$$E_{n_e,0,0}^{t_h}(S) - E_g \ll \Delta V(S), \quad (10)$$

где $\Delta V(S)$ — глубина потенциальной ямы для электронов в КТ (например, в КТ CdS в области размеров (1) величина $\Delta V = 2.3\text{--}2.5$ эВ [7]).

В работе [20] для простой модели квазиульмерной системы (см. рис. 1), не ограничиваясь рамками адиабатического приближения, вариационным методом был найден спектр $E_0(a)$ основного состояния экситона в КТ радиуса a . При этом радиус КТ a , в отличие от [14,17–19], не ограничивался условием (1). Резуль-

Таблица 1. Вклад в спектр экситона $E_{1,0,0}^{th}(a)$ (3), вносимый энергией кулоновского взаимодействия электрона и дырки $\tilde{V}_{eh}^{1,0,0;th}(a)/T_{1,0}^e(a)$ (8), а также энергией поляризационного взаимодействия $\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(a)/T_{1,0}^e(a)$ (4) по отношению ко вкладу, который дает кинетическая энергия электрона $T_{1,0}^e(a)$ (2). Величины приведены для КТ сульфида кадмия с радиусами $a = 1.5\text{--}3.0$ нм в условиях экспериментов [5,8]

a , нм (S)	$\frac{T_{1,0}^e(S)}{Ry_e}$	t_h	$\frac{ \tilde{V}_{eh}^{1,0,0;th}(S) }{T_{1,0}^e(S)}$, %	$\frac{\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(S)}{T_{1,0}^e(S)}$, %	$\frac{E_{1,0,0}^{th}(S) - E_g}{Ry_e}$
1.5 (0.624)	25.35	0 1	17.4 8.5	55.8	35.08 37.34
2.0 (0.83)	14.26	0 1	25.6 15.3	74.4	21.21 22.68
2.5 (1.04)	9.13	0 1	34.0 22.5	93.0	14.51 15.56
3.0 (1.25)	6.34	0 1	42.6 30.0	111.5	10.71 11.51

таты вариационного расчета такого спектра показаны на рис. 2, при этом спектр $E_0(a)$ в КТ радиуса a был получен в работе [20] при выполнении неравенства (10), в условиях экспериментов [5–8].

3. Вклад кинетической, поляризационной и кулоновской энергий в спектр экситона в квантовой точке

В работах [5,8] наблюдались пики межзонного поглощения диспергированных в прозрачной матрице силикатного стекла (с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_1 = 2.25$) сферических КТ CdS ($\epsilon_2 = 9.3$) с радиусами a в интервале от 1.2 до 30 нм. Эффективные массы

электрона m_e , дырки m_h и приведенная масса экситона μ в CdS соответственно равнялись $m_e/m_0 = 0.205$, $m_h/m_0 = 5$ и $\mu/m_0 = 0.197$. В [5,8] экспериментально определялись зависимости положения линий поглощения КТ, обусловленных межзонными переходами на уровни размерного квантования электрона ($n_e = 1, l_e = 0$), ($n_e = 1, l_e = 1$) и ($n_e = 1, l_e = 2$) в зоне проводимости, от радиуса КТ a .

В табл. 1 содержатся параметры спектра экситона $E_{1,0,0}^{th}(S)$ (3) в условиях экспериментов [5,8] для КТ CdS с радиусами $a = 1.5\text{--}3.0$ нм. Согласно формулам (4), (8) и (2) отношения энергии поляризационного взаимодействия $\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(S)/T_{1,0}^e(S)$ и энергии кулоновского взаимодействия $\tilde{V}_{eh}^{1,0,0;th}(S)/T_{1,0}^e(S)$ к кинетической энергии электрона в зависимости от радиуса КТ с ростом радиуса S увеличиваются соответственно пропорционально S и $S^{1/2}$. Такое поведение указанных величин подтверждается численными результатами, приведенными в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что в спектр экситона (3) самый большой вклад вносит энергия поляризационного взаимодействия $\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(S)/T_{1,0}^e(S)$ (4) — от 55.8% при $a = 1.5$ нм до 112% при $a = 3$ нм, тогда как энергия кулоновского взаимодействия $\tilde{V}_{eh}^{1,0,0;th}(S)/T_{1,0}^e(S)$ (8) вносит лишь малый отрицательный вклад, модуль которого изменяется от 17.4% ($t_h = 0$) и 8.5% ($t_h = 1$) при $a = 1.5$ нм до 42.6% ($t_h = 0$) и 30% ($t_h = 1$) при $a = 3$ нм. Приведенные в табл. 1 результаты также подтверждаются результатами вариационного расчета спектра экситона $E_0(a)$ в КТ радиуса a , которые были получены в [20] без использования адиабатического приближения в условиях экспериментов [5,8].

Основной вклад в энергию поляризационного взаимодействия $\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(S)$ (4) вносят энергия взаимодействия электрона со своим изображением (5), $\tilde{V}_{ee'}^{1,0,0}(S)/\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(S) \approx 64.5\%$, и энергия взаимодействия дырки со своим изображением (6), $\tilde{V}_{hh'}^{1,0,0}(S)/\bar{U}_{pol}^{1,0,0}(S) \approx 58.2\%$. Энергия взаимодействия электрона с „чу-

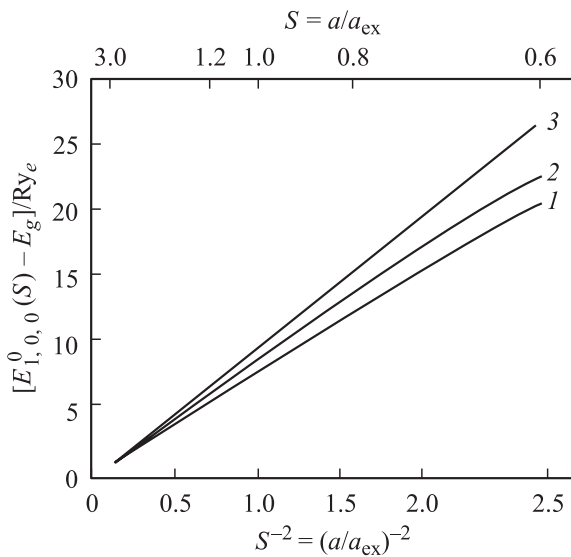


Рис. 2. Энергетический спектр экситона $E_{1,0,0}^0(S)$ как функция размера нанокристалла $S = a/a_{ex}$. Кривые соответствуют: 1 — спектру экситона, взятому из экспериментов [5,8]; 2 — спектру экситона $E_0(a)$, полученного вариационным методом в работе [20]; 3 — кинетической энергии электрона $T_{1,0}^e(S)$ (2).

Таблица 2. Вклад в энергию поляризационного взаимодействия $\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(a)$ (4), вносимый энергией взаимодействия электрона со своим изображением $\bar{V}_{ee'}^{1,0,0}(a)$ (5), энергией взаимодействия дырки со своим изображением $\bar{V}_{hh'}^{1,0,0}(a)$ (6) и энергиями взаимодействия электрона с „чужим“ изображением и дырки с „чужим“ изображением $\bar{V}_{eh'}^{1,0,0}(a) + \bar{V}_{he'}^{1,0,0}(a)$ (7), а также отношение энергии кулоновского взаимодействия к энергии поляризационного взаимодействия $\bar{V}_{eh}^{1,0,0;t_h}(a)/\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(a)$ (8), (4). Величины приведены для квантовых точек CdS с радиусами $a = 1.5–3.0$ нм в условиях экспериментов [5,8]

a , нм (S)	$\frac{\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)}{Ry_e}$	$\frac{\bar{V}_{ee'}^{1,0,0}(S)}{\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)}$, %	$\frac{\bar{V}_{hh'}^{1,0,0}(S)}{\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)}$, %	$\frac{ \bar{V}_{eh'}^{1,0,0}(S) + \bar{V}_{he'}^{1,0,0}(S) }{\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)}$, %	t_h	$\frac{ \bar{V}_{eh}^{1,0,0;t_h}(S) }{\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)}$, %
1.5 (0.624)	14.14	64.5	58.2	22.7	0	31.2
2.0 (0.83)	10.61	64.5	58.2	22.7	1	15.2
2.5 (1.04)	8.49	64.5	58.2	22.7	0	34.3
3.0 (1.25)	7.07	64.5	58.2	22.7	1	20.5
					0	36.6
					1	24.2
					0	38.2
					1	26.9

„чужим“ изображением и энергия взаимодействия дырки с „чужим“ изображением (7) дает отрицательный вклад $[\bar{V}_{eh'}^{1,0,0}(S) + \bar{V}_{he'}^{1,0,0}(S)]/\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)$, модуль которого равняется 22.7% (см. табл. 2). Существенно, что эти вклады не зависят от радиуса КТ S .

Энергия кулоновского взаимодействия $\bar{V}_{eh}^{1,0,0;t_h}(S)$ (8) дает значительно меньший вклад в спектр экситона (3) по сравнению с энергией поляризационного взаимодействия $\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)$ (4). Отношение этих энергий $\bar{V}_{eh}^{1,0,0;t_h}(S)/\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(S)$ принимает отрицательное значение, модуль этого отношения изменяется от 31% ($t_h = 0$) и 15% ($t_h = 1$) при $a = 1.5$ нм до 38% ($t_h = 0$) и 27% ($t_h = 1$) при $a = 3$ нм (см. табл. 2).

В работе [5] утверждалось, что с ростом радиуса a КТ CdS, начиная с размеров $a \geq 2.0$ нм, экспериментальный спектр экситона хорошо описывался кинетической энергией электрона в КТ $T_{1,0}^e(a)$ (2). В действительности, как следует из табл. 1, при $2 \leq a \leq 3$ нм отношение энергий поляризационного и кулоновского взаимодействия к кинетической энергии электрона составляет большую величину

$$\frac{|\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0} + \bar{V}_{eh}^{1,0,0;t_h}(S)|}{T_{1,0}^e(S)} \approx 49–69\%.$$

Даже для предельно экспериментально допустимой малой КТ радиусом $a = 1.5$ нм такое отношение принимает существенное значение $\sim 38\%$ (см. табл. 1).

Таким образом, в рамках простой модели квазинульмерной системы показано, что даже для предельно экспериментально допустимых КТ малого радиуса $a < a_{\text{ex}}$ кинетическая энергия электрона $T_{1,0}^e(a)$ (2) вносит в спектр экситона в КТ $E_{1,0,0}^{t_h}(a)$ (3) вклад, по порядку величины сравнимый со вкладами, которые дают в спектр экситона энергии поляризационного $\bar{U}_{\text{pol}}^{1,0,0}(a)$ (4) и кулоновского $\bar{V}_{eh}^{n_e,0,0;t_h}(a)$ (8) взаимодействий. В связи с этим описание спектра экситона в КТ размером a ,

ограниченным условием (1), только выражением для кинетической энергии электрона $T_{1,0}^e(a)$ (2) является не совсем оправданным.

4. Заключение

Результаты, изложенные в данной работе, касались в основном простых квазинульмерных систем. Тем не менее они дают возможность понять закономерности оптических процессов, обусловленных электронными и экситонными состояниями, протекающих в сложных многослойных сферических наносистемах [1–4].

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32** (1), 3 (1998).
- [2] A.D. Yoffe. Adv. Phys., **42** (2), 173 (1993).
- [3] С.В. Гапоненко. ФТП, **30** (4), 577 (1996).
- [4] С.И. Покутний. *Теория экситонов в квазинульмерных полупроводниковых системах* (Одесса, Астропринт, 2003).
- [5] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма ЖЭТФ, **40** (8), 337 (1984).
- [6] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, Ал.Л. Эфрос. Письма ЖЭТФ, **43** (6), 292 (1986).
- [7] В.Я. Грабовский, Я.Я. Дзенис, А.И. Екимов. ФТТ, **31** (1), 272 (1989).
- [8] D. Cherik, A. Efros, A. Ekimov. J. Luminesc., **47** (3), 113 (1990).
- [9] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **27** (1), 48 (1985).
- [10] С.И. Покутний. ФТТ, **35** (2), 257 (1993).
- [11] С.И. Покутний. ФТТ, **31** (12), 1443 (1997).
- [12] Е.А. Андришин, А.П. Силин. ФТТ, **33** (1), 211 (1991).
- [13] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП, **16** (7), 1209 (1982).
- [14] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТТ, **32** (6), 1637 (1990).
- [15] Н.В. Ткач, В.А. Головацкий. ФТТ, **32** (8), 2512 (1990).
- [16] Г.В. Григорян, А.В. Родина, Ал.Л. Эфрос. ФТТ, **32** (12), 3512 (1990).
- [17] С.И. Покутний. ФТТ, **25** (4), 628 (1991).

- [18] S.I. Pokutnyi. Phys. Lett. A, **168** (5,6), 433 (1992).
- [19] С.И. Покутний. ФТП, **30** (11), 1952 (1996); УФЖ, **42** (1), 111 (1997).
- [20] С.И. Покутний. ФТТ, **38** (9), 2667 (1996).
- [21] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М., Наука, 1979).

Редактор Т.А. Полянская

Exciton states in semiconductor spherical nanostructures

S.I. Pokutnyi

Ilyichevsk Scientific Training Center at the Mechnikov
Odessa National University,
68001 Ilyichevsk, Ukraine