УДК 621.315.592
© 1992

СПЕКТР КВАНТОВОРАЗМЕРНОГО ЭКСИТОНА В КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

С. И. Покутний

Развита теория размерного квантования энергетического спектра экситона в малом полупроводниковом микрокристалле в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью микрокристалла играет существенную роль. Из сравнения теории и эксперимента определена эффективная масса экситона как функция параметров задачи в простой параболической зоне микрокристалла.

В настоящее время интенсивно исследуются оптические свойства различных неоднородных конденсированных сред с пониженной размерностью [1–11]. В [5] изучалась перестройка электронного спектра полупроводника под влиянием граничащего с ним вещества. Возможность локализации экситона на границе раздела полупроводник—диэлектрик силами электростатического изображения показана в [6].

Особый интерес вызывают исследования оптических свойств квазинульмерных структур, представляющих собой полупроводниковые микрокристаллы (ПМ) сферической формы с размерами $a \sim 10$—10^3 Å, выращенные в прозрачных диэлектрических матрицах [7–11]. Оптические свойства подобных гетерофазных систем определяются энергетическим спектром пространственно-ограниченной электронно-дырочной пары (экситона). Методами оптической спектроскопии в таких квазинульмерных структурах были обнаружены эффекты размерного квантовая энергетического спектра электронов [7, 8] и экситонов [9–11]. Наблюдавшееся в [7, 9] влияние границы ПМ радиуса a на спектр квазичастицы (электрона или экситона) $E_{nl}(a)$ (n, l — главное и орбитальное квантовые числа) с эффективной массой μ рассматривалось в [12] как квантовый размерный эффект, связанный с чисто пространственным ограничением области квантования

$$E_{nl}(a) = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\varphi_{nl}^2, \tag{1}$$

где E_g — ширина запрещенной зоны в неограниченном полупроводнике, φ_{nl} — корни функции Бесселя $J_{l+1/2}(\varphi_{nl}) = 0$. Формула (1) качественно описывает положение экситонного уровня (n, l) в ПМ радиуса a в рамках простой модели, учитывающей только кулоновское взаимодействие электрона с дыркой в простой параболической зоне. Возникающее при этом поляризационное взаимодействие носителей заряда с индуцированным на поверхности ПМ зарядом [13–16] в [12] не учитывалось.

В настоящей работе теоретически исследуются энергетический спектр экситона в малом ПМ и его зависимость от радиуса ПМ a, эффективной массы электрона и дырки, относительной диэлектрической проницаемости в условиях, когда поляризационное взаимодействие носителей заряда с поверхностью ПМ играет существенную роль. Из сравнения теории и эксперимента определяется эффективная масса экситона μ как функция $\mu = \mu\ (a,\ n,\ l)$ в простой параболической зоне ПМ.

1. Гамильтониан экситона в малом ПМ

Рассмотрим простую модель: нейтральный сферический ПМ радиуса a с диэлектрической проницаемостью ε_2, окруженный средой с ε_1. В объеме такого ПМ движутся электрон e и дырка h с эффективными массами m_e и m_h соответственно (r_e и r_h — расстояние электрона и дырки от центра ПМ), причем диэлектрические проницаемости ПМ и матрицы имеют сильное отличие ($\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$). Предполагается также, что зоны электронов и дырок имеют параболическую форму.

Характерными размерами задачи являются величины: a, a_e, a_h, где $a_e = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_e e^2$ и $a_h = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_h e^2$ — боровские радиусы электрона и дырки в полупроводнике с ε_2 (e — заряд электрона). То обстоятельство, что все характерные размеры задачи a, a_e, $a_h \gg a_0$ значительно больше межатомных a_0, позволяет рассматривать движение электрона и дырки в приближении эффективной массы.

В изучаемой модели в рамках вышеизложенных приближений гамильтониан экситона имеет вид [14, 15]

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

где первые два члена определяют кинетическую энергию электрона и дырки, а V_{eh} — кулоновское взаимодействие электрона с дыркой

$$V_{eh} = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 a}(r_e^2 - 2r_e r_h \cos\theta + r_h^2)^{-1/2} a,\quad \theta = \widehat{\mathbf{r}_e \mathbf{r}_h}. \tag{3}$$

В (2) члены $V_{ee'}$ и $V_{hh'}$ описывают взаимодействие с собственным изображением электрона и дырки соответственно, а $V_{eh'}$ и $V_{he'}$ — их взаимодействие с «чужими» изображениями.

При произвольном значении ε_1 и ε_2 члены в (2), описывающие энергию поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПМ, могут быть представлены в аналитическом виде [13], который в случае $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ приобретает особенно простой вид [13–15]

$$V_{hh'} = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a}\left(\frac{a^2}{a^2 - r_h^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right), \tag{4}$$

$$V_{ee'} = \frac{e^2}{2\varepsilon_2 a}\left(\frac{a^2}{a^2 - r_e^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right), \tag{5}$$

$$V_{eh'} = V_{he'} = -\frac{e^2}{2\varepsilon_2 a}\frac{a}{[(r_e r_h/a)^2 - 2r_e r_h \cos\theta + a^2]^{1/2}}. \tag{6}$$

2. Спектр экситона в малом ПМ

Будем также считать, что выполняется условие

$$m_h \gg m_e, \tag{7}$$

которое эквивалентно неравенству $a_h \ll a_e$ Справедливость неравенства (7) дает возможность рассматривать движение тяжелой дырки в электронном потенциале, усредненном по движению электрона (адиабатическое приближение). Энергетический спектр экситона определяется решением уравнения Шредингера с гамильтонианом (2) и граничным условием, состоящим в равенстве нулю волновой функции на границе ПМ, что соответствует бесконечно высокой потенциальной стенке.

Исследуем энергетический спектр экситона в малом ПМ в случае, когда размер ПМ ограничен условием

$$a_0 \ll a_h \ll a \lesssim a_e \tag{8}$$

при выполнении которого в потенциальной энергии гамильтониана (2) поляризационное взаимодействие играет существенную роль. Неравенство (8) позволяет также рассматривать движение электрона и дырки в приближении эффективной массы.

В условиях (8) можно использовать адиабатическое приближение, считая кинетическую энергию самой большой величиной и рассматривая последние четыре члена в (2) вместе с оператором неадиабатичности по теории возмущений. Тогда, учитывая только первый порядок теории возмущений, легко получить спектр экситона $E^{n_h, l_h, m_h}_{n_e, l_e, m_e}(a)$ в состоянии $(n_e, l_e, m_e; n_h, l_h, m_h)$ (здесь n_e, l_e, m_e и n_h, l_h, m_h — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа электрона и дырки) в следующем виде:

$$E^{n_h, l_h, m_h}_{n_e l_e m_e}(a) = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2}\varphi^2_{n_e l_e} + \overline{V}_{ee'}(a) + \lambda^{n_h, l_h, m_h}_{n_e l_e m_e}(a) + E_g, \tag{9}$$

где первый член — кинетическая энергия электрона в бесконечной глубокой сферической прямоугольной яме, а величина $\overline{V}_{ee'}(a)$ — среднее значение энергии взаимодействия электрона с собственным изображением на функциях бесконечной глубокой сферической ямы

$$\Psi_{n_e l_e m_e} = Y_{l_e m_e}(\theta, \varphi)\frac{2^{1/2}}{a r_e^{1/2}}\frac{J_{l_e+1/2}(\varphi_{n_e l_e} a^{-1} r_e)}{J_{l_e+3/2}(\varphi_{n_e l_e})}, \tag{10}$$

$Y_{l_e m_e}$ — нормированные шаровые функции, $J_\nu(x)$ — функции Бесселя. Величина $\lambda^{n_h, e_h, m_h}_{n_e l_e m_e}(a)$ является собственным значением гамильтониана тяжелой дырки

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_h + V_{hh'}(r_h, a) + \overline{V}_{n_e l_e m_e}(r_h, a), \tag{11}$$

$$\overline{V}_{n_e l_e m_e}(r_h, a) = \overline{V}_{eh'}(r_h, a) + \overline{V}_{eh'}(r_h, a) + \overline{V}_{he'}(r_h, a), \tag{12}$$

где $\overline{V}_{n_e, l_e, m_e}$ — среднее значение кулоновского взаимодействия и взаимодействия с «чужими» изображениями на «свободных» электронных состояниях (10).

Количественные результаты для спектра экситона $E^{n_h, l_e, m_h}_{n_h, l_e, m_e}(a)$ (9) получим здесь только для простого случая $l_e = 0$. Используя выражения (3)—(6), (10) и (12) легко получить

$$\overline{V}^{n_e, 0, 0}_{eh}(x, S) = S^{-1}\left[\frac{\sin(2\pi n_e x)}{2\pi n_e x} - 2\,\mathrm{Ci}(2\pi n_e x) + 2\,\mathrm{Ci}(\pi n_e) + 2\ln x - 2\right], \tag{13}$$

$$\overline{V}^{n_e, 0, 0}_{ee'}(x, S) = S^{-1}\left(Z_{n_e, 0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right), \tag{14}$$

$$\overline{V}^{n_e, 0, 0}_{eh'}(x, S) + \overline{V}^{n_e, 0, 0}_{he'}(x, S) = -2S^{-1}, \tag{15}$$

где

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

$\mathrm{Ci}(y)$ — интегральный косинус. Здесь и далее энергия измеряется в единицах $-\mathrm{Ry}_h^* = \hbar^2/2m_h a_h^2$ и используются безразмерные величины длины $x = r_h/a$ и $S = a/a_h$. При этом энергию $V_{hh'}$ (4) можно записать таким образом

$$V_{hh'}(x, S) = S^{-1}\left(\frac{1}{1 - x^2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right), \tag{4a}$$

а неравенство (8) принимает вид

$$(a_0/a_h) \ll 1 < S \lesssim (a_e/a_h). \tag{8a}$$

Отметим, что в рассматриваемом приближении взаимодействие электрона с изображениями (своим и «чужим») (14), (15) и взаимодействие дырки с «чужим» изображением (15) дают постоянную добавку к энергии дырки $\sim S^{-1}$.

С учетом формул (4a) и (12), (13), (15) запишем потенциальную энергию в гамильтониане тяжелой дырки (11) в таком виде

$$\overline{U}^{n_e, 0, 0}(x, S) = V_{hh'}(x, S) + \overline{V}^{n_e, 0, 0}(x, S) = S^{-1}\left[\frac{1}{1 - x^2} + 2\,\mathrm{Ci}(2\pi n_e) - \right.$$
$$\left. - 2\,\mathrm{Ci}(2\pi n_e x) + \frac{\sin(2\pi n_e x)}{\pi n_e x} + 2\ln x + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - 4\right]. \tag{16}$$

Минимум потенциальной энергии $\overline{U}^{n_e, 0, 0}(x, S)$ (16) достигается в точке $x = 0$, при этом $U^{n_e, 0, 0}_{\min}(x = 0, S) = P_{n_e, 0}/S$ (где $P_{n_e, 0} = 2\,\mathrm{Ci}(2\pi n_e) - 2\ln(2\pi n_e) - 2\gamma + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1$; $\gamma = 0.577$ — постоянная Эйлера). Разложив потенциал $\overline{U}^{n_e, 0, 0}(x, S)$ (16) в ряд по параметру $x^2 \ll 1$ с точностью до первых двух членов, получим спектр дырки $\lambda^{n_h, l_h, m_h}_{n_e, 0, 0}(S)$ осцилляторного вида

$$\lambda^{t_h}_{n_e 0,0}(S) = \frac{P_{n_e 0}}{S} + \omega\left(t_h + \frac{3}{2}\right), \tag{17}$$

где частота колебаний (18)

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

В формуле (17) $n_e = 1, 2, 3 \ldots$ — главное квантовое число электрона, $t_h = 2n_{r_h} + l_h = 0, 1, 2 \ldots$ — главное квантовое число дырки ($n_{r_h} = 0, 1, 2\ldots$ и $l_h = 0, 1, 2\ldots$ — соответственно радиальное и орбитальное квантовые числа дырки). Справедливость представления потенциала $U^{n_e 0,0}(x, S)$ (16) в виде потенциала трехмерного гармонического осциллятора сводится к требованию $(a_{0s}/a)^2 \ll$ (где $a_{0s} = (\langle r_h^2\rangle_{t_h})^{1/2} = (t_h + 3/2)^{1/2} \cdot (h^2/m_h\omega)^{1/2}$ — амплитуда осциллятора), которое выполняется для ПМ с размерами

$$S^{1/2} \gg (t_h + 3/2)(1 + 2/3\pi^2 n_e^2)^{-1/2}. \tag{19}$$

Учитывая формулы (14) и (17), получим спектр экситона (9) для ПМ, радиусы которых одновременно удовлетворяют условиям (8а) и (19)

$$E^{th}_{n_e 0,0}(S) = E_g + \frac{\pi^2 n_e^2}{S^2}\frac{m_h}{m_e} + S^{-1}\left(Z_{n_e 0} + P_{n_e 0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right) + \omega\left(t_h + \frac{3}{2}\right). \tag{20}$$

Поскольку спектр экситона (20) получен в рамках адиабатического приближения, то основной вклад в спектр вносит второй член (кинетическая энергия электрона), который обусловлен чисто пространственным ограничением области квантования, и только в качестве поправок выступают два последних члена, которые связаны с кулоновским и поляризационным взаимодействиями электрона и дырки.

Следует отметить, что спектр экситона (20) применим только для нижайших состояний экситона (n_e, 0, 0; t_h), для которых выполняется неравенство $E^{t_h}_{n_e 0,0}((S) - E_g \ll \Delta E(S)$ (где $\Delta E(S)$ — глубина потенциальной ямы для электронов в ПМ; например, в ПМ CdS в области размеров (8а) величина $\Delta E = 2.3$—2.5 эВ [8]).

4. Сравнение теории с экспериментом

В экспериментальной работе [11] наблюдались пики просветления, связанные с переходами между уровнями размерного квантования экситона, в спектрах пропускания ПМ CdSe ($\varepsilon_2 = 9.4$) радиусом $a \simeq 50$ Å, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице силикатного стекла ($\varepsilon_1 = 2.25$ [10]). Кристаллы CdSe имеют прямую зонную структуру. Экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в CdSe расположены в центре зоны Бриллюэна в точке $k = 0$. Кроме того, CdSe является широкозонным полупроводником ($E_g = 1.74$ эВ), в котором эффекты непараболичности являются слабыми; при этом законы дисперсии у дна зоны проводимости и валентной зоны можно считать параболическими [17].

Спектральное положение пиков поглощения E_{nl} (S), (n, l — главное и орбитальное квантовые числа экситона), связанных с переходами между уровнями размерного квантования в валентной зоне и зоне проводимости, в [11] качественно пояснялось соотношением (1), в котором $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$.

При уменьшении радиуса ПМ CdSe a до размеров, сравнимых с радиусом экситона $a \sim a_{ex} \simeq 45.5$ Å, положение валентной зоны и зоны проводимости, а также законы дисперсии электронов и дырок в таком ПМ, по-видимому, должны испытывать сильные изменения. Естественно предположить, что и эффективная масса экситона $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ также будет отличаться от таковой эффективной массы экситона в неограниченном ПМ CdSe. Поскольку дырка в CdSe является тяжелой ($m_h / m_0 = 2.5$ и $m_e / m_0 = 0.13$, т. е. $m_h \gg m_e$), то будем считать, что ее масса m_h будет неизменной, т. е. такой же, как и в неограниченном CdSe. При этом будет меняться только эффективная масса электрона m_e (а вместе с ней и эффективная масса экситона μ), которая будет зависеть как от размера ПМ a, так и от положения энергетического уровня экситона ($n_{e,}$ $_{le}$, m_e; t_h), т. е. $m_e = m_e$ (a; n_e, l_e, m_e, t_h) (или $\mu = \mu$ (a; n_e, l_e, m_e; t_h)).

В ПМ CdSe при погощении света генерируется $N = 10$ электронно-дырочных пар [11]. В спектральное положение пиков поглощения E_1 и E_2, обнаруженных на эксперименте в [11], вносят вклад переходы с основного состояния в возбужденные состояния этих N пар, которые испытывают между собой кулоновское и поляризационное взаимодействие. Расчет энергии кулоновского и поляризационного взаимодействия системы пространственно ограниченных объемом ПМ N экситонов является сложной задачей, решение которой выходит за рамки этого сообщения. В этой связи для интерпретации результатов экспериментов [11] будем предполагать, что пики поглощения E_1 и E_2 обусловлены переходами с основного состояния (0, 0, 0; 0) в возбужденные состояния (1, 0, 0; 0) и (2, 0, 0; 0) одной электронно-дырочной пары с эффективной массой $\mu = \mu$ (a; n_e, l_e, m_e; t_h); при этом значение такой эффективной массы будет эффективно зависеть от переходов в оставшихся электронно-дырочных парах.

Приведем конкретно к условиям эксперимента [11] формулу (17), определяющую зависимость спектра экситона в состоянии (n_e, 0, 0; t_h) от радиуса ПМ S

$$E^{t_h}_{n_e, 0, 0} (\bar{S}) = E_g + \frac{\pi^2 n_e^2}{\bar{S}^2} K\beta + \bar{S}^{-1} \left(Z_{n_e 0} + P_{n_e 0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) + \omega (\bar{S}) \left(t_h + \frac{3}{2} \right), \tag{21}$$

где коэффициент $K = 0.67$ учитывает дисперсию ПМ по радиусам a [12], а параметр $\beta = m_e / m_h$. Кроме того, проведенная в [10] численная обработка результатов рентгеновских измерений с учетом дисперсии ПМ по размерам показала, что среднее по распределению Лифшица—Слезова [18] значение радиуса ПМ $\bar{S} = 0.86$ S [10] (где S — значение радиуса ПМ, полученное в монодисперсном приближении).

Сравнивая численные значения энергии экситона (21) в состояниях ($n_e = 1$, $l_e = m_e = 0$; $t_h = 0$) и ($n_e = 2$, $l_e = m_e = 0$; $t_h = 0$) с экспериментальными положениями пиков поглощения $E_1 = 1.9126$ и $E_2 = 2.2047$ эВ [11], получим для эффективной массы электрона (экситона) такие значения: m_e ($a = 50$ Å; 1, 0, 0; 0) $= 0.195 m_0$ ($\mu = 0.181 m_0$) и m_e ($a = 50$ Å; 2, 0, 0; 0 $= 0.152$ m_0 ($\mu = 0.144 m_0$). Следует отметить, что для экситона в условиях (1, 0, 0; 0) и (2, 0, 0; 0) условия применимости построенной здесь теории (8а) и (19) хорошо выполняются.

По мере выталкивания экситонного уровня из потенциальной ямы, которой является для носителей заряда объем ПМ, численное значение эффективной массы экситона μ будет приближаться к значению эффективной массы экситона в неограниченном CdSe, т. е. к значению $\mu_0 = 0.124 m_0$. Последнее обстоятельство подтверждается полученными здесь численными значениями эффективной массы экситона μ: μ (1, 0, 0; 0) $= 0.181 m_0$ и μ (2, 0, 0; 0) $= 0.144 m_0$. Кроме того, для фиксированного энергетического уровня экситона $E^{t_h}_{n_e l_e m_e}$ (a) с увеличением радиуса ПМ a, так что $a \gg a_{ex}$, значение эффективной массы экситона $\mu = \mu$ $(a, n_e, l_e, m_e; t_h)$ также будет стремиться к объемному значению эффективной массы экситона μ_0.

Список литературы

[1] Агранович В. М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. 384 с.
[2] Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985. 416 с.
[3] Агранович В. М., Мальшуков А. Г., Мехтиев М. А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 6. С. 2274—2283.
[4] Агранович В. М. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 12. С. 3684—3691.
[5] Агранович В. М., Лозовик Ю. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 4. С. 209—211.
[6] Лозовик Ю. Е., Нишанов В. Н. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 11. С. 3267—3272.
[7] Екимов А. И., Онущенко А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 8. С. 337—340.
[8] Грабовскис В. Я., Дзенис Я. Я., Екимов А. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 272—275.
[9] Екимов А. И., Онущенко А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 6. С. 363—366.
[10] Екимов А. И., Онущенко А. А., Райх М. Э., Эфрос Ал. Л. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 5. С. 1795—1807.
[11] Вандышев Ю. В., Днепровский В. С., Климов В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 6. С. 301—306.
[12] Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209—1214.
[13] Ефремов Н. А., Покутний С. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 48—56.
[14] Ефремов Н. А., Покутний С. И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1637—1643.
[15] Покутний С. И. // ФТП. 1991. Т. 25. № 4. С. 628—632.
[16] Pokutnyi S. I., Efremov N. A. / Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 165. N 1. P. 109—118.
[17] Таблицы физических величин. Справочник / Под. ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.
[18] Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2. С. 479—481.

Криворожский
государственный педагогический институт

Поступило в Редакцию
17 февраля 1992 г.