

# Экситоны в нанокристаллах Si

© А.С. Москаленко, И.Н. Яссиевич

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

E-mail: Irina.Yassievich@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2003 г.)

Теоретически исследованы состояния электронно-дырочных пар в сферических нанокристаллах кремния в „многозонном“ приближении эффективной массы в пределе бесконечно высокого потенциального барьера на границе. Учитывались вырождение вершины валентной зоны в сферическом приближении, а также эллипсоидальный характер спектра электронов в зоне проводимости. Найдены поправки к энергии пары, вносимые кулоновским взаимодействием.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российской академии наук, грантом президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-2192.2003.2), INTAS (03-51-6486) и NATO Linkage Grant.

## 1. Введение

Кремний является основным материалом для микроэлектроники, однако его использование в оптоэлектронных приложениях затруднено в силу его непрямозонности [1]. Преодоление этого фундаментального недостатка заманчиво, поскольку открывает возможности для интегрирования электронных и оптических приборов на основе кремния. Один из возможных вариантов — использование нанокристаллического кремния. При этом нанокристаллы могут сами являться источниками излучения [2] в силу снятия закона сохранения квазиимпульса при оптических переходах из-за нарушения трансляционной симметрии [3,4], а также и быть хорошими сенситизаторами для излучения оптически активных примесей, например ионов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  [5–7]. Кроме того, использование кремниевых нанокристаллов как фоточувствительного катализатора электронных переходов в молекулах имеет самостоятельное значение для новых приложений в химии и биологии [8]. Для понимания физических процессов с участием электронов и дырок, связанных в нанокристаллах, важно знать, как устроен их энергетический спектр и волновые функции.

На данный момент существует большое число теоретических работ, в которых исследовались состояния электронно-дырочных пар (экситонов) в нанокристаллах кремния: при помощи метода псевдопотенциала [9–11], метода локальной плотности [12–14], приближения сильной связи [15–20], приближения эффективной массы [19,21–26] и других [27,28].

В ряде работ по описанию электронно-дырочных состояний в нанокристаллах [21,23,24], выполненных в приближении эффективной массы, использовалось слишком упрощенное описание структуры вершины валентной зоны Si. „Многозонное“ приближение эффективной массы (**кp**-метод), учитывающее вырождение валентной зоны Si, впервые было применено в [22]. Однако авторы рассматривали предельный случай сильного спин-орбитального взаимодействия [29], что не оправдано для Si, в котором энергия спин-орбитального

расщепления составляет 0.04 eV. В работе [25] спектр электронов и дырок без учета кулоновского взаимодействия исследовался в „многозонном“ приближении эффективной массы, учитывающем сложную структуру вершины валентной зоны кремния в пределе слабого спин-орбитального взаимодействия. Однако эффекты перемешивания зон учитывались по теории возмущений. Следует заметить, что при этом пренебрегалось анизотропией спектра дырок [25,30]. Для расчета энергетического спектра электронов использовался гамильтониан из работ [31,32], учитывающий, что минимум зоны проводимости лежит вблизи точки X, где имеют место эффекты перемешивания двух зон. В качестве нулевого приближения использовалось простое приближение эффективной массы, а анизотропия и эффекты перемешивания двух нижних зон проводимости учитывались по теории возмущения. В последующей работе [26] учитывалось влияние конечности потенциального барьера на границе для случая Si нанокристаллов в диоксиде кремния и было получено, что это может сказаться на уровнях размерного квантования для наноточек с радиусом, меньшим 2.5 nm. В [19,25,26] не учитывалось влияние кулоновского взаимодействия на энергию электронно-дырочной пары.

В настоящей работе также применяется „многозонное“ приближение эффективной массы для вычисления энергий и волновых функций электронов и дырок в сферических нанокристаллах. Для описания дырочных состояний используется обобщение гамильтониана Латтинжера в сферическом приближении в пределе малого спин-орбитального взаимодействия [29]. Однако в отличие от [25,26] мы не пользуемся теорией возмущений для описания спектра дырок, а находим точное решение. Мы учитываем сильно несферичный (эллипсоидальный) характер энергетической дисперсии электронов без использования теории возмущений и показываем, что эффектом подмешивания вышележащей зоны проводимости на электронный спектр в наноточках можно пренебречь. Мы находим поправку, вызванную кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой в нанокристалле, пользуясь теорией возмущения.

При этом учитывается скачок диэлектрической проницаемости на границе между нанокристаллом и окружающей средой. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие в Si мало, при описании электронных и дырочных состояний мы пренебрегаем эффектами, связанными со спином.

## 2. Эффект размерного квантования для электронных состояний

Si имеет решетку типа алмаза и является непрямо-зонным полупроводником, минимум зоны проводимости которого находится в точке  $\Delta$  вблизи точки  $X$  зоны Бриллюэна. Пространственная группа симметрии Si  $O_h^7$  принадлежит к классу  $O_h$  и является несимморфной, так как содержит элементы с нетривиальными трансляциями (на долю от базисного вектора решетки). Это ведет к обязательному двойному вырождению зоны в точке  $X$  [33]. Известно также, что две нижние зоны проводимости в Si невырождены в точке  $\Delta$  и соответствуют представлениям  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ , соответственно [1,33]. При выходе на поверхность зоны Бриллюэна точка  $\Delta$  переходит в точку  $X$ , где представления  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  переходят в двукратно вырожденное представление  $X_2$  или в двукратно вырожденное представление  $X_4$  в обозначениях [33], вследствие условий совместности. Представления  $X_2$  и  $X_4$  имеют ненулевую проекцию матричного элемента импульса на ось  $\Gamma-X$ , что приводит к ненулевому наклону зон в точке  $X$  и смещению минимума нижней зоны проводимости  $c1$  из точки  $X$  в сторону точки  $\Gamma$  на расстояние  $k_X = 0.15 \cdot 2\pi/a_{Si}$ , где  $a_{Si} = 0.357$  nm — постоянная решетки для Si. Всего в зоне Бриллюэна находятся шесть эквивалентных точек, соответствующих минимуму зоны проводимости. Рассмотрим детально случай, когда точка  $X$  находится на оси (001). Соответственно минимум зоны проводимости  $c1$  находится на расстоянии  $k_0 = 0.85 \cdot 2\pi/a_{Si}$  от точки  $\Gamma$ . Таким образом, он лежит вблизи точки  $X$  и для описания зонной структуры можно воспользоваться гамильтонианом для представлений  $X_2$  и  $X_4$  (см. [33], 30.51)

$$\mathcal{H} = -[A_1 \partial_z^2 + A_2 (\partial_x^2 + \partial_y^2)]I - A_3 \hat{\sigma}_x \partial_x \partial_y - iA_4 \hat{\sigma}_z \partial_z, \quad (1)$$

где  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_z$  — матрицы Паули,  $I$  — единичная матрица  $2 \times 2$ . Параметры  $A_1$  и  $A_2$  находятся через экспериментальные массы  $m_{\parallel}, m_{\perp}$ :  $A_1 = \hbar^2/2m_{\parallel}$ ,  $A_2 = \hbar^2/2m_{\perp}$ . Значение константы  $A_4$  определяется из соотношения:  $|A_4| = 2A_1 k_X$ . Константу  $A_3$  удобно выразить через неизвестную массу  $m'$ :  $A_3 = \hbar^2/m'$ . Заметим, что, так как мы пренебрегли релятивистскими эффектами, с учетом спина зона четырехкратно вырождена в точке  $X$ . Переписывая гамильтониан (1) для точки зоны Бриллюэна, соответствующей минимуму зоны проводимости, получаем

$$H^{c1,c2} = \begin{pmatrix} H_1 & H_{12} \\ H_{12} & H_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где операторы  $H_1, H_2$  и  $H_{12}$  задаются следующими выражениями:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \partial_z^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} (\partial_x^2 + \partial_y^2), \quad (3)$$

$$H_2 = \Delta_c - \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} (\partial_z^2 - 4ik_X \partial_z) - \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} (\partial_x^2 + \partial_y^2), \quad (4)$$

$$H_{12} = -\frac{\hbar^2}{m'} \partial_x \partial_y. \quad (5)$$

Параметр  $\Delta_c$  определяет расстояние между зонами проводимости по энергии в точке минимума нижней зоны проводимости и равен

$$\Delta_c = 2 \frac{\hbar^2}{m_{\parallel}} k_X^2. \quad (6)$$

Отсюда для параметров Si получаем  $\Delta_c = 0.5$  eV. Используя гамильтониан (2), можно получить оценку снизу для неизвестной массы  $m' \gtrsim 0.1m_{\perp}$  из условия, что в объемном кремнии не наблюдается гофрированности зоны проводимости вплоть до концентраций  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>.

Для нахождения нескольких наиболее низколежащих энергетических уровней электронов в нанокристалле и их волновых функций будем пренебрегать подмешиванием состояний вышележащей зоны  $c2$  к состояниям зоны  $c1$ , полагая, что матричный элемент оператора  $H_{12}$ , вычисленный на волновых функциях, соответствующих этим состояниям, много меньше энергетической разницы между ними. Тогда для нижней зоны проводимости  $c1$  имеем следующее уравнение:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(x, y, z) + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y, z) + E\psi(x, y, z) = 0, \quad (7)$$

где  $\psi$  — волновая функция, а  $E$  — соответствующая энергия. В приближении бесконечно высокого энергетического барьера на границе нанокристалла имеем граничное условие  $\psi|_{x^2+y^2+z^2=a^2} = 0$ , где  $a$  — радиус нанокристалла.

Поскольку уравнение (7) обладает цилиндрической симметрией, удобно ввести безразмерные цилиндрические координаты

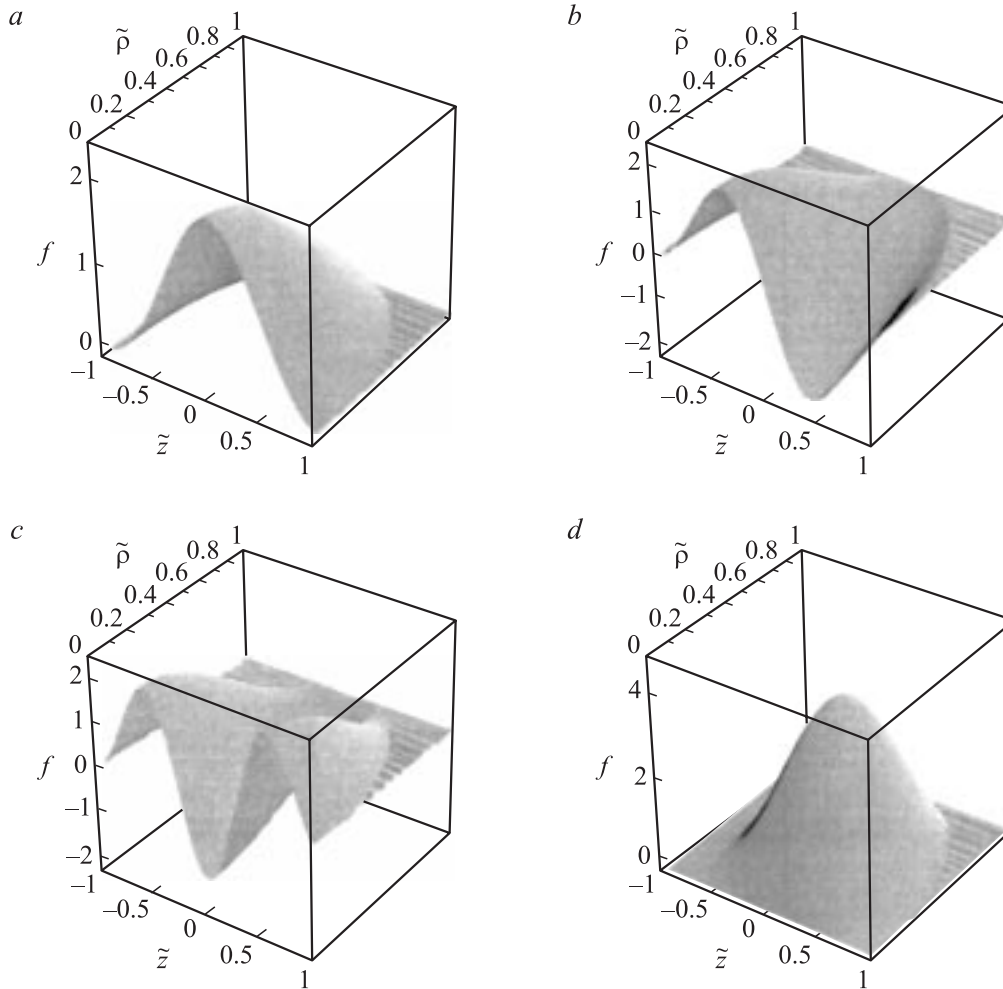
$$\tilde{\rho} = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{a}, \quad \phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right), \quad \tilde{z} = \frac{z}{a}, \quad (8)$$

в которых уравнение (7) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} \tilde{\psi}(\tilde{\rho}, \phi, \tilde{z}) + \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \left( \frac{1}{\tilde{\rho}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} \tilde{\rho} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} + \frac{1}{\tilde{\rho}^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \tilde{\psi}(\tilde{\rho}, \phi, \tilde{z}) + \tilde{E} \tilde{\psi}(\tilde{\rho}, \phi, \tilde{z}) = 0, \quad (9)$$

где

$$\tilde{\psi}(\tilde{\rho}, \phi, \tilde{z}) = \psi(a\tilde{\rho}, \phi, a\tilde{z}), \quad \tilde{E} = \frac{2m_{\parallel}a^2}{\hbar^2} E. \quad (10)$$



**Рис. 1.** Волновые функции, соответствующие четырем нижним электронным состояниям.  $a - \tilde{E}_0 = 34.30, m = 0$ ;  $b - \tilde{E}_1 = 49.00, m = 0$ ;  $c - \tilde{E}_2 = 67.49, m = 0$ ;  $d - \tilde{E}_3 = 80.32, m = \pm 1$ .

Граничные условия к уравнению (9) переписываются в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\psi} \Big|_{\tilde{\rho}^2 + \tilde{z}^2 = 1} &= 0 \quad (\tilde{\rho} \geq 0), \\ \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}} \Big|_{\tilde{\rho}=0} &= 0, \quad \tilde{\psi} \Big|_{\phi=0} = \tilde{\psi} \Big|_{\phi=2\pi}. \end{aligned} \quad (11)$$

Решения уравнения (9) с граничными условиями (11) можно искать в виде

$$\tilde{\psi}(\tilde{\rho}, \phi, \tilde{z}) = f(\tilde{\rho}, \tilde{z}) \exp(m\phi), \quad (12)$$

где  $f(\tilde{\rho}, \tilde{z})$  представляет собой решение уравнения

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} f(\tilde{\rho}, \tilde{z}) + \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \left( \frac{1}{\tilde{\rho}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} \tilde{\rho} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} - \frac{m^2}{\tilde{\rho}^2} \right) f(\tilde{\rho}, \tilde{z}) \\ + \tilde{E} f(\tilde{\rho}, \tilde{z}) = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

с граничными условиями  $f \Big|_{\tilde{\rho}^2 + \tilde{z}^2 = 1} = 0, \partial f / \partial \tilde{\rho} \Big|_{\tilde{\rho}=0} = 0$ . Здесь квантовое число  $m$  может принимать произвольные целые значения.

**2.1. Численное решение.** Учитывая соотношение между продольной и поперечными массами для зоны проводимости в Si

$$\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = \frac{0.916}{0.19} = 4.82, \quad (14)$$

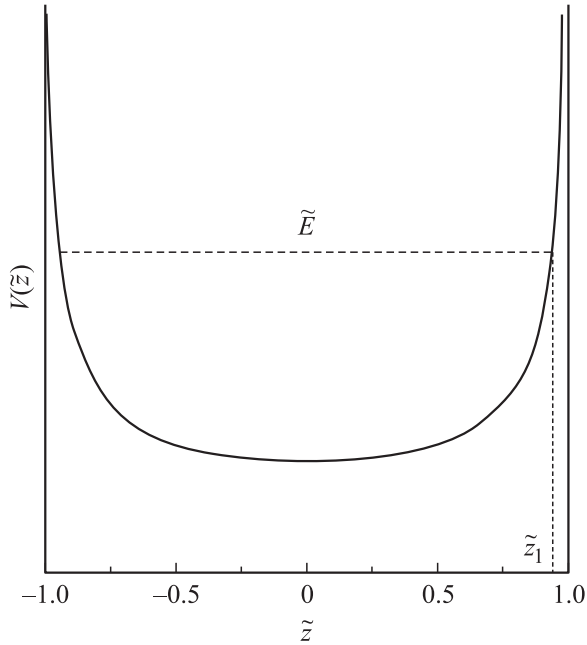
мы нашли четыре нижних собственных значения энергии и соответствующие им волновые функции для уравнения (9) с граничными условиями (11). Результаты представлены на рис. 1.

Для нахождения ненормированных энергий и волновых функций в ненормированных координатах необходимо проделать следующие преобразования:

$$E = \frac{\tilde{E}}{2m_{\parallel}a^2/\hbar^2}, \quad \psi(\rho, \phi, z) = \tilde{\psi}\left(\frac{\rho}{a}, \phi, \frac{z}{a}\right).$$

Также для дальнейших вычислений удобно нормировать амплитуды волновых функций.

**2.2. Адиабатическое приближение.** Принимая во внимание большое различие между поперечной и продольной электронными массами (см. (14)),



**Рис. 2.** Движение частицы, обладающей энергией  $\tilde{E}$ , в потенциале  $V(\tilde{z}) = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\alpha_n^2}{1-\tilde{z}^2}$ . Здесь  $\tilde{z}_1$  — точка поворота для классического движения.

можно воспользоваться адиабатическим приближением, т.е. считать, что движение электрона в поперечном направлении происходит на более коротком временном масштабе, чем движение в продольном направлении. Это альтернативный независимый путь определения электронных состояний, поэтому воспользуемся им для контроля и более детального понимания полученных численно результатов. Здесь мы ограничимся случаем  $m = 0$ . В адиабатическом приближении волновая функция представляется в виде произведения  $f(\tilde{\rho}, \tilde{z}) = \Phi(\tilde{\rho}, \tilde{z})Z(\tilde{z})$ , а уравнение (13) при  $m = 0$  переписывается в виде

$$\left( \frac{1}{\tilde{\rho}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} \tilde{\rho} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} + \kappa^2(\tilde{z}) \right) \Phi(\tilde{\rho}, \tilde{z}) = 0, \quad (15)$$

где связь  $\kappa(\tilde{z})$  с  $\tilde{E}$  определяется уравнением

$$\frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} Z(\tilde{z}) = \left[ \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \kappa^2(\tilde{z}) - \tilde{E} \right] Z(\tilde{z}). \quad (16)$$

Преобразуя уравнение (15) и вводя новую координату  $\xi = \tilde{\rho}\kappa$ , приходим к следующему уравнению:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + 1 \right) \Phi = 0. \quad (17)$$

Решениями этого уравнения, ограниченными в нуле, являются функции Бесселя нулевого порядка  $\Phi = J_0(\xi) = J_0(\tilde{\rho}\kappa(\tilde{z}))$ . Граничное условие  $\Phi|_{\tilde{\rho}^2 + \tilde{z}^2 = 1} = 0$  приводит к следующему уравнению:

$$J_0\left(\sqrt{1-\tilde{z}^2}\kappa(\tilde{z})\right) = 0. \quad (18)$$

Отсюда следует

$$\kappa(\tilde{z}) = \frac{\alpha_n}{\sqrt{1-\tilde{z}^2}}, \quad (19)$$

где  $\alpha_n$  —  $n$ -й корень функции  $J_0(x)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Подставляя уравнение (19) в уравнение (16), получаем

$$-\frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} Z(\tilde{z}) + \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\alpha_n^2}{1-\tilde{z}^2} Z(\tilde{z}) = \tilde{E}Z(\tilde{z}) \quad (20)$$

с граничными условиями  $Z|_{\tilde{z}=\pm 1} = 0$ . Рис. 2 демонстрирует, в каком одномерном потенциале движется частица, согласно (20). Уравнение (20) не решается аналитически. Поэтому для его решения воспользуемся квазиклассическим приближением. Пусть  $Z(\tilde{z}) = \exp(i\sigma(\tilde{z}))$ , где  $\sigma(\tilde{z})$  — вещественная фаза. Тогда для  $\sigma(\tilde{z})$  из уравнения (20) в квазиклассическом пределе можно получить

$$\sigma = \pm \int d\tilde{z} \sqrt{\tilde{E} - \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\alpha_n^2}{1-\tilde{z}^2}}. \quad (21)$$

Условия квантования при отражении от потенциального барьера дают (см. [34])

$$2 \int_0^{\tilde{z}_1} d\tilde{z} \sqrt{\tilde{E} - \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\alpha_n^2}{1-\tilde{z}^2}} = \pi \left( \frac{1}{2} + N \right). \quad (22)$$

Здесь  $\tilde{z}_1$  — точка поворота (рис. 2), а целое неотрицательное число  $N$  обозначает номер уровня. Вводя обозначение

$$\chi = \sqrt{\frac{\tilde{E}}{\tilde{E} - \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \alpha_n^2}} \quad (23)$$

( $\tilde{E} = -\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \alpha_n^2 \chi^2 / (1 - \chi^2)$ ) и вычисляя интеграл в уравнении (22), получаем следующее уравнение, определяющее значения энергии:

$$\int_0^{1/\chi} d\tilde{z} \frac{\sqrt{1-\chi^2\tilde{z}^2}}{\sqrt{1-\tilde{z}^2}} = \frac{\pi}{4\sqrt{\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}}\alpha_n} \sqrt{\chi^2 - 1}. \quad (24)$$

Решая уравнение (24) численно, находим значения энергии для трех нижних электронных уровней:  $\tilde{E}_0 = 33.54$ ,  $\tilde{E}_1 = 47.31$ ,  $\tilde{E}_2 = 64.64$ . Видно, что полученные таким методом решения хорошо согласуются с точными численными решениями (подпись к рис. 1).

### 3. Эффект размерного квантования для дырок

Для описания структуры валентной зоны в кремнии воспользуемся обобщением гамильтониана Латтинжера в сферическом приближении [35]

$$\mathcal{H} = -(A + 2B)\hbar^2 \nabla^2 + 3B\hbar^2 (\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}})^2 + \frac{1}{3} \Delta \hat{\sigma} \hat{\mathbf{J}} - \frac{1}{3} \Delta. \quad (25)$$

Здесь  $\hat{\mathbf{J}}$  — оператор единичного углового момента,  $\hat{\sigma}$  — оператор момента 1/2,  $\Delta$  — спин-орбитальное расщепление и

$$A = -\frac{1}{4} \frac{m_h + m_l}{m_h m_l}, \quad B = -\frac{1}{4} \frac{m_h - m_l}{m_h m_l}, \quad (26)$$

где

$$m_h = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma}, \quad m_l = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma}, \quad (27)$$

$$\gamma = \frac{1}{5} (3\gamma_3 + 2\gamma_2). \quad (28)$$

Значения констант  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  для Si равны 4.22, 0.53, 1.38 соответственно [36]. В пределе бесконечно малого спин-орбитального расщепления  $\Delta \rightarrow 0$ , который может быть использован для Si, можно записать гамильтониан (25) на базе сферических компонент [37]  $u_0 = Z$ ,  $u_{\pm 1} = \mp 1/\sqrt{2} (X \pm iY)$  функций  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  представления  $\Gamma_{25'}$  в следующем виде:

$$H = - (A - B) \hbar^2 \nabla^2 I + 3B \hbar^2 \begin{pmatrix} -\partial_- \partial_+ & \partial_- \partial_z & \partial_-^2 \\ \partial_+ \partial_z & -\partial_z^2 & -\partial_- \partial_z \\ \partial_-^2 & -\partial_+ \partial_z & -\partial_- \partial_+ \end{pmatrix}, \quad (29)$$

где  $I$  есть единичная матрица  $3 \times 3$ . Собственные функции гамильтониана (29) могут быть выбраны в форме собственных функций  $\psi_{FM}$  квадрата оператора полного углового момента  $F^2$  и его проекции  $F_z$  на ось  $z$ . Здесь  $\mathbf{F} = \mathbf{L} + \mathbf{J}$ , где  $\mathbf{L} = -i\mathbf{r} \times \partial_r$  является оператором орбитального углового момента, а  $F(F+1)$  и  $M$  являются собственными значениями  $F^2$  и  $F_z$  соответственно.

Для нахождения верхних энергетических уровней дырок в сферическом нанокристалле рассмотрим состояния с полным моментом  $F = 0, 1$ . Для  $F = 0$  существует только один тип дырочных состояний, описываемый волновыми функциями  $\psi_{00}^P$

$$\psi_{00}^P(r, \theta, \phi) = R_0^P(r) \sum_{m_1, m_2} C_{1m_1 m_2}^{00} Y_{1m_1}(\theta, \phi) u_{m_2}, \quad (30)$$

где  $R_0^P(r)$  — радиальная часть волновой функции,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  обозначают шаровые функции, а  $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}$  — коэффициенты Клебша–Гордона [37]. Для  $F = 1$  существуют два типа дырочных состояний, описываемых волновыми функциями  $\psi_{1M}^{SD}$  и  $\psi_{1M}^P$ , вырожденных по квантовому числу  $M$ , пробегаящему значения  $-1, 0, 1$ ,

$$\psi_{1M}^{SD}(r, \theta, \phi) = R_1^S(r) Y_{00}(\theta, \phi) u_M + R_1^D(r) \sum_{m_1, m_2} C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}(\theta, \phi) u_{m_2}, \quad (31)$$

$$\psi_{1M}^P(r, \theta, \phi) = R_1^P(r) \sum_{m_1, m_2} C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}(\theta, \phi) u_{m_2}. \quad (32)$$

Ранее функции  $\psi_{00}^P$ ,  $\psi_{1M}^{SD}$  и  $\psi_{1M}^P(r, \theta, \phi)$  уже использовались для описания примесных состояний в полупроводниках [29]. Общий вид таких функций легко находится, если переписать результат работы [37] для случая  $J = 1$ .

Заметим, что только функции (31) состоят частично из функций  $s$ -симметрии. Дырочное состояние с наименьшей энергией размерного квантования описывается именно такой функцией (далее будет показано, что подмешивание  $d$ -состояний для верхнего дырочного уровня в рассматриваемом случае мал). Уравнение Шредингера для этих функций  $H\psi_{1M}^{SD} = E\psi_{1M}^{SD}$  приводит к следующей системе уравнений для радиальных функций  $R_1^S(r)$ ,  $R_{1M}^D(r)$ :

$$A \hbar^2 \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] R_1^S(r) - \sqrt{2} B \hbar^2 \times \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{5}{r} \frac{d}{dr} + \frac{3}{r^2} \right] R_{1M}^D(r) = -E R_1^S(r), \quad (33)$$

$$-\sqrt{2} B \hbar^2 \left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right] R_1^S(r) + (A + B) \hbar^2 \times \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{6}{r^2} \right] R_{1M}^D(r) = -E R_{1M}^D(r). \quad (34)$$

Аналогичные уравнения были получены в работе [29] методом „приведенных матричных элементов“, разработанным в теории угловых моментов [38], для связанной на мелком акцепторе дырки, где дополнительно присутствуют слагаемые, отвечающие за кулоновское взаимодействие.

Общее решение системы (33)–(34), не расходящееся при  $r = 0$ , выглядит следующим образом:

$$R_1^S(r) = C_1 j_0(\lambda r/a) + C_2 j_0(\lambda \beta r/a), \quad (35)$$

$$R_{1M}^D(r) = -\frac{1}{\sqrt{2}} C_1 j_2(\lambda r/a) + \sqrt{2} C_2 j_2(\lambda \beta r/a), \quad (36)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  — произвольные коэффициенты,  $j_l(z)$  — сферические функции Бесселя, которые выражаются через функции Бесселя полуцелого аргумента  $j_l(z) = \sqrt{\pi/2z} J_{l+1/2}(z)$ ; положительный множитель  $\lambda$  связан со значением энергии  $E$  (значения  $E$  меньше нуля)

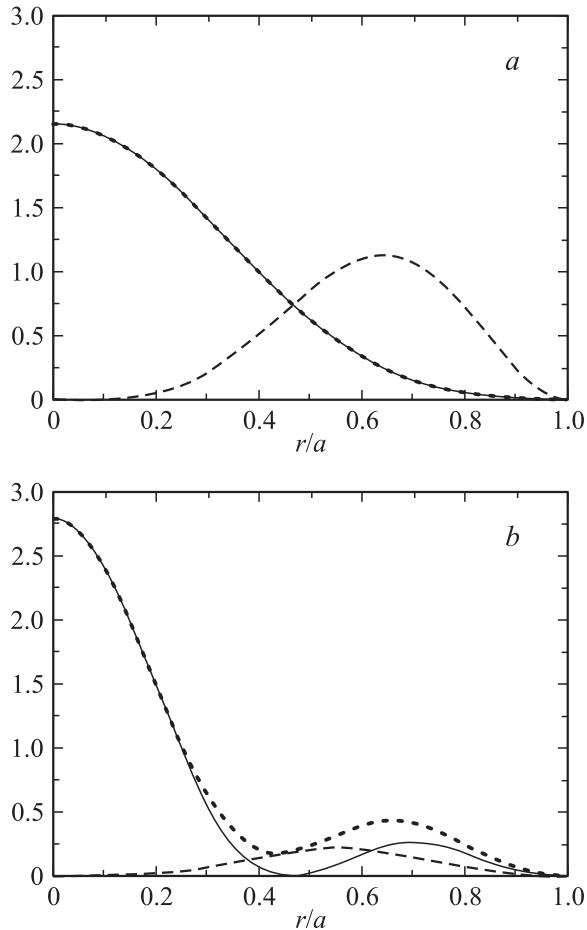
$$E = \frac{A \hbar^2}{a^2} (1 - \mu) \lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_h a^2} \lambda^2; \quad (37)$$

коэффициент  $\beta$  определяется следующей формулой:

$$\beta = \sqrt{\frac{1 - \mu}{1 + 2\mu}}. \quad (38)$$

Следуя [29], мы ввели здесь параметр  $\mu$ , который равен

$$\mu = \frac{B}{A} = 2 \frac{\gamma}{\gamma_1}. \quad (39)$$



**Рис. 3.** Плотность вероятности для дырок в зависимости от радиуса для состояний, описываемых функцией  $\psi_{1M}^S(r, \theta, \phi)$ . Сплошной линией показан вклад  $s$ -состояния, штриховой — вклад  $d$ -состояния, пунктирной — полная плотность вероятности.  $a$  —  $\lambda_0 = 4.286$ , когда подмешивание  $d$ -состояний мало. Для наглядности вклад  $d$ -состояний показан с фактором 100.  $b$  —  $\lambda_1 = 6.276$ . Подмешивание  $d$ -состояний достаточно велико:  $2s1d$ -гибридизация.

В приближении бесконечно высокого энергетического барьера на границе нанокристалла ( $r = a$ ) имеем

$$R_1^S(a) = R_1^D(a) = 0. \quad (40)$$

Решая уравнения (40), приходим к следующему уравнению, определяющему возможные значения  $\lambda$  и соответственно возможные значения энергии дырки:

$$j_2(\lambda)j_0(\lambda\beta) + 2j_0(\lambda)j_2(\lambda\beta) = 0. \quad (41)$$

Корни этого уравнения легко находятся численно. Для параметров Si  $\gamma_1 = 4.22$ ,  $\gamma_2 = 0.53$  и  $\gamma_3 = 1.38$  ( $\beta = 0.505$ ,  $\mu = 0.493$ ) [36] выпишем три наименьших корня уравнения (41), определяющих три верхних уровня дырок для решений рассматриваемого типа (31)

$$\lambda_0 = 4.286, \quad \lambda_1 = 6.276, \quad \lambda_2 = 9.306. \quad (42)$$

Используя эти значения, можно построить радиальные волновые функции (35)–(36), квадрат модуля которых

определяет плотность вероятности нахождения дырки на определенном расстоянии от центра нанокристалла. В качестве иллюстрации на рис. 3 изображено распределение радиальной плотности вероятности для двух ( $\lambda_0$  и  $\lambda_1$ ) состояний (31).

Следует отметить различие между основным и первым возбужденным состояниями рассматриваемого типа. Для основного состояния вклад  $d$ -состояний мал. Кроме того, мы имеем  $j_2(\lambda_0) = 0.245$ ,  $j_2(\lambda_0\beta) = 0.220$  и уравнение (41) приближенно переписывается в виде  $j_0(\lambda\beta) + 2j_0(\lambda) = 0$  (наименьший корень этого уравнения равен 4.162). Решение этого уравнения представляет собой специфическое усреднение решений уравнений  $j_0(\lambda\beta) = 0$  и  $j_0(\lambda) = 0$ , где первое уравнение дает уровни энергии легкой дырки, а второе — тяжелой. Причем множитель 2 перед  $j_0(\lambda)$  отвечает двукратному вырождению подзоны тяжелых дырок. Этот факт приводит к тому, что энергия нижнего состояния с достаточной точностью находится, если вместо сложной структуры валентной зоны рассматривать простую зону, в которой дырки имеют усредненную массу  $m^* = 3m_l m_h / (m_l + 2m_h)$ , как это было сделано в [24] или найдено с точностью до поправок второго порядка в [25,26]. Для состояния, отвечающего  $\lambda_1$ , аналогичное рассуждение не может быть проведено. Как видно из рис. 3, для этого состояния подмешивание  $d$ -состояний достаточно велико.

Рассмотрим далее функции  $\psi_{00}^P$ . В этом случае уравнение Шредингера приводит к следующему уравнению, определяющему собственные значения энергии и радиальные функции:

$$(A + 2B)\hbar^2 \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{r^2} \right] R_0^P(r) = -ER_0^P(r), \quad (43)$$

решение которого, непрерывное при  $r = 0$ , находится в виде  $R_0^P(r) = C j_1(\lambda\beta r/a)$ , где  $C$  — произвольная константа.

Граничные условия для бесконечно высоких стенок задают условие на возможные значения  $\lambda$

$$j_1(\lambda\beta) = 0. \quad (44)$$

Три наименьших корня уравнения (44) равны

$$\lambda_0 = 8.892, \quad \lambda_1 = 15.285, \quad \lambda_2 = 22.123. \quad (45)$$

Наконец, для функций  $\psi_{1M}^P$  находим следующее уравнение для собственных значений энергии дырок и их радиальных волновых функций:

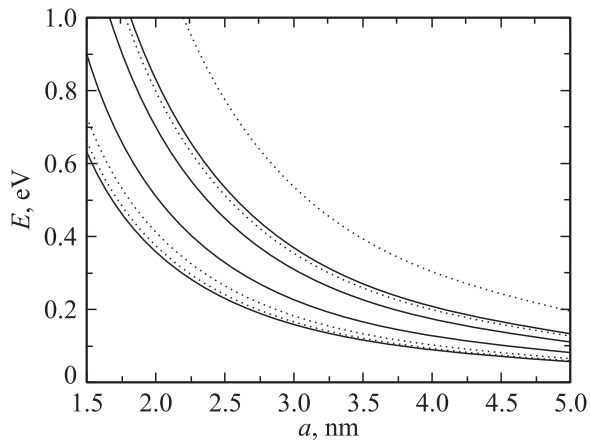
$$(A - B)\hbar^2 \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{r^2} \right] R_1^P(r) = -ER_1^P(r), \quad (46)$$

а также уравнение, определяющее собственные значения энергии:

$$j_1(\lambda) = 0, \quad (47)$$

где три наименьших корня

$$\lambda_0 = 4.493, \quad \lambda_1 = 7.725, \quad \lambda_2 = 10.904. \quad (48)$$



**Рис. 4.** Зависимость энергии размерного квантования от радиуса нанокристалла для четырех нижних состояний электронов (сплошные линии) и четырех верхних состояний дырок (штриховые линии).

Для наглядности на рис. 4 отображена зависимость собственных значений энергии от радиуса нанокристалла для основных и нескольких возбужденных состояний электронов и дырок.

#### 4. Кулоновский сдвиг

Для нахождения энергии электронно-дырочной пары в нанокристалле необходимо также учесть влияние кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. Понятно, что это взаимодействие приводит к уменьшению энергии электронно-дырочной пары (экситонный эффект) в нанокристалле [39]. Для расчета этого эффекта воспользуемся теорией возмущений. При этом в качестве невозмущенных состояний будем рассматривать состояния, состоящие из невзаимодействующих электрона и дырки в нанокристалле. Волновые функции таких состояний задаются произведением волновых функций электрона и дырки. Для использования теории возмущений обычно необходимо, чтобы расстояния между энергетическими уровнями невозмущенной системы были больше возникающих поправок.

Невозмущенные электронные состояния, обладающие наименьшей энергией, состоят из нижнего электронного состояния и верхнего дырочного состояния, соответствующего волновой функции  $\psi_{1M}^{SD}$  для основного экситонного состояния и  $\psi_{1M}^P$  для первого возбужденного состояния. Оба этих экситонных состояния 18-кратно вырождены без учета спина (шесть электронных долин и трехкратного вырождения дырочных функций). С учетом спина имеется 72-кратное вырождение соответственно. Поскольку расстояния между верхними дырочными уровнями, соответствующими волновым функциям  $\psi_{1M}^{SD}$  и  $\psi_{1M}^P$ , очень мало (см. (42) и (48)), упомянутое выше условие применимости теории возмущений не выполнено. Тем не менее теория возмущений может быть применена для вычисления нижних экситонных уровней,

так как кулоновское взаимодействие не перемешивает соответствующие состояния (Приложение А).

Добавка к гамильтониану невзаимодействующих электрона и дырки, которые находятся соответственно в точках  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_h$  относительно центра нанокристалла, имеющего диэлектрическую константу  $\kappa_1$ , вследствие непосредственного кулоновского взаимодействия имеет вид

$$V_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{e^2}{\kappa_1 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}. \quad (49)$$

Для электронно-дырочной пары, находящейся внутри сферического нанокристалла, имеющего диэлектрическую константу  $\kappa_1$  и окруженного средой с диэлектрической константой  $\kappa_2$ , необходимо, кроме того, учитывать дополнительную поправку к гамильтониану

$$V_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{e^2}{\kappa_1 a} \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left( \frac{r_e r_h}{a^2} \right)^l P_l(\cos \theta) + \frac{e^2}{2\kappa_1 a} \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left( \frac{r_e}{a} \right)^{2l} + \frac{e^2}{2\kappa_1 a} \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left( \frac{r_h}{a} \right)^{2l}, \quad (50)$$

появляющуюся вследствие взаимодействия электрона и дырки с распределенным „зарядом изображения“ снаружи от нанокристалла [40]. В уравнении (50)  $\theta$  — угол между  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_h$ ,  $P_l(\cos \theta)$  — полиномы Лежандра, а коэффициенты  $B_l$  задаются формулой

$$B_l = (l + 1) \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{l\kappa_1 + (l + 1)\kappa_2}. \quad (51)$$

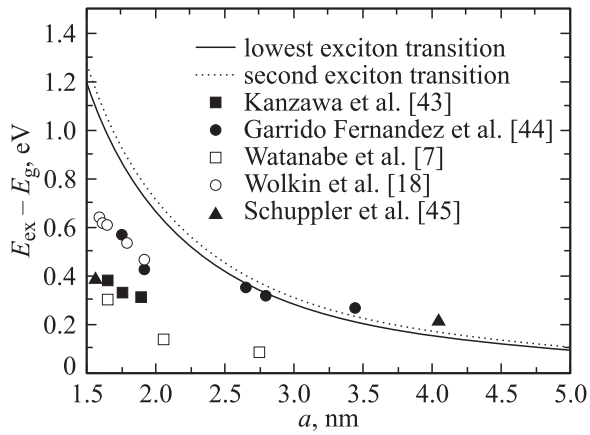
Следует заметить, что, если учитывать спин, кулоновское взаимодействие расщепляет экситонные мультиплеты за счет наличия обменных интегралов. Величина обменного расщепления не превышает 30 meV и убывает с увеличением размера нанокристаллов [10,41]. В настоящей работе будем пренебрегать обменным взаимодействием в силу его малости. Однако оно легко может быть учтено, если, например, воспользоваться результатами работы [42].

Кроме того, отличие симметрии нижнего электронного уровня от сферической приводит к расщеплению экситонных мультиплетов в зависимости от абсолютной величины дырочного квантового числа  $M$  (Приложение А). Однако эти поправки не превосходят 5 meV для нанокристаллов с радиусом не менее 1 nm. Поэтому в настоящей работе можно пренебречь ими.

Тогда кулоновская поправка к энергии электронно-дырочной пары в нанокристалле может быть представлена в следующем виде:

$$E_C = \int d^3 r_e d^3 r_h V_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rho^e(\mathbf{r}_e) \rho^h(\mathbf{r}_h) + \int d^3 r_e d^3 r_h V_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rho^e(\mathbf{r}_e) \rho^h(\mathbf{r}_h), \quad (52)$$

где  $\rho^e(\mathbf{r}_e)$ ,  $\rho^h(\mathbf{r}_h)$  — плотность вероятности для электронов и дырок соответственно. При этом в исполь-



**Рис. 5.** Зависимости энергии экситона от радиуса нанокристалла для основного (сплошная линия) и первого возбужденного (штриховая) мультиплетов, вычисленные по формулам (53), (54). Для сравнения приведены экспериментальные данные из работ [7,18,43-45], полученные методом измерения фотолюминесценции (PL).

зуемых обозначениях  $\rho^e(\mathbf{r}_e) = |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2$ , а  $\rho^h(\mathbf{r}_h)$ , пренебрегая расщеплением по  $M$ , связанным с несферичностью нижнего электронного состояния, можно записать в виде (Приложение А):  $\rho^h(\mathbf{r}_h) = [(R_1^S(r_h))^2 + (R_1^D(r_h))^2]/(4\pi)$  — для состояний с дырочной волновой функцией  $\psi_{1M}^{SD}$  и  $\rho^h(\mathbf{r}_h) = (R_1^P(r_h))^2/(4\pi)$  — для состояний с дырочной волновой функцией  $\psi_{1M}^P$ , где функции  $R$  соответствуют верхним дырочным уровням.

Расчет первого слагаемого в (52) при помощи ЭВМ для основного состояния экситона дает величину  $-2.5e^2/(\kappa_1 a)$ . Принимая в виде диэлектрической константы Si значение  $\kappa_1 = 12$ , а в качестве эффективной диэлектрической константы окружающей среды  $\kappa_2 = 4$  (SiO<sub>2</sub> с большим содержанием нанокристаллов Si), получим для второго слагаемого в (52) величину  $0.2e^2/(\kappa_1 a)$ . Таким образом, энергия основного экситонного мультиплета определяется следующей формулой:

$$E_{\text{ex}}^0 = E_g + 34.3 \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel} a^2} + 18.4 \frac{\hbar^2}{2m_{\perp} a^2} - 2.3 \frac{e^2}{\kappa_1 a}. \quad (53)$$

Проводя аналогичные вычисления для первого возбужденного экситонного мультиплета, получаем  $-2.2e^2/(\kappa_1 a)$  и  $0.3e^2/(\kappa_1 a)$  для первого и второго слагаемых в (52) соответственно и

$$E_{\text{ex}}^1 = E_g + 34.3 \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel} a^2} + 20.2 \frac{\hbar^2}{2m_{\perp} a^2} - 1.9 \frac{e^2}{\kappa_1 a} \quad (54)$$

для энергии экситона. Зависимость энергии экситона от радиуса нанокристалла для основного и первого возбужденного экситонных мультиплетов показана на рис. 5. Там же приведены экспериментальные данные по исследованию энергии экситонов в нанокристаллах.

## 5. Заключение

Полученные результаты для энергии экситонов неплохо согласуются с экспериментальными данными по фотолюминесценции кремниевых нанокристаллов с радиусом  $2 < a < 4.5$  nm, полученными в [44,45]. Имеется существенное несовпадение с результатами работы [7] и других работ, выполненных этой же экспериментальной группой. Вопрос, в чем причина такой низкой энергии фотолюминесценции образцов, используемых в [7], остается открытым. Следует отметить, что указанный диапазон радиусов нанокристаллов исследовался только в нескольких работах. Для нанокристаллов, обладающих большим радиусом, достоверные экспериментальные данные на данный момент отсутствуют.

Для малых нанокристаллов ( $a < 2$  nm) результаты, полученные в приближении эффективной массы, могут сильно отличаться от экспериментальных данных, так как радиус таких нанокристаллов достаточно близок к постоянной решетки Si и условия применения приближения эффективной массы нарушены. Следует заметить, что полученные результаты неприменимы также для нанокристаллов, обладающих слишком большим радиусом ( $a > 5$  nm), так как в этом случае энергия связи экситона в объемном Si сравнима или превышает энергию размерного квантования электронов и дырок. Известно, что в пределе большого радиуса нанокристаллов надо учитывать квантование движения экситона как целого [46].

Недавно в работе [26] было показано, что конечность потенциальных барьеров для электронов и дырок на границе нанокристалла может влиять на энергию электронно-дырочных пар для малых радиусов нанокристалла,  $a < 2.5$  nm. Кроме того, известно, что особенности поверхности нанокристалла, зависящие от окружающей среды, а также от применения различных технологических процессов, таких как пассивация водородом и окисление, влияют на спектр излучения нанокристаллов [18,47]. Для сравнения экспериментальных спектров с теоретическими расчетами также необходимо учитывать разброс нанокристаллов по размерам [24], отличие формы нанокристаллов от сферы, а также возможный поляронный эффект [48,49]. Точное определение размера нанокристалла является само по себе непростой экспериментальной задачей. К тому же для рассматриваемых нанокристаллов излучение фотона при рекомбинации экситона может происходить как при участии фононов, так и без него [4,41]. Наконец, многие экспериментальные спектры фотолюминесценции получены при комнатной температуре. В этом случае возможна рекомбинация возбужденных состояний экситона, так как энергетическое расстояние между основным и первым возбужденным состояниями сравнимо или меньше  $kT$ , а энергетическое расстояние между основным и следующими возбужденными состояниями сравнимо с  $kT$ .

Следует отметить, что дальнейшее экспериментальное и теоретическое исследование свойств нанокристаллов Si представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес.



## Приложение А. Симметричные свойства кулоновских интегралов

Вычисление поправки к энергии электронно-дырочной пары в нанокристалле из-за взаимодействия  $V_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  сводится к вычислению интегралов следующего типа:

$$\iint d\mathbf{r}_1^3 d\mathbf{r}_2^3 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{e,i}^*(\mathbf{r}_e) \psi_{h,j}^*(\mathbf{r}_h) \psi_{e,i'}(\mathbf{r}_e) \psi_{h,j'}(\mathbf{r}_h), \quad (\text{A1})$$

где  $i, i', j, j'$  нумеруют электронные и дырочные состояния. Для вычисления таких интегралов удобно воспользоваться разложением [38,39,50]

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_{>}^l}{r_{<}^{l+1}} \times Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) Y_{lm}^*(\theta_h, \phi_h), \quad (\text{A2})$$

где  $\theta_e, \phi_e$  и  $\theta_h, \phi_h$  — углы сферической системы координат, отвечающие  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_h$  соответственно;  $r_{>}$  — большее из значений  $r_e$  и  $r_h$ , а  $r_{<}$  — меньшее. Здесь удобно выбрать ось  $z$ , соответствующую  $\theta = 0$  и  $\theta = \pi$ , вдоль направления продольного движения для электронов.

Расстояние между нулевым и первым электронным уровнем сравнительно велико, расстояние между нулевым дырочным уровнем и первым дырочным уровнем мало, а расстояние между первым дырочным уровнем и вторым дырочным уровнем также сравнительно велико. Поэтому будем рассматривать только экситонные состояния, возникающие из электрона на нижнем уровне и дырки на верхнем или первом возбужденном уровне. Волновая функция основного состояния электронов не зависит от  $\phi$  (уравнение (12)). Это приводит к тому, что при подстановке уравнения (A2) в уравнение (A1) сумма по  $m$  исчезает и остается только одно слагаемое, отвечающее  $m = 0$ ,

$$K_{j,j'} = 4\pi \iint d\mathbf{r}_e^3 d\mathbf{r}_h^3 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l0}(\theta_e, \phi_e) \times Y_{l0}^*(\theta_h, \phi_h) |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2 \psi_{h,j}^*(\mathbf{r}_h) \psi_{h,j'}(\mathbf{r}_h). \quad (\text{A3})$$

Кроме того, для нижнего электронного уровня имеет место симметрия  $\psi_e(\mathbf{r}, \theta) = \psi_e(\mathbf{r}, \pi - \theta)$  (рис. 1). Поскольку сферические функции обладают симметрией

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi), \quad (\text{A4})$$

которая при  $m = 0$  дает просто  $Y_{l0}(\theta, \phi) = (-1)^l Y_{l0}(\pi - \theta, \phi)$ , в (A3)  $l$  пробегает только четные значения.

В случае интегралов, перемешивающих дырочные состояния, имеем

$$K_{M,M'}^{1SD,1P} = 4\pi \iint d\mathbf{r}_e^3 d\mathbf{r}_h^3 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \times Y_{l0}(\theta_e, \phi_e) Y_{l0}^*(\theta_h, \phi_h) |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2 \left[ R_0^S(r_h) R_1^P(r_h) \times Y_{00}(\theta_h, \phi_h) C_{101M}^{1M} Y_{10}(\theta_h, \phi_h) + R_0^D(r_h) R_1^P(r_h) \times \sum_{m_1, m_2} C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}^*(\theta_h, \phi_h) C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}(\theta_h, \phi_h) \right] \delta_{M',M}. \quad (\text{A5})$$

Вследствие симметрии сферических функций (A4), а также того, что  $l$  четное, интеграл в уравнении (A5) дает нуль, так как сумма всех орбитальных квантовых чисел при перемножаемых сферических функциях нечетна.

Таким образом, кулоновское взаимодействие не перемешивает рассматриваемые невозмущенные экситонные состояния, а только вносит поправку в значение их энергии. Для нижнего экситонного состояния имеем

$$K_{M,M'}^{1SD,1SD} = 4\pi \iint d\mathbf{r}_e^3 d\mathbf{r}_h^3 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l0}(\theta_e, \phi_e) \times Y_{l0}^*(\theta_h, \phi_h) |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2 \left[ (R_1^S(r_h))^2 Y_{00}^2(\theta_h, \phi_h) + 2R_1^S(r_h) R_1^D(r_h) Y_{00}(\theta_h, \phi_h) C_{201M}^{1M} Y_{20}(\theta_h, \phi_h) + (R_1^D(r_h))^2 \times \sum_{m_1, m_2} C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}^*(\theta_h, \phi_h) C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}(\theta_h, \phi_h) \right] \delta_{M',M}. \quad (\text{A6})$$

Для  $M = \pm 1$

$$C_{201M}^{1M} = \frac{1}{\sqrt{10}},$$

$$\sum_{m_1, m_2} C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}^*(\theta, \phi) C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} - \frac{1}{4\sqrt{5}\pi} Y_{20}(\theta, \phi). \quad (\text{A7})$$

Для  $M = 0$

$$C_{201M}^{1M} = -\sqrt{\frac{2}{5}},$$

$$\sum_{m_1, m_2} C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}^*(\theta, \phi) C_{2m_1 1m_2}^{1M} Y_{2m_1}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} + \frac{1}{2\sqrt{5}\pi} Y_{20}(\theta, \phi). \quad (\text{A8})$$

Видно, что из-за несферичности электронного состояния экситонный уровень расщепляется на два мультиплета, соответствующих  $M = \pm 1$  и  $0$ .

Для второго экситонного состояния имеем

$$K_{M,M'}^{1P,1P} = 4\pi \iint dr_e^3 dr_h^3 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \times Y_{l0}(\theta_e, \phi_e) Y_{l0}^*(\theta_h, \phi_h) |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2 (R_1^P(r_h))^2 \times \sum_{m_1, m_2} C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}^*(\theta_h, \phi_h) C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}(\theta_h, \phi_h) \delta_{M', M}. \quad (\text{A9})$$

Для  $M = \pm 1$

$$\sum_{m_1, m_2} C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}^*(\theta, \phi) C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} + \frac{1}{4\sqrt{5}\pi} Y_{20}(\theta, \phi). \quad (\text{A10})$$

Для  $M = 0$

$$\sum_{m_1, m_2} C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}^*(\theta, \phi) C_{1m_1 1m_2}^{1M} Y_{1m_1}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} - \frac{1}{2\sqrt{5}\pi} Y_{20}(\theta, \phi). \quad (\text{A11})$$

Таким образом, второй уровень тоже расщепляется на два мультиплета.

В результате уравнения (А6), (А9) переписываются в следующем виде:

$$K = E_{C1} + \Delta_M, \quad (\text{A12})$$

где

$$E_{C1} = \int d^3 r_e d^3 r_h V_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2 \times \left[ (R_1^S(r_h))^2 + (R_1^D(r_h))^2 \right] / (4\pi) \quad (\text{A13})$$

— для основного экситонного мультиплета и

$$E_{C1} = \int d^3 r_e d^3 r_h V_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) |\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2 (R_1^P(r_h))^2 / (4\pi) \quad (\text{A14})$$

— для первого возбужденного экситонного мультиплета, а  $\Delta_M$  — поправка, зависящая от  $M$  и связанная с наличием в формулах (А6), (А9) интегралов перекрытия между  $Y_{20}(\theta_h, \phi_h)$  и электронной плотностью вероятности  $|\psi_e(\mathbf{r}_e)|^2$ . Поскольку для основного экситонного мультиплета поправка  $\Delta_M$  возникает только в силу малого подмешивания дырочных  $d$ -состояний, в этом случае она содержит дополнительную малость. Расщепление для состояний с различным абсолютным значением квантового числа  $M$  составляет примерно  $0.035e^2/(\kappa_1 a)$ . Для первого возбужденного мультиплета расщепление составляет примерно  $0.21e^2/(\kappa_1 a)$ .

Вычисление поправки к энергии электронно-дырочной пары в нанокристалле из-за взаимодействия  $V_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$

(уравнение (50)) проводится аналогичным образом, при этом для первого слагаемого в (50) использовано разложение

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta_e, \phi_e) Y_{lm}^*(\theta_h, \phi_h), \quad (\text{A15})$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_h$ . Для второго и третьего слагаемого в (50) играют роль только составляющие волновой функции дырок, не зависящие от  $\theta$  и  $\phi$ . Эта часть гамильтониана также содержит поправку из-за несферичности нижнего электронного состояния, однако, так как изменение энергии уровней из-за  $V_2$  достаточно мало по сравнению с изменением энергии уровней из-за  $V_1$  (однако оно больше, чем расщепление по  $M$  из-за  $V_1$ ), этой дополнительной поправкой можно пренебречь.

## Список литературы

- [1] M. Cardona, F.H. Pollak. Phys. Rev. **142**, 530 (1966).
- [2] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo. Nature **408**, 440 (2000).
- [3] M.S. Hybertsen. Phys. Rev. Lett. **72**, 1514 (1994).
- [4] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, F. Koch. Phys. Rev. Lett. **81**, 2803 (1998).
- [5] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. Appl. Phys. Lett. **71**, 1198 (1997).
- [6] G. Franzo, V. Vinciguerra, F. Priolo. Appl. Phys. A **69**, 3 (1999).
- [7] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi. J. Appl. Phys. **90**, 4761 (2001).
- [8] D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. Phys. Rev. Lett. **89**, 137 401 (2002).
- [9] S. Ögüt, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **79**, 1770 (1997).
- [10] F.A. Reboredo, A. Franceschetti, A. Zunger. Phys. Rev. B **61**, 13073 (2000).
- [11] A. Franceschetti, A. Zunger. Phys. Rev. B **62**, 2614 (2000).
- [12] B. Delley, E.F. Steigmeier. Phys. Rev. B **47**, 1397 (1993).
- [13] B. Delley, E.F. Steigmeier. Appl. Phys. Lett. **67**, 2370 (1995).
- [14] I. Vasiliev, S. Ögüt, J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B **65**, 115 416 (2002).
- [15] C. Delerue, M. Lanoo, G. Allan. Phys. Rev. Lett. **76**, 3038 (1996).
- [16] S.Y. Ren. Phys. Rev. B **55**, 4665 (1997).
- [17] K. Leung, K.B. Whaley. Phys. Rev. B **56**, 7455 (1997).
- [18] M.V. Wolkin et al. Phys. Rev. Lett. **82**, 197 (1999).
- [19] Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lanoo. Phys. Rev. B **62**, 5109 (2000).
- [20] J. See, P. Dollfus, S. Galdin. Phys. Rev. B **66**, 193 307 (2002).
- [21] D. Babic, R. Tsu, R.F. Greene. Phys. Rev. B **45**, 14 150 (1991).
- [22] T. Takagahara, K. Takeda. Phys. Rev. B **46**, 15 578 (1992).
- [23] J.B. Khurgin, E.W. Forsythe, G.S. Tompa, B.A. Khan. Appl. Phys. Lett. **69**, 1241 (1996).
- [24] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, C.W. Pitt. J. Appl. Phys. **83**, 3789 (1998).
- [25] В.А. Бурдов. ЖЭТФ **121**, 480 (2002).
- [26] В.А. Бурдов. ФТП **36**, 1233 (2002).

- [27] C.S. Garoufalidis, A.D. Zdetsis, S. Grimme. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276 402 (2001).
- [28] A.J. Williamson, J.C. Grossman, R.Q. Hood, A. Puzder, G. Galli. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 196 803 (2002).
- [29] A. Baldereschi, N.O. Lipari. *Phys. Rev. B* **8**, 2697 (1973).
- [30] G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel. *Phys. Rev.* **98**, 398 (1955).
- [31] А.А. Копылов, А.Н. Пихтин. *ФТП* **11**, 867 (1977).
- [32] А.А. Копылов. *ФТП* **16**, 2141 (1982).
- [33] Г.Л. Бир, Л.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Наука, М. (1972).
- [34] А.Б. Мигдал. *Качественные методы в квантовой механике и квантовой теории поля*. Наука, М. (1975).
- [35] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясневич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках*. Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН. СПб. (1998). [V.N. Abakumov, V.I. Perel, I.N. Yassievich. *Nonradiative Recombination in Semiconductors. Modern Problems in Condensed Matter Sciences / Ed. by V.M. Agronovich, A.A. Maradudin. Amsterdam, North-Holland (1991). Vol. 33.*
- [36] A. Dargys, J. Kundrotas. *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP*. Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius (1994).
- [37] A.R. Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*. University Press, Princeton (1957).
- [38] Б.Л. Гельмонт, М.И. Дьяконов. *ФТП* **5**, 2191 (1971).
- [39] L.E. Brus. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [40] В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин. *Сборник задач по электродинамике*. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, М. (2002).
- [41] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 871 (1999).
- [42] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [43] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeda, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Solid State Commun.* **102**, 533 (1997).
- [44] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [45] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, T.D. Harris, W.L. Brown, Y.J. Chabal, L.E. Brus, P.H. Citrin. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2648 (1994).
- [46] А.Л.И. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП* **16**, 1200 (1982).
- [47] J.P. Wilcoxon, G.A. Samara, P.N. Provencio. *Phys. Rev. B* **60**, 2704 (1999).
- [48] T. Takagahara, K. Takeda. *Phys. Rev. B* **53**, R4205 (1996).
- [49] M.A. Odnoblyudov, I.N. Yassievich, K.A. Chao. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4884 (1999).
- [50] J.-B. Xia. *Phys. Rev. B* **40**, 8500 (1989).