

12,03

## Биекситон в квантовых точках $A_2B_6$ с различными локализуемыми потенциалами

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

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

E-mail: toodtoof@gmail.com

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2016 г.)

Представлено сравнительное исследование влияния вида локализуемого потенциала на энергию связи биекситона в сферически-симметричных квантовых точках  $A_2B_6$ . Предложенный критерий сравнения исследуемых потенциалов — потенциального ящика, гармонического осциллятора и потенциала Гаусса — базируется на одинаковой локализации в них носителей заряда одного знака. Расчеты энергии связи биекситона выполнены вариационным методом в рамках  $kp$ -теории возмущений с учетом дополнительных поляризационных членов в волновых функциях электронной и дырочной подсистем, а также с учетом сложной структуры валентной зоны. Полученные результаты демонстрируют, что наличие плавно меняющегося потенциала конечной высоты в квантовых точках  $Cd(Zn)Se/ZnSe$  может приводить к более эффективной локализации в случае биекситона по сравнению с экситоном, что представляет интерес для реализации быстродействующих излучателей квантового света.

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

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44492.433

### 1. Введение

Современное развитие нанопотоники во многом основано на использовании полупроводниковых квантовых точек, полученных разными методами и различающихся формой, размером и соответственно спектром экситонных состояний. Ввиду сильной локализации носителей заряда в квантовых точках возрастает роль их кулоновского взаимодействия (по сравнению с объемным материалом). Одним из проявлений этого эффекта является большая энергия связи биекситона в квантовых точках на основе соединений типа  $A_2B_6$ , которая может дополнительно возрастать за счет диэлектрического контраста между материалом точки и матрицы [1]. Так, в эпитаксиальных квантовых точках  $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ , формируемых при внедрении монослоев  $CdSe$  в матрицу  $ZnSe$ , энергия связи биекситона может достигать 20 meV [2–4], тогда как в объемном  $CdSe$  она равна лишь 5 meV [5]. Ранее система  $Cd_xZn_{1-x}Se$  рассматривалась как разупорядоченная квантовая яма, содержащая области с повышенным содержанием  $Cd$  — так называемые „наноструктуры“ [6–8]. Более детальные исследования, включающие спектроскопию узких экситонных линий [2], способствовали пониманию того, что такие наноструктуры до определенной степени могут рассматриваться как изолированные квантовые точки. Исследования методом спектроскопии фотолюминесценции возбуждения показали, что появление изолированных островков характерно для структур с небольшим количеством осажденного  $CdSe$  [9]. Сопоставление оптических и структурных свойств образцов с различной номинальной толщиной вставки  $CdSe$  позволило сделать вывод, что при низкой

температуре большинство наноструктур — хорошо изолированные квантовые объекты, между которыми, однако, возможен резонансный перенос энергии [10,11].

Отличительной особенностью эпитаксиальных квантовых точек  $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$  является плавное изменение состава от центра к внешней границе, вызванное процессами диффузии и сегрегации, происходящими в процессе роста. По данным просвечивающей электронной микроскопии концентрация  $Cd$  в центре наноструктур может достигать  $x = 0.8–0.85$ , тогда как на периферии она не превышает  $x \sim 0.2$  [12]. Подобное градиентное изменение концентрации приводит к уменьшению эффективного размера квантовой точки. Это способствует проявлению размерных эффектов, несмотря на то что габаритные размеры наноструктур в плоскости роста могут быть достаточно велики (до 10–12 nm). Ранее на примере коллоидных нанокристаллов на основе  $CdSe$  со структурой ядро–оболочка, для которых также характерно плавное изменение состава от центра к границе, было показано, что в них возможно подавление безызлучательной Оже-рекомбинации, которая не позволяет наблюдать биекситон в нанокристаллах с резким потенциалом [13–16]. Мы полагаем, что аналогичное подавление безызлучательной рекомбинации биекситонов существует и в эпитаксиальных квантовых точках  $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$  с плавным профилем потенциала, рассматривающихся в качестве потенциальных источников одиночных фотонов, работающих при комнатной температуре [17–19]. Существенно, что биекситоны характеризуются меньшим временем жизни, чем экситоны, что делает их предпочтительными для создания однофотонных излучателей с повышенным быстродействи-

ем [20]. Более того, каскадная релаксация биекситонных состояний считается на данный момент наиболее эффективным способом создания запутанных пар одиночных фотонов [21].

Ранее при расчетах энергии связи биекситона в квантовых точках использовался, как правило, модельный потенциал с резкими границами и бесконечной высотой барьера [1,22–26]. В реальных квантовых точках  $Cd_xZr_{1-x}Se/ZnSe$ , как отмечалось, локализующий потенциал является плавным и высота барьера конечна. Поэтому нам представляется интересным теоретическое сравнение зависимости энергии связи биекситона, локализованного в квантовых точках с различным модельным потенциалом. Ключевой параметр — энергия связи биекситона — зависит от корреляций между состояниями электронов и дырок, определяющих баланс между кулоновским притяжением и отталкиванием. В предшествующих работах учет корреляций производился в рамках методов псевдопотенциала [27] и сильной связи [28], метода численной матричной диагонализации [29], теории возмущений второго [22] и третьего [23] порядков, а также с применением вариационного расчета в рамках  $kp$ -теории возмущений [1,24–26], причем вариационный метод обеспечивает компромисс между точностью и трудоемкостью вычислений. Для плавного потенциала, в котором влияние интерфейсных эффектов минимально, использовать вариационный метод тем более удобно, что отсутствует проблема постановки граничных условий. В предыдущих работах расчет энергии связи биекситона вариационным методом осуществлялся для модельного потенциала с бесконечно высокими барьерами в приближении простой валентной зоны [1] и сложной валентной зоны [24]. Расчет энергии связи биекситона с плавным потенциалом производился для случая тонкого квантового диска с параболической зависимостью потенциала в плоскости диска без учета сложной структуры валентной зоны [26].

В настоящей работе представлены результаты расчета энергии связи экситона и биекситона в различных сферически-симметричных локализующих потенциалах на примере материальной системы  $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ . Проведено сравнение двух потенциалов с бесконечной высотой барьера: потенциала ящика (потенциала с резкими границами) и потенциала гармонического осциллятора (плавного потенциала). Исследование влияния конечной высоты потенциального барьера осуществляется на примере плавного потенциала Гаусса, который является хорошим приближением к реальному локализующему потенциалу в эпитаксиальных квантовых точках [30,31]. Поскольку разница диэлектрических проницаемостей между материалом квантовой точки и матрицы в системе  $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$  мала, мы полагаем их равными и пренебрегаем вкладами, обусловленными наличием диэлектрического контраста [1,25]. Для вычисления энергий связи экситона и биекситона нами используется вариационный метод в рамках  $kp$ -теории возмущений и анализируется влияние на энергию связи

биекситона наличия дополнительных поляризационных членов в волновых функциях электронной и дырочной подсистем, а также влияние сложной структуры валентной зоны.

## 2. Одночастичные волновые функции электрона и дырки

Ранее вариационным методом с учетом сложной структуры валентной зоны нами было получено решение задачи об одиночной дырке, локализованной в сферически-симметричных потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса, для произвольного отношения масс легкой и тяжелой дырки  $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ . Было показано, что предложенные пробные функции позволяют вычислить с высокой точностью не только энергию основного состояния одиночной дырки, но и параметры, существенно зависящие от вида волновой функции, такие как  $g$ -фактор и величина расщепления основного состояния, возникающего вследствие анизотропии формы потенциалов. Также было показано, что величина  $\beta$  ощутимо влияет как на энергию квантования, так и на вид волновых функций дырки. Аналогичные зависимости наблюдаются и для случая потенциала ящика с бесконечно высокими барьерами, причем в этом случае одночастичная задача решается аналитически для произвольного  $\beta$  [32].

Чтобы проследить зависимость от  $\beta$  для биекситона, рассмотрим два предельных случая:  $\beta = 1$  и  $0$ . Поскольку используемые в вариационном расчете для биекситона пробные волновые функции электронов и дырок построены на основе одночастичных волновых функций, рассмотрим сначала не взаимодействующие электрон и дырку. Гамильтонианы для не взаимодействующих носителей заряда в предельном случае  $\beta = 1$ , что соответствует простой валентной зоне, имеют вид

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \hat{V}(r_e), \quad (1)$$

$$\hat{H}_{h,\beta=1} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + \hat{V}(r_h), \quad (2)$$

$$\hat{V}_{\text{box}}(r_{e,h}) = \begin{cases} 0, & r_{e,h} < a, \\ \infty, & r_{e,h} \geq a, \end{cases} \quad (3)$$

$$\hat{V}_{\text{osc}}(r_{e,h}) = \frac{k_{e,h} r_{e,h}^2}{2}, \quad (4)$$

$$\hat{V}_G(r_{e,h}) = V_{\text{off}}^{e,h} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r_{e,h}^2}{b^2}\right) \right], \quad (5)$$

где  $\hat{V}_{\text{box}}(r_{e,h})$ ,  $\hat{V}_{\text{osc}}(r_{e,h})$ ,  $\hat{V}_G(r_{e,h})$  — операторы потенциальной энергии для потенциалов ящика, гармонического осциллятора и Гаусса,  $a$  — радиус ящика (совпадает с радиусом квантовой точки),  $k_{e,h}$  — жесткость потенциала гармонического осциллятора,  $V_{\text{off}}^{e,h}$  — высота

энергетического барьера в потенциале Гаусса,  $b$  — его характерный размер. Дисперсия электронов и дырок предполагается изотропной и параболической.

Для потенциала ящика и потенциала гармонического осциллятора основным состоянием невзаимодействующих электрона и дырки соответствуют следующие волновые функции и энергии:

$$\psi_{\text{box}}^{e,h}(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\sin(\pi r/a)}{r} Y_{00}(\Omega), \quad E_{\text{box}}^{e,h} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e,h} a^2}, \quad (6)$$

$$\psi_{\text{osc}}^{e,h}(r) = \frac{2}{L_{e,h}^{3/2} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2L_{e,h}^2}\right) Y_{00}(\Omega),$$

$$E_{\text{osc}}^{e,h} = \frac{3\hbar^2}{2m_{e,h} L_{e,h}^2}, \quad (7)$$

где характерная длина  $L_{e,h}$  связана с жесткостью потенциала осциллятора соотношением  $k_{e,h} = \hbar^2/2m_{e,h}L_{e,h}^4$ .

Для потенциала Гаусса аналитического решения не существует, но можно использовать пробные функции с одним вариационным параметром  $\alpha_{e,h}$  из работы [30], которые хорошо описывают основное состояние в предельном случае  $\beta = 1$

$$\psi_{\alpha}(r_{e,h}) = \frac{2\alpha_{e,h}^{3/4}}{L_{e,h}^{3/2} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha_{e,h} r_{e,h}^2}{2L_{e,h}^2}\right) Y_{00}(\Omega). \quad (8)$$

Значения  $\alpha_{e,h} = 1$  приводят функцию (8) к виду, соответствующему гармоническому осциллятору (7).

В предельном случае  $\beta = 0$  вид волновой функции дырки существенно изменится [30,32]. Рассмотрим четырехкратно вырожденную валентную зону  $\Gamma_8$  с большим спин-орбитальным расщеплением, которая описывается при помощи гамильтониана Латтинжера, в сферическом приближении принимающего вид [33,34]

$$\hat{H}_L = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ \left( \gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma \right) \hat{k}^2 - 2\gamma (\hat{\mathbf{k}}\mathbf{j})^2 \right], \quad (9)$$

где  $m_0$  — масса свободного электрона,  $\mathbf{j}$  — оператор внутреннего углового момента для  $j = 3/2$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma = (2\gamma_2 + 3\gamma_3)/5$  — параметры Латтинжера, связанные с массами легкой и тяжелой дырок соотношением  $m_{lh,hh} = m_0/(\gamma_1 \pm 2\gamma)$ . Гофрировкой валентной зоны в настоящей работе пренебрегаем.

Гамильтониан для дырки в квантовой точке с учетом сложной структуры валентной зоны имеет вид

$$\hat{H}_{h,\beta=0} = \hat{H}_L + \hat{V}(r_h). \quad (10)$$

Основным энергетическим состоянием изолированной дырки в сферической квантовой точке в полупроводнике с вырожденной валентной зоной  $\Gamma_8$  является состояние  $1S_{3/2}$  [35,36]. Данное состояние обладает полным угловым моментом  $\mathbf{F} = \mathbf{j} + \mathbf{l}$  с  $j = 3/2$  и является четырехкратно вырожденным по проекции  $\mathbf{F}$  на ось  $z$ .

Волновая функция в данном случае может быть записана в виде [34]

$$\Psi_M(r) = 2 \sum_{l=0,2} (-1)^{M-3/2} (i)^l R_l(r) \times \sum_{m+\mu=M} \begin{pmatrix} l & 3.2 & 3/2 \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{l,m}(\Omega) u_{\mu}, \quad (11)$$

где  $\begin{pmatrix} i & k & l \\ m & n & p \end{pmatrix} - 3j$  символы Вигнера,  $\mu = \pm 1/2, \pm 3/2$ , а  $u_{\mu}$  — блоховские функции четырехкратно вырожденной валентной зоны  $\Gamma_8$ , приведенные в работе [37]. Радиальные функции  $R_0$  и  $R_2$  из выражения (11) удовлетворяют системе дифференциальных уравнений из работ [34,38] и имеют для потенциала гармонического осциллятора и потенциала Гаусса следующий вид [38]:

$$R_0(r) = N \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{2L^2}\right) - R_2(r),$$

$$R_2(r) = N \frac{\alpha r^2}{2L^2} \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{2L^2}\right), \quad (12)$$

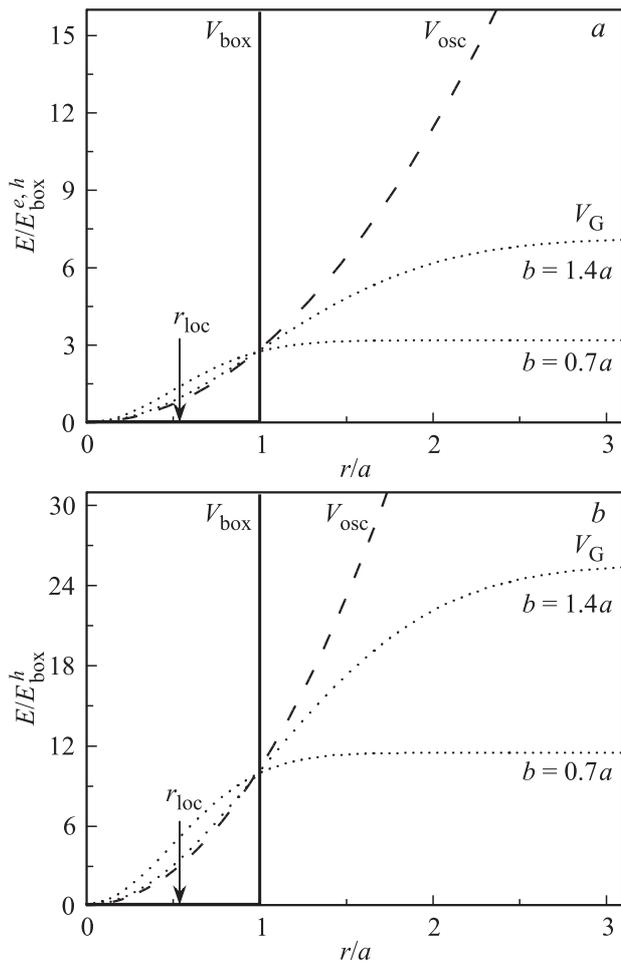
где  $\alpha$  — вариационный параметр,  $N$  — нормировочная константа. Для квантовой точки с резким потенциалом и бесконечными барьерами радиальные волновые функции дырки при  $\beta = 0$  имеют вид [35]

$$R_0(r) = N \left[ j_0\left(\frac{\varphi_2 r}{a}\right) - j_0(\varphi_2) \right], \quad R_2(r) = N j_2\left(\frac{\varphi_2 r}{a}\right), \quad (13)$$

где  $j_0(r)$ ,  $j_2(r)$  — сферические функции Бесселя,  $\varphi_2 \approx 5.76346$  — первый корень функции  $j_2(r)$ .

### 3. Условие одинаковой локализации

Энергии связи экситона и биэкситона сильно зависят от соотношения размеров областей локализации электронов и дырок. Если в случае потенциала ящика с бесконечными барьерами электрон и дырка всегда будут ограничены в одинаковом объеме границей квантовой точки, совпадающей с радиусом потенциала ящика  $a$ , то для плавных потенциалов осциллятора и Гаусса это не так. Поэтому для анализа влияния типа локализирующего потенциала необходимо задать критерий для их сравнения. Нами было выбрано следующее условие: параметры потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса должны быть такими, чтобы среднеквадратичные значения координат частиц, вычисленные на одночастичных волновых функциях, были равны среднеквадратичным значениям координат в потенциале ящика. В случае потенциала гармонического осциллятора при



**Рис. 1.** Вид исследуемых потенциалов ящика (сплошная линия), гармонического осциллятора (штриховая линия) и Гаусса (пунктирные линии) с одинаковой областью локализации в пределе  $\beta = 1$  для электрона и дырки ( $a$ ) и в пределе  $\beta = 0$  для дырки ( $b$ ). В качестве единиц измерения энергии в потенциалах для электронов и дырок использованы соответствующие энергии  $E_{\text{box}}^0$  электронов и дырок из выражения (6).

$\beta = 1$  равенство примет вид

$$r_{\text{loc}} = \sqrt{\langle \psi_{\text{osc}}^{e,h}(r_{e,h}) | r_{e,h}^2 | \psi_{\text{osc}}^{e,h}(r_{e,h}) \rangle} = \sqrt{\langle \psi_{\text{box}}^{e,h}(r_{e,h}) | r_{e,h}^2 | \psi_{\text{box}}^{e,h}(r_{e,h}) \rangle}. \quad (14)$$

Отсюда получается соотношение между радиусом квантовой точки  $a$  и осцилляторной длиной  $L_{e,h} : L_{e,h} = 0.434a$ . Если массы электрона и дырки различны, то из условия  $L_e = L_h$  следует, что жесткости потенциалов  $k_{e,h}$  будут также различны.

В пределе  $\beta = 0$  для потенциала ящика радиус локализации дырки почти не изменится ( $r_{\text{loc}} = 0.55a$  при  $\beta = 0$  и  $r_{\text{loc}} = 0.53a$  при  $\beta = 1$ ), тогда как в потенциале гармонического осциллятора при той же жесткости  $k_h$  он увеличится в 1.4 раза. Поэтому при  $\beta = 0$  соотношение между радиусом квантовой точ-

ки  $a$  и осцилляторной длиной дырки  $L_h$  принимает вид  $L_h = 0.434a/1.4 = 0.31a$ . Для потенциала Гаусса такого однозначного соответствия установить нельзя, так как локализация частиц зависит одновременно и от высоты потенциального барьера  $V_{\text{off}}$ , и от характерной длины  $b$ . Поэтому для каждого значения  $V_{\text{off}}$  необходимо подбирать соответствующее значение  $b$ , при котором будет выполняться условие одинаковой локализации. Вид используемых при дальнейших расчетах потенциалов с одинаковой локализацией представлен на рис. 1.

#### 4. ЭКСИТОН

Энергия связи бизекситона определяется как разность энергии двух невзаимодействующих экситонов и полной энергии бизекситона:  $E_{XX}^b = 2E_X - E_{XX}$  ( $E_X$  — энергия экситона, а  $E_{XX}$  — энергия бизекситона), поэтому необходимо сначала вычислить энергию экситона. Используя представленные выше одночастичные функции, учтем кулоновское взаимодействие между одним электроном и одной дыркой в рамках режима сильного размерного квантования ( $a \ll a_B$ , где  $a_B = a_0\epsilon/\mu$  — экситонный боровский радиус,  $\mu = (m_e m_h)/(m_e + m_h)$  — приведенная масса экситона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость). В рассматриваемом пределе полная волновая функция экситона может быть факторизована на произведение волновых функций электрона и дырки. Гамильтониан для экситона в двух предельных случаях ( $\beta = 1$  и  $0$ ) имеет вид

$$\hat{H}_{X,\beta=1,0} = \hat{H}_{h,\beta=1,0} + \hat{H}_e - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|}. \quad (15)$$

В режиме сильного размерного квантования энергию связи экситона  $E_X^b = E_e + E_h - E_X$  (где  $E_e$  и  $E_h$  — энергии невзаимодействующих электрона и дырки) можно найти в рамках первого порядка теории возмущений. Для этого усредним оператор кулоновского взаимодействия из выражения (15) на одночастичных волновых функциях  $\psi_{\text{osc}}^{e,h}$  либо  $\psi_{\text{box}}^{e,h}$  в случае потенциала гармонического осциллятора и ящика соответственно. Отношение полученной таким образом величины энергии связи  $E_C \approx E_X^b$  к суммарной энергии размерного квантования изолированных носителей  $E_e + E_h$  оказывается  $\propto \mu a$ , т.е. зависит от отношения масс носителей только в меру изменения  $\mu$ . В случае же различных отношений  $m_e/m_h$ , соответствующих неизменной величине  $\mu$ , первый порядок теории возмущений дает одинаковый результат для величины  $E_X^b/(E_e + E_h)$ . Чтобы увидеть зависимость для величины  $E_X^b/(E_e + E_h)$  от отношения  $m_e/m_h$  при фиксированном  $\mu$ , найдем энергию связи экситона  $E_X^b$  вариационным методом, позволяющим учесть влияние кулоновского взаимодействия на волновые функции электрона и дырки, что соответствует использованию теории возмущений более высоких порядков.

В предельном случае простой валентной зоны ( $\beta = 1$ ), для потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса

пробные функции для экситона имеют вид

$$\Psi_{\text{osc},G}^{\text{ex}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_{\alpha_e}(r_e)\psi_{\alpha_h}(r_h). \quad (16)$$

Для потенциала ящика имеем следующие пробные функции [35]:

$$\Psi_{\text{box}}^{\text{ex}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_{\text{box}}^e(r_e)\psi_{\text{box}}^h(r_h)\exp(-\alpha_e r_e^2 - \alpha_h r_h^2), \quad (17)$$

где  $\alpha_e$  и  $\alpha_h$  — подгоночные параметры, позволяющие учесть изменение одночастичных волновых функций, возникающее вследствие кулоновского притяжения между носителями заряда. Отметим, что параметры  $\alpha_e$  и  $\alpha_h$  для экситона всегда положительны.

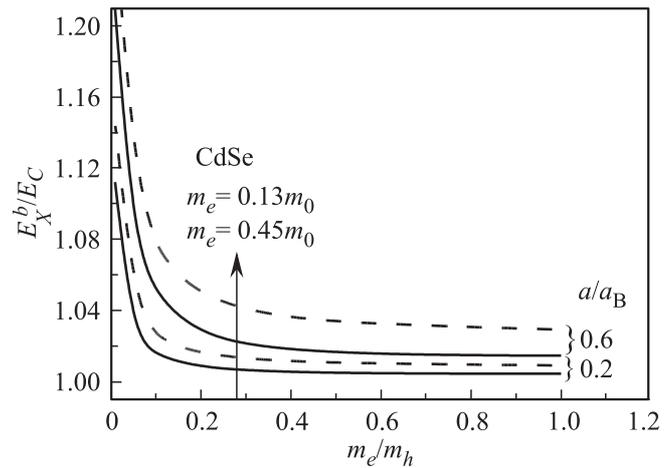
Результаты расчета показали, что в отличие от первого порядка теории возмущений вариационный метод предсказывает сильный рост энергии связи экситона  $E_X^b$  при малых  $m_e/m_h$ . В этом случае энергия размерного квантования электрона много больше энергии размерного квантования дырки, хотя суммарная энергия квантования остается неизменной. Тогда становится применимым адиабатическое приближение, когда дырку можно рассматривать как движущуюся в суммарном потенциале квантовой точки и кулоновского взаимодействия, усредненного на волновой функции электрона [39]. Из рис. 2 можно видеть, что вариационный метод позволяет проследить переход от режима сильного размерного квантования для обоих носителей к адиабатическому режиму для дырки. Следует отметить, что эффективный потенциал, действующий на дырку в адиабатическом приближении в случае потенциала ящика, с высокой точностью может быть аппроксимирован потенциалом Гаусса вплоть до границы квантовой точки [40]

$$V_{\text{ad}} = \frac{e^2}{\epsilon a} \left[ -2.348 + 0.508 \frac{\pi^2}{3} (1 - \exp(-x^2/0.508)) \right], \quad (18)$$

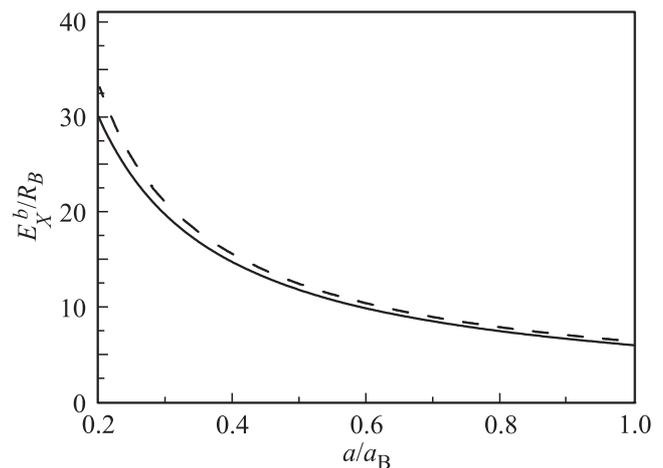
где  $x = r/a$ .

На рис. 2 выделено значение отношения масс электрона и дырки для CdSe. Можно видеть, что для масс электрона и дырки  $m_e = 0.13m_0$  и  $m_h = 0.45m_0$  роль корреляций еще не столь существенна и адиабатическое приближение для дырки неприменимо. Вариационный метод дает в этом случае значение  $E_X^b$ , лишь на несколько процентов отличающееся от значения  $E_C$ , полученного по теории возмущений.

Зависимости энергии связи экситона  $E_X^b$ , выраженной в единицах экситонного Ридберга  $R_B = R\mu/\epsilon^2$ , от радиуса квантовой точки  $a$  для потенциала ящика, а также для потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса показаны на рис. 3. Зависимости  $E_X^b$  для потенциалов Гаусса с различной характерной длиной  $b$  практически точно совпадают с зависимостью для потенциала гармонического осциллятора (на рисунке они неотличимы). Следует отметить, что значения  $E_X^b$  при  $\beta = 0$  мало отличаются от значений, полученных при  $\beta = 1$ , для всех исследуемых потенциалов. Таким образом, для экситона величина энергии связи  $E_X^b$  при условии одинаковой



**Рис. 2.** Зависимости  $E_X^b/E_C$  от отношения масс электрона и дырки при фиксированной величине приведенной массы экситона  $\mu = 0.1m_0$  в потенциале ящика (сплошные линии) и потенциале гармонического осциллятора (штриховые линии) для  $a/a_B = 0.6$  и  $0.2$ .



**Рис. 3.** Зависимости энергии связи экситона  $E_X^b$  для потенциала ящика (сплошная линия), а также для потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса (штриховая линия) от радиуса квантовой точки  $a$ . Представленные зависимости с высокой точностью совпадают для  $\beta = 1$  и  $0$ .

области локализации одиночных частиц слабо зависит от вида потенциала и величины  $\beta$ , несмотря на то что сами значения полной энергии экситона  $E_X$  будут существенно различны.

## 5. Биэкситон

Если для экситона теория возмущений первого порядка позволяет довольно точно оценить энергию связи  $E_C \approx E_X^b$ , то в случае биэкситона при  $\beta = 1$  энергия связи  $E_{XX}^b$  будет тождественно равна нулю ввиду равенства энергий кулоновского притяжения и отталкивания, а в

случае  $\beta = 0$  это даст отрицательную величину  $E_{XX}^b$  из-за разного вида волновых функций электронов и дырок [35]. Чтобы получить положительную энергию связи биэкситона, мы вариационным методом минимизируем полную энергию биэкситона  $E_{XX}$ , которая описывается следующим гамильтонианом:

$$\hat{H}_{XX} = \hat{H}_{h1,\beta=1,0} + \hat{H}_{h2,\beta=1,0} + \hat{H}_{e1} + \hat{H}_{e2} - \sum_{i,j=1,2} \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_{ei} - \mathbf{r}_{hj}|} + \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_{e1} - \mathbf{r}_{e2}|} + \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_{h1} - \mathbf{r}_{h2}|}. \quad (19)$$

Как и в случае экситона, полная волновая функция биэкситона может быть факторизована на произведение волновых функций электронной и дырочной подсистем, каждая из которых состоит из двух соответствующих частиц. Волновая функция биэкситона с учетом спина должна быть антисимметричной относительно перестановок одинаковых носителей заряда между собой. Это приводит к условию симметричности координатных частей волновых функций электронной и дырочной подсистем. Для решения задачи в квантовой точке с потенциалом гармонического осциллятора и потенциалом Гаусса мы используем двухчастичные симметризованные волновые функции электронов и дырок, образованные из соответствующих одночастичных функций  $\psi_a(r)$ , из выражения (8)

$$\varphi(r_1, r_2) = \psi_{a1}(r_1)\psi_{a2}(r_2) + \psi_{a2}(r_1)\psi_{a1}(r_2). \quad (20)$$

Для жесткого потенциала с бесконечным барьером использовалась следующая комбинация:

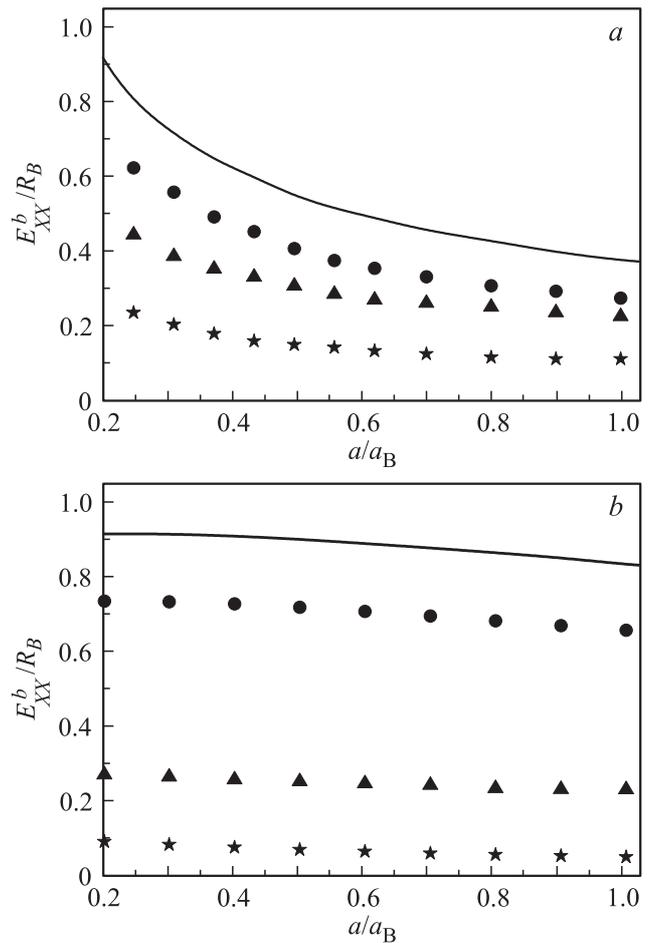
$$\varphi(r_1, r_2) = \psi_{\text{box}}^{e,h}(r_1)\psi_{\text{box}}^{e,h}(r_2) [\exp(\alpha_1 r_1^2 - \alpha_2 r_2^2) + \exp(-\alpha_2 r_1^2 - \alpha_1 r_2^2)]. \quad (21)$$

Чтобы оптимизировать баланс между кулоновским отталкиванием одноименно заряженных частиц и притяжением разноименно заряженных частиц, мы дополнительно вводим поляризационные члены по аналогии с работой [41]. Общий вид модифицированной двухчастичной волновой функции для двух электронов (дырок) в случае  $\beta = 1$  для каждого из исследуемых потенциалов будет иметь вид

$$\varphi_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N\varphi(r_1, r_2) (1 + C_p(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2), \quad (22)$$

где  $C_p$  — поляризационный вариационный параметр,  $N$  — нормировочный множитель. Необходимо отметить, что для потенциала ящика допускаются отрицательные значения вариационных параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в функции (21), что позволяет дополнительно оптимизировать энергию кулоновского взаимодействия между носителями заряда.

В случае  $\beta = 0$  основное состояние двух дырок характеризуется их полным моментом  $\mathbf{J} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2$ ,  $F_1 = F_2 = 3/2$ . Из таких дырок можно сформировать



**Рис. 4.** Зависимости энергии связи биэкситона  $E_{XX}^b$  от радиуса квантовой точки  $a$  в пределе  $\beta = 1$  для потенциалов ящика (a) и гармонического осциллятора (b). Сплошными линиями показаны зависимости  $E_{XX}^b$ , вычисленные с поляризационными членами для дырок и электронов, кружками — только для дырок, треугольниками — только для электронов, звездочками показан результат без поляризационных членок.

два типа состояний дырочной подсистемы биэкситона, удовлетворяющих условию антисимметричности полной двухчастичной волновой функции относительно перестановки дырок: одно с полным моментом дырок  $J = 2$ , а другое — с  $J = 0$ . Соответствующие данным состояниям волновые функции имеют вид [24]

$$\Phi_{J,J_z}^{1,2} = (-1)^{J_z} \sqrt{2J+1} \times \sum_{M_1+M_2=J_z} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & J \\ M_1 & M_2 & -J_z \end{pmatrix} \Psi_{M_1}^1(r_1)\Psi_{M_2}^2(r_2), \quad (23)$$

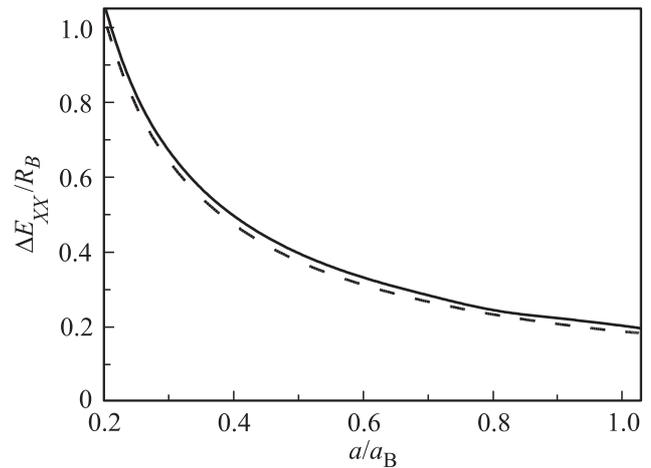
где  $J_z$  — проекция момента  $J$ . Здесь для  $\Psi_M^{1,2}$  введен верхний индекс, отражающий возможность двух наборов радиальных функций  $R_0^{1,2}$  и  $R_2^{1,2}$ , определенных в уравнениях (12,13) и отличающихся параметром  $\alpha$  ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ). Если радиальные функции различаются ( $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ), то пробная двухчастичная функция выбирается в виде

антисимметричной комбинации собственных функций полного момента

$$\xi_{J,J_z} = \frac{1}{2} \left[ \Phi_{J,J_z}^{1,2}(r_1, r_2) - \Phi_{J,J_z}^{1,2}(r_2, r_1) \right]. \quad (24)$$

Для анализа влияния корреляций на энергию связи биэкситона в пределе  $\beta = 1$  проведем расчет без поляризационных членов ( $C_{ph} = C_{pe} = 0$ ), с одним поляризационным членом ( $C_{ph} = 0$  и  $C_{pe} \neq 0$  либо  $C_{ph} \neq 0$  и  $C_{pe} = 0$ ), а также с двумя поляризационными членами  $C_{ph} \neq 0$  и  $C_{pe} \neq 0$ . Для  $\beta = 0$  мы производим расчет без поляризационных членов, а также с поляризационным членом только для электронов.

На рис. 4 приведены зависимости энергии связи биэкситона  $E_{XX}^b$  от радиуса квантовой точки  $a$ , вычисленные для различных наборов поляризационных параметров в волновой функции биэкситона для потенциалов ящика ( $a$ ) и гармонического осциллятора ( $b$ ). Сплошны-



**Рис. 6.** Зависимости расщепления между биэкситонными состояниями с  $J = 2$  и  $0$  от радиуса квантовой точки  $a$ , вычисленные вариационным методом для потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса с различными  $b$  (сплошная линия), а также по теории возмущений для потенциала гармонического осциллятора (штриховая линия) при  $\beta = 0$ .

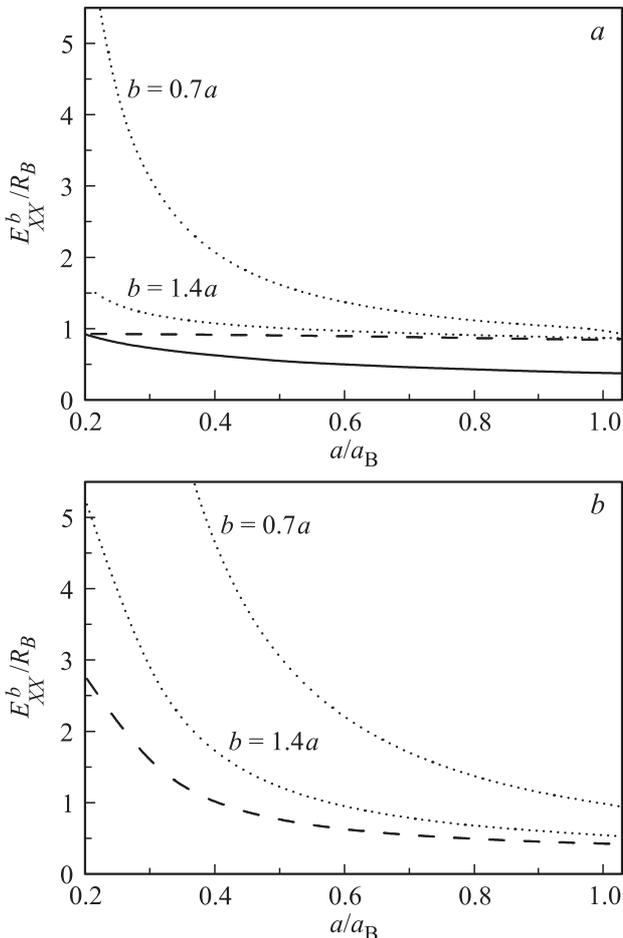
ми линиями представлены результаты расчетов  $E_{XX}^b$  с поляризационными членами для электронов и дырок, когда  $C_{ph} \neq 0$  и  $C_{pe} \neq 0$ . Расчеты с меньшим числом поляризационных параметров представлены на рисунке символами.

На рис. 5,  $a$  представлены зависимости энергии связи биэкситона  $E_{XX}^b$  от радиуса квантовой точки  $a$  для всех исследуемых потенциалов в пределе  $\beta = 1$ , полученные с учетом обоих поляризационных членов. На рис. 5,  $b$  представлены зависимости энергии связи биэкситона с  $J = 2$  в потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса для предельного случая  $\beta = 0$  с поляризационным членом только для электронов.

Как было отмечено выше, в пределе  $\beta = 0$  существуют два биэкситонных состояния, различающиеся полным угловым моментом двух дырок:  $J = 2$  и  $0$ . Зависимость расщепления между данными состояниями в потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса показана на рис. 6.

## 6. Обсуждение результатов

Как можно было предположить, наибольший выигрыш в энергии связи биэкситона  $E_{XX}$  достигается при учете поляризационных членов в волновой функции как для дырок, так и для электронов. Рассмотрение значений, вычисленных с одним поляризационным членом, показывает, что более важным является учет корреляций между наиболее тяжелыми частицами, которыми в нашем случае являются дырки. При этом энергия связи  $E_{XX}^b$ , найденная для потенциала гармонического осциллятора, почти не меняется с увеличением размера квантовой точки независимо от количества учтенных



**Рис. 5.** Зависимости энергии связи биэкситона  $E_{XX}^b$  от радиуса квантовой точки  $a$  для потенциалов ящика (сплошная линия), гармонического осциллятора (штриховая линия) и Гаусса (пунктирные линии) с различной характерной длиной  $b$  в пределе  $\beta = 1$ , рассчитанные с двумя поляризационными членами ( $a$ ), и для потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса в пределе  $\beta = 0$  с поляризационным членом только для электронов на примере биэкситона с  $J = 2$  ( $b$ ).

поляризационных членов при  $\beta = 1$  в отличие от потенциала ящика, где она резко возрастает с уменьшением отношения  $a/a_B$ . Необходимо пояснить, что в отличие от работы [41] в наших расчетах поляризационный член  $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  возведен в квадрат. Выбор такого поляризационного члена для исследуемых нами потенциалов оказывается более удобным. Причина заключается в том, что в случае иона водорода, который исследовался в работе [41], расстояние между последующими возбужденными уровнями убывает. Их подмешивание позволяет сильно понизить кулоновское отталкивание за счет поляризации носителей, но не приводит к росту кинетической энергии. В случае же потенциалов ящика и гармонического осциллятора такое подмешивание приводит к сильному росту энергии размерного квантования. Возведение в квадрат дает подмешивание состояний только с  $l = 1$ , что позволяет в достаточной степени уменьшить кулоновское отталкивание без значительного роста энергии размерного квантования и тем самым увеличить энергию связи биекситона.

Полученные результаты демонстрируют, что при условии одинаковой локализации наибольшее значение энергии связи биекситона  $E_{XX}^b$  достигается в потенциале Гаусса (рис. 5). Величина  $E_{XX}^b$  максимальна при малых значениях  $b$ , не превышающих характерный размер точки  $a$ . При увеличении  $b$  величина  $E_{XX}^b$  начинает убывать и асимптотически стремится к значению энергии связи для потенциала гармонического осциллятора. Положительную энергию связи биекситона в предельном случае  $\beta = 0$  нам удалось получить только для плавных потенциалов (рис. 5,  $b$ ). Вероятно, это связано с тем, что для  $\beta = 0$  учитывался только один поляризационный член для электронов, который дает наименьший выигрыш в энергии  $E_{XX}^b$ . Для потенциала ящика энергия связи биекситона, вычисленная по теории возмущений и без поляризационных членов [35], отрицательна, и учет только электронного поляризационного члена не позволяет скомпенсировать кулоновское отталкивание между дырками. Однако даже при неполной компенсации энергии  $E_{XX}^b$  в потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса оказывается больше для  $\beta = 0$ , чем величина  $E_{XX}^b$ , вычисленная с двумя поляризационными членами для  $\beta = 1$ . Также возникает выраженная зависимость энергии связи биекситона в потенциале гармонического осциллятора от размера квантовой точки, отсутствующая в предельном случае  $\beta = 1$ .

Размерная зависимость расщепления между состояниями биекситона с  $J = 2$  и  $0$  практически одинакова для потенциала гармонического осциллятора и потенциалов Гаусса с различными  $b$ . Следует отметить, что величина расщепления, вычисленная вариационным способом, хорошо согласуется с величиной, найденной в рамках теории возмущений первого порядка. Таким образом, хотя теория возмущений первого порядка дает отрицательное значение энергии связи биекситона, что далеко не всегда реализуется, она позволяет довольно точно оценить энергию обменного взаимодействия

дырок в биекситоне для дальнейшего анализа тонкой энергетической структуры. Существуют различные точки зрения относительно того, какую — высокочастотную или статическую — диэлектрическую проницаемость нужно использовать в операторе кулоновского взаимодействия [42–44]. При расчетах мы использовали высокочастотную диэлектрическую проницаемость для CdSe  $\epsilon = \epsilon_\infty = 6.2$  [45]. Расчет с использованием статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 = 10$  не ведет к качественному изменению зависимостей энергии связи биекситона в исследуемых потенциалах, а приводит только к уменьшению величины  $E_{XX}^b$  приблизительно в 2 раза, что вызвано влиянием  $\epsilon$  на кулоновское взаимодействие.

## 7. Заключение

В работе представлены результаты вариационного расчета в рамках  $kp$ -теории возмущений энергии связи биекситона, локализованного в сферически-симметричных модельных потенциалах: бесконечно глубокого ящика, гармонического осциллятора и потенциала Гаусса, имеющего конечную высоту потенциального барьера. Было установлено, что вид локализуемого потенциала, учет корреляций между одноименными носителями заряда при помощи поляризационных членов в волновых функциях электронной и дырочной подсистем, а также учет сложной структуры валентной зоны для дырок проводят к разным величинам и размерным зависимостям энергии связи биекситона  $E_{XX}^b$ . Основным практическим результатом работы является демонстрация возможности повышения величины энергии связи биекситона в квантовых точках, имеющих потенциальный профиль гауссова вида, таких как эпитаксиальные квантовые точки на основе CdZnSe. Данный вывод является предварительным; его подтверждение нуждается в более точных расчетах. Отметим, что большая величина энергии связи биекситона обеспечивает прежде всего большее энергетическое расстояние между экситонной и биекситонной линиями в спектрах излучения одиночных квантовых точек и, следовательно, спектральную селективность при наблюдении и раздельном использовании этих линий. Усиление локализации биекситонов по сравнению с локализацией невзаимодействующих экситонов позволяет также повысить температурную стабильность узких линий фотолюминесценции из биекситонных состояний. Совокупность этих факторов может оказаться определяющей при выборе системы для реализации эффективных и быстродействующих излучателей видимого диапазона.

## Список литературы

- [1] T. Takagahara. Phys. Rev. B **39**, 10206 (1989).
- [2] V.D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. Kummell, A. Forchel. Phys. Rev. Lett. **82**, 1780 (1999).
- [3] B. Patton, W. Langbein, U. Woggon. Phys. Rev. B **68**, 125316 (2003).

- [4] H.P. Wagner, H.-P. Tranitz, H. Preis, W. Langbein, K. Leosson, J.M. Hvam. *Phys. Rev. B* **60**, 10640 (1999).
- [5] Semiconductors. physics of II–VI and I–VII compounds. Semimagnetic semiconductors / Eds K.-H. Hellwege, O. Madelung. Landolt–Bornstein. New Series. Springer-Verlag, Berlin (1982). Group III. V. 17. Pt b.
- [6] D. Hommel, K. Leonardi, H. Heinke, H. Selke, K. Ohkawa, F. Gindele, U. Woggon. *Phys. Status Solidi B* **202**, 835 (1997).
- [7] F. Gindele, U. Woggon, W. Langbein, J.M. Hvam, K. Leonardi, D. Hommel, H. Selke. *Phys. Rev. B* **60**, 8773 (1999).
- [8] A. Klochikhin, A. Reznitsky, B. Dal Don, H. Priller, H. Kalt, C. Klingshirn, S. Permogorov, S. Ivanov. *Phys. Rev. B* **69**, 085308 (2004).
- [9] A. Reznitsky, M. Eremenko, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1717 (2015).
- [10] T.V. Shubina, A.V. Rodina, M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.A. Toropov, M.V. Rakhlin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, A.A. Sitnikova, D.I. Kuritsyn, S.M. Sergeev, Z.F. Krasil'nik, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi B* **253**, 1485 (2016).
- [11] A.A. Golovatenko, M.A. Semina, A.V. Rodina, T.V. Shubina. *Acta Phys. Pol. A* **129**, 107 (2016).
- [12] D. Litvinov, M. Schowalter, A. Rosenauer, B. Daniel, J. Fallert, W. Löffler, H. Kalt, M. Hetterich. *Phys. Status Solidi A* **205**, 2892 (2008).
- [13] M. Nasilowski, P. Spinicelli, G. Patriarche, B. Dubertret. *Nano Lett.* **15**, 3953 (2015).
- [14] G.E. Cragg, A.L. Efron. *Nano Lett.* **10**, 313 (2010).
- [15] F. Garcia-Santamaria, S. Brovelli, R. Viswanatha, J.A. Hollingsworth, H. Htoon, S.A. Crooker, V.I. Klimov. *Nano Lett.* **11**, 687 (2011).
- [16] W.K. Bae, L.A. Padilha, Y.-S. Park, H. McDaniel, I. Robel, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. *ACS Nano* **7**, 3411 (2003).
- [17] S. Strauf, S.M. Ulrich, K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, A. Forchel. *Phys. Status Solidi B* **238**, 321 (2003).
- [18] A. Tribu, G. Sallen, T. Aichele, R. André, J.-P. Poizat, C. Bougerol, S. Tatarenko, K. Kheng. *Nano Lett.* **8**, 4326 (2008).
- [19] O. Fedorych, C. Kruse, A. Ruban, D. Hommel, G. Bacher, T. Kümmell. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 061114 (2012).
- [20] R.M. Thompson, R.M. Stevenson, A.J. Shields, I. Farrer, C.J. Lobo, D.A. Ritchie, M.L. Leadbeater, M. Pepper. *Phys. Rev. B* **64**, 201302(R) (2001).
- [21] Single semiconductor quantum dots. Ser. Nanoscience and Nanotechnology / Ed. P. Michler. Springer-Verlag, Berlin (2009). Ch. 6, 7.
- [22] L. Banyai. *Phys. Rev. B* **39**, 8022 (1989).
- [23] G.W. Bryant. *Phys. Rev. B* **41**, 1243 (1990).
- [24] O. Akimoto, E. Hanamura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 1537 (1972).
- [25] Г.Б. Григорян, А.В. Родина, А.Л. Эфрос. *ФТТ* **32**, 3512 (1990).
- [26] W. Xie. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3149 (2001).
- [27] M. Califano, A. Franceschetti, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **75**, 115401 (2007).
- [28] M. Korkusinski, O. Voznyy, P. Hawrylak. *Phys. Rev. B* **82**, 245304 (2010).
- [29] Y.Z. Hu, S.W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, E.L. Pollock, F.F. Abraham. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1805 (1990).
- [30] M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.V. Rodina. *Phys. Rev. B* **93**, 045409 (2016).
- [31] Т.В. Шубина, К.Г. Беляев, М.А. Семина, А.В. Родина, А.А. Головатенко, А.А. Торопов, С.В. Сорокин, И.В. Седова, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, П.С. Копьев, С.В. Иванов. *ФТТ* **58**, 2175 (2016).
- [32] A.L. Efron, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [33] J.M. Luttinger. *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).
- [34] Б.Л. Гельмонт, М.И. Дьяконов. *ФТП* **5**, 2191 (1971).
- [35] A.L. Efron, A.V. Rodina. *Solid State Commun.* **72**, 645 (1989).
- [36] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, A.L. Efron. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993).
- [37] E.L. Ivchenko. Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. Alpha Science International, Ltd, Harrow, UK (2005). 427 p.
- [38] A.V. Rodina, A.L. Efron. *Phys. Rev. B* **82**, 125324 (2010).
- [39] А.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП* **16**, 1209 (1982).
- [40] А.А. Головатенко, М.А. Семина, А.В. Родина. In: Proc. of the 23rd Symp. „Nanostructures: physics and technology“. St. Petersburg (2015). P. 105.
- [41] S. Chandrasekhar. *Astrophys. J.* **100**, 176 (1944).
- [42] A.V. Rodina, A.L. Efron. *ЖЭТФ* **149**, 641 (2016).
- [43] К.А. Свит, К.С. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. C* **119**, 19496 (2015).
- [44] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **42**, 173 (1993).
- [45] O. Madelung. *Semiconductors: data handbook*. Springer, Berlin (2004). 691 p.