Размерный эффект Штарка и внутризонные переходы в полупроводниковом сферическом слое

© В.А. Арутюнян

Гюмрийский образовательный комплекс Государственного инженерного университета Армении,
377503 Гюмри, Армения

(Поступила в Редакцию 6 августа 2002 г.
В окончательной редакции 26 ноября 2002 г.)

Рассмотрено влияние однородного внешнего электрического поля на состояния носителей заряда в квантованном сферическом слое. Получена явная зависимость величины энергетического сдвига от напряженности внешнего поля и геометрических размеров образца. Рассчитан коэффициент электрооптического поглощения для внутризонных дипольных переходов.

В настоящее время интенсивно исследуются оптические и электрооптические свойства различных квазинульмерных структур со сферической симметрией — как квантовых точек (см. обзор [1]), так и многослойных сферических наногетероструктур [2–6]. Эти исследования стимулированы тем, что подобные гетерофазные системы являются очень перспективными материалами для создания новейших элементов современной оптоэлектроники. Ясно, что в ряду исследований подобных структур необходимым звеном является исследование физических свойств отдельно взятого нанокристаллического сферического слоя. Как с чисто физической, так и с прикладной точек зрения, подобный нанокристалл интересен прежде всего тем, что синтезирует в себе как свойства квантованных пленок (КП), так и сферических квантовых точек (КТ) и в силу комбинирования их уникальных свойств может иметь применение как в „чистом“ виде, так в качестве составной компоненты при создании многослойных сферических наногетероструктур с требуемыми характеристиками. В этой связи определенный интерес представляет, в частности, исследование влияния внешнего электрического поля на состояния носителей заряда в таком слое. Штарковскому расщеплению уровней и элктрооптическим явлениям в КП посвящено множество экспериментальных и теоретических работ. В ряде работ рассмотрен также квантово-размерный эффект Штарка в квантовых точках сферической формы [8–10]. Так, в [8,9] экспериментально выявлена зависимость величины штарковского сдвига энергетических уровней от геометрических размеров образца, обусловленная квантованием движения электронов и дырок, а в [10] развита теория Штарк-эффекта в КТ при условиях, когда помимо отдельного квантования движения каждого из носителей возможно также и связывание электронно-дырочной пары в объемный экситон, и предложен новый электрооптический метод для определения критических размеров сферы, выше которых становится возможным образование в ней трехмерного экситона. Среди множества оптоэлектронных явлений в низкоразмерных полупроводниках большой интерес проявляется к исследованию внутризонных оптических переходов между размерно-квантованными состояниями в различных квантовых ямах, что связано с возможным созданием на их основе инфракрасных детекторов, скоростных модуляторов, эмиттеров и каскадных лазеров [11].

Цель настоящей работы — теоретическое рассмотрение перестройки энергетического спектра носителей заряда в квантованном сферическом слое под действием однородного электрического поля и соответствующего влияния внешнего поля на форму полосы внутризонного оптического поглощения.

1. Электронные состояния в слое

Рассмотрение проведем для случая, когда слой достаточно тонкий и имеет место „режим сильного квантования“, т.е. когда толщина слоя L много меньше боровского радиуса трехмерного экситона a_0. С другой стороны, в смысле технической реализуемости наиболее реалистичным представляется слой большого радиуса, когда толщина собственно слоя L также значительно меньше радиусов кора R_1 и внешней среды R_2,

$$\frac{L^2}{R_1^2} \ll 1, \quad (L = R_2 - R_1). \tag{1}$$

В этом случае для слоя физически довольно адекватной будет являться модель квантовой ямы, свернутой в сферу [12],

$$U(r) = \begin{cases} 0, & R_1 \le r \le R_2, \\ \infty, & r \ge R_2,\ r \le R_1. \end{cases} \tag{2}$$

В рамках этой модели (см. Приложение) для энергии и огибающих волновых функций невозмущенных одноэлектронных состояний в слое в приближении изотропной эффективной массы μ получаем

$$E_{n,l}^{(0)} = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2\mu L^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2} \equiv E_{1,0}^{(0)} n^2 + E_l(R_0) \equiv E_{\text{conf}} + E_{\text{rot}}, \tag{3}$$

$$\psi^{(0)}_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)=\phi^{(0)}_n(r)Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$$

$$\equiv\sqrt{\frac{2}{L}}\,\frac{1}{r}\sin\pi n/L\,(r-R_1)Y_{l,m}(\vartheta,\varphi),\quad(4)$$

где n, l, m — соответственно радиальное, орбитальное и азимутальное квантовые числа, $Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$ — нормированные шаровые функции, r,ϑ,φ — переменные сферическое системы координат, а эффективный ротационной радиус R_0 определяется из условия

$$U_l(R_0)=\frac{1}{2}\left[U_l(R_1)+U_l(R_2)\right].\quad(5)$$

Предположим теперь, что внешнее однородное поле напряженностью $\mathbf{F}$ направлено вдоль оси z: $\mathbf{F}=\mathbf{F}(0,0F)$. В общем случае, когда диэлектрические проницаемости кора ε_1, слоя ε_2 и внешней среды ε_3 различны, для возмущения $\hat V$, связанного с электростатическим потенциалом в слое [13], получаем

$$\hat V=qF\left(\mathrm{Br}+\frac{C}{r^2}\right)\cos\vartheta,\quad(6)$$

$$B=\frac{C}{R_1^3}\,\frac{\varepsilon_3+2\varepsilon_2}{\varepsilon_2-\varepsilon_1};$$

$$C=\frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_2-\varepsilon_1)R_1^3R_2^3}{(\varepsilon_2+2\varepsilon_1)(\varepsilon_3+2\varepsilon_2)R_2^3+2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)(\varepsilon_2-\varepsilon_3)R_1^3}.$$

Внешнее поле можно рассматривать как возмущение в том случае, если будет выполняться условие

$$\frac{qFL}{\varepsilon}\ll E^{(0)}_{1,0},\quad(7)$$

где q — заряд частицы, $\varepsilon=(2\varepsilon_{2,3}+\varepsilon_{2,1})/3$, $\varepsilon_{2,3}=\varepsilon_2/\varepsilon_3$, $\varepsilon_{2,1}=\varepsilon_2/\varepsilon_1$, а $F^{(0)}_{1,0}$ — энергия основного состояния частицы в слое в отсутствие поля, т. е. если энергия, сообщаемая частице полем, будет много меньше энергии размерного квантования.

Из (6) нетрудно видеть,что линейный Штарк-эффект в системе отсутствует. Для поправки второго порядка $\Delta E^{(2)}_{n,l}$ к энергии произвольного состояния $|n,l,m\rangle$ в общем виде получаем

$$\Delta E^{(2)}_{n,l}=|V_{l,l-1}|^2\sum_{n\neq n'}\frac{|V_{n,n'}|^2}{E^{(0)}_{n,l}-E^{(0)}_{n',l-1}}$$

$$+|V_{l,l+1}|^2\sum_{n\neq n'}\frac{|V_{n,n'}|^2}{E^{(0)}_{n,l}-E^{(0)}_{n',l+1}},\quad(8)$$

где $V_{n,n'}$ — матричный элемент оператора (6), построенный на радиальных волновых функциях $\Phi^{(0)}_n(r)$ из (4),

$$V_{n,n'}=q\,\frac{FL}{\pi^2}\,\frac{8nn'}{(n^2-n'^2)^2}\left[-B+C\,\frac{R_1^3+R_2^3}{R_1^3R_2^3}\right]$$

$$\equiv V(R_1,R_2)\,\frac{nn'}{(n^2-n'^2)^2}\,qFL,\quad(9)$$

а для $V_{l,l\pm1}$ соответственно имеем

$$V_{l,l\pm1}=\begin{cases} i\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}, & l\to l-1\ (l=1,2,\ldots),\\ -i\sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}, & l\to l+1\ (l=0,1,2,\ldots).\end{cases}\quad(10)$$

Подставляя теперь (9) и (10) в (8) и проведя суммирование по n' [14], для $\Delta E^{(2)}_{n,l}$ получаем

$$\Delta E^{(2)}_{n,l}=\frac{q^2F^2L^2}{48n^2E^{(0)}_{n,0}}\,|V(R_1,R_2)|^2(f_{n,l}+g_{n,l}),\quad(11)$$

где $f_{n,l}, g_{n,l}$ имеют следующий вид:

$$f_{n,l}=\left(1-\frac{15}{\pi^2n^2}\right)\left(|V_{l,l-1}|^2+|V_{l,l+1}|^2\right),\quad(12)$$

$$g_{n,l}=\left(\frac{1}{5}+\frac{1}{2\pi^2n^2}-\frac{21}{\pi^4n^4}\right)\left(\frac{L}{R_0}\right)^2$$

$$\times\left[(l+1)|V_{l,l+1}|^2-l|V_{l,l-1}|^2\right].\quad(13)$$

Для возмущенной части волновой функции $\psi^{(1)}_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)$ в общем виде соответственно получаем

$$\psi^{(1)}_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)\cong Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)\cos\vartheta$$

$$\times\frac{1}{E^{(0)}_{1,0}}\sum_{n\neq n'}\frac{V_{n,n'}\Phi^{(0)}_{n'}(r)}{n^2-n'^2}.\quad(14)$$

2. Внутризонные переходы в присутствии однородного электрического поля

Для возмущения, связанного с действием световой волны, имеем [15]

$$\hat A=\frac{eA_0}{m_0c}\,(\mathbf{e}\hat{\mathbf{p}}),\quad(15)$$

где A_0 — амплитуда световой волны, m_0 — масса свободного электрона, e — его заряд, c — скорость света в вакууме, $\hat{\mathbf{p}}$ — трехмерный оператор импульса. Предположим, что падающая волна с частотой ω поляризована линейно и вектор поляризации $\mathbf{e}$ ориентирован по оси Z. Тогда при расчете дипольных матричных элементов оператора (15) для внутризонных $i\to f$ переходов, интегрирование по азимутальному углу приводит к следующему, общему для всех переходов $|n_i,l_i,m_i\rangle\to|n_f,l_f,m_f\rangle$ правилу отбора по азимутальному квантовому числу: $\Delta m=0$. По орбитальному числу получаем следующие правила отбора: $\Delta l=\pm1$ — для матричных элементов нулевого порядка $M^{(0)}_{f,i}$; $\Delta l=0,\pm2$ — для матричных элементов первого порядка малости $M^{(1)}_{f,i}$. Для названных матричных элементов соответственно получаем следующие выражения:

$$M^{(0)}_{f,i} \cong \hbar\,\frac{|e|A_0}{m_0cL}\,A_{l,l\pm1}$$
$$\times\begin{cases}\left(l+\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\right)\ln\frac{R_2}{R_1}, & n_f=n_i;\ (l\equiv l_i),\\ \frac{4n_fn_i}{n_f^2-n_i^2}, & n_f\pm n_i=\pm(2k+1),\\ 0, & n_f\pm n_i=\pm 2k,\end{cases}\qquad(16)$$

где $k=0,1,2,\ldots$. Здесь и далее $A_{l_i,l_f}\equiv V_{l_i,l_f}$, что следует из (4), (6), 15);

$$M^{(1)}_{f,i}\cong\frac{4\hbar e^2A_0}{m_0cL}\,\frac{FL}{E^{(0)}_{1,0}}\,V(R_1,R_2)\,\frac{n_fn_i}{n_f^2-n_i^2}\left(\frac{1}{n_f^2}+\frac{1}{n_i^2}\right)$$
$$\times\begin{cases}|V_{l,l+1}|^2+|V_{l,l-1}|^2, & l_f=l_i=l;\ n_f\neq n_i;\\ V_{l,l\pm1}V_{l,l\pm2}, & l_f=l\pm2;\ n_f\neq n_i;\\ 0, & n_f=n_i.\end{cases}\qquad(17)$$

Вид матричных элементов $V_{l,l\pm2}$ хорошо известен [16] и выписывать их явно мы не будем. В силу наличия различных правил отбора, в конечном выражении для коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ интерференционные члены типа $M^{(0)}_{f,i}M^{(1)}_{f,i}$ будут отсутствовать, и $\alpha(\omega)$ представится в виде двух слагаемых, явный вид которых полностью не приводится

$$\alpha(\omega)=\alpha^{(0)}(\omega)+\alpha^{(1)}(\omega),$$
$$\alpha^{(0)}(\omega)\sim\sum_{f,i}|M^{(0)}_{f,i}|^2\,\delta(E_f-E_i\mp\hbar\omega),$$
$$\alpha^{(1)}(\omega)\sim\sum_{f,i}|M^{(1)}_{f,i}|^2\,\delta(E_f-E_i\mp\hbar\omega),\qquad(18)$$

ω — частота света, $\delta(x)$ — дельта-функция, а

$$E_{f,i}=E^{(0)}_{f,i}+\Delta E^{(2)}_{f,i}.\qquad(19)$$

Верхний знак в (18) соответствует поглощению, а нижний — излучению фотона при внутризонных дипольных переходах.

3. Обсуждение результатов

В рамках предложенной модели можно заключить следующее.

1) Полоса внутризонного оптического поглощения состоит из двух серий: основной $\alpha^{(0)}(\omega)$ и полевого сателлита $\alpha^{(1)}(\omega)$ с различными пороговыми частотами и отличными друг от друга правилам отбора, что исключает какое-либо наложение этих двух серий.

2) При диагональных по радиальному числу переходах для данного значения l частоты поглощения-излучения отстоят друг от друга на величину

$$\Delta\omega=\frac{1}{\hbar}\left\{\frac{\hbar^2}{\mu R_0^2}+\Delta E^{(2)}_{n,l+1}+\Delta E^{(2)}_{n,l-1}\right\},$$

в то время как в отсутствие поля при $n_f=n_i\equiv n$ для данного l наблюдалось бы результирующее поглощение на равноотстоящих частотах

$$\omega_l=\frac{\hbar l}{\mu R_0^2}.$$

3) Наличие диагональных по радиальному числу переходов обусловлено также конечностью размеров образца. Из (11), (16), (18) нетрудно видеть, что при $R_1,R_2\to\infty$ не только будут отсутствовать переходы между состояниями с $n_f=n_i$, а вообще вся серия $\alpha^{(0)}(\omega)$ переходит в полосу, характерную для внутризонного поглощения в плоско-параллельной пленке при наличии однородного внешнего поля [7].

4) По сравнению с $\alpha^{(0)}(\omega)$ для серии $\alpha^{(1)}(\omega)$ имеет место дополнительная модуляция, обусловленная полевым фактором

$$\frac{FL}{E^{(0)}_{1,0}}\,V(R_1,R_2)\left(\frac{1}{n_f^2}+\frac{1}{n_i^2}\right).$$

Кроме того, интенсивность переходов в этой серии зависит также и от значения эффективной массы носителей заряда в зоне, что опять же обусловлено наличием внешнего поля.

Таким образом, в рассмотренном случае внутризонное поглощение заметно зависит от внешнего поля, и варьируя величиной поля и геометрическими размерами образца, можно добиться регулирования как частотного режима, так и величины внутризонного поглощения.

Приложение

Рассмотрим развитый в работе модельный подход применительно к композиции CdS/HgS/CdS. В таблице приведены соответствующие физические характеристики для β-модификаций полупроводниковых кристаллов CdS и HgS (данные взяты из [2–4,17,18]).

1. Применимость предложенной модели

Если взять для HgS толщину $L\sim5-10$ nm, то кулоновским взаимодействием при этом ($L^2/a_{\mathrm{ex}}^2\sim0.01-0.04$) можно пренебречь, и в слое будет реализован для носителей заряда режим „сильного“ квантования. Если теперь для радиуса кора взять интервал значений $R_1\sim15-30$ nm, то, с другой стороны, в среде кора (и внешней оболочки) будут отсутствовать размерные эффекты для носителей ($R_1/a_{\mathrm{ex}}\sim5-10$). С другой стороны, будут выполняться условия (1) ($L^2/R_1^2\sim0.1$), и „сепарация“ движения частицы на радиальную и ротационную части при этом также будет оправданной. Для выбранных размеров системы оценки значений E_{conf} и E_{rot} для электронов с

Материал	a, nm	ε_0	E_g, eV	μ_c/m_0	μ_v/m_0	U^c, eV	U^v, eV	ΔU^c, eV	ΔU^v, eV	a_{ex}
CdS	0.5818	9.1	2.5	0.2	0.7	−3.8	−6.3	–	–	≈ 3
HgS	0.5851	18.2	0.5	0.036	0.044	−5	−5.5	1.2	−0.8	≈ 50

Примечание. μ_c, μ_v — эффективные массы носителей заряда; a — постоянная решетки; E_g — ширина запрещенной зоны массивного образца; U^c — минимум зоны проводимости, отсчитанный от вакуумного уровня; U^v — максимум валентной зоны; ΔU^c, ΔU^v — соответствующие значения энергетических разрывов для этих зон, a_{ex} — боровский радиус трехмерного экситона в данном материале, ε — статическая диэлектрическая проницаемость.

и дырок v дают следующие значения:

$$a)\ L = 5, \qquad R_1 = 15, \qquad R_2 = 20\,\text{nm};$$

$$E^c_{\text{conf}} \approx 42.4 \cdot 10^{-3}, \quad E^v_{\text{conf}} \approx 34.7 \cdot 10^{-3}\,\text{eV};$$

$$E^c_{\text{rot}} \approx 3.7 \cdot 10^{-3}, \qquad E^v_{\text{rot}} \approx 3 \cdot 10^{-3}\,\text{eV}; \tag{П.1}$$

$$b)\ L = 10, \qquad R_1 = 30, \qquad R_2 = 40\,\text{nm};$$

$$E^c_{\text{conf}} \approx 10.6 \cdot 10^{-3}, \quad E^v_{\text{conf}} \approx 8.7 \cdot 10^{-3}\,\text{eV};$$

$$E^c_{\text{rot}} \approx 1 \cdot 10^{-3}, \qquad E^v_{\text{rot}} \approx 0.82 \cdot 10^{-3}\,\text{eV}. \tag{П.2}$$

Сравнение энергии квантования носителей $E^{c,v}_{\text{conf}}$ из (П.1), (П.2) с величиной разрыва зон $\Delta U^{c,v}$ из Таблицы наглядно показывает, что для не сильно возбужденных состояний модель квантовой ямы (2) для выбранной композиции также будет выполняться с достаточной точностью.

2. Внешнее поле как возмущение

Для композиции из выбранных материалов $\varepsilon = (2\varepsilon_{2,3} + \varepsilon_{2,1})/3 = 2$ условие (7) принимает вид

$$qFL \ll 2E_{\text{conf}}, \tag{П.3}$$

и для напряженности F приходим к следующим ограничениям: a) $L = 5\,\text{nm}$, $F \ll 1.7 \cdot 10^5\,\text{V/cm}$; b) $L = 10\,\text{nm}$, $F \ll 4.2 \cdot 10^4\,\text{V/cm}$. Иными словами, при толщине $L \sim 5{-}10\,\text{nm}$ в качестве верхнего предела для внешнего поля как возмущения можно взять соответственно значения $F \sim 10^4$ и $F \sim 10^3\,\text{V/cm}$.

3. Оценка величины штарковского сдвига

Благодаря соотношениям $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1 = 2\varepsilon_3$ между диэлектрическими постоянными кора слоя и внешней оболочки зависимость от R_1, R_2 в функции $V(R_1, R_2)$ из (9) оказывается очень слабой, и для представляюще наибольший интерес поправки к основному состоянию ($n = 1$, $l = 0$) приходим к следующей довольно точной „рабочей" формуле:

$$\Delta E^{(2)}_{1,0} \approx 0.2\mu/\hbar^2 (qFL^2)^2. \tag{П.4}$$

При $L = 5\,\text{nm}$, $F = 2 \cdot 10^4\,\text{V/cm}$ для $\Delta E^{(2)}_{1,0}$ получаем

$$\Delta E^{(2)}_{0,1} \approx 2.5 \cdot 10^{-4}\,\text{eV}.$$

К тому же результату приходим и прямыми расчетами по формуле (11).

При изменении F и L в допускаемых рамками приближения интервалах в экспериментальном плане ключевым параметром является величина FL^2, ввиду существенной функциональной зависимости от которой количественные результаты опыта будут в большой степени чувствительны к вариациям как величины внешнего поля, так и геометрических размеров системы.

Список литературы

[1] С.В. Гапоненко. ФТП **30**, 577 (1996).
[2] Joseph. W. Haus, H.S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama. Phys. Rev. B **47**, *3*, 1359 (1993).
[3] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, H. Weller. Phys. Rev. B **49**, *24*, 17 072 (1994).
[4] A. Mews, A.V. Kadavanich, U. Banin, A.P. Alivasatos. Phys. Rev. B **53**, *20*, 13 242 (1996).
[5] Н.В. Ткач. ФТТ **39**, 1109 (1997).
[6] Н.В. Ткач, В.А. Головацкий, О.Н. Войцеховская. ФТП **34**, 602 (2000).
[7] S. Schmitt-Rink, D.S. Chemia, D.A.B. Miller. Adv. Phys. **38**, 89 (1989).
[8] А.И. Екимов, П.А. Скворцов, Т.В. Шубина. ЖТФ **59**, *3*, 202 (1989).
[9] S. Nomura, T. Kobayashi. Sol. Stat. Commun. **74**, *10*, 1153 (1990).
[10] С.И. Покутний. ФТП **34**, 1120 (2000).
[11] Э.П. Синявский, С.М. Соковнич, ФТП **33**, 828 (1999); B.F. Levine, K.K. Choi, C.C. Bethea, J. Walker, K.J. Malik. Appl. Phys. Lett. **50**, 1092 (1987); J. Faist, F. Capasso, D.L. Sinco. Science **264**, 553 (1994).
[12] В.В. Роткин, Р.А. Сурис. ФТТ **36**, *12*, 3569 (1994).
[13] В. Смайт. Электростатика и электродинамика. ИЛ., М. (1954).
[14] А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Маричев. Интегралы и ряды. Наука, М. (1981).
[15] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978).
[16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М. (1974).
[17] Н.В. Ткач, А.М. Маханец, Г.Г. Зегря. ФТП **36**, 543 (2002).
[18] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М. (1976).