

# Экситонные состояния в полупроводниковых сферических наноструктурах

© С.И. Покутний<sup>¶</sup>

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

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

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

## 1. Введение

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

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

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

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

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

## 2. Спектр экситона в квазиульмерной полупроводниковой системе

Следуя работам [14–20], рассмотрим простую модель квазиульмерной системы: нейтральную полупроводниковую сферическую КТ радиуса  $a$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ , окруженную средой с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ , причем диэлектрическая проницаемость КТ  $\varepsilon_2$  существенно больше диэлектрической проницаемости среды  $\varepsilon_1$  (т.е.  $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ ). В объеме такой КТ движутся электрон  $e$  и дырка  $h$  с эффективными массами  $m_e$  и  $m_h$  ( $r_e$  и  $r_h$  — расстояние электрона и дырки от центра КТ) (см. рис. 1). Предполагается, что зоны электронов и дырок имеют параболическую форму.

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

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

— боровские радиусы электрона, дырки и экситона соответственно в неограниченном полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ ,  $e$  — заряд электрона,

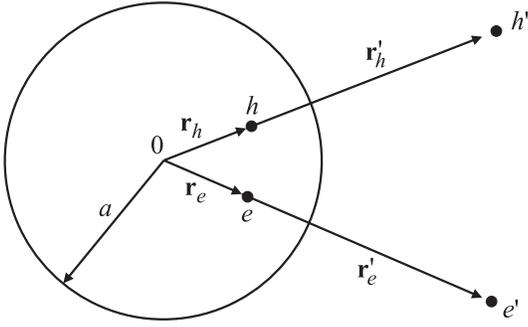
$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

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

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

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

<sup>¶</sup> E-mail: univer@ivt.ilyichevsk.odessa.ua



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

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

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

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

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

и самой большой величиной задачи, где

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

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

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

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

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

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

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

дырки с собственным изображением:

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

электрона и дырки с „чужими“ изображениями:

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

и энергии кулоновского взаимодействия электрона с дыркой:

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

где частота колебаний дырки

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

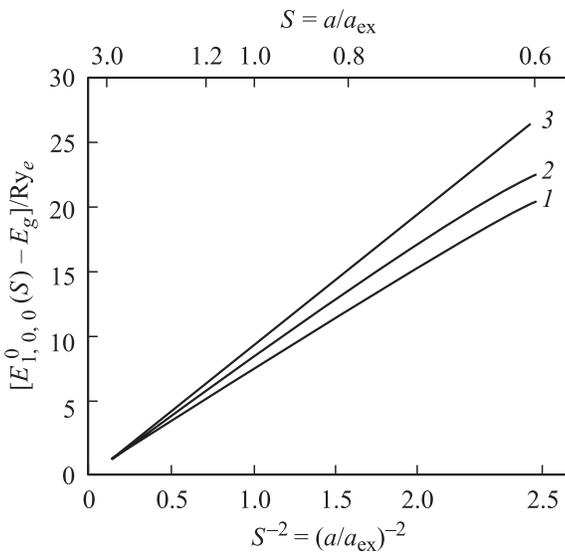
В работах [5,8] наблюдались пики межзонного поглощения диспергированных в прозрачной матрице силикатного стекла (с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1 = 2.25$ ) сферических КТ CdS ( $\epsilon_2 = 9.3$ ) с радиусами  $a$  в интервале от 1.2 до 30 нм. Эффективные массы

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 4. Заключение

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

## Список литературы

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

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

*Редактор Т.А. Полянская*

## **Exciton states in semiconductor spherical nanostructures**

*S.I. Pokutnyi*

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