Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met. 2007, т. 8, сс. 157–170
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

PACS numbers: 68.65.Hb, 71.35.Cc, 71.35.Ee, 73.20.Mf, 73.21.La, 73.22.Lp, 78.67.-n

Межзонное поглощение света квазинульмерными наносистемами

А. П. Шпак, С. И. Покутний*, В. Н. Уваров

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина
**Отдел теоретических проблем спектроскопии низкоразмерных систем*
Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
ул. Данченко, 17[а],
68002 Ильичевск, Одесская обл., Украина

Проведен обзор результатов теоретических и экспериментальных исследований по межзонному поглощению света полупроводниковыми сферическими нанокристаллами. Показано, что учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью нанокристалла вызывает сдвиг порога поглощения в нанокристалле в коротковолновую сторону. Установлено, что край поглощения нанокристаллов формируется двумя сравнимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона.

Виконано огляд результатів теоретичних та експериментальних досліджень з міжзонного вбирання світла напівпровідниковими сферичними нанокристалами. Показано, що врахування поляризаційної взаємодії електрона і дірки з поверхнею нанокристала спричиняє зсув порогу вбирання в нанокристалі в короткохвильовий бік. Встановлено, що край вбирання нанокристалів формується двома порівнянними за інтенсивністю переходами з ріжних рівнів розмірного квантування дірки на нижній рівень розмірного квантування електрона.

The results of theoretical and experimental investigations of interband absorption of light in semiconductor spherical nanocrystals are analyzed. As shown, the absorption threshold in a nanocrystal is shifted to shorter wavelengths if the polarization-related interaction of electrons and holes with the nanocrystal surface is taken into account. As ascertained, the absorption edge for nanocrystals is formed by two transitions comparable in intensity. These transitions occur from different levels of size-related quantization for a hole to the lower level of size-related quantization for an electron.

Ключевые слова: межзонное поглощение, квазинульмерные наноструктуры, экситон, нанокристалл, поляризационное взаимодействие.

(*Получено 15 мая 2007 г.*)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно исследуются оптические [1–9] и электрооптические [1–6, 10–15] свойства квазинульмерных наноструктур, состоящих из полупроводниковых нанокристаллов (ПН) сферической формы, так называемых квантовых точек с радиусами $a \approx 1–10$ нм, выращенных в полупроводниковых (диэлектрических) матрицах. Такие исследования вызваны тем, что подобные наносистемы являются новыми перспективными материалами для создания новых элементов нелинейной нанооптоэлектроники (в частности, элементов для управления оптическими сигналами в оптических компьютерах [16, 17] и в качестве активной области инжекционных полупроводниковых нанолазеров [1–9, 16–19]).

Поскольку энергетическая щель полупроводника существенно меньше, чем в диэлектрических матрицах, движение носителей заряда в ПН ограничено его объемом. При этом величина a сравнима с характерными размерами квазичастиц в полупроводниках. В этих условиях влияние поверхности раздела ПН–диэлектрическая матрица может вызвать размерное квантование энергетического спектра электрона и дырки в ПН, связанное как с чисто пространственным ограничением области квантования [20], так и с поляризационным взаимодействием носителей заряда с поверхностью ПН [1–9, 21–39].

Оптические и электрооптические свойства таких квазинульмерных наноструктур определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [1–9, 21–39]. Методами оптической спектроскопии в подобных наноструктурах были обнаружены эффекты размерного квантования энергетического спектра электронов [29, 30] и экситонов [31].

В работах [21, 32–39] проанализированы условия локализации носителей заряда в окрестности сферической поверхности раздела двух диэлектрических сред. Возникающее при этом поляризационное взаимодействие носителя заряда $U(r, a)$ с индуцированным на такой поверхности раздела поверхностным зарядом зависит от величины относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1/\varepsilon_2$; здесь r — расстояние носителя заряда до центра диэлектрической наночастицы, a — радиус наночастицы, ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости среды и погруженной в нее диэлектрической наночастицы.

Для носителей заряда, движущихся вблизи диэлектрической наночастицы, существуют две возможности:

1) поляризационное взаимодействие $U(r, a)$ приводит к притяже-

нию носителя заряда к поверхности наночастицы (при $\varepsilon < 1$ — к внешней поверхности наночастицы, при $\varepsilon > 1$ — к внутренней поверхности наночастицы) и образованию, соответственно, внешних поверхностных состояний [21, 32, 33] и внутренних поверхностных состояний [21, 34];

2) при $\varepsilon < 1$ поляризационное взаимодействие $U(r, a)$ вызывает отталкивание носителей заряда от внутренней поверхности диэлектрической наночастицы и возникновение в ее объеме объемных локальных состояний [9, 21, 35–37]; при этом спектр низколежащих объемных состояний имеет осцилляторный вид [35–37].

В работах [38, 39] теоретически исследовано взаимодействие электромагнитного поля с вышеуказанными локальными одночастичными состояниями носителей заряда, возникающими вблизи границы диэлектрической (полупроводниковой или металлической) наночастицы. При этом в рамках дипольного приближения получена зависимость от радиуса ПН a и частоты ω сечения резонансного поглощения света

$$\sigma_{abs}(\omega, a) \simeq \omega F(\omega) a^{3/2} \tag{1}$$

на объемных состояниях [21, 35–37] и

$$\sigma_{abs}(\omega, a) \simeq \omega F(\omega) a^{2} \tag{2}$$

на внешних [21, 32, 33] и внутренних [21, 34] поверхностных состояниях. Функция $F(\omega)$ имеет обычный резонансный вид и вблизи резонанса не зависит от радиуса ПН a.

Сравнение выражений (1) и (2) показало, что локализация носителей заряда на сферической поверхности раздела и внутри ПН имеет различное проявление размерной и частотной зависимостей в поглощении электромагнитного поля. Это обстоятельство давало дополнительную возможность для спектроскопического обнаружения и исследования таких макроскопических локальных состояний.

В экспериментальных работах [17, 40] исследовались оптические свойства массива ПН InAs и InSb в матрицах GaAs и GaSb и связанные с ними приборные характеристики инжекционного нанолазера с активной областью на основе этих массивов ПН. При этом наблюдался сильный коротковолновый сдвиг линии лазерной генерации массива ПН. В таком массиве, начиная с размеров ПН $a \approx 1$–7 нм, энергетический спектр носителей заряда является полностью дискретным [1–9, 21–28]. В первом приближении спектр таких квантоворазмерных состояний можно описать спектром носителей заряда, движущихся в сферически симметричной яме с бесконечными стенками [18, 19, 41, 42]. В работе [43] развита теория взаимодействия электромагнитного поля с вышеуказанными одночастичными дискретными состояниями носителей заряда, возникающими в объеме ПН.

В экспериментальных работах [29–31] было обнаружено, что структура спектра межзонного поглощения света ПН определялась размерным квантованием энергетического спектра его квазичастиц. Развитая в [20] теория межзонного поглощения света в ПН не учитывала вклад поляризационного взаимодействия носителей заряда с поверхностью ПН в спектр электрона и дырки в ПН.

В работах [44, 45] теоретически изучалось поглощение и люминесценция света несферическими нанокристаллами селенида кадмия. При этом в [44, 45], так же как и в [20], не учитывалось влияние поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН на процессы поглощения и люминесценцию света такими ПН.

В работах [46, 47] учитывалось влияние поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН на межзонное поглощение света в ПН. В этих работах получено выражение для коэффициента поглощения света как функции радиуса ПН a и параметров задачи в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью ПН играло существенную роль. Было показано, что учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН приводил к тому обстоятельству, что порог поглощения в ПН претерпевал сдвиг в коротковолновую сторону. Установлено, что край поглощения ПН формировался двумя сравнимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона.

Интерес к исследованию электрооптических эффектов в квазинульмерных полупроводниковых наносистемах определяется тем, что в них штарковский сдвиг уровней энергии пространственно ограниченных электронно-дырочных пар (экситонов) не сопровождался резким падением силы осциллятора соответствующих переходов в ПН [10], которая имела большие значения, превосходящие типичные значения силы осциллятора переходов для полупроводников [38, 39]. В результате экситонные состояния в электрических полях, существенно больших, чем поле ионизации в объемном полупроводнике, не разрушаются при сдвигах, превышающих величину энергии связи экситона [11, 12].

В работах [10, 48] исследовано влияние электрического поля напряженностью до 10^7 В/м на спектры поглощения стекол, активированных нанокристаллами CdS и CdSSe, в области края межзонного поглощения. Обнаруженная в [10, 48] зависимость величины штарковского сдвига уровней энергии электрона и дырки от размера a ПН была обусловлена особенностями энергетического спектра пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) в однородном внешнем электрическом поле.

В [10, 48] не изучался вопрос о возникновении объемных экситонов в ПН, помещенных во внешнее электрическое поле. Под объемным экситоном в ПН будем понимать экситон, структура которого (приведенная эффективная масса, боровский радиус, энергия связи) в ПН не отличается от таковой структуры экситона в неограниченном полупроводниковом материале [1–6, 25].

В работах [13–15] развита теория квантоворазмерного эффекта Штарка в ПН в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью ПН играет доминирующую роль. Установлено, что сдвиги энергетических уровней размерного квантования электронно-дырочной пары в ПН в однородном внешнем поле в области межзонного поглощения определялись квадратичным эффектом Штарка. Предложен новый электрооптический метод, дающий возможность определить величины критических радиусов ПН, в которых могут возникнуть объемные экситоны.

В данном обзоре изучено межзонное поглощение света в полупроводниковых сферических нанокристаллах. Показано, что поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью нанокристалла оказывает существенное влияние на процессы межзонного поглощения света полупроводниковыми нанокристаллами.

2. СПЕКТР ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПАРЫ В НАНОКРИСТАЛЛЕ

В [1–9, 13–15, 21–28] изучалась простая модель квазинульмерной наноструктуры: нейтральный сферический ПН радиуса a с диэлектрической проницаемостью ε_2, окруженный средой с диэлектрической проницаемостью ε_1. В объеме такого ПН движутся электрон e и дырка h с эффективными массами m_e и m_h (r_e и r_h — расстояния электрона и дырки от центра ПН), причем диэлектрические проницаемости нанокристалла и диэлектрической матрицы сильно отличаются ($\varepsilon_1 << \varepsilon_2$). Предполагалось также, что зоны электронов и дырок в ПН имели параболическую форму.

В [1–9, 13–15, 21–28] также считалось, что выполняется условие

$$m_e << m_h . \tag{3}$$

Справедливость неравенства (3) дает возможность рассматривать движение тяжелой дырки в электронном потенциале, усредненном по движению электрона (адиабатическое приближение). При этом волновая функция электронно-дырочной пары в ПН в адиабатическом приближении имеет вид [1]

$$\Psi\left(r_e, r_h\right) = \Psi_{n_e,\, l_e,\, m_e}(r_e, \Theta, \varphi)\, \chi^{n_e,\, l_e,\, m_e}_{n_h,\, l_h,\, m_h}(r_h, \Theta, \varphi)\,, \tag{4}$$

где $\Psi_{n_e,\,l_e,\,m_e}(r_e,\Theta,\varphi)$ и $\chi^{n_e,\,l_e,\,m_e}_{n_h,\,l_h,\,m_h}(r_h,\Theta,\varphi)$ — волновые функции электрона и дырки (n_e, l_e, m_e, и n_h, l_h, m_h — радиальное, орбитальное и азимутальное квантовые числа электрона и дырки, Θ и φ — их азимутальные и полярные углы).

В изучаемой простой модели квазинульмерной наноструктуры в рамках вышеизложенных приближений, а также в адиабатическом приближении (3) и в приближении эффективной массы при использовании только первого порядка теории возмущений на электронных волновых функциях $\Psi_{n_e,\,l_e,\,m_e}(r_e,\Theta,\varphi)$ (4) сферической потенциальной ямы бесконечной глубины ПН был получен спектр электронно-дырочной пары [22–24]:

$$E^{n_h,\,l_h,\,m_h}_{n_e,\,l_e=\,m_e=0}(S) = E_g + \frac{\pi^2 n_e^2}{S^2}\frac{m_h}{m_e} + \frac{1}{S}\left(Z_{n_e,0} + P_{n_e,0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right) + \omega_0(S,n_e)\left(t_h + \frac{3}{2}\right), \quad (5)$$

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

$$P_{n_e,0} = 2\,Ci(2\pi n_e) - 2\ln(2\pi n_e) - 2\gamma + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1, \quad (6)$$

$$\omega_0(S,n_e) = 2\left(1 + (2/3)\pi^2 n_e^2\right)^{1/2} S^{-3/2},$$

которая двигалась в ПН радиуса S в состоянии (n_e, $l_e = m_e = 0$; n_h, l_h, m_h), где $t_h = (2n_h + l_h)$ — главное квантовое число дырки. При этом $S = (a/a_h)$ — безразмерный радиус ПН, $a_e = \varepsilon_2\hbar^2/m_e e^2$, $a_h = \varepsilon_2\hbar^2/m_h e^2$, $a_{ex} = \varepsilon_2\hbar^2/\mu e^2$ — боровские радиусы электрона, дырки и экситона в полупроводниковом монокристалле с диэлектрической проницаемостью ε_2, $\mu = m_e m_h/(m_e + m_h)$ и E_g — приведенная эффективная масса экситона и ширина запрещенной зоны, соответственно, в полупроводниковом монокристалле с диэлектрической проницаемостью ε_2, a_0 — характерный размер порядка межатомного [1], $Ci(y)$ — интегральный косинус, $\gamma = 0{,}577$ — постоянная Эйлера. Здесь и далее энергия измеряется в единицах $Ry_h = (\hbar^2/2m_h a_h^2)$.

Спектр электронно-дырочной пары (5), (6) найден в [22–24] только для случая, в котором радиус a ПН ограничен условием

$$(a_0/a_h) \ll 1 < S \le (a_e/a_h) \approx (a_{ex}/a_h). \quad (7)$$

В выражении для частоты колебаний дырки $\omega_0(S,n_e)$ (6) первый член в круглой скобке обусловлен энергией поляризационного взаимодействия, тогда как второй член в круглой скобке определяется энергией кулоновского взаимодействия электрона и дырки в ПН, которое, как показано в [20], дает частоту колебаний дырки

$$\tilde{\omega}_0\left(S,n_e\right)=2\left(\left(2/3\right)\pi^2 n_e^2\right)^{1/2} S^{-3/2}. \qquad (8)$$

Выполнение условия (7) приводит к тому, что вклад поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН ($\sim e^2/\varepsilon_2 a$) (два последних члена в (5)) в спектр электронно-дырочной пары (5) в ПН будет сравним по порядку величины с энергией связи экситона ($E_{ex}=\hbar^2/2\mu a_{ex}^2$) в полупроводниковом монокристалле с диэлектрической проницаемостью ε_2 [1, 5, 6, 27, 28].

Последний член в спектре электронно-дырочной пары (5) представлял собой спектр тяжелой дырки, совершающей осцилляторные колебания с частотой $\omega_0(S,n_e)$ (6) в адиабатическом электронном потенциале в ПН радиусом S (7) [23, 24]. При этом волновая функция дырки $\chi_{t_h}^{n_e,l_e,m_e}\left(r_h,\Theta,\varphi\right)$ (4) выражалась через нечетные полиномы Эрмита [20].

Следует отметить, что спектр электронно-дырочной пары (5) в ПН применим только для нижайших состояний электронно-дырочной пары (n_e, 0, 0; t_h), для которых выполняется неравенство [23, 24]:

$$E_{n_e,0,0}^{t_h}\left(S\right)-E_g \ll \Delta V\left(S\right), \qquad (9)$$

где $\Delta V(S)$ — глубина потенциальной ямы для электронов в ПН, например в ПН сульфида кадмия в области размеров, определяемых условием (7), величина $\Delta V=2{,}3{-}2{,}5$ эВ [49].

Выражение для частоты осцилляторных колебаний дырки $\omega_0(S,n_e)$ (6) получено в [23, 24, 46, 47] в предположении, что существует сильный скачок ($\varepsilon_2/\varepsilon_1 \gg 1$) между диэлектрическими проницаемостями ПН ε_2 и окружающей его матрицы ε_1, при котором энергия поляризационного взаимодействия вносит существенный вклад ($1/\left(2/3\right)\pi^2 n_e^2$) в частоту колебаний дырки $\omega_0(S,n_e)$ (6). Причем с ростом главного квантового числа дырки n_e величина такого вклада уменьшается как n_e^2 (при $n_e=1$ величина вклада достигает заметного значения ($1/\left(2/3\right)\pi^2\approx 0{,}15$), а при $n_e=2$ величина вклада ($1/\left(2/3\right)\pi^2\approx 0{,}04$) пренебрежимо мала).

Последнее обстоятельство приводит к тому, что учет поляризационного взаимодействия вызывает увеличение частоты колебаний дырки $\omega_0(S,n_e)$ (6) по сравнению с частотой колебаний дырки $\tilde{\omega}_0\left(S,n_e\right)$ (8) [20], обусловленной только лишь кулоновским взаимодействием электрона с дыркой в ПН. Другими словами, скачок ($\varepsilon_2/\varepsilon_1 \gg 1$) между диэлектрическими проницаемостями ПН и окружающей его матрицей приводит к увеличению расстояния между эквидистантными уровнями дырки $\omega_0(S, n_e)$ (6), по сравнению с таковыми расстояниями $\tilde{\omega}_0\left(S, n_e\right)$ (8) [20], что в свою очередь вызывает эффект усиления локализации дырки в электронном адиабатическом потенциале в ПН, который был впервые теоретически предсказан в [23, 24, 46, 47].

Следует отметить, что низкотемпературный энергетический спектр электронно-дырочной пары (5), (6) в ПН получен в [22–24] в пренебрежении электрон-фононного и дырочно-фононного взаимодействий.

3. МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В НАНОКРИСТАЛЛАХ

В рамках вышеизложенных приближений, используя простую модель квазинульмерной наноструктуры [1–6, 13–15, 21–28], в работах [46, 47] изучалось межзонное поглощение света в ПН, радиус которого S удовлетворяет условию (7). При этом использовалось дипольное приближение, в котором длина поглощения велика по сравнению с размером ПН S.

Относительная интенсивность оптических межзонных переходов в ПН с дипольно разрешенными переходами определялась квадратом интеграла перекрытия электронных $\Psi_{n_e, l_e, m_e}(r_e)$ (4) и дырочных $\chi_{n_h, l_h, m_h}^{n_e, l_e, m_e}(r_h)$ (4) волновых функций [20, 46, 47]:

$$K\left(S, \omega\right) = A \sum_{n_e\, n_h\, l_e\, l_h\, m_e\, m_h} \left| \int \Psi_{n_e, l_e, m_e}(r_e)\, \chi_{n_h, l_h, m_h}^{n_e, l_e, m_e}(r_h)\, \delta\left(r_e - r_h\right) dr_e\, dr_h \right|^2 \times \\ \times \delta\left(\Delta - E_{n_h, l_h, m_h}^{n_e, l_e, m_e}(S)\right), \tag{10}$$

где $\Delta = \hbar\omega - E_g$, ω — частота падающего света, а A является величиной, пропорциональной квадрату модуля матричного элемента дипольного момента, взятого на блоховских функциях.

При этом величина $K(S, \omega)$ (10) связывает энергию, поглощаемую ПН в единицу времени, и средний по времени квадрат электрического поля падающей волны. Кроме того, величина $K(S, \omega)$ (10), умноженная на число ПН в единице объема диэлектрической матрицы, представляет собой электропроводность изучаемой квазинульмерной наносистемы на частоте поля ω, связанную обычным образом с коэффициентом поглощения света [20].

Ортогональность волновых функций электрона $\Psi_{n_e, l_e, m_e}(r_e)$ (4) и дырки $\chi_{n_h, l_h, m_h}^{n_e, l_e, m_e}(r_h)$ (4) приводит к тому, что при переходах сохраняются орбитальные ($l_e = l_h$) квантовые числа электрона и дырки, а азимутальное число ($m_e = -m_h$) меняет знак. При этом радиальные квантовые числа n_e и n_h могут быть произвольными [46, 47].

Следует отметить, что учет кулоновского и поляризационного взаимодействия электрона и дырки в ПН приводит к изменению правил отбора для дипольных переходов по сравнению с таковыми правилами, полученными в приближении, в котором не учитывалось кулоновское и поляризационное взаимодействие. В таком приближении сохраняются радиальные и орбитальные квантовые числа электрона и дырки ($n_e = n_h$ и $l_e = l_h$), а азимутальные квантовые числа меняют свой знак ($m_e = -m_h$) [20].

Определим величину $K(S, \omega)$ (10), связанную с оптическими переходами дырки с уровней ($t_h = 2n_h$, при этом $l_h = m_h = 0$) на самый нижний электронный уровень ($n_e = 1$, $l_e = m_e = 0$) [22–24]. Для этого случая квадрат интеграла перекрытия электронных $\Psi_{1,0,0}(r_e)$ (4) и дырочных $\chi_{t_h}^{1,0,0}(r_h)$ (4) волновых функций был подсчитан в работе [20]:

$$L_{n_h}(S) = \left| \int_0^a \Psi_{1,0,0}(r)\, \chi_{t_h}^{1,0,0}(r)\, r^2 dr \right|^2 = \\ = 2\pi^{5/2} \left[\frac{\hbar^2}{m_h\, \omega_0(S, n_e = 1)\, a^2} \right]^{3/2} \frac{(n_h + 1)}{2^{2n_h}(n_h!)}. \tag{11}$$

Величина $L_{n_h}(S)$ (11) с учетом $\omega_0(S, n_e = 1)$ (6) принимала вид [46, 47]

$$L_{n_h}(S) = \frac{2\pi^{5/2}}{\left(1 + (2/3)\pi^2\right)^{3/4}} \cdot \frac{(n_h + 1)}{2^{2n_h}(n_h!)} S^{-3/4}. \tag{12}$$

Подставляя в формулу (10) выражения (11), (12) и (5), получим величину $K(S, \omega)$ в таком виде [46, 47]:

$$\frac{K(S,\omega)}{A} = \sum_{n_h} L_{n_h}(S)\, \delta\Bigg[\Delta - \frac{\pi^2}{S^2}\frac{m_h}{m_e} - \frac{1}{S} \times \\ \times \left(Z_{1,0} + P_{1,0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right) - \omega_0(S, n_e = 1)\left(2n_h + \frac{3}{2}\right)\Bigg]. \tag{13}$$

Из формулы (13) следует, что благодаря учету кулоновского и поляризационного взаимодействия электрона и дырки в ПН, радиус которого S удовлетворяет условию (7), в спектре межзонного оптического поглощения такого ПН каждая линия, соответствующая заданным значениям радиального n_e и орбитального l_e квантовых чисел электрона, превращается в серию близко расположенных эквидистантных линий, отвечающих различным значениям главного квантового числа дырки t_h [46, 47]. Причем расстояние между эквидистантной серией линий, согласно формуле $\omega_0(S, n_e)$ (6), зависит как от значения квантового числа n_e, так и от радиуса ПН S. С увеличением значения радиального квантового числа электрона n_e расстояние между эквидистантной серией линий $\omega_0(S, n_e)$ (6) растет ($\omega_0 \sim n_e$), а с увеличением радиуса ПН S такое расстояние уменьшается ($\omega_0 \sim S^{-3/2}$) [46, 47].

При межзонном поглощении света ПН, как следует из формулы (13), порогом поглощения является частота света $\bar{\omega}(S)$, которая определяется выражением [46, 47]:

$$\bar{\omega}(S) = \tilde{E}_g(S) = E_g + \frac{\pi^2}{S^2}\frac{m_h}{m_e} - \frac{1}{S}\left(Z_{1,0} + P_{1,0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right) + \frac{3}{2}\omega_0(S, n_e = 1). \quad (14)$$

Из анализа формулы $\bar{\omega}(S)$ (14) и аналогичной формулы $\tilde{\bar{\omega}}(S)$ в [16], которая описывает порог поглощения света в ПН с учетом только кулоновского взаимодействия электрона и дырки, следует, что учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН вместе с учетом кулоновского взаимодействия электрона с дыркой приводит к большему сдвигу порога поглощения света в ПН в коротковолновую сторону, чем сдвиг, обусловленный учетом только лишь кулоновского взаимодействия [20]. Величина такого относительного сдвига (т.е. эффект увеличения сдвига порога поглощения света в ПН) определялась формулой [46, 47]

$$\Delta\omega_0(S) = \bar{\omega}(S) - \tilde{\bar{\omega}}(S) = \frac{1}{S}\left(Z_{1,0} + P_{1,0} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 2\beta_{n_e=1}\right) + \frac{3}{2}\left(\omega_0(S, n_e = 1) - \tilde{\omega}(S, n_e = 1)\right), \quad (15)$$

где $\beta_{n_e=1} = 2\int\limits_0^{\pi} \frac{\sin^2 y}{y} dy$.

Выражение (14) представляет собой закон, по которому эффективная ширина $\tilde{E}_g(S)$ запрещенной зоны ПН увеличивается с уменьшением радиуса ПМ S. При этом поляризационное взаимодействие (член $S^{-1}(Z_{1,0}+P_{1,0}+(\varepsilon_2/\varepsilon_1)))$ в (14) вносит положительный вклад в (14) в отличие от отрицательного вклада (член $2\beta_{n_e=1}S^{-1}$) в [20], который обусловлен учетом только лишь кулоновского взаимодействия.

Таким образом, учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН вызывает эффективное увеличение ширины запрещенной зоны $\tilde{E}_g(S)$ ПН, которое описывается выражением (14). Другими словами, учет поляризационного взаимодействия носителей заряда с поверхностью ПН приводит к тому обстоятельству, что порог поглощения света $\bar{\omega}(S)$ (14) претерпевает больший сдвиг (по сравнению с аналогичной величиной $\tilde{\bar{\omega}}(S)$, полученной в [20] без учета поляризационного взаимодействия) в коротковолновую сторону [46, 47]. При этом относительный сдвиг порога поглощения света $\Delta\omega_0(S)$ (15) в ПН будет положительной величиной [46, 47].

Следует отметить, что закон увеличения эффективной ширины $\tilde{E}_g(S)$ (14) запрещенной зоны ПН, вызванный учетом поляризационного взаимодействия квазичастиц (электрона и дырки) со сферической поверхностью раздела ПН–диэлектрическая матрица был впервые теоретически предсказан в [46, 47].

4. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАМИ

В экспериментальных работах [29–31] исследовались низкотемпературные ($T = 4{,}2$ K) спектры межзонного поглощения диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице силикатного стекла (с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 1{,}5$) ПН сульфида кадмия (с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 9{,}3$) размером $a \le a_{ex}$. В области переходов на нижний уровень ($n_e = 1$, $l_e = 0$) размерного квантования электрона была обнаружена структура, состоящая из эквидистантной серии уровней, расстояние между которыми (т.е. величина расщепления) $\Delta E(a) \propto a^{-3/2}$. Указанная структура обусловлена квантованием энергетического спектра тяжелой дырки в адиабатическом потенциале электрона. Эффективные массы электрона и дырки в CdS равнялись $m_e = 0{,}205 m_0$ и $m_h = 5 m_0$ (т.е. $(m_e/m_e) << 1$, m_0 — значение массы электрона в вакууме) [29–31].

Действительно, движение тяжелой дырки в электронном потенциале, в области размеров S (7) ПН, которая также включает в себя интервал радиусов ПН, изученных в [29–31], приводит к появлению в энергетическом спектре дырки эквидистантной серии уровней, расстояние между которыми определялось выражением $\omega_0(S, n_e = 1)$ (6) [23, 24]. В работах [23, 24], путем усреднения формулы $\omega_0(S, n_e)$ (6) по функции распределения Лифшица–Слёзова [1], была учтена дисперсия ПН по радиусам a. В результате получено выражение, определяющее расстояние между эквидистантной серией в спектре дырки:

$$\bar{\omega}(S, n_e) = 2{,}232\left(1 + (2/3)\,\pi^2 n_e^2\right)^{1/2} (m_e / m_h)^{1/2}\, S^{-3/2}. \qquad (16)$$

При этом для ПН с радиусами $a \le a_{ex}$ значения расщепления $\bar{\omega}(S, n_e = 1)$ (16) находились в хорошем согласии с экспериментальными данными $\Delta E(a)$ [29–31], отличаясь от последних лишь незначительно ($\leq 6\%$) [23, 24].

Для тех же условий, в которых были выполнены эксперименты [29–31], с помощью формулы (12) получим значения квадратов интеграла перекрытия $(K(S,\omega)/A)$ (13) для переходов дырки с эквидистантной серии уровней ($n_h=0$; $l_h=m_h=0$), ($n_h=1$; $l_h=m_h=0$), ($n_h=2$; $l_h=m_h=0$) и ($n_h=3$; $l_h=m_h=0$), идущих на нижний уровень размерного квантования электрона ($n_e=0$; $l_e=m_e=0$) [46, 47]:

$$\frac{K(S,\omega)}{A}=\sum_{n_h}^{3}L_{n_h}(S)=7{,}659S^{-\frac{3}{4}}\left(1+0{,}5+9{,}4\cdot 10^{-2}+1{,}0\cdot 10^{-2}\right). \quad (17)$$

Из (17) следует, что

$$L_0=7{,}659S^{-3/4},\; L_1=0{,}5L_0,\; L_2=9{,}4\cdot 10^{-2}L_0,\; L_3=10^{-2}L_0. \quad (18)$$

Из результатов, вытекающих из формул (17) и (18), следует, что основной вклад в коэффициент поглощения света $(K(S,\omega)/A)$ (13) ПН CdS с размерами S (7) вносят спектральные линии дырки с квантовыми числами ($n_h=0$; $l_h=m_h=0$) и ($n_h=1$; $l_h=m_h=0$), обладающие максимальными силами осцилляторов переходов [38, 39]. При этом величины вклада высоковозбужденных линий дырки ($n_h\geq 2$; $l_h=m_h=0$) относительно вклада линии ($n_h=0$; $l_h=m_h=0$) являются пренебрежимо малыми ($\leq 9{,}4\cdot 10^{-2}$) [46, 47]. Следует отметить, что при этом для уровней электронно-дырочной пары $E^{t_h}_{n_e,0,0}(S)$ (5) (где $t_h=2n_h=0$, 2, 4, 6) неравенство (9) хорошо выполняется.

В работе [47] приведены оценки относительного сдвига $\Delta\omega_0(a)$ (15) порога поглощения света в ПН с радиусами $a\leq a_{ex}$ для тех же условий, в которых были выполнены эксперименты [29–31]. Величины относительного сдвига $\Delta\omega_0(a)$ (15) достигают существенных значений по отношению к глубине потенциальной ямы $\Delta V(S)$ (9) для электронов в ПН. С ростом радиуса a ПН от $a=3$ нм до $a=5$ нм значения относительного сдвига $\Delta\omega_0(a)$ (15) порога поглощения света в ПН уменьшаются от 232,9 до 141,3 мэВ.

Таким образом, в рамках данной модели квазинульмерной наносистемы в области размеров ПН $a_h\leq a\approx a_{ex}$, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью ПН играет доминирующую роль, показано [46, 47], что край поглощения ПН формируется двумя сравнимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона. Установлено [46, 47], что порог поглощения света в ПН претерпевает больший сдвиг в коротковолновую сторону (~ 200 мэВ) по сравнению с аналогичным сдвигом, полученным в [20] без учета поляризационного взаимодействия. Такой эффект увеличения порога поглощения света в ПН вызван поляризационным взаимодействием квазичастиц (электрона и дырки) со сферической поверхностью раздела ПН–диэлектрическая матрица.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Покутний, *Теория экситонов в квазинульмерных полупроводниковых системах* (Одесса: Астропринт: 2003).
2. А. П. Шпак, С. І. Покутній, Ю. А. Куницький, *Діагностика наносистем. Напівпровідникові квазінульвимірні системи* (Київ: ІМФ НАНУ: 2004).
3. А. П. Шпак, С. И. Покутний, Ю. А. Куницкий, *Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах* (Киев: Академпериодика: 2005).
4. А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. А. Смынтына, В. Н. Уваров, *Оптика наносистем* (Одесса: Астропринт: 2007).
5. С. І. Покутній, *УФЖ*, **3**, № 3: 23 (2006).
6. А. П. Шпак, С. И. Покутний, *Успехи физ. мет.*, **6**, № 2: 105 (2005).
7. А. П. Шпак, С. И. Покутний, Ю. А. Куницкий, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**, № 3: 667 (2005).
8. А. П. Шпак, С. И. Покутний, Ю. А. Куницкий, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**, № 4: 1001 (2005).
9. А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **8**, № 1: 1 (2007).
10. А. И. Екимов, П. А. Скворцов, Т. В. Щурбина, *ЖТФ*, **59**, № 3: 202 (1989).
11. K. Bajema and R. Marlin, *Phys. Rev. B*, **36**: 1300 (1987).
12. T. Wood and S. Burrus, *Appl. Phys. Lett.*, **54**: 16 (1999).
13. С. И. Покутний, *ФТП*, **34**, № 9: 1120 (2000).
14. С. І. Покутній, *УФЖ*, **46**, № 7: 701 (2001).
15. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Phys.*, **96**, No. 2: 1115 (2004).
16. P. Zanardi and F. Rossi, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, No. 21: 4752 (2003).
17. А. Е. Жуков, А. Ю. Егоров, А. Р. Ковш, *ФТП*, **38**, № 1:104 (2004).
18. S. I. Pokutnyi, *Phys. Low-Dim. Struct.*, **11/12**: 67 (2002).
19. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **342**: 347 (2005).
20. Ал. Л. Эфрос, Л. Л. Эфрос, *ФТП*, **16**, № 7: 1209 (1982).
21. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *ФТТ*, **27**, № 1: 48 (1985).
22. С. И. Покутний, *ФТТ*, **32**, № 6: 1632 (1990).
23. С. И. Покутний, *ФТП*, **25**, № 4: 628 (1991).
24. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **168**, Nos. 5–6: 433 (1992).
25. С. И. Покутний, *ФТП*, **30**, № 11: 1952 (1996).
26. С. И. Покутний, *ФТТ*, **38**, № 9: 2667 (1996).
27. С. И. Покутний, *ФТП*, **39**, № 9: 1101 (2005).
28. С. И. Покутний, *УФЖ*, **50**, № 3: 283 (2005).
29. А. И. Екимов, А. А. Онущенко, Ал. Л. Эфрос, *Письма в ЖЭТФ*, **43**, № 6: 292 (1986).
30. D. Chepic, E. Efros, and A. Ekimov, *J. Luminesc.*, **47**, No. 3: 113 (1999).

31. A. L. Efros and E. I. Ekimov, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 10: 10005 (2003).
32. С. И. Покутний, *ФТТ*, **32**, № 10: 2921 (1990).
33. С. И. Покутний, *ФТТ*, **33**, № 10: 2845 (1991).
34. S. I. Pokutnyi, *Phys. Stat. Sol.* (*b*), **165**, No. 1: 109 (1991).
35. S. I. Pokutnyi, *Phys. Stat. Sol.* (*b*), **172**, No. 2: 573 (1992).
36. С. И. Покутний, *ФТТ*, **35**, № 2: 257 (1993).
37. С. И. Покутний, *ФТП*, **31**, № 12: 1443 (1997).
38. С. И. Покутний, *ФТТ*, **39**, № 4: 606 (1997).
39. С. И. Покутний, *ФТТ*, **39**, № 4: 720 (1997).
40. А. Ф. Цацульников, Н. Н. Леденцов, М. Я. Максимов, *ФТП*, **38**, № 1: 68 (2004).
41. S. I. Pokutnyi, *Phys. Low-Dim. Struct.*, **78**: 39 (2002).
42. S. I. Pokutnyi, *Semicond. Phys., Quant. Electron., Optoelectron.*, **7**, No. 3: 247 (2004).
43. С. И. Покутний, *ФТП*, **40**, № 2: 223 (2006).
44. A. L. Efros and A. V. Rodina, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 10: 10005 (1993).
45. M. Nirmal, D. Norris, and A. L. Efros, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, No. 10: 3728 (1995).
46. С. И. Покутний, *ФТТ*, **41**, № 7: 1310 (1999).
47. С. И. Покутний, *ФТП*, **37**, № 6: 743 (2003).
48. S. Nomura and T. Kobayashi, *Sol. St. Commun.*, **74**, No. 10: 1153 (1990).
49. В. Я. Грабовский, Я. Я. Дзенис, А. И. Екимов, *ФТТ*, **31**, № 1: 272 (1989).