Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2008, т. 6, № 1, сс. 83–95

PACS numbers: 71.35.Cc, 73.20.Mf, 78.66.Vs, 78.67.Bf, 78.67.Hc, 78.68.+m

Межзонное поглощение света полупроводниковыми нанокристаллами

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

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина
[*]*Одесское отделение Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,*
ул. Данченко, 17^а,
68001 Ильичевск, Одесской обл., Украина
[**]*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,*
ул. Дворянская, 2,
65025 Одесса, Украина

Проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований межзонного поглощения света полупроводниковыми нанокристаллами. Показано, что учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью нанокристалла вызывает сдвиг порога поглощения в нанокристалле в коротковолновую область. Установлено, что край поглощения нанокристаллов формируется двумя сравнимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона.

Проаналізовано результати теоретичних і експериментальних досліджень міжзонного вбирання світла напівпровідниковими нанокристалами. Показано, що врахування поляризаційної взаємодії електрона і дірки з поверхнею нанокристалу викликає зсув порогу вбирання в нанокристалі в короткохвильову область. 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 light absorption in semiconductor nanocrystals are analyzed. As shown, the absorption edge in a nanocrystal is shifted to shorter wavelengths if the polarization interaction of an electron and a hole with the nanocrystal surface is taken into account. As revealed, the absorption edge for nanocrystals is formed by two transitions comparable by 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, экситон, нанокристалл, поляризационное взаимодействие.

(Получено 20 октября 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно исследуются оптические [1–7] и электрооптические [1–5, 8–13] свойства квазинульмерных структур, 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 гетерофазные системы являются перспективными материалами для создания новых элементов нелинейной оптоэлектроники (в частности, элементов для управления оптическими сигналами в оптических компьютерах [14] и в качестве активной области инжекционных полупроводниковых лазеров [1–5, 15]).

Поскольку энергетическая щель полупроводника существенно меньше, чем в диэлектрических матрицах, движение носителей заряда в ПН ограничено его объемом. При этом величина α 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 [16], так и с поляризационным взаимодействием носителей заряда с поверхностью ПН [1, 4, 17–24].

Оптические и электрооптические свойства таких квазинульмерных структур определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [5, 17–24]. Методами оптической спектроскопии в подобных гетерофазных структурах были обнаружены эффекты размерного квантования энергетического спектра электронов [25] и экситонов [26].

В [17, 27–32] проанализированы условия локализации носителей заряда в окрестности сферической поверхности раздела двух диэлектрических сред с ε_1 и ε_2. Возникающее при этом поляризационное взаимодействие $U(r, a)$ носителя заряда с индуцированным на сферической поверхности раздела поверхностным зарядом зависит от величины относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1/\varepsilon_2$. Здесь r — расстояние носителя заряда до центра диэлектрической частицы; a — радиус частицы; ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости среды и погруженной в нее диэлектрической частицы.

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

1) поляризационное взаимодействие $U(r, a)$ приводит к притяжению носителя заряда к поверхности частицы (при $\varepsilon < 1$ — к внешней поверхности частицы, при $\varepsilon > 1$ — к внутренней поверхности) и образованию, соответственно, внешних поверхностных состояний [17, 27, 28] и внутренних поверхностных состояний [17, 29];

2) при $\varepsilon < 1$ поляризационное взаимодействие $U(r, a)$ вызывает отталкивание носителей заряда от внутренней поверхности диэлектрической частицы и возникновение объемных локальных состояний [17, 30–32]. При этом спектр низколежащих объемных состояний имеет осцилляторный вид.

В [33, 34] теоретически исследовано взаимодействие электромагнитного поля с одночастичными локальными состояниями носителей заряда, возникающими вблизи границы диэлектрической частицы. При этом в рамках дипольного приближения получена зависимость от радиуса ПН a и частоты ω сечения резонансного поглощения света

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

на объемных состояниях [17, 30–32] и

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

на внешних [17, 27, 28] и внутренних [17, 29] поверхностных состояниях ($F(\omega)$ имеет обычный резонансный вид и вблизи резонанса не зависит от a).

Сравнение выражений (1) и (2) показывает, что локализация носителей заряда на сферической поверхности раздела и внутри ПН имеет различное проявление размерной и частотной зависимостей в поглощении электромагнитного поля. Это обстоятельство дает дополнительную возможность для спектроскопического обнаружения и исследования таких макроскопических локальных состояний [1–3].

В [15, 35] исследовались оптические свойства массива ПН InAs и InSb в матрицах GaAs и GaSb и связанные с ними приборные характеристики инжекционного лазера 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, 17–24]. В первом приближении спектр таких квантоворазмерных состояний можно описать спектром носителей заряда, движущихся в сферической симметричной яме с бесконечными стенками [36, 37]. В работе [38] развита теория взаимодействия электромагнитного поля с вышеуказанными одночастичными дискретными состояниями носителей заряда, возникающими в объеме ПН.

В [25, 26] обнаружено, что структура спектра межзонного поглощения света ПН определялась размерным квантованием энергетического спектра его квазичастиц. Развитая в [16] 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 [39, 40] теоретически изучалось поглощение и люминесценция света несферическими нанокристаллами селенида кадмия. При этом в [16, 39, 40], не учитывалось влияние поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН на процессы поглощения и люминесценцию света ПН.

Учет влияния поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН на межзонное поглощение света в ПН проведен в [41, 42]. 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. Установлено, что учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН приводил к сдвигу порога поглощения в ПН в коротковолновую область. 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 системах определяется тем, что в них штарковский сдвиг уровней энергии пространственно ограниченных электронно-дырочных пар (экситонов) не сопровождался резким уменьшением «силы осциллятора» f_m соответствующих переходов в ПН [8]. В ПН f_m имеют большие значения и превосходят таковые для объемных полупроводников [33, 34]. В результате экситонные состояния в электрических полях, существенно больших, чем поле ионизации в объемном полупроводнике, не разрушаются при сдвигах, превышающих величину энергии связи экситона [9, 10].

В работах [8, 43] 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 [8, 43] зависимость величины штарковского сдвига уровней энергии электрона и дырки от размера ПН была обусловлена особенностями энергетического спектра пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) во внешнем однородном электрическом поле.

Однако вопрос о возникновении объемных экситонов в ПН, помещенных во внешнее электрическое поле не рассматривался в [8, 43]. 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, 4, 5, 21].

В работах [11–13] развита теория квантово-размерного 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 во внешнем однородном поле в области межзонного поглощения определялся квадратичным эффектом Штарка. Предложен новый электрооптический метод, дающий возможность определить величины критических радиусов ПН, в которых могут возникнуть объемные экситоны.

Цель настоящей работы — исследование влияния поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью нанокристаллов на процессы межзонного поглощения света полупроводниковыми нанокристалами.

2. СПЕКТР ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПАРЫ В НАНОКРИСТАЛЛЕ

В [1–6, 11–13, 17–24] изучалась простая модель квазинульмерной структуры: 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 и выполнялось 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 имеет вид [1]

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

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

В рамках такой модели и в приближении эффективной массы при использовании только первого порядка теории возмущений на электронных волновых функциях $\Psi_{n_e,l_e,m_e}(r_e,\Theta,\phi)$ (4) сферической потенциальной ямы бесконечной глубины был получен спектр электронно-дырочной пары [1, 18–20]:

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

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

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

$$\omega_0\left(S,n_e\right)=2\left(1+\left(2/3\right)\pi^2 n_e^2\right)^{1/2}S^{-3/2}\,. \tag{6}$$

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 определяет [16]

$$\tilde{\omega}_0\left(S,n_e\right)=2\left(\left(2/3\right)\pi^2 n_e^2\right)^{1/2}S^{-3/2}\,. \tag{7}$$

Радиус ПН определяется неравенством

$$\left(a_0/a_h\right)<<1<S\le\left(a_e/a_h\right)\approx\left(a_{ex}/a_h\right) \tag{8}$$

в состоянии (n_e, $l_e = m_e = 0$; n_h, l_h, m_h), где $t_h=\left(2n_h+l_h\right)$ — главное квантовое число дырки, $S=a/a_h$ — 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 полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2, $\mu=m_e m_h/(m_e+m_h)$ — приведенная эффективная масса экситона, a_0 — характерный размер порядка межатомного [1–5]. Здесь и далее энергия измеряется в единицах $Ry_h=\hbar^2/(2m_h a_h^2)$, E_g — ширина запрещенной зоны в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2, $\mathrm{Ci}(y)$ — интегральный косинус, $\gamma = 0,577$ — постоянная Эйлера.

Выполнение условия (8) приводит к тому, что вклад поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН ($\sim e^2/\varepsilon_2 a$) (два последних члена в уравнении (5)) в спектр электронно-дырочной пары (5) будет сравним по порядку величины с энергией связи экситона ($E_{ex}=\hbar^2/2\mu a_{ex}^2$) в ПН.

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 [19, 20]. При этом волновая функция дырки $\chi_{t_h}^{n_e,l_e,m_e}(r_h)$ (4) выражалась через нечетные полиномы Эрмита [16].

Следует отметить, что спектр электронно-дырочной пары (5) применим только для нижайших состояний электронно-дырочной пары (n_e, 0, 0; t_h), для которых выполняется неравенство [19, 20]

$$E_{n_e,0,0}^{t_h}(S) - E_g << \Delta V(S), \tag{9}$$

где $\Delta V(S)$ — глубина потенциальной ямы для электронов в ПН, например в ПН сульфида кадмия в области размеров, определяемых условием (8), величина $\Delta V = 2{,}3{-}2{,}5$ эВ [44].

Выражение для частоты осцилляторных колебаний дырки $\omega_0(S, n_e)$ (6) получено в [19, 20, 41, 42] в предположении, что существует сильный скачок ($\varepsilon_2/\varepsilon_1 >> 1$) между диэлектрическими проницаемостями ПН ε_2 и окружающей его матрицы ε_1, при котором энергия поляризационного взаимодействия вносит существенный вклад $(1/(2/3)\pi^2 n_e^2)$ 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 $(1/(2/3)\pi^2 \approx 0{,}15)$, а при $n_e = 2$ величина вклада $(1/(2/3)\ \pi^2 \approx 0{,}04)$ пренебрежимо мала). Последнее обстоятельство приводит к тому, что учет поляризационного взаимодействия вызывает увеличение частоты колебаний дырки $\tilde{\omega}_0\left(S, n_e\right)$ (6) по сравнению с частотой колебаний дырки $\tilde{\omega}_0\left(S, n_e\right)$ (7) [16], обусловленной только кулоновским взаимодействием электрона с дыркой в ПН. Другими словами, скачок ($\varepsilon_2/\varepsilon_1 >> 1$) между диэлектрическими проницаемостями ПН и окружающей его матрицей приводит к увеличению расстояния между эквидистантными уровнями дырки $\tilde{\omega}_0(S, n_e)$ (6) по сравнению с таковыми расстояниями $\tilde{\omega}_0(S, n_e)$ (7), что в свою очередь вызывает эффект усиления локализации дырки в электронном адиабатическом потенциале в ПН [41, 42].

3. МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В НАНОКРИСТАЛЛАХ

С использованием простой модели квазинульмерной структуры [1, 4–6, 11–13, 17–24] в работах [41, 42] изучалось межзонное поглощение света в ПН, радиус которого S удовлетворяет условию (8). 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 [16, 41, 42]:

$$K(S,\omega)=A\sum_{n_e\,n_h\,l_e\,l_h\,m_e\,m_h}\left|\int\Psi_{n_e,\,l_e,\,m_e}(r_e)\,\chi^{n_e,\,l_e,\,m_e}_{n_h,\,l_h,\,m_h}(r_h)\times\right.$$
$$\left.\times\delta\left(r_e-r_h\right)dr_e\;dr_h\right|^2\delta\left(\Delta-E^{n_e,\,l_e,\,m_e}_{n_h,\,l_h,\,m_h}(S)\right),\qquad(10)$$

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.

Величина $K(S,\,\omega)$ связывает энергию, поглощаемую ПН в единицу времени, и средний по времени квадрат электрического поля падающей волны. Произведение величины $K(S,\,\omega)$ и концентрации ПН диэлектрической матрицы представляет собой электропроводность изучаемой квазинульмерной системы на частоте поля, связанную обычным образом с коэффициентом поглощения света [16].

Ортогональность волновых функций электрона $\Psi_{n_e,\,l_e,\,m_e}(r_e)$ и дырки $\chi^{n_e,\,l_e,\,m_e}_{n_h,\,l_h,\,m_h}(r_h)$ 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 [41, 42].

Учет кулоновского и поляризационного взаимодействия электрона и дырки в малом 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 $(m_e=-m_h)$ [16].

Определим величину $K(S,\omega)$, связанную с оптическими переходами дырки с уровней ($t_h=2n_h$, при этом $l_h=m_h=0$) на самый нижний электронный уровень ($n_e=1$, $l_e=m_e=0$) [18–20]. Для этого случая квадрат интеграла перекрытия электронных $\Psi_{1,0,0}(r_e)$ и дырочных $\chi^{1,0,0}_{t_h}(r_h)$ волновых функций был подсчитан в работе [16]:

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

Величина $L_{n_h}(S)$ (11) с учетом $\omega_0(S,n_e=1)$ (6) принимала вид [41, 42]:

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

Подставляя в формулу (10) выражения (11), (12) и (5), получим величину $K(S,\omega)$ в таком виде [41, 42]:

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

Из формулы (13) следует, что благодаря учету кулоновского и поляризационного взаимодействия электрона и дырки в малом ПН, радиус которого S удовлетворяет условию (8), в спектре межзонного оптического поглощения 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 [41, 42]. Причем расстояние между эквидистантной серией линий, согласно формуле (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 $\omega_0(S, n_e)$ растет ($\omega_0 \sim n_e$), а с увеличением радиуса ПН S такое расстояние уменьшается ($\omega_0 \sim S^{-3/2}$) [41, 42].

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

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

Из анализа формулы (14) и аналогичной формулы для $\tilde{\bar{\omega}}(S)$ 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 область, чем сдвиг, обусловленный учетом только лишь кулоновского взаимодействия [16]. Величина такого относительного сдвига определялась формулой [41, 42]

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

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

Выражение (14) определяет закономерности, по которым эффективная ширина $\tilde{E}_g(S)$ запрещенной зоны ПН увеличивается с уменьшением радиуса ПМ S. При этом поляризационное взаимодействие (член $S^{-1}(Z_{1,0}+P_{1,0}+\varepsilon_2/\varepsilon_1)$) вносит положительный вклад в (14) в отличие от отрицательного вклада (член $2\beta_{n_e=1}S^{-1}$) в [16], который обусловлен учетом только кулоновского взаимодействия.

Таким образом, учет поляризационного взаимодействия электрона и дырки с поверхностью ПН вызывает эффективное увеличение ширины запрещенной зоны ПН, которое описывается выражением (14). Другими словами, учет поляризационного взаимодействия носителей заряда с поверхностью ПН приводит к тому, что порог поглощения света $\bar{\omega}(S)$ (14) претерпевает больший сдвиг (по сравнению с аналогичной величиной $\bar{\bar{\omega}}(S)$, полученной в [16] без учета поляризационного взаимодействия) в коротковолновую область [41, 42]. При этом относительный сдвиг порога поглощения света $\Delta\omega_0(S)$ в ПН будет положительной величиной [41, 42].

4. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В [25, 26] исследовались низкотемпературные ($T \approx 4{,}2$ К) 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 $m_h = 5m_0$ (т.е. $(m_e/m_h) << 1$, m_0 — значение массы электрона в вакууме).

Действительно, движение тяжелой дырки в электронном потенциале, в области размеров S (8) ПМ, которая также включает в себя интервал радиусов ПН, изученных в [25, 26], приводит к появлению в энергетическом спектре дырки эквидистантной серии уровней, расстояние между которыми определялось выражением $\omega_0(S, n_e = 1)$ (6). В [19, 20] путем усреднения формулы $\omega(S, n_e)$ (6) по функции распределения Лифшица–Слезова [1] была учтена дисперсия КТ по радиусам a. В результате получено выражение, определяющее расстояние между эквидистантной серией в спектре дырки:

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

При этом для ПН с радиусами $a \le a_{ex}$ значения расщепления $\bar{\omega}(S, n_e = 1)$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными $\Delta E(a)$ [25, 26], отличаясь от последних лишь незначительно ($\leq 6\%$).

Для условий, в которых выполнены эксперименты [25, 26], с помощью формулы (12) получим значения квадратов интеграла перекрытия $K(S,\omega)/A$ 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 ($n_h = 3; l_h = m_h = 0$) на нижний уровень размерного квантования электрона ($n_e = 0; l_e = m_e = 0$) [41, 42]:

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

Из уравнения (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 формул (17) и (18) также следует, что основной вклад в коэффициент поглощения света $\left(K(S,\omega)/A\right)$ ПН CdS с размерами S (8) 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 [33, 34]. 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 ($\leq 9,4\cdot 10^{-2}$) [41, 42]. Следует отметить, что 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 [42] приведены оценки относительного сдвига $\Delta\omega_0(a)$ порога поглощения света в ПН с радиусами $a \leq a_{ex}$ для тех же условий, в которых были выполнены эксперименты [25, 26]. 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.

5. ВЫВОДЫ

1. Поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью полупроводниковых нанокристаллов существенно влияет на процессы межзонного поглощения света.
2. В области размеров ПН $a_h \leq a \approx a_{ex}$, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью ПН играет доминирующую роль, край поглощения ПН формируется двумя срав-

нимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования дырки на нижний уровень размерного квантования электрона.

3. Порог поглощения света в ПН претерпевает больший сдвиг в коротковолновую область (~ 200 мэВ) по сравнению с аналогичным сдвигом, полученным без учета поляризационного взаимодействия.

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: Інститут металофізики НАНУ: 2004).
3. А. П. Шпак, С. И. Покутний, Ю. А. Куницкий, *Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах* (Киев: Астропринт: 2005).
4. С. І. Покутній, *УФЖ: Огляди*, **3**, № 3: 23 (2006).
5. А. П. Шпак, С. И. Покутний, *УФМ*, **6**: 105 (2005).
6. А. П. Шпак, С. И. Покутний, Ю. А. Куницкий, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**, № 3: 667 (2005).
7. А. П. Шпак, С. И. Покутний, Ю. А. Куницкий, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**, № 4: 1001 (2005).
8. А. И. Екимов, П. А. Скворцов, Т. В. Щурбина, *ЖТФ*, **59**, № 3: 202 (1989).
9. K. Bajema and R. Marlin, *Phys. Rev. B*, **36**: 1300 (1987).
10. T. Wood and S. Burrus, *Appl. Phys. Lett.*, **54**: 16 (1999).
11. С. И. Покутний, *ФТП*, **34**, № 9: 1120 (2000).
12. С. І. Покутній, *УФЖ*, **46**, № 7: 701 (2001).
13. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Phys.*, **96**, No. 2: 1115 (2004).
14. P. Zanardi and F. Rossi, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, No. 21: 4752 (2003).
15. А. Е. Жуков, А. Ю. Елоров, А. Р. Ковш, *ФТП*, **38**, № 1: 104 (2004).
16. Ал. Л. Эфрос, Л. Л. Эфрос, *ФТП*, **16**, № 7: 1209 (1982).
17. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *ФТТ*, **27**, № 1: 48 (1985).
18. С. И. Покутний, *ФТТ*, **32**, № 6: 1632 (1990).
19. С. И. Покутний, *ФТП*, **25**, № 4: 628 (1991).
20. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **168**, Nos. 5, 6: 433 (1992).
21. С. И. Покутний, *ФТП*, **30**, № 11: 1952 (1996).
22. С. И. Покутний, *ФТТ*, **38**, № 9: 2667 (1996).
23. С. И. Покутний, *ФТП*, **39**, № 9: 1101 (2005).
24. С. И. Покутний, *УФЖ*, **50**, № 3: 283 (2005).
25. D. Chepic, E. Efros, and A. Ekimov, *J. Luminesc.*, **47**, No. 3: 113 (1999).
26. A. L. Efros and E. I. Ekimov, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 10: 10005 (2003).
27. С. И. Покутний, *ФТТ*, **32**, № 10: 2921 (1990).
28. С. И. Покутний, *ФТТ*, **33**, № 10: 2845 (1991).
29. S. I. Pokutnyi, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **165**, No. 1: 109 (1991).
30. S. I. Pokutnyi, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **172**, No. 2: 573 (1992).
31. С. И. Покутний, *ФТТ*, **35**, № 2: 257 (1993).
32. С. И. Покутний, *ФТП*, **31**, № 12: 1443 (1997).

33. С. И. Покутний, *ФТТ*, **39**, № 4: 606 (1997).
34. С. И. Покутний, *ФТТ*, **39**, № 4: 720 (1997).
35. А. Ф. Цацульников, Н. Н. Леденцов, М. Я. Максимов, *ФТП*, **38**, № 1: 68 (2004).
36. S. I. Pokutnyi, *Phys. Low-Dim. Struct.*, **718**: 39 (2002).
37. S. I. Pokutnyi, *Semicond. Phys., Quant. Electron., Optoelectron.*, **7**, No. 3: 247 (2004).
38. С. И. Покутний, *ФТП*, **40**, № 2: 223 (2006).
39. A. L. Efros and A. V. Rodina, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 10: 10005 (1993).
40. M. Nirmal, D. Norris, and A. L. Efros, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, No. 10: 3728 (1995).
41. С. И. Покутний, *ФТТ*, **41**, № 7: 1310 (1999).
42. С. И. Покутний, *ФТП*, **37**, № 6: 743 (2003).
43. S. Nomura and T. Kobayashi, *Solid State Commun.*, **74**, No. 10: 1153 (1990).
44. В. Я. Грабовский, Я. Я. Дзенис, А. И. Екимов, *ФТТ*, **31**, № 1: 272 (1989).