

ЭКСИТОНЫ ПЕРЕСТАЮТ БЫТЬ ЭКЗОТИЧЕСКИМИ КВАЗИЧАСТИЦАМИ

В. С. ДНЕПРОВСКИЙ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

EXCITONS CEASE TO BE EXOTIC QUASIPARTICLES

V. S. DNEPROVSKII

The enhancement of both the binding energy and the oscillator strength of excitons in nanostructures and the possibility to increase the strength of Coulomb interaction, responsible for the binding of electron-hole pairs to excitons, by combining semiconductor and dielectric materials with different values of dielectric constants allow to create excitonic devices operating at room temperature.

Увеличение энергии связи и силы осциллятора экситонов в наноструктурах и усиление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, образующими экситон, в наноструктурах полупроводник-диэлектрик позволяют создавать работающие при комнатной температуре приборы, действие которых основано на физических процессах, определяемых экситонными состояниями.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Простейшее возбуждение электронной системы полупроводника состоит в переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне образуется дырка. Она ведет себя как положительно заряженная частица. Имеющие заряды противоположного знака, электрон и дырка должны притягиваться за счет кулоновского взаимодействия. Они образуют квазичастицу (квазиатом), похожую на атом водорода или, если быть точнее, на позитроний, так как обе частицы легкие. “Квази” в переводе с латинского означает “почти”, “вроде”. Эта квазичастица, состоящая из электрона и дырки, называется экситоном Ваннье–Мотта или экситоном большого радиуса. Размеры экситона Ваннье–Мотта велики по сравнению с периодом решетки твердого тела. Именно это обстоятельство позволяет с хорошим приближением рассматривать взаимодействие между электроном и дыркой как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное в ϵ раз, где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла.

Атомы или молекулы кристалла представляют собой диполи, существующие либо сами по себе, либо возникающие под действием электрического поля, смещающего разноименные заряды. Диполи стремятся повернуться таким образом, чтобы около положительной дырки образовалась экранирующая “шуба” из отрицательных зарядов, а около отрицательных электронов — “шуба” из положительных зарядов. Таким образом происходит ослабление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, находящимися на расстоянии r , сила притяжения ослаблена в ϵ раз: $F = e^2/(\epsilon r^2)$. Для полупроводников характерные значения $\epsilon > 10$. Экситоном малого радиуса (экситоном Френкеля) называют связанное состояние электрона и дырки, находящихся на одном атоме или молекуле. Экситоны Френкеля обнаружены, в частности, в молекулярных кристаллах. Движение экситона Френкеля определяется передачей возбуждения от одного атома (или молекулы)

к другому (другой). При этом радиус возбужденного состояния (радиус экситона Френкеля) примерно равен размеру атома. Итак, экситоны Ваннье–Мотта представляют собой связанные состояния электрона и дырки, которые могут находиться на разных узлах кристаллической решетки, а экситоны Френкеля можно представить себе как предельный случай экситонов Ваннье–Мотта, когда электрон и дырка находятся на одном и том же узле.

Хотя экситон состоит из электрона и дырки, его следует считать самостоятельной элементарной (несводимой) частицей в случаях, когда энергия взаимодействия электрона и дырки того же порядка, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала по сравнению с энергией каждого из них. Экситон можно считать элементарной квазичастицей в тех явлениях, в которых он выступает как целое образование, не подвергющееся воздействию, способным его разрушить.

Экситоны – это реально существующие квазичастицы. Так, в спектрах поглощения и люминесценции многих кристаллов появляются единственные собственные, не связанные с примесями и дефектами узкие полосы, обусловленные поглощением и излучением экситонов. Экситонные уровни энергии находятся внутри запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости (рис. 1). Спектры поглощения содержат водородоподобную серию линий поглощения. Однако регистрировать такие спектры, как правило, можно лишь в полу-

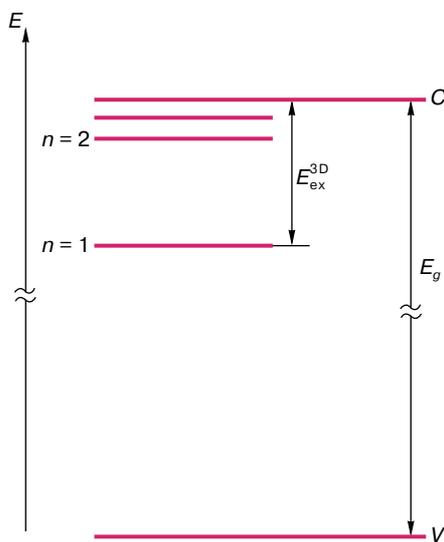


Рис. 1. Уровни энергии экситона. E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника (расстояние между потолком валентной зоны V и дном зоны проводимости C)

проводниках, содержащих мало дефектов и примесей, при определенных условиях – при глубоком охлаждении кристаллов вплоть до гелиевых температур. Именно поэтому в названии статьи приведено слово “экзотическая” (квазичастица).

Анализируют поведение экситонов, применяя методы квантовой механики – решая уравнение Шрёдингера для электрона и дырки, движущихся в периодическом поле кристалла и взаимодействующих друг с другом по закону Кулона. При этом можно показать, что экситон движется как свободная частица с массой $M = m_e + m_h$, где $m_{e,h}$ – эффективная масса электрона (дырки). В то же время относительное движение электрона и дырки можно представить себе как движение электрона с массой μ ($\mu \equiv m_e m_h / (m_e + m_h)$) – приведенная эффективная масса электронно-дырочной пары) вокруг неподвижной дырки.

Энергия связи экситона, то есть энергия, необходимая для того, чтобы разорвать экситон на электрон и дырку,

$$E_{\text{ex}}^{3D} = \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{2\epsilon a_{\text{ex}}}, \quad (1)$$

эффективный радиус экситона (боровский радиус экситона)

$$a_{\text{ex}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, индекс 3D указывает на возможность для экситона двигаться во всех трех направлениях (на его трехмерность). Так же как и для атома водорода, энергетический спектр экситона имеет вид

$$E = -E_{\text{ex}}^{3D} \frac{1}{n^2}, \quad (3)$$

где n – целое число, а энергия отсчитывается от дна зоны проводимости.

Так как у большинства полупроводников $\epsilon > 10$, а эффективная масса электрона в десять (десятки) раз меньше массы свободного электрона, то из (1) и (2) следует, что экситоны в полупроводниках – довольно рыхлые квазичастицы. Для них энергия связи в тысячи раз меньше, чем энергия связи электрона в атоме водорода, для которого $E = e^4 m / (2\hbar^2) \approx 13,5$ эВ (m – масса свободного электрона). Эффективный радиус экситонов в полупроводниках в сотни раз превосходит боровский радиус водорода. Для полупроводникового кристалла GaAs $E_{\text{ex}} \approx 4,2$ мэВ, $a_{\text{ex}} \approx 15$ нм.

Именно малые значения энергии связи экситонов в полупроводниках препятствуют наблюдению экситонных переходов при комнатной температуре образцов,

так как средняя тепловая энергия $kT \approx 26$ мэВ при комнатной температуре $T = 300$ К (k – постоянная Больцмана). Кроме того, следует отметить, что эффективность поглощения и преломления света на частоте экситонного перехода (сила осциллятора экситонного перехода) мала из-за больших значений эффективного радиуса экситона, поскольку она пропорциональна отношению V_0/a_{ex}^3 , где V_0 – объем единичной ячейки кристалла ($a_{ex} \gg V_0$).

Итак, два обстоятельства препятствуют созданию полупроводниковых приборов, работающих на экситонных переходах: 1) малая энергия связи экситонов и распад экситонов при комнатной температуре для большинства полупроводников, 2) малый вклад экситонных состояний в оптические константы полупроводников (малы силы осцилляторов экситонных переходов) из-за больших значений экситонного радиуса.

Какие пути позволяют преодолеть эти ограничения?

ЭКСИТОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Частично разрешить проблему, увеличить энергию связи и силу осциллятора экситона можно в низкоразмерных структурах, то есть в структурах, линейные размеры которых малы по сравнению с a_{ex} . В случае, когда ограничение движения происходит в одном направлении (в слое с поперечным размером $d \ll a_{ex}$), экситон становится двумерным и его энергетический спектр

$$E_n^{2D} = -\frac{E_{ex}^{3D}}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2}. \quad (4)$$

Таким образом, энергия связи 2D-экситона (значение E_n^{2D} в (4) при $n = 1$) увеличивается в 4 раза, а его эффективный радиус уменьшается вдвое по сравнению с трехмерным случаем (с параметрами экситона в объемном полупроводнике).

Увеличение энергии связи и силы осциллятора экситона в двумерной структуре позволяет создавать приборы, действие которых основано на физических процессах, определяемых экситонными состояниями. В частности, разработан эффективный электрооптический переключатель на экситонном переходе. Поясним его устройство. Основная часть переключателя состоит (рис. 2, а) из нескольких квантовых ям (множественные квантовые ямы) – тонких (около 10 нм) слоев полупроводника GaAs, расположенных между барьерными слоями более широкозонного материала GaAlAs. В такой структуре экситонные пики поглощения хорошо выражены при комнатной (!) температуре (рис. 2, б). Под действием внешнего электрического поля, приложенного перпендикулярно слоям, образующим кван-

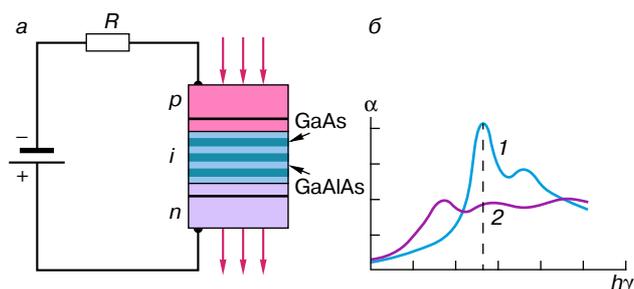


Рис. 2. а – схема электрооптического переключателя на экситонном переходе, б – спектр поглощения экситонов в квантовой яме без внешнего электрического поля (1) и при поперечном электрическом поле напряженностью около 10^5 В/см (2)

товые ямы, пики экситонного поглощения сдвигаются в красную область спектра (область меньших энергий) за счет эффекта Штарка в системе с квантовыми ограничениями (quantum-confined Stark effect).

В объемных полупроводниках даже при низких температурах эффект Штарка экситонов подавляется процессом ионизации экситонов, что проявляется как уширение и исчезновение пика экситонного поглощения и увеличение поглощения в области края межзонного поглощения за счет эффекта Келдыша–Франца (уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника во внешнем электрическом поле).

В квантовых ямах экситонный пик поглощения хорошо выражен при напряженности внешнего поля до 10^5 В/см, и величина его сдвига в область меньших энергий может превышать энергию связи экситона в несколько раз. Ионизация экситонов в объемном полупроводнике происходит в полях примерно в сто раз слабее. Качественно высокий порог ионизации экситонов во внешнем поле в квантовой яме можно объяснить следующим образом. Внешнее электрическое поле, приложенное перпендикулярно квантовой яме, тянет электрон и дырку к противоположным краям квантовой ямы. Однако оно не может ионизовать экситон по двум причинам: 1) электрон и дырка не могут покинуть квантовую яму – мала вероятность туннелирования сквозь барьеры из широкозонного полупроводника GaAlAs, 2) поскольку квантовая яма узкая по сравнению с диаметром экситона, то между электроном и дыркой остается сильное кулоновское притяжение, даже если они находятся у противоположных стенок квантовой ямы. Итак, прикладывая внешнее напряжение к квантовой яме или множественным квантовым ямам можно модулировать интенсивность света на частоте экситонного перехода за счет изменения поглощения.

Отметим, что эта структура может одновременно быть как оптическим модулятором, так и детектором

излучения. При резонансном возбуждении экситонов (нейтральных квазичастиц!) в квантовой яме при комнатной температуре происходит их быстрый (за времена короче 10^{-12} с) распад на свободные электроны и дырки, то есть в ней возникает фотопроводимость. Быстрый распад экситонов при комнатной температуре (300 К) происходит из-за взаимодействия с фононами — средняя тепловая энергия ($kT \approx 26$ мэВ) значительно превышает энергию связи экситона (около 10 мэВ для данной структуры) в квантовой яме с барьерами конечной высоты.

Электрооптический модулятор, в котором используются оба эффекта (Штарк-эффект экситонов и фотопроводимость на частоте экситонного перехода), работает следующим образом (рис. 2, а). Методом молекулярно-лучевой эпитаксии изготавливается $p-i-n$ диод, в котором в собственном i -слое выращена система квантовых ям. На диод через нагрузочное сопротивление R подается запирающее напряжение. Если структура не освещается светом, то сопротивление квантовых ям велико по сравнению с последовательно включенным нагрузочным сопротивлением и большое напряжение приложено к i -слою перпендикулярно квантовым ямам. За счет Штарк-эффекта поглощение в области экситонного резонанса мало (рис. 2, а). При освещении светом на частоте экситонного перехода создаются экситоны, которые, как сказано выше, практически мгновенно распадаются на свободные электроны и дырки. Из-за возникновения фототока увеличивается падение напряжения на нагрузочном сопротивлении и уменьшается напряжение, приложенное к диоду. Поэтому увеличивается поглощение света диодом на частоте экситонного перехода (уменьшается штарковский сдвиг экситонной линии, рис. 2, б), что, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации возбуждаемых экситонов и фототока при их распаде. Таким образом возникает положительная обратная связь. За счет нелинейного изменения поглощения в системе с обратной связью можно получить различные режимы работы: переключение с большим контрастом, бистабильный режим [1], когда при одном и том же значении входной интенсивности света имеются два стабильных значения интенсивности на выходе устройства (в литературе оно называется SEED — Self-Electrooptic Effect Device).

Структура, у которой два размера малы по сравнению с боровским радиусом экситона в объемном полупроводнике, называется квантовой нитью. В длинной полупроводниковой нити с диаметром $d \ll a_{ex}$ энергия связи экситона растет с уменьшением диаметра ($E_{ex}^{1D} \sim [\ln(d/a_{ex})]^2$), а эффективная длина экситона при этом уменьшается ($l_{ex} \sim |\ln(d/a_{ex})|^{-1}$) [2].

Существенное увеличение энергии связи и силы осциллятора экситонов в полупроводниковых квантовых нитях позволило использовать их как активную среду для получения лазерного излучения на частоте экситонного перехода с низким порогом возбуждения [1].

В дву- и одномерных полупроводниковых наноструктурах квантовые ограничения (конфайнмент) приводят к увеличению энергии связи и силы осциллятора экситонов, однако всего лишь в несколько раз. Существенно большего увеличения этих параметров можно достигнуть в наноструктурах полупроводник–диэлектрик за счет значительного усиления кулоновского взаимодействия электронно-дырочной пары внутри полупроводникового тонкого слоя или полупроводниковой нити.

ЭКСИТОНЫ В НАНОСТРУКТУРАХ ПОЛУПРОВОДНИК–ДИЭЛЕКТРИК

Малая энергия связи и большой эффективный размер экситонов в объемных полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах типа полупроводник–полупроводник с большей шириной запрещенной зоны, выполняющий роль барьера, обусловлены прежде всего большими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon_s > 10$) полупроводника (см. формулы (1)–(4)). В наноструктурах, состоящих из полупроводника и диэлектрика, можно получить значительное усиление кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой внутри полупроводникового слоя или нити — осуществить “инженерию кулоновского взаимодействия”. Это обстоятельство можно пояснить с помощью силовых линий электрического поля (рис. 3). Для тонкого полупроводникового слоя или нити, окруженных диэлектриком, большинство силовых линий проходит через диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon_d \ll \epsilon_s$. В предельном случае очень тонких квантовых нитей сила кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, находящимися на расстоянии $z \gg (\epsilon_s/\epsilon_d)d_s$, где d_s — поперечный размер полупроводниковой нити, $F \approx e^2/(\epsilon_d z^2)$. То есть для этого случая эффективная диэлектрическая проницаемость системы полупроводник–диэлектрик равна диэлектрической проницаемости диэлектрика (!), хотя как электрон, так и дырка находятся в полупроводниковом слое или полупроводниковой нити.

Для цилиндрических квантовых нитей умеренного размера с диаметром в несколько десятков нанометров, окруженных диэлектриком ($a_{ex}^{3D} > d_s > (\epsilon_d/\epsilon_s)^{3/2} a_{ex}^{3D}$), энергия экситонов возрастает до $E_{ex}^{1D} > 100$ мэВ пропорционально $\frac{1}{d} \left(\ln \frac{\epsilon_s}{\epsilon_d} \right)^{1/2} (\epsilon_s \epsilon_d)^{-1/2}$ [2], а эффективный

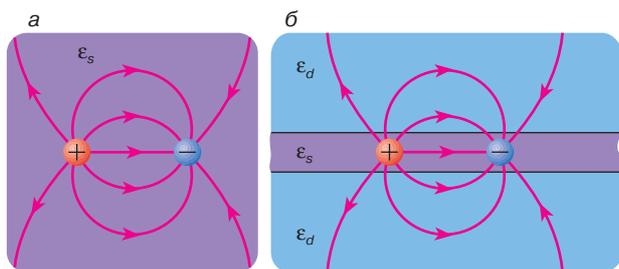


Рис. 3. В отличие от объемного полупроводника большинство силовых линий электрического поля для экситона в квантовой нити, окруженной диэлектриком, проходит через диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon_d \ll \epsilon_s$

объем экситона уменьшается как $(d_s/a_{ex}^{3D})^{8/3}$. При этом, естественно, увеличивается вероятность поглощения и излучения на частоте экситонного перехода (увеличивается сила осциллятора перехода). Результаты первых измерений энергии экситонных переходов в полупроводниковых квантовых нитях GaAs, CdSe диаметром 4–6 нм, кристаллизованных в прозрачных плотно упакованных диэлектрических нанотрубках природного соединения хризотил асбеста [3], находятся в количественном согласии с рассчитанными в рамках модели, в которой помимо увеличения энергии связи экситонов за счет размерного квантования учтено диэлектрическое усиление экситонов, возникающее за счет большого различия в величинах диэлектрической проницаемости полупроводника и диэлектрика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитые за последние 20 лет новые технологические методы получения полупроводниковых слоев толщиной в несколько десятков периодов кристаллической решетки с точностью до одного периода и прецизионных полупроводниковых нитей с поперечными размерами в несколько десятков нанометров позволили получить дву- и одномерные наноструктуры, основные физические свойства которых определяются экситонными состояниями. В отличие от объемных полупроводников с малой энергией связи экситонов, в которых экситонные состояния в основном проявляются при особых условиях, в частности при глубоком охлаждении образцов, в дву- и одномерных структурах экситонные состояния хорошо выражены при комнатной температуре. Меняя размеры наноструктур можно из-

менять энергию связи и другие параметры экситонов заданным образом — осуществлять инженерию экситонов в низкоразмерных структурах и создавать приборы, действие которых обусловлено физическими процессами, в которых доминирующую роль играют экситоны.

Новые возможности управления свойствами экситонов появляются в структурах полупроводник–диэлектрик за счет изменения кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (управления эффектом диэлектрического усиления экситонов). Однако на пути создания наноструктур полупроводник–диэлектрик и приборов на их основе следует преодолеть технологические трудности по получению окруженных диэлектриком тонких полупроводниковых слоев с однородной толщиной и нитей с малой дисперсией поперечных размеров.

Дополнительные сведения об экситонах в полупроводниках и полупроводниковых низкоразмерных структурах и о способах создания наноструктур можно получить в статьях [4, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly M.J. Low-Dimensional Semiconductors: Materials, Physics, Technology, Devices. Oxford: Clarendon Press, 1995.
2. Keldysh L.V. Excitons in Semiconductor–Dielectric Nanostructures // Phys. status solidi. 1997. Vol. 164, № 3.
3. Днепро́вский В.С., Жуков Е.А., Муляров Е.А., Тиходеев С.Г. Линейное и нелинейное поглощение экситонов в полупроводниковых квантовых нитях, кристаллизованных в диэлектрической матрице // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. Авг.
4. Белявский В.И. Экситоны в низкоразмерных системах // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 93–99.
5. Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? // Там же. С. 80–86.

Рецензент статьи В.В. Михайлин

* * *

Владимир Самсонович Днепро́вский, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики полупроводников физического факультета МГУ. Область научных интересов – физика полупроводников и полупроводниковых структур пониженной размерности, нелинейная оптика, лазерная спектроскопия. Автор более 200 научных публикаций.