Письма в ЖЭТФ, том 120, вып. 11, с. 856 – 862

Пороговая фотогенерация биэкситонов в нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников

С. А. Фомичёв, В. А. Бурдов[1)]

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603022 Н. Новгород, Россия

Поступила в редакцию 1 октября 2024 г.
После переработки 13 октября 2024 г.
Принята к публикации 18 октября 2024 г.

Рассмотрен процесс создания двух электронно-дырочных пар (биэкситона) в нанокристалле на основе прямозонного полупроводника с невырожденной зоной проводимости за счет поглощения одного фотона с энергией, равной удвоенной ширине энергетической щели нанокристалла. Показано, что процесс может идти только при наличии межэлектронного взаимодействия и взаимодействия электронов с полем кристаллической решетки. Рассчитана скорость процесса, которая оказывается сильно зависящей от размера нанокристалла.

DOI: 10.31857/S0370274X24120064, EDN: DNXMXQ

1. Введение. Процессы экситонной генерации, идущей за счет поглощения фотонов, лежат в основе действия солнечных элементов. При этом для повышения эффективности фотон-экситонной конверсии желательно, чтобы поглощение одного фотона сопровождалось рождением не одного, а нескольких (хотя бы двух) экситонов.

Обычно, говоря о мульти-экситонной генерации, рассматривают механизм ударной ионизации, когда электрон из валентной зоны, поглотив фотон, переходит высоко в зону проводимости и, высвобождая часть своей энергии, передает ее другому валентному электрону, который также совершает переход в зону проводимости. В результате, после поглощения одного фотона в системе рождаются две электронно-дырочные пары (биэкситон), как показано на рис. 1a. Применительно к объемным полупроводникам процессы ударной ионизации начали обсуждаться довольно давно [1–8]. В частности, экспериментально и теоретически определялась фотонная пороговая (минимально возможная) энергия для этого процесса [2–5] и исследовалась возможность получения квантовой эффективности фотон-экситонной конверсии, превышающей единицу [6–8].

Позднее процессы мульти-экситонной генерации стали исследоваться в нанокристаллах (см., например, обзоры [9–12]). Было обнаружено, что в нанокристаллах они протекают с гораздо большей эффективностью [13]. При этом наряду с ударной ионизацией возможен также процесс, называемый прямой генерацией биэкситонов, в ходе которого два электрона совершают одновременный переход за счет поглощения одного фотона из своих начальных состояний, расположенных по энергии ниже энергетической щели, в конечные состояния, энергии которых расположены над щелью, за некоторое характерное время τ, как показано на рис. 1b. В экспериментах, по-видимому, реализуется как механизм ударной ионизации [12–15], так и прямой фотогенерации [16, 17]. Теоретически показывалось также, что пороговая энергия процесса биэкситонного рождения в объемном материале должна обязательно превышать удвоенную ширину запрещенной зоны на некоторое конечное значение порядка самой энергии запрещенной зоны в силу необходимости выполнения законов сохранения энергии–импульса [1, 3, 4]. В нанокристаллах выполнение закона сохранения им-

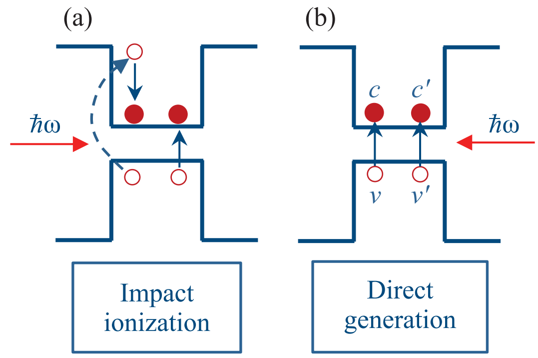

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема рождения биэкситона за счет поглощения одного фотона с энергией $\hbar\omega$ в результате ударной ионизации (a) или прямой генерации (b)

[1)]e-mail: burdov@phys.unn.ru

пульса уже не требуется. Поэтому пороговая энергия ε_{th} может быть равна удвоенной ширине энергетической щели нанокристалла $2\varepsilon_g$. Однако эксперименты с нанокристаллами на основе прямозонных полупроводников показывают, тем не менее, значения пороговой энергии, превышающие $2\varepsilon_g$ [14].

В данной работе мы рассчитаем скорость рождения τ^{-1} порогового биэкситона, т.е. полученного за счет поглощения фотона с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_{th} = 2\varepsilon_g$, в нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников со структурой цинковой обманки с простой зоной проводимости. Будет показано, в частности, что скорость, действительно, обращается в нуль, если для блоховских электронных функций использовать приближение свободных электронов. Если же учесть поправки, обусловленные конечностью периодического решеточного потенциала $V(\mathbf{r})$, то в этом случае скорость биэкситонной генерации приобретает отличное от нуля значение.

2. Результаты и обсуждение. Будем рассматривать нанокристалл в форме сферы радиуса R, находящийся в матрице какого-то широкозонного материала, создающего высокие (при расчетах — бесконечные) потенциальные барьеры для электронов и дырок. Спин-орбитальное взаимодействие предполагаем слабым и в дальнейшем не учитываем его влияние на строение электронных волновых функций. Полагаем также, что размер нанокристалла не превышает нескольких нанометров, и в системе реализуется режим так называемого сильного квантового конфайнмента, когда характерные энергии размерного квантования существенно превышают характерные кулоновские энергии (эффективный боровский радиус экситона больше радиуса нанокристалла). В этом случае при рождении электронно-дырочной пары не образуется отдельное связанное (за счет их кулоновского притяжения) состояние. Как электрон, так и дырка локализуются в нанокристалле главным образом высокими потенциальными барьерами, в то время как кулоновское взаимодействие между ними приводит лишь к незначительному изменению энергии пары, которым в дальнейшем будем пренебрегать. В главном приближении в нанокристаллах малых размеров можно не делать различий между электронно-дырочной парой и экситоном. Соответственно, биэкситоном будем далее называть две электронно-дырочные пары. Заметим, однако, что изменения в структуре многоэлектронной волновой функции, вызванные кулоновским взаимодействием, хотя и являются малыми, но, тем не менее, играют решающую роль в однофотонном двухэлектронном переходе.

В процессе рождения биэкситона одним фотоном два электрона, первоначально находящихся в состояниях v и v' с максимальной энергией ε_v в валентной зоне, переходят в состояния c и c' с минимальной энергией ε_c в зоне проводимости, повышая энергию электронной подсистемы нанокристалла на $2\varepsilon_g = 2(\varepsilon_c - \varepsilon_v)$. Для определения скорости однофотонной генерации биэкситона можно использовать "золотое правило Ферми":

$$\tau^{-1}(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\mathbf{q},\gamma}\sum_{I,F}|W_{FI}|^2\delta(\hbar\omega - 2\varepsilon_g), \qquad (1)$$

где $\mathbf{q}$ и γ – волновой вектор и поляризация фотона, суммирование во второй сумме ведется по всем начальным (I) и конечным (F) двухэлектронным состояниям, соответствующим фиксированной энергии перехода $2\varepsilon_g$, а матричный элемент оптического перехода равен [18]

$$W_{FI} = W_{FI}^{(1)} + W_{FI}^{(2)} = \\ = \mathbf{s}\sum_n \frac{\mathbf{p}_{nv}(U_{c'n}^{cv'} - U_{cn}^{c'v'}) + \mathbf{p}_{nv'}(U_{cn}^{c'v} - U_{c'n}^{cv})}{2\varepsilon_g + \varepsilon_v - \varepsilon_n} + \\ + \mathbf{s}\sum_n \frac{\mathbf{p}_{cn}(U_{nv'}^{c'v'} - U_{nv'}^{c'v}) + \mathbf{p}_{c'n}(U_{nv'}^{cv} - U_{nv}^{cv'})}{2\varepsilon_g - \varepsilon_c + \varepsilon_n}. \qquad (2)$$

Здесь $W_{FI}^{(1)}$ отвечает первой сумме, а $W_{FI}^{(2)}$ – второй, суммирование ведется по всем промежуточным электронным состояниям, $\mathbf{s} = eA\mathbf{e}_\gamma/(2mc)$, A – амплитуда векторного потенциала, c – скорость света в вакууме, $-e$ и m – заряд и масса свободного электрона, $\mathbf{e}_\gamma$ – единичный вектор поляризации фотона, а матричный элемент оператора импульса $\mathbf{p}_{ik} = \langle\psi_i|\hat{\mathbf{p}}|\psi_k\rangle$ вычисляется относительно волновых функций промежуточного n и начальных v, v' (или конечных c, c') одноэлектронных состояний. Матричные элементы кулоновского взаимодействия определяются выражениями:

$$U_{ij}^{kl} = \int \psi_i^*(q)\psi_k^*(q')\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\psi_l(q')\psi_j(q)dqdq',$$

где $q = \{\mathbf{r}; s_z\}$ – комбинация радиус-вектора электрона $\mathbf{r}$ и его дискретной спиновой переменной s_z.

Как следует из (2), для одновременного межзонного перевода двух электронов одним фотоном принципиальным является наличие взаимодействия между электронами. В случае отсутствия взаимодействия, все кулоновские матричные элементы в (2) обращаются в нуль вместе с матричным элементом перехода.

Одночастичные волновые функции электронов рассчитываются в рамках приближения огибающей.

Если спин-орбитальное взаимодействие предполагается слабым, можно для основного состояния в валентной зоне использовать усредненный по углам в обратном пространстве kp-гамильтониан, подобно тому, как это делалось для нанокристаллов кремния [19]. В этом случае энергия основного состояния в валентной зоне имеет вид: $\varepsilon_v = -\hbar^2\pi^2/(2m_v R^2)$, где $m_v = 3m/(L+2M)$ – средняя эффективная масса в валентной зоне, а L и M – некие стандартно определяемые для каждого полупроводника числа, задающие закон дисперсии электронов вблизи потолка зоны. В зоне проводимости получается аналогичное выражение: $\varepsilon_c = E_g + \hbar^2\pi^2/(2m_c R^2)$, где E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала, а m_c – изотропная эффективная масса в зоне проводимости.

Волновые функции одноэлектронных состояний в зонах, являющихся начальными (v и v') и конечными (c и c') для двухэлектронного перехода могут быть представлены в следующей форме. Для начальных состояний:

$$\psi_v = \phi(r) u^{(j)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r})|\alpha\rangle, \quad \psi_{v'} = \phi(r) u^{(k)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r})|\mu\rangle. \quad (3)$$

Здесь, блоховские функции Г-точки $u^{(j)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r})$ и $u^{(k)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r})$ преобразуются как координаты x_j и x_k по неприводимому представлению Γ_{15} группы тетраэдра, $|\alpha\rangle$ и $|\mu\rangle$ – спиноры, а $\phi(r) = \sin(\pi r/R)/(r\sqrt{2\pi R})$ – огибающая функция. Для конечных состояний получаем:

$$\psi_c = \phi(r) u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r})|\sigma\rangle, \quad \psi_{c'} = \phi(r) u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r})|-\sigma\rangle, \quad (4)$$

где блоховская функция $u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r})$ преобразуется по единичному неприводимому представлению Γ_1 группы тетраэдра. В силу невырожденности зоны проводимости, пространственные части волновых функций совпадают. Соответственно, спиновые части должны быть противоположны по знаку.

Простой симметрийный анализ кулоновских матричных элементов и матричных элементов оператора импульса в W_{FI} говорит о том, что промежуточные состояния должны иметь волновые функции, преобразующиеся по Γ_{15}, т.е.

$$\psi_n = \phi(r) u^{(l)}_{\Gamma_{15n}}(\mathbf{r})|\lambda\rangle. \quad (5)$$

При этом $\Gamma_{15n} = \Gamma_{15c}$ для $W^{(1)}_{FI}$, в то время как для $W^{(2)}_{FI}$ представление Γ_{15n} может быть как представлением Γ_{15v}, так и Γ_{15c}.

Блоховские функции Г-точки, входящие в (3)–(5) и необходимые для расчета (2), в самом простом варианте можно было бы взять в приближении свободных электронов для Г-точки [111]. Однако, как было показано ранее в [18], в этом случае W_{FI} обращается в нуль. Поэтому здесь мы запишем блоховские функции в более общем виде, приняв во внимание конечность псевдопотенциала, который будем рассматривать как возмущение. Возмущение может "подмешивать" к функциям свободных электронов Г-точки [111] нулевого приближения как другие функции нулевого приближения Г-точки [111], так и функции других Г-точек.

Для простоты, мы ограничимся только одной Г-точкой [200], расположенной ближе всех остальных к Г-точке [111], как показано на рис. 2. В результате,

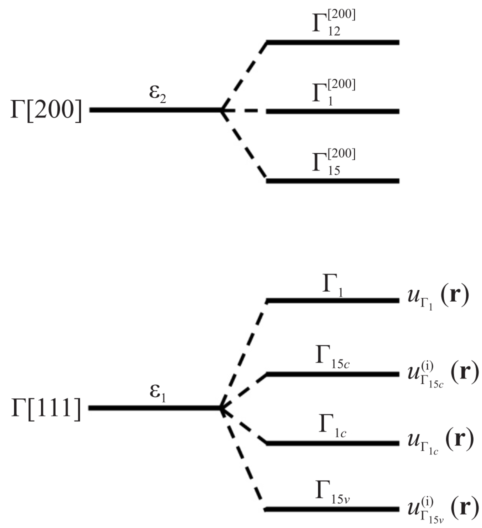

Рис. 2. Схема расщепления уровней Г-точек [111] и [200], вырожденных восьми- и шестикратно в приближении свободных электронов (уровни ε_1 и ε_2 слева) в объемном полупроводнике под действием псевдопотенциала (справа). Показаны неприводимые представления группы тетраэда и обозначения блоховских функций, преобразующихся по этим неприводимым представлениям

будем иметь:

$$\begin{gathered}
u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r}) = u_c(\mathbf{r}) - t_+ u(\mathbf{r}) - \\
- \sqrt{3}\frac{V_3^s - V_3^a + V_{11}^s - V_{11}^a}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} w(\mathbf{r}), \\
u_{\Gamma_1}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) + t_+ u_c(\mathbf{r}) + \\
+ \sqrt{3}\frac{V_3^s + V_3^a + V_{11}^s + V_{11}^a}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} w(\mathbf{r}), \\
u^{(i)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r}) = v_i(\mathbf{r}) + t_- u_i(\mathbf{r}) - \\
- \frac{V_3^s - V_3^a - V_{11}^s + V_{11}^a}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} w_i(\mathbf{r}), \\
u^{(i)}_{\Gamma_{15c}}(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r}) - t_- v_i(\mathbf{r}) - \\
- \frac{V_3^s + V_3^a - V_{11}^s - V_{11}^a}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} w_i(\mathbf{r}),
\end{gathered} \quad (6)$$

где

$$t_\pm = \frac{(V_3^s \pm V_{11}^s)^2 - (V_3^a \pm V_{11}^a)^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)V_4^a}, \tag{7}$$

V_j^s и V_j^a – "симметричные" и "антисимметричные" форм-факторы псевдопотенциала, численные значения которых для многих полупроводников известны (см., например, [20]), значение индекса j определяется квадратом соответствующего вектора обратной решетки $\mathbf{g}_3 = (111)$, $\mathbf{g}_4 = (200)$ или $\mathbf{g}_{11} = (311)$, задающего данный форм-фактор псевдопотенциала, $\varepsilon_{1,2}$ – энергии свободных электронов в Г-точках [111] и [200] соответственно, а блоховские функции свободных электронов неприводимых представлений Γ_{15v}, Γ_{1c}, Γ_{15c}, Γ_1, $\Gamma_1^{[200]}$ и $\Gamma_{15}^{[200]}$ имеют вид [21]:

$$\begin{gathered} v_i(\mathbf{r}) = \sqrt{8}\sin\frac{2\pi x_i}{a}\cos\frac{2\pi x_j}{a}\cos\frac{2\pi x_k}{a}, \\ u_c(\mathbf{r}) = \sqrt{8}\cos\frac{2\pi x}{a}\cos\frac{2\pi y}{a}\cos\frac{2\pi z}{a}, \\ u_i(\mathbf{r}) = \sqrt{8}\cos\frac{2\pi x_i}{a}\sin\frac{2\pi x_j}{a}\sin\frac{2\pi x_k}{a}, \\ u(\mathbf{r}) = \sqrt{8}\sin\frac{2\pi x}{a}\sin\frac{2\pi y}{a}\sin\frac{2\pi z}{a}, \\ w(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\cos\frac{4\pi x}{a} + \cos\frac{4\pi y}{a} + \cos\frac{4\pi z}{a}\right), \\ w_l(\mathbf{r}) = \sqrt{2}\sin\frac{4\pi x_l}{a}. \end{gathered} \tag{8}$$

Здесь каждый из индексов i, j, k пробегает значения 1, 2, 3 (x, y, z), и все эти индексы всегда различны, a – постоянная решетки. Первые четыре функции образуют семейство блоховских функций свободных электронов Г-точки [111]. Две последние функции соответствуют Г-точке [200].

Схема энергетических уровней (неприводимых представлнений группы тетраэдра) в Г-точке зоны Бриллюэна объемного полупроводника и соответствующие этим неприводимым представлениям блоховские функции, входящие в выражения для полных волновых функций электронов, представлены на рис. 2. Там же показано расщепление восьмикратно и шестикратно вырожденнных (в "пустой" решетке) уровней Г-точек [111] и [200] под действием конечного псевдопотенциала.

Расчет матричных элементов, входящих в $W_{FI}^{(1)}$, с функциями (3)–(5) дает: $U_{c'n}^{cv'} = J\delta_{kl}\delta_{-\sigma\lambda}\delta_{\sigma\mu}$; $U_{cn}^{c'v'} = J\delta_{kl}\delta_{\sigma\lambda}\delta_{-\sigma\mu}$; $U_{cn}^{c'v} = J\delta_{jl}\delta_{\sigma\lambda}\delta_{-\sigma\alpha}$; $U_{c'n}^{cv} = J\delta_{jl}\delta_{-\sigma\lambda}\delta_{\sigma\alpha}$, где

$$J = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r})u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r}')u_{\Gamma_{15v}}^{(x)}(\mathbf{r}')u_{\Gamma_{15c}}^{(x)}(\mathbf{r}) \times \times \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\phi^2(r)\phi^2(r'), \tag{9}$$

и $\mathbf{s}\mathbf{p}_{nv} = \mathbf{s}\langle u_l|\hat{\mathbf{p}}|v_j\rangle\delta_{\alpha\lambda}$, $\mathbf{s}\mathbf{p}_{nv'} = \mathbf{s}\langle u_l|\hat{\mathbf{p}}|v_k\rangle\delta_{\mu\lambda}$. Матричные элементы оператора импульса, "разрешенные" тетраэдрической симметрией системы, отличны от нуля в нулевом приближении, т.е. в рамках модели свободных электронов. Все они сводятся к матричному элементу вида: $\langle u_x|\hat{p}_y|v_z\rangle = i2\pi\hbar/a$, или любому другому, имеющему то же значение и полученному из данного произвольной перестановкой индексов x, y, z.

В итоге для $W_{FI}^{(1)}$ получается следующее выражение:

$$W_{FI}^{(1)} = i\frac{4\pi\hbar}{a}\frac{s_m|\varepsilon_{jkm}|JD_{\alpha\mu\sigma}}{2\varepsilon_g + \varepsilon_v - \varepsilon_0}, \tag{10}$$

где ε_0 – энергия промежуточного состояния из зоны Γ_{15c}, $D_{\alpha\mu\sigma} = \delta_{-\sigma\alpha}\delta_{\sigma\mu} - \delta_{\sigma\alpha}\delta_{-\sigma\mu}$, и введен тензор Леви–Чивиты ε_{jkm}, показывающий, что индексы начальных состояний j и k в (3) должны быть различны и не должны совпадать с индексом m компоненты вектора $\mathbf{s}$. В отличие от матричных элементов оператора импульса, кулоновский матричный элемент J в нулевом порядке по псевдопотенциалу обращается в нуль. Поэтому для его расчета необходимо учесть поправки первого порядка к блоховским функциям нулевого приближения в (6), что дает

$$J = -\frac{e^2a^2S(3t_+ + 5t_-)}{64\pi^3R^3}, \tag{11}$$

где $S = \int_0^\infty F(x)dx \approx 13.3$, а функция

$$F(x) = \left(\mathrm{Si}(x) - \frac{\mathrm{Si}(x+2\pi)}{2} - \frac{\mathrm{Si}(x-2\pi)}{2}\right)^2.$$

Вычисление параметра J проводится аналогично тому, как это было сделано в [18] для введенного там параметра U_0. Поэтому детали расчета здесь не приводим.

При расчете $W_{FI}^{(2)}$, как уже отмечалось выше, блоховская функция Г-точки в полной волновой функции промежуточного состояния (5), преобразующаяся по неприводимому представлению Γ_{15}, может быть функией как зоны проводимости $u_{\Gamma_{15c}}^{(l)}(\mathbf{r})$ (как и при расчете $W_{FI}^{(1)}$), так и валентной зоны $u_{\Gamma_{15v}}^{(l)}(\mathbf{r})$ (явные выражения для обеих функций приведены в (6) и (8)). В первом случае кулоновские матричные элементы, входящие в $W_{FI}^{(2)}$, оказываются отличными от нуля уже в нулевом порядке – в приближении свободных электронов. Матричные элементы оператора импульса, напротив, будут иметь ненулевые значения только при учете поправок первого порядка. В результате получаем: $U_{nv}^{c'v'} = J_c|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\alpha\lambda}\delta_{-\sigma\mu}$;

$U^{c'v}_{nv'} = J_c|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\mu\lambda}\delta_{-\sigma\alpha}$; $U^{cv}_{nv'} = J_c|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\mu\lambda}\delta_{\sigma\alpha}$; $U^{cv'}_{nv} = J_c|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\sigma\mu}$, где

$$J_c = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' u_x(\mathbf{r})u_c(\mathbf{r}')v_y(\mathbf{r}')v_z(\mathbf{r}) \times \times \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\phi^2(r)\phi^2(r') = \frac{11e^2a^2S}{192\pi^3R^3}, \quad (12)$$

и $\mathbf{sp}_{c(c')n} = s_l\langle u_{\Gamma_{1c}}|\hat{p}_l|u^{(l)}_{\Gamma_{15c}}\rangle\delta_{\pm\sigma\lambda}$, что приводит к результату: $\mathbf{sp}_{c(c')n} = -i2\pi\hbar(t_+ - t_-)s_l\delta_{\pm\sigma\lambda}/a$. Знак плюс у спиновых индексов соответствует состоянию c, а минус – c'.

Просуммировав в $W^{(2)}_{FI}$ по l и λ, получим вклад от промежуточных состояний из зоны Γ_{15c}:

$$W^{(2)}_{FI}(\Gamma_{15c}) = i\frac{2\pi\hbar}{a}\frac{s_m|\varepsilon_{jkm}|(t_+ - t_-)J_cD_{\alpha\mu\sigma}}{2\varepsilon_g - \varepsilon_c + \varepsilon_0}. \quad (13)$$

Здесь, как и в (10), остается та компонента вектора $\mathbf{s}$, индекс которой (m) не совпадает с индексами начальных состояний j и k, которые также должны быть различны.

Теперь рассчитаем вклад в $W^{(2)}_{FI}$ от промежуточных состояний из зоны Γ_{15v}. Как уже говорилось выше, разрешенные тетраэдрической симметрией матричные элементы оператора импульса отличны от нуля уже в нулевом порядке по псевдопотенциалу: $\mathbf{sp}_{c(c')n} = s_l\langle u_c|\hat{p}_l|v_l\rangle\delta_{\pm\sigma\lambda} = -is_l2\pi\hbar\delta_{\pm\sigma\lambda}/a$. Здесь снова, для состояния c следует выбирать плюс, а для состояния c' – минус. Для кулоновских матричных элементов будем иметь: $U^{c'v'}_{nv} = J_v|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\alpha\lambda}\delta_{-\sigma\mu}$; $U^{c'v}_{nv'} = J_v|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\mu\lambda}\delta_{-\sigma\alpha}$; $U^{cv}_{nv'} = J_v|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\mu\lambda}\delta_{\sigma\alpha}$; $U^{cv'}_{nv} = J_v|\varepsilon_{lkj}|\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\sigma\mu}$, где

$$J_v = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' u^{(x)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r})u_{\Gamma_{1c}}(\mathbf{r}')u^{(y)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r}')u^{(z)}_{\Gamma_{15v}}(\mathbf{r}) \times \times \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\phi^2(r)\phi^2(r') = \frac{e^2a^2S(13t_- - t_+)}{96\pi^3R^3}. \quad (14)$$

При расчете параметра J_v были использованы блоховские функции (6) с поправками первого порядка, что и приводит к отличному от нуля значению этого параметра.

Снова, суммируя по l и λ, получаем:

$$W^{(2)}_{FI}(\Gamma_{15v}) = -i\frac{4\pi\hbar}{a}\frac{s_m|\varepsilon_{jkm}|J_vD_{\alpha\mu\sigma}}{\varepsilon_g}. \quad (15)$$

Здесь мы учли, что энергия промежуточного состояния из зоны Γ_{15v} совпадает с энергией основного состояния в валентной зоне ε_v, поэтому знаменатель в $W^{(2)}_{FI}$ превращается в ε_g.

Несложный анализ показывает, что в рамках теории возмущений первого порядка по псевдопотенциалу промежуточные состояния всех остальных зон Γ_{15} не вносят вклада в W_{FI}. Соответственно, полный матричный элемент оптического перехода (2) получается суммированием трех вкладов (10), (13) и (15), что дает:

$$W_{FI} = i\frac{\hbar e^2aSs_m|\varepsilon_{jkm}|D_{\alpha\mu\sigma}}{96\pi^2R^3\varepsilon}, \quad (16)$$

где ввели

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{11(t_+ - t_-)}{2\varepsilon_g - \varepsilon_c + \varepsilon_0} - \frac{18t_+ + 30t_-}{2\varepsilon_g + \varepsilon_v - \varepsilon_0} + \frac{4t_+ - 52t_-}{\varepsilon_g}.$$

Из (16) видно, что матричный элемент двухэлектронного перехода отличен от нуля только при учете конечности псевдопотенциала, т.е. параметров $t_\pm$. В отличие от нанокристаллов кремния, где $W_{FI} \neq 0$ даже в "пустой" решетке [18], для нанокристаллов на основе прямозонных полупроводников со структурой цинковой обманки взаимодействие электрона с полем решетки имеет принципиальное значение для совершения двухэлектронного межзонного перехода.

Выполняя суммирование по всем начальным и конечным электронным состояниям, а также поляризациям фотона в (1), получаем скорость прямой пороговой фотогенерации биэкситона в виде:

$$\tau^{-1}(\omega_g) = \frac{e^6a^2S^2\varepsilon_g\sqrt{\epsilon}}{144\pi^4m^2c^3\varepsilon^2R^6}, \quad (17)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость матрицы, окружающей нанокристалл, а $\omega_g = 2\varepsilon_g/\hbar$ – пороговая частота. Как видно из полученного выражения, скорость генерации очень сильно зависит от размера нанокристалла, что проиллюстрировано рис. 3. Здесь

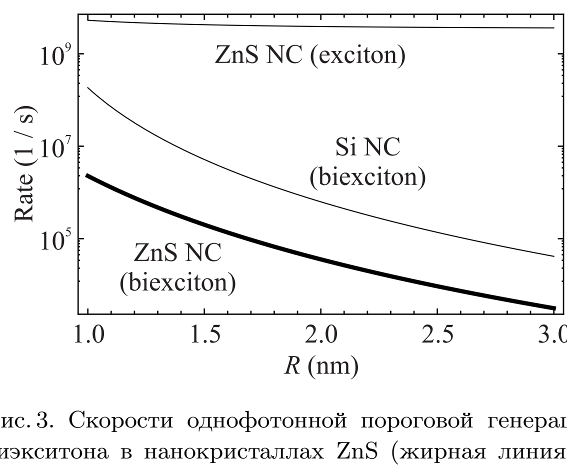

Рис. 3. Скорости однофотонной пороговой генерации биэкситона в нанокристаллах ZnS (жирная линия) и Si [18], а также экситона в нанокристалле ZnS в зависимости от радиуса нанокристалла

в качестве примера взят нанокристал ZnS, в котором спин-орбитальные эффекты выражеы достаточно слабо. Для расчета скорости были использованы следующие параметры зонной структуры [22]: $E_g = 3.8$ эВ, $m_c = 0.28m$, $m_v = 0.39m$, $E(\Gamma_{15c}) = 8.47$ эВ. Постоянная решетки $a = 5.41$Å, а форм-факторы псевдопотенциала в ридбергах равны: $V_3^s = -0.22$, $V_3^a = 0.24$, $V_4^a = 0.14$, $V_{11}^s = 0.07$ и $V_{11}^a = 0.04$ [23]. В главном приближении энергии в выражениях для $1/\varepsilon$ заменялись их значениями в объемном полупроводнике, а значение ϵ полагалось близким к значению диэлектрической постоянной сфалерита (~ 8.5).

Почти такая же зависимость ($\sim R^{-6}$) имеет место в нанокристаллах кремния [18], что также показано для сравнения на рис. 3. Следует, однако, заметить, что скорость биэкситонной фотогенерации в нанокристалле Si примерно на два порядка выше, несмотря на непрямозонность кремния. Как оказывается, в случае двухэлектронного межзонного перехода за счет поглощения одного фотона непрямозонность не играет такой существенной роли, как при одноэлектронном межзонном переходе, скорость которого для нанокристалла сфалерита, вычисленная согласно:

$$\tau_0^{-1} = \frac{4e^2\varepsilon_g p_{fi}^2\sqrt{\epsilon}}{3m^2\hbar^2c^3},$$

также представлена на рис. 3. При этом видно, что фотогенерация одного порогового экситона идет примерно с одинаковой скоростью для нанокристаллов разных размеров, в отличие от биэкситонной генерации. Таким образом, если процессы фотогенерации одного экситона в нанокристаллах на основе прямозонного и непрямозонного полупроводников отличаются радикально (без помощи фононов или введения доноров скорость генерации в нанокристалле кремния оказывается меньше 10^3 обратных секунд и резко спадает с ростом размера как R^{-8} [24]), то фотогенерация биэкситонов протекает схожим образом!

Получаемая зависимость R^{-6} обусловлена кулоновскими матричными элементами, обратно пропорциональными третьей степени радиуса. Очевидно, характерное значение энергии кулоновского взаимодействия в нанокристалле – порядка e^2/R. Однако в интегралы (9), (12) и (14) входят еще и блоховские функции начальных и конечных состояний обоих электронов, совершающих переход. Для каждого из электронов эти функции различны – они преобразуются по разным неприводимым представлениям группы тетраэдра. Соответственно, вклад в эти интегралы будут давать фурье-гармоники кулоновского потенциала $4\pi e^2/q^2$ с q порядка векторов обратной решетки $b_{\mathbf{g}} \sim 4\pi/a$. Это означает, что в данном случае эффективной оказывается короткодействующая часть кулоновского взаимодействия, проявляющаяся на масштабах меньше или порядка постоянной решетки и практически не экранирующаяся валентными электронами. Вместе с тем объем области **q**-пространства, вносящей вклад в интеграл, определяется характерным масштабом огибающих функций и составляет $\sim(\pi/R)^3$. Соответственно, характерные значения кулоновских матричных элементов получаются порядка $(e^2/b_{\mathbf{g}}^2)(\pi/R)^3 \sim e^2/R \times a^2/R^2$, т.е. энергия кулоновского взаимодействия ослабляется в R^2/a^2 раз, и это ослабление (вместе с самой кулоновской энергией) зависит от размера нанокристалла.

Аналогичная картина имеет место и в нанокристаллах кремния. Количественные же различия для Si и ZnS нанокристаллов обусловлены конкретной структурой волновых функций начальных, конечных и промежуточных одноэлектронных состояний. В частности, блоховские функции в нанокристаллах кремния таковы, что уже в приближении свободных электронов получается отличное от нуля значение W_{FI}. В нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников со структурой цинковой обманки приближение свободных электронов дает: $W_{FI} = 0$; и только учет поправок к блоховским функциям, обусловленных конечностью псевдопотенциала, приводит к ненулевому результату. Кроме того, в кремниевых нанокристаллах существует большое число способов выбора разных конечных состояний в силу наличия шести однотипных долин в зоне проводимости, в то время как в нанокристаллах с простой зоной конечные состояния можно выбрать единственным образом.

При межзонном фотовозбуждении одного электрона, его взаимодействие с другими электронами несущественно. Матричный элемент p_{fi}, определяющий скорость генерации одного экситона, легко вычисляется в приближении свободных и невзаимодействующих электронов, что дает $2\pi\hbar/a$. Слабая зависимость τ_0^{-1} от размера нанокристалла, показанная на рис. 3, возникает только благодаря зависимости от размера энергетической щели ε_g. При этом значения скорости экситонной генерации оказываются значительно более высокими, чем в случае генерации биэкситонов.

3. Заключение. В результате выполненных расчетов, учитывающих конечность псевдопотенциала, было установлено, что в нанокристаллах на основе прямозонных полупроводников со структурным типом сфалерита с невырожденной зоной проводимости возможна прямая фотогенерация биэкситонов с энергией, равной $2\varepsilon_g$. При этом матричный элемент межзонного двухэлектронного перехода непосредственно определяется форм-факторами псевдопотенциала и обращается в нуль в приближении свободных электронов. Таким образом пороговая энергия этого процесса $\varepsilon_{th} = 2\varepsilon_g$, как это имеет место, например, в кремниевых нанокристаллах. Следует, однако, заметить, что в этом случае процесс биэкситонной генерации оказывается несколько подавленным по сравнению со случаем нанокристаллов кремния, в которых скорость рождения биэкситона на пороге имеет заметно более высокие значения. Показано также, что скорость биэкситонной генерации очень сильно зависит от размера нанокристалла, что кардинально отличает этот процесс от процесса фотогенерации одиночных экситонов в прямозонных полупроводниках.

Финансирование работы. Работа была поддержана грантом Российского научного фонда 23-22-00275.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. R. Beattie, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1049 (1962).
2. E. O. Kane, Phys. Rev. **159**, 624 (1967).
3. C. L. Anderson and C. R. Crowell, Phys. Rev. B **5**, 2267 (1972).
4. R. C. Alig and S. Bloom, Phys. Rev. Lett. **35**, 1522 (1975).
5. J. Bude and K. Hess, J. Appl. Phys. **72**, 3554 (1992).
6. O. Christensen, J. Appl. Phys. **47**, 689 (1976).
7. S. Kolodinski, J. H. Werner, T. Wittchen, and H. J. Queisser, Appl. Phys. Lett. **63**, 2405 (1993).
8. M. Wolf, R. Brendel, J. H. Werner, and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **83**, 4213 (1998).
9. K. Hyeon-Deuk and O. V. Prezhdo, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 363201 (2012).
10. V. I. Klimov, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **5**, 285 (2014).
11. I. Marri and S. Ossicini, Nanoscale **13**, 12119 (2021).
12. C. Melnychuk and P. Guyot-Sionnest, Chem. Rev. **121**, 2325 (2021).
13. M. C. Beard, A. G. Midgett, M. C. Hanna, J. M. Luther, B. K. Hughes, and A. J. Nozik, Nano Lett. **10**, 3019 (2010).
14. R. D. Schaller and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. **92**, 186601 (2004).
15. M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, Nano Lett. **7**, 2506 (2007).
16. R. D. Schaller, V. M. Agranovich, and V. I. Klimov, Nat. Phys. **1**, 189 (2005).
17. V. I. Rupasov and V. I. Klimov, Phys. Rev. B **76**, 125321 (2007).
18. S. A. Fomichev and V. A. Burdov, J. Chem. Phys. **160**, 234301 (2024).
19. В. А. Бурдов, ЖЭТФ **121**, 480 (2002).
20. J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
21. P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).
22. P. Lawaetz, Phys. Rev. B **4**, 3460 (1971).
23. M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. **141**, 789 (1966).
24. V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood, and A. Meldrum, Adv. Opt. Tech. **2008**, 279502 (2008).