

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Локализованные экситоны и трионы
в полупроводниковых наносистемах

М.А. Семина, Р.А. Сурис

Оптические свойства полупроводников и наногетероструктур на их основе вблизи края фундаментального поглощения определяются электронно-дырочными комплексами, такими как экситоны и трёхчастичные заряженные комплексы — трионы. Представлены результаты теоретических исследований строения и энергий связи локализованных экситонов и трионов в наносистемах в рамках вариационного подхода. Рассмотренный подход применим к широкому кругу полупроводниковых систем: от квантовых ям, проволок и точек на основе классических полупроводников III–V и II–VI до ван-дер-ваальсовых гетероструктур из монослоев дихалькогенидов переходных металлов. Кроме того, обсуждаются многочастичные эффекты в структурах, содержащих резидентные носители заряда. Рассмотрение теоретических подходов сопровождается обсуждением экспериментальных результатов, широко представленных в литературе.

Ключевые слова: экситон, трион, энергия связи, волновая функция, локализация, квантовая яма, монослой дихалькогенидов переходных металлов, вариационный метод, оптические спектры

PACS numbers: 78.20.Bh, 78.30.Fs, 78.66.Li, **78.67. – n**, 78.67.DeDOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.11.038867>

Содержание

1. Введение (121).
2. Экситоны и трионы в двумерных системах (123).
2.1. Структуры с квантовыми ямами. 2.2. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с монослоями дихалькогенидов переходных металлов.
3. Экситоны и трионы в квазидвумерных системах (129).
3.1. Энергия связи экситона в квантовой проволоке. 3.2. Трионы в квантовых проволоках.
4. Экситоны и трионы в квазидвумерных структурах с пространственным разделением заряда (131).
4.1. Структуры с двойными квантовыми ямами. 4.2. Гетероструктуры с монослоями дихалькогенидов переходных металлов.
5. Электронно-дырочные комплексы, локализованные в наноструктурах на шероховатостях интерфейсов (133).
5.1. Общий метод и выбор пробной функции. 5.2. Энергия связи экситона и триона, локализованных на флуктуациях ширины квантовых ям и квантовых проволок.
6. Учёт сложной валентной зоны. Влияние локализации на энергию связи (на примере акцепторной примеси) (136).
7. Трионы в ферми-море резидентных носителей заряда (137).

8. Заключение (139).

Список литературы (140).

1. Введение

История исследования электронно-дырочных комплексов в конденсированных средах берёт своё начало в 1930-х годах. Существование экситонов — связанных комплексов электрона и дырки в твёрдых телах — было предсказано Я.И. Френкелем в 1931 г. [1, 2]. В этих работах было обращено внимание на то, что поглощение света в кристалле может не сопровождаться ростом проводимости, если фотовозбуждённые носители образуют связанное состояние. Речь в работах Френкеля шла о молекулярных кристаллах, в которых возбуждение одного узла свободно распространяется по кристаллической решётке. Такие экситоны называют экситонами малого радиуса, или экситонами Френкеля.

В большинстве полупроводников носители заряда слабо связаны с узлами кристаллической решётки. Они могут образовывать водородоподобные электронно-дырочные комплексы, называемые также экситонами Ванье–Мотта (экситоны большого радиуса). Такие комплексы были предсказаны Г. Ванье [3] в 1937 г., а в дальнейшем их теория была развита Н. Моттом в 1938 г. [4]. Впервые экситоны большого радиуса наблюдались экспериментально в 1951 г. в записи меди Е.Ф. Гроссом и Н.А. Каррыевым [5]. С тех пор началось интенсивное экспериментальное и теоретическое исследование экситонов. К началу 1960-х годов была построена теория экситонов в идеальных кристаллах, выделены границы применимости моделей Френкеля и Ванье, рассмотрен

М.А. Семина, Р.А. Сурис
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург,
Российская Федерация
E-mail: msemina@gmail.com, suris.theory@mail.ioffe.ru

Статья поступила 18 августа 2020 г.,
после доработки 14 ноября 2020 г.

экситон промежуточного радиуса [6], построена теория поглощения света в твёрдых телах с учётом экситонных эффектов, начато изучение участия экситонов в явлениях переноса [7].

Возможность существования связанных трёхчастичных электронно-дырочных комплексов в полупроводниках была предсказана в 1958 г. М. Лампертом [8]. Такие комплексы называются трионами, или заряженными экситонами. Схожими квантово-механическими системами, состоящими из двух одинаковых частиц и третьей частицы с другой массой и электрическим зарядом противоположного знака, являются ион водорода H^- (соответствует X^- -триону) и молекулярный ион H_2^+ (соответствует X^+ -триону). Ионы H^- и H_2^+ впервые были изучены теоретически в конце 1920-х годов [9, 10]. Основное отличие трионов от ионов H^- и H_2^+ заключается в том, что отношение масс электрона и дырки уже не является малой величиной. С точки зрения теории это приводит к тому, что координаты электронной и дырочной подсистем не разделяются, а расчёты значительно усложняются. Стабильность обоих типов трионов при произвольном отношении эффективных масс электрона и дырки была теоретически доказана в конце 1970-х годов [11–13]. Энергия связи трионов в объёмных материалах крайне мала и составляет несколько сотых от энергии объёмного экситона [13, 14], что не позволяет провести надёжные экспериментальные наблюдения трионов в объёмных материалах [15–17].

Усиление интереса к исследованию электронно-дырочных комплексов связано с развитием технологии синтеза низкоразмерных полупроводниковых гетероструктур. Одним из главных эффектов понижения размерности системы является резкое усиление взаимодействия между частицами, что приводит к значительному увеличению энергии связи таких комплексов. Например, при переходе от объёмного полупроводника к идеальной двумерной квантовой яме энергия связи экситона возрастает в четыре раза [18], а энергии связи трионов могут увеличиваться почти на порядок [19–21]. Впервые экспериментальные наблюдения X^- -триона были выполнены в 1992 г. Хенгом и соавторами на структуре с квантовыми ямами на основе $CdTe$ [22]. Несколькими годами позже, в 1996 г., были обнаружены X^+ -трионы [23].

Ещё сильнее энергия связи электронно-дырочных комплексов возрастает при переходе к квантовым проволокам. Например, энергия связи экситона [24, 25] и обоих типов трионов [26–28] в квазиодномерных системах с конечным барьером может превышать энергию связи соответствующих идеальных двумерных комплексов в два раза и более. Первое экспериментальное наблюдение X^- -триона в квантовой проволоке было проведено в 2002 г. [29], X^+ -триона — в 2005 г. [28]. Электронно-дырочные комплексы также активно исследуются в углеродных нанотрубках (см., например, [30–34]) и структурах с квантовыми точками (см., например, [35–37]), где энергия их связи также значительно превышает энергию связи в объёмных системах.

В последние два десятилетия физика наноструктур обогатилась новым классом двумерных систем — двумерными кристаллами, в первую очередь графеном, монослоями нитрида бора, двумерным чёрным фосфором, а также мономолекулярными слоями дихалькогенидов переходных металлов. Последние описываются химической формулой MX_2 (где M — переходный ме-

талл, как правило, Mo , W , а X — халькоген, в наиболее распространённых случаях — S , Se , Te). С монослоями дихалькогенидов переходных металлов связывают значительные перспективы применений в электронике и оптоэлектронике, благодаря тому что такие системы являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны $E_g \approx 2$ эВ [38–43]. Сейчас имеются широкие возможности создания ван-дер-ваальсовых гетероструктур, в которых монослои дихалькогенидов переходных металлов, графен и другие двумерные полупроводники перемежаются гексагональным нитридом бора, обеспечивающим туннельно-непрозрачные барьеры и значительно улучшающим оптические свойства таких систем [44]. С точки зрения оптической спектроскопии ключевыми особенностями монослоёв MX_2 , а также ван-дер-ваальсовых гетероструктур на их основе являются исключительно сильные эффекты кулоновского взаимодействия [45–47]. В частности, энергия связи экситона достигает нескольких сотен мэВ, а триона — десятков мэВ. Тем самым экситоны и трионы доминируют в оптическом отклике дихалькогенидов переходных металлов [48, 49].

Задача о нахождении энергетического спектра и волновых функций кулоновских комплексов оказывается весьма нетривиальной. Точное аналитическое её решение возможно лишь для экситона в простейших частных случаях водородоподобного комплекса в трёхмерной и двумерной системах. Даже модельная задача об экситоне в структуре с квантовой проволокой уже не может быть решена в общем виде из-за отсутствия одномерного предела кулоновской задачи. Двумерные системы на основе дихалькогенидов переходных металлов обладают значительным диэлектрическим контрастом, за счёт которого потенциал межчастичного взаимодействия существенно отличается от кулоновского, что также приводит к невозможности решения соответствующей задачи аналитически. К настоящему времени имеются два пути в теории кулоновских комплексов. Первый основан на численных расчётах, включая численную диагонализацию гамильтониана электронно-дырочного комплекса [50, 51] и вариационные методы с использованием пробных функций с большим (порядка 10^4) числом подгоночных параметров. Такие методы наиболее эффективны для расчёта структур с конкретными параметрами. Второй путь заключается в использовании простых, но физически обоснованных пробных функций с малым числом подгоночных параметров, которые позволяют, пусть даже за счёт некоторой потери точности, получить физически наглядную картину строения экситонов и трионов.

Поскольку трионы возбуждаются в легированных структурах, важным является вопрос о корреляциях между фотовозбуждёнными комплексами и ферми-морем носителей заряда [52]. Задача об экситоне и экситонных комплексах в полупроводниках с малой, но конечной концентрацией свободных носителей заряда является крайне трудной. Сложность представляет то обстоятельство, что основное состояние электронного газа малой плотности (когда фермиевская энергия сравнима с энергией кулоновского отталкивания) не может быть определено аналитически [53]. Предпринимались попытки проследить эволюцию энергии связи экситона с увеличением плотности свободных электронов с учётом хартри-фоковских поправок, обусловленных элект-

рон-электронным взаимодействием, а также ортогональности волновых функций экситона занятым состояниям ферми-моря (соответствующие расчёты для квантовых ям приведены, например, в [54–56]). Экспериментально зависимость спектра поглощения от концентрации электронов была измерена, например, в работе [57]. При высоких концентрациях электронного газа виден асимметричный пик, при понижении концентрации он эволюционирует в набор максимумов, соответствующих экситону и трионам.

Цель данной статьи — дать обзор развитых в последние два десятилетия вариационных методов анализа кулоновских комплексов в наносистемах, основанных на использовании простых и физически обоснованных пробных функций, и описать общие закономерности эволюции их энергий связи и строения в зависимости от размерности системы и наличия в ней дополнительной локализации носителей заряда. В последнем разделе обзора затронут вопрос о корреляциях между фоторождаемыми экситонами и ферми-морем носителей заряда в легированных структурах, и описан метод, позволяющий проследить изменение оптических спектров таких систем при варьировании концентрации резидентных электронов и дырок.

2. Экситоны и трионы в двумерных системах

При уменьшении размерности структур эффективность кулоновского взаимодействия между носителями заряда существенно увеличивается. Например, как уже отмечалось, энергия связи двумерного экситона возрастает в четыре раза по сравнению с объёмным значением. Увеличение энергии связи более сложных кулоновских комплексов может быть ещё больше. Экситоны, а после работы [22] и трионы, активно исследуются в двумерных структурах, таких как квантовые ямы, а в последние два десятилетия и в структурах с экстремальной двумерностью — монослоях дихалькогенидов переходных металлов. На рисунке 1 показаны (а) спектр отражения квантовой ямы и (б) дифференциальный спектр отражения ван-дер-ваальсовой гетероструктуры с монослоем WSe_2 вблизи энергии экситонного перехода при различных концентрациях носителей заряда. В нейтральном режиме на обоих графиках присутствует лишь резонанс, связанный с экситоном. При наличии достаточной концентрации свободных носителей заряда в спектрах отражения начинают также проявляться трионы. При больших концентрациях становятся существенными многочастичные эффекты, они будут обсуждаться отдельно. Типичные значения энергии связи экситонов и трионов в структурах с квантовыми ямами составляют до нескольких десятков и единицы мэВ соответственно. В структурах с монослоями дихалькогенидов переходных металлов — сотни и десятки мэВ для экситонов [47] и трионов [60, 61]. Кроме того, экситонная серия в монослоях дихалькогенидов переходных металлов существенно отличается от водородоподобной [47]. Как видно из рис. 1, трионы наблюдаются при ненулевой концентрации резидентных носителей заряда. Поэтому начиная с некоторой концентрации, определяемой параметрами структуры, трионы можно описывать как ферми-поляроны — экситоны, взаимодействующие с вырожденным электронным (дырочным) газом (см. далее раздел 7).

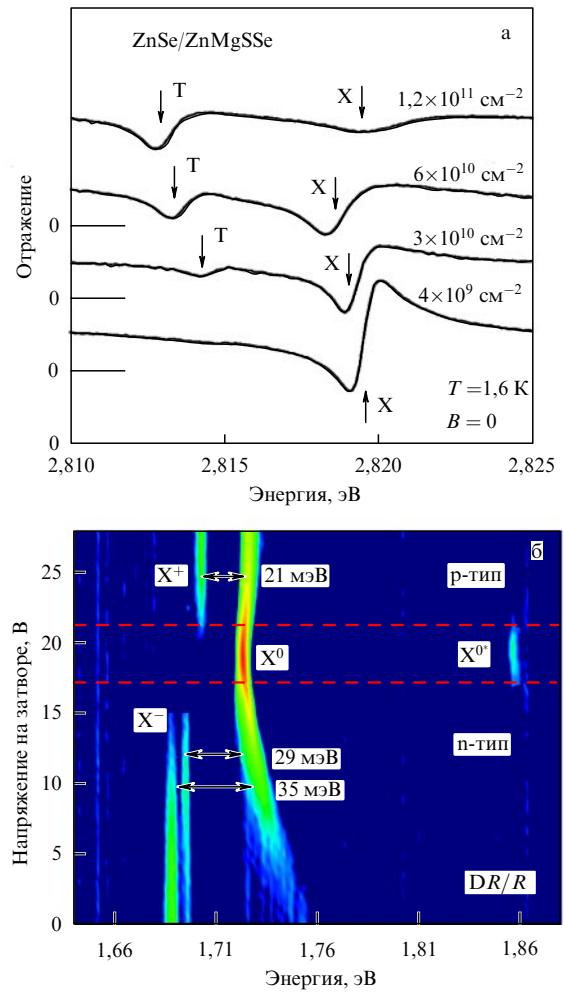


Рис. 1. (а) Спектр отражения квантовой ямы $\text{ZnSe}/\text{ZnMgSSe}$ вблизи экситонного резонанса при различной концентрации электронов [58]; (б) дифференциальный спектр отражения ван-дер-ваальсовой гетероструктуры с монослоем WSe_2 , с затвором, позволяющим изменять концентрацию носителей заряда [59].

2.1. Структуры с квантовыми ямами

В квантовых ямах без неоднородностей движение носителей заряда ограничено вдоль одного направления (далее оно будет совпадать с осью z) и свободно в двух оставшихся. В узких квантовых ямах, в которых длина локализации электронов и дырок вдоль оси z много меньше характерного размера объёмного экситона a_B (например, около 120 Å в GaAs и около 30 Å в ZnSe), энергия размерного квантования носителей заряда существенно превышает энергию связи объёмного экситона. Тогда кулоновское взаимодействие можно рассматривать как возмущение по сравнению с размерным квантованием и удобно перейти от трёхмерной задачи к двумерной, разделяя движение носителей заряда вдоль оси z и в плоскости структуры. Эффективный потенциал взаимодействия между электроном и дыркой при этом имеет вид [62]

$$\hat{V}_C(\mathbf{p}_e, \mathbf{p}_h) = - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^2}{\epsilon \sqrt{(\mathbf{p}_e - \mathbf{p}_h)^2 + (z_e - z_h)^2}} \times |\Psi_e^0(z_e)|^2 |\Psi_h^0(z_h)|^2 dz_e dz_h. \quad (1)$$

Здесь e — заряд электрона, ε — диэлектрическая постоянная, $\Psi_e^0(z_e)$ и $\Psi_h^0(z_h)$ — волновые функции размерного квантования электрона и дырки вдоль оси роста квантовой ямы, $\rho_{e,h}$ и $z_{e,h}$ — координаты электрона (дырки) в плоскости квантовой ямы и в перпендикулярном направлении. В узких глубоких квантовых ямах потенциал (1) часто можно приблизить двумерным кулоновским потенциалом:

$$\hat{V}_C(\rho_e, \rho_h) = -\frac{e^2}{\varepsilon|\rho_e - \rho_h|}. \quad (2)$$

В отсутствие неоднородностей движение центра масс экситона свободно, а относительное движение электрона и дырки описывается волновой функцией, являющейся решением двумерного уравнения Шрёдингера с эффективным потенциалом (1) и приведённой массой экситона $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$. В двумерном пределе задача об экситоне сводится к задаче о двумерном атоме водорода, а сложной структурой валентной зоны можно пренебречь [62].

В квантовой яме с бесконечным барьером энергия связи экситона росла бы монотонно с уменьшением ширины ямы. В реальных квантовых ямах это не так. В узких квантовых ямах с конечным барьером волновая функция экситона проникает в барьер, и его энергия связи уменьшается и стремится к объёмному значению для материала барьера [63].

Задачу о двумерном трионе осложняет то, что массы электронов и дырок могут быть сравнимыми, в отличие от таких трёхчастичных комплексов, как ион H^- , молекулярный ион H_2^+ и D^- -центр (два электрона, локализованных на заряженной примеси), в которых масса носителей заряда одного типа много больше массы носителей другого типа. С развитием вычислительных технологий задачу о трёхчастичном кулоновском комплексе стало возможно решить с очень высокой точностью с использованием вариационных методов с большим (до 10^4) числом параметров [64–66]. Другим подходом является использование вариационных методов с небольшим числом параметров, которые имеют физический смысл. Это позволяет получить большую наглядность и общность результатов при меньших вычислительных затратах, но за счёт некоторой потери точности.

Впервые энергию связи иона H^- посчитал Бете [10] в 1929 г., он использовал вариационный метод с функцией с тремя подгоночными параметрами. Расчёт был существенно уточнён Чандрасекаром, который использовал функцию также с тремя параметрами, однако её вид больше соответствовал физической картине строения иона H^- (нормировочные константы здесь и далее в обзоре опущены) [67]:

$$\Psi_{H^-} = [\exp(-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2) + \exp(-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1)] \times (1 + c|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad (3)$$

где $\alpha_{1,2}$, c — подгоночные параметры, $r_{1,2}$ — координаты электронов относительно ядра. Вклад $(1 + c|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, часто называемый поляризационным членом, позволяет оптимизировать учёт отталкивания между электронами.

Структура X^- -триона аналогична структуре иона H^- во всём диапазоне отношений эффективных масс электрона и дырки σ , и пробная функция (3) хорошо подходит для его описания, в том числе и в узких квантовых ямах

(при замене трёхмерных координат на двумерные). Для X^+ -триона всё обстоит сложнее: его структура напоминает ион H_2^+ только при $\sigma \lesssim 0,1-0,2$, а при больших значениях σ его структура скорее ближе к H^- . После экспериментального открытия трионов появились работы с расчётом их энергий связи, при этом за основу брались пробные функции, соответствующие (3) [13, 19, 21], которые не могут описать X^+ -трион при малых отношениях масс даже с использованием 22 подгоночных параметров [21]. Кроме того, применялся метод коррелированных гауссианов [68] и приближение модельного потенциала [69].

В работе [70] предложена пробная функция, которая, с одной стороны, может принимать форму функции Чандрасекара (3), а с другой — позволяет учесть переход к пределу молекулярного иона H_2^+ :

$$\Psi_{tr} = [\exp(-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2) + \exp(-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1)] \times \frac{1 + cR}{1 + d(R - R_0)^2} \exp(-sR), \quad R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad (4)$$

где $\alpha_{1,2}$, c , d , R_0 , s — подгоночные параметры с ясным физическим смыслом (подробнее см. [70]). Пробная функция (4) позволяет описать оба типа трионов во всём диапазоне σ .

На рисунке 2 показана зависимость отношения энергии связи двумерных X^- - и X^+ -трионов к энергии экситона от отношения эффективных масс электрона и дырки (дырка считается тяжелее электрона): (1) — [70], вариационный расчёт с функцией (4), (2) — [21], расчёт с 22 параметрами, (3) — [69], расчёт с модельным потенциалом триона. Здесь необходимо отметить, что энергии связи на рис. 2 приведены с обратным знаком. В работе [70] относительная погрешность оценивается как $\lesssim 5\%$.

Ион H^- возбуждённых состояний не имеет [71], та же ситуация наблюдается в двумерных системах, например, для D^- -центров [72]. При этом ион H_2^+ имеет множество возбуждённых состояний как с возбуждённым электроном в поле находящихся в основном состоянии ядер, так и с ядрами, координатная часть волновой функции которых антисимметрична. Таким образом, существует критическое значение отношения масс электрона и дырки σ_{cr} , при котором возбуждённые состояния пропадают.

В работе [73] исследована зависимость энергии связи X^+ -триона с антисимметричной координатной волновой функцией двух дырок от σ (такое состояние часто назы-

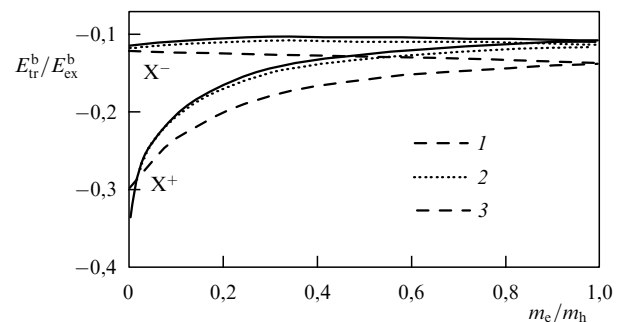


Рис. 2. Зависимость отношения энергии связи двумерных трионов к энергии экситона от отношения эффективных масс электрона и дырки. Кривая 1 — [70], вариационный расчёт с функцией (4), кривая 2 — [21], расчёт с 22 параметрами, кривая 3 — результаты из работы [69].

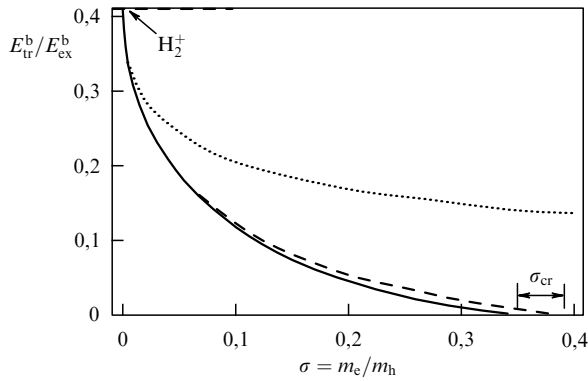


Рис. 3. Зависимость отношения энергии связи триплетного состояния X^+ -триона к энергии связи экситона от σ , вычисленная вариационно (сплошная кривая) и адиабатически (штриховая кривая), пунктирная кривая — энергия связи основного состояния X^+ -триона [73].

вают триплетным). Использовался вариационный метод с пробной функцией

$$\Psi_{tr} = [\exp(-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2) + \exp(-\alpha_1 r_2 - \alpha_2 r_1)] \times \frac{\exp(-sR)}{1 + d(R - R_0)^2} R \exp(i\Theta_R), \quad R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad (5)$$

где Θ_R — угол между векторами $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Множитель $R \exp(i\Theta_R)$ позволяет учесть антисимметричность и отвечает орбитальному моменту 1.

На рисунке 3 сплошной кривой показана зависимость отношения энергии связи триплетного состояния X^+ -триона к энергии связи экситона от отношения масс, вычисленная вариационно с функцией (5). Пунктирной кривой показана энергия связи основного состояния. Из рисунка видно, что существует критическое значение отношения масс, при котором связанное триплетное состояние пропадает, оценка сверху для него $\sigma_{cr} < 0,39$ [73].

2.2. Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с монослоями дихалькогенидов переходных металлов

В последние два десятилетия физика наноструктур обогатилась новым классом двумерных систем — двумерными кристаллами, в частности мономолекулярными слоями дихалькогенидов переходных металлов. Последние описываются химической формулой MX_2 (где M — переходный металл, как правило, Mo, W, а X — халькоген, в наиболее распространённых случаях S, Se, Te). В отличие от графена, где валентная зона и зона проводимости смыкаются в точках $\mathbf{K}$ и $\mathbf{K}'$ (иногда обозначаемых как $\mathbf{K}_{\pm}$) на границах зоны Бриллюэна, наличие различных атомов в элементарной ячейке монослоёв MX_2 приводит к открытию щели в этих точках [45, 46, 74]. Схематически зонная структура таких монослоёв представлена на рис. 4; системы являются прямозонными полупроводниками с $E_g \approx 2$ эВ [38–43]. К настоящему времени широко исследуются ван-дер-ваальсовы гетероструктуры на основе дихалькогенидов переходных металлов [44].

Значительный диэлектрический контраст между материалом монослоя и окружающей средой (вакуумом или воздухом для свободно подвешенного монослоя или нитридом бора в инкапсулированных структурах) приводит к тому, что закон взаимодействия носителей заряда отличается от кулоновского [75–77]. На необхо-

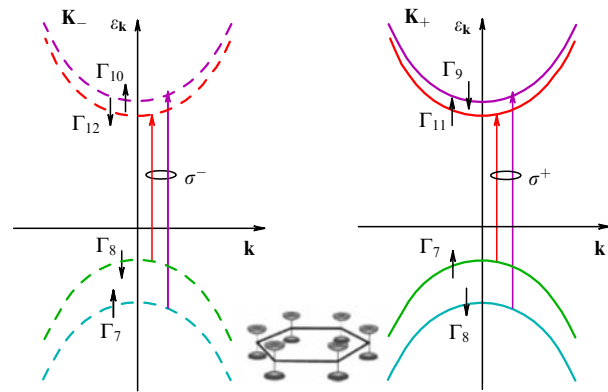


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Схематическое изображение энергетической дисперсии вблизи $\mathbf{K}$ -точек зоны Бриллюэна и правил отбора при освещении светом круговой поляризации для монослоёв MoS_2 и MoSe_2 . В WS_2 и WSe_2 спиновые подзоны зоны проводимости имеют другой порядок. На вставке схематично изображена зона Бриллюэна и дисперсия вблизи точек $\mathbf{K}_{\pm}$ [49].

димостью учёта диэлектрического контраста при описании экситонных эффектов в монослойных кристаллах обращалось внимание, например, в [47, 78, 79].

Рассмотрим структуру с двумя монослоями, разделёнными диэлектриком. Диэлектрический отклик слоёв описывается двумерными поляризуемостями χ_1 и χ_2 первого и второго слоя соответственно, диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ε , полагается константой. Отличие данного подхода от классического, предложенного в работах [75, 76], состоит в том, что слои считаются строго двумерными. Путём решения самосогласованной задачи получают следующие фурье-образы эффективных потенциалов взаимодействия в двухслойной структуре, где два двумерных полупроводника с двумерными поляризуемостями χ_1 и χ_2 помещены в диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ε и находятся на расстоянии d друг от друга [80, 81]:

$$\tilde{\varphi}_1 = \frac{2\pi e}{\varepsilon q} \frac{1 + qr_2(1 - \xi^2)}{(1 + qr_2)[1 + qr_1 - q^2 r_1 r_2 \xi^2 / (1 + qr_2)]} \quad (6)$$

для зарядов, находящихся в одном слое,

$$\tilde{\varphi}_2 = -\frac{qr_1 \tilde{\varphi}_1 \xi}{1 + qr_2} + \frac{2\pi e \xi}{\varepsilon q(1 + qr_2)} \quad (7)$$

для зарядов, находящихся в разных слоях. Здесь $r_1 = 2\pi\chi_1$ и $r_2 = 2\pi\chi_2$ — эффективные радиусы экранирования в первом и втором слое соответственно, $\xi = \exp(-q|z_1 - z_2|) = \exp(-qd)$ — безразмерный параметр, определяющий эффективность электростатического взаимодействия слоёв. Считается, что электроны и дырки находятся в разных слоях.

В пределе большого расстояния между слоями $d \rightarrow \infty$, $\xi \rightarrow 0$ влиянием второго слоя можно пренебречь. Тогда выражение (6) принимает вид

$$\tilde{\varphi}_1 = \frac{2\pi e}{\varepsilon q(1 + qr_1)}. \quad (8)$$

Выражение (8) в координатном виде записывается как [75, 76, 78, 82, 83]

$$\varphi(r) = \frac{\pi e}{2\varepsilon r_1} \left[H_0\left(\frac{r}{r_1}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_1}\right) \right]. \quad (9a)$$

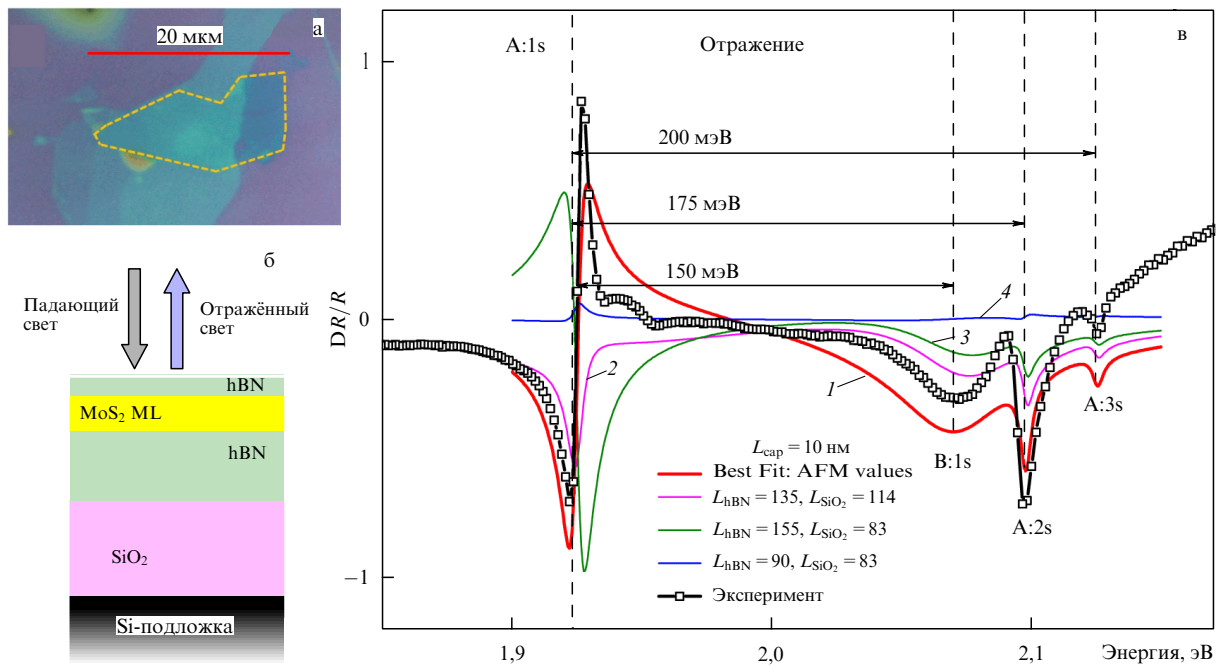


Рис. 5. (В цвете онлайн.) (а) Изображение в оптическом микроскопе слоя MoS_2 , инкапсулированного в гексагональный нитрид бора (hBN). (б) Схема структуры: верхний (нижний) слой hBN имеет толщину 7 ± 3 нм (130 ± 5 нм) согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), слой SiO_2 имеет толщину 83 нм. (в) Спектр дифференциального отражения DR/R . Расчёт с использованием толщин hBN, определённых АСМ, показан жирной красной кривой 1. Дополнительные расчёты (фиолетовая (2), зелёная (3) и синяя (4) кривые) для разных толщин hBN и SiO_2 (см. вставку) показывают, как глубина и форма экситонных резонансов зависят от толщины отдельных слоёв [86].

Здесь H_0 и Y_0 — функции Струве и Неймана. В ряде работ вместо параметра r_1 вводят новый радиус экранирования $\tilde{r}_1 = \epsilon r_1$, что позволяет записать потенциал как

$$\varphi(r) = \frac{\pi e}{2\tilde{r}_1} \left[H_0\left(\frac{\epsilon r}{\tilde{r}_1}\right) - Y_0\left(\frac{\epsilon r}{\tilde{r}_1}\right) \right]. \quad (96)$$

Выражения (9) называют в литературе потенциалом Рытовой–Келдыша. Аналогичная задача для сверхрешёток решена в [84]. Экранирование за счёт свободных носителей заряда оказывается несущественным при расчёте энергий связи электронно-дырочных комплексов в MX_2 (см., например, [85]).

В монослоях дихалькогенидов переходных металлов наблюдают два типа экситонов: А-экситон, сформированный состояниями верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости (соответствующие переходы показаны красными стрелками на рис. 4), и В-экситон, в котором электрон и дырка находятся в спин-орбитально отщеплённых зонах. На рисунке 5 представлены результаты измерения спектра отражения ван-дер-ваальсовой структуры с монослоем MoS_2 в области экситонного резонанса [86]. Схема образца показана на рис. 5а, б. Измеренный спектр (чёрные точки на рис. 5в) демонстрирует три пика, связанных с А-экситоном, и один более широкий пик, соответствующий основному состоянию В-экситона.

Вблизи экстремумов зон дисперсию и электронов, и дырок в монослоях дихалькогенидов переходных металлов можно с хорошей точностью описывать как простую, что сильно упрощает расчёты. Энергия связи экситона может быть легко вычислена путём прямого решения уравнения Шрёдингера, которое является, по

сути, одномерным. Так как эффективный потенциал взаимодействия между электроном и дыркой отличен от кулоновского, в вариационном расчёте оправдано использование более сложной, чем водородоподобная, пробной функции

$$\varphi_{\text{ex}}(\rho) \propto \exp(-\alpha\rho) + \delta\rho \exp(-\beta\rho), \quad (10)$$

содержащей три подгоночных параметра: α , δ и β . Она позволяет учесть подмешивание к основному состоянию водородоподобного комплекса первого возбуждённого. Здесь ρ — модуль радиуса-вектора относительного положения электрона и дырки $\mathbf{r}$. Сравнение с численным расчётом показало, что функция (10) обеспечивает погрешность вычисления энергии экситона не более 1%. Подгонка одного параметра, эффективного радиуса экранирования, величина которого при этом находится в разумном согласии с атомистическими расчётами [78], позволяет надёжно воспроизвести положения пиков А-экситона в спектре на рис. 5в. Это говорит о применимости потенциала Рытовой–Келдыша для описания взаимодействия носителей заряда в монослоях дихалькогенидов переходных металлов.

Интересной особенностью спектра отражения на рис. 5в является значительный оптический отклик возбуждённых состояний А-экситона 2s и 3s, превышающий оценки для экситона, в которых электрон и дырка взаимодействуют согласно потенциалу Рытовой–Келдыша. Такое различие простейшей теории и эксперимента указывает на необходимость учёта многократного отражения света в ван-дер-ваальсовой гетероструктуре (рис. 5б), приводящего к возникновению эффекта Парселла [87].

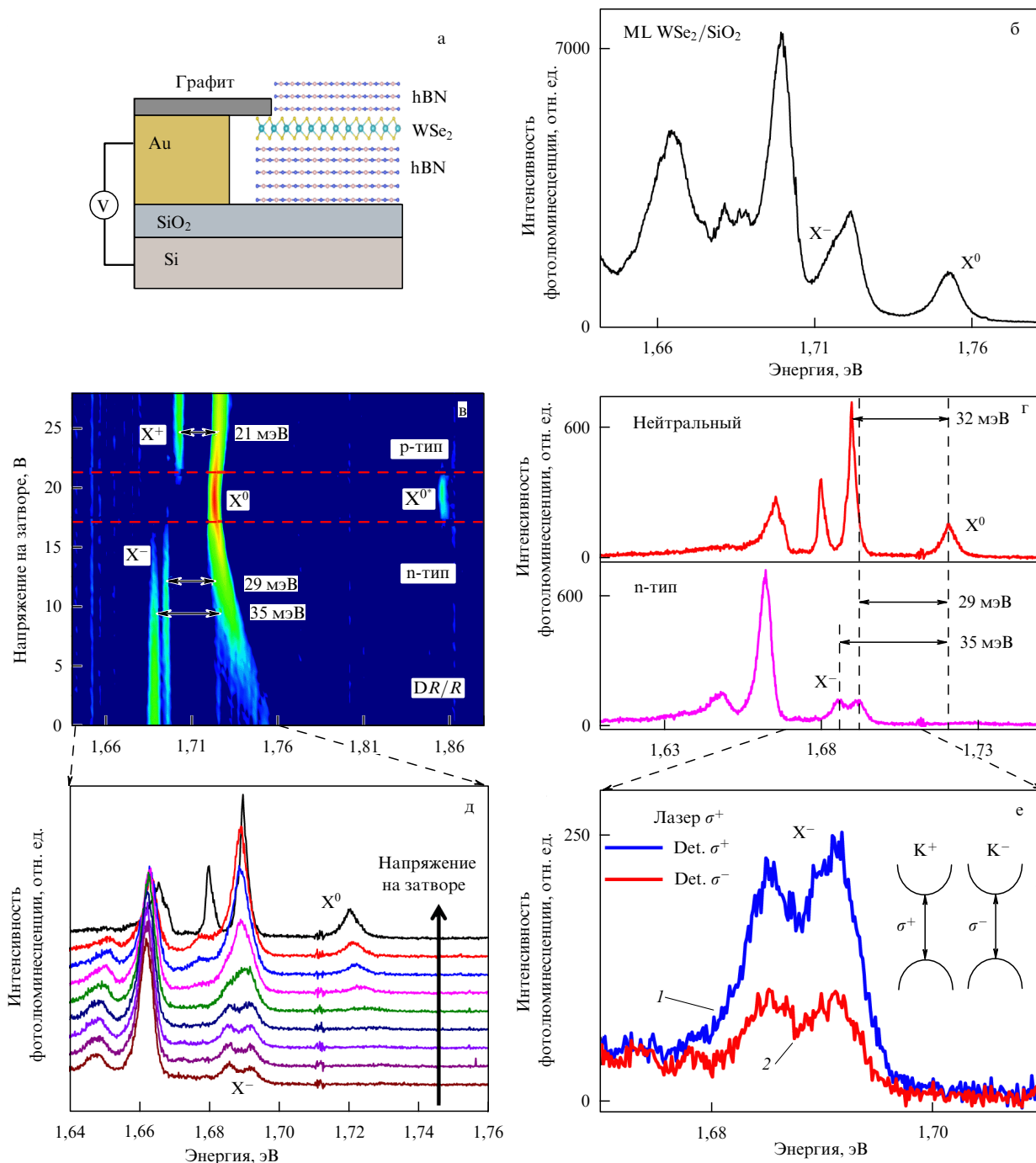


Рис. 6. (В цвете онлайн.) (а) Схема ван-дер-ваальсовой гетероструктуры с контролем зарядового состояния монослоя WSe_2 . (б) Типичный спектр фотолюминесценции монослоя WSe_2 на SiO_2 без инкапсуляции. Обозначены пики триона (X^-) и нейтрального экситона (X^0). (в) Дифференциальное отражение DR/R инкапсулированного в гексагональный нитрид бора образца WSe_2 (рис. а). Обозначены диапазоны напряжений на затворе, соответствующие p- и n-легированию. (г) Спектры фотолюминесценции в нейтральном режиме (вверху) и при наличии резидентных электронов (внизу). (д) Эволюция фотолюминесценции при изменении режима легирования от нейтрального до n-типа. (е) Фотолюминесценция X^- -триона при возбуждении σ^+ -светом в двух поляризациях детектирования (σ^+ — синяя кривая 1 и σ^- — красная кривая 2) [59].

По сравнению с классическими полупроводниковыми двумерными структурами — квантовыми ямами — трионы в монослоях дихалькогенидов переходных металлов обладают специфическими особенностями. Во-первых, трионы наблюдаются при температурах вплоть до комнатной, что связано с их значительной энергией связи [88–90]. Во-вторых, существование двух долин K и K' в зонной структуре монослоев MX_2 , а также спиновое расщепление зоны проводимости обуславливают нали-

чие нескольких различных спиновых и долинных конфигураций для носителей заряда [91].

На рисунке 6 представлены основные экспериментальные данные из работы [59]. Исследовался образец с монослоем WSe_2 , инкапсулированный в гексагональный нитрид бора, помещённый в структуру с электродами (см. схему на рис. 6а), приложение напряжения к которым позволяет контролировать концентрацию и тип резидентных носителей заряда в монослое. На рисунке 6в

показан спектр дифференциального отражения DR/R . В режиме р-легирования, когда уровень Ферми находится в валентной зоне, наблюдается положительно заряженный трион (X^+) с энергией на 21 мэВ ниже линии экситона. В нейтральном режиме, когда уровень Ферми находится между валентной зоной и зоной проводимости, наблюдается только экситон (X^0) с энергией перехода 1,72 эВ и его возбуждённое состояние (X^{0*}). В режиме n-легирования, когда уровень Ферми находится в зоне проводимости, в спектре виден X^- -трион, причём его линия представляет собой дублет, расщеплённый на 6 мэВ: два перехода наблюдаются на 29 и 35 мэВ ниже линии экситона X^0 . Такое расщепление связано с тонкой структурой триона (см. ниже). Трионы также наблюдаются в спектрах фотолуминесценции (рис. 6г–е). В неинкапсулированном образце (рис. 6б) линии излучения заметно шире, однако линия, соответствующая X^- -триону, также видна. Ван-дер-ваальсовы структуры с затвором в настоящее время широко исследуются (см. работу [92] и ссылки там). Наблюдаются не только экситоны и трионы, но и более сложные комплексы.

Вследствие значительного (≥ 100 мэВ) спин-орбитального расщепления валентной зоны, для теоретического описания достаточно учесть основное спиновое состояние дырки в конкретной долине [93]. Дырки описываются одним долинным индексом. Для электрона в общем случае необходимо учитывать оба спиновых состояния, так как расщепление зоны проводимости меньше и составляет десятки мэВ. Таким образом, для электронов имеются два индекса, спиновый и долинный. Согласно общим правилам квантовой статистики полная волновая функция триона должна быть антисимметризована по отношению к перестановкам тождественных носителей заряда. При этом огибающая функция относительного движения должна быть симметрична по отношению к перестановкам идентичных носителей заряда при антисимметричной двухчастичной блоховской функции, и наоборот. Такие трионы называют *симметричными* или *антисимметричными* в соответствии с перестановочной симметрией огибающей функции. Для симметричных трионов два тождественных носителя заряда не могут находиться в одной и той же зоне, т.е. их спиновые и/или долинные индексы должны различаться. В гетероструктурах на основе полупроводников III–V и II–VI, в которых отсутствуют долинные степени свободы, часто используются термины "синглетный" трион для симметричного состояния и "триплетный" трион для антисимметричного, обозначающие соответствующую спиновую конфигурацию пары электронов или дырок.

Для расчёта трионов в монослях MX_2 часто используется вариационный подход. Помимо стохастического вариационного метода [94], введённого в [68], используется и подход с более простыми пробными функциями с небольшим числом параметров, имеющих ясный физический смысл. Например, в работе [78] была использована простейшая пробная функция с двумя параметрами, представляющая собой функцию Чандрасекара без поляризационного члена, а взаимодействие носителей заряда было описано потенциалом Рытовой–Келдыша. Это существенно упрощает вычисления и позволяет легко получить разумные оценки для энергии связи трионов, однако теряется возможность определить зависимость энергии связи трионов от отношения масс электрона и

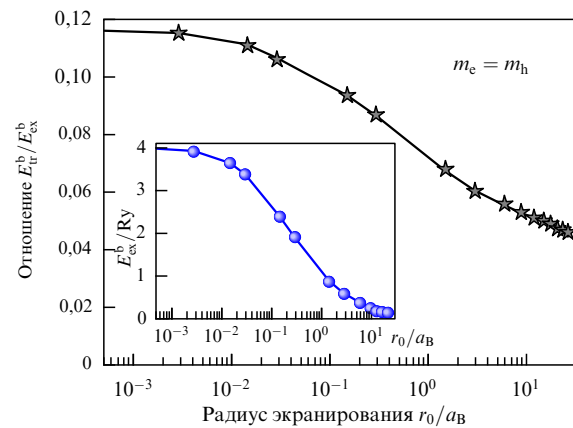


Рис. 7. Отношение энергии связи триона E_{tr}^b к энергии связи экситона E_{ex}^b в зависимости от радиуса экранирования r_0 при равных массах электрона и дырки. На вставке показана энергия связи экситона в зависимости от r_0 [59].

дырки. Её можно определить с помощью несколько более сложной функции (4), использованной в [59]. Для расчёта энергии связи антисимметричных трионов применялась функция (5).

Рассчитанное с пробной функцией (4) отношение энергий связи триона E_{tr}^b и экситона E_{ex}^b в зависимости от параметра экранирования r_0 для равных эффективных масс электронов и дырок (на самом деле эффективные массы достаточно близки по величине) приведено на рис. 7. На вставке показана энергия связи экситона E_{ex}^b . На рисунке 7 использованы безразмерные единицы, соответствующие объёмным боровским единицам с приведённой массой μ и диэлектрической постоянной ϵ . Радиус экранирования $r_0 = 0$ соответствует двумерной кулоновской задаче. С увеличением r_0 потенциал взаимодействия становится более мелким, и энергии связи экситона, триона и их отношение E_{tr}^b / E_{ex}^b уменьшаются. Сопоставление результатов расчёта энергий связи триона с расчётами квантовым методом Монте-Карло из работы [95] показывает хорошую точность расчёта (типичная погрешность менее 5%). Энергии связи трионов обоих типов оказываются не слишком чувствительными к отношению эффективных масс m_e / m_h в диапазоне, соответствующем эксперименту ($\sigma \sim 1$).

При $m_e = 0,28m_0$, $m_h = 0,36m_0$ [74], $\epsilon = 1$ и $r_0 = 40 \text{ \AA}$ энергия связи нейтрального экситона E_{ex}^b оказывается равной 500 мэВ, что согласуется с экспериментами [47, 96, 97], и энергии связи X^+ - и X^- -трионов $E_{X^\pm}^b \approx E_{X^+}^b = (26 \pm 1) \text{ мэВ}$. Эта величина находится в разумном согласии с экспериментальными данными, представленными на рис. 6в: немного больше, чем измеренная энергия связи X^+ -триона (21 мэВ), и немного меньше, чем "средняя" (по положению центра масс дублета) энергия связи X^- -триона (32 мэВ). Экспериментальные данные можно разумно описать и при значении $\epsilon \neq 1$, например, при $\epsilon = 3,3$ и $\mu = 0,16m_0$, $r_0 = 6,4 \text{ \AA}$ можно получить $E_{ex}^b = 283 \text{ мэВ}$ и $E_{tr}^b = 20,6 \text{ мэВ}$. Эксперимент показывает, что энергия связи X^+ -триона меньше энергии связи X^- -триона, однако в литературе преобладает точка зрения, что в монослях MX_2 $m_e \leq m_h$ [74]. При таком соотношении масс соотношение между энергиями связи трионов должно быть обратным. Однако, даже если утверждать, что в WSe_2 $m_e > m_h$, то для разницы в 10 мэВ между энергиями связи X^+ - и X^- -трионов от-

ношение эффективных масс электрона и дырки σ должно быть нереалистично большим для исследуемой системы: $m_h/m_e > 10$. Новые данные по магнитотранспорту [98, 99] и анализ роли поляронных эффектов в монослоях MX_2 [100] позволяют говорить, что $m_e/m_h \lesssim 2$. Однако этого всё равно не достаточно, чтобы объяснить разность энергий связи X^- - и X^+ -трионов, наблюдающуюся в экспериментах [59, 92]. Кроме того, рассмотренная модель не позволяет описать расщепление линии X^- -триона в структурах с монослоями на основе вольфрама [59, 92, 101].

Тонкая структура состояний симметричного X^+ -триона весьма проста: две дырки формируют спиновый и долинный синглет, а электрон находится в одном из четырёх возможных состояний зоны проводимости (подробный вывод см. в [59]). Из четверки состояний X^+ -триона два являются тёмными, а два — оптически активными в круговых поляризациях $\sigma^\pm$ при нормальном падении излучения по отношению к монослою. Примеры светлого и тёмного состояний X^+ -триона приведены на рис. 8. Таким образом, при заданной поляризации имеется лишь одно оптически активное состояние X^+ -триона, что соответствует экспериментальным данным рис. 6в.

Для отрицательно заряженных трионов ситуация оказывается более богатой, так как электрон может занимать как нижнюю, так и верхнюю спиновую подзону зоны проводимости. Анализ показывает, что существует 12 состояний X^- -триона, отличающихся спиновыми/долинными конфигурациями носителей заряда, из которых три вырожденных по Крамерсу пары оптически активны. Однако разрешённые состояния X^- -триона 1 и 2 (рис. 9) содержат электроны из верхних подзон проводимости. Расщепление зоны проводимости для монослоя WSe_2 составляет около 40 мэВ [102]. В результате при экспериментально достижимых концентрациях электронов, $n_e \lesssim 4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, и при криогенных температурах заселённость возбуждённых подзон незначительна. Следовательно, трионное состояние 1 и соответствующее ему крамерсово вырожденное не активны по поглощению/отражению, поскольку они не могут быть сформированы в процессе однофотонного поглощения. Таким образом, в условиях эксперимента только две пары состояний: 3 (и соответствующее ему крамерсово вырожденное) и 7 (и соответствующее ему крамерсово вырожденное) (рис. 9б, в) — ответственны за две наблюдаемые линии в отражении (рис. 6в).

В рамках метода эффективной массы эти пары состояний X^- -триона имеют одну и ту же энергию.

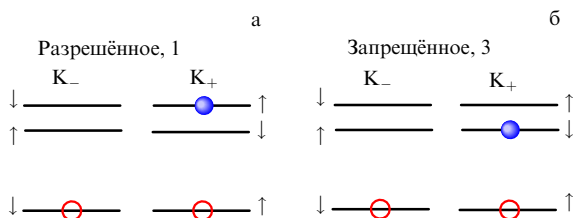


Рис. 8. Схематическая иллюстрация симметричных X^+ -трионов: (а) состояние 1 и (б) состояние 3. Синие кружки обозначают электроны в зоне проводимости, а незакрашенные кружки — незаполненные состояния в валентной зоне. Порядок подзон проводимости соответствует WSe_2 [59].

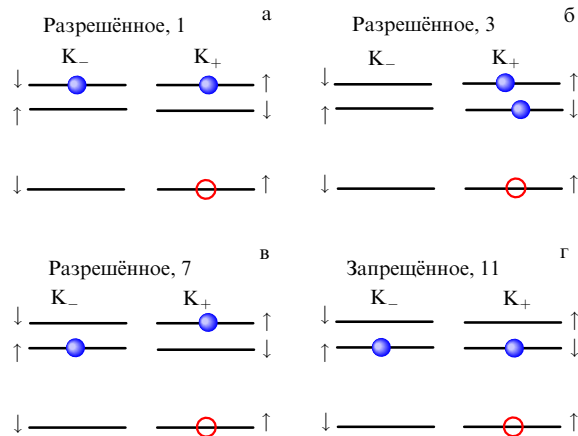


Рис. 9. Примеры симметричных X^- -трионов: (а – в) оптически активные состояния, (г) тёмное состояние. Порядок подзон проводимости соответствует WSe_2 [59].

Расщепление между ними, а также различие в энергиях связи X^+ - и X^- -трионов могут быть обусловлены короткодействующими вкладами в межэлектронное обменное взаимодействие [103]. Оценки показывают, что при реалистичных параметрах возможно получить разность энергий связи трионов на ~ 6 мэВ в соответствии с наблюдаемым в экспериментах расщеплением линий X^- -триона [59]. Подобный порядок величины имеют также вклады в тонкую структуру трионов от электронно-дырочного обмена. Аналогично короткодействующие вклады могут привести к различиям энергий X^+ - и X^- -трионов. Для монослоёв MoX_2 , в которых спиновое расщепление зоны проводимости имеет противоположный знак, при низких температурах тонкой структуры X^- -триона не ожидается.

3. Экситоны и трионы в квазиодномерных системах

Экситоны и трионы наблюдаются и в полупроводниковых квантовых проволоках [29, 104] — структурах, в которых движение носителей заряда ограничено в двух направлениях и свободно в третьем. Определённая экспериментально в работе [29] энергия связи X^- -триона в квантовой проволоке на основе GaAs составляет 2,3 мэВ, что существенно больше значений 0,9–1,2 мэВ для GaAs-квантовых ям [105–107].

Особенность теоретического описания электронно-дырочных комплексов в квантовых проволоках заключается в отсутствии одномерного предела. Энергия связи комплексов с кулоновским взаимодействием логарифмически расходится при стремлении радиуса проволоки к нулю [108]. Вследствие этого в изучаемых в экспериментах структурах с квантовыми проволоками конечного радиуса энергии связи кулоновских комплексов значительно возрастают по сравнению с объёмными полупроводниками [24–27, 104]. С точки зрения теории расходимость приводит к тому, что в качестве отправной точки нельзя рассматривать квантовую проволоку нулевого радиуса по аналогии с квантовой ямой нулевой ширины. Схожая ситуация при описании экситонов и трионов возникает в объёмных полупроводниках в сильном магнитном поле, так как в плоскости, перпенди-

кулярной полю, движение носителей квантовано, а вдоль поля — свободно [108].

3.1. Энергия связи экситона в квантовой проволоке

В качестве единиц измерения энергии и длины в данном разделе также использованы объёмные единицы — экситонный ридберг и боровский радиус. Если радиус локализации носителей заряда в поперечном сечении квантовой проволоки много меньше боровского радиуса, то координаты поперечного движения электрона и дырки можно разделить.

После усреднения гамильтониана экситона по переменным $\mathbf{p}_e$, $\mathbf{p}_h$ получаем эффективный одномерный потенциал взаимодействия между электроном и дыркой

$$\hat{V}_C(z) = - \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{(\mathbf{p}_e - \mathbf{p}_h)^2 + z^2}} \times \\ \times |\Psi_e^0(\mathbf{p}_e)|^2 |\Psi_h^0(\mathbf{p}_h)|^2 d\mathbf{p}_e d\mathbf{p}_h, \quad (11)$$

где $z = z_e - z_h$, $\Psi_e^0(\mathbf{p}_e)$ и $\Psi_h^0(\mathbf{p}_h)$ — волновые функции основного состояния поперечного движения изолированных электрона и дырки. Необходимо обратить внимание на то, что множитель 2 в числителе (11) появляется вследствие обезразмеривания. Для эффективного потенциала взаимодействия между электроном и дыркой широко используется приближение [109–115]

$$\hat{V}_{\text{eff}}(z, a) = - \frac{2}{\sqrt{z^2 + a^2}}, \quad (12)$$

где параметр a играет роль эффективного радиуса квантовой проволоки.

Кулоновское отталкивание между носителями заряда одного знака описывается эффективным потенциалом, подобным (11). Так как волновые функции поперечного движения электрона и дырки могут быть в общем случае различными, то получившийся эффективный радиус проволоки будет отличаться от стоящего в (12). Однако этим эффектом обычно пренебрегается и считается, что отталкивание между одинаковыми носителями описывается потенциалом $\hat{V}'_{\text{eff}}(z, a) = -\hat{V}_{\text{eff}}(z, a)$, отличающимся от потенциала притяжения между электроном и дыркой только знаком.

Для нахождения энергии связи экситона вариационным методом разумно использование простейшей пробной функции $\varphi_\alpha(z)$ [116],

$$\varphi_\alpha(z) = \exp(-\alpha|z|), \quad (13)$$

с единственным подгоночным параметром α . Энергия связи экситона в квантовой проволоке зависит от её радиуса логарифмическим образом. Поэтому удобно ввести параметр $\gamma = \ln(a_B/a)$. При $\gamma \gg 1$ энергия связи имеет асимптотику [108]

$$E_{\text{ex}}^b = 4\gamma^2 = 4 \ln^2 \left(\frac{a_B}{a} \right). \quad (14)$$

Соотношение между размером поперечного сечения квантовой проволоки и параметром a разумно выбирать так, чтобы величины энергии связи экситона, вычисленные путём прямой диагонализации гамильтониана с потенциалами (11) и (12), совпадали. Тогда приближе-

ние (12) даёт хорошее согласие с точным расчётом во всём диапазоне изменения γ , в том числе и в области $\gamma \gtrsim 1$, которая соответствует реальным полупроводниковым системам с квантовыми проволоками. При $\gamma \gg 1$ результат вариационного расчёта стремится к точному, но даже в области $\gamma \sim 1$, где функция (13) наименее точна, относительная погрешность вычисления энергии связи составляет не более 6 % [116].

Интересно, что асимптотика (14) реализуется только при нефизических значениях параметра γ ($\gamma > 50$) вследствие медленного убывания следующей поправки к (14):

$$E_1 \approx -8\gamma (\ln 2\gamma + 1,3). \quad (15)$$

Оценки показывают, что, например, для параметров GaAs уже при $\gamma = 4$ радиус квантовой проволоки оказывается сравним с межатомным расстоянием.

3.2. Трионы в квантовых проволоках

Существует ряд экспериментальных и теоретических [117–119] работ, посвящённых изучению трионов в квазиодномерных системах. Для нахождения энергии связи трионов в квантовых проволоках используется численная диагонализация гамильтониана [26, 118–120]. В работе [117] при помощи вариационного метода исследован предельный случай квантовых проволок очень малого радиуса, проволоки с реалистичными радиусами рассмотрены в [116].

В работе [116] для нахождения энергий связи X^- и X^+ -трионов использовались пробные функции, построенные по аналогии с функциями для квантовых ям [121]:

$$\Psi^s(z_1, z_2) = [\exp(-\alpha|z_1| - \beta|z_2|) + \exp(-\alpha|z_2| - \beta|z_1|)] \times \\ \times \exp(-\delta||z_1 - z_2| - R_0|), \quad (16)$$

для описания синглетного состояния трионов, т.е. состояния с полным спином пары тождественных частиц, равным нулю, и симметричной по отношению к перестановкам идентичных носителей заряда пространственной функцией, и

$$\Psi^t(z_1, z_2) = (z_1 - z_2) [\exp(-\alpha|z_1| - \beta|z_2|) + \\ + \exp(-\alpha|z_2| - \beta|z_1|)] \exp(-\delta||z_1 - z_2| - R_0|) \quad (17)$$

для описания триплетного состояния. Функция (16) представляет собой модифицированную пробную функцию для двумерного триона, предложенную в работе [70].

На рисунке 10 показаны зависимости отношения энергий связи синглетного состояния X^+ - и X^- -трионов E_{tr}^b к энергии связи экситона E_{ex}^b от отношения эффективных масс электрона и дырки $\sigma = m_e/m_h$, вычисленные вариационным методом в работе [116] для нескольких значений параметра γ , связанного с радиусом квантовой проволоки, с использованием пробной функции (16). Энергии связи обоих типов трионов возрастают с уменьшением эффективного радиуса квантовой проволоки, что связано с увеличением эффективности кулоновского взаимодействия. Представленные на рис. 10 результаты получены при одинаковых эффективных радиусах квантовой проволоки для электрона и дырки. Если эффективные радиусы разные, то один из типов трионов

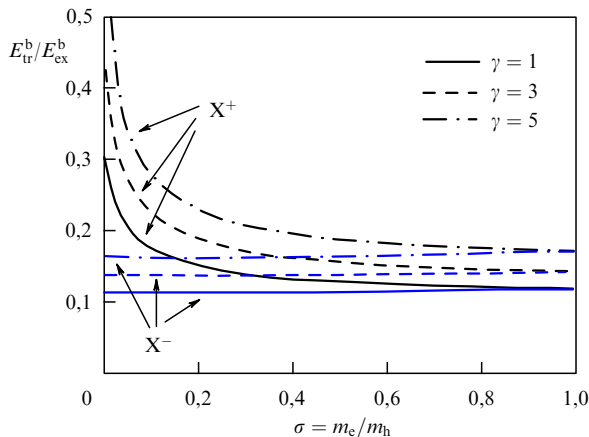


Рис. 10. Зависимости отношения энергий связи синглетного состояния X^+ - и X^- -трионов к энергии связи экситона от отношения эффективных масс электрона и дырки σ , вычисленные для нескольких значений параметра $\gamma = \ln(a_B/a)$. Использовалась пробная функция (16) [116].

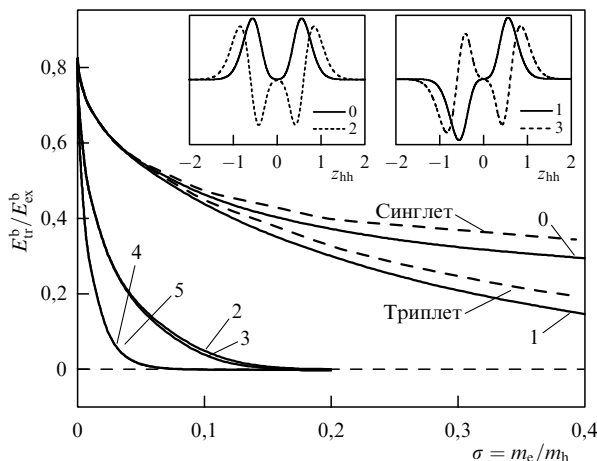


Рис. 11. Зависимость энергии связи шести первых состояний в потенциале V_{ad}^0 от отношения масс электрона и дырки σ для $\gamma = 1$. Штриховые кривые — зависимости для синглетного и триплетного состояний X^+ -триона, полученные численно. На вставках показаны ненормированные волновые функции нижних четырёх состояний [116].

может оказаться даже энергетически невыгодным по сравнению с экситоном.

Зависимости на рис. 10 качественно повторяют соответствующие зависимости для квантовых ям. Однако в квантовой яме при изменении σ энергия связи X^- -триона изменяется сильнее. Энергия связи в квантовой яме X^+ -триона, наоборот, изменяется слабее, чем в квантовой проволоке [116]. Триплетное состояние X^+ -триона оказывается связанным при любой величине отношения масс, а триплетное состояние X^- -триона существует при $0,95 \leq \sigma \leq 1$. Это качественно отличается от двумерной системы, в которой триплетное состояние X^- -триона вовсе не связано, а для X^+ -триона связано при $\sigma < \sigma_{cr} \approx 0,39$ [73]. Сравнение с численным расчётом дало оценку погрешности вычисления энергии связи синглетного триона не более 10 %, триплетного — не более 2 %.

Основное состояние дырок в адиабатическом потенциале $V_{ad}^0(z_{hh}, a)$, соответствующем основному состоя-

нию электрона в поле неподвижных дырок, есть рассмотренное выше синглетное состояние X^+ -триона, а первое возбуждённое — триплетное. На рисунке 11 показаны зависимости энергии связи первых шести состояний в потенциале V_{ad}^0 от σ , рассчитанные при $\gamma = 1$. Штриховые линии соответствуют энергиям связи синглетного и триплетного состояний, вычисленным численно. Вблизи $\sigma = 0$ энергии связи с уменьшением отношения масс возрастают как $\sqrt{\sigma}$, причём пары уровней с номерами $2k$ и $2k + 1$ приближаются друг к другу. Анализ показывает, что при $\sigma < 0,2$ погрешность адиабатического приближения оказывается не более 10 %. Локализованными состояниями, хотя с существенно меньшими энергиями связи, обладает и потенциал V_{ad}^1 , представляющий первое возбуждённое состояние электрона в потенциале дырок. Состояния триона в нём аналогичны антисвязывающим состояниям молекулярных ионов [116].

4. Экситоны и трионы в квазидвумерных структурах с пространственным разделением заряда

В наноструктурах с пространственным разделением заряда, с одной стороны, происходит уменьшение энергии связи кулоновских комплексов, но с другой — увеличение их времени жизни. Кроме того, в системе появляется ещё один параметр — расстояние между областями, в которых локализованы электроны и дырки, — позволяющий управлять свойствами кулоновских комплексов. Важным свойством пространственно-непрямых экситонов является их бозе-эйнштейновская конденсация [122–125].

4.1. Структуры с двойными квантовыми ямами

Одним из примеров структур, в которых возможно реализовать пространственное разделение заряда, являются двойные квантовые ямы [126–133]. Изменяя расстояние между ямами, можно существенным образом изменять вид эффективного потенциала взаимодействия между электроном и дыркой. Эффективный потенциал взаимодействия электрона с дыркой может быть представлен в виде $V(\rho) \propto (\rho^2 + d^2)^{-1/2}$, где ρ — относительная координата электрона и дырки в плоскости структуры, d — расстояние между квантовыми ямами. Ещё одной подходящей системой является электрон в δ -легированной структуре с узкой квантовой ямой, взаимодействующий с донором, который расположен в барьере [134, 135]. В предельном случае $d \rightarrow 0$ потенциал взаимодействия стремится к кулоновскому, а при $d \rightarrow \infty$ — к гармоническому.

Отличительным свойством кулоновского и гармонического потенциалов (и трёхмерных, и двумерных) является "случайное" вырождение энергетических уровней, т.е. дополнительное многократное вырождение, связанное с наличием дополнительного нетривиального оператора, коммутирующего с гамильтонианом (в классической механике — интеграл движения) [136–140]. Кратности вырождения энергетических уровней для кулоновского и гармонического потенциалов различные, в двумерном случае $2n + 1$ и $n + 1$ соответственно ($n = 0, 1, 2, \dots$ — номер уровня). В работе [133] состояния пространственно-непрямого экситона рассчитаны при помощи численной диагонализации матрицы гамильтониана непрямого экситона (рис. 12). Так как кратности

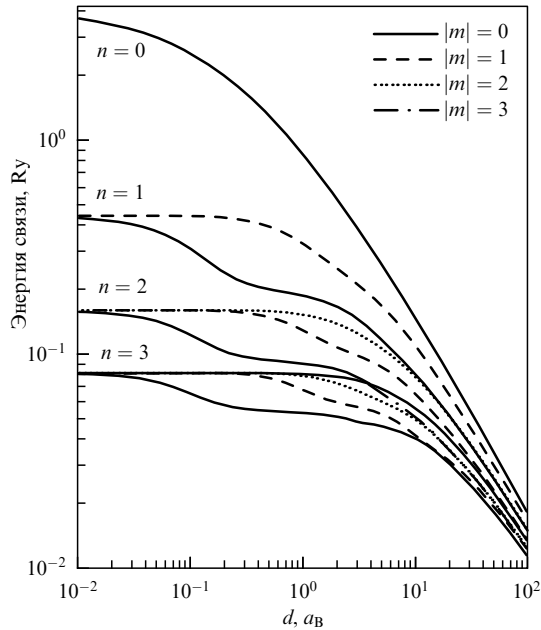


Рис. 12. Зависимость энергии связи экситона от расстояния между слоями d . Показаны зависимости, соответствующие первым четырём уровням в предельном случае $d \rightarrow 0$ [133]. Энергия связи и расстояние между слоями даны в объёмных экситонных борзовских единицах.

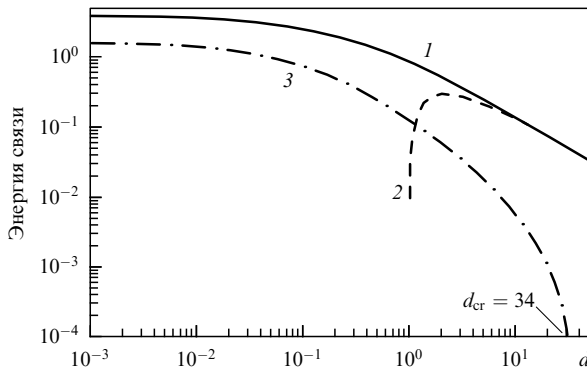


Рис. 13. Зависимость энергии связи экситона (1) и триона (3) от расстояния между квантовыми ямами d ; 2 — аппроксимация энергии связи экситона $2/d - 2/d^{3/2}$. Энергия и расстояние измеряются в объёмных экситонных борзовских единицах [132].

вырождения в предельных случаях разные, то в переходной области происходит перегруппировка энергетических уровней. При увеличении d наблюдается переход к энергетической структуре двумерного осциллятора и уменьшение расщепления энергетических уровней.

Энергия связи основного состояния пространственно-непрямого экситона убывает $\propto d^{-1}$ при большом расстоянии между квантовыми ямами. Таким образом, экситон теоретически существует при любом d . Для трионов это не так, при достаточно больших d притяжение между носителями заряда разного типа, находящимися в разных квантовых ямах, не может компенсировать отталкивание между однотипными носителями заряда, находящимися в одной яме, и связанное состояние триона пропадает. В работе [132] исследован предельный случай X^+ -триона с бесконечно тяжёлыми дырками в структуре с пространственным разделением заряда.

На рисунке 13 показаны рассчитанные зависимости энергий связи экситона и X^+ -триона с бесконечно тяжёлыми дырками от расстояния между квантовыми ямами d . Можно видеть, что существует предельное значение $d_{cr} \approx 34a_B$, при котором связанное состояние триона пропадает. Величина $d_{cr} \approx 34a_B$ для большинства полупроводников, в которых $a_B = 20 - 150 \text{ \AA}$, является нереалистично большой с точки зрения эксперимента. Для реалистичных величин $d \approx a_B$ оценки [132] дают энергию связи триона $\sim 0,5 \text{ мЭВ}$.

4.2. Гетероструктуры с монослоями дихалькогенидов переходных металлов

Возможность создания и активные исследования ван-дер-ваальсовых гетероструктур и структур с несколькими слоями дихалькогенидов переходных металлов (см., например, [141–146]) остро ставят вопрос о расчёте кулоновских комплексов в двухслойных гетероструктурах на основе дихалькогенидов переходных металлов с пространственным разделением заряда. Для двухслойных систем, в которых два монослоя разделены туннельно-непрозрачным барьером, вопрос об энергии связи экситона и триона исследовался теоретически; при этом в [147, 148] особенности экранирования кулоновского взаимодействия во внимание не принимались, а в [149–151] не учитывалось самосогласованное экранирование двумя слоями¹. В работе [81] в качестве двумерного эффективного потенциала взаимодействия между электронами и дырками в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах с пространственным разделением заряда использован потенциал

$$V_{eh}(\rho) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty dq \tilde{\phi}_2 J_0(q\rho), \quad (18)$$

где $\tilde{\phi}_2$ задаётся выражением (7).

При $d \rightarrow 0$ потенциал (18) переходит в потенциал Рытовой–Келдыша, который, в отличие от кулоновского, не обладает дополнительной симметрией, приводящей к "случайному" вырождению. В противоположном пределе, $d \rightarrow \infty$ (и $\rho > r_{1,2}$), потенциал взаимодействия, аналогично случаю без диэлектрического контраста, может быть приближен потенциалом гармонического осциллятора [151]. Для вычисления энергии основного состояния был использован вариационный метод, в котором в качестве пробной функции была выбрана

$$\Psi_{ex}(\rho, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \delta) = \exp(-\alpha_1 \rho - \beta \rho^2) + \delta \rho \exp(-\alpha_2 \rho), \quad (19)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \beta, \delta$ — подгоночные параметры. Выбор достаточно сложной функции обоснован следующими обстоятельствами: 1) при $d \rightarrow 0$ потенциал $V_{eh}(\rho)$ существенно отличается от кулоновского вблизи начала координат и второй член при $\delta \neq 0$ позволяет учесть соответствующее отклонение от водородоподобной модели; 2) при больших значениях d потенциал $V_{eh}(\rho)$ хорошо аппроксимируется гармоническим потенциалом. Тем самым оправ-

¹ В [149–151] использован потенциал Рытовой–Келдыша, в котором в качестве аргумента выступает $\sqrt{\rho^2 + d^2}$. Такой подход не учитывает самосогласованное экранирование в двухслойной системе. При этом в пределе $d \rightarrow \infty$ параболическая асимптотика потенциала взаимодействия также имеет место.

дано введение гауссова множителя в пробную функцию (19). Сравнение с численным расчётом позволяет оценить погрешность вычисления энергии связи экситона с пробной функцией (19) как $< 1\%$ [81]. Расчёты показывают, что при расстоянии между слоями в несколько нанометров энергия связи пространственно-непрямого экситона может составлять ~ 100 мэВ. В [81] также приведён расчёт для случая $r_1 \neq r_2$.

В работе [81] рассмотрен пространственно-непрямой трион, где два одноимённых носителя заряда находятся в одном слое, а третий — во втором слое. Электронно-дырочное взаимодействие задаётся выражением (18), а взаимодействие идентичных носителей описывается аналогичным выражением с заменой $\tilde{\varphi}_2$ на $\tilde{\varphi}_1$ (6), а также знака:

$$V_{ee}(\rho) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dq \tilde{\varphi}_1 J_0(q\rho). \quad (20)$$

Близость эффективных масс носителей заряда в диалектогенах переходных металлов позволяет упростить форму пробной функции для трионов. В частности, использовать волновую функцию в универсальной форме, позволяющей описать весь диапазон изменения отношения масс электрона и дырки для обоих типов трионов, нет необходимости, и достаточно ограничиться функцией с девятью подгоночными параметрами:

$$\Psi_{tr} = [\Psi_{ex}(\rho_1, \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \delta_1) \Psi_{ex}(\rho_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta_2, \delta_2) + \Psi_{ex}(\rho_2, \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \delta_1) \Psi_{ex}(\rho_1, \alpha_3, \alpha_4, \beta_2, \delta_2)] \times (1 + c|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|), \quad (21)$$

где Ψ_{ex} введена в (19), а $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta_1, \beta_2, \delta_1, \delta_2, c$ — подгоночные параметры.

Результаты расчёта энергии связи триона [81] показаны на рис. 14. Как и для экситона, рассмотрены две ситуации: 1) оба слоя имеют одинаковые эффективные радиусы экранирования $r_1 = r_2 = 1,65$ нм; и 2) электроны находятся в слое с $r_1 = 3,3$ нм, дырка — в слое с $r_2 = 0$. В

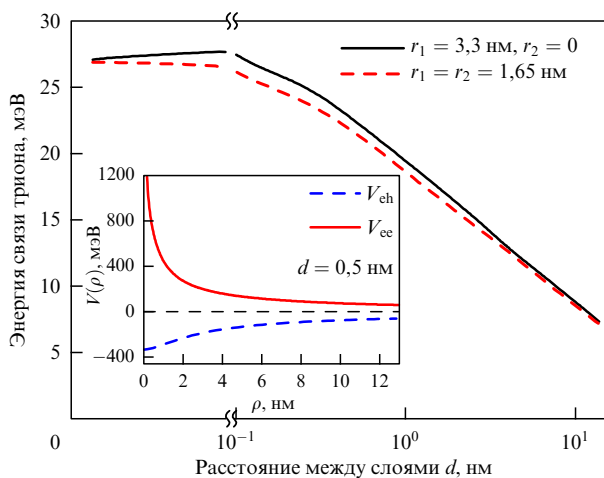


Рис. 14. Энергия связи триона в зависимости от расстояния между слоями для $r_1 = 3,3$ нм и $r_2 = 0$ (сплошная кривая) и $r_1 = r_2 = 1,65$ нм (штриховая кривая). На вставке показаны эффективные потенциалы взаимодействия $V_{ee}(\rho)$ (сплошная кривая) и $V_{ch}(\rho)$ (штриховая кривая), вычисленные для $r_1 = r_2 = 1,65$ нм и $d = 0,5$ нм. Приведённая масса $\mu = 0,16m_0$, $m_e = m_h$ [81].

противоположном случае, $r_1 = 0, r_2 \neq 0$, т.е. когда электроны находятся в слое без экранирования, энергия связи триона становится нулевой при конечных значениях r_2 за счёт сильного, по сравнению с притяжением к дыркам, кулоновского отталкивания между электронами. Из рисунка 14 видно, что энергия связи триона, так же как и энергия связи экситона, быстро убывает с ростом d . Энергия связи триона в случае 1 оказывается больше, чем в случае 2, за счёт более сильного кулоновского взаимодействия, так же как и для энергии связи экситона. Существенным обстоятельством является то, что даже при больших, ~ 10 нм, расстояниях между слоями энергия связи триона составляет единицы мэВ и может быть надёжно измерена в экспериментах. Как и в двойных квантовых ямах, энергия связи триона обращается в нуль при критической величине расстояния между слоями $d \sim 30a_B$ [132].

5. Электронно-дырочные комплексы, локализованные в наноструктурах на шероховатостях интерфейсов

Сравнение теоретических расчётов [152, 153] и экспериментальных данных для энергий связи трионов (квантовые ямы на основе CdTe [154–156], GaAs [106, 107, 157–159] и ZnSe [160–162]) показывает, что расчёты, сделанные для идеальных квантовых ям, дают заметно меньшие значения энергий связи трионов, нежели эксперимент (рис. 15). Экспериментальные результаты также сильнее зависят от ширины квантовой ямы, чем это предсказывает теория. Для узких квантовых ям расхождение может достигать двух раз [153]. Несоответствие между расчётами и экспериментом наблюдается и для квантовых проволок [104].

Увеличение энергии связи объясняется локализацией комплексов на дефектах, неизбежно содержащихся в реальных структурах. Такими дефектами могут быть,

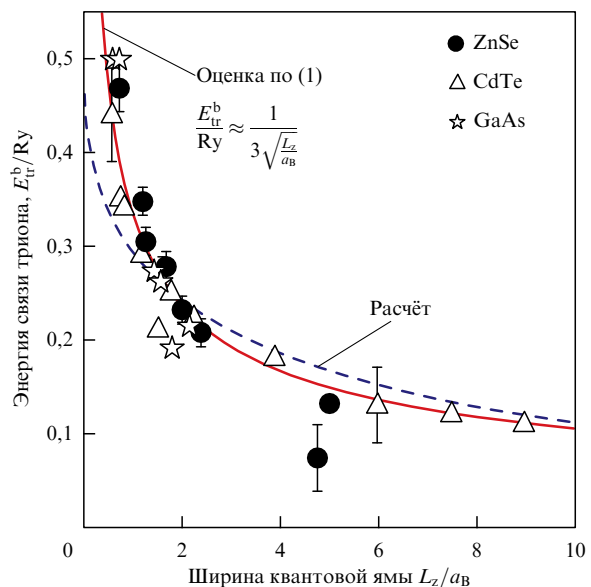


Рис. 15. Зависимость энергии связи X^- -триона от ширины квантовой ямы для различных полупроводников, выраженная в трёхмерных экситонных боровских единицах. Символы — экспериментальные данные, сплошная кривая — феноменологическая оценка, штриховая кривая — расчёт для двумерного X^- -триона при $m_e/m_h \rightarrow \infty$ [121].

например, флуктуации ширины квантовых ям [163–167] и квантовых проволок [168–170], неоднородности состава [170–173], флуктуации распределения встроенного заряда [174–177] и др. Такие локализованные состояния кулоновских комплексов во многом подобны экситонам и трионам в квантовых точках [178–187].

5.1. Общий метод и выбор пробной функции

Задача об электронно-дырочном комплексе, локализованном на шероховатостях интерфейсов, исследовалась вариационным методом с пробными функциями с большим (порядка 10^4) числом подгоночных параметров или методом численной диагонализации гамильтониана электронно-дырочного комплекса [50, 51], методом интегралов по траекториям [167], методом псевдопотенциала [188]. Как уже отмечалось, такие расчёты лучше всего оправдывают себя для конкретных структур с заданными параметрами. Здесь мы подробнее коснёмся более универсального вариационного метода, позволяющего, пусть и с меньшей точностью, получить наглядное описание структуры и энергии связи локализованного комплекса при произвольных параметрах неоднородности [189].

Влияние флуктуаций ширины квантовой ямы на носители заряда в узких квантовых ямах при определённых условиях может быть сведено к действию дополнительного потенциала в плоскости квантовой ямы [62]. При этом движение носителей заряда в квантовой яме считается двумерным. Пусть $U_e(\mathbf{r}_e)$ и $U_h(\mathbf{r}_h)$ — эффективные двумерные потенциалы неоднородности, действующие на электрон и дырку. Аналогичным образом описываются флуктуации радиуса квантовой проволоки.

Соотношения

$$W_e = \frac{\Delta E_e}{E_C}, \quad W_h = \frac{\Delta E_h}{E_C} \quad (22)$$

между E_C — типичной величиной кулоновского взаимодействия между носителями, ΔE_e и ΔE_h — характерными расстояниями между энергетическими уровнями невзаимодействующих электронов и дырок в потенциале неоднородности — определяют общую структуру электронно-дырочного комплекса. Есть всего два качественно различных предельных случая, в которых уравнение Шрёдингера упрощается и сводится к нескольким независимым уравнениям с меньшим числом переменных.

5.1.1. Предельный случай 1 ("слабый" потенциал неоднородности). Если эффективные потенциалы неоднородности для обоих типов носителей заряда слабые по сравнению с кулоновским взаимодействием между ними, $W_e, W_h \ll 1$, то движение центра масс комплекса является медленным по сравнению с относительным движением составляющих его носителей заряда, и в адиабатическом приближении его волновая функция представляется в виде

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e+N_h-1}) = \Psi^{\text{CM}}(\mathbf{R}) \Psi^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e+N_h-1}), \quad (23)$$

где $\mathbf{R}$ — координата центра масс, $\mathbf{r}_i$ ($i = 1 \dots N_e + N_h - 1$) — относительные координаты частиц в комплексе. В данном пределе электронно-дырочный комплекс локализуется

в эффективном потенциале неоднородности как целое, а взаимодействие с неоднородностью можно рассматривать как возмущение. Здесь N_e — число электронов, N_h — число дырок, Ψ^{CM} — огибающая волновая функция центра масс электронно-дырочного комплекса, Ψ^{int} — волновая функция относительного движения носителей заряда, составляющих комплекс.

5.1.2. Предельный случай 2 ("сильный" потенциал неоднородности). Второй предельный случай реализуется, если эффективный потенциал неоднородности хотя бы для одного типа носителей заряда является сильным по сравнению с кулоновским взаимодействием. Иными словами, выполнено хотя бы одно из условий: $W_e \gg 1$ или $W_h \gg 1$. Тогда координаты электронной и дырочной подсистем комплекса можно разделить, так как одна из подсистем будет "быстрой", а другая — "медленной".

В результате волновую функцию комплекса можно представить в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}, \mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h}) = \Phi^e(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}) \Phi^h(\mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h}), \quad (24)$$

где функция $\Phi^{e(h)}(\mathbf{r}_{e(h)1}, \dots, \mathbf{r}_{e(h)N_{e(h)}})$ — волновая функция электронной (дырочной) подсистемы. Волновая функция (24) позволяет вычислить энергию комплекса с точностью не хуже первого порядка теории возмущений, где кулоновское взаимодействие между электронами или дырками рассматривается как возмущение.

В [189] предложена пробная функция, которая с помощью всего одного подгоночного параметра позволяет осуществить плавный переход между функциями (23) и (24) и объединить предельные случаи 1 и 2:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}, \mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h}) &= \\ &= [\Psi^{\text{CM}}(\mathbf{R}) \Psi^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e+N_h-1})]^\alpha \times \\ &\times [\Phi^e(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}) \Phi^h(\mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h})]^{1-\alpha}. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь α — подгоночный параметр, который имеет смысл меры корреляции движения носителей заряда различных типов: $\alpha = 1$ отвечает предельному случаю 1; $\alpha = 0$ соответствует предельному случаю 2.

В случае, если точности пробной функции (25) оказывается недостаточно, предлагается использовать более сложную пробную функцию с двумя, α, β ,

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}, \mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h}) &= \\ &= [\Psi^{\text{CM}}(\mathbf{R}) \Psi^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e+N_h-1})]^\alpha \times \\ &\times [\Phi^e(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}) \Phi^h(\mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h})]^\beta, \end{aligned} \quad (26)$$

и четырьмя подгоночными параметрами $\alpha_e, \alpha_h, \alpha_\rho$ и α_R :

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e}, \mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h}) &= \\ &= [\Psi^{\text{CM}}(\mathbf{R})]^{\alpha_R} [\Psi^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e+N_h-1})]^{\alpha_\rho} \times \\ &\times [\Phi^e(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{eN_e})]^{\alpha_e} [\Phi^h(\mathbf{r}_{h1}, \dots, \mathbf{r}_{hN_h})]^{\alpha_h}. \end{aligned} \quad (27)$$

Несмотря на то что функции Ψ^{CM} , Ψ^{int} , Φ^e и Φ^h в общем случае неизвестны, они не меняются при вариационной процедуре и при фиксированных параметрах системы вычисляются лишь один раз. Данные функции

являются решением независимых друг от друга уравнений Шрёдингера для систем с меньшим, чем исходная, числом частиц. Таким образом, их нахождение — задача принципиально меньшей сложности.

5.2. Энергия связи экситона и триона, локализованных на флуктуациях ширины квантовых ям и квантовых проволок

В работах [189–191] рассчитаны энергии связи экситонов и трионов, локализованных на флуктуациях ширины квантовых ям и радиуса квантовых проволок с параболическим эффективным потенциалом. Такая модель может быть использована для описания шероховатостей интерфейсов как квантовых ям, так и квантовых точек [192, 193]. Установлено, что энергия связи экситона монотонно возрастает с увеличением параметров W_e и W_h [189]. Оценки показали, что для флуктуаций ширины квантовой ямы с параболическим потенциалом погрешность в вычислении энергии связи экситона с применением простейшей однопараметрической пробной функции (25) составляет около 10 %, погрешность расчёта с функцией (27) не превышает 0,5 %.

В работе [190] вариационным методом с пробной функцией с четырьмя подгоночными параметрами (27) исследован частный случай X^+ - и X^- -трионов, локализованных в плоскости квантовой ямы на латеральном параболическом потенциале. На рисунке 16 показаны рассчитанные зависимости энергий связи X^- - и X^+ -трионов от параметров эффективных локализующих потенциалов неоднородности квантовой ямы W_e и W_h , вычисленные при отношении масс $\sigma = 0,3$. В отличие от энергии связи экситона, энергии связи трионов E_b^- и E_b^+ зависят от параметров W_e и W_h немонотонно, причём поведение энергий связи отрицательного, E_b^- , и положительного, E_b^+ , трионов различается. С ростом W_h энергия связи X^- -триона монотонно возрастает, а энергия связи X^+ -триона монотонно убывает. При фиксированном значении W_h зависимость E_b^- от W_e немонотонна. Это связано с тем, что с увеличением W_e возрастает эффективность обменного взаимодействия между электронами, что сначала приводит к росту энергии связи X^- -триона. При дальнейшем увеличении W_e вклад кулоновского отталкивания между электронами преобладает, и энергия связи уменьшается. В случае X^+ -триона при фиксированном значении W_e немонотонности в зависимости E_b^+ от W_h при $\sigma = 0,3$ не наблюдается. Это объясняется большей массой дырки и соответственно меньшей ролью обменного взаимодействия.

Соотношение между величинами энергий связи X^+ - и X^- -трионов может быть различным и зависит от W_e и W_h . Например, если $W_e \gg \max(1, W_h)$, то E_b^- превышает E_b^+ , в противоположном пределе X^- -трион имеет большую энергию связи. Если кулоновское отталкивание между идентичными носителями заряда не может быть скомпенсировано обменным взаимодействием и притяжением к третьему носителю заряда, то энергия связи триона может стать отрицательной. В предельных случаях точность вычисления энергии связи X^+ - и X^- -трионов вариационным методом оценивается как 5–10 % и несколько больше в промежуточной области [190].

Для структуры с квантовой ямой на основе GaAs увеличение ширины ямы на один монослой в области радиусом 270 Å в рамках вариационного расчёта при-

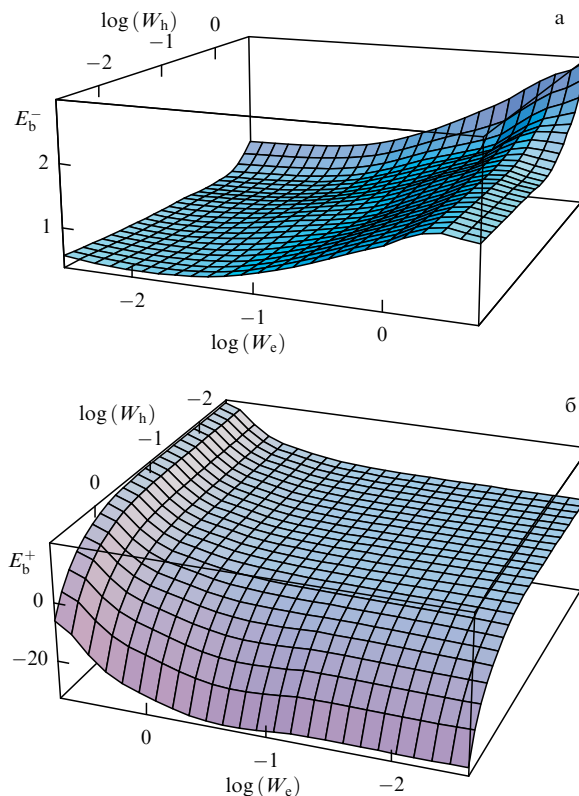


Рис. 16. Энергии связи X^- - (а) и X^+ -трионов (б) как функции параметров потенциала неоднородности квантовой ямы W_e и W_h , вычисленные для отношения эффективных масс электрона и дырки $\sigma = 0,3$ [190].

водит к приросту энергии связи экситона, X^+ - и X^- -трионов на 5, 15 и 80 % соответственно [190]. Эти величины несколько меньше, чем полученные в [51] для аналогичной неоднородности, но для квантовой ямы конечной ширины. Полное увеличение энергий связи экситона, X^+ - и X^- -трионов за счёт локализации комплексов, полученное в [189], составляет 1,17, 0,44 и 1,67 мэВ соответственно. Это отличается от результатов [51] на 20–25 % и является хорошим показателем при сравнении результатов расчётов, полученных для неоднородностей интерфейса различной формы. Сделанные оценки позволяют объяснить увеличение энергии связи X^- -триона, наблюдаемое экспериментально (см. [121] и ссылки там).

В работе [191] аналогичным образом при помощи вариационного метода вычислены энергии связи экситона и X^+ - и X^- -трионов, локализованных на неоднородностях интерфейсов квантовых проволок. Характер полученных зависимостей во многом повторяет характер соответствующих зависимостей для экситонов и трионов, локализованных на неоднородностях интерфейсов квантовых ям [189, 190]. В такой системе энергии связи для экситона, X^- - и X^+ -трионов увеличиваются приблизительно на 10, 100 и 40 % соответственно, что несколько меньше величин, приведённых в работе [104]. Увеличение энергий связи вследствие дополнительной локализации составляет около 2 и 0,9 мэВ для X^- - и X^+ -трионов и отличается от соответствующих значений из [104] на 25 %, что является хорошей точностью для такой оценки.

6. Учёт сложной валентной зоны. Влияние локализации на энергию связи (на примере акцепторной примеси)

В классических полупроводниках, таких как GaAs или CdTe и им подобные, зона проводимости формируется главным образом атомными орбиталями s -типа. Орбитальная часть блоховской амплитуды зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна (Γ -точке) является инвариантом. С учётом спина в центре зоны Бриллюэна состояния электрона проводимости оказываются двукратно вырожденными, а по мере увеличения абсолютной величины квазиволнового вектора k спиновое расщепление возникает пропорционально k^3 [62, 194, 195]. Напротив, валентная зона сформирована из атомных орбиталей p -типа. С учётом спина, но без учёта спин-орбитальной связи состояния вершины валентной зоны шестикратно вырождены, а учёт спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению состояний на дублет и квадруплет [62, 195–197], подобно тому как p -состояния атома расщепляются на состояния с полным моментом $J = 3/2$ и $J = 1/2$. В кристаллах с решёткой цинковой обманки, характерной для наиболее распространённых полупроводниковых соединений, в частности, в системах III–V и II–VI, эти состояния преобразуются по неприводимым представлениям Γ_8 и Γ_7 точечной группы T_d соответственно. (Здесь используются обозначения, введённые в [198].)

Как правило, в объёмных материалах эффективная масса дырок с проекциями момента $\pm 3/2$ на направление волнового вектора (зона тяжёлых дырок) значительно превосходит массу состояний с проекциями $\pm 1/2$ (зона лёгких дырок). Кубическая симметрия кристаллов проявляется в гофрировке валентной зоны — зависимости масс дырок от направления волнового вектора, а отсутствие центра инверсии — в линейных и кубических по волновому вектору спин-зависимых слагаемых, которые полностью снимают вырождение дырочных состояний при $k \neq 0$ [199].

Обычно спин-орбитальное расщепление валентной зоны Δ , т.е. энергетический зазор между подзонами Γ_8 и Γ_7 , велико и составляет сотни миллиэлектронвольт. Это позволяет при исследовании кулоновских эффектов в объёмных материалах и наноструктурах в большинстве случаев рассматривать подзоны Γ_8 и Γ_7 независимо. Состояния подзоны Γ_8 принято описывать в рамках гамильтониана Латтинжера [62, 196, 200]:

$$\mathcal{H}_L = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(1 + \frac{5\gamma}{2} \right) k^2 - 2\gamma_2 \sum_{\alpha} \{ k_{\alpha}^2 J_{\alpha}^2 \} - 2\gamma_3 \sum_{\alpha \neq \beta} \{ J_{\alpha} J_{\beta} \} k_{\alpha} k_{\beta} \right], \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (28)$$

Здесь γ_2 и γ_3 — параметры Латтинжера, J_{α} — компоненты оператора углового момента $3/2$, $\mathbf{k}$ — оператор волнового вектора дырки, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор дырки, $\mathbf{k} = -i\partial/\partial\mathbf{r}$, фигурные скобки обозначают симметризованное произведение операторов: $\{J_{\alpha}J_{\beta}\} = (J_{\alpha}J_{\beta} + J_{\beta}J_{\alpha})/2$.

Соответственно задачи о размерном квантовании дырок в структурах с квантовыми ямами, проволоками и точками, а также об исследовании экситонных эффектов оказываются нетривиальными благодаря матричной структуре гамильтониана. Для ряда модельных случаев

найлены удобные аналитические решения, в частности, для структур с квантовыми ямами с прямоугольными барьерами и сферически-симметричных квантовых точек [201–204]. Для кулоновских комплексов, в частности, для дырок, связанных на акцепторах, и экситонов, детально проанализированы предельные случаи и имеется ряд достаточно эффективных приближённых методов [205–209]. В общем случае, однако, каждая конкретная задача требует отдельного анализа.

Как правило, переход от объёмных материалов к низкоразмерным структурам сопровождается усилением межчастичного взаимодействия и увеличением энергий связи локализованных носителей заряда и их комплексов. Однако в системах со сложной структурой зон размерное квантование может приводить к уменьшению энергии связи кулоновских комплексов, например, для нейтральной акцепторной примеси (A^0), представляющей собой комплекс, состоящий из дырки, локализованной на отрицательно заряженном центре. Акцепторные примеси в значительной мере определяют оптические свойства вблизи края поглощения в структурах p -типа в объёмных материалах [205, 206, 210–213] и квантовых ямах [214, 215].

Напомним, что в рамках модели простой зоны энергии связи водородоподобного комплекса в объёмном материале, идеальной двумерной квантовой яме и в квантовой проволоке малого радиуса составляют [108, 216, 217]:

$$E_b^{3D} = \frac{e^4 m_{3D}}{2\hbar^2 \epsilon^2}, \quad (29a)$$

$$E_b^{2D} = \frac{2e^4 m_{2D}}{\hbar^2 \epsilon^2}, \quad (29б)$$

$$E_b^{1D} = \frac{2e^4 m_{1D}}{\hbar^2 \epsilon^2} \ln^2 \left(\frac{a_B}{R} \right), \quad (29в)$$

где m_{3D} , m_{2D} , m_{1D} — эффективные массы в объёме, в плоскости квантовой ямы и вдоль оси квантовой проволоки соответственно, R — радиус квантовой проволоки, $a_B = \hbar^2 \epsilon / m_{1D} e^2$ — эффективный боровский радиус.

Считается общепринятым, что при переходе от объёмного материала к низкоразмерной структуре энергия связи водородоподобного комплекса возрастает за счёт увеличения эффективности кулоновского взаимодействия [217]. Для дырки в сложной валентной зоне ситуация усложняется. Локализация приводит, как правило, к уменьшению эффективной массы. Это, в свою очередь, может вызвать уменьшение энергии связи дырки на акцепторе. Следовательно, в некоторых случаях возможно появление немонотонной зависимости энергии связи акцептора от размеров структуры, а также уменьшение энергии связи акцептора в узкой квантовой яме по сравнению с объёмным материалом. Оценки по формулам (29a) и (29б) показывают, что, например, для параметров InAs выполнено соотношение $E_b^{2D} < E_b^{3D}$, т.е. локализация в узкой по сравнению с размером объёмного акцептора квантовой яме приводит к уменьшению энергии связи акцептора.

В работе [218] исследована зависимость энергии связи дырки на акцепторе от ширины квантовой ямы или от радиуса квантовой проволоки. Рассматриваются дырочные состояния, относящиеся к представлению Γ_8 точечной группы T_d (тяжёлые и лёгкие дырки). В граничных

условиях здесь не учитываются члены, приводящие к смешиванию тяжёлых и лёгких дырок в квантовых ямах с резкой границей при нулевом волновом векторе дырки в плоскости ямы. Их учёт не сопровождается качественным и заметным количественным изменением результатов для энергий связи [219, 220], но в то же время необходим для изучения тонкой структуры акцепторных состояний. Зонные параметры и диэлектрическая постоянная полагаются одинаковыми во всём пространстве, а акцептор расположен в центре квантовой ямы или на оси квантовой проволоки.

Состояния дырки описываются в рамках сферически-симметричного приближения для безразмерного гамильтониана Латтинжера (ср. с (28) при $\gamma \equiv \gamma_2 = \gamma_3$):

$$\hat{H} = \left(1 + \frac{5\gamma}{2\gamma_1}\right) k^2 - \frac{2\gamma}{\gamma_1} \sum_{\alpha, \beta} \{k_\alpha k_\beta\} \{J_\alpha J_\beta\} - \frac{2}{r} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (30)$$

в который также включены кулоновское притяжение дырки к заряженному центру (член $-2/r$) и потенциал квантовой ямы (проволоки), $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. В качестве единиц измерения энергии и длины используются эффективные Ридберг, $Ry^* = m_0 e^4 / 2\gamma_1 \epsilon^2 \hbar^2$, и боровский радиус, $a_B^* = \hbar^2 \gamma_1 \epsilon / m_0 e^2$, где m_0 — масса свободного электрона. Энергия связи акцептора вычислялась вариационным методом, обобщённым для многокомпонентных волновых функций, в качестве модельных гетеропотенциалов квантовой ямы (проволоки) использованы прямоугольный с бесконечным барьером и параболический.

Локализация в квантовой яме начинает заметным образом изменять структуру акцептора, когда ширина ямы становится сравнимой или меньше характерного размера волновой функции объёмного акцептора, R_a . На рисунке 17 показаны зависимости энергии связи акцептора от эффективной ширины квантовой ямы, вычисленные при разных отношениях масс тяжёлой и лёгкой дырки для квантовых ям с параболическим потенциалом и прямоугольным потенциалом с бесконечным барьером. В качестве единицы измерения энергии выбрана энергия объёмного акцептора при соответствующем отношении эффективных масс лёгкой и тяжёлой дырок $\beta = (\gamma_1 - 2\gamma) / (\gamma_1 + 2\gamma)$. В качестве единицы измерения ширины ямы выбран характерный размер волновой функции объёмного акцептора R_a при том же β (см. вставку к рис. 17а).

При значении $\beta = (\gamma_1 - 2\gamma) / (\gamma_1 + 2\gamma)$, достаточно близком к 1 (кривые 1 на рис. 17), изменение эффективной массы дырки за счёт её локализации в квантовой яме мало. Основную роль в изменении энергии связи акцептора играет увеличение эффективности кулоновского взаимодействия. В этом случае происходит монотонное увеличение энергии связи акцептора при уменьшении эффективной ширины квантовой ямы. С уменьшением β зависимость энергии связи акцептора от ширины квантовой ямы становится немонотонной, что связано с более существенным изменением эффективной массы дырки при переходе между объёмным материалом и двумерной квантовой ямой (кривые 2). Немонотонное поведение энергии связи акцептора как функции эффективной ширины квантовой ямы ожидается наиболее выраженным при малых β (кривые 3).

Различия между соответствующими кривыми для моделей параболического и прямоугольного потенци-

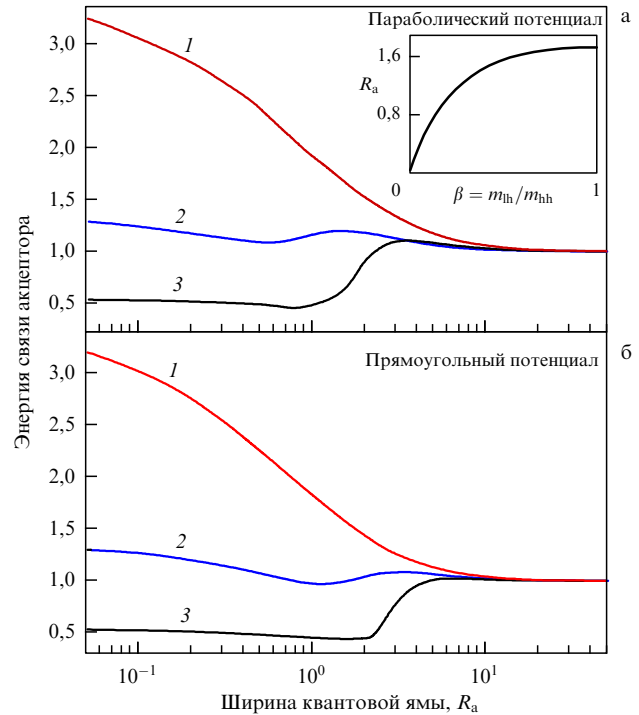


Рис. 17. Энергия связи акцептора (в единицах энергии объёмного акцептора) как функция эффективной ширины квантовой ямы для параболического (а) и прямоугольного (б) потенциала с бесконечным барьером. Кривые 1–3 соответствуют различным отношениям масс лёгкой и тяжёлой дырки $\beta = m_{lh}/m_{hh}$: 0,67; 0,14; 0,052 соответственно. Вставка: зависимость R_a от β [218].

ала с бесконечным барьером очень малы в предельных случаях. Различия существенны лишь непосредственно в области немонотонной зависимости, которая имеет место при несколько разной ширине ямы, и носят количественный характер. Это свидетельствует об универсальности зависимостей, приведённых в одинаковых единицах измерения.

В работе [218] исследована также зависимость энергии связи акцептора от радиуса квантовой проволоки. Показано, что ожидается значительное ослабление немонотонности в зависимости энергии связи акцептора от радиуса квантовой проволоки по сравнению с таковой для квантовых ям. Это связано с отсутствием одномерного предела для энергии кулоновского взаимодействия. Учёт гофрировки валентной зоны [218] показал, что поведение энергий связи качественно аналогично зависимостям, полученным в сферической модели, имеются лишь количественные отличия, не превышающие 8 % в случае GaAs.

7. Трионы в ферми-море резидентных носителей заряда

Выше уже указывалось, что трионы возникают при возбуждении полупроводниковых низкоразмерных структур, содержащих свободные носители заряда, например, для определённости, электроны, вследствие легирования структуры. При наличии резидентных носителей заряда, строго говоря, трион уже нельзя рассматривать как изолированный комплекс [221]. Это делает проблему многочастичных корреляций в таком процессе актуальной. Здесь приводится сравнительно простая

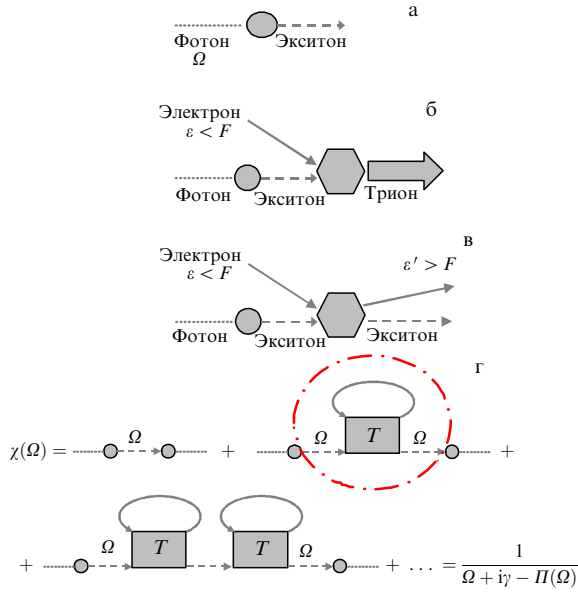


Рис. 18. (а) Рождение экситона квантом света; (б) рождение триона; (в) рассеяние экситона; (г) вычисление восприимчивости [52].

теоретическая картина рождения трионов и их проявления в оптических свойствах содержащих электроны квантовых ям, представленная в [52, 58], учитывающая корреляционные эффекты в приближении малости концентрации двумерных электронов n_e по сравнению с квадратом обратного радиуса триона a_{tr}^2 : $n_e a_{tr}^2 \ll 1$. Сначала перечислим процессы и поясним их диаграммами: экситон, возбуждённый поглощённым фотоном (рис. 18а), либо подхватывает электрон из ферми-моря электронов и образует трион (рис. 18б), либо рассеивается на этих электронах (рис. 18в).

Используя эти три процесса, можно построить ряд для восприимчивости при частотах, близких к частоте экситонного перехода (рис. 18г), на нём штрихпунктирной линией выделена амплитуда рассеяния экситона на электронах квантовой ямы T . Здесь $\Pi(\Omega)$ — собственно-энергетическая часть, энергия фотона Ω отсчитывается от энергии рождения экситона. Вблизи экситонного резонанса первая диаграмма $\propto \Omega^{-1}$, каждый новый порядок диаграмм добавляет множитель Ω^{-1} . Малость диаграмм высших порядков по концентрации электронов компенсируется малостью Ω в знаменателе, коль скоро все события происходят вблизи экситонного резонанса. Амплитуду рассеяния можно считать не зависящей от импульсов электрона и экситона, если они малы по сравнению с обратным радиусом триона. Тогда восприимчивость имеет следующий вид:

$$\chi_{\uparrow} = \chi_{\downarrow} = |D_{cv}|^2 \Psi^2(0) \times \left\{ \Omega + i\gamma - \int_0^F \left[\frac{1}{2} T_{\text{singl}} \left(\Omega + \varepsilon \left(1 - \frac{m_e}{2m_e + m_h} \right) \right) + \frac{3}{2} T_{\text{trpl}} \left(\Omega + \varepsilon \left(1 - \frac{m_e}{2m_e + m_h} \right) \right) \right] d\varepsilon \right\}^{-1}. \quad (31)$$

Здесь D_{cv} — матричный элемент дипольного межзонного перехода, $\Psi(0)$ — значение волновой функции относительного движения электрона и дырки в экситоне при

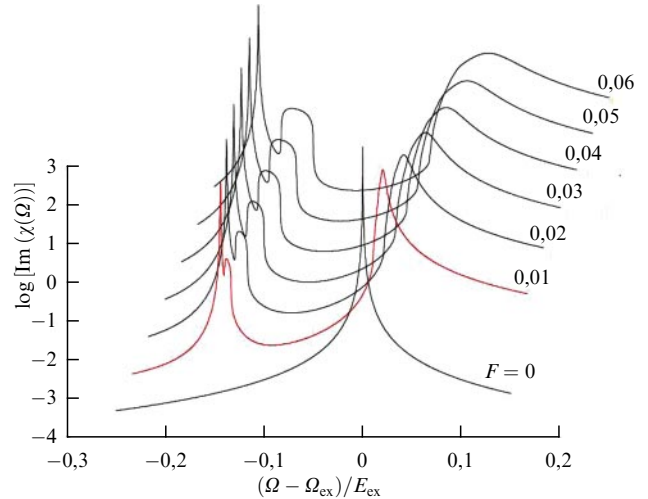


Рис. 19. Эволюция зависимости логарифма мнимой части восприимчивости (поглощения) от энергии фотона Ω при увеличении энергии Ферми F от 0 до 0,06 (в единицах E_{ex}^b , $E_{tr}^b = 0,15$, $m_h/m_e = 3$ [52].

нулевом расстоянии между ними, $m_{e(h)}$ — эффективная масса электрона (дырки), γ — излучательное и безызлучательное затухание экситона. Стрелки в индексах означают направление электронного спина. T_{singl} и T_{trpl} — амплитуды электрон-экситонного рассеяния в синглетном и триплетном состояниях. Множители $1/2$ и $3/2$ учитывают статистический вес этих состояний, а множители с отношениями масс в скобках учитывают кинетические энергии электрона и центра масс экситона.

Анализ сильно упрощается, если учесть короткодействующий характер потенциала взаимодействия электрона с экситонами и двумерный характер их движения. Тогда амплитуды рассеяния представимы в виде [52]

$$T_{\text{singl}}(\Omega) = \frac{2\pi/\bar{m}}{\ln(E_{tr}^b/\Omega)}, \quad T_{\text{trpl}}(\Omega) \approx \frac{2\pi/\bar{m}}{\ln(E_{exc}^2/(-\Omega E_1))}. \quad (32)$$

Здесь энергия E_1 порядка энергии связи триона E_{tr}^b , а $\bar{m}$ — приведённая масса пары экситон + электрон. Амплитуда рассеяния синглета $T_{\text{singl}}(\Omega)$ имеет полюс, соответствующий энергии "голого" триона, $-E_{tr}^b$. Амплитуда рассеяния триплета в интересующей нас области полюса не имеет. Восприимчивость (31) имеет полюс при энергии, меньшей энергии $E_{tr}^b - F$. С возрастанием концентрации резидентных электронов происходит уширение экситонной линии, её хвост распространяется в сторону больших энергий (рис. 19). Это уширение соответствует процессам, в которых электрон из-под поверхности Ферми рассеивается в состоянии с энергией, большей фермиевской. Такого рода процессы ответственны за экситон-циклотронный резонанс, описанный в [222]. Тогда этот "хвост" расщепляется на серию уровней, отстоящих друг от друга на электронную циклотронную частоту.

Процессы, описываемые диаграммой рис. 18б, приводят, во-первых, к непрерывному спектру поглощения в интервале энергий от $-E_{tr}^b - F$ до $-E_{tr}^b$, и, во-вторых, к дельта-образному пику, соответствующему связанному состоянию, природа которого обсуждается ниже. Процессы, приводящие к непрерывному спектру (рис. 18в), имеют простую природу. Фотон рождает экситон в промежуточном состоянии, который "подхватывает" элект-

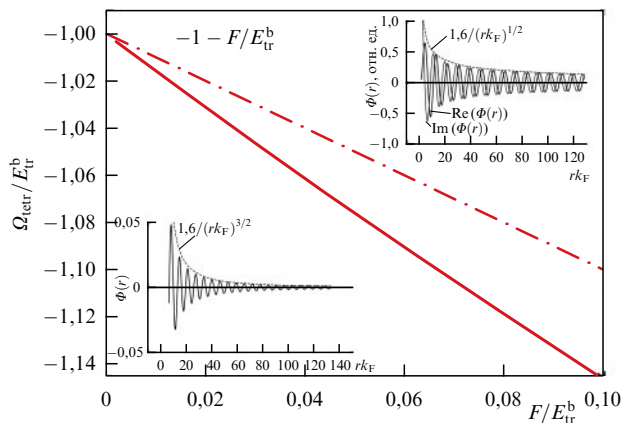


Рис. 20. Зависимость энергии тетрона Ω_{tetr} от энергии Ферми (сплошная линия), штрихпунктирная линия — величина $-1 - F/E_{\text{tr}}^b$. На вставках показано поведение волновых функций относительного движения триона и дырки в ферми-море, соответствующих связанному состоянию и состоянию "убегающей" дырки [52].

рон из-под энергии Ферми, образуя трион в конечном состоянии. Минимальная энергия необходимого для этого фотона есть $-E_{\text{tr}}^b - F$, когда подхватывается электрон с энергией, равной энергии Ферми, а максимальная — соответствует электрону с нулевой энергией. Остающаяся из-за ухода в трион электрона дырка в ферми-море оказывается не связанной с фоторождённым трионом.

Что касается низкоэнергетического узкого дельта-пика в поглощении, то он обусловлен рождением связанного состояния трион + дырка в ферми-море электронов. Его энергия находится из трансцендентного уравнения (вывод можно найти в [52]):

$$\frac{\Omega_{\text{tetr}}}{E_{\text{tr}}^b} = \ln \left(\frac{1 + \Omega_{\text{tetr}}/E_{\text{tr}}^b + E/E_{\text{tr}}^b}{1 + \Omega_{\text{tetr}}/E_{\text{tr}}^b} \right) = 0. \quad (33)$$

Уравнение (33) справедливо только при $\Omega_{\text{tetr}} < -E_{\text{tr}}^b - F$, его решение для полюса восприимчивости Ω_{tetr} как функции отношения энергии Ферми к энергии связи триона представлено на рис. 20.

Можно показать, что для собственного значения Ω_{tetr} , отвечающего полюсу восприимчивости, волновая функция пары фоторождённый трион + дырка в ферми-море осциллирует с периодом $1/k_F$ и убывает с расстоянием между трионом и дыркой как $r^{-3/2}$ при $r > k_F^{-1}$ [52]. Таким образом, волновая функция, соответствующая низкоэнергетическому полюсу, нормируема на единицу в двумерном пространстве. Это означает локализацию дырки в ферми-море возле триона. Так как здесь речь идёт, по сути, о комплексе четырёх квазичастиц: дырка валентной зоны, два электрона, входящих в трион, и дырка в ферми-море, — авторы экспериментальной работы [223] назвали такой комплекс "тетроном". Для Ω в высокоэнергетической области волновая функция является комплексной осциллирующей и спадает с расстоянием как $r^{-1/2}$, поэтому она не нормируется на единицу. Это соответствует дырке в ферми-море, убегающей от триона.

Итак, в зависимости от энергии фотона имеются две возможности фоторождения триона в квантовых ямах с резидентными электронами:

1. Рождение "голового" триона и убежавшей от него дырки в ферми-море. Этот процесс характеризуется непрерывным спектром поглощения в интервале энергий

$$-E_{\text{tr}}^b - F < \Omega < -E_{\text{tr}}^b.$$

2. Рождение пары трион + локализованная возле него дырка в ферми-море. Спектр этого процесса — дельта-функция, уширенная за счёт процессов рассеяния и конечного времени жизни экситона вследствие излучательной рекомбинации.

Более подробная теория перехода от изолированного триона к экситону, взаимодействующему с ферми-морем носителей заряда, построена в работе [224]. Численно формирование положительного триона в присутствии двумерного электронного газа исследовано в работе [225]. В частности, исследован переход между пределами низкой концентрации электронного газа, когда трион можно рассматривать как изолированный комплекс, и высокой концентрации, когда доминируют многочастичные эффекты. В работе [226] представлен обзор теоретических подходов для описания взаимодействия примеси с двумерным ферми-газом. В частности, показано, что если масса примеси конечна, то при взаимодействии с ферми-газом она сохраняет черты изолированной примеси и можно говорить об образовании новой квазичастицы — ферми-полярона. Однако если масса примеси достаточно велика, то возмущение ферми-моря настолько велико, что результирующее состояние становится ортогональным состоянию невзаимодействующей примеси и теряет природу квазичастицы, так как её масса становится нулевой (андерсоновская катастрофа ортогональности [227]).

Концепция ферми-полярона получила существенное развитие в физике систем с экстремальной двумерностью — монослоёв дихалькогенидов переходных металлов [228–230]. Теория достаточно хорошо описывает соответствующий эксперимент [228]. В работе [230] продемонстрировано, что и многочастичный подход (ферми-полярон), и решение задачи с малым числом частиц (концепция триона) приводят к одинаковому результату при достаточно низкой концентрации резидентных носителей заряда. В работе [230] также построена теория для вычисления силы осциллятора триона.

8. Заключение

Представлен обзор теоретических и, отчасти, экспериментальных исследований кулоновских комплексов, таких как нейтральный экситон, положительный и отрицательный трионы в полупроводниковых низкоразмерных системах: квантовых ямах, квантовых проволоках, а также в монослоях дихалькогенидов переходных металлов и ван-дер-ваальсовых структурах на их основе. Описанные методы анализа влияния кулоновских комплексов на электронные и оптические свойства низкоразмерных систем находят своё применение для объяснения экспериментальных результатов или позволяют предсказывать новые эффекты.

Особое внимание уделено вариационным методам, в которых используются пробные функции с небольшим числом подгоночных параметров, имеющих ясный физический смысл. Такие методы, впервые применённые ещё Бете [10] и Чандрасекаром [67], при сохранении достаточ-

ной точности позволяют проследить изменение энергий связи и строения простейших электронно-дырочных комплексов при изменении параметров системы. Методы показали свою пригодность для описания локализации экситонов и трионов на шероховатостях интерфейсов квантовых ям и квантовых проволок, а также для учёта сложной структуры валентной зоны.

Анализ результатов исследований монослоёв дихалькогенидов переходных металлов, а также ван-дер-ваальсовых гетероструктур на их основе, в которых имеет место существенный диэлектрический контраст, показал адекватность макроскопической модели потенциала Рытовой–Келдыша [75, 76] для описания взаимодействия между носителями заряда в подобных структурах. Использование потенциала Рытовой–Келдыша позволяет описать экситонную серию, а также получить разумные значения энергии связи трионов.

Продемонстрирована необходимость учёта ненулевой концентрации резидентных носителей заряда при описании кулоновских комплексов в низкоразмерных полупроводниковых структурах. Представлена наглядная картина эволюции спектров структур при изменении концентрации резидентных электронов и дырок, анализируется роль корреляционных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-12-50178 (Экспансия).

Список литературы

1. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 17 (1931)
2. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 1276 (1931)
3. Wannier G H *Phys. Rev.* **52** 191 (1937)
4. Mott N F *Proc. R. Soc. Lond. A* **167** 384 (1938)
5. Гросс Е Ф, Карпов Н А *ДАН СССР* **84** 261 (1952)
6. Knox R S J. *Phys. Chem. Solids* **9** 265 (1959)
7. Knox R S *Theory of Excitons* (Solid State Physics. Supplement 5) (New York: Academic Press, 1963)
8. Lampert M A *Phys. Rev. Lett.* **1** 450 (1958)
9. Urey H C *Phys. Rev.* **27** 216 (1926)
10. Bethe H Z. *Phys.* **57** 815 (1929)
11. Elkamoss S G, Amer A S *Phys. Rev. B* **11** 2925 (1975)
12. Stébé B, Munschy G *Solid State Commun.* **17** 1051 (1975)
13. Stébé B, Comte C *Phys. Rev. B* **15** 3967 (1977)
14. Combescot R *Phys. Rev. B* **100** 245201 (2019)
15. Kawabata T, Muro K, Narita S *Solid State Commun.* **23** 267 (1977)
16. Thomas G A, Rice T M *Solid State Commun.* **23** 359 (1977)
17. Stébé B et al. *Solid State Commun.* **26** 637 (1978)
18. Bastard G et al. *Phys. Rev. B* **26** 1974 (1982)
19. Schilling R, Mattis D C *Phys. Rev. Lett.* **49** 808 (1982)
20. Bobrysheva A I, Grodetkii M V, Zyukov V T *J. Phys. C* **16** 5723 (1983)
21. Stébé B, Ainane A *Superlatt. Microstruct.* **5** 545 (1989)
22. Kheng K et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 1752 (1993)
23. Finkelstein G, Shtrikman H, Bar-Joseph I *Phys. Rev. B* **53** R1709 (1996)
24. Brown J W, Spector H N *Phys. Rev. B* **35** 3009 (1987)
25. Degani M H, Hipólito O *Phys. Rev. B* **35** 9345 (1987)
26. Esser A, Zimmermann R, Runge E *Phys. Status Solidi B* **227** 317 (2001)
27. Tsuchiya T *Int. J. Mod. Phys. B* **15** 3985 (2001)
28. Otterburg T et al. *Phys. Rev. B* **71** 033301 (2005)
29. Akiyama H et al. *Solid State Commun.* **122** 169 (2002)
30. Ichida M et al. *Phys. Rev. B* **65** 241407 (2002)
31. Wang Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 047403 (2006)
32. Bulashevich K A, Suris R A, Rotkin S V *Int. J. Nanosci.* **2** 521 (2003)
33. Pedersen T G *Phys. Rev. B* **67** 073401 (2003)
34. Rønnow T F, Pedersen T G, Cornean H D *Phys. Rev. B* **81** 205446 (2010)
35. Grundmann M et al. *Phys. Rev. B* **53** R10509 (1996)
36. Wojs A, Hawrylak P *Phys. Rev. B* **51** 10880 (1995)
37. Hartmann A et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 5648 (2000)
38. Novoselov K S et al. *Science* **353** aac9439 (2016)
39. Geim A K, Grigorieva I V *Nature* **499** 419 (2013)
40. Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805 (2010)
41. Splendiani A et al. *Nano Lett.* **10** 1271 (2010)
42. Wang Q H et al. *Nat. Nanotechnol.* **7** 699 (2012)
43. Mak K F, Shan J *Nat. Photon.* **10** 216 (2016)
44. Cadiz F et al. *Phys. Rev. X* **7** 021026 (2017)
45. Xiao D et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802 (2012)
46. Cao T et al. *Nat. Commun.* **3** 887 (2012)
47. Chernikov A et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802 (2014)
48. Wang G et al. *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001 (2018)
49. Дурнев М В, Глазов М М *УФН* **188** 913 (2018); Durnev M V, Glazov M M *Phys. Usp.* **61** 825 (2018)
50. Dacal L C O et al. *Phys. Rev. B* **65** 115325 (2002)
51. Filinov A V et al. *Phys. Rev. B* **70** 035323 (2004)
52. Suris R A, in *Optical Properties of 2D Systems with Interacting Electrons* (NATO Science Series. Ser. II, Vol. 119, Eds W J Ossau, R Suris) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2003) p. 111
53. Пайнс Д *Элементарные возбуждения в твердых телах* (М.: Мир, 1965)
54. Пикус Ф Г *Физика и техника полупроводников* **26** 45 (1992); Pikus F G *Sov. Phys. Semicond.* **26** 26 (1992)
55. Bigenwald P et al. *Phys. Rev. B* **61** 15621 (2000)
56. Bigenwald P et al. *Phys. Rev. B* **63** 035315 (2001)
57. Cox R T et al. *Phys. Rev. B* **69** 235303 (2004)
58. Suris R et al. *Phys. Status Solidi B* **227** 343 (2001)
59. Courtade E et al. *Phys. Rev. B* **96** 085302 (2017)
60. Mak K F et al. *Nat. Mater.* **12** 207 (2013)
61. Ross J S et al. *Nat. Commun.* **4** 1474 (2013)
62. Ivchenko E L *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures* (Harrow: Alpha Science, 2005)
63. Reithmaier J-P, Höger R, Riechert H *Phys. Rev. B* **43** 4933 (1991)
64. Korobov V I *Phys. Rev. A* **61** 064503 (2000)
65. Bailey D H, Frolov A M *J. Phys. B* **35** 4287 (2002)
66. Karr J-Ph et al. *Can. J. Phys.* **85** 497 (2007)
67. Chandrasekhar S *Astrophys. J.* **100** 176 (1944)
68. Varga K, Suzuki Y *Phys. Rev. A* **53** 1907 (1996)
69. Thilagam A *Phys. Rev. B* **55** 7804 (1997)
70. Сепреев Р А, Сурис Р А *ФТТ* **43** 714 (2001); Sergeev R A, Suris R A *Phys. Solid State* **43** 746 (2001)
71. Hill R N *Phys. Rev. Lett.* **38** 643 (1977)
72. Larsen D M, McCann S Y *Phys. Rev. B* **45** 3485 (1992)
73. Sergeev R A, Suris R A *Phys. Status Solidi B* **227** 387 (2001)
74. Kormányos A et al. *2D Mater.* **2** 022001 (2015)
75. Рытова Н С *Вестн. МГУ. Сер. Физ. Астроном.* (3) 30 (1967); Rytova N S *Moscow Univ. Phys. Bull.* **22** (3) 18 (1967)
76. Келдыш Л В *Письма в ЖЭТФ* **29** 716 (1979); Keldysh L V *JETP Lett.* **29** 658 (1979)
77. Keldysh L V *Phys. Status Solidi A* **164** 3 (1997)
78. Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R *Phys. Rev. B* **88** 045318 (2013)
79. Kezerashvili R Ya, Tsiklauri S M *Few-Body Syst.* **58** 18 (2017)
80. Asriyan N A et al. *Phys. Rev. B* **99** 085108 (2019)
81. Семина М А *ФТТ* **61** 2234 (2019); Semina M A *Phys. Solid State* **61** 2218 (2019)
82. Cudazzo P, Tokatly I V, Rubio A *Phys. Rev. B* **84** 085406 (2011)
83. Wu F, Qu F, MacDonald A H *Phys. Rev. B* **91** 075310 (2015)
84. Muljarov E A et al. *Phys. Rev. B* **51** 14370 (1995)
85. Glazov M M, Chernikov A *Phys. Status Solidi B* **255** 1800216 (2018)
86. Robert C et al. *Phys. Rev. Mater.* **2** 011001 (2018)
87. Fang H H et al. *Phys. Rev. Lett.* **123** 067401 (2019)
88. Wang G et al. *Phys. Rev. B* **90** 075413 (2014)
89. McCreary K M et al. *Sci. Rep.* **6** 35154 (2016)
90. Shang J et al. *ACS Nano* **9** 647 (2015)
91. Yu H et al. *Nat. Commun.* **5** 3876 (2014)
92. Borghardt S et al. *Phys. Rev. B* **101** 161402 (2020)
93. Cheiwchanchamnangij T, Lambrecht W R L *Phys. Rev. B* **85** 205302 (2012)

94. Van Tuan D, Yang M, Dery H *Phys. Rev. B* **98** 125308 (2018)
95. Szytniszewski M et al. *Phys. Rev. B* **95** 081301 (2017)
96. He K et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 026803 (2014)
97. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 097403 (2015)
98. Larentis S et al. *Phys. Rev. B* **97** 201407 (2018)
99. Pisoni R et al. *Phys. Rev. Lett.* **121** 247701 (2018)
100. Glazov M M et al. *Phys. Rev. B* **100** 041301 (2019)
101. Arora A et al. *Phys. Rev. Lett.* **123** 167401 (2019)
102. Kośmider K, González J W, Fernández-Rossier J *Phys. Rev. B* **88** 245436 (2013)
103. Пикус Г Е, Аверкиев Н С *Письма в ЖЭТФ* **34** 28 (1981); Pikus G E, Averkhev N S *JETP Lett.* **34** 26 (1981)
104. Otterburg T et al. *Phys. Rev. B* **71** 033301 (2005)
105. Finkelstein G, Shtrikman H, Bar-Joseph I *Phys. Rev. Lett.* **74** 976 (1995)
106. Shields A J et al. *Phys. Rev. B* **51** 18049 (1995)
107. Finkelstein G, Shtrikman H, Bar-Joseph I *Phys. Rev. B* **53** R1709 (1996)
108. Loudon R *Am. J. Phys.* **27** 649 (1959)
109. Javanainen J, Eberly J H, Su Q *Phys. Rev. A* **38** 3430 (1988)
110. Su Q, Eberly J H, Javanainen J *Phys. Rev. Lett.* **64** 862 (1990)
111. Zhang F C, Das Sarma S *Phys. Rev. B* **33** 2903 (1986)
112. Jauregui K, Häusler W, Kramer B *Europhys. Lett.* **24** 581 (1993)
113. Schulz H J *Phys. Rev. Lett.* **71** 1864 (1993)
114. Fabrizio M, Gogolin A O, Scheidl S *Phys. Rev. Lett.* **72** 2235 (1994)
115. Egger R, Grabert H *Phys. Rev. B* **55** 9929 (1997)
116. Семина М А, Сергеев Р А, Суриц Р А *ФТП* **42** 1459 (2008); Semina M A, Sergeev R A, Suris R A *Semiconductors* **42** 1427 (2008)
117. Chaplik A V *Phys. Low-Dim. Struct.* **9/10** 131 (1999)
118. Szafran B et al. *Phys. Rev. B* **71** 235305 (2005)
119. Sidor Y, Partoens B, Peeters F M *Phys. Rev. B* **77** 205413 (2008)
120. Slachmuylders A F et al. *Phys. Rev. B* **76** 075405 (2007)
121. Sergeev R A et al. *Eur. Phys. J. B* **47** 541 (2005)
122. Дремин А А, Ларионов А В, Тимофеев В Б *ФТТ* **46** 168 (2004); Dremine A A, Larionov A V, Timofeev V B *Phys. Solid State* **46** 170 (2004)
123. Kukushkin I V et al. *Semicond. Sci. Technol.* **26** 014023 (2011)
124. Butov L V et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 304 (1994)
125. Lobanov S V, Gippius N A, Butov L V *Phys. Rev. B* **94** 245401 (2016)
126. Peeters F M, Golub J E *Phys. Rev. B* **43** 5159 (1991)
127. Dignam M M, Sipe J E *Phys. Rev. B* **43** 4084 (1991)
128. Bigenwald P, Gil B *Phys. Rev. B* **51** 9780 (1995)
129. Shields A J et al. *Phys. Rev. B* **55** 1318 (1997)
130. Кулаковский Д В, Лозовик Ю Е *Письма в ЖЭТФ* **76** 598 (2002); Kulakovskii D, Lozovik Yu *JETP Lett.* **76** 516 (2002)
131. Timofeev V B et al. *Phys. Rev. B* **60** 8897 (1999)
132. Сергеев Р А, Суриц Р А *ФТП* **37** 1235 (2003); Sergeev R A, Suris R A *Semiconductors* **37** 1205 (2003)
133. Семина М А, Суриц Р А *Письма в ЖЭТФ* **94** 614 (2011); Semina M A, Suris R A *JETP Lett.* **94** 574 (2011)
134. Greene R L, Lane P *Phys. Rev. B* **34** 8639 (1986)
135. Blom A et al. *Phys. Rev. B* **65** 155302 (2002)
136. Fock V Z. *Phys.* **98** 145 (1935)
137. Pauli W (Jr.) *Z. Phys.* **36** 336 (1926)
138. Jauch J M, Hill E L *Phys. Rev.* **57** 641 (1940)
139. Parfitt D G W, Portnoi M E *J. Math. Phys.* **43** 4681 (2002)
140. Mota R D et al. *J. Phys. A* **35** 2979 (2002)
141. Calman E V et al. *Nat. Commun.* **9** 1895 (2018)
142. Jin C et al. *Nature* **567** 76 (2019)
143. Seyler K L et al. *Nature* **567** 66 (2019)
144. Tran K et al. *Nature* **567** 71 (2019)
145. Gerber I C et al. *Phys. Rev. B* **99** 035443 (2019)
146. Slobodeniuk A O et al. *2D Mater.* **6** 025026 (2019)
147. Bondarev I V *Mod. Phys. Lett. B* **30** 1630006 (2016)
148. Bondarev I V, Vladimirova M R *Phys. Rev. B* **97** 165419 (2018)
149. Berman O L, Kezerashvili R Ya *Phys. Rev. B* **96** 094502 (2017)
150. Brunetti M N, Berman O L, Kezerashvili R Ya *J. Phys. Condens. Matter* **30** 225001 (2018)
151. Kezerashvili R Ya, Spiridonova A *Phys. Rev. Res.* **3** 033078 (2021)
152. Riva C, Peeters F M, Varga K *Phys. Rev. B* **61** 13873 (2000)
153. Peeters F M, Riva C, Varga K *Physica B* **300** 139 (2001)
154. Wojtowicz G K T, Kutrowski M, Kossut J *Acta Phys. Polon. A* **94** 199 (1998)
155. Huard V et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 187 (2000)
156. Kochereshko V P et al. *Phys. Status Solidi B* **221** 345 (2000)
157. Yan Z C et al. *Phys. Rev. B* **52** 5907 (1995)
158. Kaur R et al. *Phys. Status Solidi A* **178** 465 (2000)
159. Esser A et al. *Phys. Rev. B* **62** 8232 (2000)
160. Kheng K, Saminadayer K, Magnea N *J. Crystal Growth* **184–185** 849 (1998)
161. Homburg O et al. *Phys. Rev. B* **62** 7413 (2000)
162. Astakhov G V et al. *Phys. Rev. B* **65** 165335 (2002)
163. Petroff P M *J. Vac. Sci. Technol.* **14** 973 (1977)
164. Weisbuch C et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **17** 1128 (1980)
165. Bastard G et al. *Phys. Rev. B* **29** 7042 (1984)
166. Delalande C, Meynadier M H, Voos M *Phys. Rev. B* **31** 2497 (1985)
167. Bracker A S et al. *Phys. Rev. B* **72** 035332 (2005)
168. Thornton T J et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 2128 (1989)
169. Notomi M, Okamoto M, Tamamura T *J. Appl. Phys.* **75** 4161 (1994)
170. Quang D N, Tung N H *Phys. Rev. B* **62** 15337 (2000)
171. Барановский С Д, Эфрос А Л *ФТП* **12** 2233 (1978); Baranovskii S D, Efros A L *Sov. Phys. Semicond.* **12** 1328 (1978)
172. Baranovskii S D et al. *Phys. Rev. B* **48** 17149 (1993)
173. Litvinov V I, Razeghi M *Phys. Rev. B* **59** 9783 (1999)
174. Bryant G W *Phys. Rev. B* **29** 6632 (1984)
175. Brown J W, Spector H N *J. Appl. Phys.* **59** 1179 (1986)
176. Bastard G *Phys. Rev. B* **24** 4714 (1981)
177. Harris C I et al. *Phys. Rev. B* **51** 13221 (1995)
178. Кулаковский В Д, Бутов Л В *УФН* **165** 229 (1995); Kulakovskii V D, Butov L V *Phys. Usp.* **38** 219 (1995)
179. Hawrylak P, Wojs A *Semicond. Sci. Technol.* **11** 1516 (1996)
180. Hawrylak P *Phys. Rev. B* **60** 5597 (1999)
181. Bacher G et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4417 (1999)
182. Bimberg D, Grundmann M, Ledentsov N N *Quantum Dot Heterostructures* (New York: Wiley, 1999)
183. Bayer M et al. *Phys. Rev. B* **65** 195315 (2002)
184. Urbaszek B et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 247403 (2003)
185. Karrai K et al. *Nature* **427** 135 (2004)
186. Durnev M V et al. *Phys. Rev. B* **87** 085315 (2013)
187. Durnev M V et al. *Phys. Rev. B* **93** 245412 (2016)
188. Luo J-W, Bester G, Zunger A *Phys. Rev. B* **79** 125329 (2009)
189. Семина М А, Сергеев Р А, Суриц Р А *ФТП* **40** 1373 (2006); Semina M A, Sergeev R A, Suris R A *Semiconductors* **40** 1338 (2006)
190. Semina M A, Sergeev R A, Suris R A *Physica E* **40** 1357 (2008)
191. Семина М А, Сергеев Р А, Суриц Р А *ФТП* **43** 1222 (2009); Semina M A, Sergeev R A, Suris R A *Semiconductors* **43** 1182 (2009)
192. Геворкян Г С, Лозовик Ю Е *ФТТ* **27** 1800 (1985); Gevorkyan G S, Lozovik Yu E *Sov. Phys. Solid State* **27** 1079 (1985)
193. Que W *Phys. Rev. B* **45** 11036 (1992)
194. Dresselhaus G *Phys. Rev.* **100** 580 (1955)
195. Dyakonov M I (Ed.) *Spin Physics in Semiconductors* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 157) 2nd ed. (Berlin: Springer, 2017)
196. Luttinger J M, Kohn W *Phys. Rev.* **97** 869 (1955)
197. Dresselhaus G, Kip A F, Kittel C *Phys. Rev.* **98** 368 (1955)
198. Koster G F et al. *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (M.I.T. Press Research Monographs, No. 34) (Cambridge, MA: M.I.T. Press, 1963)
199. Пикус Г Е, Марушак В А, Титков А Н *ФТП* **22** 185 (1988); Pikus G E, Marushchak V A, Titkov A N *Sov. Phys. Semicond.* **22** 115 (1988)
200. Luttinger J M *Phys. Rev.* **102** 1030 (1956)
201. Недорезов С С *ФТТ* **12** 2269 (1970); Nedorezov S S *Sov. Phys. Solid State* **12** 1814 (1971)
202. Broide D A, Sham L J *Phys. Rev. B* **31** 888 (1985)
203. Efros A I et al. *Phys. Rev. B* **54** 4843 (1996)
204. Гупалов С В, Ивченко Е Л *ФТТ* **42** 1976 (2000); Gupalov S V, Ivchenko E L *Phys. Solid State* **42** 2030 (2000)
205. Baldereschi A, Lipari N *Phys. Rev. B* **8** 2697 (1973)
206. Baldereschi A, Lipari N O *Phys. Rev. B* **9** 1525 (1974)
207. Гельмонт Б Л, Дьяконов М И *ФТП* **5** 2191 (1971); Gel'mont B L, D'yakonov M I *Sov. Phys. Semicond.* **5** 1905 (1972)

208. Гельмонт Б Л, Дьяконов М И *ФТП* **7** 2013 (1973); Gel'mont B L, D'yakonov M I *Sov. Phys. Semicond.* **7** 1345 (1973)
209. Kane E O *Phys. Rev. B* **11** 3850 (1975)
210. Kohn W, Schechter D *Phys. Rev.* **99** 1903 (1955)
211. Коган Ш М, Полупанов А Ф *ЖЭТФ* **80** 394 (1981); Kogan Sh M, Polupanov A F *Sov. Phys. JETP* **53** 201 (1981)
212. Аверкиев Н С, Родина А В *ФТТ* **35** 1051 (1993); Averkiev N S, Rodina A V *Sov. Phys. Solid State* **35** 538 (1993)
213. Меркулов И А, Родина А В *ФТП* **28** 321 (1994); Merkulov I A, Rodina A V *Semiconductors* **28** 195 (1994)
214. Miller R C et al. *Phys. Rev. B* **25** 3871 (1982)
215. Zhao Q X et al. *Phys. Rev. B* **63** 195317 (2001)
216. Davies J H *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998)
217. Ivchenko E L, Pikus G E *Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena* (Berlin: Springer, 1997)
218. Семина М А, Сурис Р А *ФТП* **45** 947 (2011); Semina M A, Suris R A *Semiconductors* **45** 917 (2011)
219. Алейнер И Л, Ивченко Е Л *Письма в ЖЭТФ* **55** 662 (1992); Aleiner I L, Ivchenko E L *JETP Lett.* **55** 692 (1992)
220. Ivchenko E L, Kaminski A Yu, Rössler U *Phys. Rev. B* **54** 5852 (1996)
221. Hawrylak P *Phys. Rev. B* **44** 3821 (1991)
222. Yakovlev D R et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 3974 (1997)
223. Koudinov A V et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 147402 (2014)
224. Chang Y-C, Shiao S-Y, Combescot M *Phys. Rev. B* **98** 235203 (2018)
225. Spink G G et al. *Phys. Rev. B* **94** 041410 (2016)
226. Schmidt R et al. *Rep. Prog. Phys.* **81** 024401 (2018)
227. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **18** 1049 (1967)
228. Sidler M et al. *Nat. Phys.* **13** 255 (2017)
229. Efimkin D K, MacDonald A H *Phys. Rev. B* **95** 035417 (2017)
230. Glazov M M *J. Chem. Phys.* **153** 034703 (2020)

Localized excitons and trions in semiconductor nanosystems

M.A. Semina, R.A. Suris

Ioffe Institute, ul. Politekhnikeskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: msemina@gmail.com, suris.theory@mail.ioffe.ru

The optical properties of semiconductors and nanoheterostructures based on them are determined near the fundamental absorption edge by electron–hole complexes such as excitons and charged three-particle complexes, aka trions. We present the results of theoretical studies of the structure and binding energies of localized excitons and trions in nanosystems within the variational approach. This approach is applicable to a wide range of semiconducting systems, from quantum wells, wires, and dots based on classical group III–V and II–VI semiconductors to van der Waals heterostructures made of monolayers of transition-metal dichalcogenides. We also discuss many-particle effects in structures containing resident charge carriers. Our treatment of theoretical approaches is accompanied by a discussion of extensive experimental results available in the literature.

Keywords: exciton, trion, binding energy, wave function, localization, quantum well, monolayer of transition-metal dichalcogenides, variational method, optical spectrum

PACS numbers: 78.20.Bh, 78.30.Fs, 78.66.Li, **78.67. – n**, 78.67.De

Bibliography — 230 references

Received 18 August 2020, revised 14 November 2020

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (2) 121 – 142 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (2) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.11.038867>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.11.038867>