Изв. АН Армянской ССР, Физика, 11, 268—272 (1976)

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ БИЭКСИТОНОВ В ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^{V} - A^{II}B^{VI}$

А. П. ДЖОТЯН

Методом Гайтлера—Лондона с учетом члена неадиабатичности и нулевых колебаний вычислена энергия диссоциации биэкситонной молекулы в тонких полупроводниковых пленках соединений $A^{III}B^{V} - A^{II}B^{VI}$. Найденное аналитическое выражение зависит от отношения эффективных масс электрона и дырки и статической диэлектрической проницаемости кристалла. Расчет на основе полученной формулы дает хорошее совпадение с имеющимся экспериментальным значением для энергии диссоциации биэкситона в тонких пленках CdS.

В последнее время в физике полупроводников все большее внимание уделяется исследованию коллективных свойств экситонов, их кинетике, гидродинамике, возможности образования диэлектрических и металлических капель, бозе-эйнштейновской конденсации, биэкситонам и экситонно-примесным центрам.

Хотя теоретически образование биэкситона представляется неизбежным [1], энергия диссоциации его, рассчитанная для полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$, оказывается очень малой величиной вследствие относительной легкости дырок и экранирования кулоновского взаимодействия: в лучшем случае при $m_p = 10\,m_e$ (m_p — масса дырки, m_e — масса электрона) и $\varepsilon = 10$ температура диссоциации составляет $T = 1°K$ [2].

В этом смысле более благоприятные условия для образования как самих экситонов, так и их сложных комплексов имеют место в двумерных системах [3, 4]. В качестве таковых могут рассматриваться тонкие пленки полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ или $A^{II}B^{VI}$ при толщинах, меньших боровского радиуса экситона, когда кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в направлении, перпендикулярном к поверхности пленки, становится возмущением к пленочному потенциалу [5] (условие «двумерности» для пленок $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ имеет место при толщинах L порядка нескольких сотен ангстрем). Знание энергии диссоциации биэкситона в тонких пленках необходимо для дальнейшего рассмотрения коллективных свойств биэкситонного газа: бозе-эйнштейновской конденсации его и образования экситонных капель.

В работе [3] методом теории возмущений была найдена энергия диссоциации иона биэкситона $(++-)$. В настоящей работе исследуется энергия диссоциации биэкситона в тонких полупроводниковых пленках соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ при толщинах $L < a_{ex}$, a_{ex} — радиус экситона. Будем исходить из аналогии с молекулой водорода, одновременно учитывая член неадиабатичности. Гамильтониан нашей системы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{\hbar^2}{2m_p}(\nabla_{R_1}^2 + \nabla_{R_2}^2), \tag{1}$$

где $e^2 = \frac{e_0^2}{\varepsilon}$, ε — статическая диэлектрическая проницаемость, e_0 — заряд электрона, r_{a_1}, r_{a_2} и т. д. — обычно используемые обозначения для двумерных радиус-векторов электронов, R_i — радиус-вектор i-ой дырки. Электронные волновые функции нулевого приближения известны из работы [6].

Согласно методу Гайтлера—Лондона, для энергии связи биэкситона в состоянии, описываемом симметричной волновой функцией, имеем

$$E_s = \frac{H_0 + H_1}{1 + S^2}; \tag{2}$$

здесь H_0— кулоновский, а H_1— обменный интегралы задачи, S — интеграл перекрывания, равный

$$S = \frac{z^2}{2} K_2(z), \tag{3}$$

где $z = \frac{2R}{a_{ex}}$, R — расстояние между дырками, $K_2(z)$ — модифицированная функция Бесселя.

Вычисление первых трех членов в кулоновском интеграле

$$H_0 = e^2 \iint \varphi_a^2(r_{a_1}) \varphi_b^2(r_{b_2}) \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} \right] dV_1 dV_2 \tag{4}$$

не представляет затруднений. При расчете последнего члена в (4), двухцентрового кулоновского интеграла, интегрирование производится сначала по координатам первого электрона, связанного первоначально с ядром a, в полярных координатах с центром в точке расположения ядра a. Разложение величины $\frac{1}{r_{12}}$ в этих координатах имеет известный вид

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_b} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_a}{r_b} \right)^n P_n(\cos\vartheta), \tag{5}$$

где r_a и r_b — соответственно меньший и больший из радиус-векторов первого и второго электронов r_1 и r_2, $P_n(\cos\vartheta)$ — присоединенный полином Лежандра, ϑ — угол между $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$.

Пренебрегая в разложении (5) членами третьего порядка малости по $\frac{r_a}{r_b}$ и выше и произведя затем интегрирование по координатам второго электрона в эллипсоидальных координатах с центрами в точках расположения атомов a и b, для полного кулоновского интеграла получаем следующее выражение:

$$H_0 = \frac{2}{a_{ex}} e^2 \left\{ \frac{1}{z} - 2z \left[K_1(z) I_0(z) - K_0(z) I_1(z) + K_1(2z) \right] \right\}, \tag{6}$$

где K_0, K_1, I_0 и I_1 — модифицированные функции Бесселя.

Первые три члена в обменном интеграле

$$H_1 = \iint \psi_a(r_{a_1})\psi_b(r_{b_1})\psi_a(r_{a_2})\psi_b(r_{b_2})\left|\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}}\right| dV_1 dV_2 \quad (7)$$

легко вычисляются в эллипсоидальных координатах. При вычислении двухэлектронного двухцентрового обменного интеграла для величины $\rho = \frac{2r_{12}}{R}$ используется разложение [7] в эллипсоидальных координатах

$$\rho^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2 - 2\lambda_1\lambda_2\mu_1\mu_2 - 2[(\lambda_1^2-1)(\lambda_2^2-1)(1-\mu_1^2)(1-\mu_2^2)]^{1/2}, \quad (8)$$

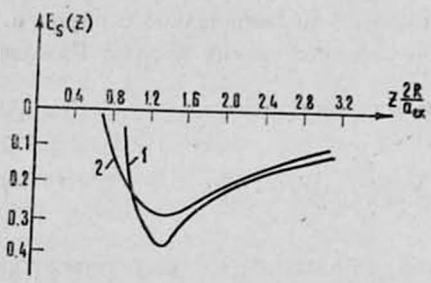
где λ_1, μ_1, λ_2 и μ_2 — координаты первого и второго электронов в эллипсоидальной системе координат, связанной с ядрами a и b.

В отличие от трехмерного случая [8] расчет двухэлектронного обменного интеграла в тонкой пленке приводит к интегрированию бесконечных сходящихся рядов. Последний член в (7) в области $z > 1$ удается вычислить методом перевала. В этой области H_1 имеет вид

$$H_1 = z^3\left|\frac{K_1(z)}{z} + \frac{K_0(z)}{2}\right|\left|\frac{K_1(z)}{z} + \frac{K_0(z)}{2} - 4K_1(z)\right| +$$

$$+ \frac{8z^2}{\pi^2}K_1^2(z)F\left(\frac{1}{z}\right) + \frac{4}{\pi}z^3K_0(z)K_1(z)\left[F\left(\frac{1}{z}\right) - \frac{1}{2}E\left(\frac{1}{z}\right)\right], \quad (9)$$

где $F\left(\frac{1}{z}\right)$ и $E\left(\frac{1}{z}\right)$ — полные эллиптические интегралы I и II рода.



Энергия связи биэкситонной молекулы (кривая 1) и иона (кривая 2) $E_s(z)$ в единицах $\frac{2e^2}{a_{ex}}$.

График функции E_s в единицах $\frac{2e^2}{a_{ex}}$ в зависимости от z дан на рисунке. Глубина потенциальной ямы при $z = 1{,}34$ равна

$$D_0 = -0{,}76\frac{e^2}{a_{ex}}. \quad (10)$$

Вычисленное тем же методом значение D_0' для иона биэкситона при $z = 1{,}3$ равно

$$D_0' = -0{,}57\frac{e^2}{a_{ex}}. \quad (11)$$

Для члена неадиабатичности при использовании симметричной электронной волновой функции нулевого приближения из работы [3] получаем

$$\Delta H(R) = \frac{\hbar^2}{m_p}\frac{4z^2}{1+s^2}\left\{\frac{I_0(z)K_1(z)}{2z} + z\left[\frac{K_1(z)}{z} + \frac{K_0(z)}{2}\right]\left[\frac{K_1(z)}{2} - \frac{zK_0(z)}{4}\right]\right\}. \quad (12)$$

Эта энергия существенна вследствие относительной легкости дырок и значительно ухудшает возможность образования биэкситонной молекулы.

Учитывая также нулевые колебания биэкситонной молекулы, «разрыхляющие» молекулярную связь, для энергии диссоциации биэкситонной молекулы получаем

$$D = 2{,}72\left(\frac{10}{\varepsilon}\right)^2\left(\frac{10\,m_e}{m_p}\right)\left(7{,}6 - 1{,}42\sqrt{\frac{10\,m_e}{m_p}} - 15{,}3\,\frac{m_e}{m_p}\right). \qquad (13)$$

Первый член в (13) — результат взаимодействия электронов и дырок, второй член обусловлен нулевыми колебаниями биэкситонной молекулы, третий — движением дырок. Эффективные массы электронов и дырок в тонких пленках CdS соответственно равны $m_e = 0{,}205 m_0$, $m_p = 0{,}7 m_0$ [9], где m_0—масса свободного электрона. Если принять для энергии диссоциации биэкситона экспериментальное значение [10] $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *эв*, то согласно формуле (13) для статической диэлектрической проницаемости CdS получим $\varepsilon = 11{,}1$. Если же использовать приведенное в работе [11] значение $\varepsilon \approx 10$, то для энергии диссоциации по формуле (13) получим значение $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ *эв*, что хорошо согласуется с экспериментом.

В заключение выражаю благодарность П. А. Безирганяну и Э. М. Казаряну за обсуждения.

Ереванский государственный
университет

Поступила 15. VII. 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. В. Келдыш.* Сб. Экситоны в полупроводниках, Изд. Наука, М., 1971.
2. *Э. А. Касаманян.* ФТП, 1, 415 (1967).
3. *Э. М. Казарян, Р. Л. Энфиаджян.* ФТП, 6, 1375 (1972).
4. *В. К. Милославский* и др. ФТТ, 4, 1150 (1975).
5. *П. Г. Харпер, Дж. Э. Хиллер.* Труды IX Международной конференции по физике полупроводников, 1, 476 (1969).
6. *Э. М. Казарян, Р. Л. Энфиаджян.* ФТП, 5, 2002 (1971).
7. *H. M. James, A. S. Coolidge.* Chem. Phys., 1, 825 (1933).
8. *V. Sugiura.* Zs. Phys., 45, 484 (1927).
9. *G. D. Mahan, J. J. Hopfield.* Phys. Rev., 135 A, 428 (1964); *J. J. Hopfield.* J. Appl. Phys. Suppl., 32, 2277 (1961).
10. *J. Voigt, G. Maursberger.* Phys. Stat. Sol. (b), 60, 679 (1973).
11. *A. N. Georgobiani, Yu. V. Ozerov, H. Friedrich.* Phys. Stat. Sol. (b), 68, 665 (1975).

ԲԻԷՔՍԻՏՈՆՆԵՐԻ ԴԻՍՈՑԻԱՑԻԱՅԻ ԷՆԵՐԳԻԱՆ $A^{III}B^{V} - A^{II}B^{VI}$ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՐԱԿ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐՈՒՄ

Ա. Պ. ՋՈՒԹՅԱՆ

$A^{III}B^{V} - A^{II}B^{VI}$ միացությունների բարակ կիսահաղորդչային թաղանթներում Հայտլեր-Լոնդոնի մեթոդով հաշվված է բիէքսիտոնային մոլեկուլի դիսոցիացիայի էներգիան՝ հաշվի առնելով ոչ-ադիաբատիկության անդամը և բիէքսիտոնի զրոյական տատանումները։ Ստացված անալիտիկ արտահայտությունը կախված է էլեկտրոնի և խոռոչի էֆեկտիվ զանգվածների հարաբերությունից և բյուրեղի ստատիկ դիէլեկտրիկ թափանցելիությունից։ Վերոհիշյալ բանաձևով կատարված հաշվումները համընկնում են CdS-ի բարակ թաղանթների բիէքսիտոնային մոլեկուլի դիսոցիացիայի էներգիայի էքսպերիմենտալ արժեքի հետ։

DISSOCIATION ENERGY OF BEEXCITONS IN THIN $A^{III}B^{V}-A^{II}B^{VI}$ SEMICONDUCTOR FILMS

A. P. DZHOTYAN

The dissociation energy of a beexciton molecule in thin $A^{III}B^{V}-A^{II}B^{VI}$ semiconductor films was calculated in the effective mass approximation by means of Hytler—London method with due regard for the non-adiabatic term and its zero oscillations. The dissociation energy of the beexciton molecule is expressed in the analytical form depending on the ratio of electron and hole effective masses and the permittivity of the crystal. The value of the dissociation energy of the beexciton molecule in thin CdS films calculated on the basis of this formula is shown to agree well with the corresponding experimental result.