

На правах рукописи

СЕМИНА Марина Александровна

**ТЕОРИЯ КУЛОНОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И НАНОСИСТЕМАХ**

Специальность:

01.04.02 - теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Аверкиев Никита Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, заведующий сектором теории оптических и электрических явлений в полупроводниках

Арсеев Петр Иварович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории теории твердого тела

Гиппиус Николай Алексеевич, доктор физико-математических наук, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий», профессор центра фотоники и квантовых материалов

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный Университет**

Защита состоится “___” _____ 2020 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан “___” _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наносистем является одним из инструментов исследования зонной структуры кристаллов и позволяет получать ключевые сведения об элементарных возбуждениях исследуемых объектов [1]. В полупроводниках край фундаментального оптического поглощения обусловлен переходами между заполненной валентной зоной и незаполненной зоной проводимости. Кулоновское взаимодействие между фотовозбужденным электроном и дыркой приводит к возникновению связанных состояний этих квазичастиц – экситонов, которые контролируют оптические свойства наиболее распространенных полупроводников [2].

Экситоны большого радиуса были открыты в пионерской работе Е.Ф. Гросса и Н.А. Каррьева в кристаллах закиси меди Cu_2O [3]. В оптических спектрах экситон проявляется в виде водородоподобной серии уровней, сгущающейся к краю фундаментального поглощения. Высокое качество природных кристаллов Cu_2O и развитие экспериментальных методик оптической спектроскопии позволяет наблюдать экситонную серию вплоть до состояний с главным квантовым числом $n = 25$, размер которых достигает микрометров [4]. Такие состояния во многом аналогичны состояниям высоковозбужденных ридберговских атомов и являются крайне перспективными как для лабораторных исследований макроскопических квантовых объектов, так и с точки зрения возможных применений [5]. Это делает актуальным развитие теории для расчета возбужденных состояний экситонов в кристаллах, учитывающих особенности зонной и кристаллической структуры, в том числе во внешнем электрическом или магнитном полях.

Эффекты кулоновского взаимодействия между носителями заряда особенно ярко проявляются в наносистемах: квантовых ямах, проволоках, точках или нанокристаллах, экстремально двумерных полупроводниках, таких как монослои дихалькогенидов переходных металлов. Изучение таких систем, где движение носителей заряда ограничено по крайней мере в одном пространственном направлении вылилось в бурно развивающуюся и наиболее актуальную область современной физики по-

лупроводников – физику структур пониженной размерности [1]. Вследствие усиления кулоновского взаимодействия многочастичные комплексы, наблюдение которых в свободном состоянии в объемных материалах фактически невозможно, ярко проявляются в оптических спектрах наноструктур. В частности, первые надежные экспериментальные наблюдения трионов, трехчастичных комплексов, представляющих собой заряженные экситоны, состоящие из двух электронов и дырки (X^- -трион) или из двух дырок и одного электрона (X^+ -трион), были выполнены в структурах с квантовыми ямами. Технологические прорывы последнего десятилетия сделали возможным синтез ван-дер-ваальсовых гетероструктур, где атомарно-тонкие кристаллы графена и дихалькогенидов переходных металлов, перемежающиеся слоями диэлектрика, формируют систему, в которой можно управлять не только энергетическим спектром и силой кулоновского взаимодействия между электронами и дырками, но и формой закона взаимодействия носителей заряда [6, 7]. Экситоны и трионы в таких системах обладают значительными энергиями связи (сотни и десятки мэВ, соответственно), причем серия экситонных состояний существенно отличается от водородоподобной [7].

Возможности квантовомеханической инженерии: создания систем с заданными параметрами и свойствами, разработка приборов оптоэлектроники, основанных на наносистемах, приводят к острой необходимости в развитии универсальных методов, позволяющих вычислять энергии связи электрон-дырочных комплексов в наносистемах на основе как традиционных низкоразмерных структур: квантовых ям, проволок и нанокристаллов, так и недавно появившихся систем с экстремальной двумерностью. Подобным требованиям отвечают как вариационный подход с применением простых пробных функций с малым числом подгоночных параметров, которые бы при этом имели ясный физический смысл, так и квантовомеханические расчеты, основанные на численной диагонализации гамильтониана кулоновского комплекса.

Целью работы является теоретическое исследование кулоновских комплексов: нейтральных и заряженных экситонов, их строения и энергетического спектра, включая тонкую структуру энергетического спек-

тра, а также проявлений экситонов и трионов в оптических свойствах полупроводников и полупроводниковых наносистем.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы состоит в развитии вариационного метода для расчета состояний электрон-дырочных комплексов в полупроводниковых системах различной размерности, включая нульмерные, одномерные и двумерные системы; разработке теории локализации носителей заряда и эффекта Зеемана в “сложной” зоне; построении теории экситонов и трионов в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах на основе монослоев дихалькогенидов переходных металлов; развитии теории эффекта Парселла на экситонах в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах; разработке теории ридберговских состояний экситонов в объемных полупроводниковых кристаллах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Вариационные функции, построенные на основе волновых функций электрон-дырочных комплексов, найденных в предельных случаях, где допустимо разделение переменных в уравнении Шредингера, обеспечивают высокую точность вычисления энергии связи локализованных экситонов и трионов.
2. В полупроводниках с валентной зоной Γ_8 точечной группы T_d возможна немонотонная зависимость энергии связи дырки на акцепторе от ширины квантовой ямы или радиуса квантовой проволоки.
3. Орбитальный вклад в g -фактор основного состояния локализованной дырки валентной зоны Γ_8 полупроводников с решеткой цинковой обманки существенно зависит от формы гетеропотенциала и симметрии наноструктуры. Для потенциалов, связанных преобразованием подобия, g -факторы дырки одинаковы.
4. Величина и знак энергии связи биэкситона, локализованного в квантовой точке, определяется как корреляциями между носителями заряда одного знака, так и соотношением размеров областей локализации электронов и дырок. При достаточно большом раз-

личии последних энергия связи биэкситона отрицательна, и его линия в оптическом спектре лежит выше экситонной.

5. Ослабление кулоновского взаимодействия за счет диэлектрического окружения и интерференция света в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах с монослоями дихалькогенидов переходных металлов приводят к значительному изменению относительных сил осциллятора возбужденных экситонных состояний по сравнению с двумерной водородоподобной серией.
6. В атомарно-тонких кристаллах WS_2 и WSe_2 основное состояние X^- -триона запрещено в однофотонных переходах при нормальном падении света, а возбужденные состояния проявляются в спектрах в виде дублета, расщепленного за счет короткодействующей части обменного взаимодействия. В монослоях MoS_2 и $MoSe_2$ основное состояние X^- -триона оптически активно.
7. Модель квантовых дефектов, обусловленных сложной структурой валентной зоны, спин-орбитальным и обменным электрон-дырочным взаимодействием, которые масштабируются с главным квантовым числом n как n^{-3} , позволяет описать ридберговскую экситонную серию в объемных полупроводниках.

Апробация работы. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались на VII – XIII Российских конференциях по физике полупроводников (Звенигород, 2005, 2015; Екатеринбург, 2007, 2017; Новосибирск – Томск, 2009; Нижний Новгород, 2011; Санкт-Петербург, 2013), международных симпозиумах “Наноструктуры: физика и технология” (Санкт-Петербург, 2005, 2013, 2016, 2017; Новосибирск, 2007; Минск, 2009; Нижний Новгород, 2012), 14ой “Международной конференции по сверхрешеткам, наноструктурам и наноприборам” (Стамбул, Турция, 2006), Российско-швейцарском семинаре “Экситоны и экситонные конденсаты к локализованным полупроводниковых системах” (Москва, 2006), 2ой международной школе по нанофотонике (Маратая, Италия, 2007), 17ой “Международной конференции по электронным свойствам двумерных систем” (Генуя, Италия, 2007), 22ой “Общей

конференции отделения физики конденсированного состояний Европейского физического общества” (Рим, Италия, 2008), XII школе молодых ученых “Актуальные проблемы физики” (Звенигород, 2008), 25ой “Международной конференции по дефектам в полупроводниках” (Санкт-Петербург, 2009), Международных конференциях по физике полупроводников (Цюрих, Швейцария, 2012; Монпелье, Франция, 2018), XX международном симпозиуме “Нанозфизика и нанозлектроника” (Нижний Новгород, 2016), а также были представлены приглашенными докладами на Международной зимней школе по физике полупроводников (Зеленогорск, 2012 и 2019), Международной конференции “Метаматериалы и нанозфизика” (Варадеро, Куба 2015), XIV Российской конференции по физике полупроводников (Новосибирск, 2019), Международном семинаре “Спинтроника и долилотроника в двумерных материалах” (Тэджон, Республика Корея, 2019), Международной конференции “Новые направления в квантовом свете и нанозфизике” (Маратея, Италия, 2019), 1-3 Международных семинарах “Ридберговские экситоны в полупроводниках” (Санкт-Петербург 2017; Орхус, Дания, 2018; Дарем, Великобритания, 2019), XXI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанозлектронике. Результаты исследований представлялись и обсуждались также на семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербургского государственного университета, Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Физического института им. Лебедева, Объединённого института высоких температур, Университета ИТМО, университетов Бильбао (Испания), Дортмунда (Германия), Клермон-Феррана (Франция). Основное содержание диссертации опубликовано в 27 научных статьях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, шести глав, Заключения и списка литературы. Она содержит 310 страниц текста, включая 70 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 402 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации “Общий метод расчета состояний электрон-дырочных комплексов в наноструктурах” развиты методы расчета состояний электрон-дырочных комплексов, локализованных в гетероструктурах. Обзор литературы по тематике и постановка задачи представлены в §1.1. Задача о нахождении волновых функций и энергий электрон-дырочных комплексов: экситонов, X^+ и X^- -трионов, локализованных в полупроводниковых гетероструктурах, не имеет, в общем случае, аналитического решения и требует применения различных численных методов. В диссертации разработан вариационный подход, дающий, пусть даже за счет некоторой потери точности, физически наглядную картину строения нейтральных и заряженных экситонов и трансформации состояний при изменении параметров локализации. В гл. 1 используется модель параболических зон, учет сложной структуры валентной зоны проводится в последующих главах диссертации.

Во **втором параграфе** построена теория экситонов и трионов в квазидномерных системах – цилиндрически-симметричных квантовых проволоках. Особенность теоретического описания электрон-дырочных комплексов в квантовых проволоках заключается в отсутствии одномерного предела. Энергия связи комплексов с кулоновским взаимодействием $\sim 1/r$, где r – расстояние между казичастицами, логарифмически расходится при стремлении радиуса проволоки a к нулю.

В §1.2.1 исследована зависимость энергии связи экситона, E_b^{ex} , от радиуса квантовой проволоки a . Путем сопоставления вариационного расчета с прямой численной диагонализацией гамильтониана показано, что простая однопараметрическая пробная функция $\psi(z) \propto \exp(-\alpha z)$ для описания относительного движения электрона и дырки (z – относительная координата, α – вариационный параметр) обеспечивает малую погрешность ($\lesssim 6\%$) в широком диапазоне радиусов проволоки. Напротив, показано, что известная асимптотика $E_b^{ex} = 4Ry \ln^2(a_B/a)$ [8], где

a_B и Ry – экситонные борковский радиус и ридберг в объемном материале, применима при нереалистично малых величинах a .

В разд. §1.2.2 предложены пробные функции для расчета энергии связи синглетного и триплетного состояний трионов для широкого диапазона отношений эффективных масс электрона и дырки σ и радиуса квантовой проволоки. Качественный вид зависимостей энергии связи от σ оказывается схожим с полученным для трионов в двумерной квантовой яме (см., например, [9, 10]). Однако, в квантовой яме при изменении σ от 1 до 0 энергия связи X^- -триона меняется сильнее (на $\sim 13\%$ против $< 1\%$), а энергия связи X^+ -триона, наоборот, слабее. Точность пробных функций оценена в §1.2.3, где приведены результаты прямой диагонализации гамильтониана триона. В частности, при физически реалистичном радиусе проволоки $\ln(a_B/a) = 1$, для синглетного состояния триона погрешность вариационного расчета не более 10% , для триплетного (первого возбужденного состояния) – не более 2% во всем диапазоне отношений масс. Изучена стабильность триплетного триона в зависимости от σ , а в §1.2.4 возбужденные состояния X^+ триона исследованы в рамках адиабатического приближения при $\sigma \rightarrow 0$.

Параграф §1.3 посвящен теории кулоновских комплексов в квазидвумерных структурах с пространственным разделением заряда. Благодаря скрытой симметрии кулоновского или параболического потенциала, в таких задачах имеется дополнительное (случайное) вырождение энергетических уровней [11]. Показано, что двумерные кулоновский и двумерный параболический потенциалы возникают как естественные предельные случаи в задаче о пространственно-непрямом экситоне или электроне, взаимодействующим с донором в барьере. Прослежена эволюция энергетических уровней кулоновского комплекса с пространственным разделением зарядов при переходе между этими предельными случаями, обладающими разной кратностью вырождения состояний.

Четвертый параграф посвящен разработке универсального метода построения пробной функции для вычисления энергии связи кулоновского электрон-дырочного комплекса, локализованного на неоднородности интерфейса квантовой ямы или квантовой проволоки. Этот же

подход применим и для описания локализации экситонов и трионов в квантовых точках. В §1.4.1 приведен гамильтониан электрон-дырочного комплекса в общем случае и введены параметры $W_{e,h} = \Delta E_{e,h}/E_c$, характеризующие относительную эффективность взаимодействия носителей заряда с дефектом и определяющие строение комплекса. Здесь E_c – типичная величина кулоновского взаимодействия между носителями заряда; ΔE_e и ΔE_h – характерные расстояния между собственными уровнями невзаимодействующих электронов и дырок в эффективном потенциале неоднородности. В §1.4.2 обсуждаются предельные случаи “слабой” ($W_{e,h} \ll 1$) и “сильной” ($W_e \gg 1$ или $W_h \gg 1$) неоднородности, допускающие упрощение задачи и разделение переменных.

В §1.4.3 предложены пробные функции, содержащие от 1 до 4 подгоночных параметров, имеющих ясный физический смысл, общий вид которых не зависит от конкретной формы локализирующего потенциала. Например, пробная функция с четырьмя подгоночными параметрами, обеспечивающая наибольшую точность расчета, имеет вид

$$\Psi = (\Psi^{C.M.})^{\alpha_R} (\Psi^{int})^{\alpha_\rho} (\Phi^e)^{\alpha_e} (\Phi^h)^{\alpha_h}, \quad (1)$$

где параметры α_e и α_h характеризуют независимое квантование подсистем электронов и дырок, а α_ρ и α_R – электрон-дырочный комплекс как целое. Здесь функции $\Psi^{C.M.}$, Ψ^{int} , Φ^e и Φ^h – волновые функции центра масс электрон-дырочного комплекса, относительного движения носителей, электронной и дырочной подсистем, соответственно. В общем случае эти функции не известны, но они являются решениями независимых уравнений Шредингера с меньшим числом частиц и не меняются при проведении вариационной процедуры. В §1.4.4 и §1.4.5 предложенный метод проиллюстрирован на примере экситона, X^+ и X^- -трионов, локализованных на неоднородности интерфейсов квантовой ямы с параболическим эффективным потенциалом. Для экситона погрешность пробной функция с единственным подгоночным параметром α : $\alpha_e = \alpha_h = \alpha$, $\alpha_\rho = \alpha_R = 1 - \alpha$, оказалась не более 10%, пробной функции с 4-мя параметрами (1) – не более 0.5%. Оценка погрешности пробной функции с 4-мя параметрами для расчета энергии связи трионов составляет $\lesssim 10\%$. Зависимость энергий связи X^- и X^+ -трионов от

параметров потенциала неоднородности W_e и W_h показаны на рис. 1. Видно, что энергия связи X^- -триона может демонстрировать немонотонную зависимость от W_e и W_h , а энергия связи X^+ -триона монотонна из-за меньшей роли обменных эффектов. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами расчета с большим (до $\sim 10^4$) количеством подгоночных параметров [12]. Аналогичным образом описаны электрон-дырочные комплексы, локализованные на флуктуациях квантовых проволок [А6]. Оценки показывают, что, в согласии с экспериментом, при реалистичных параметрах неоднородностей можно получить значительное увеличение энергий связи трионов в узких квантовых ямах [13] и квантовых проволоках [14]. В параграфе §1.5 приведены основные результаты главы 1.

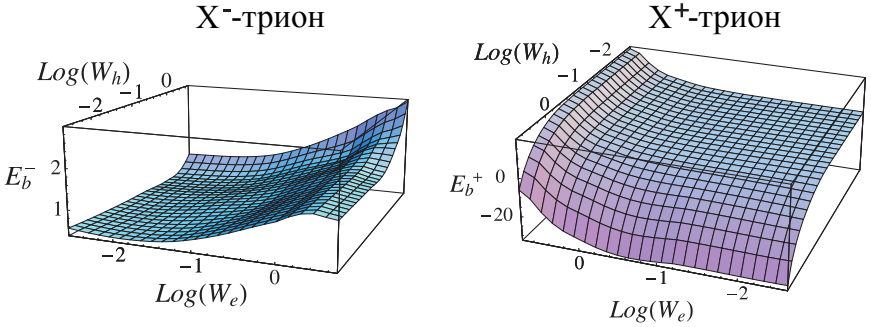


Рис. 1: Энергии связи X^- и X^+ -трионов как функции параметров потенциала неоднородности W_e и W_h , вычисленные для отношения эффективных масс электрона и дырки $\sigma = 0.3$

Во второй главе “Связанные состояния в сложной валентной зоне и эффект Зеемана на дырках” развита теория локализации дырок в наноструктурах с учетом сложной структуры валентной зоны, в том числе во внешнем магнитном поле. В §2.1 введен гамильтониан Латтинжера для описания дырок в вершине валентной зоны, преобразующейся по неприводимому представлению Γ_8 точечной группы T_d полупроводников III-V и II-VI с решеткой цинковой обманки и сильным спин-орбитальным взаимодействием и приведена мотивация соответствующих исследований. Во втором параграфе разработана теория акцепторной примеси в наноструктурах с учетом сложной струк-

туры валентной зоны. В §2.2.1 на основе анализа конкуренции уменьшения эффективной массы дырки и увеличения силы кулоновского притяжения при локализации сделан вывод о возможности немонотонной зависимости энергии связи дырки на акцепторе от ширины ямы или радиуса проволоки. Это делает актуальным развитие последовательной теории эффекта. В §2.2.2 представлена модель для расчета основного состояния дырки, локализованной на акцепторе в квантовой яме или проволоке. Рассмотрено два типа гетеропотенциала: параболический и прямоугольный с бесконечным барьером. Согласно описанному в гл. 1 методу, выделены предельные случаи, в которых структура волновой функции известна: объемный акцептор и узкая квантовая яма (проволока малого радиуса), и построена пробная функция, плавно меняющаяся между этими пределами. Важно отметить, что при изменении ширины ямы или радиуса проволоки следует учитывать изменение структуры блоховских амплитуд. Например, в зависимости от параметров системы волновая функция основного состояния дырки в цилиндрически-симметричной квантовой проволоке может иметь одну из форм:

$$\Psi_{1D}^{(1)}(\boldsymbol{\rho}, z) = C_3 \Psi_{\mp 2\rho}^{(\pm 3/2)}(\rho) \psi_1(z) e^{\mp 2i\varphi} |\pm 3/2\rangle + \Psi_{0\rho}^{(\mp 1/2)}(\rho) \psi_2(z) |\mp 1/2\rangle,$$

$$\Psi_{1D}^{(2)}(\boldsymbol{\rho}, z) = C_3 \Psi_{\mp 1\rho}^{(\pm 3/2)}(\rho) \psi_1(z) e^{\mp i\varphi} |3/2\rangle + \Psi_{\pm 1\rho}^{(\mp 1/2)}(\rho) \psi_2(z) e^{\pm i\varphi} |\mp 1/2\rangle,$$

где φ – азимутальный угол радиус-вектора дырки, C_3 – параметр, описывающий долю состояния с $J_z = 3/2$, $\psi_{1,2}(z)$ – волновые функции движения дырки с $J_z = 3/2$ и $J_z = -1/2$ вдоль оси квантовой проволоки z , $|J_z\rangle$ – блоховские амплитуды вершины валентной зоны, преобразующиеся как состояния с соответствующей проекцией момента на ось z . Волновые функции $\Psi_{m\rho}^{(J_z)}(\rho)$ суть волновые функции квантования дырки в плоскости поперечного сечения проволоки, которые отвечают низшему по энергии состоянию со значениями проекции спина на ось проволоки J_z , и углового момента m .

В разделе §2.2.3 приведены результаты расчета для акцептора, локализованного в центре квантовой ямы. Локализация в квантовой яме начинает заметным образом менять структуру акцептора, если ширина ямы становится сравнима или меньше характерного размера волновой

функции объемного акцептора, R_a , который можно ввести как средне-квадратичный размер волновой функции водородоподобного комплекса с соответствующей энергией связи в рамках модели простой зоны.

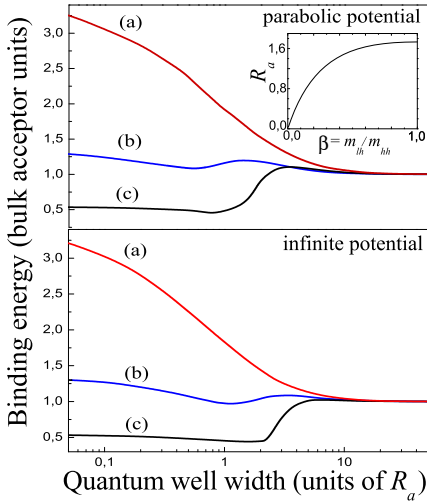


Рис. 2: Энергия связи акцептора как функция эффективной ширины квантовой ямы для параболического и прямоугольного бесконечного потенциала. Кривые (a), (b) и (c) соответствуют различным отношениям масс легкой и тяжелой дырки $\beta = m_{lh}/m_{hh}$: $\beta = 0.67$; 0.14 ; 0.052 . На вставке показана зависимость $R_a(\beta)$.

ямы становится немонотонной, что связано с более существенным изменением эффективной массы дырки при переходе между объемным материалом и двумерной квантовой ямой [см. кривые (b)].

Немонотонное поведение энергии связи акцептора в зависимости от ширины квантовой ямы становится наиболее выраженным при $\beta < \beta_{cr} \approx 0.1$, когда энергия связи акцептора в двумерной квантовой яме меньше чем в объемном материале [см. кривые (c)]. Схожий вид зависимостей, полученных для параболического и прямоугольного потенциа-

Зависимость R_a от отношения масс легкой и тяжелой дырки β представлена на вставке к рис. 2. На основных панелях рис. 2 показаны зависимости энергии связи акцептора от эффективной ширины квантовой ямы, вычисленные для разных отношений масс тяжелой и легкой дырки для квантовых ям с параболическим и прямоугольным бесконечным потенциалом. Если β достаточно близко к 1 [кривые (a) на верхней и нижней панелях рис. 2], то влияние сложной структуры валентной зоны незначительно и происходит монотонное увеличение энергии связи акцептора при уменьшении эффективной ширины квантовой ямы. С уменьшением β зависимость энергии связи акцептора от ширины квантовой

лов квантовой ямы позволяет говорить об универсальности полученных результатов. Как показано в §2.2.4, энергия связи акцептора в квантовой проволоке демонстрирует аналогичную зависимость от ее радиуса. Однако, немонотонность выражена слабее вследствие логарифмической расходимости энергии связи в одномерном пределе.

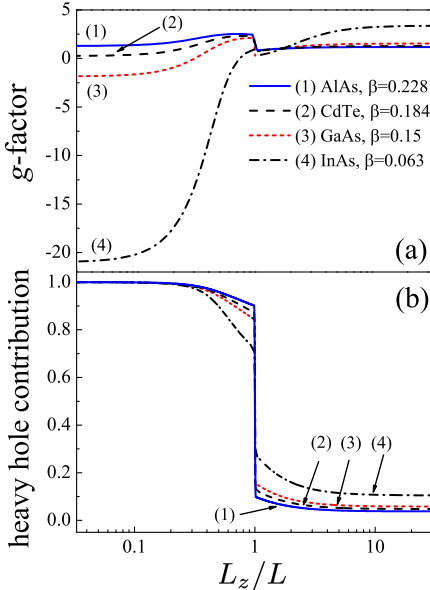


Рис. 3: Зависимость g -фактора и вклада тяжелой дырки ($\pm 3/2$) для основного состояния в цилиндрически симметричной квантовой точке $L_x = L_y = L$ от отношения высоты точки к диаметру L_z/L для нескольких наборов параметров, соответствующих различным полупроводниковым материалам.

дырки. В таком подходе учитывается как эффект Зеемана – линейное по полю расщепление и смешивание дырочных уровней, так и диамагнитный эффект поля, приводящий к изменению потенциала размерного квантования. Результаты расчета и их обсуждение приведены в §2.3.3. В слабых магнитных полях расщепление двукратно вырожденных по

В параграфе §2.3 развита теория эффекта Зеемана для дырок, локализованных в наносистемах. Модельные расчеты выполнены для структуры с анизотропным параболическим потенциалом. В §2.3.1 и 2.3.2 формулируются задача и описывается метод расчета. Выбор параболического потенциала в качестве модельного обусловлен, с одной стороны, его физической разумностью, поскольку любой гладкий потенциал вблизи минимума может быть аппроксимирован параболическим, а с другой – его использование значительно облегчает техническую сторону расчетов.

Для расчета энергетического спектра дырки в магнитном поле проводилась численная диагонализация матрицы гамильтониана

спину при $B = 0$ уровней ΔE линейно по величине поля, что позволяет ввести эффективный g -фактор согласно $g = \Delta E / (\mu_B B)$, μ_B – магнетон Бора. По определению, g -фактор считается положительным, если при приложении магнитного поля вдоль оси z ниже по энергии оказывается состояние с отрицательной проекцией полного момента на эту ось. Данное определение не применимо для сферически-симметричных квантовых точек, где дырочное состояние четырехкратно вырождено, а магнитное поле расщепляет его на 4 эквидистантных подуровня.

На рис. 3(а) показана зависимость g -фактора основного состояния дырки от отношения высоты точки к ее диаметру, L_z/L , где $L_x = L_y \equiv L$ и L_z – длины локализации дырки в параболическом потенциале. Расчет выполнен для нескольких наборов параметров Латтинжера $\gamma_1, \gamma_2 = \gamma_3 \equiv \gamma$, соответствующих AlAs, CdTe, GaAs и InAs. В пределе квантового диска, $L_z \ll L$, величина g -фактора дырки близка к его значению в квантовой яме. Увеличение высоты квантовой точки приводит к увеличению g -фактора за счет сближения по энергии состояний тяжелой и легкой дырки и более эффективного их смешивания. Разрыв на графике при $L_z = L$ – в сферически симметричном случае – связан с тем, что в слегка сплюснутых квантовых точках ($L_z < L$) основное состояние дырки соответствует, в основном, блоховским функциям с проекций момента $J_z = \pm 3/2$ (тяжелым дыркам), а в слегка вытянутых – $J_z = \pm 1/2$ (легким дыркам). При дальнейшем увеличении L_z достигается предел квантовой проволоки. Получено выражение для g -фактора дырки в квазиодномерной системе в магнитном поле вдоль оси проволоки в сферическом приближении для гамильтониана Латтинжера ($\gamma_2 = \gamma_3 \equiv \gamma$):

$$g^{wire} = -2\kappa - 4(\gamma_1 + \gamma - 2\kappa)F(\beta) + 2\sqrt{3}\gamma H(\beta), \quad (2)$$

где κ – магнитный параметр Латтинжера, функции F и G определяются лишь формой потенциала и отношением масс дырок, но не длиной локализации дырки в поперечном сечении проволоки. Из рис. 3(а) видно, что при изменении геометрии системы величина g -фактора основного состояния дырки может существенно изменяться и даже менять знак. Зависимость g -фактора дырки от геометрии потенциала размерного квантования коррелирует с изменением относительного вклада тя-

желой дырки в волновую функцию основного состояния. Полная доля блоховских состояний с проекциями момента $J_z = \pm 3/2$ в дырочной волновой функции представлена на рис. 3(b).

В гл. 2 также проанализированы эффекты как анизотропии потенциала (все три длины локализации различны $L_x \neq L_y \neq L_z$), так и кубической анизотропии системы, т.е. гофрировки валентной зоны. В §2.4 приведены основные результаты главы 2.

В **Главе 3** “Кулоновские комплексы в эпитаксиальных и коллоидных квантовых точках” методы, развитые в гл. 1 и 2, использованы для теоретического описания дырочных, экситонных и биэкситонных состояний в квантовых точках с плавным потенциальным профилем. Здесь же проводится сопоставление развитых моделей с экспериментальными данными. В первом параграфе приведен обзор литературы из которого следует постановка задач данной главы. Основной акцент делается на квантовые точки II-VI, чей гетеропотенциал адекватно описывается параболическим или гауссовым профилем [15]. Это, в частности, связано с особенностями роста гетероструктур CdSe/Zn(S,Se).

В разделе §3.2 исследовано основное состояние дырок в квантовых точках со сферически-симметричным гладким потенциальным профилем, который выбирается либо в виде параболического, либо гауссового:

$$V_0(r) = \frac{\kappa}{2}r^2, \quad V_G(r) = V_{\text{off}} \left[1 - \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) \right]. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{r} – радиус-вектор дырки, κ – жесткость параболического потенциала, a – характерный радиус квантовой точки, V_{off} – характерная величина разрыва зон между материалами точки и матрицы. Разработанный в гл. 2 численный метод обобщен на случай гауссового потенциала квантовой точки. Получена зависимость энергии дырки от отношения масс легкой и тяжелой дырки β и от высоты барьера V_{off} .

Далее в разд. §3.3 исследовано влияние одноосной анизотропии на состояния дырки в квантовых точках с гауссовым потенциалом (случай параболического потенциала рассмотрен в §2.3). Отличительной чертой квантовых точек на основе полупроводников II-VI, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, таких как квантовые точ-

ки CdSe/ZnSe, является композиционная неоднородность: содержание Cd максимально в центре, где оно достигает $80 \div 100$ мол.%, а на периферии – 2 – 3 раза меньше, но не равно нулю в плоскости слоя, содержащего квантовые точки [16]. Это приводит к анизотропии высоты потенциального барьера. Предложена аналитическая форма потенциала квантовой точки с учетом как эффекта анизотропии формы, так и высоты барьера. Расчет показал, что эта особенность приводит к появлению мелких уровней, из которых возможен термический выброс. Это может быть причиной резкого падения интенсивности узких линий экситонной фотолюминесценции в квантовых точках на основе II-VI с ростом температуры, наблюдающегося в экспериментах [17].

Раздел §3.4 посвящен сопоставлению развитой теории и экспериментов в части эффекта Зеемана в валентной зоне. Эксперименты были выполнены в группе М. Байера и Д. Яковлева из Технического университета Дортмунда (Германия). Сначала разработанный метод апробирован для расчета дырочного g -фактора в хорошо изученных модельных структурах с квантовыми точками на основе полупроводников III-V, рис. 4. Рассчитана зависимость величины продольного (g_{\parallel} , магнитное поле вдоль оси роста) g -фактора дырки от энергии оптического перехода в эпитаксиальных квантовых точках $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_q\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.23}\text{As}$, $p + 2q = 1$, имеющих форму диска с высотой H и диаметром D . Гетеропотенциал квантовой точки аппроксимирован гауссовым. Расчет показал, что продольный g -фактор дырки

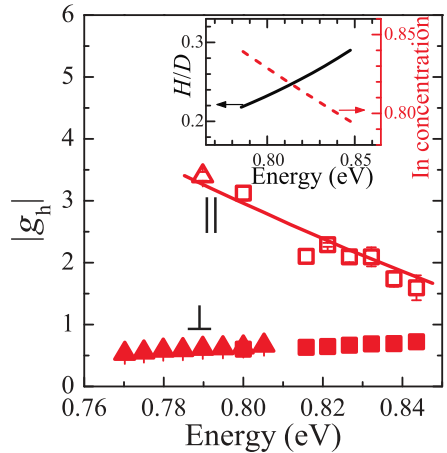


Рис. 4: Зависимость g -фактора дырки от энергии оптического перехода в квантовых точках InAlGaAs . Сплошная кривая – рассчитанная зависимость продольной компоненты g_{\parallel} . На вставке – H/D и содержание индия от энергии излучения квантовой точки.

определяется, в основном, отношением H/D , и, в меньшей степени, составом. Энергия оптического перехода, напротив, сильнее зависит от состава точки. Сопоставление с экспериментом показало хорошее согласие результатов (сплошная кривая на рис. 4), а также позволило оценить соотношение между H/D и составом квантовых точек. Далее оценена величина g -фактора дырки, локализованной в коллоидных наноплателетах (планарных квантовых точках) CdSe/CdS с толстой оболочкой. Продемонстрирована существенная роль формы и вида локализуемого потенциала, а также выявлено влияние кристаллической структуры (кубическая или вюрцитная) ядра CdSe на величину g -фактора дырки.

В разделе §3.5 развита теория биэкситонных состояний в квантовых точках в рамках вариационного подхода. Проведено сравнение двух модельных потенциалов с бесконечной высотой барьера: прямоугольной сферической ямы (потенциал с резкими границами и бесконечным барьером) и гармонического осциллятора (плавный потенциал). На примере гауссового потенциала исследовано влияние конечной высоты барьера. В параграфе §3.5.2 исследована зависимость энергии связи экситона от эффективного радиуса квантовой точки. Показано, что для экситона величина его энергии связи E_X^b при условии одинаковой области локализации одиночных носителей заряда слабо зависит от вида потенциала и отношения масс тяжелой и легкой дырки β .

Как и для экситона, в пределе сильного размерного квантования ($W_e, W_h \gg 1$, см. главу 1) полная волновая функция биэкситона может быть факторизована на произведение волновых функций электронной и дырочной подсистем, каждая из которых состоит из двух соответствующих носителей заряда. А с учетом спина она должна быть антисимметричной относительно перестановок тождественных носителей заряда между собой. Это приводит к условию симметричности координатных частей волновых функций электронов и дырок. В отличие от рассмотренных выше случаев экситона и трионов, учет кулоновского взаимодействия между электронами и дырками для биэкситона по теории возмущений при $W_e, W_h \gg 1$ оказывается недостаточным, так как притяжение разноименных носителей заряда в значительной мере

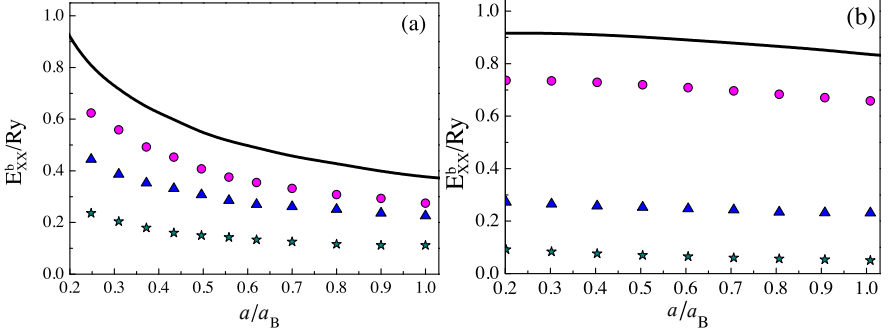


Рис. 5: Зависимость энергии связи биэкситона, E_{XX}^b , от радиуса квантовой точки a в пределе $\beta = 1$ для прямоугольного потенциала (а) и потенциала гармонического осциллятора (б). Сплошными линиями показаны зависимости E_{XX}^b , вычисленные с поляризационным членами для дырок и электронов, круглыми символами – только для дырок, треугольными символами – только для электронов, звездочками – без поляризационных членов.

компенсируется отталкиванием одноименных. Это требует учета кулоновских корреляций, выполненного в §3.5.2. Чтобы оптимизировать баланс между кулоновским отталкиванием одноименных и притяжением различных носителей заряда, в пробную функцию включены поляризационные члены. Общий вид модифицированной волновой функции для двух электронов (дырок) для простой зоны ($\beta = 1$) таков:

$$\varphi_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N\varphi(r_1, r_2)(1 + C_p|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2), \quad (4)$$

где C_p - поляризационный вариационный параметр, N - нормировочный множитель, $\varphi(r_1, r_2)$ – симметризованное произведение волновых функций пары тождественных частиц.

Для анализа влияния корреляций на энергию связи биэкситона в пределе $\beta = 1$ был выполнен расчет энергии связи биэкситона без поляризационных членов, с одним поляризационным членом (только для электронов или только для дырок), а также с двумя поляризационными членами. Для $\beta \rightarrow 0$ был проведен расчет без поляризационных членов, а также с поляризационным членом только для электронов. На рис. 5 представлены зависимости энергии биэкситона E_{XX}^b от радиуса квантовой точки a , вычисленные для различных наборов поляризационных параметров в волновой функции биэкситона для прямоугольного потенциалов (а) и потенциала гармонического осциллятора (б). Сплош-

ными линиями выделены результаты расчетов E_{XX}^b с поляризационными членами для электронов и дырок, когда $C_{ph} \neq 0$ и $C_{pe} \neq 0$. Расчеты с меньшим числом поляризационных вкладов представлены на рисунке символами. Наибольший выигрыш в энергии связи биэкситона E_{XX}^b достигается при учете поляризационных членов в волновой функции как для дырок, так и для электронов. Анализ показывает, что более важным является учет корреляций между наиболее тяжелыми частицами, которыми в изучаемом случае являются дырки. При этом энергия связи E_{XX}^b , найденная для потенциала гармонического осциллятора, почти не меняется с увеличением размера квантовой точки, в отличие от прямоугольного потенциала, где она резко возрастает с уменьшением отношения a/a_B . В диссертации также проанализировано влияние поляризационных вкладов для модельного случая сложной зоны $\beta \rightarrow 0$. Анализ показывает, что корреляция между одноименными носителями заряда вносит существенный вклад в энергию связи биэкситона. Если же размеры областей локализации разноименных носителей заряда сильно отличаются, то сокращение вкладов первого порядка по кулоновскому взаимодействию уже не происходит, и уже эти вклады определяют, главным образом, энергию связи биэкситона, которая становится отрицательной, а его положение в спектре выше, чем экситона.

В шестом параграфе моделирование экситонных состояний применено для объяснения экспериментальных данных по фотолюминесценции массивов эпитаксиальных квантовых точек CdSe. В §3.6.1 сформулирована экспериментальная загадка: анализ литературы показывает, что линия фотолюминесценции массивов квантовых точек CdSe имеет сравнительно небольшую ширину $40 \div 60$ meV при низких температурах, характерную для относительно узкого распределения квантовых точек по размерам и составу. Напротив, согласно литературным данным, массивы представляют собой сильно неоднородные ансамбли квантовых точек, различающихся как размерами, так и содержанием кадмия [15, 16]. Это несоответствие может быть объяснено при помощи ферстеровского резонансного переноса энергии из ансамбля маленьких точек (с большой энергией экситона), именуемых “донорами”, в ансамбль излучаю-

щих точек (с меньшей энергией экситона) – “акцепторов”. В §3.6.2 представлены экспериментальные данные, полученные лаб. С.В. Иванова (ФТИ им. Иоффе). Отличительной чертой спектрального изменения селективно возбуждаемой фотолуминесценции является смещение ее пика в коротковолновую сторону при энергии около 2.6 eV, достигающее $15 \div 20$ meV. В §3.6.3 выполнен анализ результатов эксперимента, основанный на численном расчете уровней энергии электронов и дырок в сферических квантовых точках с гауссовым потенциальным профилем в рамках модели, развитой выше. В расчете учтена анизотропия точек и ее корреляции с латеральными размерами, которая следует из эксперимента. Анализ результатов показал, что резонансный перенос энергии от маленьких точек к большим приводит как к сужению линии фотолуминесценции, так и к смещению пика в спектре при понижении энергии возбуждения. Основные результаты главы приведены в разд. §3.7.

Глава 4 “Экситоны и трионы в двумерных кристаллах MX_2 ” содержит результаты разработанной теории простейших электрон-дырочных комплексов в новом классе материальных систем: ван-дер-ваальсовых гетероструктурах, где монослои дихалькогенидов переходных металлов MX_2 (полупроводники) перемежаются гексагональным нитридом бора (диэлектриком). Первый параграф включает в себя обзор литературы и содержит описание основных особенностей систем на основе MX_2 : спектр с двумя долинами \mathbf{K}_\pm , связанными инверсией времени, оптические переходы в которых вызывают σ^\pm фотоны, наличие существенного спин-орбитального расщепления состояний в экстремумах зон, а также важность кулоновских эффектов в таких системах [7].

В §4.2 развита теория экситонных состояний в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах. Особенностью таких систем является существенный диэлектрический контраст, который приводит существенному отличию закона взаимодействия носителей заряда от кулоновского. §4.2.1 содержит вывод выражения для закона взаимодействия в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах с одним или двумя монослоями MX_2 (аналогичная задачи для сверхрешетки рассмотрена в [18]). В частности, для структуры с одним монослоем выражение для потенциала, созда-

ваемого точечным зарядом, переходит в известную формулу Рытовой-Келдыша [19, 20]

$$\varphi(r) = \frac{\pi e}{2\epsilon r_0} \left[\text{H}_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) - Y_0 \left(\frac{r}{r_0} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь H_0 и Y_0 – функции Струве и Неймана, ϵ – диэлектрическая проницаемость окружения, r_0 – эффективный радиус экранировки, связанный с поляризуемостью слоя. При $r > r_0$ поле проникает в окружающий диэлектрик и $\varphi(r) = e^2/(\epsilon r)$, а при $r \lesssim r_0$ $\varphi(r) \propto \ln(r/r_0)$, так как силовые линии поля сосредоточены, в основном, в монослое и соответствующая электродинамическая задача становится по существу двумерной. Показано, что в системах с двумя слоями MX_2 отличия потенциала взаимодействия от кулоновского также весьма существенны. Это приводит к отличию экситонной серии от водородоподобной.

В §4.2.2 приведены расчеты энергий связи и относительных сил осциллятора состояний экситона для структуры с монослоем MoS_2 . Результаты расчетов сопоставлены с данными экспериментов, выполненных в университете Тулузы в группе проф. Кс. Мари. Показано, что экситонная серия хорошо описывается расчетом с потенциалом (5), причем ослабление потенциала взаимодействия электрона и дырки по сравнению с кулоновским при малых r приводит к росту относительных сил осциллятора возбужденных состояний. Экспериментально измеренные спектры отражения таких структур находятся в хорошем согласии с расчетами, где также учитываются эффекты многократного переотражения света на интерфейсах структуры $\text{BN}/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Далее, в §4.2.3 теоретически исследована экситонная серия в двухслойной структуре с пространственным разделением зарядов и прослежена эволюция экситонных состояний с изменением толщины прослойки d между двумя молекулярно-тонкими полупроводниками с учетом особенностей экранировки в такой системе.

Третий параграф посвящен теории трионов в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах с монослоями MX_2 . Ключевыми особенностями таких систем, требующими развития теории, являются специфическая форма потенциала (5), а также наличие нескольких различных спиновых и долинных конфигураций для носителей заряда. В параграфе

§4.3.1 проанализировано строение и энергии связи трионов в однослойных системах MX_2 в рамках вариационного подхода. Рис. 6 показывает результаты расчета энергий связи трионов (основная панель) и энергий связи экситонов (вставка) в зависимости от радиуса экранировки r_0 .

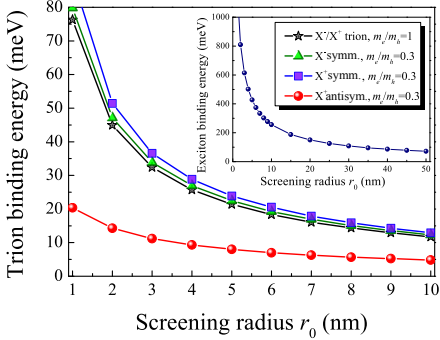


Рис. 6: Энергии связи X^+ и X^- -трионов для различных отношений масс и фиксированной приведенной массы, $\mu = 0.16m_0$, $\varepsilon = 1$. На вставке показана энергия связи экситона в зависимости от r_0 .

(21 meV) и немного меньше, чем “средняя” (по положению центра масс дублета) энергия связи X^- -триона (32 meV), рис. 7(a).

Теории тонкой структуры трионных состояний посвящен §4.3.2. Анализ показывает, что имеется четыре состояния X^+ триона с симметричной по отношению к перестановкам тождественных частиц орбитальной функцией (и антисимметричной блоховской) – такие трионы называются далее *симметричными*, два из которых запрещены в однофотонных переходах, а два активны в σ^\pm поляризациях, а из 12 возможных X^- -трионов оптически активны три пары крамерсово-вырожденных состояний, одна из которых выше по энергии, см. рис. 7(b). В согласии с экспериментом при умеренном легировании структур X^+ -трион проявляется в виде одной линии, а X^- – в виде двух. В структурах на основе молибдена порядок спиновых подзон зоны проводимости инвертирован и ожидается лишь один пик X^- -триона. Развита модель показывает,

Результаты расчетов с предложенными в диссертации пробными функциями хорошо согласуются как с результатами, полученными квантовым методом Монте-Карло [21] (типичная погрешность менее 5%), так и с экспериментальными данными. В частности, для монослоев WSe_2 , исследованных в [A19], расчет дает $E_{X^-}^b \approx E_{X^+}^b = (26 \pm 1)$ meV, что находится в разумном согласии с экспериментальными данными: немного больше, чем измеренная энергия связи X^+ -триона

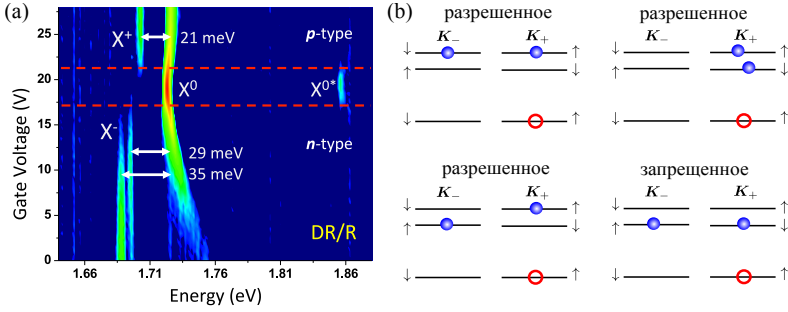


Рис. 7: (a) Измеренный спектр дифференциального отражения монослоя WSe_2 . (b) Примеры спиновых и долинных конфигураций разрешенных и запрещенных в однофотонных процессах состояний X^- -триона.

что основной вклад в расщепление дублета X^- -триона и в различие энергий X^+ и X^- -трионов обусловлен короткодействующей частью обменного взаимодействия носителей заряда по аналогии с трехмерными полупроводниками [22].

В §4.3.2 вариационным методом исследованы трионы в двухслойных ван-дер-ваальсовых гетероструктурах. Здесь рассмотрен случай, где два одноименных носителя заряда находятся в одном слое, а третий – во втором слое. Такая ситуация реализуется, например, в структурах с затвором, где приложенное электрическое поле приводит к пространственному разделению электронов и дырок. Показано, что при некотором критическом расстоянии между слоями $d_c \sim 30a_B$ энергия связи триона обращается в нуль. Это связано с тем, что электроны находятся в одном слое и отталкивание между ними начиная с определенного значения d не может быть скомпенсировано притяжением к дырке, находящейся в удаленном слое. Однако, даже при относительно больших ~ 10 nm расстояниях между слоями энергия связи триона составляет единицы meV и может быть надежно измерена.

В §4.4 построена теория эффекта Парселла на экситонах в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах. Показано, что интерференция света при многократном отражении от монослоя и интерфейсов между BN, SiO_2 и Si, в типичных ван-дер-ваальсовых гетероструктурах (вставка к рис. 8) приводит к значительным изменениям силы осциллятора экситона.

Развитая теория проиллюстрирована экспериментальными данными, полученными на монослой MoSe_2 , инкапсулированном в гексагональный BN. Время рекомбинации экситона τ_X , найденное из кинетики фотолюминесценции, существенно зависит от толщины d нижнего слоя BN, рис. 8: вариация толщины слоя приводит к изменению τ_X почти на порядок. Количественное описание экспериментальных данных в рамках метода матриц переноса (синяя кривая на рис. 8) позволило определить время радиационной рекомбинации экситона в монослой MoSe_2 в вакуум (2.7 ps). Также разработана упрощенная аналитическая модель эффекта, в которой пренебрегается верхним слоем hBN, которая также адекватно описывает эксперимент. В §4.5 приведены основные результаты гл. 4.

Последняя **глава 5** диссертации “Ридберговские экситоны в объемных полупроводниковых кристаллах” содержит результаты теоретических исследований экситонов в кубических кристаллах. Высокая симметрия O_h , реализующаяся, например, в кристаллах закиси меди дает основания ожидать, что именно в этой материальной системе водородоподобная модель наиболее адекватна для описания экситонной серии, с другой стороны прецизионные измерения, выполненные в последние годы в группе М. Байера (Дортмунд, Германия) [4] обнаруживают отклонения от водородоподобного описания и выводят на повестку дня разработку теории высоковозбужденных экситонных состояний в объемных кристаллах. В §5.1 приведен краткий обзор литературы и сфор-

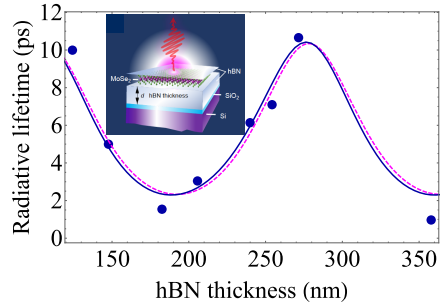


Рис. 8: радиационное время жизни экситона в зависимости от толщины слоя hBN d . Параметры расчета: $1/(2\Gamma_0^{\text{vac}}) = 2.7$ ps, толщина слоя SiO_2 80 nm, $\hbar\omega_0 = 1.64$ meV, показатели преломления $n_{\text{hBN}} = 2.2$, $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$, $n_{\text{Si}} = 3.5$. Синяя кривая показывает результаты расчета в методе матриц переноса с учетом покрывающего слоя hBN толщиной в 10 nm, фиолетовая кривая – аналитической расчет. Точки – экспериментальные данные. На вставке показана схема образца.

мулированы решаемые в этой главе диссертации задачи.

В §5.2 на примере закиси меди построена теория тонкой структуры экситонных состояний, которая является следствием сложной зонной структуры и кубической симметрии кристаллического окружения. Выполнен симметричный анализ экситонных состояний в кристалле. Состояние покоящегося экситона преобразуется по представлению

$$\mathcal{D}_{\text{exc}} = \mathcal{D}_e \otimes \mathcal{D}_v^* \otimes \mathcal{D}_r, \quad (6)$$

где \mathcal{D}_e и \mathcal{D}_v неприводимые представления состояний зоны проводимости и валентной зоны (Γ_6^+ и Γ_7^+ в Cu_2O , соответственно), \mathcal{D}_r – представление огибающей функции относительного движения электрона и дырки. Группа симметрии куба O_h не содержит векторных представлений размерности больше 3, поэтому состояния водородоподобного экситона с $l \geq 2$ преобразуются по приводимым представлениям группы симметрии кристалла и, соответственно, расщепляются и смешиваются. Выполненный анализ показывает, что этот эффект связан, главным образом, со сложной структурой потолка валентной зоны и, в частности, со смешиванием дырочных состояний зоны Γ_7^+ и спин-орбитально отщепленной зоны Γ_8^+ . Для микроскопического описания тонкой структуры спектра поглощения в Cu_2O был проведен расчет экситонных состояний, с учетом спин-отщепленной валентной зоны и гофрировки зон.

На рис. 9 (а) показан измеренный спектр поглощения “желтой” экситонной серии Cu_2O в диапазоне энергии, соответствующем состояниям с $n = 4-9$ [A22]. Согласно правилам отбора по четности, основные пики в поглощении соответствуют P -состояниям ($l = 1$). Начиная с $n = 4$ можно видеть с высокоэнергетичной стороны вблизи основных пиков, соответствующих P -состояниям, дополнительные особенности, представляющие собой триплеты. Проведенный анализ позволил их отнести к проявлениям F -состояний ($l = 3$) экситонов. Начиная с $n = 6$ появляется еще одна особенность, тонкую структуру которой в эксперименте разрешить не удастся, ее связывают с H -состояниями ($l = 5$).

На рис. 9 (с) и (d) показаны зависимости энергии связи P -состояний, а также расщепления между P -состоянием и центром триплета, связанного с F -состояниями. Для расчета использовались параметры из

работы [23] без дополнительных подгоночных параметров. Как видно из рисунка, расчет дает хорошие согласие с экспериментом. Описание тонкой структуры F -состояний экситонов, выполненное в работе [A22] и развитое коллегами из университета Штуттгарта (Германия) [24] позволило оценить степень кубической анизотропии кристалла.

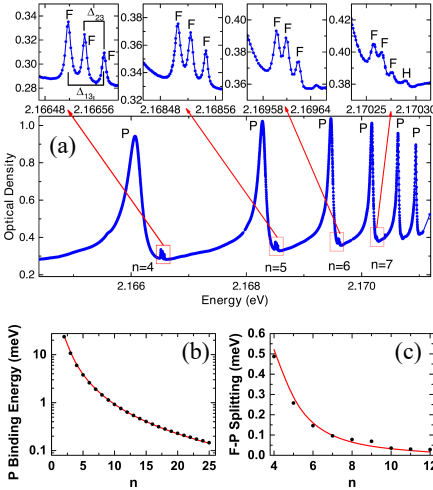


Рис. 9: (a) Спектр поглощения “желтой” экситонной серии Cu_2O в диапазоне энергии, соответствующем состояниям с $n = 4 - 9$. (b) Зависимость энергии связи P - экситонов и (c) расщепления между P - и F - состояниями от n . Точки показывают экспериментальные данные, результаты расчета показаны линиями, соединяющими точки, вычисленные для дискретных значений n .

наличие такого рода скейлинговых закономерностей указывает аналогия с физикой ридберговских атомов, где показано, что экранировка кулоновского потенциала за счет глубоких электронных оболочек и релятивистские эффекты могут быть учтены в простой модели квантовых дефектов, а энергия состояний с квантовыми числами n и l записывается как

$$E_{nl} = \frac{\mathcal{R}}{(n - \delta_{n,l})^2} \approx \frac{\mathcal{R}}{n^2} \left(1 + \frac{2\delta_l}{n} \right), \quad (7)$$

где $\delta_{n,l}$ – квантовый дефект. Показано, что модель квантовых дефектов

Кратность вырождения уровней экситона в рамках водородоподобной модели возрастает как квадрат номера уровня n [11], поэтому детальное описание тонкой структуры высоковозбужденных состояний экситона, особенно во внешних полях, представляет большую, и часто не оправданную, вычислительную сложность. Альтернативному подходу, основанному на выявлении общих закономерностей, согласно которым масштабируются свойства экситонных состояний с изменением его главного квантового числа n , посвящен параграф §5.3. На наличие такого рода скейлинговых закономерностей указывает аналогия с физикой ридберговских атомов, где показано, что экранировка кулоновского потенциала за счет глубоких электронных оболочек и релятивистские эффекты могут быть учтены в простой модели квантовых дефектов, а энергия состояний с квантовыми числами n и l записывается как

Таблица 1: Сравнение скейлинговых законов (от главного квантового числа n) для ридберговских атомов и ридберговских экситонов.

	ридберговские атомы	ридберговские экситоны
<i>Нулевое поле</i> расщепление мультиплета	$\propto n^{-3}$	$\propto n^{-3}$
<i>Электрическое поле</i> поляризуемость	$\propto n^7$ ($\propto n^6$ для атома водорода)	$\propto n^7$
поле резонанса состояний из мультиплетов с n и $n + 1$	$\propto n^{-5}$	$\propto n^{-5}$
энергия антипересечения поле ионизации	$\propto n^{-4}$ $\propto n^{-4}$	$\propto n^{-4}$ $\propto n^{-4}$
<i>Магнитное поле</i> поле перехода к магнитоэкситону поле первого резонанса состояний из мультиплетов с n и $n + 1$	$\propto n^{-3}$ $\propto n^{-6}$	$\propto n^{-3}$ $\propto n^{-4}$

также применима для экситонов. Основной вклад в квантовые дефекты в кристаллах вносит сложная структура валентной зоны закиси меди, спин-орбитальная связь, а также обменное взаимодействие между электроном и дыркой. Получен эффективный гамильтониан, учитывающий перечисленные эффекты по теории возмущений. Полученные масштабные закономерности для ряда ключевых экситонных параметров приведены в таб. 1. Результаты для экситонов хорошо согласуются с экспериментом, а введение поправочных членов позволяет учесть кубическую анизотропию кристалла. Несмотря на качественно различное происхождение квантовых дефектов, в основном, полученные масштабные закономерности соответствуют атомным. Важные отличия, например, в скейлинге магнитного поля первого резонанса состояний из соседних мультиплетов, вызваны наличием кристаллического окружения, приводящего к различным правилам отбора для экситонов и для атомов.

В разделах §5.4 и §5.5 развитый подход применяется для описания электрооптических эффектов в Cu_2O . Резкий, $\propto n^7$, рост поляризуемости с номером состояния, см. таб. 1, приводит к гигантскому отклику высоковозбужденных состояний экситона на внешнее электрическое поле. Параграф §5.4 посвящен теории эффекта Штарка на экситонах и ее сопоставлению с новыми экспериментальными данными, полученными в геометрии, когда поле \mathbf{F} направлено по оси распространения све-

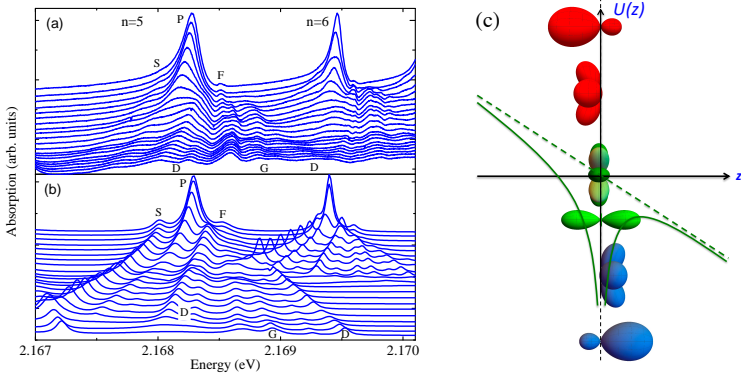


Рис. 10: (a) Спектр поглощения кристалла Si_2O в диапазоне энергий экситонов с $n=5$ и 6 при различных напряжениях, возрастающих от $U = 0$ до 20 В с шагом в 1 В, соответствующих электрическому полю, приложенному вдоль оси $[110]$. Свет линейно поляризован по оси $[001]$. (b) Рассчитанный спектр поглощения для состояний с $n = 5$ и 6 . (c) Схематичное изображение собственных функций для $n = 3$ и потенциала в электрическом поле.

та [A24] ($\mathbf{F} \parallel \mathbf{k}$), в противоположность ранним работам, см. в качестве обзора [25], в которых использовалась геометрия $\mathbf{F} \perp \mathbf{k}$. Результаты расчетов, учитывающих как электро-дипольные, так и квадрупольные переходы, хорошо согласуются с экспериментом, демонстрируют существенную зависимость спектра поглощения экситона в электрическом поле от направления распространения и поляризации излучения – анизотропию кубических кристаллов, а сопоставление теории и эксперимента позволяет уточнить величины квантовых дефектов.

В §5.5 построена теория диссоциации ридберговских экситонов под действием внешнего электрического поля. Эксперимент [A25] показывает, что с ростом главного квантового числа n поле ионизации падает $\propto n^{-4}$ (как и ожидается из скейлинговых соотношений, таб. 1) за счет уменьшения энергии связи соответствующих состояний. Однако, состояния внутри одного мультиплета с большими энергиями (т.е. меньшими энергиями связи) более стабильны по отношению к диссоциации во внешнем электрическом поле, рис. 10(a). Качественное объяснение эффекта проиллюстрировано на рис. 10(c), где показана схема водородоподобных состояний для $n = 3$: в электрическом поле состояния с

более высокой энергией внутри мультиплета имеют волновую функцию с электронной плотностью, находящейся дальше от барьера, сформированного кулоновским потенциалом и внешним полем, поэтому туннелирование и, соответственно, распад экситона затруднен, по сравнению с диссоциацией низколежащих состояний.

Для количественного описания эксперимента был развит приближенный подход, основанный на разделении масштабов полей: диссоциация экситонов происходит в полях, где наблюдается развитый эффект Штарка и роль тонкой структуры экситонных состояний не существенна. Напротив, эффекты тонкой структуры важны в малых полях, где подбарьерным туннелированием можно пренебречь. Таким образом, можно ввести затухание экситонных состояний в виде мнимых вкладов в диагональные элементы водородоподобного гамильтониана, аналогичным образом учтены квантовые дефекты. Результаты расчета, представленные на рис. 10(b) хорошо согласуются с экспериментом.

В Заключении обобщены основные результаты работы:

1. Предложен и апробирован универсальный метод построения пробных функций, позволяющих вычислить энергию связи основного состояния электрон-дырочных комплексов, локализованных на неоднородностях интерфейсов квантовых ям и квантовых проволок.

2. Развит вариационный метод для построения волновых функций и вычисления энергий связи простейших кулоновских комплексов с учетом сложной структуры зон. Показано, что конкуренция усиления кулоновского взаимодействия и уменьшения эффективной массы может приводить к немонотонной зависимости энергии связи акцептора от ширины ямы или радиуса проволоки.

3. Предложен и апробирован метод расчета энергий и g -факторов дырки в квантовых точках с параболическим или гауссовым гетеропотенциалом и произвольным соотношением между полуосями.

4. В рамках развитого вариационного метода исследованы биэкситонные состояния в квантовых точках и выявлен вклад корреляций в движении носителей заряда одного знака в энергию связи биэкситона.

5. Построена теория экситонов в ван-дер-ваальсовых гетерострук-

турах с одним и двумя монослоями дихалькогенидов переходных металлов. Показано, что в структурах с монослоем экспериментально измеренная экситонная серия может быть описана потенциалом Рытовой-Келдыша с единым набором параметров.

6. Теоретически исследованы трионы в монослоях и бислоях дихалькогенидов переходных металлов. Показано, что различие энергий связи X^+ и X^- трионов, а также тонкая структура X^- триона в материалах на основе W обусловлены короткодействующей частью обменного взаимодействия между носителями заряда.

7. Построена теория эффекта Парселла на экситонах в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах с монослоями дихалькогенидов переходных металлов. Продемонстрировано, что интерференция света в таких системах приводит к модуляции времени жизни экситона на порядок.

8. Развита теория тонкой структуры ридберговских экситонов в объемных кубических кристаллах. На примере закиси меди продемонстрированы отличия экситонной серии от водородоподобной, исследованы скейлинговые зависимости основных параметров экситонной серии от главного квантового числа. Описаны эксперименты по эффекту Штарка и диссоциации ридберговских экситонов в электрическом поле.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] М.А. Семина, Р.А. Сергеев, Р.А. Сурис, Энергия связи экситона и X^+ , X^- -трионов в одномерных системах // ФТП **42**, 1459 (2008).
- [A2] М.А. Семина, Р.А. Сурис, Кулоновские состояния в наноструктурах, случайное вырождение и оператор Лапласа-Рунге-Ленца // Письма в ЖЭТФ **94**, 614 (2011).
- [A3] М.А. Семина, Р.А. Сергеев, Р.А. Сурис, Локализация электронно-дырочных комплексов на флуктуациях интерфейсов квантовых ям // ФТП **40**, 1373 (2006).
- [A4] M.A. Semina, R.A. Sergeev, and R.A. Suris, Electron-hole complexes localized on the quantum well interface roughnesses // Physica Status

Solids (c) **4**, 363 (2007).

- [A5] M.A. Semina, R.A. Sergeev, and R.A. Suris, Binding energies of 2D laterally-confined trions // *Physica E* **40**, 1357 (2008).
- [A6] М.А. Семина, Р.А. Сергеев, Р.А. Сурис, Простейшие электронно-дырочные комплексы, локализованные на продольных флуктуациях квантовых проволок // *ФТП* **43**, 1222 (2009).
- [A7] М.А. Семина, Р.А. Сурис, Влияние локализации в квантовых ямах и квантовых проволоках на смешивание тяжелых и легких дырок и на энергию связи акцептора // *ФТП* **45**, 947 (2011).
- [A8] М.А. Семина, Р.А. Сурис, Локализованные в наноструктурах дырки во внешнем магнитом поле: g-фактор и смешивание состояний // *ФТП* **49**, 817 (2015).
- [A9] M.A. Semina, A.A. Golovatenko, and A.V. Rodina, Ground state of the holes localized in II-VI quantum dots with Gaussian potential profiles // *Phys. Rev. B* **93**, 045409 (2016).
- [A10] T.V. Shubina, A.V. Rodina, M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.A. Toropov, M.V. Rakhlin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, A.A. Sitnikova, D.I. Kuritsyn, S.M. Sergeev, Z.F. Krasil'nik, S.V. Ivanov, Spectral selection of excitonic transitions in a dense array of CdSe/Zn/Se quantum dots // *Phys. Status Solidi B* **253**, 1485 (2016).
- [A11] Т.В. Шубина, К.Г. Беляев, М.А. Семина, А.В. Родина, А.А. Головатенко, А.А. Торопов, С.В. Сорокин, И.В. Седова, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, П.С. Копьев, С.В. Иванов, Резонансный перенос энергии в плотном массиве II-VI квантовых точек // *ФТТ* **58**, 2175 (2016).
- [A12] T.V. Shubina, M.A. Semina, K.G. Belyaev, A.V. Rodina, A.A. Toropov, S.V. Ivanov, Förster Resonance Energy Transfer and Harvesting in II-VI Fractional Monolayer Structures // *J. Electron. Mater.* **46**, 3922 (2017).

- [A13] А.А. Головатенко, М.А. Семина, А.В. Родина, Т.В. Шубина, Би-экситон в квантовых точках A_2B_6 с различными локализирующими потенциалами // ФТТ **59**, 1192 (2017).
- [A14] М.А. Семина, А.А. Головатенко, Т.В. Шубина, А.В. Родина, Локализация носителей в квантовых точках с одноосной анизотропией формы и состава // ФТТ **61**, 636 (2019).
- [A15] V.V. Belykh, D.R. Yakovlev, J.J. Schindler, E.A. Zhukov, M.A. Semina, M. Yacob, J.P. Reithmaier, M. Benyoucef, and M. Bayer, Large anisotropy of electron and hole g factors in infrared-emitting InAs/InAlGaAs self-assembled quantum dots // Phys. Rev. B **93**, 125302 (2016).
- [A16] E.V. Shornikova, L. Biadala, D.R. Yakovlev, D. Feng, V.F. Sapaga, N. Flipo, A.A. Golovatenko, M.A. Semina, A.V. Rodina, A.A. Mitioğlu, M.V. Ballottin, P.C.M. Christianen, Y.G. Kusrayev, M. Nasilowski, B. Dubertret, and M. Bayer, Electron and Hole g Factors and Spin Dynamics of Negatively Charged Excitons in CdSe/CdS Colloidal Nanoplatelets with Thick Shells // Nano Lett. **18**, 373 (2018).
- [A17] C. Robert, M.A. Semina, F. Cadiz, M. Manca, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Cai, S. Tongay, B. Lassagne, P. Renucci, T. Amand, X. Marie, M.M. Glazov, and B. Urbaszek, Optical spectroscopy of excited exciton states in MoS₂ monolayers in van der Waals heterostructures // Phys. Rev. Materials **2**, 011001(R) (2018).
- [A18] М.А. Семина, Экситоны и трионы в двухслойных ван-дер-ваальсовых гетероструктурах// ФТТ **61**, 2234 (2019).
- [A19] E. Courtade, M. Semina, M. Manca, M.M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, G. Wang, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Pierre, W. Escoffier, E.L. Ivchenko, P. Renucci, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, Charged excitons in monolayer WSe₂: Experiment and theory // Phys. Rev. B **96**, 085302 (2017).

- [A20] H.H. Fang, B. Han, C. Robert, M.A. Semina, D. Lagarde, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, B. Urbaszek, M.M. Glazov, X. Marie, Control of the Exciton Radiative Lifetime in van der Waals Heterostructures // *Phys. Rev. Lett.* **123**, 067401 (2019).
- [A21] S. Shree, M. Semina, C. Robert, B. Han, T. Amand, A. Balocchi, M. Manca, E. Courtade, X. Marie, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. M. Glazov, and B. Urbaszek, Observation of exciton-phonon coupling in MoS₂ monolayers // *Phys. Rev. B* **98**, 035302 (2018).
- [A22] J. Thewes, J. Heckötter, T. Kazimierczuk, M. Aßmann, D. Fröhlich, M. Bayer, M.A. Semina, and M.M. Glazov, Observation of High Angular Momentum Excitons in Cuprous Oxide // *Phys. Rev. Lett.* **115**, 027402 (2015).
- [A23] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Aßmann, M. Bayer, M.A. Semina, and M.M. Glazov, Scaling laws of Rydberg excitons // *Phys. Rev. B* **96**, 125142 (2017).
- [A24] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Aßmann, M. Bayer, M.A. Semina, and M.M. Glazov, High-resolution study of the yellow excitons in Cu₂O subject to an electric field // *Phys. Rev. B* **95**, 035210 (2017).
- [A25] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Aßmann, M. Bayer, M.A. Semina, and M.M. Glazov, Dissociation of excitons in Cu₂O by an electric field // *Phys. Rev. B* **98**, 035150 (2018).
- [A26] J. Heckötter, M. Freitag, D. Fröhlich, M. Aßmann, M. Bayer, M.A. Семина, М.М. Глазов, Влияние распределения волновой функции на диссоциацию экситонов в электрическом поле // *ФТТ* **60**, 1495 (2018).
- [A27] М.А. Семина, Тонкая структура ридберговских экситонов в заки-си меди // *ФТТ* **60**, 1515 (2018).

Список литературы

- [1] *Ivchenko E. L.* Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures. — Alpha Science, Harrow UK, 2005.
- [2] Excitons / Ed. by E. I. Rashba, M. D. Sturge. — North-Holland Publishing Company, 1982.
- [3] *Гросс Е. Ф., Карпов Н. А.* Поглощение света кристаллом окиси меди в инфракрасной и видимой части спектра // *ДАН СССР*. — 1952. — Т. 84. — С. 261.
- [4] Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu_2O / T. Kazimierzczuk, D. Frohlich, S. Scheel et al. // *Nature*. — 2014. — Vol. 514, no. 7522. — Pp. 343–347.
- [5] *Saffman M., Walker T. G., Mølmer K.* Quantum information with Rydberg atoms // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Vol. 82. — Pp. 2313–2363.
- [6] *Geim A. K., Grigorieva I. V.* Van der Waals heterostructures // *Nature*. — 2013. — Vol. 499, no. 7459. — Pp. 419–425.
- [7] Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides / G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov et al. // *Rev. Mod. Phys.* — 2018. — Vol. 90. — P. 021001.
- [8] *Loudon R.* One-dimensional hydrogen atom // *Am. J. Phys.* — 1959. — Vol. 27. — Pp. 649–655.
- [9] *Сергеев Р. А., Сурис Р. А.* Энергия основного состояния X^- и X^+ -трионов в двумерной квантовой яме при произвольном отношении масс // *ФТТ*. — 2001. — Т. 43. — С. 714–718.
- [10] *Thilagam A.* Two-dimensional charged-exciton complexes // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Vol. 55, no. 12. — Pp. 7804–7808.
- [11] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: нерелятивистская теория. — М. Наука, 1974.

- [12] Influence of well-width fluctuations on the binding energy of excitons, charged excitons, and biexcitons in GaAs-based quantum wells / A. V. Filinov, C. Riva, F. M. Peeters et al. // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, no. 3. — P. 035323.
- [13] Universal estimation of X^- trion binding energy in semiconductor quantum wells / R. Sergeev, R. Suris, G. Astakhov et al. // *Eur. Phys. J. B.* — 2005. — Vol. 47. — P. 541.
- [14] Enhancement of the binding energy of charged excitons in disordered quantum wires / T. Otterburg, D. Y. Oberli, M.-A. Dupertuis et al. // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 71, no. 3. — P. 033301.
- [15] Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy / N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen et al. // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61. — Pp. 16015–16024.
- [16] Character of the Cd distribution in ultrathin CdSe layers in a ZnSe matrix / D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N. N. Ledentsov // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61. — Pp. 16819–16826.
- [17] Comparative studies of CdSe/ZnSe quantum dot structures epitaxially grown with or without a sub-monolayer CdTe stressor / M. V. Rakhlin, K. G. Belyaev, I. V. Sedova et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2016. — Vol. 13, no. 7-9. — Pp. 514–517.
- [18] Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices: PbI-based perovskite compounds / E. A. Mul'jarov, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, T. Ishihara // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — Pp. 14370–14378.
- [19] Рытова Н. С. Экранированный потенциал точечного заряда в тонкой пленке // *Вест. МГУ (сер. физ.)*. — 1967. — Т. 3. — С. 30.
- [20] Келдыш Л. В. Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов // *Письма ЖЭТФ*. — 1979. — Т. 29. — С. 716.

- [21] Binding energies of trions and biexcitons in two-dimensional semiconductors from diffusion quantum Monte Carlo calculations / M. Szyniszewski, E. Mostaani, N. D. Drummond, V. I. Fal'ko // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Vol. 95. — P. 081301.
- [22] Аверкиев Н. С., Пукис Г. Е. Электрон-электронный обмен в многодолинных полупроводниках и тонкая структура многоэкситонных комплексов в кремнии // *Письма в ЖЭТФ.* — 1981. — Т. 34. — С. 28–31.
- [23] Uihlein C., Fröhlich D., Kenklies R. Investigation of exciton fine structure in Cu_2O // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 23. — Pp. 2731–2740.
- [24] Impact of the valence band structure of Cu_2O on excitonic spectra / F. Schweiner, J. Main, M. Feldmaier et al. // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93. — P. 195203.
- [25] Agekyan V. T. Spectroscopic properties of semiconductor crystals with direct forbidden energy gap // *Physica Status Solidi (a).* — 1977. — Vol. 43, no. 1. — Pp. 11–42.