

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

На правах рукописи

Самосват Дмитрий Михайлович

**Безызлучательные переходы и перенос энергии
в полупроводниковых квантовых точках**

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в *ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН*.

Научный руководитель: *доктор физ.-мат. наук,
профессор,
Зегря Георгий Георгиевич*

Официальные оппоненты: *Дубровский Владимир Германович,
доктор физ.-мат. наук,
профессор,
СПбАУ
Паршин Дмитрий Алексеевич
доктор физ.-мат. наук,
профессор,
СПбГПУ*

Ведущая организация: *Санкт-Петербургский национальный ис-
следовательский университет информа-
ционных технологий, механики и оптики*

Защита состоится «_____» _____ 2015 г. в _____ часов на заседании дис-
сертационного совета Д 002.205.02 при *Физико-техническом институте им.
А. Ф. Иоффе РАН*, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Поли-
техническая ул., 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *Физико-технического ин-
ститута им. А. Ф. Иоффе РАН*.

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печат-
ью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря
диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета, *д. ф.-м. н.*

Сорокин Л. М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В настоящее время технология изготовления полупроводниковых гетероструктур позволяет создавать новые низкоразмерные структуры, такие как квантовые ямы, квантовые нити, квантовые точки. Квантовые точки – это уникальный объект в современной физике полупроводников, который имеет многофункциональное применение. За счет пространственного ограничения носителей заряда по всем трем направлениям спектр квантовых точек становится атомоподобным, то есть появляются дискретные уровни энергии и спектр плотности состояний становится дельта-образным с набором уширенных уровней. Такая перестройка спектра и определяет новые физические свойства квантовых точек.

Теория процессов рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках развита достаточно хорошо. Вопрос о механизмах безызлучательной оже-рекомбинации в квантовых точках до сих пор остается открытым. Как правило, безызлучательная оже-рекомбинация является важным механизмом, определяющим пороговый ток в длинноволновых лазерах на гетероструктурах.

Помимо лазеров и светодиодов квантовые точки широко применяются в биологии и медицине. Квантовые точки в форме коллоидных нанокристаллов могут быть использованы в качестве сенсоров для определения типа аминокислот по создаваемому электрическому полю аминокислоты. В этом случае их преимуществом по сравнению с органическими флуорофорами является фотохимическая стабильность и высокий квантовый выход люминесценции. Поскольку такие квантовые точки оказываются уже не в полупроводниковой матрице другого материала а в растворе (они покрыты тонким полимерным слоем), то они являются открытыми квантовыми точками, в которых носители заряда могут протуннелировать и уйти на бесконечность. Спектр носителей заряда в открытых квантовых точках является квазистационарным. В настоящее время спектр для квазистационарных состояний в однородном электрическом поле мало изу-

чен. Поэтому актуальной задачей является построение теории возмущений для квазистационарных состояний и исследование с ее помощью эффекта Штарка в открытых квантовых точках.

Также квантовые точки могут эффективно использоваться в качестве сенсоров для определения связывания таких сложных биологических молекул как белки и цепочки ДНК. В основе такого метода детектирования лежит сильная зависимость безызлучательного переноса энергии от расстояния между квантовыми точками. Тогда, к одной молекуле присоединяется одна квантовая точка, а к другой – другая квантовая точка или органический краситель. Связывание детектируется по тушению люминесценции квантовой точки и передачи этой энергии другой квантовой точке. Поэтому актуальность исследования безызлучательного переноса энергии между квантовыми точками не вызывает сомнений.

В результате исследования процессов безызлучательной рекомбинации в квантовых точках, спектра квазистационарных состояний открытых квантовых точек в электрическом поле и процессов переноса энергии между квантовыми точками являются важными и актуальными для современной физики низкоразмерных систем и будут способствовать разработке устройств с улучшенными характеристиками как для современной электроники, так и для задач биологии и практической медицины.

Цели и задачи диссертационной работы: Целью настоящего исследования является построение теории процесса оже-рекомбинации в квантовых точках; исследование эффекта Штарка для квазистационарных состояний а также процесса переноса энергии от одной квантовой точки (донор) к другой (акцептор). Для достижения этих целей в работе решаются конкретные задачи:

1. Построение микроскопической теории Оже-рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках.
2. Изучение энергетического спектра носителей заряда в открытых кванто-

вых точках и квантовых ямах и построение теории возмущений для квазистационарных состояний.

3. Изучение безызлучательного резонансного переноса энергии между полупроводниковыми квантовыми точками.

Научная новизна работы состоит в получении оригинальных научных результатов:

1. Впервые классифицированы и исследованы два механизма Оже-рекомбинации в квантовых точках: беспороговый и квазипороговый.
2. Предложен и изучен механизм подавления Оже-рекомбинации в квантовых точках при низких температурах.
3. С помощью разработанной теории возмущений для квазистационарных состояний исследуется спектр и время жизни носителей заряда в открытых квантовых точках и квантовых ямах в электрическом поле.
4. В рамках формализма матрицы плотности изучены механизмы безызлучательного резонансного переноса энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками для произвольных расстояний между ними.

Теоретическая и практическая значимость.

Научная значимость работы состоит в следующем. Во-первых, в работе получены аналитические выражения для коэффициентов оже-рекомбинации: беспорогового и квазипорогового. Получены зависимости коэффициентов оже-рекомбинации от радиуса квантовой точки и температуры. Эти зависимости важны, так как позволяют оптимизировать скорость оже-процесса для конкретной системы. Во-вторых, получена поправка к энергии и ее полуширине для квазистационарных состояний в рамках специально разработанной для этого теории возмущений. С помощью этого результата получен сдвиг уровня энергии и ее полуширины для квазистационарных состояний электронов в кванто-

вой точке в электрическом поле. Из первых принципов в рамках формализма матрицы плотности вычислена скорость безызлучательного переноса энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками для любых расстояний между ними.

Практическая значимость работы состоит в следующем. Во-первых, результаты расчета скорости оже-процесса могут быть использованы для оптимизации параметров оптоэлектронных устройств на квантовых точках. Результат расчета сдвига уровней энергии открытой квантовой точки в электрическом поле может быть использован для создания сенсоров на квантовых точках, которые способны различать тип аминокислот по создаваемому ими электрическому полю. Результат расчета скорости безызлучательного переноса энергии между квантовыми точками важен для создания перспективных сенсоров, способных определять образование сложных молекулярных комплексов.

Методология и методы исследования. Для исследования квантовомеханических процессов были использованы современные методы теоретической физики. Для расчета вероятностей процессов оже-рекомбинации использовалась теория возмущений. Квазистационарные состояния были получены в рамках формализма S-матрицы рассеяния. Для расчета скорости процесса переноса энергии использовался формализм матрицы плотности.

Положения, выносимые на защиту:

1. В полупроводниковых квантовых точках возможны два механизма оже-рекомбинации: беспороговый, который связан с рассеянием импульса возбужденного электрона на границе, и квазипороговый, который связан с пространственным ограничением носителей заряда областью квантовой точки. Суммарный коэффициент оже-рекомбинации немонотонно зависит от температуры и радиуса квантовой точки.
2. При полном заполнении основного состояния в квантовых точках и пустых возбужденных состояниях имеет место подавление процесса оже-

рекомбинации.

3. В открытой квантовой точке знак поправки к полуширине уровня зависит от положения уровня; существует критическое значение энергии (E_{cr}), при котором поправка к полуширине меняет знак.
4. Безызлучательный резонансный перенос энергии между квантовыми точками происходит как благодаря прямому кулоновскому взаимодействию носителей заряда, так и обменному взаимодействию. Для расстояний между квантовыми точками близкими к контактным вероятность переноса энергии контролируется временем жизни акцептора.

Степень достоверности и апробация результатов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, международном симпозиуме “Nanostructures: Physics and Technology” (С.-Петербург 2010,2013) и VIII Российской конференции по физике полупроводников (С.-Петербург 2006), международной Зимней школе по физике полупроводников(Зеленогорск, 2006, 2008), VII Международной конференции молодых ученых и специалистов "Оптика 2011"

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них 7 статей в рецензируемых журналах и 2 статьи в сборниках трудов конференций, список которых приведен в Заключении.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 141 страниц, из них 126 страницы текста, включая 19 рисунков и 4 таблицы. Библиография включает 100 наименований на 9 страницах.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В Обзоре литературы представлен анализ текущего состояния исследований по теме диссертационной работы.

В первой главе изложена теория процесса оже-рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках.

В § 1.1 дана классификация механизмов оже-рекомбинации в квантовых точках. В настоящей работе впервые показано, что в квантовой точке существует два механизма оже-рекомбинации, беспороговый и квазипороговый. Беспороговый механизм оже-рекомбинации связан с рассеянием возбужденного электрона на гетеробарьере. Квазипороговый механизм связан с пространственным ограничением волновых функций носителей заряда областью квантовой точки. В этом параграфе также проведен анализ влияния спиновых эффектов на механизм оже-рекомбинации в квантовых точках при низких температурах. При низких температурах важную роль начинают играть обменные эффекты. Теоретически показано, что при заселении только основного состояния за счет принципа неразличимости возникает ситуация деструктивной интерференции, что приводит к подавлению процесса оже-рекомбинации. Такая ситуация реализуется при низких температурах.

В § 1.2 изложены уравнения Кейна для огибающих волновых функций, а также обоснованы граничные условия для волновых функций. В качестве граничных условий для электронов и дырок используется непрерывность огибающей волновой функции, а также закон сохранения плотности потока вероятности через интерфейс. Следуя методу, развитому в работе [1], уравнения Кейна могут быть представлены в виде, допускающем интегрирование через

интерфейс.

В § 1.3 получены волновые функции электронов, а также тяжелых дырок в приближении сферической квантовой точки. В настоящей работе не учитывается спин-орбитальное взаимодействие, и поэтому константу спин-орбитального отщепления считаем равной нулю. Кроме того, в данном параграфе получены дисперсионные соотношения для электронов и дырок.

Следующий параграф § 1.4 посвящен исследованию вероятности оже-рекомбинации в квантовых точках. Для вычисления вероятности оже-процесса используется золотое правило Ферми для квантовых переходов

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (1)$$

Кроме того, в данном параграфе выписан как прямой, так и обменный матричный элементы. Полный матричный элемент представим в виде:

$$M_{fi} = M_I + M_{II}, \quad (2)$$

где M_I – матричный элемент прямого кулоновского взаимодействия, а M_{II} – матричный элемент обменного взаимодействия. В дальнейшем, мы будем интересоваться только прямым матричным элементом, так как обменным взаимодействием мы пренебрегаем. Условия, при которых обменным взаимодействием нельзя пренебрегать будут обсуждены в седьмом и восьмом параграфе первой главы. В § 1.5 вычислен матричный элемент прямого оже-процесса. Отдельно вычислены вклады в матричный элемент от беспорогового и квазипорогового процессов. Полный матричный элемент прямого взаимодействия запишется в виде

$$M_I = M^{(1)} + M^{(2)}, \quad (3)$$

где $M^{(1)}$ – беспороговый, а $M^{(2)}$ – квазипороговый матричные элементы. Отметим, что для квантовых точек и $M^{(1)}$, и $M^{(2)}$, а следовательно и M_I , по сути дела, являются беспороговыми матричными элементами. Действительно, на них не распространяются ограничения, налагаемые на начальные квазиимпульсы и

полные моменты электронов. Однако механизмы, приводящие к несохранению квазиимпульса в этих слагаемых, различны. В $M^{(1)}$ несохранение нормальной к интерфейсу компоненты квазиимпульса связано с рассеянием электронов на гетерогранице, а в $M^{(2)}$ причиной нарушения закона сохранения квазиимпульса является ограничение объема интегрирования по r областью квантовой точки, что приводит к появлению функции вида $\frac{\sin(kR)}{k}$ вместо δ -функции $\delta(k)$. Итак, указанные выше различия между $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$ физически означают, что матричный элемент $M^{(1)}$ соответствует истинному беспороговому процессу, природа возникновения которого связана с рассеянием квазиимпульса на гетеробарьерах. Матричный элемент $M^{(2)}$ соответствует квазипороговому процессу, и при радиусе квантовой точки, стремящейся к бесконечности, он переходит в матричный элемент, обычный для однородного полупроводника.

В пределе $R \rightarrow \infty$ выражение для матричного элемента $M^{(2)}$, возведенное в квадрат, дает δ -функцию, умноженную на радиус квантовой точки; поэтому коэффициент оже-рекомбинации $C^{(2)}$ после умножения на V^2 переходит в трехмерное выражение для коэффициента оже-рекомбинации. Здесь $V = \frac{4\pi}{3}R^3$ — объем квантовой точки.

Матричный элемент $M^{(1)}$ для беспорогового процесса пропорционален высотам гетеробарьеров, а это значит что данный матричный элемент связан с рассеянием импульса возбужденного электрона на гетеробарьере. В пределе $R \rightarrow \infty$ $|M^{(1)}|^2 V^2$ стремится к нулю.

В шестом параграфе первой главы представлены результаты вычисления коэффициента оже-рекомбинации для двух процессов: беспорогового и квазипорогового. На рис. 1. представлена температурная зависимость суммарного коэффициента оже-рекомбинации и парциальные вклады беспорогового и квазипорогового механизмов при различных радиусах квантовой точки. Коэффициент для беспорогового процесса имеет слабую (неэкспоненциальную) зависимость от температуры. Температуру, при которой начинается спад для $C^{(1)}$, можно оценить из равенства энергии размерного квантования дырок тем-

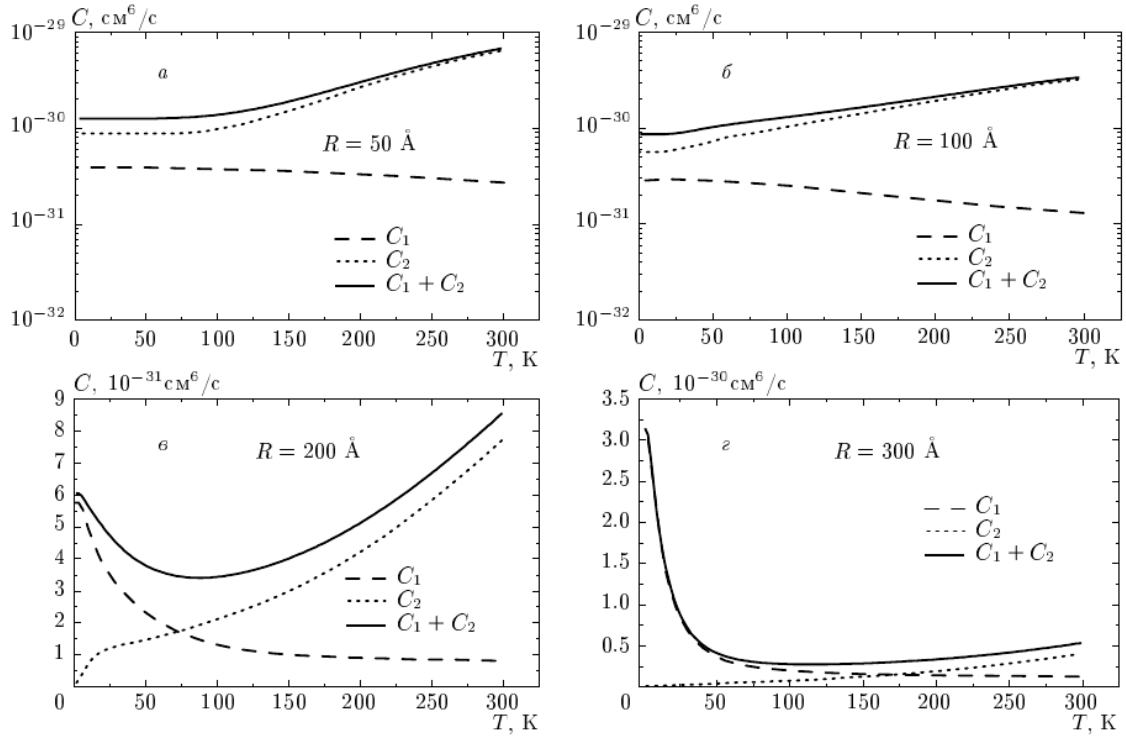


Рис. 1. Температурная зависимость оже-коэффициентов при различных радиусах для структуры InGaAsP/GaAs: $R=50 \text{ \AA}$ (а); 100 \AA (б); 200 \AA (в); 300 \AA (г).

пературе: $T^m \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h R^2}$. Квазипороговый коэффициент оже-рекомбинации $C^{(2)}$, наоборот, возрастает с ростом температуры. Для квантовой точки малого радиуса $C^{(2)}$ также является слабой функцией температуры. С ростом радиуса квантовой точки зависимость $C^{(2)}$ от температуры усиливается и приближается к пороговой (экспоненциальной) зависимости в объемных полупроводниках. При этом количественное соотношение между $C^{(1)}$ и $C^{(2)}$ также меняется: $C^{(1)}$ убывает с ростом R быстрее, чем $C^{(2)}$, так что эффективный трехмерный коэффициент $C_{3D}^{(1)} = C^{(1)} \cdot V^2$ обращается в нуль при $R \rightarrow \infty$, а $C_{3D}^{(2)} = C^{(2)} \cdot V^2$ приближается к объемному коэффициенту оже-рекомбинации C_{3D} (рис. 1.). При малых значениях радиуса квантовой точки оже-коэффициенты квазипорогового и беспорогового процессов значительно превышают трехмерный коэффициент C_{3D} , отнесенный к квадрату объема квантовой точки $(\frac{4\pi}{3}R^3)^2$. Из рис. 1. видно, что для достаточно больших значений радиуса квантовой точки при низких температурах преобладает беспороговый оже-процесс ($C^{(1)} > C^{(2)}$), а при высоких, наоборот, доминирует квазипороговый процесс ($C^{(1)} < C^{(2)}$). Поэтому

му зависимость суммарного коэффициента оже-рекомбинации от температуры имеет характерный вид с максимумом и минимумом. С увеличением радиуса квантовой точки минимум суммарного коэффициента оже-рекомбинации слабо смещается в сторону высоких температур и в пределе квантовой точки бесконечного радиуса исчезает. Таким образом, в случае однородного полупроводника коэффициент оже-рекомбинации есть монотонная функция температуры.

Седьмой и восьмой параграфы первой главы посвящен анализу экспериментальных результатов по измерению времени жизни носителей заряда при различных температурах. Время жизни неравновесных носителей заряда в основном состоянии квантовых точек измерялось при двух температурах, 5 и 77 К соответственно.

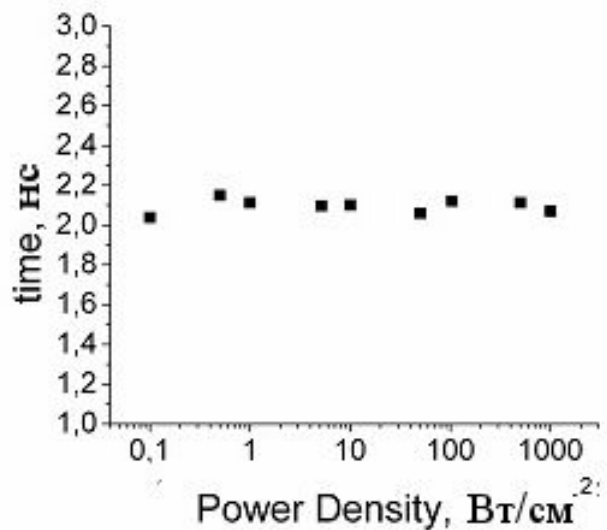


Рис. 2. Зависимость времени жизни от плотности возбуждения при 5 К

При 5 К (рис. 2) время жизни

практически не зависит от плотности возбуждения, что говорит о том что в данном случае работает только излучательный канал рекомбинации. При 77 К (рис. 3) время жизни падает начиная с некоторого уровня возбуждения. Это означает, что в этом случае включается дополнительный канал рекомбинации – оже-рекомбинация.

При низких температурах носители заряда занимают основное состояние электронов и дырок в квантовой точке. При таком заполнении частицы находятся на одном уровне энергии с противоположными спинами, поэтому спиновая часть волновой функции обязательно должна быть антисимметричной по отношению к перестановкам двух частиц [2]. Координатная часть волновой функции при этом является симметричной. Поэтому при расчете матричного элемента

кулоновского взаимодействия необходимо учитывать симметрию спиновой части волновой функции, заданную принципом Паули. В силу такой симметрии, матричный элемент содержит два вклада, прямой и обменный, которые входят с разными знаками. Показано, что при полном заполнении основного состояния как для электронов, так и для дырок и пустых возбужденных состояниях прямой и обменный вклады компенсируют друг друга, что приводит к подавлению оже-рекомбинации при этих условиях.

§ 1.9 посвящен обсуждению результатов.

Из анализа выражения для коэффициента оже-рекомбинации для беспорогового процесса следует, что беспороговый процесс имеет слабую, неэкспоненциальную, зависимость от температуры. Квазипороговый коэффициент оже-рекомбинации $C^{(2)}$, наоборот, возрастает с ростом температуры. Для квантовых точек малого радиуса $C^{(2)}$ также является слабой функцией температуры. С ростом радиуса квантовой точки зависимость $C^{(2)}$ от температуры усиливается и приближается к пороговой, экспоненциальной, зависимости в объемных полупроводниках.

В § 1.10 приведены выводы из данной главы.

Во второй главе изучен спектр квазистационарных уровней в открытых квантовых точках и проанализировано поведение уровней и их полуширин при приложении электрического поля.

В § 2.1 дан обзор методов расчета [3–8] квазистационарных состояний и постановке задачи. В настоящей главе речь пойдет только о сдвигах уровней энергии электрона вследствие воздействия внешнего электрического поля на

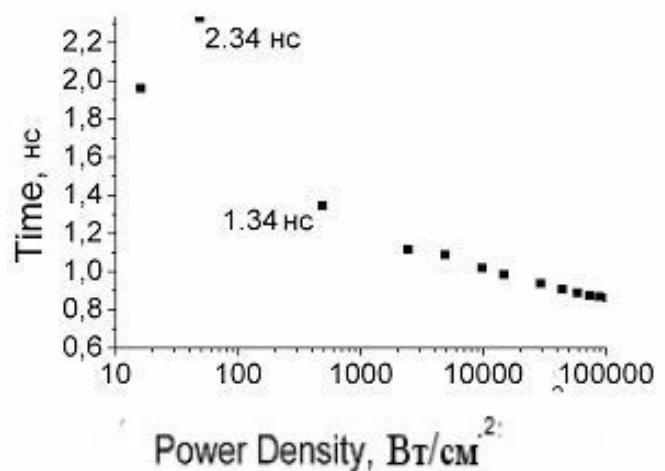


Рис. 3. Зависимость времени жизни от плотности возбуждения при 77 К

открытые квантовые точки. Туннелированием электрона между открытыми квантовыми точками и биологическим объектом, создающим электрическое поле мы будем пренебрегать. В работе Зельдовича [6] получен результат поправки к энергии и полуширине только для первого порядка. Однако этим методом нельзя получить поправки выше первой, так как метод Зельдовича для получения поправок использует уравнение для логарифмической производной волновой функции и для получения поправки к энергии необходимо использовать два уравнения для различных значений энергии. Таким образом, особенно важной становится задача о построении корректной теории возмущений для квазистационарных состояний.

В § 2.2 получены волновые функции и S-матрица рассеяния для квазистационарных состояний в открытой квантовой точке. Рассматривается сферическая квантовая точка, покрытая тонким слоем другого материала. Волновые функции электронов и дырок подчиняются уравнению Шредингера. Согласно общей теории рассеяния [3], S-матрица строится следующим образом. Снаружи (на бесконечности) от рассеивающей системы имеются две сферические волны: налетающая ($R(r) \sim h_l^{(2)}(kr)$) и рассеяная ($R(r) \sim h_l^{(1)}(kr)$) волны (где $h_l^{(1)}(kr)$ и $h_l^{(2)}(kr)$ – сферические функции Ханкеля первого и второго порядка). Амплитуда рассеянной волны (S_l) имеет полюс в точке резонанса. В случае квазистационарных состояний S_l имеет полюс при комплексных значениях энергии в нижней полуплоскости: $E = E_r - i\Gamma$. E_r – положение резонанса, а Γ – его полуширина, соответствующая времени жизни электрона в этом состоянии.

В § 2.2.1 получены точные аналитические выражения для положения и полуширины квазистационарного уровня в квантовой точке. Рассмотрен случай произвольного углового момента. Получены следующие результаты:

$$E_r \approx E_{nl}$$

$$\Gamma_{nl} = G^{-1} \exp(-2\kappa r_1) \frac{16\kappa}{\pi\kappa_0^2} \left(i_l(\kappa r_0) \frac{d}{dr} \Big|_{r=r_0} j_l(kr) - j_l(\kappa r_0) \frac{d}{dr} \Big|_{r=r_0} i_l(\kappa r) \right) E_{nl}, \quad (4)$$

где

$$G = \frac{\kappa_0^2 r_0}{\kappa} k_{l+1}(\kappa r_0) j_{l-1}(k r_0) \quad (5)$$

Здесь E_{nl} – положение энергии в закрытых квантовых точках (n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число), $k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}$ (m_0 – масса электрона внутри открытой квантовой точки), $\kappa = \sqrt{\frac{2m_1(U_0 - E)}{\hbar^2}}$ (m_1 – масса электрона в подбарьерной области), $\kappa_0 = \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}}$ r_0 – внутренний радиус квантовой точки, r_1 – внешний радиус квантовой точки, $j_l(x)$ – сферическая функция Бесселя, $i_l(x)$ – модифицированная сферическая функция Бесселя.

Полуширина уровня резко зависит от толщины барьера, поскольку время жизни в квазистационарном состоянии связано с вероятностью туннелирования через барьер. Полуширина уровня пропорциональна энергии размерного квантования, а это значит что чем выше скорость движения частицы в открытой квантовой точке (которая связана с E_{nl}), тем раньше частица протуннелирует через барьер.

В § 2.3 рассмотрен эффект Штарка в открытых квантовых точках. Как известно [3], волновые функции, построенные для квазистационарных состояний, в силу комплексности энергии, должны расходиться на бесконечности. Это соответствует возможности для частицы протуннелировать сквозь барьер. Соответственно, с этим связаны некоторые проблемы в построении теории возмущений для квазистационарных состояний. Решение найдено в [6] и состоит в следующем. В первом порядке теории возмущений эта расходимость устраняется регуляризацией на $\exp(-\alpha r^2)$ и введением нормировки. К сожалению, в литературе отсутствуют выражения для поправок к энергии и полушине квазистационарного уровня выше первого порядка. Чтобы получить поправку второго порядка, необходимо воспользоваться глубокой аналогией между квазистационарными и стационарными [7] состояниями. Можно получить следующее выражение для поправки второго порядка:

$$E^{(2)} = \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn}}{E_n - E_m}. \quad (6)$$

Здесь, в отличие от обычной формулы теории возмущений, E_n и E_m — это комплексные уровни энергии, пробегающие все квазистационарные состояния. Матричный элемент V_{nm} при стремлении толщины барьера к бесконечности также переходит в предельное выражение для матричного элемента для эффекта Штарка в закрытых квантовых точках.

Для открытых квантовых точек получены следующие результаты.

Для нижних энергетических уровней полуширина уменьшается при увеличении напряженности внешнего электрического поля (рис. 4). Это вполне просто понять из следующим соображений. Поскольку теория возмущений во втором порядке дает отталкивание энергетических уровней, пропорциональное $\frac{1}{\Delta E}$, где ΔE разность энергий между уровнями, то в силу

этого нижний уровень "сплющивается" за счет того, что квазистационарные состояния имеют конечную полуширину, и это означает, что величина расталкивания зависит от энергии. Это верно для не слишком высоких энергетических уровней. Для более высоких (близких к U_0) энергетических уровней начинает играть роль эффект увеличения туннельной прозрачности, и следовательно, полуширина уровня растет с ростом величины электрического поля (рис. 5).

В § 2.3.1 проведен квазиклассический анализ для поправки второго порядка теории возмущений с применением метода, который использует моди-

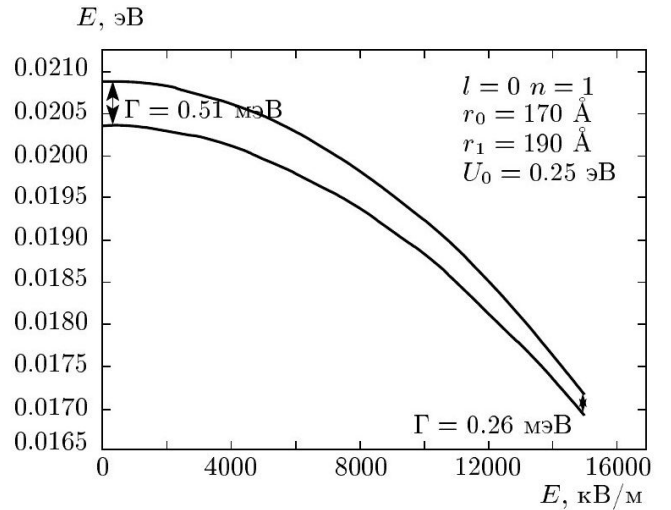


Рис. 4. Самый нижний уровень при эффекте Штарка и его полуширина (отмечена конечной полосой) под влиянием электрического поля

фикацию правила квантования Бора-Зоммерфельда на квазистационарные состояния [5, 8]. Рассмотрена модельная задача о поведении уровней открытой квантовой ямы в электрическом поле. Проведенный анализ показывает, что качественное поведение уровней в квазиклассическом приближении совпадает с их поведением, полученным из точного расчета.

В § 2.3.2 проведен расчет сдвигов уровней энергии открытой квантовой точки от поля модельной белковой молекулы. В качестве открытой квантовой точки выбрана квантовая точка со следующими параметрами:

$$r_0 = 40 \text{ \AA}, \quad r_1 = 50 \text{ \AA}, \quad U_0 = 0.25 \text{ эВ}. \quad (7)$$

Поскольку электрическое поле от белковой молекулы уже не будет однородным в области открытой квантовой точки, то поправка к энергии будет ненулевой уже в первом порядке теории возмущений. Поскольку вся система находится в воде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 78.5$, то был использован метод изображений для определения истинного потенциала, дей-

ствующего в области квантовой точки. В результате сдвиг основного состояния открытой квантовой точки составил $\Delta E = -68 \text{ мэВ}$. Таким образом, величина этого сдвига показывает возможность его экспериментального обнаружения и использование этого эффекта для определения типа аминокислот.

В § 2.4 обобщены результаты данной главы.

В третьей главе изучен механизм передачи энергии от одной квантовой точки к другой в условиях совпадения энергий переходов в них.

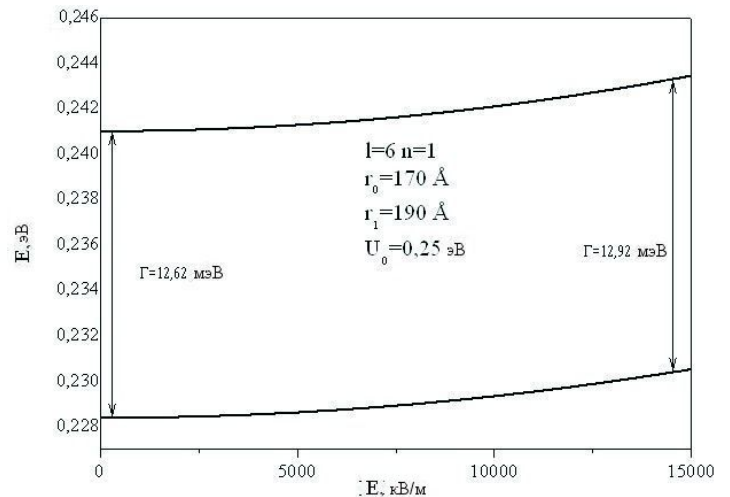


Рис. 5. Самый верхний уровень при эффекте Штарка и его полуширина (отмечена конечной полосой) под влиянием электрического поля

Первый параграф третьей главы посвящен обзору исследований в области переноса энергии между квантовыми системами и постановке задачи [9–16].

Во **втором параграфе** третьей главы сформулированы уравнения Кейна для сферической геометрии и получены волновые функции носителей заряда и уровни энергии.

В **§ 3.3** получены матричные элементы переноса энергии для прямого и обменного вкладов, с учетом антисимметризации полной волновой функции для электронов. Согласно спиновым правилам отбора, для прямого матричного элемента переходы как в доноре, так и в акцепторе происходят с сохранением спина. Обменный матричный элемент допускает одновременное изменение спинов для донора и акцептора.

В **§3.3.1** рассмотрен матричный элемент прямого кулоновского взаимодействия без учета подмешивания состояний. Для вычисления данного матричного элемента используется Фурье-представление кулоновского взаимодействия. Интегрирование по объему одной элементарной ячейки и по объему квантовой точки можно разделить с использованием длинноволнового приближения. В силу двукратного вырождения функций тяжелых дырок, возможно существование двух матричных элементов, отвечающих функциям с разными поляризациями $M_{cul}^{(1)}$ и $M_{cul}^{(2)}$. В силу того, что в волновую функцию для электрона входит как s-компонента, так и p-компонента, то в полный матричный элемент войдут три части: вклад без подмешивания, перекрестный вклад и вклад связанный с подмешиванием состояний зоны проводимости и валентной зоны. Интегрирование по угловым переменным даст правила отбора для угловых моментов. Для матричного элемента $M_{cul}^{(1)}$ (отвечающему тяжелым дыркам первой поляризации)

имеем следующие правила отбора:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{cA} = m_{hA} \\ m_{cD} = m_{hD} \\ l_1 + j_{cD} + j_{hD} - \text{четное} \\ l_2 + j_{cA} + j_{hA} - \text{четное} \\ |l_1 - j_{cD}| \leq j_{hD} \leq l_1 + j_{cD} \\ |l_2 - j_{cA}| \leq j_{hA} \leq l_2 + j_{cA}. \end{array} \right. \quad (8)$$

Здесь j_{cD} , j_{cA} – полный угловой момент для электронов донора и акцептора (аналогично для дырок), m_{cD} , m_{cA} – проекция углового момента для электронов донора и акцептора (аналогично для дырок). Интегрирование по волновому вектору, появляющемуся из Фурье-разложения, дает правила отбора, которые определяют дипольно-разрешенные и дипольно-запрещенные переходы. Отметим, что вероятность дипольно-запрещенных переходов сильнее зависит от расстояния между квантовыми точками и убывает сильнее, чем $1/d^6$. Такие переходы становятся важными при малых расстояниях между квантовыми точками.

В § 3.3.2 рассмотрен матричный элемент кулоновского взаимодействия с учетом подмешивания состояний зоны проводимости к состояниям валентной зоны и наоборот. Такой матричный элемент вычисляется по схеме, аналогичной вычислению прямого кулоновского вклада в матричный элемент без учета подмешивания. Отличие от этого вклада состоит в том, что в интеграл перекрытия добавляется член, связанный с p -компонентой огибающей волновой функции для электронов. Расчет показывает, что основной вклад в матричный элемент подмешивания дает перекрестное слагаемое, которое зависит от расстояния d так же, как и прямой кулоновский вклад.

В § 3.3.3 рассмотрен матричный элемент с учетом обменного взаимодействия. Обменное взаимодействие может играть существенную роль в процессе переноса энергии. Обменный механизм допускает перенос энергии к акцептору

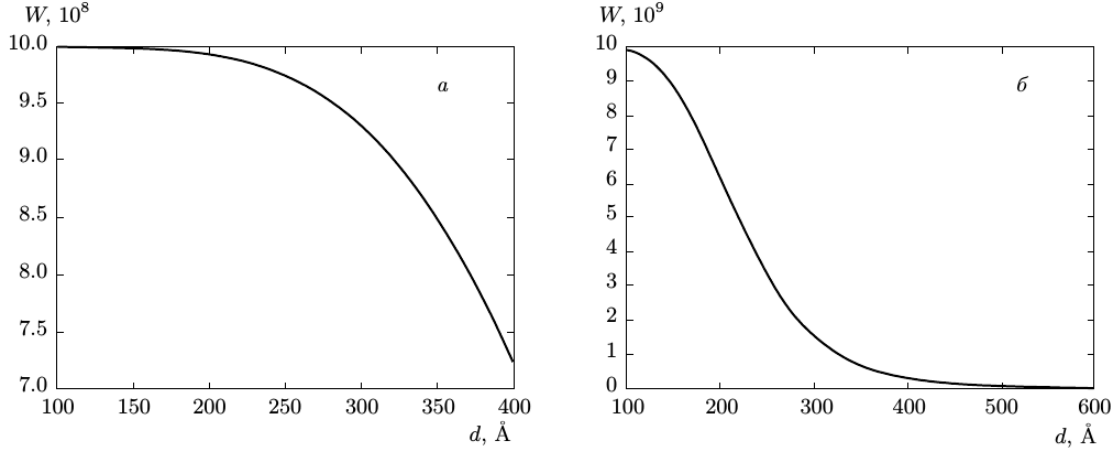


Рис. 6. Зависимость скорости безызлучательного резонансного переноса энергии от расстояния между квантовыми точками. Вычисление выполнено для перехода в доноре и акцепторе с квантовыми числами $n_c = n_h = 1$ для волновой функции тяжелой дырки второй поляризации для основного перехода с ψ_{h2} . Для расчета принимались следующие параметры $R_D = R_A = 3$ нм, $V_c = V_v = 0,52$ эВ, $E_g = 0,38$ эВ, $m_c = 0,03 m_0$, $m_h = 0,5 m_0$, $\tau_A = 10^{-9}$ с (а), $\tau_A = 10^{-10}$ с (б). $M_{coul}^{(2)}$ вычислен для значений углового момента и его проекции $(0,0), (1,0)$

всеми разрешенными и запрещенными переходами. Когда кулоновский перенос запрещен правилами отбора, роль обменного процесса становится определяющей. Кроме того, при малых расстояниях между донором и акцептором вероятность переноса в рамках обменного механизма может быть значительной по сравнению с вероятностью переноса в рамках кулоновского механизма. Оценка для матричного элемента дает следующее выражение:

$$M_{ex} \sim \frac{e^2}{\epsilon d} \alpha \exp(-(\kappa_c + \kappa_h)\Delta), \quad (9)$$

где α – малый параметр, связанный с малой областью интегрирования, Δ – толщина подбарьерного слоя, κ_c, κ_h – обратная длина туннелирования. Особенности данного матричного элемента состоят в следующем:

1. При малых расстояниях $((d - R_D - R_A)(\kappa_c + \kappa_h) \ll 1)$ поведение матричного элемента определяется слабой предэкспонентой.
2. При больших расстояниях матричный элемент определяется быстрозатухающей экспонентой.

3. Множитель α появляется в матричном элементе из-за малой области интегрирования по сравнению с объемом квантовой точки по которому проводилось интегрирование для прямого вклада.

В § 3.4 выписаны результаты для вероятности переноса энергии. Формализм матрицы плотности позволяет вычислить скорость переноса энергии, не прибегая к теории возмущений, а также дает возможность феноменологически учесть как релаксационные процессы внутри системы, так и взаимодействие квантовой системы с ее окружением. В рамках этого подхода получено следующее значение вероятности переноса энергии [17]:

$$\overline{W} = \frac{2|(M_c)_{12}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + \left(\frac{T_2 \Delta E}{\hbar}\right)^2 + \frac{2|(M_c)_{12}|^2 T_2 \tau_A}{\hbar^2}}. \quad (10)$$

Проведен анализ этого выражения и выяснен ряд предельных случаев (сильного и слабого взаимодействия). Показано, что если взаимодействие между квантовыми точками велико, то в системе происходит перекачка энергии от одной квантовой точки к другой и обратно. Показан переход от общего случая сильного взаимодействия к случаю слабого взаимодействия, когда применима теория возмущений. Результаты расчета по формуле (10) представлены на рис. 6.

В § 3.5 изложены основные результаты и дается их обсуждение.

Заключение. В диссертации получены следующие **основные результаты:**

- Построена теория безызлучательной оже-рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках. Показано, что в квантовых точках существует два механизма оже-рекомбинации: беспороговый и квазипороговый. Беспороговый механизм связан с рассеянием возбужденного электрона на гетеробарьере, в то время как квазипороговый механизм связан с пространственным ограничением волновых функций областью квантовой точки,

что приводит к частичному снятию порога рекомбинации для этого механизма. Показано, что беспороговый механизм имеет слабую (не экспоненциальную) зависимость от температуры, в то время как квазипороговый имеет резкую (экспоненциальную) зависимость от температуры при больших радиусах и слабую при малых радиусах квантовой точки.

- Изучен механизм оже-рекомбинации при низких температурах. Показано, что в условиях полного заполнения основного состояния для электронов и дырок данный процесс подавляется за счет влияния спиновых эффектов. Этот результат подтвержден экспериментально.
- Исследованы квазистационарные уровни энергии в открытой квантовой точке и их поведение во внешнем электрическом поле. Получены значения положения уровня и его полуширины.
- Построена квазистационарная теория возмущений, которая позволила вычислить поправку второго порядка для уровня и его полуширины. Также построена теория возмущений для второго порядка в квазиклассическом приближении. Показано, что во внешнем электрическом поле поведение уровней энергии открытой квантовой точки может характеризоваться критической энергией, разделяющей случаи увеличения и уменьшения полуширины.
- Рассчитан сдвиг уровней энергии открытой квантовой точки от поля модельной белковой молекулы и показано, что его можно наблюдать экспериментально.
- Изучен процесс безызлучательного переноса энергии от одной квантовой точки к другой. Рассмотрен как прямой кулоновский вклад, так и вклады с участием подмешивания состояний валентной зоны и зоны проводимости, а также обусловленный обменным взаимодействием член. Показано, что прямой кулоновский вклад имеет насыщение при малых расстояниях

между квантовыми точками и зависит от расстояния, как $1/d^6$, — при больших. Матричный элемент подмешивания зависит от расстояния так же, как и прямой кулоновский вклад.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- [A1] Г. Г. Зегря, Д. М. Самосват. Механизмы оже-рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках // *ЖЭТФ* **131**, 1090–1106 (2007).
- [A2] Г. Г. Зегря, Д. М. Самосват. Энергетический спектр и время жизни носителей заряда в открытых квантовых точках в электрическом поле // *ЖЭТФ* **135**, 1043–1055 (2009).
- [A3] A. S. Stepashkina, D. M. Samosvat, O. P. Chikalova-Luzina, G. G. Zegrya. Nonradiative resonance energy transfer between quantum dots // *J. Phys.: Conf. Ser.* **461**, 1, ArtNo: 012001 (2013).
- [A4] Д. М. Самосват, В. П. Евтихийев, А. С. Школьник, Г. Г. Зегря. Время жизни носителей заряда в квантовых точках при низких температурах // *ФТП* **47**, 1, 24–29 (2013).
- [A5] Д. М. Самосват, О. П. Чикалова-Лузина, А. С. Степашкина, Г. Г. Зегря. Безызлучательный резонансный перенос энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками // *Письма ЖТФ* **39**, 1, 39–46 (2013).
- [A6] О. П. Чикалова-Лузина, Д. М. Самосват, Г. Г. Зегря. Роль обменного взаимодействия в безызлучательном переносе энергии между полупроводниковыми квантовыми точками // *Письма ЖТФ* **40**, 8, 64–49 (2014).
- [A7] Д. М. Самосват, О. П. Чикалова-Лузина, Г. Г. Зегря. Безызлучательный резонансный перенос энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками // *ЖЭТФ* **148**, 1, 88 (2015).

- [A8] D. M. Samosvat, A. S. Shkolnik, V. P. Evtikhiev, G. G. Zegrya. Suppression of Auger recombination in semiconductor quantum dots at low temperatures // Proc. Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" (St.-Petersburg, Russia, 2010), pp. 114–115.
- [A9] D. M. Samosvat, O. P. Chikalova-Luzina, G. G. Zegrya. Nonradiative resonant energy transfer between two quantum dots // Proc. Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" (St.-Petersburg, Russia, 2013), pp. 174–175.

Цитированная литература

1. Burt M. G. The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures // J. Phys. Condens. Matter. 1992. Vol. 4. P. 6651.
2. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2001.
3. Базь А. И., Зельдович . Б., Переломов А. М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971.
4. Ткач Н. В., Сетти Ю. А., Зегря Г. Г. Электронные свойства открытых полупроводниковых квантовых точек // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. С. 70.
5. Попов В. С., Мур В. Д. Теория возмущений для квазистационарных уровней // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. С. 64.
6. Зельдович . Б. К теории нестабильных состояний // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. С. 776.
7. Базь А. И. Приложение IX в книге Э. Ч. Титчмарша "Разложения по собственным функциям, связанные с дифференциальными уравнениями второго порядка т. 2. М.: ИЛ, 1961. С. 533.

8. Мур В. Д., Попов В. С. Квантование с учетом проницаемости барьера // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. С. 499.
9. Perrin J., Chocroun C. R. // *habd. Acad. Sci. Seances.* 1929. Vol. 189. P. 1213.
10. Forster T. Versuche zum zwischenmolekularen Ubergang von Electroneneanregungsenergie // *Z. Electrochem.* 1949. Vol. 53. P. 93.
11. Галанин М. Д., Левшин В. Л. // *ЖЭТФ.* 1951. Т. 21. С. 121.
12. Dexter D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 836.
13. Delerue C., Allan G. Energy transfer between semiconductor nanocrystals: Validity of Forster's theory // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 195311.
14. Curutchet C., Franceschetti A., Zunger A. Examining Forster Energy Transfer for Semiconductor Nanocrystalline Quantum Dot Donors and Acceptors // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 13336.
15. Baer R., Rabani E. Theory of resonance energy transfer involving nanocrystals: The role of high multipoles // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. P. 184710.
16. Kruchinin S. Y., Fedorov A. V., A N. B. et al. Resonant energy transfer in quantum dots: Frequency-domain luminescent spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 125311.
17. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.

Научное издание

Самосват Дмитрий Михайлович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук на тему:
Безызлучательные переходы и перенос энергии
в полупроводниковых квантовых точках

Подписано в печать 2.02.2015. Формат 60 × 84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ 256.

Санкт-Петербургская издательская фирма «Наука» РАН. 199034, Санкт-Петербург, Менделеевская линия, 1, <http://www.naukaspb.spb.ru>