

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. ИОФФЕ
Российской академии наук

На правах рукописи

РОДИНА Анна Валерьевна

**ОПТИЧЕСКИЕ И СПИНОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ**

01.04.10 – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2016

Содержание

Введение	6
Список сокращений и условных обозначений	17
Глава 1. Размерное квантование электронов и дырок	
в полупроводниковых сферических нанокристаллах	19
1.1. Введение к Главе 1	19
1.2. Восьмизонная $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель эффективной массы	23
1.3. Восьмизонная волновая функция в сферических координатах	26
1.4. Спектр размерного квантования электронов	29
1.5. Спектр размерного квантования дырок	35
1.6. Анизотропное расщепление основного состояния дырки	40
1.7. Кулоновское взаимодействие носителей в нанокристаллах	46
1.8. Идентификация максимумов в спектрах поглощения нанокристаллов CdSe	51
1.9. Основные результаты и выводы Главы 1	54
Глава 2. Влияние поверхности на энергетический спектр электронов: обобщенные граничные условия в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы	55
2.1. Введение к Главе 2	55
2.2. Обобщенные граничные условия в многозонной модели эффективной массы	61
2.3. Принцип наименьшего действия для $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели	65
2.4. Поток плотности вероятности в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы	72
2.5. Исключение нефизических решений в многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели	74
2.6. Сравнение с другими методами	84
2.7. Обобщенные граничные условия в восьмизонной модели эффективной массы на поверхности или гетерогранице сферических нанокристаллов	86

2.8.	Влияние поверхности на энергетический спектр электронов в сферических нанокристаллах	90
2.9.	Влияние поверхности на спектр размерного квантования электрона в магнитном поле	97
2.10.	Основные результаты и выводы Главы 2	107
Глава 3. Излучательная рекомбинация краевого экситона в нанокристаллах		
	кристаллах	109
3.1.	Введение к Главе 3	109
3.2.	Энергетическая структура краевого экситона	113
3.3.	Правила отбора и поляризация экситонных оптических переходов	118
3.4.	Механизмы активации и поляризация излучательной рекомбинации темного экситона	120
3.5.	Излучательная рекомбинация темного экситона $F = \pm 2$: дипольные матричные элементы	122
3.6.	Излучательная рекомбинация темного экситона $F = \pm 2$ во внешнем магнитном поле	124
3.7.	Излучательная рекомбинация темного экситона $F = \pm 2$: взаимодействие с фононами	128
3.8.	Излучательная рекомбинация темного экситона $F = \pm 2$: взаимодействие с оборванными связями на поверхности	131
3.9.	Излучательная рекомбинация темного экситона $\mathcal{F} = 2$ во внешнем магнитном поле в сферических нанокристаллах	134
3.10.	Излучательная рекомбинация темного экситона $F = 0$	135
3.11.	Сопоставление теоретических выводов с экспериментальными данными	142
3.12.	Основные результаты и выводы Главы 3	148
Глава 4. Динамическая поляризация спинов и поверхностный магнитный полярон в нанокристаллах		
	нитный полярон в нанокристаллах	150
4.1.	Введение к Главе 4	150
4.2.	Характеристики взаимодействия темного экситона $F = \pm 2$ с поверхностными спинами	153

4.3.	Динамическая поляризация спинов оборванных связей и формирование полярона	156
4.4.	Условия формирования полярона и их зависимость от мощности возбуждения	160
4.5.	Температурная зависимость времени жизни темного экситона .	164
4.6.	Температурная зависимость спектра FLN	166
4.7.	Анализ экспериментальных данных и определение параметров полярона в нанокристаллах CdSe	169
4.8.	Основные результаты и выводы Главы 4	176
Глава 5. Линейная и циркулярная поляризация фотолюминесценции экситонов от ансамбля нанокристаллов		
5.1.	Введение к Главе 5	178
5.2.	Анизотропия эффекта локального поля в наноструктурах	180
5.3.	Линейная поляризация фотолюминесценции одиночных нанокристаллов	183
5.4.	Линейная поляризация фотолюминесценции от ансамбля нанокристаллов: эффект памяти	189
5.5.	Равновесная и неравновесная циркулярная поляризация фотолюминесценции нейтральных нанокристаллов в магнитном поле . .	195
5.6.	Циркулярная поляризация фотолюминесценции нанокристаллов DiR CdSe/CdS	202
5.7.	Основные результаты и выводы Главы 5	208
Глава 6. Трионы и биэкситоны в сферических нанокристаллах и гетеронанокристаллах ядро-оболочка		
6.1.	Введение к Главе 6	209
6.2.	Волновые функции и энергетический спектр двух дырок в нанокристалле	212
6.3.	Тонкая структура биэкситонов	216
6.4.	Вероятности оптических переходов между биэкситоном и экситоном	219
6.5.	Тонкая структура положительно и отрицательно заряженных трионов	230

6.6.	Вероятности излучательной рекомбинации трионов в нанокристаллах CdSe/CdS	244
6.7.	Рекомбинационная динамика биекситонов и трионов в нанокристаллах CdSe/CdS	249
6.8.	Основные результаты и выводы Главы 6	253
Глава 7. Циркулярная поляризация фотолюминесценции и спиновая динамика трионов в магнитном поле в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой		
7.1.	Введение к Главе 7	255
7.2.	Определение знака резидентного заряда	256
7.3.	Спиновая динамика и неравновесная циркулярная поляризация фотолюминесценции отрицательно заряженных трионов в магнитном поле: экспериментальные данные	260
7.4.	Теоретическое моделирование равновесной и неравновесной циркулярной поляризации ФЛ отрицательно заряженных трионов	265
7.5.	Механизм спиновой релаксации дырок в трионе	270
7.6.	Основные результаты и выводы Главы 7	277
Заключение		279
Список публикаций по теме диссертации		284
Литература		287

Введение

Актуальность темы исследования. Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы в стекле [1, 2] и в водном растворе [3] были впервые синтезированы более 30 лет назад. Их оптические исследования положили начало новой области – физики полупроводниковых нульмерных структур, или квантовых точек. Современные технологии позволяют выращивать полупроводниковые нанокристаллы и композитные наноструктуры на их основе различной формы: сферические нанокристаллы, гетеронанокристаллы ядро-оболочка и сферические квантовые ямы с плавными и резкими гетероинтерфейсами, вытянутые нанопалочки (нанороды) и гетеронанокристаллы ядро-нанород, плоские двумерные квантовые ямы (наноплателеты) и гетеронанокристаллы ядро-наноплателет. В настоящее время интерес к исследованиям полупроводниковых коллоидных нанокристаллов обусловлен как фундаментальным характером возникающих задач и описываемых явлений, так и широким спектром и бурным развитием их практических применений в оптоэлектронике, биологии и медицине [4–6].

От других низкоразмерных структур, например, эпитаксиальных квантовых точек, коллоидные нанокристаллы отличает пространственная локализация носителей в очень малом объёме, обусловленная их характерными размерами порядка 1-5 нм, а также высокие потенциальные и диэлектрические барьеры. Такая локализация приводит не только к ярко выраженным эффектам размерного квантования и зависящим от размера оптическим свойствам, но и к усилению всех взаимодействий между носителями заряда, в том числе спин-зависимых. В сферических полупроводниковых нанокристаллах формируется дискретный энергетический спектр носителей заряда с симметрией электронных состояний, подобной симметрии электронных оболочек в атомах [7, 8]. В режиме сильного размерного квантования пространственное ограничение носителей заряда приводит к усилению роли обменных взаимодействий и увеличению расщеплений тонкой структуры экситонов [9, 10] по сравнению с объемными материалами и другими низкоразмерными структурами. При этом основное состояние экситона, преимущественно заселенное при низких температурах, является оптически запрещенным (темным) и ответственно за большие времена жизни фотолюми-

несценции [9]. Хотя экспериментальные исследования долгоживущей фотолуминесценции темного экситона в коллоидных нанокристаллах начались уже более 20 лет назад [11–13], механизмы ее активации и поляризационные свойства до сих пор однозначно не установлены.

Наряду с эффектами сильного размерного квантования, оптические и спиновые свойства полупроводниковых коллоидных нанокристаллов определяются взаимодействием носителей с поверхностью нанокристаллов. Свойства поверхности играют большую роль для нанокристаллов малого размера и зависят от условий их синтеза, стабилизации и пассивации поверхности [14]. Роль поверхности может проявляться в модификации энергетических спектров носителей, влиянии на радиационную и нерадиационную рекомбинацию экситонов, а также в модификации спиновых и магнитных свойств нанокристаллов.

Первые расчеты эффектов размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах были выполнены в рамках однозонной модели эффективной массы [7, 15]. В настоящее время многозонный $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод эффективной массы и приближение огибающих волновых функций широко применяются для описания оптических свойств низкоразмерных полупроводниковых наноструктур [16]. К числу его достоинств относятся в первую очередь возможность построения и анализа физических моделей, приводящие не только к количественным результатам, но и к качественному пониманию и возможности предсказания новых явлений и процессов. Несмотря на успехи метода, вопрос об обоснованности его применения к структурам с резкими границами, характеризующимся значительным изменением потенциала на расстояниях порядка постоянной решетки, остается открытым. В наибольшей степени это относится к случаю полупроводниковых нанокристаллов с резкими и почти непроницаемыми потенциальными барьерами на поверхности. Для учета эффектов межзонного взаимодействия, усиливающихся в режиме сильного размерного квантования и индуцированных влиянием поверхности, необходима глубокая ревизия многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы в применении к гетероструктурам, включающая в себя последовательный вывод обобщенных граничных условий для огибающих волновых функций на гетерогранице или поверхности.

Таким образом, полупроводниковые коллоидные нанокристаллы представ-

ляют собой уникальные объекты для исследования фундаментальных свойств носителей заряда, их спин-зависимых взаимодействий и взаимодействий со светом в условиях сильного размерного квантования и близости поверхности, что и определяет **актуальность** темы диссертации.

Целью работы является теоретическое исследование оптических и спиновых явлений, обусловленных сильным размерным квантованием носителей и их взаимодействием с поверхностью в нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников.

Научная новизна работы состоит в разработке теории оптических и спиновых явлений в полупроводниковых коллоидных нанокристаллах. Исследованы симметрия и размерная зависимость энергетических уровней носителей заряда и правила отбора для оптических переходов между этими уровнями в сферических и эллипсоидальных нанокристаллах. Предложены обобщенные граничные условия для восьмизонной $k \cdot p$ модели эффективной массы, позволяющие корректно применять эту модель для наноструктур с резкими границами и учитывать влияние поверхности на оптические свойства нанокристаллов малого размера. Изучена тонкая структура многочастичных экситонных комплексов (трионов и би-экситонов) в нанокристаллах и определены правила отбора для излучательных оптических переходов. Аналитические результаты получены в общем виде и применимы также к описанию экситонно-примесных комплексов в объемных полупроводниках. Построена теория спиновой релаксации отрицательно заряженных трионов в магнитном поле. Построена общая теория активации излучательной рекомбинации темного экситона в нанокристаллах. Предложен новый механизм активации темного экситона, основанный на обменном взаимодействии со спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла. Определены соответствующие различным механизмам активации поляризационные свойства рекомбинации и построена теория линейной и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолюминесценции в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов. Теоретически предсказано и исследовано новое явление: возникновение макроскопического магнитного момента в немагнитных нанокристаллах в результате динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности нанокристалла и формирования поверхностного магнитного полярона.

Теоретическая и практическая значимость. В рамках решения общей фундаментальной проблемы были сформулированы и решены конкретные научные задачи, направленные как на исследование фундаментальных свойств носителей в условиях сильного пространственного ограничения, так и на качественное понимание и количественное описание актуальных экспериментальных данных. Часть исследований проводилась в тесном контакте с экспериментаторами, в том числе и на этапе планирования новых экспериментальных исследований для проверки предложенных автором теорий и моделей. Все результаты и выводы работы являются оригинальными.

Положения, выносимые на защиту:

Положение 1. В полупроводниковых нанокристаллах, имеющих форму эллипсоида вращения, нижний уровень размерного квантования дырки с моментом $3/2$ расщепляется на состояния с проекцией момента $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$ на ось анизотропии. Величина расщепления пропорциональна степени эллиптичности нанокристалла и энергии уровня, зависит от отношения масс легкой и тяжелой дырок, а также от профиля пространственно-ограничивающего потенциала.

Положение 2. В сферических нанокристаллах с резким непроницаемым потенциальным барьером на поверхности имеется, наряду с объемным, поверхностное смешивание состояний валентной зоны и зоны проводимости, которое описывается дополнительным параметром в обобщенном граничном условии и приводит к спин-орбитальному расщеплению уровней и поверхностному вкладу в эффективный магнитный момент электрона.

Положение 3. Обменное взаимодействие спина электрона и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла активирует излучательную рекомбинацию темного экситона ± 2 , поляризованную перпендикулярно оси анизотропии. Взаимодействие с акустическими фононами активирует излучательную рекомбинацию темного экситона ± 2 , поляризованную параллельно оси анизотропии.

Положение 4. Существует критическая температура решетки, ниже которой оптическое возбуждение и излучательная рекомбинация темного экситона, сопровождающаяся переворотом спина оборванной связи, приводит к динамической поляризации спинов и формированию поверхностного магнитного поля.

рона. Излучательная рекомбинация темного экситона в поляронном состоянии подавляется.

Положение 5. Степень линейной (при линейно поляризованном возбуждении) или магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолюминесценции ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов при низких температурах определяется анизотропией локального электрического поля и механизмом активации излучательной рекомбинации темного экситона.

Положение 6. Люминесценция фотозаряженных гетеронанокристаллов ядро-оболочка CdSe/CdS с большой толщиной оболочки определяется рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. При низких температурах локализация обоих электронов определяется кулоновским притяжением к дырке, локализованной внутри ядра CdSe, и электроны не взаимодействуют с внешней поверхностью нанокристалла.

Положение 7. Скорость спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями отрицательно заряженных трионов с проекциями момента дырок $\pm 3/2$ на ось анизотропии в гетеронанокристаллах CdSe/CdS увеличивается в магнитном поле за счет подмешивания состояний дырок с проекциями $\pm 1/2$ поперечной компонентой поля. Максимальная скорость достигается в нанокристаллах, ось которых ориентирована перпендикулярно магнитному полю.

Апробация работы: Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались автором на I, IX, X, XI и XII Российских конференциях по физике полупроводников (Н. Новгород 1993, Новосибирск-Томск 2009, Н. Новгород 2011, С.-Петербург 2013, Звенигород 2015 (приглашенный доклад)), 14 и 17 международных конференциях по соединениям II-VI (С. Петербург 2009, Париж 2015 (приглашенный доклад)), 26 международной конференции по физике полупроводников (Эдинбург 2002), 1 и 8 международных конференциях по квантовым точкам (Мюнхен 2000, Пиза 2014), международных симпозиумах "Наноструктуры: физика и технология" (С. Петербург 2013, 2104, 2015), международных симпозиумах "Нанопизика и наноэлектроника" (Н. Новгород 2014, 2015), международной конференции "30-летие квантовых точек" (Париж 2014), конференциях материаловедческого исследовательского общества (MRS, Бостон 2001) и европейского материаловедческого исследовательского общества (e-MRS, Страс-

бург 2000), конференции немецкого физического общества (DPG, Гамбург 2000), международном семинаре "Наноразмерные ансамбли полупроводниковых нанокристаллов, наночастиц металлов и отдельных молекул: теория, эксперимент и применение" (Дрезден 2015), международной конференции "Спиновая физика, спиновая химия, спиновая технология" (С. Петербург 2015), 18-й Российской молодежной конференции по физике и астрономии (С. Петербург 2015 (приглашенный доклад)), на школе-совещании "Спиновая физика" (ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2014) и совещании "Теоретическая физика" (ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2016). Результаты исследований докладывались и обсуждались на семинарах ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», Технических университетов Берлина, Мюнхена и Дортмунда, Вальтер-Шоттки Института Мюнхена, Университетов Гиссена, Мюнхена и Гамбурга (Германия), Университета Женевы (Швейцария), Массачусетского института технологии (MIT, Бостон, США), исследовательской лаборатории NRL (Вашингтон, США), Неелевского Института CNRS (Гренобль, Франция), исследовательского института ESPCIG (Париж, Франция). Циклы работ, вошедшие в диссертацию, докладывались А.В. Родиной на конкурсах и были удостоены премии за лучшую научную работу ФТИ им. А.Ф. Иоффе в 2003 и в 2015 годах.

Публикации: В список публикаций по теме диссертации включено 27 работ, из них одна глава в коллективной монографии и 26 статей в реферируемых научных журналах. Список публикаций автора по теме диссертации приведен в конце автореферата и в конце диссертации.

Личный вклад автора: Содержание диссертации, основные положения, выносимые на защиту, и результаты диссертации отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Автор внес весомый личный вклад в выбор направления исследований, постановку задач, построение аналитических теорий и проведение расчетов, обсуждение и планирование необходимых экспериментов, анализ экспериментальных данных и анализ результатов исследований. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад автора в написание и подготовку статей был определяющим или весомым.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 316 страниц, в том числе 54 рисунка, 5 таблиц, список публикаций автора по теме диссертации из 27 наименований, и список цитируемой литературы из 284 наименований.

Первая глава "Размерное квантование электронов и дырок в полупроводниковых сферических нанокристаллах" включает обзор методов и результатов (в том числе полученных автором) расчета уровней размерного квантования носителей заряда, энергий оптических переходов и их идентификации в спектрах поглощения полупроводниковых сферических нанокристаллов. Оригинальная часть Главы написана по материалам работ [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A12, A13, A14, A24, A25]. В главе дана общая формулировка восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы и ее приближений, позволяющих рассчитать спектры размерного квантования носителей заряда в сферических нанокристаллах полупроводников A2B6 с использованием так называемых стандартных граничных условий (СГУ). Исследовано кулоновское взаимодействие между носителями и влияние эффектов диэлектрического пространственного ограничения (разницы диэлектрических констант внутри нанокристалла и в окружающей его матрице). Для нанокристаллов CdSe рассчитаны энергии и правила отбора оптических переходов, идентифицированы максимумы в экспериментальных спектрах поглощения. Детально изучено основное состояние дырки, обнаружено и исследовано анизотропное расщепление основного состояния в нанокристаллах, имеющих форму эллипсоида вращения, изучено влияние резкого и плавного пространственно-ограничивающего потенциального профиля.

Вторая глава "Влияние поверхности на энергетический спектр электронов: обобщенные граничные условия в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы" написана по материалам работ [A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A19, A23, A26]. В параграфах 2.2, 2.3, 2.4, и 2.5 разработано обобщение многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы для наноструктур с резкими границами. Из фундаментального квантовомеханического требования самосопряженности гамильтониана всей структуры получены обобщенные граничные условия (ОГУ) для плавной части огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических корот-

коволновых компонент, быстро осциллирующих или затухающих вблизи гетерограницы или поверхности наноструктуры. Обобщенные граничные условия задают класс функций, соответствующих самосопряженному расширению гамильтониана многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели. Показано, что ОГУ вместе с многозонным $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтонианом модели эффективной массы следуют также из вариационного принципа наименьшего действия. Критерий применимости ОГУ совпадает с условием применимости приближения огибающих волновых функций в «объемных» областях наноструктуры. Исследовано влияние интерфейсных и поверхностных параметров на энергетический спектр носителей и найден критерий существования электронных состояний с энергией в области запрещенной энергетической зоны, локализованных вблизи поверхности нанокристалла. Показано, что вблизи поверхности с резким непроницаемым потенциальным барьером возникает дополнительное к объемному смешивание состояний зоны проводимости и валентной зоны, которое описывается параметром ОГУ и существенно влияет на энергетический спектр электронов. В сферических нанокристаллах индуцированное поверхностью межзонное смешивание приводит к появлению дополнительного спин-орбитального взаимодействия, которое проявляется в расщеплении возбужденных электронных состояний и в появлении дополнительного магнитного момента электрона в основном и возбужденных состояниях. Значение поверхностного параметра для нанокристаллов CdSe в модели непроницаемого потенциального барьера определено из анализа экспериментальных данных по размерной зависимости эффективного g фактора электрона.

Третья глава "Излучательная рекомбинация краевого экситона в нанокристаллах" написана по материалам работ [A27, A21, A25, A20, A17, A18, A22] и использует материалы подготовленной к публикации работы [17]. В главе рассмотрена тонкая структура энергетических уровней краевого экситона, правила отбора и поляризация разрешенных дипольных переходов светлых экситонов, построена общая теория активации дипольных процессов темного экситона. Детально рассмотрены механизмы активации излучательной рекомбинации темного экситона за счет подмешивания состояний светлых экситонов внешним магнитном полем, при взаимодействии с акустическими и оптическими фононами. Предложен и изучен новый механизм активации темного экситона, связанный с

одновременным переворотом спина электрона и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла за счет их обменного взаимодействия. В главе изучены поляризационные характеристики излучательной рекомбинации для всех механизмов и зависимость ее скорости от температуры. В конце главы дан подробный анализ экспериментальных данных, иллюстрирующих наблюдение излучательной рекомбинации темного экситона.

Четвертая глава "Динамическая поляризация спинов и поверхностный магнитный полярон в нанокристаллах" написана по материалам работ [A21, A27, A17, A18] и использует материалы подготовленной к публикации работы [17]. В главе построена теория динамической поляризации спинов оборванных связей в процессе излучательной рекомбинации темного экситона и формирования магнитного полярона на оборванных связях на поверхности нанокристаллов (DBMP). Получено выражение для критической температуры, ниже которой возможна динамическая поляризация, и проанализированы условия формирования поляронного состояния при различных сценариях оптического возбуждения и релаксации спинов оборванных связей на поверхности нанокристалла. На основе модели DBMP изучены зависимости времени жизни темного экситона и структуры спектров сужения линии ФЛ при резонансном селективном возбуждении (спектров FLN) от температуры. Параметры поляронного состояния в нанокристаллах CdSe определены из анализа экспериментальных данных. Показано, что модель поверхностного магнитного полярона и его подавление с ростом температуры объясняют температурные зависимости стоксова сдвига бесфонной и связанной с оптическими фононами линии ФЛ, а также температурную активацию времени жизни темного экситона как проявление магнитных свойств немагнитных нанокристаллов CdSe малого размера.

Пятая глава "Линейная и циркулярная поляризация фотолюминесценции экситонов от ансамбля нанокристаллов" написана по материалам работ [A25, A20, A27, A21, A18]. В главе развита общая теория эффекта памяти линейной поляризации и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации ФЛ от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом разных механизмов активации темного экситона, рассмотренных в Главе 3, а также с учетом анизотропии локального электрического поля. Приведен анализ известных из литера-

туры экспериментальных данных для эффекта памяти линейной поляризации и сделаны выводы о доминирующих механизмах активации темного экситона. Проанализирована зависимость степени линейной поляризации ФЛ от магнитного поля и температуры. Установлена связь между максимальной степенью магнитоиндуцированной циркулярной поляризации и степенью линейной поляризации ФЛ одиночных нанокристаллов и ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов. Приведен анализ экспериментальных результатов [A20] магнитоиндуцированной циркулярной поляризации вытянутых композитных нанокристаллов CdSe/CdS, состоящих из сферических нанокристаллов CdSe внутри вытянутых нанородов CdS, проанализирована зависимость степени циркулярной поляризации от соотношения геометрических размеров нанородов CdS и сделаны выводы о доминирующих механизмах активации темного экситона.

Шестая глава "Трионы и биэкситоны в сферических нанокристаллах и гетеронанокристаллах ядро/оболочка" написана по материалам работ [A1, A2, A14, A15, A16, A19, A23, A26]. В главе построена теория тонкой структуры энергетических уровней биэкситона, положительно и отрицательно заряженных трионов в нанокристаллах CdSe и сферических композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро-оболочка с резким и плавным потенциальными барьерами. Найдены и изучены вероятности оптических переходов между состояниями биэкситона и экситона для линейно и циркулярно поляризованного света. Показано, что вероятность и энергия, необходимая для возбуждения второй электронно-дырочной пары в нанокристалле, зависят от состояния, в котором находится первая пара. Предложена методика определения времени релаксации между светлым и темным состояниями краевого экситона, основанная на исследовании резонансного возбуждения биэкситонов с временным разрешением. Найдены и проанализированы вероятности излучательной рекомбинации положительно и отрицательно заряженных трионов. Представлен анализ экспериментальных данных по рекомбинационной динамике трионов в фотозаряженных нанокристаллах CdSe/CdS [A16]. Показано, что наблюдавшаяся температурная зависимость времени жизни и квантового выхода ФЛ может быть объяснена в модели отрицательно заряженного триона. Электроны в отрицательно заряженном трионе локализованы вблизи CdSe ядра за счет кулоновского притяжения к дырке, локализованной внутри

ядра CdSe. При этом их взаимодействие с внешней поверхностью нанокристалла CdS подавлено. При повышении температуры трион может переходить в возбужденное состояние, в котором один из электронов делокализуется и распространяется во внешнюю оболочку CdS. Делокализованный электрон взаимодействует с внешней поверхностью нанокристалла, что приводит к увеличению вероятности Оже процессов и уменьшению квантового выхода.

Седьмая глава "Циркулярная поляризация фотолюминесценции и спиновая динамика трионов в магнитном поле в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой" написана по материалам работ [A16, A17]. В главе представлена теория магнитоиндуцированной циркулярной поляризации и спиновой динамики отрицательно заряженных трионов в сферических композитных нанокристаллах CdSe/CdS. Выполнен анализ тонкой структуры положительно и отрицательно заряженных трионов в магнитном поле. По знаку индуцированной магнитным полем циркулярной поляризации однозначно установлено, что резидентный заряд в исследуемых структурах - электрон. Описаны основные экспериментальные данные поляризационных и временно-разрешенных исследований ФЛ трионов в нанокристаллах CdSe/CdS в магнитном поле [A17]. Построена теоретическая модель формирования равновесной и неравновесной циркулярной поляризации ФЛ отрицательно заряженных трионов и изучены механизмы спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями в отрицательно заряженном трионе. Показано, что скорость спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями отрицательно заряженных трионов с проекциями момента дырок $\pm 3/2$ на ось анизотропии увеличивается в магнитном поле за счет подмешивания состояний дырок с проекциями $\pm 1/2$ поперечной компонентой поля. При этом спиновая релаксация становится неоднородной по ансамблю. Показано, что анализ экспериментальных данных для ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов на основе развитой модели позволяет получить информацию о спиновой релаксации в индивидуальных нанокристаллах.

В Заключении подведены итоги работы и приведен перечень полученных результатов

Формулы и рисунки диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы единая для всего текста.

Список сокращений и условных обозначений

СГУ	стандартные граничные условия
ОГУ	обобщенные граничные условия
КЯ	квантовая яма
НК	нанокристалл
SIA	асимметрия структуры относительно инверсии пространства
ФЛ	фотолюминесценция
FLN	сужение линии ФЛ (fluorescence line narrowing) при резонансном селективном возбуждении
ZPL	бесфонная линия в спектре FLN (zero phonon line)
1PL	первая фононная линия в спектре FLN
DBS	спины оборванных связей (dangling bond spins)
DBMP	магнитный полярон на оборванных связях (dangling bond magnetic polaron)
SQUID	superconducting quantum interference device
w-CdSe	гексагональная (вюртцитная) модификация CdSe
c-CdSe	кубическая модификация CdSe
DiR	сферический нанокристалл внутри нанорода (Dot-in-Rod)
E_g	ширина запрещенной зоны в точке Γ
Δ_{so}	энергия спин-орбитального взаимодействия в валентной зоне
E_p	Кейновская энергия межзонного взаимодействия
E_{LO}	энергия продольных оптических фононов
Δ_{AF}	энергия расщепления между темным и светлым экситонами
a_0	постоянная решетки
a	радиус нанокристалла
a_{ex}	эффективный борковский радиус экситона
$a_{e(h)}$	эффективный борковский радиус электрона (дырки)
β	отношение массы легкой дырки к массе тяжелой дырки
m_0	масса свободного электрона
e	заряд (абсолютное значение) свободного электрона
g_0	g - фактор свободного электрона

ϵ^{in}	диэлектрическая константа внутри нанокристалла
ϵ^{out}	диэлектрическая константа в окружающей матрице
μ_B	магнетон Бора
k_B	постоянная Больцмана
T	температура
$\hat{\sigma}_{x,y,z}$	матрицы Паули
\mathbf{j}	полный момент электрона или дырки в сферическом потенциале
\mathcal{F}	полный момент экситона в сферическом потенциале
F	проекция полного момента экситона на ось анизотропии
B	напряженность внешнего магнитного поля
ρ_{ex}	поляризация заселенностей темного экситона
ρ_{db}	поляризация DBS на поверхности НК
N_{db}	полное количество DBS на поверхности НК
P_c	степень магнитоиндуцированной циркулярной поляризации ФЛ
P_c^{eq}	значение P_c в условиях термодинамического равновесия
P_c^{sat}	максимальное насыщенное значение P_c^{eq}
P_{mem}	степень памяти линейной поляризации ФЛ

Размерное квантование электронов и дырок в полупроводниковых сферических нанокристаллах

Глава включает обзор методов и результатов (в том числе полученных автором) расчета уровней размерного квантования носителей заряда, энергий оптических переходов и их идентификации в спектрах поглощения полупроводниковых сферических нанокристаллов. Оригинальная часть Главы написана по материалам работ [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A12, A13, A14, A24, A25].

1.1. Введение к Главе 1

В настоящее время существует и развивается множество различных методов для расчетов энергетических спектров носителей в объемных полупроводниках и наноструктурах на их основе [16, 18], включая расчеты из первых принципов, методы эмпирических псевдопотенциалов [19], методы сильной связи [20, 21] и многозонные $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ методы эффективной массы. За исключением трудоемких и времязатратных расчетов из первых принципов, все остальные методы содержат те или иные параметры. Несмотря на относительно невысокую количественную точность расчетов, многозонный $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод эффективной массы обладает рядом неоспоримых достоинств и преимуществ. К ним относятся в первую очередь возможность построения и анализа физических моделей, приводящих не только к количественным результатам, но и к качественному пониманию и возможности предсказания новых явлений и процессов. При этом параметры многозонной модели эффективной массы, такие как положения экстремумов энергетических зон, эффективные массы электронов и дырок, энергии межзонного взаимодействия, часто могут быть определены из сопоставления результатов расчетов с расчетами из первых принципов или из непосредственного сравнения с экспериментальными данными. Это в полной мере относится, например, к восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы и методу огибающих волновых функций, успешно

применяемых для описания энергетического спектра связанных состояний электронов и дырок в объемных кубических и гексагональных полупроводниках в присутствии любого потенциала, медленно меняющегося на масштабе постоянной решетки a_0 [22].

Приближение плавно меняющегося потенциала, строго говоря, неприменимо для случая полупроводниковых гетероструктур или наноструктур с резкими границами, так как кристаллический потенциал в таких структурах меняется резко на масштабе интерфейсного или поверхностного слоя толщины $\approx a_0$ [23, 24]. Применение моделей эффективной массы и приближения огибающих волновых функций к таким структурам требует дополнительного обоснования. Наиболее распространенным подходом является применение уравнений для огибающих волновых функций на некотором расстоянии от пограничных областей, и сшивка решений с помощью граничных условий. Детальному рассмотрению проблемы граничных условий и методам ее решения будет посвящена глава 2. В данной главе 1 дана общая формулировку восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы и ее приближений, позволяющих рассчитать спектры размерного квантования носителей заряда в сферических нанокристаллах полупроводников А2В6 с использованием так называемых стандартных граничных условий (СГУ).

Наиболее простым приближением многозонной модели, которое было применено в пионерской теоретической работе [7] и затем в работах [15, 25], является однозонная модель эффективной массы. В этой модели предполагаются параболические законы дисперсии для электронов и дырок с эффективными массами m_e и m_h , соответственно. Хорошим приближением для полупроводниковых нанокристаллов является модель непроницаемого потенциального барьера на границе нанокристалла. Стандартные граничные условия в такой модели предполагают исчезновение (зануление) волновых функций на поверхности нанокристалла. Первые расчеты спектров для композитных сферических структур [26] также проводились в модели однозонной эффективной массы с СГУ, предполагающими непрерывность волновых функций на гетерогранице.

В работе [7] было показано, что в зависимости от соотношения размеров радиуса нанокристалла a и характерных боровских радиусов квазичастиц (электронов, a_e , дырок, a_h , и экситонов, a_{ex}) в нанокристаллах с непроницаемыми потен-

циальными барьерами могут реализовываться различные режимы размерного квантования - от предельного случая сильного размерного квантования электронов и дырок до предельного случая слабого ограничения, при котором экситон квантуется как целое. Режим сильного размерного квантования электронов и дырок реализуется в случае $a \ll a_h$, $a \ll a_e$. В этом режиме понятие экситона как подвижной квазичастицы, строго говоря, неприменимо, и правильно говорить о возбуждении электрон-дырочной пары [27]. Тем не менее, так как возбужденная пара ограничена в пределах нанокристалла, и при этом, как будет обсуждаться в Главе 3, важную роль в оптических свойствах играет именно тонкая структура уровней, связанная с обменным взаимодействием носителей, удобно по-прежнему называть такую электрон-дырочную пару экситоном в том числе и в режиме сильного размерного квантования. При этом волновые функции таких экситонов можно искать в виде произведения волновых функций электрона и дырки как

$$\Psi^{\text{ex}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi^e(\mathbf{r}_e)\Psi^h(\mathbf{r}_h). \quad (1.1)$$

Энергии оптических экситонных переходов могут быть найдены как

$$\hbar\omega = E^{\text{ex}} = E^e + E^h + E_{\text{eh}}, \quad (1.2)$$

где уровни размерного квантования электронов, E^e , и дырок, E^h , могут быть найдены в результате решения одночастичных уравнений Шрёдингера для волновых функций $\Psi^{e,h}(\mathbf{r}_{e,h})$ с соответствующими гамильтонианами $\hat{H}_{e,h}$, содержащими операторы кинетической энергии $\hat{H}_{c,v}^k$ и пространственно ограничивающие потенциалы $V_{\text{conf}}(r_{e,h})$ для электронов и дырок, соответственно. Энергия кулоновского притяжения электрона и дырки $|E_{\text{eh}}| \ll E^{e,h}$ и может быть найдена в рамках первого порядка теории возмущений.

В рамках однозонной модели уровни размерного квантования $E^{e,h}$ в нанокристалле с непроницаемыми потенциальными барьерами для носителей на поверхности, $V_{\text{conf}}(r_{e,h}) \rightarrow \infty$ при $r_{e,h} > a$, даются выражением

$$E_{n,l,\mu}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{n,l}^2}{2m_{e,h} a^2}. \quad (1.3)$$

Здесь $n = n_{e,h}$, $l = l_{e,h}$, $\mu = \mu_{e,h}$ обозначают главное (номер уровня), орбитальное и магнитное квантовые числа для электронов и дырок, соответственно, $\phi_{n,l}$ - n -ый корень сферической функции Бесселя $j_l(x)$ [28]. В таком приближении

предполагается, что прямые межзонные переходы разрешены (т. е. матричный элемент оператора импульса $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ между блоховскими функциями зоны проводимости и валентной зоны не равен нулю), и правила отбора для оптических переходов диктуют сохранение всех квантовых чисел: $n_e = n_h$, $l_e = l_h$, $\mu_e = \mu_h$ [7, 15]. Эта упрощенная модель позволила качественно объяснить наблюдавшиеся в первых экспериментальных работах пики в спектрах поглощения нанокристаллов CdS [3, 8, 15, 29] как проявление эффекта размерного квантования. Однако с появлением ансамблей нанокристаллов с более узкой дисперсией по размерам и более "богатыми" спектрами поглощения, а также началом исследований спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров сужения линии люминесценции (FLN) при селективном возбуждении, появилась необходимость в теории, учитывающей сложную структуру валентной зоны p -симметрии в рамках четырехзонной или шестизонной модели эффективной массы. Начало развития такой теории было заложено в работах [30–32] и в работах автора [A1,A2,A3,A4]. Правила отбора для оптических переходов при учете вырожденной валентной зоны кубических и гексагональных полупроводников, эффектов анизотропии, связанных с внутренним кристаллическим полем и несферичностью (эллипсоидальностью) формы нанокристаллов, а также спин-зависимых взаимодействий, существенно усложняются. В то же время, при больших энергиях размерного квантования электрона в нанокристаллах малого размера становятся существенными эффекты непараболичности закона дисперсии зоны проводимости. Для учета этих эффектов необходимо учитывать межзонное взаимодействие в рамках восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы.

В параграфе 1.2 приведены наиболее общие уравнения восьмизонной модели эффективной массы в векторной форме и рассмотрены законы дисперсии в объемном материале. В параграфе 1.3 приведены выражения для восьмизонной огибающей волновой функции в сферических координатах. Спектры размерного квантования электронов и дырок в сферических нанокристаллах в рамках усеченных моделей рассмотрены в параграфах 1.4 и 1.5, соответственно. В параграфе 1.6 изучено анизотропное расщепление основного уровня дырок. Параграф 1.7 рассматривает энергию кулоновского взаимодействия электрона и дырки, а также эффекты диэлектрического ограничения, связанные с разницей диэлек-

трических констант внутри нанокристалла и в окружающей его матрице. В параграфе 1.8 приведен анализ и идентификация максимумов в экспериментальных спектрах поглощения нанокристаллов CdSe, определены параметры восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели в рамках рассмотренных в данной главе приближений. Параграф 1.9 подводит краткие итоги Главы 1.

1.2. Восьмизонная $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель эффективной массы

Восьмизонная $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель эффективной массы точно учитывает взаимодействие зоны проводимости s -симметрии и валентной зоны p -симметрии в Γ точке зоны Брюллюэна [33–35]. При этом вклад остальных удаленных зон в квадратичные по волновому вектору законы дисперсии рассматриваемых зон (до учета их взаимодействия) учитываются во втором порядке теории возмущений. Мы рассматриваем кубические и гексагональные полупроводники в квазикубическом приближении, причем для кубических полупроводников пренебрегаем поправками, связанными кубической (несферической) симметрией кристалла.

С учетом двукратного вырождения по спину, блоховские функции зоны проводимости в Γ точке (например, симметрии Γ_6 точечной группы T_d) могут быть выбраны как [36]:

$$u_{1/2,1/2}^c = |S\rangle u_{1/2} = |S\rangle \uparrow, \quad u_{1/2,-1/2}^c = |S\rangle u_{-1/2} = |S\rangle \downarrow, \quad (1.4)$$

где $|S\rangle$ - вещественная орбитальная функция s -симметрии, и спинорные функции

$$u_{+1/2} = \uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_{-1/2} = \downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

являются собственными функциями оператора $\hat{S}_z = 1/2\hat{\sigma}_z$ (где $\hat{\sigma}_z$ - матрица Паули), соответствующие собственным значениям проекции спина электрона $s_z = \pm 1/2$.

Блоховские волновые функции валентной зоны p -симметрии с учетом спина удобно выбрать в виде векторного спинора

$$|\mathbf{R}\rangle u_{\pm 1/2} = \{|X\rangle u_{\pm 1/2}, |Y\rangle u_{\pm 1/2}, |Z\rangle u_{\pm 1/2}\} \quad (1.6)$$

где $|X\rangle$, $|Y\rangle$ и $|Z\rangle$ - вещественные орбитальные блоховские функции, преобразующиеся как компоненты вектора [36].

Волновая функция электрона или дырки может быть записана в виде разложения по блоховским функциям как

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=\pm 1/2} \Psi_{\mu}^c(\mathbf{r})|S\rangle u_{\mu} + \sum_{\mu=\pm 1/2} \sum_{\alpha=x,z} \Psi_{\alpha,\mu}^v(\mathbf{r})|R_{\alpha}\rangle u_{\mu}. \quad (1.7)$$

Плавные огибающие волновые функции $\Psi_{\pm 1/2}^c(r)$ представляют собой компоненты скалярного спинора зоны проводимости $\Psi^c = \begin{pmatrix} \Psi_{1/2}^c \\ \Psi_{-1/2}^c \end{pmatrix}$, и $\Psi_{x,\pm 1/2}^v(r)$, $\Psi_{y,\pm 1/2}^v(r)$, $\Psi_{z,\pm 1/2}^v(r)$ представляют собой x, y, z компоненты проекций векторного спинора валентной зоны

$$\Psi^v = \begin{pmatrix} \Psi_{1/2}^v \\ \Psi_{-1/2}^v \end{pmatrix} = \left\{ \begin{pmatrix} \Psi_{x,1/2}^v \\ \Psi_{x,-1/2}^v \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \Psi_{y,1/2}^v \\ \Psi_{y,-1/2}^v \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \Psi_{z,1/2}^v \\ \Psi_{z,-1/2}^v \end{pmatrix} \right\}. \quad (1.8)$$

Условие нормировки для восьмизонной огибающей волновой функции имеет вид:

$$\int (|\Psi^c|^2 + |\Psi^v|^2) d^3\mathbf{r} = 1. \quad (1.9)$$

В объемных полупроводниках плавная огибающая волновая функция $\Psi(\mathbf{r}) \equiv \{\Psi^c(\mathbf{r}), \Psi^v(\mathbf{r})\}$ является решением уравнения Шрёдингера:

$$\begin{pmatrix} \hat{H}^c \Psi^c & i \frac{\hbar}{m_0} P(\hat{\mathbf{k}} \Psi^v) \\ -i \frac{\hbar}{m_0} P(\hat{\mathbf{k}} \Psi^c) & \hat{H}^v \Psi^v \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \Psi^c \\ \Psi^v \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

Здесь ε - энергия состояния, $\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla$ - оператор волнового вектора, и $P = -i\langle S|\hat{p}|X\rangle = -i\langle S|\hat{p}_z|Z\rangle = -i\langle S|\hat{p}_z|Z\rangle$ - матричный элемент Кейна оператора импульса, отвечающий за взаимодействие зоны проводимости и валентной зоны. Гамильтониан зоны проводимости \hat{H}^c действует на спинорную огибающую волновую функцию Ψ^c и может быть записан как:

$$\hat{H}^c(\hat{\mathbf{k}}) = E_c + \gamma_c \frac{\hbar^2}{2m_0} \hat{k}^2. \quad (1.11)$$

Здесь E_c - энергия дна зоны проводимости, $\gamma_c = 1 + 2f$ учитывает вклад $2f$ удаленных зон в эффективную массу электрона на дне зоны проводимости [33], которая может быть получена во втором порядке теории возмущений как :

$$\frac{m_0}{m_e} = \left(\gamma_c + \frac{E_p}{3} \left[\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{so}} \right] \right). \quad (1.12)$$

Здесь $E_p = 2P^2/m_0$ - энергия взаимодействия между зоной проводимости и валентной зоной, $E_g = E_c - E_v$ - ширина запрещенной зоны (E_v - энергия потолка валентной зоны), и Δ_{so} - энергия спин-орбитального взаимодействия в валентной зоне. Гамильтониан валентной зоны \hat{H}^v может быть записан в сферическом приближении [35]:

$$\hat{H}^v(\mathbf{k}) = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_0} [(\gamma_1 + 4\gamma)k^2 - 6\gamma(\mathbf{k}\mathbf{I})^2] + \frac{1}{3}\Delta_{so}[(\mathbf{I}\boldsymbol{\sigma}) - 1]. \quad (1.13)$$

Здесь γ_1 и γ - модифицированные параметры Латтинжера, связанные с введенными Латтинжером [37] параметрами через [34, 38] $\gamma_1^L = \gamma_1 + E_p/3E_g$ и $\gamma^L = (2\gamma_2^L + 3\gamma_3^L)/5 = \gamma + E_p/6E_g$. Матрицы Паули, σ_x , σ_y and σ_z , действуют на спиновые компоненты ($\mu = \pm 1/2$). Гамильтониан \hat{H}^v следует рассматривать как матрицу размером 2×2 , действующую на спинорную векторную функцию Ψ^v . Соответственно, $\hat{\mathbf{I}} = \{\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$ следует рассматривать как векторный оператор внутреннего орбитального момента. Легко показать, что в таком представлении $(\hat{\mathbf{I}}\mathbf{T})\Psi^v = i[\mathbf{T} \times \Psi^v]$, где \mathbf{T} - произвольный вектор. Это позволяет записать член, пропорциональный Δ_{so} в векторном виде [39].

Уравнение Шрёдингера (1.10) можно переписать в эквивалентной векторной форме как [40, 41]:

$$\begin{aligned} (E_c - \varepsilon)\Psi^c + \gamma_c \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \Psi^c + i \frac{\hbar}{m_0} P(\mathbf{k} \cdot \Psi^v) &= 0 \\ (E_v - \frac{\Delta_{so}}{3} - \varepsilon)\Psi^v - i \frac{\hbar}{m_0} P(\mathbf{k}\Psi^c) - \frac{\hbar^2}{2m_0}(\gamma_1 + 4\gamma)\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \Psi^v) \\ + \frac{\hbar^2}{2m_0}(\gamma_1 - 2\gamma)\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \Psi^v) + i \frac{\Delta_{so}}{3}(\boldsymbol{\sigma} \times \Psi^v) &= 0. \end{aligned}$$

Следует отметить, что члены, пропорциональные $P\mathbf{k}$, входят в уравнения (1.14) с другой фазой, чем у работах [39–41]. Это связано с тем, что в данных работах базисные функции $|S\rangle$ фактически предполагались мнимыми. Наш выбор базисных функций следует [36] и позволяет выбрать все компоненты волновых функций вещественными.

Решение уравнений (1.14) в объемном материале позволяет получить параболический закон дисперсии тяжелых дырок, волновая функция которых удовлетворяет условию $\mathbf{k} \cdot \Psi_{hh}^v = 0$. Из (1.14), что эффективная масса m_{hh} таких дырок не содержит вклада от зоны проводимости:

$$\frac{m_0}{m_{hh}} = \gamma_1^L - 2\gamma^L = \gamma_1 - 2\gamma. \quad (1.14)$$

В то же время межзонное взаимодействие приводит к непараболическим законам дисперсии электронов, легких и спин-орбитально отщепленных дырок, которые могут быть найдены в результате решения кубического уравнения для E [42]:

$$(E - E_g - \gamma_c E_K)[(E + \gamma_1 E_K + \Delta_{so})(E + (\gamma_1 + 2\gamma)E_K) \quad (1.15)$$

$$-8(\gamma E_K) - E_p E_K \left(E + \frac{2}{3} \Delta_{so} \right) - E_p (\gamma_1 - 2\gamma) E_K^2 = 0, \quad (1.16)$$

где $E = \varepsilon - E_c$, и $E_K = \hbar^2 k^2 / 2m_0$ - кинетическая энергия свободного электрона. Приближенные решения этого уравнения для энергии вблизи дна зоны проводимости $E = 0$ дает эффективную массу электрона (1.12). Решения вблизи $E = -E_g$ и $E = -E_g - \Delta_{so}$ позволяют найти массу легких дырок m_{lh} у вершины четырехкратно вырожденной валентной зоны Γ_8 ($E = -E_g$) и массу спин-орбитально отщепленных дырок m_{sh} у вершины двукратно вырожденной валентной зоны Γ_7 ($E = -E_g - \Delta_{so}$) как:

$$\frac{m_0}{m_{lh}} = \gamma_1^L + 2\gamma^L = \gamma_1 + 2\gamma + \frac{2E_p}{3E_g}, \quad (1.17)$$

$$\frac{m_0}{m_{sh}} = \gamma_1 + \frac{E_p}{3(E_g + \Delta_{so})}. \quad (1.18)$$

При этом, в случае $\Delta_{so} = 0$ масса легких дырок у вершины шестикратно вырожденной зоны равна

$$\frac{m_0}{m_l} = \gamma_1^L + 4\gamma^L = \gamma_1 + 4\gamma + \frac{E_p}{E_g}. \quad (1.19)$$

1.3. Восьмизонная волновая функция в сферических координатах

Представление восьмизонной волновой функции в базисе (1.4,1.6) удобно для преобразования компонент зоны проводимости и валентной друг через друга, векторной записи уравнения Шрёдингера и последующей векторной записи соответствующего ему вектора плотности потока вероятности (см. Главу 2). Однако для нахождения волновых функций электронов и дырок в сферически-симметричном потенциале удобно перейти в базис блоховских волновых функций $u_{3/2,\mu}^v$ ($\mu = \pm 3/2, \pm 1/2$) полного внутреннего момента $J = 3/2$ для валентной зоны Γ_8 и $u_{1/2,\mu}^v$ ($\pm 1/2$) полного внутреннего момента $J = 1/2$ для валентной зоны Γ_7 . С точностью до выбора фазы, блоховские функции внутреннего момента

могут быть построены по правилу сложения моментов $\mathbf{J} = \mathbf{I} + \mathbf{s}$. Мы выбираем фазы блоховских базисных функций, следуя [36]:

$$\begin{aligned}
u_{3/2,3/2}^v &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \uparrow, \\
u_{3/2,1/2}^v &= \frac{1}{\sqrt{6}}[-(X + iY) \downarrow + 2Z \uparrow], \\
u_{3/2,-1/2}^v &= \frac{1}{\sqrt{6}}[(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow], \\
u_{3/2,-3/2}^v &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY) \downarrow.
\end{aligned} \tag{1.20}$$

для $J = 3/2$ и

$$\begin{aligned}
u_{1/2,1/2}^{\text{so}} &= \frac{1}{\sqrt{3}}[(X + iY) \downarrow + Z \uparrow], \\
u_{1/2,-1/2}^{\text{so}} &= \frac{1}{\sqrt{3}}[(X - iY) \uparrow - Z \downarrow].
\end{aligned} \tag{1.21}$$

для $J = 1/2$.

При этом волновая функция электрона или дырки (1.22) может быть записана в новом базисе блоховских функций внутреннего момента как

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=\pm 1/2} \Psi_{\mu}^c(\mathbf{r})u_{1/2,\mu}^c + \sum_{\mu=\pm 3/2,1/2} \Psi_{3/2\mu}^v(\mathbf{r})u_{3/2,\mu}^v + \sum_{\mu=\pm 1/2,1/2} \Psi_{1/2\mu}^{\text{so}}(\mathbf{r})u_{1/2,\mu}^{\text{so}}. \tag{1.22}$$

Переход от векторного спинора Ψ^v к новым огибающим волновым функциям валентной зоны

$$\Psi^v = \begin{pmatrix} \Psi_{3/2}^v \\ \Psi_{1/2}^v \\ \Psi_{-1/2}^v \\ \Psi_{-3/2}^v \end{pmatrix}, \quad \Psi^{\text{so}} = \begin{pmatrix} \Psi_{1/2}^{\text{so}} \\ \Psi_{-1/2}^{\text{so}} \end{pmatrix} \tag{1.23}$$

можно осуществить с помощью матрицы, трансформирующей базис (1.6) в базис (1.20, 1.21). Уравнение Шрёдингера (1.10) может быть записано для огибающей волновой функции в базисе функций внутреннего момента с помощью матричного гамильтониана 8×8 , который может быть найден например в работах [35, 42, 43]. Следует учитывать, однако, иной выбор фаз в блоховских волновых функциях, принятый в работах [42, 43].

В сферическом потенциале все состояния электронов и дырок характеризуются значением полного углового момента $\mathbf{j} = \mathbf{J} + \mathbf{L}$ (где $\mathbf{L} = \hbar[\mathbf{r} \times \mathbf{k}]$ -

орбитальный угловой момент), и его проекцией $m = j_z$. Поэтому огибающие волновые функции могут быть построены как

$$\Psi_{j,m}^{\pm} = \begin{pmatrix} \Psi_{j,m}^{c,\pm} \\ \Psi_{j,m}^{v,\pm} \\ \Psi_{j,m}^{so,\pm} \end{pmatrix}. \quad (1.24)$$

Здесь знак \pm соответствует соотношению $j = l_e \pm 1/2$, где значения $l_e = 0, 1, \dots$ орбитального момента огибающей функции зоны проводимости определяют четность состояния электронов как $\pi_e = (-1)^{l_e}$. При этом:

$$\Psi_{j,m}^{c,\pm}(\mathbf{r}) = R_{l_e}^{c\pm} \Omega_{j,l_e=j\mp 1/2,m}^c(\Theta, \varphi), \quad (1.25)$$

где сферические спиноры $\Omega_{j,l,m}(\Theta, \varphi)$ могут быть построены по правилу сложения моментов как

$$\Omega_{j,l,m} = \begin{pmatrix} C_{1/2,1/2;l,m-1/2}^{j,m} Y_{l,m-1/2} \\ C_{1/2,-1/2;l,m+1/2}^{j,m} Y_{l,m+1/2} \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m}$ - коэффициенты Клебша-Гордана и $Y_{l,m}$ - сферические гармоники, определенные согласно [44]. Четырехкомпонентные волновые функции валентной зоны $\Psi_{j,m}^{v,\pm}(\mathbf{r})$ содержат вклады двух орбитальных моментов l_h , отличающихся на 1 и 3 от l_e , и спин-орбитальные функции $\Psi_{j,m}^{so,\pm}(\mathbf{r})$ характеризуются орбитальным моментом $l_{so} = l_e \pm 1$:

$$\Psi_{j,m}^{v,+}(\mathbf{r}) = R_{l_h=j-3/2}^v \Omega_{j,l_h=j-3/2,m}^v(\Theta, \varphi) + R_{l_h=j+1/2}^v \Omega_{j,l_h=j+1/2,m}^v(\Theta, \varphi), \quad (1.27)$$

$$\Psi_{j,m}^{v,-}(\mathbf{r}) = R_{l_h=j-1/2}^v \Omega_{j,l_h=j-1/2,m}^v(\Theta, \varphi) + R_{l_h=j+3/2}^v \Omega_{j,l_h=j+3/2,m}^v(\Theta, \varphi), \quad (1.28)$$

$$\Psi_{j,m}^{so,\pm}(\mathbf{r}) = R_{l_{so}=j\pm 1/2}^{so} \Omega_{j,l_{so}=j\pm 1/2,m}^{so}(\Theta, \varphi). \quad (1.29)$$

При этом сферические спиноры $\Omega_{j,l_{so}=j\pm 1/2,m}^{so}(\Theta, \varphi)$ определены выражением (1.26), а четырехкомпонентные сферические функции имеют вид:

$$\Omega_{j,l,m}^v = \begin{pmatrix} C_{3/2,3/2;l,m-3/2}^{j,m} Y_{l,m-3/2} \\ C_{3/2,1/2;l,m-1/2}^{j,m} Y_{l,m-1/2} \\ C_{3/2,-1/2;l,m+1/2}^{j,m} Y_{l,m+1/2} \\ C_{3/2,-3/2;l,m+3/2}^{j,m} Y_{l,m+3/2} \end{pmatrix}, \quad (1.30)$$

Четырехкомпонентные радиальные волновые функции

$$R^+(r) = \{R_{j-1/2}^{c,+}, R_{j-3/2}^v, R_{j+1/2}^v, R_{j+1/2}^{so}\} \text{ и } R^- = \{R_{j+1/2}^{c,-}, R_{j-1/2}^v, R_{j+3/2}^v, R_{j-1/2}^{so}\}$$

удовлетворяют условиям нормировки

$$\int [R^\pm(r)]^2 r^2 dr = \int [(R_{j\mp 1/2}^{c,+})^2 + (R_{j\pm 1/2}^v)^2 + (R_{j\mp 3/2}^v)^2 + (R_{j\pm 1/2}^{so})^2] r^2 dr = 1, \quad (1.31)$$

и системам четырех радиальных уравнений, которые приведены в работе [42].

В модели бесконечного потенциального барьера для электронов и дырок на поверхности нанокристалла стандартным граничным условием является условие $R^\pm(r = a) = 0$. Однако соответствующее решение должно состоять из четырех линейно независимых компонент, отвечающих четырем значениям k^2 . Одно из них является решением уравнения дисперсии тяжелых дырок $E + E_g + (\gamma_1 - 2\gamma)E_K = 0$, а три других - решениями уравнения (1.15) при заданном значении энергии E . Однако, как будет обсуждаться в деталях в Главе 2, одно из этих трех решений всегда является нефизическим - быстро осциллирующим или быстро спадающим в области порядка постоянной решетки вблизи поверхности нанокристалла - и не может быть использовано при построении плавной огибающей волновой функции. Простейшим способом избежать возникновения данной проблемы является рассмотрение "усеченных" гамильтонианов восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели со слегка измененными параметрами, при которых нефизические (паразитные) большие значения k^2 отсутствуют [45, 46]. Далее мы рассмотрим усеченные гамильтонианы для расчета спектра электронов (с $\gamma_1 = \gamma = 0$) и спектра дырок (с $\gamma_c = 0$), соответственно. Более общий анализ проблемы исключения нефизических решений будет дан в Главе 2.

1.4. Спектр размерного квантования электронов

1.4.1. Усеченная восьмизонная модель для электронов

Чтобы описать должным образом закон дисперсии для электронов, рассмотрим восьмизонную $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель с учетом дисперсии только для электронов, так что $\gamma_c \neq 0$ и $\gamma_1 = \gamma = 0$.

Векторная запись уравнения Шрёдингера (1.14) в этом случае позволяет легко выразить векторный спинор Ψ^v , описывающий вклад валентной зоны в состояния электрона, через $\mathbf{k}\Psi^c$:

$$\Psi^v = \frac{-iP}{E_p} \left(\frac{m_0}{m_c(E)} - \gamma_c \right) \mathbf{k}\Psi^c - \frac{P}{2E_p} (g_c(E) - g_0) [\hat{\sigma} \times \mathbf{k}]\Psi^c, \quad (1.32)$$

где зависящая от энергии эффективная масса электрона $m_c(E)$ задается выражением

$$\frac{m_0}{m_c(E)} = \left(\gamma_c + \frac{E_p}{3} \left[\frac{2}{E_g + E} + \frac{1}{E_g + E + \Delta_{so}} \right] \right), \quad (1.33)$$

при этом $m_c(0) = m_e$ на дне зоны проводимости, и зависящий от энергии электронный g -фактор $g_c(E)$ равен:

$$g_c(E) = g_0 - \frac{2E_p}{3} \frac{\Delta_{so}}{(E_g + E)(E_g + E + \Delta_{so})}, \quad (1.34)$$

где $g_0 \approx 2$ - это g -фактор свободного электрона, а вклад от далеких зон считается пренебрежимо малым.

При малых энергиях $|E| \ll E_g$, непараболическая эффективная масса и зависящий от энергии эффективный g -фактор электрона могут быть разложены вблизи дна зоны проводимости как

$$\frac{m}{m_c(E)} = \frac{m}{m_e} - \alpha_p E, \quad g_c(E) = g_e + \alpha_{so} E, \quad (1.35)$$

где α_p - параметр непараболичности массы, и α_{so} - параметр непараболичности g -фактора, который связан с константой спин-орбитального взаимодействия [47]:

$$\alpha_p = \frac{E_p}{3} \left[\frac{2}{E_g^2} + \frac{1}{(E_g + \Delta_{so})^2} \right], \quad (1.36)$$

$$\alpha_{so} = \frac{2E_p}{3} \left[\frac{1}{E_g^2} - \frac{1}{(E_g + \Delta_{so})^2} \right]. \quad (1.37)$$

Выражая Ψ_v через Ψ_c с использованием (1.32) и сохраняя только члены первого порядка для $|E|/E_g$, мы получим приближенное условие нормировки для Ψ_c

$$\int \left(|\Psi_c|^2 - \frac{\hbar^2 \alpha_p}{4m_0} (\Psi_c^* \nabla^2 \Psi_c + \nabla^2 \Psi_c^* \Psi_c) \right) d^3 \mathbf{r} = 1. \quad (1.38)$$

Данное условие может быть представлено как [A12]:

$$\int |\Psi_c|^2 d^3 \mathbf{r} = \frac{m_e}{m_c(E)}. \quad (1.39)$$

Спинорная функция зоны проводимости Ψ^c в однородных полупроводниках удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{\hbar^2 \hat{k}^2}{2m_c(E)} - E \right) \Psi^c = 0. \quad (1.40)$$

В сферических структурах Ψ^c может быть найдена в виде (1.25), и радиальная функция $R_{l_e=j\mp 1/2}^{c,\pm}(r)$ внутри нанокристалла удовлетворяет радиальному уравнению:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_c(E)}\nabla_\ell^2 R_l^c(r) = ER_l^c(r), \quad (1.41)$$

$$\nabla_\ell^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 r} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Решения уравнения (1.41) могут быть записаны как

$$R_l^c(r) = \frac{C_l^\pm}{a^{3/2}} j_l(kr), \quad k = \sqrt{\frac{2m_c(E)E}{\hbar^2}}, \quad (1.42)$$

где j_l - сферические функции Бесселя, C_l - вещественные константы, определяемые условием нормировки.

Огибающие функции валентной зоны для такого состояния могут быть найдены с помощью (1.32), при этом при переходе к сферическим координатам $\Psi_{j,m}^{v,\pm}$ и $\Psi_{j,m}^{so,\pm}$ имеют вид (1.27),(1.28) и (1.29), где радиальные волновые функции валентной зоны связаны с радиальными функциями зоны проводимости соотношениями:

$$R_{j-3/2}^v(r) = \sqrt{\frac{(2j+3)}{12j}} \frac{\hbar P}{(E_g + E)} \hat{A}_{j-1/2}^+ R_{j-1/2}^c(r)$$

$$R_{j+1/2}^v(r) = -\sqrt{\frac{(2j-1)}{4j}} \frac{\hbar P}{(E_g + E)} \hat{A}_{j-1/2}^- R_{j-1/2}^c(r) \quad (1.43)$$

$$R_{j+1/2}^{so}(r) = -\sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\hbar P}{(E_g + \Delta_{so} + E)} \hat{A}_{j-1/2}^+ R_{j-1/2}^c(r)$$

для $j = l_e + 1/2$, и

$$R_{j-1/2}^v(r) = -\sqrt{\frac{(2j-1)}{6(2j+2)}} \frac{\hbar P}{(E_g + E)} \hat{A}_{j+1/2}^- R_{j+1/2}^c(r)$$

$$R_{j+3/2}^v(r) = \sqrt{\frac{(2j+3)}{2(2j+2)}} \frac{\hbar P}{(E_g + E)} \hat{A}_{j+1/2}^+ R_{j+1/2}^c(r) \quad (1.44)$$

$$R_{j-1/2}^{so}(r) = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\hbar P}{(E_g + \Delta_{so} + E)} \hat{A}_{j+1/2}^- R_{j+1/2}^c(r)$$

$j = l_e - 1/2$. Здесь дифференциальные операторы \hat{A}_l^\pm определены как:

$$\hat{A}_\ell^+ = -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell}{r}, \quad \hat{A}_\ell^- = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell+1}{r}. \quad (1.45)$$

Следует отметить, что для дифференциальных операторов выполняется тождество

$$A_{\ell+1}^- A_{\ell}^+ = A_{\ell-1}^+ A_{\ell}^- = -\nabla_{\ell}^2. \quad (1.46)$$

Легко увидеть, что радиальные волновые функции не могут удовлетворять граничному условию для непроницаемого потенциального $R(r = a) = 0$ одновременно. Однако, поскольку данная модель предназначена только для описания состояний электрона, то граничное условие принято ставить только на волновые функции зоны проводимости:

$$R^c(r = a) = 0, \quad (1.47)$$

что приводит к $j_l(ka) = 0$. Такое условие соответствует исчезновению вклада зоны проводимости в волновую функцию электрона на поверхности, однако, как легко видеть, вклады валентной зоны остаются конечными. В работе [А3] применение такого условия для расчета спектра электронов обосновывалось рассмотрением случая конечного, но очень высокого потенциального барьера на поверхности, обусловленного скачком V ширины запрещенной зоны внутри нанокристалла и в окружающей матрице, для которого рассматривались граничные условия на R^c в виде

$$\begin{aligned} R_l^c(r = a) &= \text{const}, \\ \frac{1}{m_c(E)} \frac{\partial R_l^c}{\partial r} \Big|_{r=a} &= \text{const}. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Условия (1.48) не включают в явном виде член, зависящий от полного момента $j = l \pm 1/2$ и позволяющий описать спин-орбитальное расщепление уровней электрона с $l > 0$, которое индуцируется наличием сферической гетерограницы с конечным потенциальным барьером [А3, 43, 48]. Это расщепление мало по сравнению с энергией уровня и может быть рассмотрено как возмущение. В [А3] было показано, что для уровней энергии квантования $E \ll V$, результаты расчета с условием (1.48) дают результаты, практически совпадающие с расчетом с условием (1.47). Здесь следует, однако, сделать следующие замечания. Во-первых, условия (1.48) в общем случае гарантируют непрерывность радиальных функций R^v , R^{so} на границе только при некоторых дополнительных предположениях, в частности, о непрерывности параметра P через границу (как и предполагалось

в работе [A3]). Во-вторых, применение СГУ (1.47) не позволяет описать индуцированное поверхностью спин-орбитальное расщепление даже как возмущение. Анализ применимости граничных условий (1.48) и (1.47), а также формулировка обобщенных граничных условий в моделях конечного и бесконечного потенциального барьера будут даны в Главе 2.

Условие (1.47) приводит к следующему уравнению для определения уровней энергии электрона [A3]:

$$E_{n,l,m}^e = \frac{\hbar^2 \phi_{n,l}^2}{2m_c(E)a^2}. \quad (1.49)$$

Размерная зависимость уровней размерного квантования электрона с $l_e = 0$ ($1S_e$ и $2S_e$ для $n_e = 1$ и $n_e = 2$, соответственно), $l_e = 1$ ($1P_e$) и $l_e = 2$ ($1D_e$), рассчитанная согласно (1.49), показана на Рисунке 1.1 (верхняя панель). Расчеты проведены для нанокристаллов CdSe с параметрами, определенными и анализа спектров поглощения, как будет обсуждаться в параграфе 1.8.

Таким образом, рассмотренная усеченная восьмизонная $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель для электронов сводится к однозонной модели эффективной массы с учетом непараболичности закона дисперсии. Учет вклада валентной зоны в состояния электронов приводит к непараболичности уровней энергии, т.е. к отклонению размерной зависимости от закона $1/a^2$ в выражении (1.3), предсказанному в рамках одной модели эффективной массы [7]. Однако видно, что для нижнего основного уровня размерного квантования электрона $1S_e$ выражение (1.3) является хорошим приближением. Поэтому в дальнейшем во многих задачах основное состояние электрона будет рассматриваться в рамках однозонной модели эффективной массы.

1.4.2. Основной уровень размерного квантования электрона

В рамках однозонной модели эффективной массы волновые функции основного состояния электрона имеют вид

$$\Psi_{\pm 1/2}^e(\mathbf{r}) = R_e(r) Y_{00} u_{1/2, \pm 1/2}^c, \quad (1.50)$$

где $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ и $R_e(r)$ - радиальная функция, удовлетворяющая условию нормировки $\int R_e^2 r^2 dr = 1$. Для модели нанокристалла с непроницаемым (бесконечным)

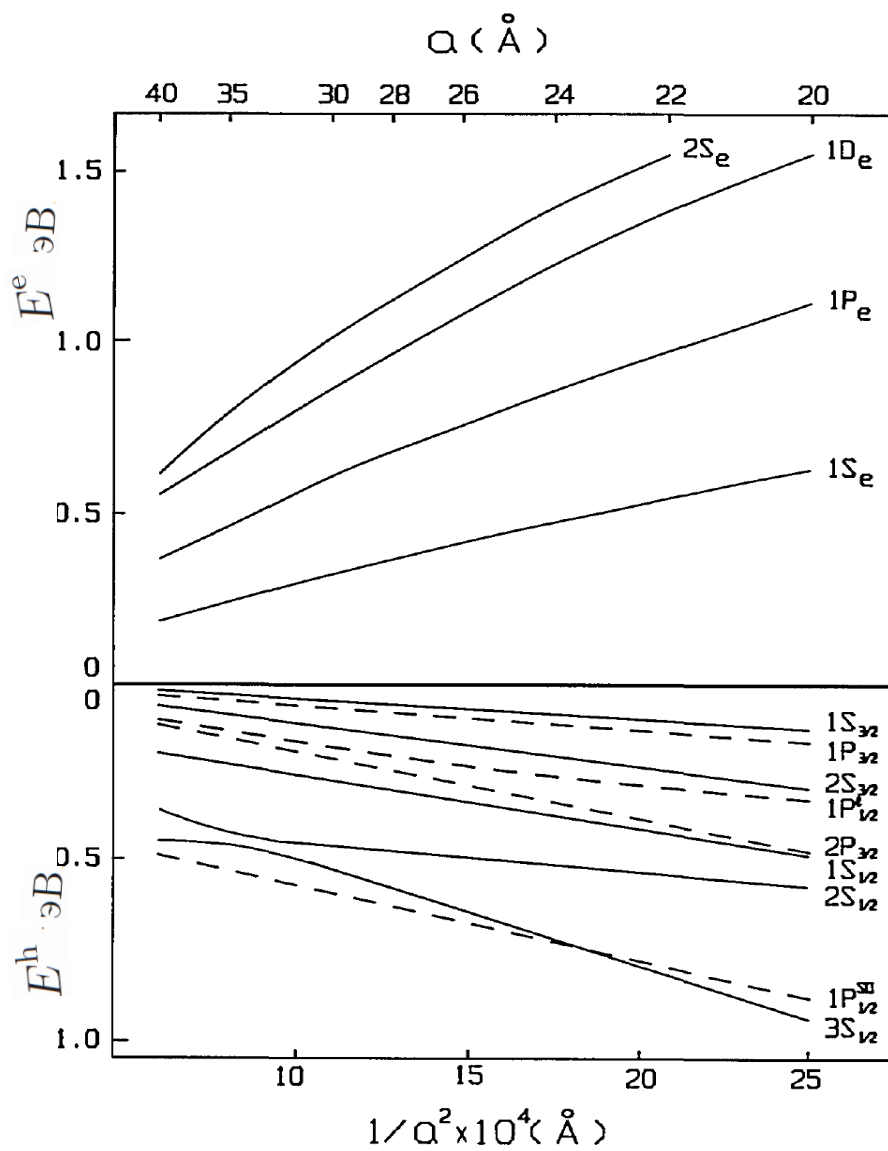


Рис. 1.1. Размерная зависимость уровней размерного квантования электрона E^e (верхняя панель) и дырки E^h (нижняя панель) в сферических нанокристаллах CdSe.

потенциальным барьером на границе

$$R_e(r) = \sqrt{\frac{2}{a^3}} j_0(\pi r/a), \quad E_{1S}^e = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2}. \quad (1.51)$$

Обсудим также основное состояние электрона в плавном сферически-симметричном потенциале. Такой потенциал возникает, например, в гетеронанокристаллах или эпитаксиальных квантовых точках A2B6 с плавным изменением концентрации состава от центра к поверхности и может быть аппроксимирован функцией Гаусса [49, 50]. Предельным случаем такого потенциала, позволяющим качественно описать все основные особенности, является параболический потенциал сферического гармонического осциллятора [A14,A24], который можно записать как:

$$V_{\text{par}}(r) = \frac{\kappa_{\text{par}}}{2} r^2, \quad (1.52)$$

где $\kappa_{\text{par}} = \kappa_e$ характеризует упругость потенциала для электронов. Энергии и волновые функции электрона в рамках однозонной модели эффективной массы могут быть найдены точно. Причем для основного состояния $1S_{1/2}$ электрона получаем [A14,A24]:

$$E_{1S}^{e,\text{par}} = \frac{3}{2} \hbar \omega_e = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m_e L_e^2}, \quad (1.53)$$

и

$$R_{e,\text{par}}(r) = \frac{2}{\pi^{1/4} L_e^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{2L_e^2}\right]. \quad (1.54)$$

Здесь $\omega_e = \sqrt{\kappa_e/m_e}$ and $L_e = \sqrt{\hbar/m_e \omega_e}$ - характерные частота и длина осциллятора. Сравнивая выражения (1.53) и (1.51) можно увидеть, что $E_{1S}^{e,\text{par}} = E_{1S}^e$ при $a \approx \sqrt{3}L_e$. При этом волновая функция $R_{e,\text{par}}(r)$ обращается в ноль на расстоянии $r \approx 3L_e$ от центра нанокристалла.

1.5. Спектр размерного квантования дырок

1.5.1. Усеченная восьмизонная модель для дырок

Для описания спектра дырок мы пренебрегаем дисперсией электронов и полагаем $\gamma_c = 0$ в первом уравнении (1.14). Это позволяет выразить спиновую функцию зоны проводимости Ψ^c через спиновый вектор валентной зоны Ψ^v :

$$\Psi^c = -\frac{i\hbar P}{E_c - \varepsilon} \mathbf{k} \cdot \Psi^v = -\frac{i\hbar P}{E_g + E^h} \mathbf{k} \cdot \Psi^v, \quad (1.55)$$

где уровень энергии размерного квантования дырки $E^h = E_v - \varepsilon$ отсчитывается от потолка валентной зоны. Подставляя (1.55) во второе уравнение, получаем:

$$\begin{aligned} (E^h - \frac{\Delta_{so}}{3})\Psi^v - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{E_g + E^h} + (\gamma_1 + 4\gamma) \right] \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \Psi^v) \\ + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - 2\gamma) \mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \Psi^v) + i \frac{\Delta_{so}}{3} (\boldsymbol{\sigma} \times \Psi^v) = 0 \end{aligned} \quad (1.56)$$

Видно, что подмешивание состояний зоны проводимости к состояниям дырок проявляется в зависимости от энергии массы легких дырок в модели $\Delta_{so} = 0$ и описывается параметром $\beta_l(E^h) = \gamma_1 + 4\gamma + E_p/(E_g + E^h)$. Таким образом, усеченная восьмизонная модель для дырок сводится к шестизонной модели с учетом непараболичности закона дисперсии легких дырок. Явное представление восьмизонной волновой функции дырок с учетом (1.55) необходимо, например, для расчета скорости нерадиационных Оже-процессов. Однако для описания спектра дырок обычно достаточно рассмотреть шестизонную модель Латтинжера (1.56), с заменой $\beta_l(E)$ на $\beta_l^L = \gamma_1^L + 4\gamma^L$. Спектр размерного квантования дырок в такой модели рассчитывался в работах [30] и затем в работе автора [A3]. При этом волновые функции дырок характеризуются значениями полного момента $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$. Огибающие волновые функции $\Psi_{j,m}^{v,\pm}$, $\Psi_{j,m}^{so,\pm}$ в базисе функций (1.20), (1.21) описываются выражениями (1.27), (1.28), (1.29). Причем уровни энергии удобно обозначать как nQ_j , где $Q = S, P, D, \dots$ обозначает симметрию, соответствующую наименьшему значению орбитального момента $l_h = j - 3/2$ для знака $+$ и $l_h = j - 1/2$ для знака $-$, и $n = n_h$ - порядковый номер уровня данной симметрии. Например, основное состояние дырки обозначается как $1S_{3/2}$. Для состояний с $j = 1/2$ необходима дополнительная нотация: $nP_{1/2}^{lh}$ обозначает уровни энергии легких дырок, в то время как $nP_{1/2}^{so}$ - уровни энергии спин-орбитально отщепленных дырок.

Размерная зависимость уровней размерного квантования дырки $E_{nQ_j}^h$ показана на Рисунке 1.1 (нижняя панель). Расчеты проведены для нанокристаллов CdSe с параметрами, определенными и анализа спектров поглощения, как будет обсуждаться в параграфе 1.8. Видно, что нижние уровни размерного квантования всегда меньше энергии спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{so} = 420$ мэВ в CdSe. Поэтому для описания основного состояния дырки можно пользоваться четырехзонной моделью Латтинжера, которая пренебрегает вкладом спин-орби-

тально отщепленной подзоны.

1.5.2. Основное состояние дырки в полупроводниках с большим спин-орбитальным взаимодействием

Рассмотрим теперь дырку из валентной подзоны Γ_8 в полупроводниках с большим спин-орбитальным расщеплением. Гамильтониан Латтинжера для полупроводников с четырехкратно вырожденной валентной подзоной Γ_8 может быть записан в сферическом приближении как [51]

$$\hat{H}_L = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1^L + \frac{5}{2}\gamma^L \right) \hat{k}^2 - 2\gamma^L (\hat{\mathbf{k}}\mathbf{J})^2 \right]. \quad (1.57)$$

Здесь \mathbf{J} - это оператор собственного углового момента дырки для $J = 3/2$, и γ_1^L и $\gamma^L = (2\gamma_2^L + 3\gamma_3^L)/5$ - это параметры Латтинжера, связанные с эффективными массами легкой и тяжелой дырки как $m_{lh, hh} = m_0/(\gamma_1^L \pm 2\gamma^L)$.

Основной уровень размерного квантования дырок в сферической квантовой точке из полупроводника с вырожденной валентной подзоной Γ_8 соответствует состоянию $1S_{3/2}$ [A1, A3]. Данное состояние имеет полный угловой момент $\mathbf{j} = \mathbf{J} + \mathbf{L}$ с $j = 3/2$ и является четырехкратно вырожденным по проекции $M = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ на ось z . Волновая функция данного состояния может быть записана в общем виде как [51]

$$\Psi_M^h = 2 \sum_{l=0,2} (-1)^{M-3/2} (i)^l R_l(r) \sum_{m+\mu=M} \begin{pmatrix} l & 3/2 & 3/2 \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{l,m} u_\mu, \quad (1.58)$$

где $\begin{pmatrix} i & k & l \\ m & n & p \end{pmatrix}$ - это 3j-символы Вигнера, и u_μ ($\mu = \pm 1/2, \pm 3/2$) - это блоховские функции четырехкратно вырожденной валентной зоны Γ_8 , которые даются выражением (1.20). Заметим, что фактор $(i)^l$ введен из-за того, что мы используем определение сферических гармоник Y_{lm} согласно [44], тогда как в работе [51] сферические гармоники были определены согласно с [52]. Функция (1.58) соответствует огибающей $\Psi_{j,m}^{v,+}$ (1.27) при $j = 3/2$, $M = m$.

Радиальные волновые функции R_0 и R_2 в выражении (1.58) нормированы условием $\int (R_0^2 + R_2^2) r^2 dr = 1$ и удовлетворяют следующей системе радиальных уравнений [51]:

$$\begin{aligned} \frac{1+\beta}{\beta} \nabla_0^2 R_0(r) + \frac{1-\beta}{\beta} \hat{A}_1^- \hat{A}_2^- R_2(r) &= \frac{2m_{hh}}{\hbar^2} [E_{1S_{3/2}} - V(r)] R_0(r) \\ \frac{1-\beta}{\beta} \hat{A}_1^+ \hat{A}_0^+ R_0(r) + \frac{1+\beta}{\beta} \nabla_2^2 R_2(r) &= \frac{2m_{hh}}{\hbar^2} [E_{1S_{3/2}} - V(r)] R_2(r), \end{aligned} \quad (1.59)$$

где $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ отношение масс легкой и тяжелой дырки, $V(r)$ - пространственно-ограничивающий потенциальный профиль, и дифференциальные операторы \hat{A}_ℓ^+ и \hat{A}_ℓ^- определены выражением (1.45).

Для $\beta \rightarrow 0$ дырочные радиальные функции R_0 и R_2 удовлетворяют хорошо известному дифференциальному соотношению [51] которое получается из системы (1.59):

$$\frac{dR_0}{dr} + \frac{dR_2}{dr} + \frac{3}{r}R_2 = 0. \quad (1.60)$$

В этом предельном случае явный вид волновых функций $R_0(r)$ и $R_2(r)$ для нанокристаллов с радиусом $a < a_h$ с непроницаемым потенциальным барьером $V(r) \rightarrow \infty$ при $r \leq a$ был впервые найден в работе [A1]. В предельном случае $\beta = 1$ вклад R_2 от d -симметричной функции с орбитальным моментом $l_h = 2$ исчезает, и радиальная волновая функция R_0 имеет такой же вид, как и для простой невырожденной зоны. В общем случае произвольного отношения масс волновые функции могут быть найдены точно в виде [9, 32, A4]:

$$\begin{aligned} R_2(r) &= \frac{A}{a^{3/2}} \left[j_2(\varphi r/a) + \frac{j_0(\varphi)}{j_0(\varphi\sqrt{\beta})} j_2(\varphi\sqrt{\beta}r/a) \right], \\ R_0(r) &= \frac{A}{a^{3/2}} \left[j_0(\varphi r/a) - \frac{j_0(\varphi)}{j_0(\varphi\sqrt{\beta})} j_0(\varphi\sqrt{\beta}r/a) \right], \end{aligned} \quad (1.61)$$

где константа A определяется условием нормировки. Безразмерный параметр φ является первым корнем выражения $j_0(\varphi)j_2(\sqrt{\beta}\varphi) + j_2(\varphi)j_0(\sqrt{\beta}\varphi) = 0$, и описывает энергию основного уровня размерного квантования дырки [9]:

$$E_{1S_{3/2}}^h = \frac{\hbar^2\varphi(\beta)^2}{2m_{hh}a^2} = \varepsilon_{3/2} \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_{hh}a^2}. \quad (1.62)$$

Зависимость энергии основного состояния $\varepsilon_{3/2} = \varphi^2(\beta)/\pi^2$, выраженная в единицах энергии (1.3) для невырожденной зоны с эффективной массой дырки $m_h = m_{hh}$, показана на Рисунке 1.2. Видно, что энергия основного уровня размерного квантования меняется приблизительно в ≈ 3.4 раза от предельного случая $\beta = 0$, соответствующего максимальному подмешиванию волновой функции d -симметрии до 1 в случае $\beta = 1$. Рассмотрим также основное состояние дырки в параболическом потенциале сферического гармонического осциллятора $V(r) = V_{\text{par}}(r)$ (1.52), в котором $\kappa_{\text{par}} = \kappa_h$ характеризует упругость потенциала для дырок. Точного решения такой задачи в случае $\beta \neq 1$ не существует. В работах [A14,A24] волновые функции и энергия основного состояния были найдены

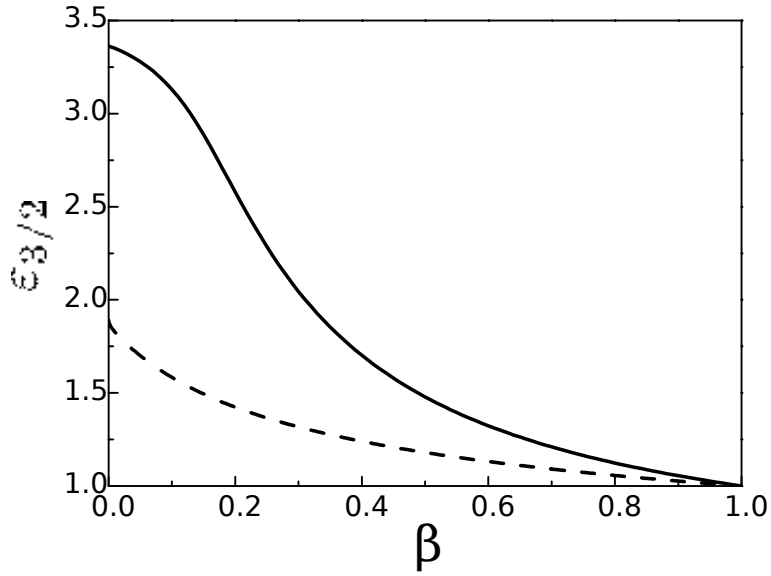


Рис. 1.2. Зависимость безразмерной энергии основного состояния дырки $\epsilon_{3/2}$ в сферическом нанокристалле с резким непроницаемым потенциальным барьером (сплошная линия) и с параболическим потенциальным профилем (штриховая линия), соответственно, от отношения масс легкой и тяжелой дырок β .

вариационным методом. В работе [A14] были предложены однопараметрические пробные функции, позволяющие найти зависимость энергии основного состояния от отношения масс β с точностью порядка 5% по сравнению с результатами численного расчета [A24]. В работе [A24] были найдены более точные трехпараметрические пробные функции, позволяющие также с хорошей точностью найти расщепление основного состояния дырки, например в одноосном поле деформации (см. параграф 1.6) или внешнем магнитном поле. В результате расчетов, энергия волнового состояния дырки была найдена в виде [A14, A24] :

$$E_{1S_{3/2}}^{\text{h,par}} = \frac{3}{2} \hbar \omega_h \epsilon_{3/2}^{\text{par}}(\beta) = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m_{\text{hh}} L_h^2} \epsilon_{3/2}^{\text{par}}(\beta). \quad (1.63)$$

Здесь $\omega_h = \sqrt{\kappa_h/m_{\text{hh}}}$ and $L_h = \sqrt{\hbar/m_{\text{hh}}\omega_h}$ - характерные частота и длина осциллятора для тяжелой дырки. Безразмерная функция $\epsilon_{3/2}(\beta)$ показана на Рис. 1.2 штриховой линией. Ее значения меняются от $\sqrt{161/45} \approx 1.9$ до 1 при изменении β от 0 до 1. Видно, что вариация энергии основного состояния дырки с изменением β в случае параболического потенциала в полтора раза меньше, чем в случае резкого непроницаемого барьера на границе. Из этого можно сделать вывод о том, что смешивание состояний валентных подзон легких и тяжелых дырок в

плавном потенциале слабее влияет на энергию размерного квантования дырки, чем в случае резкого бесконечного потенциального барьера.

Для рассмотрения взаимодействия дырок в основном состоянии с возмущениями, которые могут быть разложены в ряд по сферическим гармоникам Y_{lm} , оказывается полезным следующее выражение для матричных элементов, полученное впервые для расчета энергии кулоновского отталкивания двух дырок в работах автора [A1] и [53]:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{M_1}^h(\mathbf{r}) | Y_{l,m} | \Psi_{M_2}^h(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega} &= \frac{\delta_{M_1, M_2}}{2\sqrt{\pi}} \delta_{l,0} [R_0^2(r) + r_2^2(r)] + \\ & \frac{2\delta_{l,2}}{\sqrt{\pi}} (-1)^{M_1+1/2} \begin{pmatrix} 2 & 3/2 & 3/2 \\ m & M_2 & -M_1 \end{pmatrix} R_0(r) R_2(r), \end{aligned} \quad (1.64)$$

где $\delta_{\alpha,\beta}$ - символ Кронекера. Здесь функции $\Psi_{M_1}^h(\mathbf{r})$ даны выражением (1.58).

1.6. Анизотропное расщепление основного состояния дырки

Сферическая симметрия может быть нарушена наличием внутреннего кристаллического поля в гексагональных полупроводниках со структурой вюрцита (например, в CdSe), а также отклонением формы нанокристалла от сферической. Совместное действие этих эффектов можно записать в виде обобщенной одноосной деформации (ось асимметрии совпадает с осью c в гексагональных полупроводниках) [9]:

$$\hat{H}^{\text{an}} = \frac{\Delta}{2} [5/4 - \hat{j}_z^2], \quad \Delta = \Delta_{\text{int}} + \Delta_{\text{sh}}, \quad (1.65)$$

где Δ_{int} описывает эффект кристаллического поля и Δ_{sh} - эффект несферической (эллипсоидальной) формы пространственно-ограничивающего потенциала (резкого или плавного) для дырок. В рамках первого порядка теории возмущений, такая одноосная деформация приводит к расщеплению основного состояния дырки на состояния с проекциями момента $M = \pm 3/2$ и $M = \pm 1/2$ на ось анизотропии (так называемые состояния "тяжелых" и "легких" дырок), причем порядок уровней зависит от знака Δ :

$$E_{1S_{3/2}, M}^h = E_{1S_{3/2}}^h + \frac{\Delta}{2} \left[\frac{5}{4} - M^2 \right]. \quad (1.66)$$

1.6.1. Внутреннее кристаллическое поле

Эффект внутреннего кристаллического поля в гексагональных полупроводниках в квазикубическом приближении в рамках шестизонной модели Латтинжера учитывается как действие поля одноосной деформации [54] $\hat{V}_{\text{cr}}^0 = \Delta_{\text{cr}}^0(1 - I_z^2)$, где Δ_{cr}^0 описывает расщепление легких и тяжелых дырок в отсутствие спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{\text{so}} = 0$. Совместный эффект спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля расщепляют шестикратно вырожденную вершину валентной зоны на три подзоны, которые обычно обозначаются как А, В и С по порядку от вершины. В общем случае выражения для энергий расщепления между ними приведены, например, в работе [А5]. При этом, в случае $\Delta_{\text{cr}}^0 \ll \Delta_{\text{so}}$, реализующимся в объемном CdSe гексагональной модификации (w-CdSe), верхние подзоны А и В можно рассматривать как расщепленные состояния тяжелых и легких дырок из зоны Γ_8 , описываемое гамильтонианом [54] $\hat{V}_{\text{cr}} = \Delta_{\text{cr}}(5/8 - J_z^2/2)$, где $\Delta_{\text{cr}} \approx 2\Delta_{\text{cr}}^0/3$ [А5].

Рассматривая воздействие \hat{V}_{cr} как возмущение, можно найти связанное с внутренним кристаллическим полем расщепление основного уровня дырки в нанокристаллах типа w-CdSe как [32]

$$\Delta_{\text{int}} = \Delta_{\text{cr}} v_{\text{int}}(\beta) = \Delta_{\text{cr}} \int dr r^2 [R_0^2(r) - (3/5)R_2^2(r)]. \quad (1.67)$$

В любом пространственно-ограничивающем потенциале v_{int} возрастает от 0.2 при $\beta = 0$ до 1 for $\beta = 1$. Значение v_{int} при $\beta = 0$ определяется условием (1.60), которое приводит к $\int R_2^2 r^2 dr = \int R_0^2 r^2 dr = 1/2$. Для $\beta = 1$, значение $v_{\text{int}} = 1$ связано с исчезновением R_2 . Зависимости $v_{\text{int}}(\beta)$ для двух потенциалов, резкого непроходимого барьера и параболического потенциала, показаны на Рисунке 1.3(а). Для w-CdSe, в котором $\beta \approx 0.3$, значения $v_{\text{int}} \approx 0.94$ и $v_{\text{int}}^{\text{par}} \approx 0.87$, соответственно. В работах автора [55] и [56], зависимости $v_{\text{int}}(\beta)$ были также рассчитаны автором для дырки, связанной на акцепторе для случая большой и малой величины спин-орбитального взаимодействия Δ_{so} , соответственно.

В объемном w-CdSe, значение $\Delta_{\text{cr}} = 25$ мэВ было определено в работах [А5,А6] из анализа спектров экситонного магнитопоглощения. Причем было обнаружено, что расщепление состояний тяжелого (А) и легкого (В) экситонов практически равно расщеплению вершины валентной зоны. В данном случае,

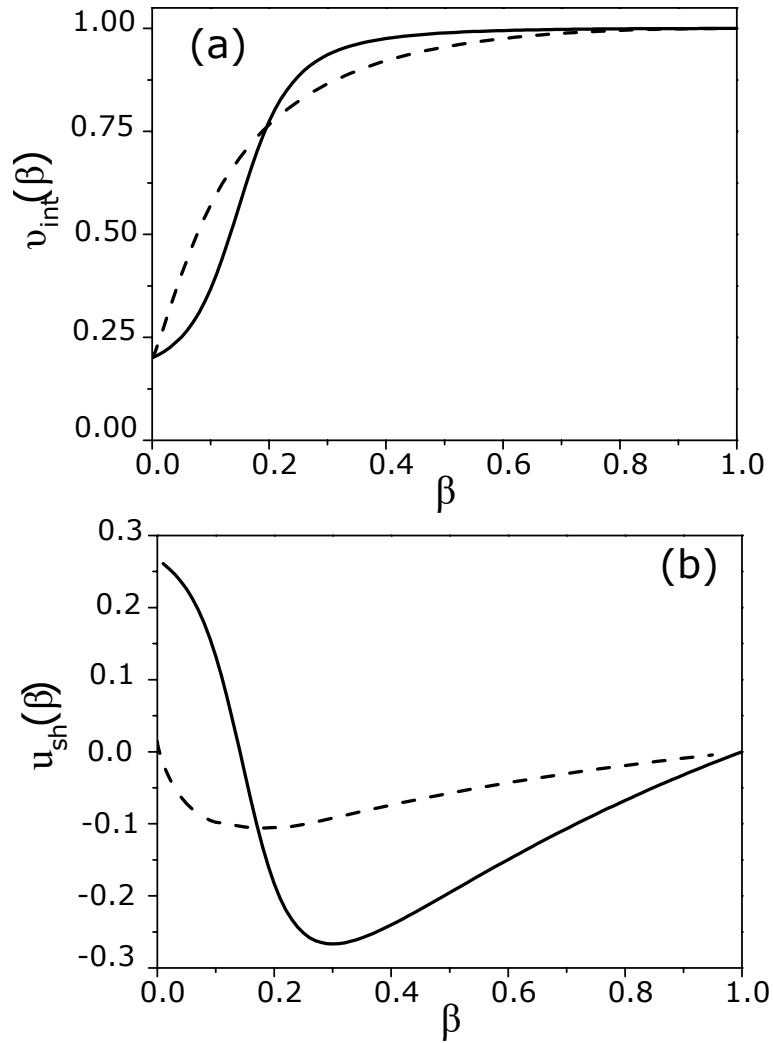


Рис. 1.3. (а) Зависимость безразмерной функции $v_{\text{int}}(\beta)$, связанной с расщеплением уровней дырки, вызванным гексагональной кристаллической структурой, для стандартного (сплошная линия) и параболического пространственно-ограничивающего потенциалов (пунктирная линия), описанных в тексте от отношения эффективных масс легкой и тяжелой дырки β . (б) Зависимость безразмерной функции $u_{\text{sh}}(\beta)$, связанной с расщеплением уровней дырки, вызванным влиянием эллипсоидальной формой нанокристалла на кинетическую энергию дырки, для стандартного (сплошная линия) и параболического пространственно-ограничивающего потенциалов (пунктирная линия) от отношения эффективных масс легкой и тяжелой дырки β .

действие кристаллического поля \hat{V}^{cr} не рассматривалось как возмущения, так как величина $\Delta_{\text{cr}} = 25$ мэВ больше или сопоставима с энергиями связи экситона. Область применимости теории возмущений для расчета Δ_{int} была оценена с помощью численных расчетов для параболического потенциала в работе [A24], причем оказалось, что формула (4.12) хорошо аппроксимирует результаты численных расчетов при $|\Delta_{\text{cr}}/E_{1S_{3/2}}| \leq 2$. Это условие выполняется во всей области размеров нанокристаллов CdSe, при которых возможно рассмотрение режима сильного размерного квантования.

1.6.2. Несферичность формы потенциала

В работе [A4] были рассмотрены нанокристаллы, поверхность которых имеет форму эллипсоида вращения и описывается уравнением

$$\frac{x^2 + y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (1.68)$$

При этом случаи $c > b$ ($c < b$) соответствуют вытянутым (сплюснутым) нанокристаллам. Замена переменных $x \rightarrow x(b/a)$ и $z \rightarrow z(c/a)$, приводит (1.68) к уравнению сферы с радиусом a , который определяется из условия сохранения объема нанокристалла $a^3 \approx b^2c$, причем при малом отклонении формы от сферы

$$b = a(1 - \mu/3), \quad c = a(1 + 2\mu/3),$$

где $\mu = c/b - 1$ - степень эллиптичности. Эта же замена переменных приводит гамильтониан Латтинжера \hat{H}_L (1.57) к виду $\hat{H}_L + \hat{H}_k^a$, [A4]:

$$\hat{H}_k^a = \frac{2\mu}{3} \frac{\hbar^2}{2m_0} [(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma)(\hat{k}^2 - 3\hat{k}_z^2) - \quad (1.69)$$

$$-2\gamma[(\hat{\mathbf{k}}\mathbf{J})^2 - 3\{(\hat{\mathbf{k}}\mathbf{J})\hat{k}_z J_z\}]] . \quad (1.70)$$

Здесь $\{xy\} = (xy + yx)/2$, и оставлены только линейные по малому параметру μ члены. При малых значениях μ , результат действия \hat{H}_k^a может быть найден в первом порядке теории возмущений как [A4,A14,A24]:

$$\Delta_{\text{sh}} = 2\mu u_{\text{sh}} E_{1S_{3/2}}(\beta) = \frac{\mu \hbar^2}{3m_h} \left[I_1 - \frac{1}{5}I_2 + \frac{4}{5}I_3 - \frac{1}{\beta} \left(I_1 - \frac{1}{5}I_2 - \frac{4}{5}I_3 \right) \right], \quad (1.71)$$

где

$$I_1 = \int r^2 dr \left[\frac{dR_0(r)}{dr} \right]^2, \quad I_2 = \int r^2 dr \left(\left[\frac{dR_2(r)}{dr} \right]^2 + \frac{6R_2(r)^2}{r^2} \right),$$

$$I_3 = \int r^2 dr R_2(r) \left[\frac{d^2 R_0(r)}{dr^2} - \frac{dR_0(r)}{r dr} \right]. \quad (1.72)$$

Плавный параболический потенциальный профиль, имеющего симметрию эллипсоида вращения, может быть записан как

$$V_{\text{par}}^{\text{a}} = \frac{\kappa_{\rho}}{2}\rho^2 + \frac{\kappa_z}{2}z^2 = V_{\text{par}}(r) + V_{\text{par}}^{\text{a}}(\rho, z, \mu), \quad (1.73)$$

$$V_{\text{par}}^{\text{a}}(\rho, z, \mu) = \kappa_{\text{par}}\mu \left(z^2 - \frac{1}{3}r^2 \right), \quad (1.74)$$

где $\kappa_{\text{par}} = (2\kappa_{\rho} + \kappa_z)/3$ и $\mu = (\kappa_{\rho} - \kappa_z)/2\kappa$. Разложение (1.73) является точным при всех значениях степени эллиптичности μ . При малых μ действие $V_{\text{par}}^{\text{a}}$ может быть рассмотрено как возмущение двумя способами: непосредственно как возмущение потенциальной энергии, или переведено в возмущение $\hat{H}_{\text{k}}^{\text{a}}$ описанной выше заменой переменных, причем $\kappa_{\text{par}} = 1/a^2$, $\kappa_{\rho} = 1/b^2$, $\kappa_z = 1/c^2$. Расчеты обоими способами с помощью волновых функций основного состояния, найденных численным методом, дают одинаковые ответы, совпадающие в области $|\mu| < 0.3$ с результатами численного расчета, точно учитывающего действие $V_{\text{par}}^{\text{a}}$ [A24]. Расчеты с помощью вариационных функций дают приближение к точному результату в данной области с погрешностью порядка 5-10 %. Состояния дырок в эллипсоидальном параболическом потенциале в случае сильной анизотропии были рассмотрены в работе [57].

На Рис. 1.3(b) приведены зависимости функции $u_{\text{sh}}(\beta)$ для двух потенциальных профилей: резкого непроницаемого барьера и параболического потенциала. Для обоих потенциалов u_{sh} зависит только от β . В случае резкого потенциального барьера, u_{sh} изменяется от $4/15$ при $\beta = 0$ до нуля при $\beta = 1$ и при этом меняет свой знак с положительного на отрицательный при $\beta \approx 0.14$ [A4]. В случае параболического потенциала, $u_{\text{sh}}^{\text{par}}$ остается отрицательной практически во всем диапазоне значений β . Величина u_{sh} при $\beta = 0$ определена условием (1.60) которое дает $I_1 = I_2 = I_3$ и $I_1 = E_{1S_{3/2}}(0)m_h/\hbar^2$ ($1/2E_{1S_{3/2}}(0)m_h/\hbar^2$) для резкого (параболического) потенциалов. Разница значений u_{sh} при $\beta = 0$ связана во-первых с вкладом потенциальной энергии в $E_{1S_{3/2}}(0)$ в случае параболического потенциала. Кроме того, $(I_1 - I_2/5 - 4I_3/5)$ содержит линейные по β члены в случае параболического потенциала, в то время как $(I_1 - I_2/5 - 4I_3/5)/\beta = 0$ для волновых функций (1.61) Расщепление, связанное с анизотропией формы исчезает при $\beta = 1$ в следствие исчезновения R_2 .

Следует отметить, что знак степени эллиптичности μ вместе со знаком

функции u_{sh} при заданном значении отношения масс β определяет порядок уровней легкой и тяжелой дырок, в кубических нанокристаллах (НК) несферической формы. При этом, в сплюснутых ($\mu < 0$) нанокристаллах CdTe с резким потенциалом ($u_{\text{sh}}(\beta \approx 0.1) > 0$) основным состоянием является состояние легких дырок $M = \pm 1/2$. Такой порядок уровней противоположен известному порядку уровней в двумерной квантовой яме (КЯ) и связан с сильным смешиванием в сферическом потенциале легких и тяжелых дырок при малых значениях β . Действительно, в КЯ основным состоянием на дне подзоны будут тяжелые дырки, однако их закон дисперсии в плоскости ямы связан с легкой массой, а у подзоны легких дырок - с тяжелой [58]. Такая анизотропия эффективных масс параллельно и поперечно оси анизотропии аналогична анизотропии масс, например, в w-CdSe [A5]. Поэтому при конечных значениях волнового вектора в плоскости квантовой ямы CdTe порядок уровней легких и тяжелых подзон поменяется. В случае параболического пространственного потенциала (или плавного потенциала, описывающегося функцией Гаусса) порядок уровней изменится и станет типичным для КЯ. В вытянутых ($\mu > 0$) НК CdTe с резким потенциальным профилем порядок уровней аналогичен порядку в сферических НК w-CdSe. При этом в w-CdSe ($u_{\text{sh}}(\beta \approx 0.3) < 0$). Поэтому в сплюснутых (вытянутых) нанокристаллах CdSe расщепление $\Delta_{\text{sh}} > 0$ ($\Delta_{\text{sh}} < 0$) и увеличивает (уменьшает) полную величину анизотропного расщепления Δ . Как будет обсуждаться в Главе 3 этот факт играет важную роль в формировании тонкой структуры уровней краевого экситона в НК и, таким образом, проявляется в спектрах низкотемпературной ФЛ.

В спектрах поглощения, однако, роль анизотропного расщепления сводится только к уширению пиков, так как положение "центра масс" уровня, $E_{1S_{3/2}}^h$, в линейном по μ приближении не сдвигается, так как $\sum_M E_{1S_{3/2},M}^h = 0$. Такой же результат для резкого потенциального профиля был получен для простой зоны проводимости в [52]. Для параболического потенциала такой же результат для зоны проводимости получается точно: относительный сдвиг (понижение) уровня размерного квантования электрона в параболическом потенциале эллипсоидальной формы пропорционален $\mu^2/9$ [A24].

1.7. Кулоновское взаимодействие носителей в нанокристаллах

Рассмотрим теперь кулоновское взаимодействие носителей в нанокристаллах. В режиме сильного размерного квантования оператор взаимодействия

$$V_{\text{Col}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \frac{e^2}{\epsilon^{\text{in}} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (1.75)$$

может быть учтен в рамках первого порядка теории возмущений [7]. Здесь e - заряд электрона, ϵ^{in} -диэлектрическая константа внутри НК, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ - координаты заряженных частиц, знак $+$ соответствует отталкиванию двух одноименных носителей (электронов или двух дырок), знак $-$ - притяжению электрона и дырки. Усреднение оператора (1.75) на функциях полного момента выполняется с помощью известного разложения [59] :

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l(r_1, r_2) P_l(\cos \theta), \quad (1.76)$$

где

$$a_l(r_1, r_2) = r_{<}^l / r_{>}^{l+1}, \quad (1.77)$$

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2), \quad (1.78)$$

θ - угол между векторами $\mathbf{r}_1 = (r_1, \Omega_1) = (r_1, \Theta_1, \phi_1)$ и $\mathbf{r}_2 = (r_2, \Omega_2) = (r_2, \Theta_2, \phi_2)$, и $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$, $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$.

Энергии кулоновского взаимодействия E_{eh} между электроном и дыркой в общем случае зависят от симметрии уровней размерного квантования и от отношения масс легкой и тяжелой дырки β . С небольшой погрешностью E_{eh} для электронов на уровне $1S_e$ может быть оценена как $E_{\text{eh}}^0 \approx -1.8e^2/\epsilon^{\text{in}}$, а на уровнях $1P_e$ и $1D_e$ как $E_{\text{eh}}^1 \approx -1.7e^2/\epsilon^{\text{in}}$. Видно, что кулоновское притяжение между носителями возрастает с уменьшением радиуса НК как $1/a$. Другие причины для усиления кулоновского взаимодействия связаны с эффектом диэлектрического пространственного ограничения и будут рассмотрены в конце данного параграфа.

Сравнивая энергию E_{eh}^0 с энергиями нижних уровней размерного квантования E_{1S}^e , $E_{1S_{3/2}}^h$, можно сделать выводы о границах применимости режима сильного размерного квантования. Данное приближение хорошо работает для электронов, если $a \leq 3a_e$, где $a_e = \epsilon^{\text{in}} \hbar^2 / e^2 m_e$ - боровский радиус электрона.

Для дырок в вырожденной валентной зоне, приближение сильного размерного квантования будет выполняться, когда $a \leq 5a_h$, где $a_h = \epsilon^{\text{in}} \hbar^2 / e^2 m_{hh}$ - боровский радиус тяжелой дырки. Мы связываем множители "3" и "5" в данных оценках с увеличением энергии размерного квантования основного состояния электрона и дырки в нанокристаллах, которые описываются для электронов и дырок как $\approx 3^2(\hbar^2/2m_e a^2)$ и $\approx 5^2(\hbar^2/2m_{hh} a^2)$, соответственно.

Разработанная теория может быть расширена на случай, когда условие $a \leq 5a_h$ не выполняется вследствие очень большой эффективной массы тяжелой дырки. В этом случае действующий на дырку кулоновский потенциал кулоновского потенциала (1.75) может быть усреднен по быстрому движению электрона [7]. Результирующий дополнительный потенциал $V_h^e(\mathbf{r}_h)$ для дырки должен быть добавлен к потенциалу $V_h(r)$ и имеет вид:

$$V_h^e(\mathbf{r}_h) = -\frac{e^2}{\epsilon^{\text{in}}} \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_e)|^2}{|\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e|} d^3\mathbf{r}_e. \quad (1.79)$$

Данный потенциал может быть хорошо описан выражением (см. работу автора [60]):

$$V_h^e(r) \approx \frac{e^2}{\epsilon^{\text{in}} a} \left[-2.438 + 0.508 \frac{\pi^2}{3} \left(1 - \exp\left(-\frac{x^2}{0.508}\right) \right) \right], \quad (1.80)$$

где $x = r/a$, вплоть до поверхности нанокристалла $r = a$. В случае двух электронов на нижнем уровне, эффективный потенциал для дырок углубится и может быть аппроксимирован как $V_h^{2e}(r) = 2V_h^e(r)$.

Видно, что усредненный потенциал для дырки в адиабатическом приближении имеет плавную форму и способствует бóльшей локализации дырки в центре нанокристалла. При этом на малых расстояниях от центра потенциал может быть аппроксимирован как параболический. Характеристики основного состояния дырки в параболическом потенциале были рассмотрены выше.

1.7.1. Эффекты диэлектрического конфаймента

Рассмотренный выше кулоновский потенциал (1.75) не учитывает эффекта диэлектрического конфаймента, связанного с разницей диэлектрических проницаемостей внутри нанокристалла, ϵ^{in} , и в окружающей его матрице, $\epsilon^{\text{out}} < \epsilon^{\text{in}}$. Как было показано Л.В Келдышем [27, 61], эта разница приводит к значительному усилению кулоновского взаимодействия в наноструктурах. Хотя в нашей

модели сферических нанокристаллов электроны и дырки не выходят за границы нанокристалла, взаимодействие между ними зависит от обеих констант. Это связано с проникновением электрического поля за пределы нанокристалла.

Эффективное кулоновское взаимодействие между носителями заряда с учетом диэлектрического конформента имеет вид:

$$V_{\text{Col}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \frac{e^2}{\epsilon^{\text{in}} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \pm V_{\text{im}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.81)$$

Здесь второй член описывает взаимодействие одного заряда с зарядом поляризации поверхности, создаваемым другим зарядом, что может быть записано как взаимодействие с зарядом-изображением.

В общем случае диэлектрическое пространственное ограничение не только приводит к изменению кулоновского взаимодействия между зарядами, но также влияет на энергию одной частицы, электрона или дырки, локализованных внутри наноструктуры. Данный эффект может быть описан как взаимодействие электрона (дырки) со своим собственным зарядом-изображением, который расположен вне наноструктуры [62, 63]. Соответствующий потенциал самодействия электрона (дырки) $V_{\text{self}}(\mathbf{r}_{e(h)})$ должен быть добавлен к пространственно-ограничивающему потенциалу $V_{\text{pot}}(\mathbf{r}_{e(h)})$, созданному профилем потенциальных барьеров наноструктуры. Результирующий квантующий потенциал может быть записан как

$$V_{\text{conf}}(\mathbf{r}_{e(h)}) = V_{\text{pot}}(\mathbf{r}_{e(h)}) + V_{\text{self}}(\mathbf{r}_{e(h)}). \quad (1.82)$$

Потенциал самодействия $V_{\text{self}}(\mathbf{r})$ всегда пропорционален $\epsilon^{\text{in}} - \epsilon^{\text{out}}$ [62]. Он является отталкивающим в полупроводниковых наноструктурах с $k = \epsilon^{\text{in}}/\epsilon^{\text{out}} > 1$, и описывает поле эффективной поверхностной поляризации, притягивающее носитель заряда внутрь наноструктуры. Данный отталкивающий потенциал в наноструктурах любой формы приводит к дополнительному увеличению энергии уровней размерного квантования носителей заряда [A2, 15, 25, 64–76].

Точный вид выражений для потенциалов $V_{\text{self}}(\mathbf{r}_{e(h)})$ и $V_{\text{im}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ зависит от формы и геометрии наноструктуры. В сферических нанокристаллах, взаимодействие с зарядом-изображением второй частицы может быть записано как [63]:

$$V_{\text{im}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{\epsilon^{\text{in}}} \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left(\frac{r_1 r_2}{a^2} \right)^l P_l(\cos \theta). \quad (1.83)$$

Коэффициенты B_l имеют вид

$$B_l = \frac{(\kappa - 1)(l + 1)}{\kappa l + l + 1}, \quad (1.84)$$

где $\kappa = \epsilon_{\text{in}}/\epsilon_{\text{out}} > 1$. Потенциалы самодействия, отвечающие взаимодействию частиц со своими изображениями, в сферических нанокристаллах имеют вид:

$$V_{\text{self}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2\epsilon^{\text{in}}} \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left(\frac{r}{a}\right)^{2l} P_l(\cos \theta). \quad (1.85)$$

В сферических нанокристаллах поправки самодействия $V_{\text{self}}(\mathbf{r}_e) + V_{\text{self}}(\mathbf{r}_h)$ почти целиком компенсирует дополнительные межчастичные поправки $V_{\text{im}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ из-за локальной нейтральности, которую нанокристаллы сохраняют даже после возбуждения электрон-дырочной пары. Действительно, поправка к кулоновскому взаимодействию электрона и дырки E_{eh} равна $\Delta E_{\text{eh}} = -e^2(\kappa - 1)/\epsilon^{\text{in}}a$, в то время как главные по порядку величины поправки самодействия к энергиям размерного квантования E^e и E^h равны $\Delta E_{\text{eh}}/2$ [A2]. Таким образом, учет диэлектрического конфайнмента не приводит к какому-либо изменению энергий оптических переходов. Компенсация поправок точно выполняется для оптического перехода основного состояния в случае простых параболических валентной зоны и зоны проводимости, когда волновые функции электрона и дырки в режиме сильного размерного квантования будут идентичны. Поправки могут проявить себя, если учесть сложную структуру валентной зоны [A2]. Однако даже в этом случае сильного размерного квантования энергия самодействия, описываемая как $V_{\text{self}}(\mathbf{r}_{e(h)})$, может быть определена как энергия поляризации поверхности в экспериментах по туннелированию [71, 75, 76]. Когда учтена корреляция движений электрона и дырки, вызванная их кулоновским взаимодействием, эффект диэлектрического ограничения приводит к малому увеличению энергии связи экситона и к увеличению силы осциллятора [A2]. Такой же результат был получен в работах [64, 65]. Получения более сильного эффекта можно ожидать в нанокристаллах, удовлетворяющих режиму слабого размерного квантования, когда радиус нанокристалла a больше, чем боровский радиус экситона a_{ex} .

В конце данного параграфа затронем кратко некоторые важные вопросы, касающиеся величины диэлектрических констант, которые определяют диэлектрический контраст в коллоидных структурах. Существует неопределенность

величины диэлектрической проницаемости окружающей среды, ϵ^{out} , ввиду того факта, что коллоидные наноструктуры могут иметь на своей поверхности различные органические молекулы (лиганды), а также находиться в различных растворителях. В то же время, это дает возможность прямой проверки влияния различных ϵ^{out} на оптические свойства идентичных по своей сути коллоидных наноструктур.

Более сложные проблемы возникают, когда мы переходим к обсуждению диэлектрической проницаемости ϵ^{in} внутри наноструктуры и ее размерной зависимости [77]. Общие соображения совместно с численными расчетами методом сильной связи показали, что независимо от размера, мы получим локально диэлектрическую функцию объемного материала для макроскопической компоненты поля, кроме тонкого поверхностного слоя толщиной порядка нескольких длин волн Ферми [77]. Было предположено, что зависимость ϵ^{in} от размера наноструктуры может быть воспроизведена напрямую из объемной функции отклика [77]. Но даже в объемном полупроводнике существует некоторая неопределенность относительно того, какая ϵ^{in} должна быть использована для экранировки кулоновского взаимодействия - статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость $\epsilon^{\text{in}}(0)$ или высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^{\text{in}}(\infty)$ [78]. В полярных объемных полупроводниках экранирование кулоновского взаимодействия в экситоне зависит от расстояния между электроном и дыркой. В случае простой параболической зоны, такая зависимость может быть описана моделями, предложенными в работах [79, 80]. Обе модели предсказывают, что на расстоянии r много большем характеристических электрон-поляронного и дырочно-поляронного радиусов $p_{e,h} = \sqrt{\hbar^2/2m_{e,h}E_{\text{LO}}}$, где E_{LO} - это энергия оптического фонона, кулоновское взаимодействие экранируется с $\epsilon^{\text{in}}(0)$, тогда как для $r \ll p_{e,h}$ должна быть использована величина $\epsilon^{\text{in}}(\infty)$. Модель из работы [79] является более подходящей для экситонов с $a_{\text{ex}} < p_{e,h}$ и иногда используется для описания размерной зависимости кулоновского экранирования в наноструктурах [76, 78]. Однако для наноструктур малого размера условие $r \ll p_{e,h}$ является приемлемым приближением и мы используем для вычислений величину $\epsilon^{\text{in}}(\infty)$.

1.8. Идентификация максимумов в спектрах поглощения нанокристаллов CdSe

Структура спектров поглощения определяется переходами между уровнями электрона и дырки. В режиме сильного размерного квантования энергии переходов между состояниями электрона $n_e Q^e$ и дырки $n_h Q_j^h$ могут быть найдены по формуле (1.2). При этом в рамках восьмизонной модели правила отбора существенно меняются по сравнению с правилами отбора для простых зон.

Вероятность дипольно-разрешенных переходов в полупроводниковых нанокристаллах определяется квадратом интеграла перекрытия между волновыми функциями электрона и дырки [30, 81, A1]:

$$K = \left| \int \Psi_{n_e, l_e \pm 1/2, m}^e(\mathbf{r}) \Psi_{n_h, j, M}^h(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right|^2. \quad (1.86)$$

Используя только угловую зависимость данных волновых функций, можно получить правила отбора для межзонных переходов [30]. Переходы на электронные уровни $1S_e$ и $2S_e$ возможны с дырочных уровней $nS_{3/2}$ и $nS_{1/2}$, так как волновая функция только этих дырочных состояний содержит сферическую гармонику Y_{00} . Схожее рассмотрение показывает, что переходы на электронный уровень $1P_e$ возможны из дырочных состояний $nP_{3/2}$, $nP_{1/2}^{lh}$, $nP_{1/2}^{so}$, и $nP_{5/2}$ и на уровень $1D_e$ из состояний $nS_{3/2}$, $nS_{1/2}$, $nD_{7/2}$, и $nD_{5/2}$. В отличие от приближения простой параболической зоны [7], переходы с уровней дырок на уровни электронов с $n \neq k$ также становятся возможны при учете сложной структуры валентной зоны. Их относительные интенсивности определяются выражением (1.86). При этом, переходы $nP_{1/2}^{lh} \Rightarrow kP_e$ и $nP_{1/2}^{so} \Rightarrow kP_e$ являются исключением, так как их вероятности при $n \neq k$ низки и не равны нулю только из-за непараболичности зоны проводимости или слабого "вытекания" волновых функций электрона и дырки через барьер.

Зная правила отбора и энергия оптических переходов между уровнями электронов и дырок, можно описать спектр поглощения в нанокристаллах малого размера. Положения разрешенных переходов между электроном и дыркой, а также их относительные интенсивности показаны на рисунке 1.4(a),(b) и (c) вертикальными линиями для нанокристаллов CdSe со средним радиусом a равным 38, 26, и 21 Å, соответственно. На рисунке 1.4 также показаны вторые производные

данных спектров поглощения вместе с положением и интенсивностями вычисленных первых разрешенных переходов. Относительные интенсивности для некоторых переходов сильно зависят от размера нанокристалла. Поэтому переход 3, например, должен возникать только в спектре нанокристаллов с радиусом 21 Å. Можно видеть, что спектральные позиции переходов, как и их относительные интенсивности, находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными из [A3]. Идентификация пиков поглощения показана на рисунке.

Наилучшее согласие с экспериментальными спектрами получено при расчете со следующим набором параметров энергетических зон: $\gamma_1^L = 2.1$, $\gamma^L = 0.55$, $E_p = 17.5$ эВ, $E_g = 1.84$ эВ, $\Delta_{so} = 0.42$ эВ, и $\gamma_c = 1 + 2f = 0.16$. Для эффективной массы электрона на дне зоны проводимости, m_e , данный набор параметров дает величину $m_e = 0.11m_0$, что хорошо согласуется со значением, полученным Hermann и Weisbuch [82]. Однако, наша комбинация E_p , и $f = -0.42$, которая дает величину [см. (1.51)] отличается от представленной в [82]: $E_p = 18.1$ эВ, $f = -0.71$. Набор параметров восьмизонной модели для w-CdSe в квазикубическом приближении определялся позже в работах [A5,A6] из анализа магнитооптических спектров экситонного поглощения в сильных и слабых магнитных полях. При этом учитывалась взаимосвязь "зонных" и "поляронных" параметров. Разница этих параметров появляется из за сильного взаимодействия с оптическими фононами. Определенные в [A5,A6] зонные параметры $E_p = 19$ эВ, $f = -1.2$ отличаются от определенных в [A3], хотя значение массы электрона $m_e = 0.116m_0$ очень близко. Погрешность в определении параметра непараболичности энергии межзонного взаимодействия E_p в объемном материале может быть обусловлена несколькими факторами, в том числе применением СГУ, не позволяющих учесть влияние поверхности нанокристаллов. В следующей Главе 2 будет показано, что применение ОГУ для огибающих волновых функций существенно влияет на спектр и непараболичность уровней размерного квантования электрона. Это влияние связано с дополнительным к объемному смешиванием состояний зоны проводимости и валентной зоны на границе.

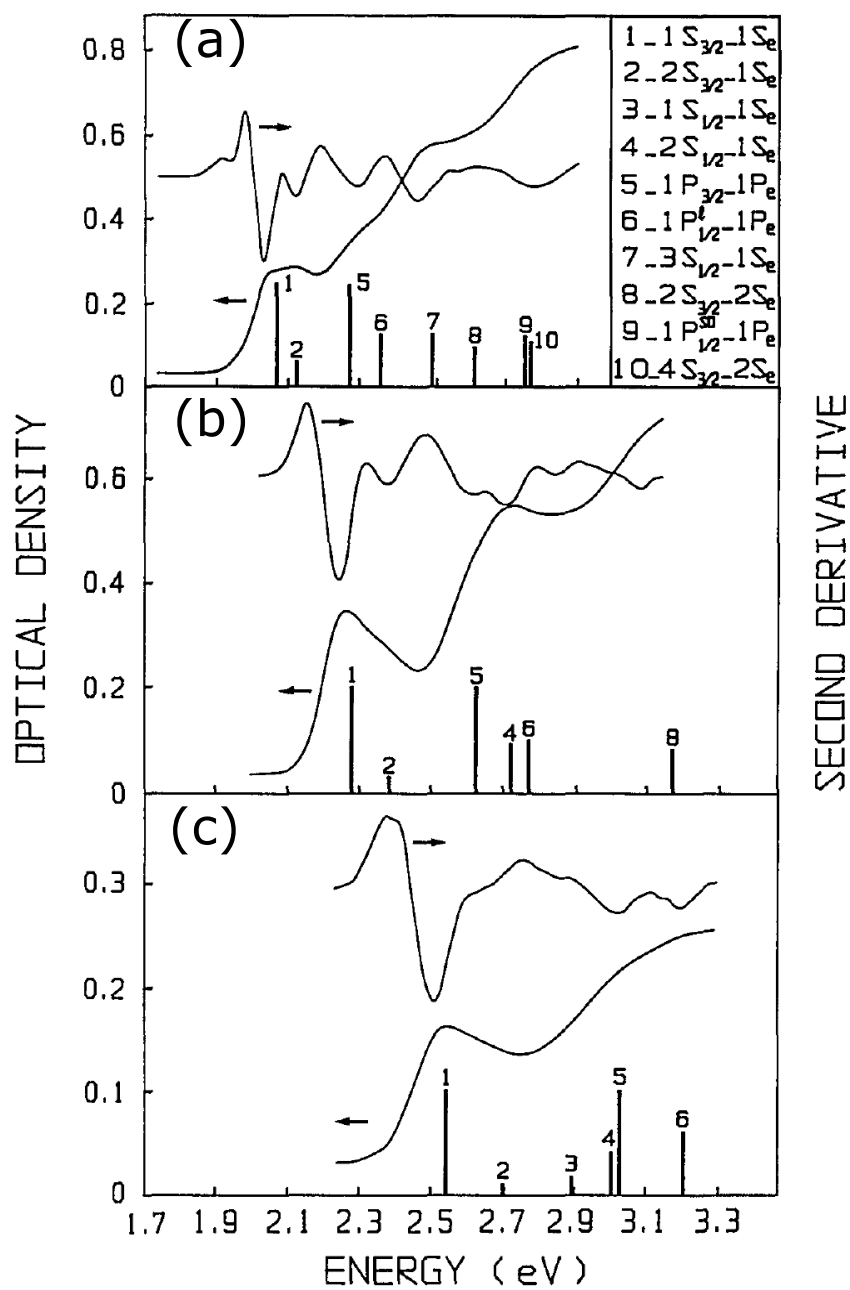


Рис. 1.4. Спектры поглощения ансамблей сферических нанокристаллов CdSe со средним радиусом 38 Å (a), 26 Å (b), и 21 Å (c). Рассчитанные энергии оптических переходов показаны вертикальными стрелками, относительная высота которых отражает силу осциллятора перехода. Показаны только переходы со значительной силой осциллятора. На вставке к панели (a) дана идентификация переходов. Экспериментальные данные из работы [A3].

1.9. Основные результаты и выводы Главы 1

1. Построена теория размерного квантования носителей и кулоновских взаимодействий между ними в сферических полупроводниковых нанокристаллах в рамках восьмизонной $k \cdot p$ модели эффективной массы. Идентифицированы максимумы в спектрах поглощения нанокристаллов CdSe и определены значения параметров модели. Правила отбора для оптических переходов существенно отличаются от предсказанных однозонной моделью. Стандартные граничные условия не позволяют учесть дополнительное подмешивание состояний валентной зоны в состояния электронов, индуцированное поверхностью нанокристалла.
2. Эффект диэлектрического ограничения, связанного с разницей диэлектрических констант внутри и снаружи нанокристалла, одновременно усиливает кулоновское взаимодействие между носителями и увеличивает энергии их размерного квантования, практически не влияя на энергии оптических переходов в сферических структурах.
3. Изучено влияние резкого и плавного пространственно-ограничивающего потенциального профиля на энергию основного состояния дырок и его анизотропное расщепление, индуцированное малой несферичностью (эллипсоидальностью) формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем. Показано, что плавность потенциала приводит к уменьшению роли эффектов анизотропии, связанных с несферичностью его формы.

Влияние поверхности на энергетический спектр электронов: обобщенные граничные условия в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы

Глава написана по материалам работ [A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A19, A23, A26].

2.1. Введение к Главе 2

Многозонный $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод эффективной массы и приближение огибающих волновых функций широко применяются для описания оптических свойств низкоразмерных полупроводниковых наноструктур [16]. Строго говоря, этот метод применим только к материалам и структурам, обладающим трансляционной инвариантностью (т.е. допускающим разложение волновой функции по блоховским функциям), и плавно изменяющимся потенциалам [54]. Вопрос об обоснованности его применения к структурам с резкими границами, характеризуемым значительным изменением потенциала на расстояниях порядка постоянной решетки, остается открытым. Пример такой структуры, состоящей из двух слоев A и B и граничного слоя Π толщиной d показан на Рис. 2.1. Кристаллические потенциалы U_A и U_B являются периодическим в слоях A и B с периодами a_A и a_B , соответственно, при этом потенциал резко меняется в интерфейсном слое Π . Постоянные решетки и базисные блоховские функции в материалах A и B могут быть разными [83], и, строго говоря, не существуют в пограничном слое Π [84]. Еще более ультимативным примером являются полупроводниковые нанокристаллы, окруженные диэлектрической матрицей, органической средой или вакуумом, поверхность которых можно рассматривать как резкий и почти непроницаемый потенциальный барьер. Наличие резкой границы или поверхности может индуцировать такие эффекты, как подмешивание состояний удаленных зон [23], смешивание состояний с различной симметрией [85–88], формирование состояний с энергией в запрещенной зоне, локализованных вблизи поверхности [24, 39, 89, 90].

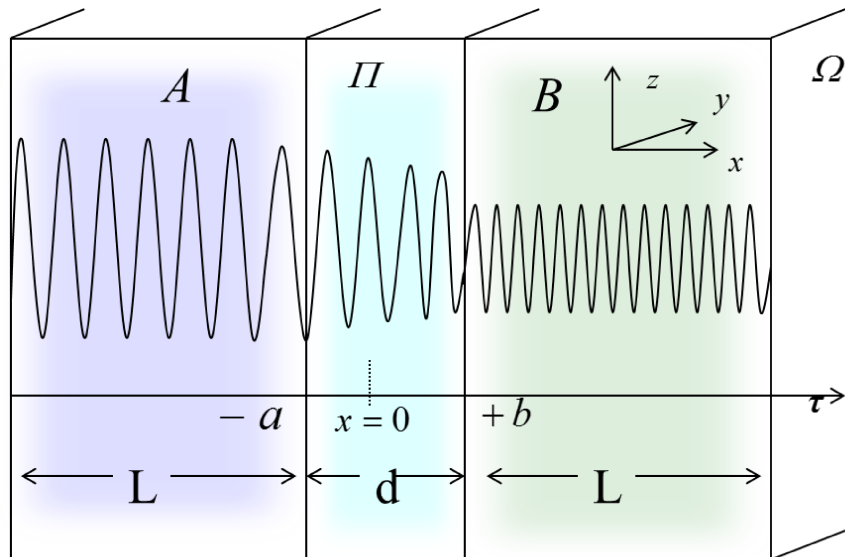


Рис. 2.1. Схематическое изображение плоской гетерограницы между "объемными" полупроводниковыми слоями A и B с толщиной L много больше постоянной решетки a_0 . Интерфейсный слой толщины $d \approx a_0$ обозначен как Π .

Существуют два различных подхода к распространению приближения огибающих волновых функций на гетероструктуры с резкими границами, позволяющими учитывать индуцированные гетерограницами эффекты [91]. Первый заключается в том, чтобы использовать приближение огибающих волновых функций и уравнения многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы в "объемных" полупроводниковых слоях структуры на некотором расстоянии от резких границ и поверхностей и дополнить модель корректным описанием свойств границы. В работе [84] было показано, что это возможно для гетероструктур с характерным размером $L \gg d$ при условии адекватного описания границы. Задача при этом сводится к надлежащему выбору граничных условий для огибающих волновых функций. Такой подход принят в работах [84, 87, 92–96] и в работах автора [A7, A10, A11]. Второй подход состоит в выводе дифференциальных уравнений для точных огибающих волновых функций, которые имеют смысл и на границе и содержат поверхностные члены [88, 97–100]. Второй подход предполагает наличие значительно более подробной информации о микроскопической структуре границы, нежели чем первый. В настоящее время он был применен только к гетероструктурам с согласованными постоянными решетки, для которых поверхность рассматривалась как малое возмущение референсного периодического кристал-

ла (подробный обзор этого подхода приведен в работе [97]). В этом случае, как было показано в работе [91], оба подхода дают эквивалентное описание границы гетероструктуры.

Сохранение нормальной компоненты тока на границы представляет собой очевидное требование, следующее из сохранения плотности вероятности. В приближении огибающих волновых функций это условие сводится к непрерывности на границе нормальной компоненты потока плотности вероятности J_τ , усредненной по элементарной ячейке [23, 92]. В гетероструктуре на основе полупроводников с параболическим законом дисперсии, которая может быть описана в рамках однозонной модели эффективной массы, это условие может быть выражено как условие непрерывности на границе для потока:

$$J_\tau = -i\frac{\hbar}{2m} \left(f^* f' - f'^* f \right) = const, \quad (2.1)$$

где τ – единичная нормаль к поверхности, m – эффективная масса, f – однозонная огибающая функция, штрихом обозначены производные вдоль вектора τ . Непрерывность J_τ (2.1) достигается, если

$$f_a = f_b, \quad \frac{f'_a}{m_a} = \frac{f'_b}{m_b}, \quad (2.2)$$

где индексы a и b относятся к точкам $x = -a$ и $x = b$, соответственно (см. Рис. 2.1). Эти граничные условия (ГУ), выражающие непрерывность огибающей функции и нормальной скорости f'/m по-отдельности и впервые предложенные в [101, 102], известны в литературе как стандартные граничные условия (СГУ). Известно [103], что СГУ (2.2) представляют собой частный случай обобщенных граничных условий (ОГУ), сохраняющих J_τ на границе [23, 84, 103–106]:

$$\begin{pmatrix} f_a \\ f'_a/m_a \end{pmatrix} = T_{\text{tr}} \begin{pmatrix} f_b \\ f'_b/m_b \end{pmatrix}, \quad \det [T_{\text{tr}}] = t_{11}t_{22} - t_{12}t_{21} = 1 \quad (2.3)$$

где компоненты t_{ij} матрицы переноса T_{tr} характеризуют границу [23, 84]. Из более общего вывода ОГУ (2.3) [105, 106], основанного на требовании самосопряженности гамильтониана [107], следует, что эти компоненты одинаковы для всех состояний и энергий. Например, ab initio вычисления для гетероструктур GaAs/Al_xGa_{1-x}As [104] показывают, что недиагональные элементы t_{12} (которые всегда пропорциональны малому параметру d/L [84]) и t_{21} пренебрежимо малы

для рассматриваемой поверхности. В этом случае ГУ могут быть записаны в виде

$$m_a^\alpha f_a = m_b^\alpha f_b, \quad \frac{f'_a}{m_a^{\alpha+1}} = \frac{f'_b}{m_b^{\alpha+1}}, \quad (2.4)$$

аналогичном виду граничных условий, впервые предложенному в работе [108]. В общем случае параметры α и недиагональные элементы t_{21}, t_{12} (которые могут быть ненулевыми для других наноструктур [109]) сильно влияют на подборное проникновение волновой функции и энергетический спектр квантовых ям. Например, этот вывод следует из моделирования экситонных спектров [110] в узких квантовых ямах GaAs/AlGaAs и InGaAs/InP в рамках модели эффективной массы с модифицированными граничными условиями, близкими к (2.4). Однако однозонная модель эффективной массы имеет очень узкую область применимости, и описание экспериментальных данных требует адекватных ГУ для многозонного метода эффективной массы.

Естественным развитием СГУ (2.2) на случай многозонной модели гетероструктур на первый взгляд кажется требование непрерывности каждой из компонент N -компонентной огибающей функции Ψ и каждой из компонент нормальной скорости V_τ на каждой из границ [111–114]. Эти условия сохраняют нормальную компоненту огибающей плотности потока J_τ , усредненной по элементарной ячейке. Наиболее общий вывод этих ГУ, предложенный в работе [114], основан на требовании самосопряженности многозонного гамильтониана. Общая форма граничных условий для восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы для планарной гетероструктуры была предложена в работе [92]. Во всех цитированных выше работах исходным является требование сохранения J_τ на границе, и вводится матрица перехода, связывающая компоненты многозонной огибающей функции Ψ и ее производных Ψ' с двух сторон гетерограницы. Общее симметричное рассмотрение 8×8 модели [92] позволяет получить важную информацию об элементах матрицы перехода. Однако предложенные в работе [92] ГУ могут приводить к тому, что связь между компонентами Ψ and V_τ слева и справа от границы зависит от энергии состояния, т.е. нарушать требования самосопряженности многозонного $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониана.

Многозонный $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод эффективной массы, учитывающий перемешивание зон, сталкивается с серьезными теоретическими проблемами при описании

различных гетероструктур. Полное разложение огибающей волновой функции на независимые плоские волны, являющиеся собственными функциями объемного гамильтониана с одинаковой энергией ε , включает компоненты с большим волновым вектором, лежащим вне первой зоны Бриллюэна [115, 116]. Такие коротковолновые решения, известные как в англоязычной литературе как "wing" (evanescent) [115] или "spurious" (oscillatory) [116], в рамках $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории должны быть отброшены; при рассмотрении объемных полупроводников они отбрасываются как нефизические [117–119]. Однако при рассмотрении гетероструктур произвольное исключение этих нефизических компонент [92, 118, 120, 121] приводит к серьезным осложнениям при анализе граничных условий. Например, для таким образом "укороченной" огибающей волновой функции невозможно удовлетворить требованию непрерывности на границе для всех N компонент, если межзонные матричные элементы P оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ не являются непрерывным на границе [92]. Эта проблема сохраняется и при выборе альтернативного подхода, основанного на исключении из многозонного гамильтониана членов, ответственных за появление компонент с большим волновым вектором k [45, 115, 116, 122]. Выбор различных граничных условий для расчета энергий электронов и дырок (как это было сделано, например, в работе [122]) сразу же приводит к зависимости ГУ от энергии состояния ε , и может быть оправдано только в случае, когда смешивание зон в многозонном гамильтониане и непараболичность пренебрежимо малы, или при использовании "усеченных" гамильтонианов с различными параметрами для электронов и дырок. Как уже обсуждалось в Главе 1, проблема нефизических компонент возникает при применении полной восьмизонной модели эффективной массы к расчету спектров размерного квантования в полупроводниковых сферических нанокристаллах. При этом эффекты межзонного смешивания и непараболичности ярко проявляются в спектре электронов.

В данной главе предложено решение проблемы граничных условий для многозонного метода эффективной массы для случая гетероструктур с резкими границами. В параграфе 2.2 показано, что наиболее общее требование самосопряженности многозонного гамильтониана предполагает непрерывность на границе нормальной компоненты вектора потока плотности вероятности $J_{\tau}^{\alpha\beta}$ для огиба-

ющей. Здесь индексы α и β в общем случае относятся к двум произвольно выбранным огибающим функциям Ψ_α и Ψ_β , соответственно. Это условие позволяет сформулировать обобщенные граничные условия (ОГУ) с *не зависящей от энергии и состояния* матрицей перехода, связывающей компоненты огибающей волновой функции и их нормальные скорости с каждой стороны границы. Альтернативный вывод ОГУ на основе вариационного принципа наименьшего действия предложен в параграфе 2.3. Этот вывод демонстрирует также неоднозначность определения оператора скорости для огибающих волновых функций и необходимость учета членов, связанных с асимметрией структуры относительно инверсии пространства (SIA). В параграфе 2.4 рассмотрено выражение для потока плотности вероятности в полной восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели. В параграфе 2.5 предложен метод исключения нефизических компонент с большим k , основанный на том, что их вклад в поток плотности вероятности для огибающих волновых функций мал в меру отношения d/L . Это процедура исключения нефизических компонент не зависит от их конкретного поведения (осциллирующего или затухающего) и применима как к границам с конечным потенциальным барьером, так и в предельном случае бесконечно высокого потенциального барьера. Приведен пример конкретного расчета и сделаны выводы об области применимости усеченных моделей для электронов и дырок. Найден критерий существования поверхностных состояний с энергией в запрещенной зоне. Сопоставление с альтернативными методами, рассматриваемыми в литературе, приведено в параграфе 2.6. В параграфе 2.7 предложены ОГУ для электронов и дырок на гетерогранице или поверхности сферических нанокристаллов. В параграфе 2.8 рассмотрено влияние поверхности на уровни размерного квантования электронов и их спин-орбитальное расщепление. В параграфе 2.9 рассмотрено влияние поверхности нанокристаллов на спектр размерного квантования электронов в магнитном поле, обнаружен поверхностный вклад в спиновый и орбитальный магнитный момент электрона в НК с резким непроницаемым барьером. Из анализа экспериментально измеренной зависимости g фактора электрона определено значение поверхностного параметра ОГУ для нанокристаллов CdSe. Параграф 2.10 подводит краткие итоги Главы 2.

2.2. Обобщенные граничные условия в многозонной модели эффективной массы

Рассмотрим полупроводниковую гетероструктуру, состоящую из M слоев произвольной формы, с характерным размером L . Для примера достаточно рассмотреть двухслойную структуру, показанную на Рис. 2.1. Одноэлектронные волновые функции $\Phi(\mathbf{r})$ для такой структуры представляют собой решения уравнения Шрёдингера с микроскопическим гамильтонианом \hat{H}_{micr} , включающим кристаллический потенциал. Этот потенциал "периодичен" внутри каждого из слоев гетероструктуры, но резко изменяется в граничных областях, имеющих характерный размер $d = a + b \approx a_0$. В силу малости соотношения d/L поведение функции $\Phi(\mathbf{r})$ в граничной области не является существенным, что позволяет разложить $\Phi^j \equiv \Phi(\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j)$ внутри "объемного" слоя гетероструктуры \mathbf{R}_j с номером j по блоховским функциям $u_{nk_{0j}}^j$ вблизи особой точки k_{0j} "объемной" зонной структуры полупроводникового материала в данном слое:

$$\Phi^j(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N_j} \Psi_n^j(\mathbf{r}) u_{nk_{0j}}^j, \quad j = 1, 2 \dots M \quad (2.5)$$

где N_j – число зон, описывающих "объемные" свойства материала в j -ом слое (например, $j = A, B$), и M – число слоев в гетероструктуре. Симметрия материала и число зон в разных слоях может быть различным. N_j -компонентная огибающая функция $\Psi^j(\mathbf{r}) = \{\Psi_n^j(\mathbf{r})\}_{n=1}^{N_j}$ медленно меняется внутри "объемного" слоя $\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j$, где она удовлетворяет $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}^j(\hat{\mathbf{k}})\Psi^j(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi^j(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \mathbf{R}_j. \quad (2.6)$$

$N_j \times N_j$ гамильтонианы \hat{H}^j представляют собой результат усреднения возмущенных микроскопических гамильтонианов $\hat{H}_{\text{micr}}(\hat{\mathbf{p}} + \hbar\hat{\mathbf{k}})$ по элементарной ячейке в каждом из слоев [54] и включают члены вплоть до второго порядка по оператору волнового вектора $\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla$. Описанная процедура усреднения не включает пограничные области, в силу чего параметры полученных таким образом многозонных $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтонианов эффективной массы \hat{H}^j могут иметь резкие скачки на границах между слоями гетероструктуры.

Далее мы детально рассмотрим граничные условия, наложенные на волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi^j(\mathbf{r})$ для $\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j$ на интерфейсе. Микроскопический га-

мильтониан \hat{H}_{micr} , действующий $\Phi(\mathbf{r})$, должен быть самосопряженным [107]. Это требование эквивалентно сохранению заряда во всей области гетероструктуры Ω :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \mathbf{d}^3\mathbf{r} |\Phi|^2 = 0. \quad (2.7)$$

При малом отношении d/L вклад пограничных областей несущественен. Поэтому в пределах применимости многозонного метода эффективной массы Ур. (2.7) следует заменить на $d/dt \langle \Psi, \Psi \rangle = 0$, где Ψ – соответствующая огибающая волновая функция, удовлетворяющая ГУ, а скалярное (внутреннее) произведение определено как

$$\langle \Psi_{\alpha}, \Psi_{\beta} \rangle = \sum_j \int_{\mathbf{R}_j} \mathbf{d}^3\mathbf{r} (\Psi_{\alpha}^j, \Psi_{\beta}^j), \quad (\Psi_{\alpha}^j, \Psi_{\beta}^j) = \sum_{n=1}^{N_j} \Psi_{\alpha n}^{j*} \Psi_{\beta n}^j. \quad (2.8)$$

Это подразумевает, в свою очередь, что многозонный $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониан эффективной массы для гетероструктуры $\hat{H} \equiv \hat{H}^j$, действующий на $\Psi(\mathbf{r})$ для $\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j$, должен быть самосопряженным оператором. Поэтому для двух произвольных функций Ψ_{α} и Ψ_{β} условие

$$\langle \hat{H}\Psi_{\alpha}, \Psi_{\beta} \rangle = \langle \Psi_{\alpha}, \hat{H}\Psi_{\beta} \rangle \quad (2.9)$$

должно выполняться тогда и только тогда, когда функции Ψ_{α} и Ψ_{β} удовлетворяют одному и тому же ГУ (см., например, работу [123]). Многозонные гамильтонианы \hat{H}^j , определенные для идеального бесконечного однородного полупроводника, являются самосопряженными, однако при добавления резкой границы условие, наложенное Ур. (2.9), может не выполняться из-за граничных членов. Хотя требование самосопряженности оператора \hat{H} и сужает выбор возможных граничных условий, это условие оставляет большую свободу в выборе ГУ и может быть выполнено для различных ГУ. При этом различные ГУ определяют различные самосопряженные расширения гамильтониана.

Многозонный гамильтониан для N_j компонентной огибающей волновой функции содержит члены первого и второго порядка по $\hat{\mathbf{k}}$:

$$\hat{H}^j = \hat{C}^j + \hbar \hat{\mathbf{B}}_{\mu}^j \hat{\mathbf{k}}_{\mu} + \hbar^2 \hat{D}_{\mu\nu}^j \hat{k}_{\mu} \hat{k}_{\nu}, \quad (2.10)$$

где \hat{C}^j , each \hat{B}_{μ}^j ($\mu = x, y, z$) and $\hat{D}_{\mu\nu}^j$ ($\mu, \nu = x, y, z$) – Эрмитовы $N_j \times N_j$ тензоры ранга 0,1, и 2, соответственно. Они содержат энергетические параметры зонной

структуры для материала в \mathbf{R}_j слое, и определены только внутри "объёмных" слоев. Применяя Ур. (2.10), запишем оператор скорости $\hat{\mathbf{V}} \equiv \hat{\mathbf{V}}^j$ для $\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j$, действующий на огибающие волновые функции:

$$\hat{\mathbf{V}}^j = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \hat{H}^j}{\partial \mathbf{k}} = \hat{\mathbf{B}}^j + \hbar \frac{\partial \hat{D}_{\mu\nu}^j \hat{k}_\mu \hat{k}_\nu}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.11)$$

Матрица плотности потока для огибающих может быть записана в общем случае как:

$$\mathbf{J}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[\left(\Psi_\alpha, \hat{\mathbf{V}} \Psi_\beta \right) + \left(\hat{\mathbf{V}} \Psi_\alpha, \Psi_\beta \right) \right], \quad \mathbf{r} \in \mathbf{R}_j, \quad (2.12)$$

где Ψ_α и Ψ_β – два произвольно выбранных решения $\Psi_\alpha^j \equiv \Psi_\alpha(\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j)$, $\Psi_\beta^j \equiv \Psi_\beta(\mathbf{r} \in \mathbf{R}_j)$ уравнения Шрёдингера (2.6), определенные в каждом из "объёмных" слоев, с энергиями ε_α и ε_β , соответственно. Замечая, что

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{J}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = & -\frac{i}{2} \left[\left(\hat{\mathbf{k}} \Psi_\alpha, \hat{\mathbf{V}} \Psi_\beta \right) - \left(\Psi_\alpha, \hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{V}} \Psi_\beta \right) - \right. \\ & \left. \left(\hat{\mathbf{V}} \Psi_\alpha, \hat{\mathbf{k}} \Psi_\beta \right) + \left(\hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{V}} \Psi_\alpha, \Psi_\beta \right) \right], \quad \mathbf{r} \in \mathbf{R}_j, \end{aligned}$$

и применяя (2.10, 2.11), приходим к равенству:

$$\left(\Psi_\alpha, \hat{H} \Psi_\beta \right) - \left(\hat{H} \Psi_\alpha, \Psi_\beta \right) = \frac{\hbar}{i} \operatorname{div} \mathbf{J}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \mathbf{R}_j. \quad (2.13)$$

Таким образом, для самосопряженности гамильтониана \hat{H} с ГУ, наложенными на Ψ_α и Ψ_β , Ур. (2.9) требуется выполнения условия

$$\sum_j \int_{\mathbf{R}_j} d^3\mathbf{r} \cdot \operatorname{div} \mathbf{J}^{\alpha\beta} = \sum_j \int_{\mathbf{R}_j} d\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{J}^{\alpha\beta} = 0, \quad (2.14)$$

где $d\mathbf{S}_j$ – элемент поверхностной связи \mathbf{R}_j . Учитывая, что Ур. (2.14) выполняется для произвольной формы интерфейса, мы обнаруживаем, что имеет место локальная непрерывность нормальной компоненты потока плотности вероятности для огибающей на каждом интерфейсе гетероструктуры:

$$J_\tau^{\alpha\beta} = \tau \cdot \mathbf{J}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[\left(\Psi_\alpha, \tau \cdot \hat{\mathbf{V}} \Psi_\beta \right) + \left(\tau \cdot \hat{\mathbf{V}} \Psi_\alpha, \Psi_\beta \right) \right] = \text{const}. \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) представляет собой обобщение закона сохранения нормальной компоненты потока плотности вероятности $J_\tau \equiv J_\tau^{\alpha\alpha} = \text{const}$, который часто применяется для вывода ГУ [23, 92]. Условие $J_\tau^{\alpha\beta} = \text{const}$ представляет собой наиболее общее и сильное требование к огибающей волновой функции, которое

должно выполняться в каждой точке границы. Для непроницаемой границы, или границы полупроводник-вакуум, это условие сводится к $J_\tau^{\alpha\beta} = 0$.

Рассмотрим сначала полупроводниковые гетероинтерфейсы, для которых $J_\tau^{\alpha\beta} \neq 0$. Условие (2.15) должно быть выполнено независимо от того, совпадает ли число компонент огибающей волновой функции по разным сторонам гетероинтерфейса. Для простоты будем рассматривать гетероструктуры, состоящие из полупроводников, описываемых многозонными гамильтонианами \hat{H}^j одинаковой симметрии, и имеющими одно и то же число компонент $N_j = N$ во всех слоях. (Общий случай требует более сложной процедуры, которая была предложена в работе [84].) Требуемое число ГУ зависит от числа независимых компонент огибающей волновой функции Ψ $V_\tau = \tau \cdot \mathbf{V}\Psi$. В случае линейной независимости Ψ и V_τ с обеих сторон интерфейса, наиболее общее ГУ, которое можно наложить на огибающие волновые функции, может быть записано в виде

$$\begin{pmatrix} \Psi^a \\ iV_\tau^a \end{pmatrix} = T_{\text{tr}} \begin{pmatrix} \Psi^b \\ iV_\tau^b \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

где индексы "a" и "b" относятся к двум соседним точкам слева и справа от интерфейса, разделяющего слои S_j и S_{j+1} (например, точкам $x = -a$ и $x = b$ на Рис. 2.1), и T_{tr} – $2N \times 2N$ матрица переноса. Для ГУ, описанных Ур. (2.16), параметры материала многозонного гамильтониана содержатся в векторах нормальной компоненты скорости. Уравнение (2.15) выполняется для произвольно выбранных α и β тогда и только тогда, когда ГУ (2.16) наложены на все Ψ_α и на все Ψ_β с одной той же матрицей T_{tr} и

$$T_{\text{tr}}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & I_N \\ -I_N & 0 \end{pmatrix} T_{\text{tr}} = \begin{pmatrix} 0 & I_N \\ -I_N & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

где I_N – $N \times N$ единичная матрица и крест обозначает эрмитово сопряжение. Следовательно, матрица T_{tr} должна не зависеть от квантовых состояний и, таким образом, быть характеристикой только поверхности. Для стандартных ГУ $\Psi^a = \Psi^b$, $V_\tau^a = V_\tau^b$, матрица перехода вырождается в единичную матрицу $T_{\text{tr}} = I_{2N}$.

В стандартной "чистой" модели Кейна, для которой ($\hat{D}_{\mu\nu} \equiv 0$ и \hat{H} содержит только линейные по $\hat{\mathbf{k}}$), N компонент скорости $V_\tau = \tau \cdot \hat{\mathbf{V}}\Psi$ линейно зависят от N компонент волновой функции Ψ . В этом случае ОГУ приобретает вид

$$\Psi^a = T_N \Psi^b, \quad T_N^\dagger B_\tau^a T_N = B_\tau^b. \quad (2.18)$$

Здесь $B_\tau = \tau \cdot \hat{\mathbf{V}}$ и T_N — $N \times N$ матрица перехода, не зависящая от энергии состояния. Легко видеть, что в случае $B_\tau^a \neq B_\tau^b$ матрица перехода T_N не совпадает с единичной матрицей I_N . Количество независимых уравнений в системе (2.18) определяется рангом матриц B_τ и не может быть меньше N .

Элементы матрицы перехода зависят от таких свойств гетероперехода как рассогласование зон и кристаллическая симметрия интерфейса, связанная, например, с ее реконструкцией. Некоторые требования, которым должны удовлетворять элементы матрицы перехода, для ряда специальных случаев были получены из свойств симметрии полупроводника и интерфейса [87, 92]. Для гетероструктур геометрически симметричной формы следует ожидать, что симметрия параметров интерфейса отражают геометрическую симметрию структуры. Например, в квантовой яме параметры матрицы перехода одинаковы вдоль плоскости ямы.

2.3. Принцип наименьшего действия для $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели

В данном параграфе мы рассмотрим альтернативный вывод общего требования на огибающие волновые функции на резкой гетерогранице, основанный на вариационном принципе наименьшего действия Лагранжа. Достоинства этого метода состоит в том, что он позволяет одновременно получить как гамильтониан, так и ГУ на интерфейсе. Полученный таким способом $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониан гетероструктуры совпадает с обычными $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтонианами с обеих сторон интерфейса. Кроме того, он содержит дополнительные короткодействующие интерфейсные члены, которые и составляют основной предмет нашего исследования. Мы покажем, что эти интерфейсные члены состоят из двух частей, имеющих различную физическую природу. Первая часть представляет собой эрмитову матрицу, компоненты которой прямо связаны с ОГУ для огибающих функций, сформулированными в предыдущем параграфе, и определяются микроскопической структурой интерфейса. Вторая часть включает новые члены, связанные с асимметрией структуры (SIA), и новые магнитные интерфейсные члены, отличные от известных членов Рашбы и микроскопических магнитных членов. Появление этих дополнительных членов указывает на неоднозначность определения скорости для огибающих волновых функций.

Рассмотрим модель гетероструктуры, состоящей из двух однородных полупроводниковых слоев A и B с характерным размером L , показанную на Рис. 2.1. В качестве исходного рассмотрим микроскопический вариационный принцип Лагранжа, следствием которого является микроскопическое одноэлектронное уравнение Шрёдингера. Лагранжева плотность имеет вид

$$\mathcal{L}(\Phi^*, \Phi) = (\varepsilon - U(\mathbf{r}))|\Phi(\mathbf{r})|^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0}|\nabla\Phi|^2. \quad (2.19)$$

Без ограничения общности можно не рассматривать спин-орбитальные члены в Ур.(2.19). Вариационный принцип имеет вид

$$\delta\mathcal{S} = \delta \int_{\Omega} d^3\mathbf{r} \mathcal{L}(\Phi^*, \Phi) = 0, \quad (2.20)$$

где $\delta\Phi$ и $\delta\Phi^*$ – независимые вариации, исчезающие на внешних границах области интегрирования $\Omega = A + \Pi + B$. Из вариационного принципа прямо следует микроскопическое уравнение Шрёдингера $\hat{H}_{\text{micro}}\Phi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Phi(\mathbf{r})$ с гамильтонианом $\hat{H}_{\text{micro}} = (\hat{p}^2/2m_0 + U(\mathbf{r}))$, где $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ – оператор момента. Поток микроскопической плотности вероятности $\mathbf{j} = (\Phi^*(\mathbf{r})\hat{p}\Phi(\mathbf{r}) + \hat{p}^*\Phi^*(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}))/2m_0$ удовлетворяет условию $\nabla\mathbf{j} = 0$, т.е. микроскопическая плотность вероятности сохраняется. Микроскопическая волновая функция Φ непрерывна во всей гетероструктуре.

Задача снова заключается в переходе от описания в терминах микроскопической функции Φ к описанию в терминах огибающей волновой функции. Применим разложение $\Phi(\mathbf{r}) = \sum \Psi_n^{A,B}(\mathbf{r})u_n^{A,B}$ внутри "объемных" слоев A и B , соответственно. Здесь блоховские функции в экстремальных точках зон $u_n^{A,B}$ составляют полный базис в A и B , соответственно, огибающие функции $\Psi_n^{A,B}(\mathbf{r})$ гладкие в областях A и B . В граничной области Π никакие базисные функции не вводятся, и разложение Φ не используется. Рассмотрим N_A (N_B) компонент огибающей волновой функции, которые удовлетворяют матричным уравнениям Шрёдингера (2.6) с гамильтонианами \hat{H}^A (\hat{H}^B), определенными выражением (2.10) с $j = A, B$. Полагаем, что N_A (N_B) решений Ур. (2.6) дают удовлетворительное описание энергетической структуры объемных A (B) материалов в области энергий ε , которые представляют интерес для рассматриваемой задачи описания гетероструктуры. Заметим, что симметрия этих материалов и число базисных зон N_A, N_B в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели может быть разным с разных сторон интерфейса. Более того, параметры "объемных" гамильтонианов $\hat{H}^{A,B}$ при переходе

через интерфейс могут меняться произвольно резким образом, так что это изменение не может быть рассмотрено как малое возмущение объемной задачи.

Чтобы вывести вариационный принцип Лагранжа для $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели, представим вариацию действия $\delta\mathcal{S}[\delta\Phi^*]$ как $\delta\mathcal{S} = \delta\mathcal{S}_A + \delta\mathcal{S}_B + \delta\mathcal{S}_\Pi$, где $\delta\mathcal{S}_{A,B} = \delta \int_{A,B} \mathbf{d}^3\mathbf{r} \mathcal{L}(\Phi^*, \Phi) = \delta \int_{A,B} \mathbf{d}^3\mathbf{r} \mathcal{L}_{A,B}(\Psi^*, \Psi)$ и $\delta\mathcal{S}_\Pi = \delta \int_\Pi \mathbf{d}^3\mathbf{r} \mathcal{L}(\Phi^*, \Phi)$. Объемные многозонные Лагранжевы плотности $\mathcal{L}_{A,B}(\Psi^*, \Psi)$ получены из микроскопического Лагранжиана усреднением по элементарным ячейкам в областях A и B , соответственно, с учетом прямого взаимодействия $N_{A,B}$ базисных зон и вклада отдаленных зон в рамках второго порядка теории возмущения. Они имеют вид

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\Psi^*, \Psi) = & \varepsilon |\Psi|^2 - \Psi^* \hat{C} \Psi - \frac{\hbar^2}{2} \nabla_\mu \Psi^* \hat{A}^{\mu\nu} \nabla_\nu \Psi \\ & - \frac{i\hbar}{2} \left(\nabla \Psi^* \hat{B} \Psi - \Psi^* \hat{B} \nabla \Psi \right) + \frac{\hbar^2}{2} \nabla \Psi^* \cdot [\hat{K} \times \nabla \Psi]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Здесь $\hat{A}^{\mu\nu} = \hat{D}^{\mu\nu} + \hat{D}^{\nu\mu}$, $\hat{K}^\eta = \epsilon_{\eta\mu\nu} \hat{D}^{\mu\nu}$, $\eta, \mu, \nu = x, y, z$ and ϵ_{xyz} – антисимметричный тензор Леви-Чевита.

Рассмотрим вначале вклад пограничной области Π . Интегрируя $\delta\mathcal{S}_\Pi$ по частям, приходим к

$$\delta\mathcal{S}_\Pi[\delta\Phi^*] = - \int_\Pi \mathbf{d}^3\mathbf{r} \left[\delta\Phi^* (\hat{H}_{\text{micro}} - \varepsilon) \Phi \right] + \delta\mathcal{S}_{\text{sur}}(\Pi), \quad (2.22)$$

$$\mathcal{S}_{\text{sur}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \int d^2\boldsymbol{\rho} \left[\Phi^*(A) \Phi'(A) - \Phi^*(B) \Phi'(B) \right]. \quad (2.23)$$

Здесь $\boldsymbol{\rho} = (y, z)$, $\Phi' = \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \Phi$, где $\boldsymbol{\tau}$ – нормаль к интерфейсу, и $\Phi(B) = \Phi(b, \boldsymbol{\rho})$ и $\Phi(A) = \Phi(-a, \boldsymbol{\rho})$ – значения Φ на границах $x = b$ и $x = -a$ пограничной области Π (см. Рис. 2.1). Так как микроскопическая функция Φ является точным решением микроскопического уравнения Шрёдингера в области Π , выполняется $\delta\mathcal{S}_\Pi = \delta\mathcal{S}_{\text{sur}}$. Применяя модель микроскопической матрицы перехода [117, 124], можно выразить \mathcal{S}_{sur} как $\mathcal{S}_{\text{sur}}(\Pi) = \Phi^*(A) (\Pi_a \Phi(A) + \Pi_{ab} \Phi(B)) + \Phi^*(B) (\Pi_{ab}^* \Phi(A) + \Pi_b \Phi(B))$, где микроскопическая интерфейсная матрица

$$\hat{T}_{\text{sur}}^{\text{micro}} = \begin{pmatrix} \Pi_a & \Pi_{ab} \\ \Pi_{ab}^* & \Pi_b \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Эрмитова. Этот же результат можно выразить через квадратичную форму для огибающих $\mathcal{S}_{\text{sur}}(\Pi) = \Psi_n^{a*} \left(\hat{T}_{n\mu}^A \Psi_\mu^a + \hat{T}_{nm} \Psi_m^b \right) + \Psi_m^{b*} \left(\hat{T}_{m\mu}^* \Psi_\mu^a + \hat{T}_{m\nu}^B \Psi_\nu^b \right)$, где $\Psi^a =$

$\Psi^A(-a, \boldsymbol{\rho})$ и $\Psi^b = \Psi^B(b, \boldsymbol{\rho})$, $n, \mu = 1, 2 \dots N_A$, $m, \nu = 1, 2 \dots N_M$, и

$$\hat{T}_{\text{sur}} = \begin{pmatrix} \hat{T}^A & \hat{T} \\ \hat{T}^* & \hat{T}^B \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \begin{pmatrix} \hat{t}^A/a & \hat{t}/d \\ \hat{t}^*/d & \hat{t}^B/b \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

представляет собой эрмитову $(N_A + N_B) \times (N_A + N_B)$ интерфейсную матрицу. В общем случае, параметры $\hat{T}_{\text{sur}}^{\text{micro}}$ могут зависеть только от энергии электрона. Однако ключевым условием применимости $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ моделей к гетероструктурам является возможность пренебречь вкладом пограничной области Π в закон сохранения заряда [A8], принимая $d/dt \int_{\Pi} \mathbf{d}^3\mathbf{r} |\Phi|^2 \approx 0$. В свою очередь, сохранение заряда в Π для произвольного состояние системы эквивалентно условию $\int_{\Pi} \mathbf{d}\boldsymbol{\pi} \mathbf{j} \approx 0$, где $\boldsymbol{\pi}$ – внутренняя поверхность пограничной области Π . Следовательно, зависимость микроскопической интерфейсной матрицы $\hat{T}_{\text{sur}}^{\text{micro}}$ от энергии состояния должно быть пренебрежимо мало в области энергий, в котором применимы $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели гетероструктуры. При данном условии, получающаяся $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ интерфейсная матрица \hat{T}_{sur} не зависит от энергии состояния. Структура \hat{T}_{sur} зависит от симметрии обоих объемных материалов и интерфейса. Это матрица может быть построена с помощью метода инвариантов [22, 97] или вычислена непосредственно с помощью микроскопического моделирования потенциала $U(r)$ в области Π .

Полученная нами $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ версия вариационного принципа Лагранжа имеет вид $\delta\mathcal{S}_{\text{кр}} = \delta\mathcal{S}_A + \delta\mathcal{S}_B + \delta\mathcal{S}_{\text{sur}} = 0$, и содержит $\tilde{N} = N_A + N_B$ независимых вариаций огибающих волновых функций $\delta\Psi_n^A, \delta\Psi_n^B$. Перепишем интерфейсный вклад в вариацию действия как $\delta\mathcal{S}_{\text{sur}} = \delta\Psi_n^{a*} \left(\hat{T}_{n\mu}^A \Psi_{\mu}^a + \hat{T}_{nm} \Psi_m^b \right) + \delta\Psi_m^{b*} \left(\hat{T}_{m\mu}^* \Psi_{\mu}^a + \hat{T}_{m\nu}^B \Psi_{\nu}^b \right) = \delta \int_{\Pi} \mathbf{d}^3\mathbf{r} \delta(x) \mathcal{L}_{\text{sur}}$, где $\delta(x)$ – функция Дирака. Интерфейсный Лагранжиан нелокален и может быть записан как

$$\mathcal{L}_{\text{sur}} = \tilde{\Psi}^* \hat{T}_{\text{sur}} \tilde{\Psi}, \quad \tilde{\Psi} = \begin{pmatrix} \Psi^A(x - a, \boldsymbol{\rho}) \\ \Psi^B(x + b, \boldsymbol{\rho}) \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Эффективные Лагранжианы $\mathcal{L}_{A,B}$ вместе с \mathcal{L}_{sur} содержат всю информацию об объемных и интерфейсных свойствах гетероструктуры. Принцип наименьшего действия $\delta\mathcal{S}_{\text{кр}} = 0$ генерирует уравнение Шрёдингера $\hat{H}_{AB} \tilde{\Psi} = \varepsilon \tilde{\Psi}$ с "полным" $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтонианом \hat{H}_{AB} для всей гетероструктуры и обобщенные граничные условия (ОГУ), которым удовлетворяют $\Psi^a = \Psi^A(-a, \boldsymbol{\rho})$ и $\Psi^b = \Psi^B(b, \boldsymbol{\rho})$. Напри-

мер, интегрируя δS_A по частям, получаем

$$\delta S_A[\delta\Psi_n^{A*}] = - \int_A d^3\mathbf{r} \left[\delta\Psi_n^{A*} (\hat{H}_{nm}^A - \varepsilon) \Psi_n^A \right] + \int d^2\rho \delta\Psi_n^{a*} \left(\boldsymbol{\tau} \cdot \frac{\partial \mathcal{L}_A}{\partial \nabla \Psi_n^{a*}} \right). \quad (2.27)$$

ОГУ могут быть записаны как

$$\begin{pmatrix} i\hat{V}_\tau \Psi^a \\ -i\hat{V}_\tau \Psi^b \end{pmatrix} = \frac{2\hat{T}_{\text{sur}}}{\hbar} \begin{pmatrix} \Psi^a \\ \Psi^b \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

или в эквивалентном виде (2.16, 2.17) с помощью матрицы переноса \hat{T}_{tr} , имеющей размерность $2N_A \times 2N_B$. Важно, что компоненты матрицы переноса \hat{T}_{tr} могут быть легко выражены через компоненты интерфейсной матрицы \hat{T}_{sur} (см. также работу [105]).

Отметим однако, что оператор скорости определен теперь как $\hat{V}_{nm} \Psi_m = 2i/\hbar (\partial \mathcal{L} / \partial \nabla \Psi_n^*)$ и может быть записан в явном виде как

$$\hat{V} = \hat{B} + \hbar \frac{\partial \hat{A}^{\mu\nu} \{ \hat{k}_\mu \hat{k}_\nu \}}{\partial \mathbf{k}} - \hbar \left[\hat{\mathbf{K}} \times \hat{\mathbf{k}} \right]. \quad (2.29)$$

Последнее слагаемое – новое по сравнению с (2.11). Соответствующий дополнительный член в плотности потока вероятности $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ для огибающей волновой функции в "объемном" слое пропорционален $\nabla \times (\Psi^* \hat{\mathbf{K}} \Psi)$ и не нарушает непрерывность $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$. Легко проверить, что

$$J_\tau^{\alpha\beta} = \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{J}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = 1/2 \left(\Psi_n^{\alpha*} \hat{V}_{nm} \Psi_m^\beta + \Psi_n^\beta (\hat{V}_{nm} \Psi_m^\alpha)^* \right) = \text{const},$$

где α и β обозначают две функции Ψ_α и Ψ_β , удовлетворяющие тем же ОГУ, предложенным в предыдущем параграфе. Это обеспечивает самосопряженность $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониана \hat{H}_{AB} , действующего на $\tilde{\Psi}$. Тем не менее, в каждом конкретном случае дополнительные члены в скорости, связанные со структурной асимметрией, должны быть учтены вблизи границы, так как стоящие при них параметры могут иметь разрыв на границе или поверхности.

Предложенный вариационный подход позволяет записать гамильтониан для огибающих волновых функций, включающий короткодействующие интерфейсные члены:

$$\hat{H}_{AB} = \begin{pmatrix} \hat{H}_h^A + \delta(x) \hat{H}_{\text{sri}}^A & \delta(x) \hat{H}_{\text{sri}}^{AB} \\ \delta(x) \hat{H}_{\text{sri}}^{BA} & \hat{H}_h^B + \delta(x) \hat{H}_{\text{sri}}^B \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

где $\hat{H}_h^A = \Theta(-x)\hat{H}^A(\boldsymbol{\rho}, x - a)$, $\hat{H}_h^B = \Theta(x)\hat{H}^A(\boldsymbol{\rho}, x + b)$, $\Theta(x)$ – единичный скачок Хевисайда и

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{sri}}^A &= \frac{\hbar}{2} \left(i\hat{V}_\tau^A - \frac{\hbar}{m_0 a} \hat{t}_a \right), & H_{\text{sri}}^{AB} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0 d} \hat{t}, \\ \hat{H}_{\text{sri}}^B &= \frac{\hbar}{2} \left(-i\hat{V}_\tau^B - \frac{\hbar}{m_0 b} \hat{t}_b \right), & H_{\text{sri}}^{BA} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0 d} \hat{t}^*.\end{aligned}\quad (2.31)$$

Существуют два физически различных вклада в короткодействующие интерфейсные члены гамильтониана \hat{H}_{AB} . Первый вклад возникает из нелокального интерфейсного Лагранжиана \mathcal{L}_{sur} и зависит от свойств гетерограницы через "энергетически-независимые" параметры ОГУ. Второй вклад порождается оператором скорости \hat{V}_τ . Он полностью определяется объемными параметрами и возникает из-за исчезающей вариации объемных Лагранжианов $\mathcal{L}_{A,B}$ на интерфейсе. Важной особенностью этого вклад является асимметричный $\hat{\mathbf{K}}$ член. В однородных полупроводниках асимметричный $\hat{\mathbf{K}}$ не дает вклада в \hat{H} в отсутствие внешних полей [37, 97]. С помощью следующего далее примера мы покажем, что $\hat{\mathbf{K}}$ члены в Лагранжиане (2.21) и операторе Eq. (2.29) становятся физически важными, если симметрия нарушена внешним полем или асимметрией интерфейса.

2.3.1. Пример для однозонной модели эффективной массы

Рассмотрим гамильтониан $\hat{H}(\Gamma_6) = E_c + \hbar^2 \hat{k}^2 / 2m_e$ для спиновой огибающей волновой функции Ψ_α ($\alpha = \pm 1/2$), где E_c – дно зоны проводимости, и m_e – эффективная масса. Следуя предложенному выше методу введем функцию Лагранжа метода эффективной массы

$$\mathcal{L} = (\varepsilon - E_c) |\Psi|^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} |\nabla \Psi(\mathbf{r})|^2 + \mathcal{L}_{\text{SIA}}, \quad (2.32)$$

содержающую асимметричный член

$$\mathcal{L}_{\text{SIA}}(\Gamma_6) = -\frac{i\hbar^2}{4m_0} \Delta g \nabla \Psi^* [\boldsymbol{\sigma} \times \nabla \Psi] \quad (2.33)$$

полученный с $\mathbf{K}(\Gamma_6) = -(i\Delta g / 2m_0) \boldsymbol{\sigma}$, где $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ матрицы Паули, и $\Delta g = g_0 - g_e$ учитывает вклад валентной зоны $\propto \Delta_{\text{so}}$ и удаленных зон \tilde{g} в g -фактор электрона на дне зоны проводимости в однозонной модели эффективной массы. В случае $\Delta g \neq 0$ асимметричный член $\mathcal{L}_{\text{SIA}}(\Gamma_6)$ приводит к появлению добавочной магнитной энергии, описываемой членом $-1/2\mu_B \Delta g (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B})$. Этот появляется

дополнительно к магнитной энергии свободного электрона $1/2\mu_B g_0(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B})$ в объемном гамильтониане во внешнем магнитном поле \mathbf{H} (здесь μ_B – магнетон Бора). Здесь и далее мы фокусируемся на члене \mathcal{L}_{SIA} и пренебрегаем эффектами инверсии в объеме.

Асимметричный член $\mathcal{L}_{\text{SIA}}(\Gamma_6)$ (отсутствующий в работах [95, 125, 126]) приводит к спиновой зависимости оператора скорости

$$\hat{\mathbf{V}} = \frac{\hbar}{m_e} \hat{\mathbf{k}} - \frac{i\hbar}{2m_0} \Delta g [\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{k}}], \quad (2.34)$$

которая приводит к спиновой зависимости СГУ $\Psi^a = \Psi^b$, $\hat{V}_\tau \Psi^a = \hat{V}_\tau \Psi^b$. (Спин-зависимые СГУ такого рода обсуждались, например, в работах [94, 127–129].) Асимметричный $\mathcal{L}_{\text{SIA}}(\Gamma_6)$ член приводит также к появлению короткодействующего интерфейсного SIA члена в гамильтониане гетероструктуры \hat{H}_{AB} (Ур.(2.30)).

Более того, именно член $\mathcal{L}_{\text{SIA}}(\Gamma_6)$ приводит к появлению макроскопического спин-орбитального члена $\hat{H}^{\text{so}} = \alpha_R [\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{k}}] \boldsymbol{\tau}$, связанного со структурной асимметрией и постулированному Бычковым и Рашбой в работе [130, 131] для асимметричной $2D$ структуры. Чтобы продемонстрировать это, примем во внимание зависимость g от потенциала $V = -|e|\mathcal{E}x$, где среднее электрическое поле $\mathbf{E} = \mathcal{E}\boldsymbol{\tau}$ характеризует макроскопическую асимметрию. Используя выражение (1.34) (Глава 1) для эффективного g электрона $g_e = g_c(E^e = 0)$ на дне зоны проводимости, можно получить выражение для эффективной константы Рашбы в рамках восьмизонной модели эффективной массы как $\alpha_R \propto \partial g_c / \partial x|_{x=0}$, причем $\alpha_R = \alpha_{\text{so}}$, определенной выражением (1.37) (Глава 1).

Обсудим теперь роль \hat{T}_{sur} для Γ_6 электронов. Широко применяемое СГУ $\Psi^a = \Psi^b$, $\hat{V}_\tau \Psi^a = \hat{V}_\tau \Psi^b$ отвечают предельному случаю "идеального" интерфейса, описываемого интерфейсной матрицей

$$\hat{T}_{\text{sur}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \begin{pmatrix} \hat{I}_2 t_a / a & \hat{I}_2 t / d \\ \hat{I}_2 t^* / d & \hat{I}_2 t_b / b \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

где \hat{I}_2 – единичная матрица 2×2 , $t_a = t_b = -t/2$ – целые числа, и $a = b \rightarrow 0$. Однако эффект различия эффективных масс электрона в областях A и B имеет тот же порядок, что и эффект непараболичности зон [98, 99]. Как обсуждалось в Главе 1, непараболичность вызвана межзонным взаимодействием в рамках восьмизонной модели эффективной массы. Однако даже в рамках однозонной модели,

рассмотренной здесь для примера, разрывность огибающей волновой функции $\Psi^A \neq \Psi^B$ на интерфейсе приводит к появлению дополнительных короткодействующих вкладов, связанных со структурной асимметрией, в спиновое расщепление $2D$ электронных состояний, как было показано в работах [132, 133]. Далее этот эффект будет детально обсужден с учетом межзонного смешивания для случая асимметричной квантовой ямы с бесконечными потенциальными барьерами. Однако, для корректного описания эффектов межзонного смешивания необходимо вернуться к проблеме постановке корректных граничных условий на редуцированную часть огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических компонент.

2.4. Поток плотности вероятности в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы

Таким образом, поток плотности вероятности и оператор скорости определены для огибающих волновых функций неоднозначно. Определяя mn - матричный элемент потока плотности вероятности как

$$\mathbf{J}^{mn} = \frac{1}{2} [(\hat{\mathbf{V}}\Psi_m, \Psi_n) + (\Psi_m, \hat{\mathbf{V}}\Psi_n)], \quad (2.36)$$

и используя определение скорости $\hat{\mathbf{V}} = (1/\hbar)\partial\hat{H}/\partial\mathbf{k}$ в нулевом магнитном поле, мы получим:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^{mn} = \frac{i\hbar}{2m_0} & \left[\gamma_c \left((\nabla\Psi_m^{c*})\Psi_n^c - \Psi_m^{c*}\nabla\Psi_n^c \right) + \frac{2m_0P}{\hbar} \left(\Psi_m^{c*}\Psi_n^v - \Psi_m^{v*}\Psi_n^c \right) \right. \\ & + \beta_\ell \left(\Psi_m^{v*}(\nabla \cdot \Psi_n^v) - (\nabla \cdot \Psi_m^{v*})\Psi_n^v \right) \\ & + \beta_h \left(\Psi_m^{v*} \times (\nabla \times \Psi_n^v) - \Psi_n^v \times (\nabla \times \Psi_m^{v*}) \right) \\ & \left. - \frac{1}{2}(\beta_\ell + \beta_h)\nabla \times (\Psi_m^{v*} \times \Psi_n^v) \right], \end{aligned} \quad (2.37)$$

где $\beta_h = \gamma_1 - 2\gamma$, $\beta_\ell = \gamma_1 + 4\gamma$. Процедура вывода условия самосопряженности гамильтониана \hat{H} , обсуждавшаяся в параграфе 2.2, соответствующая квантово-механической процедуре вывода уравнения непрерывности, примененной в работе [41] к уравнению Шрёдингера в форме (1.14), приводит к аналогичному выражению для потока, однако не содержащему последнего члена $-\frac{1}{2}(\beta_\ell + \beta_h)\nabla \times (\Psi_m^{v*} \times \Psi_n^v)$. Вариационный принцип наименьшего действия с учетом

антисимметричных членов \mathcal{L}_{SIA} приводит к выражению

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}_{mn} = \frac{i\hbar}{2m_0} & \left[\gamma_c \left((\nabla \Psi_m^{c*}) \Psi_n^c - \Psi_m^{c*} \nabla \Psi_n^c \right) + \frac{2m_0 P}{\hbar} \left(\Psi_m^{c*} \Psi_n^v - \Psi_m^{v*} \Psi_n^c \right) \right. \\
& + \beta_\ell \left(\Psi_m^{v*} (\nabla \cdot \Psi_n^v) - (\nabla \cdot \Psi_m^{v*}) \Psi_n^v \right) \\
& + \beta_h \left(\Psi_m^{v*} \times (\nabla \times \Psi_n^v) - \Psi_n^v \times (\nabla \times \Psi_m^{v*}) \right) \\
& \left. - \beta_h \nabla \times (\Psi_m^{v*} \times \Psi_n^v) \right] - i \frac{\tilde{g}}{2} \nabla \times (\Psi_m^{c*} \sigma \Psi_n^c)
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Следует отметить, что коэффициент перед членом $\nabla \times (\Psi_m^{v*} \times \Psi_n^v)$ зависит от процедуры усреднения и учета дальних зон в $k\mathbf{p}$ теории возмущений. При этом члены $\nabla \times (\Psi_m^{v*} \times \Psi_n^v)$ и $\nabla \times (\Psi_m^{c*} \sigma \Psi_n^c)$ часто можно рассматривать как возмущение. Часто удобно рассматривать в качестве невозмущенной задачи случай бесконечно большой массы тяжелой дырки, $\beta_h = \gamma_1 - 2\gamma = 0$, и пренебрегать вкладом удаленных зон в эффективный g -фактор электрона $\tilde{g} = 0$. В этом случае выражение для потока плотности вероятности значительно упрощается и приобретает вид:

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}^{mn} = \frac{i\hbar}{2m_0} & \left[\gamma_c \left((\nabla \Psi_m^{c*}) \Psi_n^c - \Psi_m^{c*} \nabla \Psi_n^c \right) + \frac{2m_0 P}{\hbar} \left(\Psi_m^{c*} \Psi_n^v - \Psi_m^{v*} \Psi_n^c \right) \right. \\
& \left. + \beta_\ell \left(\Psi_m^{v*} (\nabla \cdot \Psi_n^v) - (\nabla \cdot \Psi_m^{v*}) \Psi_n^v \right) \right].
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Однако можно показать, что условие непрерывности нормальной компоненты $J_\tau^{mn} = \boldsymbol{\tau} \mathbf{J}^{mn} = \text{const}$ на гетерогранице двух материалов с разными значениями P , а также исчезновения $J_\tau^{mn} = \boldsymbol{\tau} \mathbf{J}^{mn} = 0$ на поверхности, моделируемой бесконечным потенциальным барьером, не может быть выполнено для волновых функций, которые не содержат нефизической компоненты с волновым вектором $k^2 \propto E_p / (\gamma_c \beta_\ell)$, которое является одним из решений закона дисперсии в восьмизонной модели эффективной массы [42]. В следующем параграфе мы рассмотрим решение этой проблемы на примере двухзонной модели и проанализируем возможность применения приближенных моделей $\beta_\ell = 0$ и $\gamma_c = 0$ для описания спектра электронов и дырок, соответственно.

2.5. Исключение нефизических решений в многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели

В этом параграфе предложена процедура построения укороченной системы ОГУ, которые должны быть наложены на огибающие функции, не содержащие нефизических компонент, для приближенного выполнения условия $J_\tau^{mn} = \text{const}$. Для простоты изложения мы ограничим детальное рассмотрение двухзонной моделью и плоской гетерограницей.

2.5.1. Приближенное выражение для потока плотности вероятности

Гамильтониан двухзонной модели Кейна имеет вид:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_c & 0 \\ 0 & E_v \end{pmatrix} + \hat{H}_K, \quad \hat{H}_K = \frac{\hbar^2}{2m_0} \begin{pmatrix} \gamma_c \hat{k}_x^2 & i \frac{2P}{\hbar} \hat{k}_x \\ -i \frac{2P}{\hbar} \hat{k}_x & -\gamma_v \hat{k}_x^2 \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Такая модель соответствует восьмизонной модели, заданной выражением (1.10) (Глава 1) при рассмотрении только одной проекции x векторного спинора валентной зоны Ψ^v и случая $\Delta_{so} = 0$. Здесь $\hat{k}_x = -id/dx$ – нормальная к интерфейсу компонента волнового вектора, $k_y = k_z = 0$, γ_c и $\gamma_v = \beta_\ell = \gamma_1 + 4\gamma$ описывают вклады удаленных зон в эффективные массы элеткрона и дырки, m_e и m_{lh} , во втором порядке теории возмущений. Краевые эффективные массы могут быть найдены как $m_0/m_{e,lh} = \gamma_{c,v} + E_p/E_g$. Несмотря на то, что эта двухзонная модель полностью пренебрегает спин-орбитальным взаимодействием, она позволяет описать смешивание электрона и легкой дырки в реальных полупроводниках и часто применяется к одномерным гетеропереходам [92] и сферическим точкам [35, 119, 134]. Для большинства полупроводниковых материалов $|\gamma_c| \sim |\gamma_v| \sim 1$ (знак может быть как положительным, так и отрицательным) и $E_p \approx 20 \pm 5 \text{ eV}$. В "чистой" модели Кейна $\gamma_c = \gamma_v = 0$.

Для плоской гетерограницы, общее условие непрерывности потока плотности вероятности (2.15) принимает вид:

$$J_\tau^{\Psi\Phi}(x) = \frac{1}{2} [(\Psi, V_\Phi) + (V_\Psi, \Phi)] = \text{const}, \quad (2.41)$$

где Ψ и Φ – две произвольно выбранных собственных функции гамильтониана в Ур.(2.40), $V_\Psi = \hat{V}_x \Psi$ и $V_\Phi = \hat{V}_x \Phi$ – соответствующие нормальные скорости,

вычисленные для оператора скорости \hat{V}_x двухзонной модели Кейна

$$\hat{V}_x = \frac{\hbar}{m_0} \begin{pmatrix} \gamma_c \hat{k}_x & i \frac{P}{\hbar} \\ -i \frac{P}{\hbar} & -\gamma_v \hat{k}_x \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Обобщенные граничные условия (2.16, 2.17) теперь сводятся к виду

$$\begin{pmatrix} \Psi^a \\ iV_{\Psi}^a \end{pmatrix} = T_{\text{tr}} \begin{pmatrix} \Psi^b \\ iV_{\Psi}^b \end{pmatrix}, \quad T_{\text{tr}}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & I_2 \\ -I_2 & 0 \end{pmatrix} T_{\text{tr}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{I}_2 \\ -\hat{I}_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

где T_{tr} – 4×4 матрица перехода, не зависящая от энергии состояния. Для случая СГУ ($\Psi^a = \Psi^b$ and $V_{\Psi}^a = V_{\Psi}^b$) матрица перехода является единичной матрицей $T_{\text{tr}} \equiv I_4$. В общем случае $\gamma_c \gamma_v \neq 0$ ГУ (2.43) представляют собой 4 линейно-независимых уравнения для двух компонент волновой функции Ψ^c , Ψ^v_x , отвечающих зоне проводимости и валентной зоне, и двух нормальных компонент скорости V_{Ψ}^c , V_{Ψ}^v . Для решения этих уравнений, огибающая волновая функция для состояния с энергией ε записывается как линейная суперпозиция двух плоских волновых решений гамильтониана (2.40): $\Psi = C_1 \Psi_1(k_1) + C_2 \Psi_2(k_2)$, где $k_{1,2}^2$ – решения дисперсионного уравнения в объеме

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \gamma_c + E_c^j - \varepsilon \right) \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \gamma_v - E_v^j + \varepsilon \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} E_p^j = 0. \quad (2.44)$$

Здесь $j = a, b$. В общем случае интерес представляют только состояния с энергией порядка или меньше ширины запрещенной зоны. Используя условие $E_p/|\gamma_c \gamma_v| \gg E_g, |\varepsilon - E_c|, |\varepsilon - E_v|$, находим два решения дисперсионного уравнения:

$$\hbar^2 k_1^2 \approx \frac{2(\varepsilon - E_v)(\varepsilon - E_c)m_0}{(\varepsilon - E_v)\gamma_c + (E_c - \varepsilon)\gamma_v + E_p}, \quad \hbar^2 k_2^2 \approx -\frac{2E_p m_0}{\gamma_c \gamma_v}. \quad (2.45)$$

Для типичных значений параметром зонной структуры в объеме, второй волновой вектор $|k_2| \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ лежит вне первой зон Бриллюэна, для которой можно применять $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод. Соответствующий волновой вектор $\Psi_2(k_2)$ отвечает нефизической компоненте волновой функции (быстро затухающей или быстроосциллирующей, в зависимости от знака произведения $(\gamma_c \gamma_v)$), которую необходимо исключить из разложения полной волновой функции. Требование непрерывности потока плотности (2.41), примененное только к плавно изменяющимся функциям

с k_1 , $\Psi = \Psi_1(k_1)$ и $\Phi = \Phi_1(k_1)$, дает $J_{\tau,1}^{\Psi\Phi}(x) \equiv J_{\tau}^{\Psi_1\Phi_1}(x)$:

$$\begin{aligned}
J_{\tau,1}^{\Psi\Phi}(x) = & \\
& \frac{iP}{m_0} \left[\Psi_c^* \Phi_v \left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon_\Phi - E_v}{E_p} + \gamma_v \frac{E_c - \varepsilon_\Psi}{E_p} + \gamma_c \gamma_v \frac{\hbar^2}{2m_0 E_p} (k_1^2(\varepsilon_\Phi) + k_1^2(\varepsilon_\Psi)) \right) \right. \\
& \left. - \Psi_v^* \Phi_c \left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon_\Psi - E_v}{E_p} + \gamma_v \frac{E_c - \varepsilon_\Phi}{E_p} + \gamma_c \gamma_v \frac{\hbar^2}{2m_0 E_p} (k_1^2(\varepsilon_\Phi) + k_1^2(\varepsilon_\Psi)) \right) \right] \\
& = \text{Const.} \tag{2.46}
\end{aligned}$$

Здесь ε_Ψ и ε_Φ – энергии состояний, описанные двухкомпонентными огибающими функциями $\Psi_1(k_1) \equiv (\Psi_c = \Psi^c(k_1), \Psi_v = \Psi^v(k_1))$ и $\Phi_1(k_1) \equiv (\Phi_c = \Phi^c(k_1), \Phi_v = \Phi^v(k_1))$, соответственно. Две компоненты нормальных скоростей V_Ψ^c (V_Φ^c) и V_Ψ^v (V_Φ^v) выражаются через компоненты волновой функции Ψ_c (Φ_c) и Ψ_v (Φ_v). Исключение компонент с k_2 из функций Ψ and Φ нарушает линейную независимость нормальных скоростей и компонент огибающей волновой функции. Следовательно, Ур. (2.46) не может быть выполнено, если $\gamma_c \gamma_v \neq 0$. (В случае $\gamma_c \gamma_v = 0$ нефизическое решение с k_2 не возникает, и Ψ_1 представляет собой точную собственную функцию гамильтониана (2.40)). Далее мы покажем, что существует альтернативная система не зависящих от энергии состояния ГУ, для которых непрерывность нормального потока плотности $J_{\tau,1}^{\Psi\Phi}$ выполняется для "укороченных" волновых функций с точностью, отвечающей физической точности $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метода эффективной массы как такового. Рассмотрим $\tilde{J}_{\tau,1}$ от $J_{\tau,1}$ в Ур. (2.46) только с малыми членами $\tilde{\gamma}^2 \sim \gamma_c \gamma_v$: $\tilde{\gamma}^2 = \gamma_c \gamma_v (\varepsilon - E_c)(\varepsilon - E_v)/E_p^2 \approx (k_1/k_2)^2$. Характерное значение волнового вектора k_1 в гетероструктуре размера L составляет $k_1 \sim 1/L$. Подставляя значение k_2 из Ур.(22) в $\tilde{\gamma}$, находим, что $\tilde{\gamma}^2 \sim (a_0/L)^2 \ll 1$. Можно записать приближенное условие

$$\begin{aligned}
\tilde{J}_{\tau,1}^{\Psi\Phi}(x) = & \frac{iP}{m_0} \left[\Psi_c^* \Phi_v \left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon_\Phi - E_v}{E_p} \right) \left(1 + \gamma_v \frac{E_c - \varepsilon_\Psi}{E_p} \right) - \right. \\
& \left. - \Psi_v^* \Phi_c \left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon_\Psi - E_v}{E_p} \right) \left(1 + \gamma_v \frac{E_c - \varepsilon_\Phi}{E_p} \right) \right] = \text{Const}, \tag{2.47}
\end{aligned}$$

которое точно выполняется, если огибающие функции Ψ и Φ удовлетворяют "укороченной" системе ГУ:

$$\begin{pmatrix} \Psi_c^a \left(1 + \gamma_v^a \frac{E_c^a - \varepsilon}{E_p^a} \right) \\ P^a \Psi_v^a \left(1 + \gamma_c^a \frac{\varepsilon - E_v^a}{E_p^a} \right) \end{pmatrix} = \tilde{T}_{\text{tr}} \begin{pmatrix} \Psi_c^b \left(1 + \gamma_v^b \frac{E_c^b - \varepsilon}{E_p^b} \right) \\ P^b \Psi_v^b \left(1 + \gamma_c^b \frac{\varepsilon - E_v^b}{E_p^b} \right) \end{pmatrix}, \tag{2.48}$$

где компоненты 2×2 матрицы перехода \tilde{T}_{tr} вещественны и не зависят от состояния, и $\det[\tilde{T}_{\text{tr}}] = 1$. Видно, коэффициенты связи между компонентами Ψ_c и Ψ_v теперь зависят от энергии. Это следствие линейной зависимости компонент "укороченной" волновой функции и нормальных компонент скорости с одной стороны интерфейса. Тем не менее модифицированная матрица перехода \tilde{T}_{tr} не зависит от энергии состояния, и остаётся характеристикой только интерфейса.

"Укороченные" ОГУ (2.48) не допускают более одновременной непрерывности обеих компонент огибающей волновой функции $\Psi_c(k_1)$ и $\Psi_v(k_1)$ на интерфейсе. В случае, когда недиагональные элементы матрицы \tilde{T}_{tr} пренебрежимо малы $\tilde{t}_{12} \approx \tilde{t}_{21} \approx 0$, ОГУ сводятся к

$$P^\alpha \left(1 + \gamma_v \frac{E_c - \varepsilon}{E_p} \right) \Psi_c = \text{Const}, \quad P^{1-\alpha} \left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon - E_v}{E_p} \right) \Psi_v = \text{Const}, \quad (2.49)$$

и напоминают ГУ (2.4) для гетероструктуры с параболическими зонами.

Уравнения (2.48, 2.49) определяют обобщенные ГУ для "укороченной" гладкой волновой функции в гетероструктуре $\gamma_c \gamma_v$. Вид этих ГУ не зависит от знака $\gamma_c \gamma_v$, т.е. от того, является ли в данном случае исключенное из волновой функции коротковолновое решение затухающим или осциллирующим. Эти ГУ также применимы к произвольной модели Кейна $\gamma_c \gamma_v = 0$, в которой Ур. (2.41, 2.46). Заметим, что для случая "чистой" модели Кейна $\gamma_c = \gamma_v = 0$ ГУ (2.49) обсуждалось [23]; модель с $\gamma_c = 0$, $\gamma_v \neq 0$ обсуждалась также в работе [45].

Рассмотренная для двухзонной модели процедура постановки приближенных граничных условий на волновую функцию, которая не содержит нефизических компонент, может быть распространена на общий случай многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы, как описано в работе [A7]. Например, в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы выражение для нормальной проекции потока плотности вероятности (2.39) можно записать для "укороченной" огибающей волновой функции, не содержащей нефизической компоненты, в приближенном виде как:

$$\begin{aligned}
\tilde{J}_\tau^{mn} = iP & \left[\left(1 + \beta_\ell \frac{E_c - \varepsilon_m}{E_p} \right) \Psi_m^{c*} \right. \\
& \left[\left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon_n - E_v + \Delta_{so}/3}{E_p} \right) (\boldsymbol{\tau} \Psi_n^v) - i\gamma_c \frac{\Delta_{so}}{3E_p} (\boldsymbol{\tau}_2 \Psi_n^v) \right] - \\
& \left(1 + \beta_\ell \frac{E_c - \varepsilon_n}{E_p} \right) \Psi_n^{c*} \\
& \left. \left[\left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon_m - E_v + \Delta_{so}/3}{E_p} \right) (\boldsymbol{\tau} \Psi_m^v) - i\gamma_c \frac{\Delta_{so}}{3E_p} (\boldsymbol{\tau}_2 \Psi_m^v) \right] \right], \tag{2.50}
\end{aligned}$$

где $\boldsymbol{\tau}_2 = \boldsymbol{\tau} \times \boldsymbol{\sigma}$. Включение членов $\beta_h \neq 0$ и $\tilde{g} \neq 0$ не влияет на процедуру. Хорошо видно, что нефизическое решение определяется теми же параметрами дисперсии, что и в двухзонной модели: γ_c и $\gamma_v = \beta_\ell \gamma_1 + 4\gamma$, и именно эти параметры вводят зависящие от энергии состояния члены в граничные условия. Поэтому, чтобы сделать выводы о применимости "усеченных" восьмизонных моделей эффективной массы, достаточно исследовать влияние членов, пропорциональных γ_c и γ_v в условиях (2.49) для двухзонной модели на энергетический спектр электронов и дырок по сравнению с усеченной моделью $\gamma_c \gamma_v = 0$.

2.5.2. Пример расчета: одномерная квантовая яма с бесконечными потенциальными барьерами.

В качестве примера рассчитаем с применением ОГУ энергетический спектр для одномерной квантовой ямы (КЯ) с бесконечно высокими барьерами на границах $x = \pm L$. В случае бесконечно высоких барьеров СГУ требуют исчезновения волновой функции за пределами ямы, однако, как обсуждалось, например, в [135], это не обязательно означает, что волновая функция должна быть равна нулю на границе. В общем случае, самосопряженность гамильтониана эффективной массы требует исчезновения на границе нормальной компоненты потока плотности вероятности:

$$J_\tau^{\alpha\beta}(x = \pm L \mp 0) = 0, \tag{2.51}$$

где $2L$ – толщина квантовой ямы. В случае полностью идентичных интерфейсов, КЯ зеркально симметрична относительно плоскости $x = 0$, и решения уравнения Шрёдингера распадаются на четные и нечетные. ГУ представляют собой локальную характеристику поверхности, так что Ур. (2.51) должно выполняться на каждом из интерфейсов независимо от симметрии функций Ψ_α и Ψ_β , причем

тогда и только тогда, когда обе функции Ψ_α и Ψ_β удовлетворяют один и тем же ГУ.

Рассмотрим для примера двухзонную модель Кейна. Чтобы удовлетворить Ур.(2.51) в квантовой яме с симметричными интерфейсами, следует записать ОГУ для компонент Ψ_c и Ψ_v огибающей волновой функции (в которых уже исключены нефизические компоненты) как

$$\Psi_c(\pm L \mp 0) \left(1 - \gamma_v \frac{\varepsilon - E_c}{E_p}\right) = \mp \Theta \Psi_v(\pm L \mp 0) \left(1 + \gamma_c \frac{\varepsilon - E_v}{E_p}\right), \quad (2.52)$$

где Θ – вещественное число, а различие в знаке связано противоположной четностью компонент огибающей волновой функции, отвечающей зоне проводимости и валентной зоне. Параметр поверхности Θ не зависит от энергии или симметрии состояния. Ур.(2.52) следует непосредственно из ОГУ (2.48), полученных в параграфе 2.5 для случая конечного потенциального барьера. Для вывода следует учесть $\Psi \equiv 0$ вне КЯ, и использовать матрицы перехода \tilde{T}_{tr}^+ для $x = L - 0$ и \tilde{T}_{tr}^- для $x = -L + 0$. Эти матрицы могут отличаться только знаком недиагональных элементов и удовлетворяют условию $\det[\tilde{T}_{tr}^+] = \det[\tilde{T}_{tr}^-] = 0$.

Пренебрегая членами $(a_0/L)^2$, Ур. (2.52) можно переписать как два отдельных уравнения для компонент зоны проводимости и валентной зоны

$$\Psi_c(\pm L \mp 0) = \pm T_c a_0 \frac{m_0}{m_c(E_e)} \Psi'_c(\pm L \mp 0), \quad T_c a_0 = \Theta \frac{\hbar}{2P}, \quad (2.53)$$

$$\Psi_v(\pm L \mp 0) = \pm T_v a_0 \frac{m_0}{m_v(E_h)} \Psi'_v(\pm L \mp 0), \quad T_v a_0 = \frac{1}{\Theta} \frac{\hbar}{2P}. \quad (2.54)$$

Здесь зависящие от энергии эффективные массы в зоне проводимости и в валентной зоне даны выражениями

$$\frac{m_0}{m_c(E_e)} = \gamma_c + \frac{E_p}{E_e + E_g}, \quad \frac{m_0}{m_v(E_h)} = \gamma_v + \frac{E_p}{E_h + E_g}, \quad (2.55)$$

где энергии электрона E_e и дырки E_h отсчитываются от дна зоны проводимости и от вершины валентной зоны, соответственно: $E_e = \varepsilon - E_c$ и $E_h = E_v - \varepsilon$. Четные (+) и нечетные (-) решения в симметричной относительно $x = 0$ квантовой яме могут быть записаны как

$$\Psi_{c(v)}^+(x) = A_{c(v)} \cos(\phi_{c(v)}^+ x), \quad \Psi_{c(v)}^-(x) = A_{c(v)} \sin(\phi_{c(v)}^- x). \quad (2.56)$$

Здесь $A_{c,v}$ – нормировочные константы, а связь квантовых чисел ϕ_c^\pm и ϕ_v^\pm с энергиями состояний $E_{e,h}^\pm$ находится из подстановки решений (2.56) в уравнение

Шрёдингера с двухзонным гамильтонианом (2.40):

$$E_e^\pm = \frac{\hbar^2(\phi_c^\pm)^2}{2m_0L^2} \frac{m_0}{m_c(E_e^\pm)} \left(1 - \gamma_v \frac{E_e^\pm}{E_p}\right), \quad E_h^\pm = \frac{\hbar^2(\phi_v^\pm)^2}{2m_0L^2} \frac{m_0}{m_v(E_h^\pm)} \left(1 - \gamma_c \frac{E_h^\pm}{E_p}\right) \quad (2.57)$$

Подстановка решений (2.56) в ОГУ (2.54) приводит к уравнениям

$$\phi_c^\pm [\tan(\phi_c^\pm)]^{\pm 1} = \mp \frac{m_c(E_e^\pm)}{m_0} \frac{L}{T_c a_0}, \quad \phi_v^\pm [\tan(\phi_v^\pm)]^{\pm 1} = \mp \frac{m_v(E_h^\pm)}{m_0} \frac{L}{T_v a_0}, \quad (2.58)$$

определяющим значения ϕ_c^\pm и ϕ_v^\pm и, таким образом, уровни размерного квантования электронов и дырок.

Зависимости двух низших уровней размерного квантования электрона от поверхностного параметра $T_c a_0$, вычисленные для КЯ толщиной $L = 30 \text{ \AA}$ и $L = 12 \text{ \AA}$, соответственно, показаны на Рис. 2.2. В этих расчетах эффективная масса электрона на дне зоны проводимости $m_e = 0.1m_0$ и величина запрещенной зоны $E_g = 1.7 \text{ eV}$ выбраны близкими к таковым в CdSe и CdTe. Мы сравниваем влияние ОГУ на уровни размерного квантования в "чистой" модели Кейна с $\gamma_c = \gamma_v = 0$ (сплошная линия) и "полной" двухзонной модели $\gamma_c \gamma_v \neq 0$ (штриховые и пунктирные линии). Поверхностный параметр ОГУ изменяется от -3.0 \AA до 3.0 \AA для $L = 30 \text{ \AA}$, и от -1.2 \AA до 1.2 \AA для $L = 12 \text{ \AA}$, соответственно, так что выполняется условие $|T_c a_0| \leq L m_e / m_0$. Из рисунка следует, что изменение параметра поверхности в этом интервале влечет за собой монотонное изменение первого четного и нечетного электронных уровней. Различие между моделями с различным γ_c и γ_v (при одинаковом m_e) становится важна, только когда энергия уровня становится сопоставима с энергией запрещенной зоны E_g . При положительном и отрицательно знаке $T_c a_0$ уровни размерного квантования сдвигаются вверх и вниз, соответственно, по отношению к уровням, вычисленным для СГУ $T_c a_0 = 0$. Этот эффект пренебрежимо мал при $|T_c a_0|/L \ll \phi_c^\pm m_0/m_e$, но становится заметным в узких ямах, а также растет с энергией состояния.

Поверхностные параметры для зоны проводимости и валентной зоны связаны соотношением $(T_c a_0)(T_v a_0) = \hbar^2/2E_p m_0$. Условие $|T_c a_0| = |T_v a_0| = a^*$ реализуемое для $|\Theta| = 1$, описывает симметричную (по отношению к центру запрещенной зоны) структуру уровней размерного квантования электронов и дырок в полупроводниках $\gamma_c = \gamma_v$. Хотя такая "симметричная" структура и не существует в реальности, параметр $a^* = \hbar/2P \approx 0.45 \pm 0.06 \text{ \AA}$ дает разумные значения $|T_c a_0|$ и $|T_v a_0|$ для реальных полупроводниковых структур.

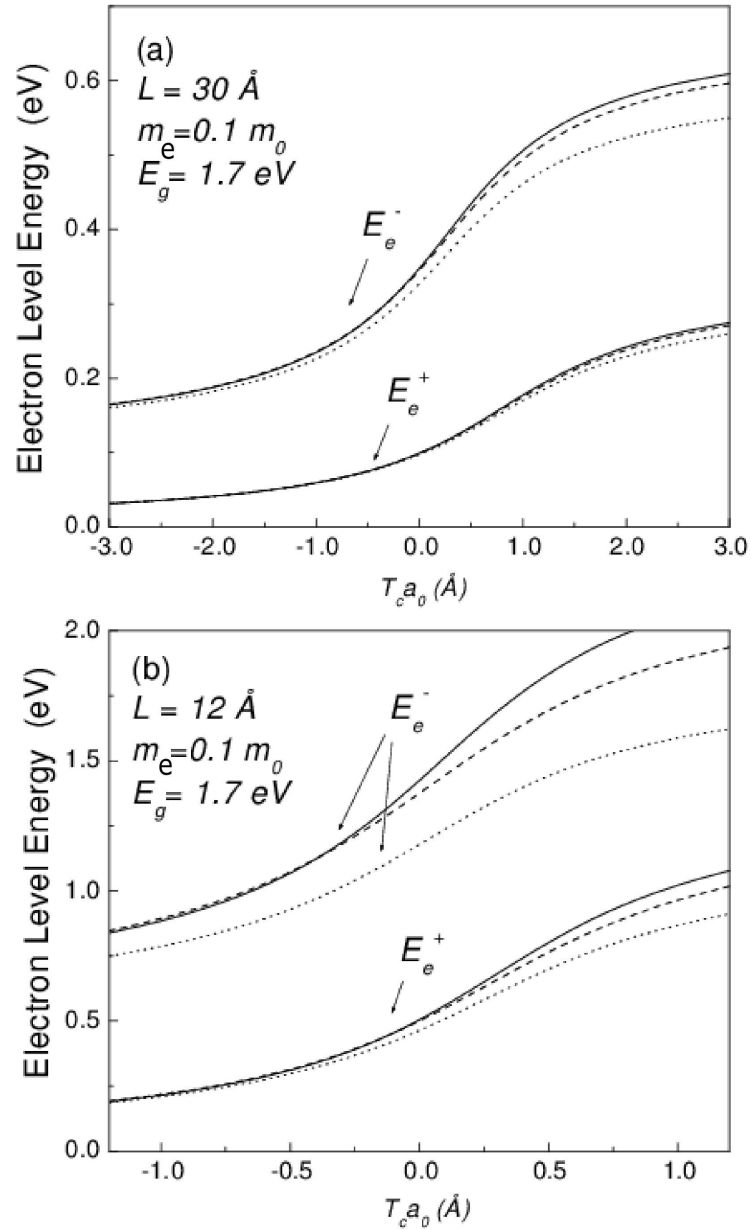


Рис. 2.2. Зависимость двух низших, четного (E_e^+) и нечетного (E_e^-), уровней размерного состояния электрона от параметра поверхности $T_c a_0$, вычисленные для квантовой ямы толщиной $2L$ с бесконечным барьером с двух сторон: (a) $L = 30 \text{ \AA}$ и (b) $L = 12 \text{ \AA}$. Сплошная линия отвечает "чистой" модели Кейна с $\gamma_c = \gamma_v = 0$ и $E_p = 17.0 \text{ eV}$, штриховая линия – симметричной двухзонной модели с $\gamma_c = \gamma_v = -2$ и $E_p = 20.4 \text{ eV}$, пунктирная линия – асимметричной двухзонной модели с $\gamma_c = -2$, $\gamma_v = 2$ и $E_p = 20.4 \text{ eV}$. Остальные использованные при расчете параметры указаны на рисунке.

Таким образом, параметр ОГУ Θ описывает индуцированное поверхностно подмешивание состояний зоны проводимости и валентной зоны и влияет на непараболичность уровней энергии размерного квантования.

Важно отметить, что для положительных значений поверхностного параметра смешивания Θ ($T_c a_0 > 0$, $T_v a_0 > 0$), уравнения (2.57, 2.58) могут представлять собой четные или нечетные решения с энергией, лежащей в запрещенной зоне: $E_e < 0$, $E_h < 0$ (не показаны на Рис. 2.2). В широких ямах энергия этих лежащих в запрещенной зоне уровней $E_{(e,v),S}^+ = E_{(e,v),S}^- = E_{(e,v),S}$ не зависит от их симметрии и может быть определена из

$$E_{e,S} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{m_c(E_{e,S})}{m_0} \frac{1}{(T_c a_0)^2} \cdot \left(1 - \gamma_v \frac{E_{e,S}}{E_p}\right), \quad (2.59)$$

$$E_{h,S} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{m_v(E_{h,S})}{m_0} \frac{1}{(T_v a_0)^2} \cdot \left(1 - \gamma_c \frac{E_{h,S}}{E_p}\right). \quad (2.60)$$

В широких "симметричных" ямах состояния в запрещенной зоне имеют одинаковую энергию $E_{e,S} = E_{h,S} = -E_g/2$, и локализованы вблизи интерфейса в слое с характерной толщиной $a_s = 2a^* E_p / E_g$. Эти решения не содержат нефизических коротковолновых компонент, и таким образом, представляют собой не артефакт $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели, а физические состояния Таммовского типа. Таммовские состояния в квантовых ямах и в сверхрешетках анализировались теоретически в работах [89, 90, 96]. Экспериментально Таммовские интерфейсные состояния наблюдались, например, в периодических гетероструктурах ZnSe/BeTe [136].

В рамках данной модели рассмотрим также несимметричную квантовую яму с бесконечными потенциальными барьерами. С этой целью введем несимметричные поверхностные параметры $a^+ = T_c^+ a_0$ и $a^- = T_c^- a_0$ граничных условий на границах $x = L$ и $x = -L$, соответственно [A11, A12, A13]. Границы квантовой ямы могут быть микроскопически несимметричными, даже если они образованы потенциальными барьерами одинаковой высоты при контакте с одинаковым материалом барьера [136–138]. При этом в рамках восьмизонной модели эффективной массы с учетом спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{so} \neq 0$, индуцированное границами межзонное смешивание приводит к расщеплению уровней энергии двумерных электронов по спину пропорционально параметру асимметрии граничных условий $b = (a^+ - a^-)/2$ и квадрату волновой функции на поверхности [A11]. Интерфейсный вклад в спиновое расщепление 2D электронов в квазитре-

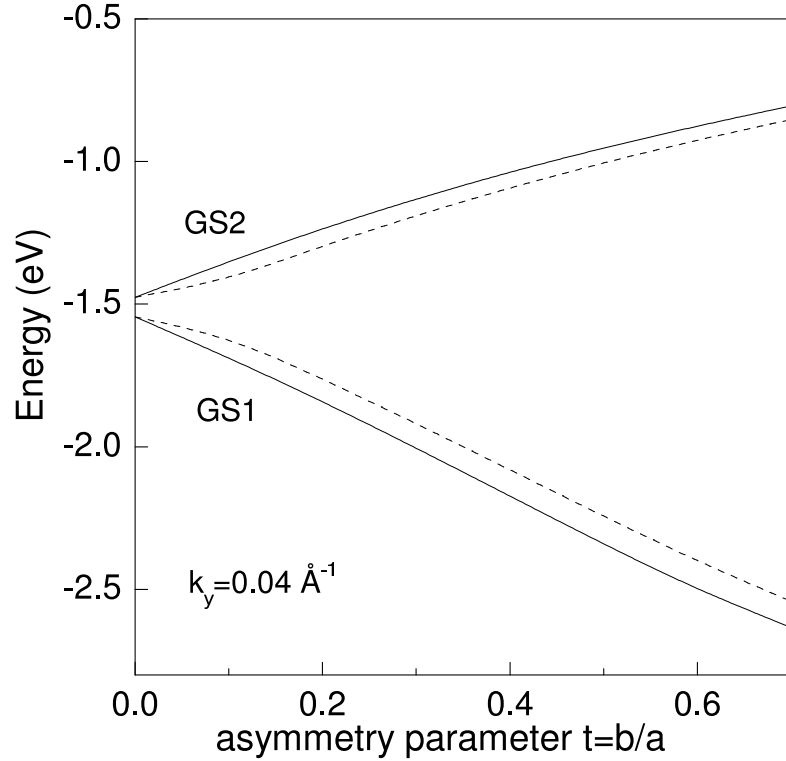


Рис. 2.3. Энергия локализованных на поверхности Таммовских состояний для прямоугольной ZnSe квантовой ямы с шириной $2L = 40 \text{ \AA}$ с бесконечными потенциальными барьерами как функция параметра асимметрии $t = -b/a$. Параметр интерфейса $a = a^* = 0.41 \text{ \AA}$, продольный волновой вектор в плоскости КЯ $k_y = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. Энергия отсчитывается от дна зоны проводимости. Вершина валентной зоны отвечает $-E_g = -2.79 \text{ эВ}$. Состояниям со спином вверх и вниз отвечают сплошные и штриховые кривые, соответственно.

угольных ямах GaAs/AlGaAs был обнаружен экспериментально [139] и изучен теоретически в рамках четырехзонной модели Кейна [140, 141]. Следует отметить, что для локализованных вблизи поверхности Таммовских состояний спин-орбитальное расщепление в асимметричной структуре становится значительным [A11]. На Рис. 2.3 показаны результаты расчета энергии Таммовских состояний с волновым вектором в плоскости ямы $k_y = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ в асимметричной ZnSe прямоугольной квантовой яме с бесконечными барьерами как функции параметра асимметрии $t = -b/a$, где $a = (a^+ + a^-)/2$. Ширина ямы $2L = 40 \text{ \AA}$, величина параметра интерфейса $a = a^* = 0.41 \text{ \AA}$. Сплошные и штриховые кривые отвечают состояниям со спином вверх и вниз, соответственно. Результаты, полученные для модельной двумерной квантовой ямы с бесконечными потенциальными барьерами, могут стать актуальными для описания свойств новых коллоидных объектов - двумерных пластин (плателетов) [74, 142].

В параграфе 2.8 мы рассмотрим влияние межзонного смешивания, индуцированного поверхностью сферических нанокристаллов в рамках восьмизонной модели с $\gamma_c \neq 0$, $\gamma_v = 0$.

2.6. Сравнение с другими методами

Возникновение разрывов огибающей волновой функции на гетероинтерфейсе представляет собой одно из наиболее важных следствий ОГУ. Эти разрывы сильно влияют на математические процедуры, часто применяемые для расчета различных физических свойств гетероструктур с конечными потенциальными барьерами. В таких расчетах интегрирование уравнение Шрёдингера в области, включающей границы, или разложение в ряд Фурье осуществляется с использованием параметров материалов, заданных кусочно с помощью обобщенных функций. При этом интегрирование членов, содержащих произведения $\gamma \hat{k}_z^2$ или $P \hat{k}_z$ с разрывными на интерфейсе огибающими волновыми функциями Ψ приводит к неопределенности, так как результат интегрирования произведения ступенчатой функции Хевисайда и δ -функции не определен. Для решения этой пробелы используют [105, 106, 120, 143] симметризованную форму оператора кинетической энергии \hat{H}_K , а ГУ для огибающей функции Ψ получают из требования интегрируемости $\hat{H}_K \Psi$ через интерфейс [114, 143]. Однако форма \hat{H}_K также определена

не однозначно.

Например, чтобы получить ОГУ (2.4) для однозонной модели эффективной массы, используется симметризованный оператор кинетической энергии в виде [143]

$$\hat{H}_K^\alpha = -\frac{\hbar^2}{2} m_e^\alpha \frac{d}{dz} \frac{1}{m_e^{1+2\alpha}} \frac{d}{dz} m_e^\alpha. \quad (2.61)$$

В случае $\alpha = 0$ это приводит к СГУ (2.2). Такая же симметризованная форма вида $\hat{k}_z \frac{1}{\gamma} \hat{k}_z$ обычно используется для диагональных членов многозонного оператора кинетической энергии [114, 120]. Чтобы получить ГУ (2.49) для "чистой" модели Кейна ($\gamma_c = \gamma_v = 0$), позволяющие проинтегрировать уравнение Шрёдингера через интерфейс, оператор кинетической энергии можно записать в виде:

$$\hat{H}_K^\alpha = \frac{i\hbar}{m_0} \begin{pmatrix} 0 & P^\alpha \hat{k}_z P^{1-\alpha} \\ -P^{1-\alpha} \hat{k}_z P^\alpha & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Можно легко увидеть, что не существует значения α , приводящего к симметризованной форме $1/2(\hat{k}_z P + P \hat{k}_z)$, которая обычно используется для недиагональных (линейных по k) членов многозонного гамильтониана [43, 114, 120] или к несимметричной форме в виде $v \hat{k}_z P + (1 - v) P \hat{k}_z$ [43]. Асимметричная форма оператора, отвечающая $\alpha = 1$, была предложена в работе [45] для модели с $\gamma_c = 0$. Зависимость от α в Ур.(2.61) и (2.62) ясно показывает, что именно ГУ определяют возможность интегрирования через границы, а не условие возможности провести такое интегрирование определяет ГУ. Следует подчеркнуть также, что различные способы симметризации кинетических членов для валентной зоны, предлагаемые в литературе [41, 43, 45, 144], соответствуют разным коэффициентам перед последним слагаемым $\nabla \times (\Psi_m^{v*} \times \Psi_n^v)$ в выражении для плотности потока вероятности (2.38).

Переход в k - представление с помощью Фурье преобразования уравнения Шрёдингера был предложен в работе [120] как альтернативный подход к проблеме применения метода эффективной массы к гетероструктурам с резким конечным потенциальным барьером. При таком подходе проблема ГУ не возникает при решении интегральных уравнений для огибающих волновых функций в импульсном представлении, а проблема нефизических компонент решается интегрированием только до значения $|k| \leq 2\pi/a_0$ [100, 145]. Однако при Фурье преобразовании уравнения Шрёдингера, предложенном в [120], результирующая

форма гамильтониана в импульсном представлении зависит от конкретной процедуры симметризации оператора кинетической энергии [A7] и, таким образом, зависит от ГУ, наложенных на огибающие волновые функции. Процедура вывода уравнений $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ непосредственно в k -представлении, предложенная недавно в работе [100], по-видимому, не имеет этого недостатка, однако требует знания расположения атомов вблизи гетерограницы, т. е. микроскопической структуры интерфейсного слоя.

Граничные условия, сохраняющие нормальную компоненту потока плотности вероятности для огибающей волновой функции заданного состояния, были предложены в работе [92]. Нами было показано [A7], что фундаментальное квантовомеханическое требование самосопряженности гамильтониана приводит к более общему условию $J_\tau^{\alpha\beta} = \text{const}$, означающем непрерывность J_τ для произвольного выбора огибающих волновых функций Ψ_α, Ψ_β . Требование $\alpha \neq \beta$ оказывается важным, поскольку показывает, что компоненты матрицы перехода, связывающей огибающие волновые функции Ψ и нормальную скорость огибающей V_τ с двух сторон интерфейса, не зависят от энергии состояния и являются характеристиками только границы, а не состояния. Это не так для матрицы перехода, связывающей Ψ и ее производные Ψ' (см. [92]), поэтому соотношения между компонентами V_τ и Ψ, Ψ' с одной стороны интерфейса в многозонной модели могут зависеть от симметрии, величины продольной компоненты импульса в продольных гетероструктурах, [92], от полного орбитального момента и четности состояния с сферических точках, а также от энергии состояния.

2.7. Обобщенные граничные условия в восьмизонной модели эффективной массы на поверхности или гетерогранице сферических нанокристаллов

Рассмотрение обобщенных граничных условия для огибающей волновой функции, не содержащей нефизической компоненты, и пример численного расчета спектра электронов и дырок в двухзонной подтвердили разумность применения "усеченных" моделей с $\gamma_1 = \gamma = 0$ или $\gamma_c = 0$ для расчета спектров электронов и дырок, соответственно. Далее мы рассмотрим ОГУ для огибающих волновых

функций на сферической поверхности или гетерогранице в "усеченных" восьми-зонных $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ моделях эффективной массы.

2.7.1. Поток плотности вероятности и обобщенные граничные условия для электронов

Используя выражение (1.32) для векторного спинора Ψ^v , описывающего в модели $\gamma_1 = \gamma = 0$ вклад валентной зоны в состояния электрона с энергией $E = \varepsilon - E_c$ через огибающую волновую функцию зоны проводимости Ψ^c , можно записать для проекции $(\boldsymbol{\tau}\Psi^v)$ на нормаль к поверхности нанокристалла:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau}\Psi^v(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar}{2m_0P} \left(\alpha - \frac{m_0}{m_c(E)} \right) \frac{\partial \Psi^c}{\partial r} \\ &- \frac{\hbar}{4m_0Pr} (g^* - g_c(E)) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{L}}) \Psi^c, \end{aligned} \quad (2.63)$$

где $m_c(E)$ и $g_c(E)$ заданы выражениями (1.33) и (1.34), соответственно (в (1.34) дополнительно учтен вклад удаленных зон \tilde{g} , и g_0 заменен на $g^* = g_0 + \tilde{g}$). Подставляя выражения (1.32) и (2.63) в выражение для потока плотности вероятности (2.38), получаем выражение для плотности потока вероятности электронов $\mathbf{J}^{mn}(\mathbf{r})$ и ее проекции $J_\tau^{mn}(\mathbf{r})|_{r=a} \equiv \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{J}^{mn}$ на нормальное направление $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{r}/r$ к сферической гетерогранице или поверхности:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^{mn} &= \frac{i\hbar}{2m_0} \left[\left(\frac{m_0}{m_c(E_m)} \Psi_n^c \nabla \Psi_m^{c*} - \frac{m_0}{m_c(E_n)} \Psi_m^{c*} \nabla \Psi_n^c \right) - \right. \\ &\left. \frac{1}{2} \left(\Psi_n^c \Delta g(E_m) [\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\mathbf{k}}] \Psi_m^{c*} - \Psi_m^{c*} \Delta g(E_n) [\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\mathbf{k}}] \Psi_n^c \right) \right], \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} J_\tau^{mn}(a) &= \frac{i\hbar}{2m_0} \left[\left(\frac{m_0}{m_c(E_m)} \Psi_n^c \frac{\partial \Psi_m^{c*}}{\partial r} - \frac{m_0}{m_c(E_n)} \Psi_m^{c*} \frac{\partial \Psi_n^c}{\partial r} \right) + \right. \\ &\left. \frac{1}{2r} \left(\Psi_n^c \Delta g(E_m) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{L}}) \Psi_m^{c*} - \Psi_m^{c*} \Delta g(E_n) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{L}}) \Psi_n^c \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Здесь $\Delta g(E) = g_0 - g_c(E)$. Следует отметить, что в выражении (1.34) для $g_c(E)$ мы пренебрегли вкладом удаленных зон \tilde{g} в эффективный g -фактор электрона, однако учли этот вклад в (2.63). При этом $\Delta g(E) = g_0 - g_c(E)$ справедливо в выражениях (2.64) и (2.65) как при учете, так и без учета вклада удаленных зон \tilde{g} . То же самое относится к выражениям для оператора скорости электрона и ее нормальной проекции на радиус нанокристалла, которые с учетом эффектов

непараболичности эффективной массы и g фактора электрона имеют вид:

$$\hat{V} = \frac{\hbar}{m_c(E)} \hat{\mathbf{k}} - \frac{i\hbar}{2m_0} (g_0 - g_c(E)) [\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{k}}] \quad (2.66)$$

и

$$V_\tau^c = \hat{V}_\tau \Psi^c = -i \frac{\hbar}{m_0} \left(\frac{m_0}{m_c(E)} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{g_0 - g_c(E)}{2r} (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{L}) \right) \Psi^c. \quad (2.67)$$

В случае сферической границы, моделируемой непроницаемым потенциальным барьером для носителей заряда, обобщенное граничное условие должно гарантировать выполнение

$$J_\tau^{m n}(\mathbf{r})|_{r=a} = 0, \quad (2.68)$$

в каждой точке на поверхности. Требование (2.68) выполняется для любых двух произвольно выбранных состояний с энергиями E_m и E_n тогда и только тогда, когда обе волновые функции Ψ_m^c и Ψ_n^c удовлетворяют одинаковым граничным условиям, имеющим вид:

$$\Psi^c(r = a, \Theta, \varphi) = a_c \frac{im_0}{\hbar} V_\tau^c(r = a, \Theta, \varphi). \quad (2.69)$$

Запишем условие (2.69) в явном виде:

$$\Psi^c(r = a, \Theta, \varphi) = a_c \left(\frac{m_0}{m_c(E)} \frac{\partial \Psi^c(r, \Theta, \varphi)}{\partial r} + \frac{1}{2r} \Delta g(E) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{L}}) \Psi^c(r, \Theta, \varphi) \right) \Big|_{r=a}. \quad (2.70)$$

Здесь $a_c = T a_0$ - поверхностный параметр, учитывающий индуцированное поверхностью межзонное смешивание, T - вещественный безразмерный параметр (значение которого не зависит от энергии уровня E), и a_0 - постоянная решетки. Мы предполагаем, что поверхность нанокристалла обладает сферической симметрией, и рассматриваем гамильтониан задачи так же в рамках сферически-симметричного приближения, поэтому можно считать, что параметр граничного условия T в (2.70) не зависит от углов Θ и φ .

В случае сферической гетерограницы общее требование, гарантирующее самосопряженность гамильтониана задачи, можно записать как

$$J_\tau^{m n}(\mathbf{r})|_{r=a-\lambda} = J_\tau^{m n}(\mathbf{r})|_{r=a+\lambda} \quad (2.71)$$

Здесь $\lambda \ll a$ - толщина поверхностного слоя и мы пренебрегаем ее малым вкладом в элемент площади поверхности: $(a - \lambda)^2 \approx a^2 \approx (a + \lambda)^2$. В этом случае, как было показано ранее, обобщенное граничное условие может быть записано с помощью поверхностной матрицы, T_{sur} , или матрицы переноса, T_{tr} :

$$\begin{pmatrix} R^c(a - \lambda/2) \\ iV_\tau^c(a - \lambda/2) \end{pmatrix} = T_{\text{tr}} \begin{pmatrix} R^c(a + \lambda/2) \\ iV_\tau^c(a + \lambda/2) \end{pmatrix}, \quad \det T_{\text{tr}} = 1. \quad (2.72)$$

где элементы матрицы $T_{\text{tr}} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix}$ не зависят от энергии состояния и от радиуса нанокристалла и характеризуют свойства гетерограницы. В случае гетерограницы между полупроводниковыми слоями, например CdSe/CdS, можно применять граничные условия с $T_{\text{tr}} = I$. Однако во многих практических задачах возникает необходимость рассмотрения конечного, но очень высокого потенциального барьера U_0 между полупроводниковым нанокристаллом и окружающим его диэлектрической матрицей (например, создаваемой органическими молекулами-лигандами). В этом случае следует применять ОГУ (2.72) и определять параметры t_{11} , t_{12} и t_{21} из анализа экспериментальных данных. При этом следует отметить, что недиагональный элемент $t_{21} \neq 0$ соответствует наличию дополнительного короткодействующего δ -потенциала на границе [96]. В случае $t_{21} = 0$, из $\det T_{\text{tr}} = 1$ следует $t_{22} = 1/t_{11}$. Кроме того, можно показать, что в предельном случае $U_0 \rightarrow \infty$, поверхностный параметр $a_c = Ta_0$ связан с параметрами матрицы переноса соотношением $Ta_0 = (\hbar/m_0)t_{11}t_{12}$. При этом недиагональный элемент t_{12} пропорционален толщине поверхностного слоя λ , однако пренебрежение им по малому параметру λ/a приведет к модели $Ta_0 = 0$, не позволяющей учесть влияние поверхности на энергетический спектр электронов.

2.7.2. Поток плотности вероятности для дырок

Перейдем теперь к рассмотрению модели $\gamma_c = 0$, $\tilde{g} = 0$. Подставляя выражение (1.55) для компоненты зоны проводимости Ψ^c в выражение для потока плотности вероятности (2.38), получаем для проекции на нормальное направление к сферической границе:

$$\begin{aligned} J_\tau^{mn} = \frac{i\hbar}{2m_0} \left[(\beta_\ell(E^h) - \beta_h) \left(\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\Psi}_m^{v*} (\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\Psi}_n^v) - (\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{\Psi}_m^{v*}) \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\Psi}_n^v \right) \right. \\ \left. + \beta_h \left(\boldsymbol{\Psi}_m^{v*} \frac{\partial}{\partial r} \boldsymbol{\Psi}_n^v - \boldsymbol{\Psi}_n^v \frac{\partial}{\partial r} \boldsymbol{\Psi}_m^{v*} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.73)$$

где $\beta_\ell(E^h) = \gamma_1 + 4\gamma + E_p / (E_g + E^h)$. Как уже отмечалось, для энергий размерного квантования дырки $E^h \ll E_g$ эффектами непараболичности можно пренебречь. При этом в случае поверхности, моделируемой непроницаемым потенциальным барьером, условие $J_\tau^{mn} = 0$ может быть обеспечено выполнением условия $\Psi^v = 0$. При учете непараболичности $\beta_\ell(E^h)$, однако, его следует заменить обобщенным граничным условием $\boldsymbol{\tau} \times \Psi^v = 0$ и

$$\boldsymbol{\tau} \cdot \Psi^v = a_v \frac{im_0}{\hbar} V_\tau^1, \quad (2.74)$$

где нормальная проекция скорости, соответствующая тангенциальной компоненте спинорного вектора валентной зоны может быть записана как

$$V_\tau^1 = \left(\beta_\ell(E) - \beta_h \right) (\nabla \cdot \Psi^v) + \beta_h \frac{\partial}{\partial r} (\boldsymbol{\tau} \cdot \Psi^v). \quad (2.75)$$

Здесь $a_v = T^v a_0$ - поверхностный параметр, учитывающий индуцированное поверхностью межзонное смешивание. В случае гетерограницы с конечным потенциальным барьером можно применять граничное условие, требующее непрерывности всех компонент, тангенциальной, $\boldsymbol{\tau} \cdot \Psi^v$, и нормальной, $\boldsymbol{\tau} \times \Psi^v$, спинорного вектора валентной зоны, а также компонент соответствующих скоростей, V_τ^1 , и $V_\tau^1 = \beta_h \frac{\partial}{\partial r} (\boldsymbol{\tau} \times \Psi^v)$. Обобщенное граничное условие может быть записано в виде матрицы переноса, связывающей эти компоненты по обе стороны от границы.

2.8. Влияние поверхности на энергетический спектр электронов в сферических нанокристаллах

В этом параграфе мы вновь рассмотрим спектр размерного квантования электронов в рамках усеченной восьмизонной модели эффективной массы с учетом $\gamma_c \neq 0$, $\gamma_1 = \gamma = 0$ (см. параграф 1.4 Главы 1). Мы рассмотрим полупроводниковые сферические нанокристаллы с непроницаемым барьером для носителей, однако применим обобщенные граничные условия (2.70) для описания свойств такой поверхности.

Спинорная волновая функция зоны проводимости Ψ^c удовлетворяет выражению (1.40) и может быть найдена в виде (1.25). При этом радиальная функция $R_{l_e=j\mp 1/2}^{c,\pm}(r)$ внутри нанокристалла удовлетворяет следующему уравнению (1.41), которое не содержит в явном виде спин-орбитального члена. В то же время общие

граничные условия из выражения (2.70) смешивают два электронных спиновых подуровня, поэтому уравнения для определения уровней энергии электрона для состояний с полным угловым моментом: $j = l_e \pm 1/2$ будут различны. ОГУ для радиальных волновых функций $R_l^\pm(r)$ имеют вид:

$$R_l^\pm(a) = Ta_0 \left[\frac{m_0}{m_c(E)} R_l^{\pm'}(a) + \delta k_l^\pm R_l^\pm(a) \right], \quad (2.76)$$

где

$$\delta k_l^+ = \frac{l}{2a} \Delta g(E), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.77)$$

для состояний с $j = l + 1/2$ и

$$\delta k_l^- = -\frac{l+1}{2a} \Delta g(E), \quad l = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.78)$$

для состояний с $j = l - 1/2$.

Решение уравнения (1.41) может быть записано как

$$R_l^\pm(r) = \frac{C_l^\pm}{a^{3/2}} j_l(\phi_{l,n}^\pm r/a), \quad (2.79)$$

где j_l - сферические функции Бесселя, C_l^\pm - это нормировочная константа, определяемая из условия $\int (|\Psi^c|^2 + |\Psi^v|^2) dV = 1$, и $\phi_{l,n}^\pm$ связана с энергией, E , электронного уровня как: $E = \hbar^2 \phi_{l,n}^{\pm 2} / 2m_c(E)a^2$. Уравнение, которое определяет значения $\phi_{l,n}^\pm$, получается подстановкой $R_l^\pm(r)$ в ОГУ, заданные выражением (2.76):

$$\frac{Ta_0}{a} \frac{m_0}{m_c(E)} \phi_{l,n}^\pm j_l(\phi_{l,n}^\pm) [1 - \delta k_l^\pm Ta_0] = \left[\frac{l}{2l+1} j_{l-1}(\phi_{l,n}) - \frac{l+1}{2l+1} j_{l+1}(\phi_{l,n}) \right]. \quad (2.80)$$

Решение данного уравнения для конкретного n определяет энергию соответствующего электронного уровня с орбитальным моментом l и полным угловым моментом $j = l \pm 1/2$. В случае СГУ $Ta_0 = 0$, и решение для $\phi_{l,n}^\pm$ будет являться n -ым корнем $\phi_{l,n}^0$ сферической функции Бесселя j_l . ОГУ с $Ta_0 \neq 0$ учитывают влияние поверхности на уровни энергии электрона, что важно в нанокристаллах малого радиуса. В частности, при $Ta_0 \neq 0$ электронные состояния с $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$ имеют различные энергии для $l \geq 1$. Эта разница описывает поверхностный вклад в спин-орбитальное расщепление возбужденных состояний: $\Delta_c = E_{l+1/2} - E_{l-1/2}$. В больших нанокристаллах, удовлетворяющих условию

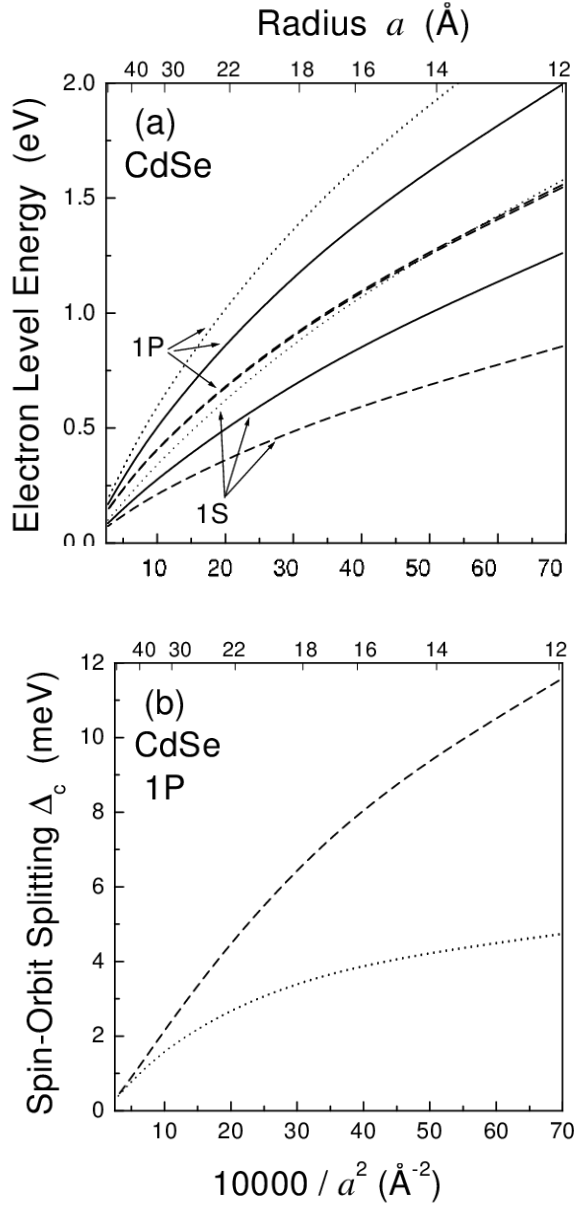


Рис. 2.4. Влияние обобщенных граничных условий на основной $1S$ и первый возбужденный $1P$ энергетические уровни (а), а также на спин-орбитальное расщепление между $1P_{3/2}$ и $1P_{1/2}$ уровнями Δ_c (б) в нанокристаллах CdSe без оболочки. Размерные зависимости вычислены для стандартных граничных условий с поверхностным параметром $Ta_0 = 0 \text{ \AA}$ (сплошные кривые), для $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ (пунктирные кривые), и для $Ta_0 = 0.6 \text{ \AA}$ (точечные кривые). Объемные параметры CdSe, использованные при вычислениях, приведены в тексте.

$a \gg |Ta_0|(m_0/m_c)$, решения $\phi_{l,n}^\pm$ близки к $\phi_{l,n}^0$, и влияние поверхности на состояния размерного квантования электрона пренебрежимо мало.

На Рис. 2.4 показано влияние обобщенных граничных условий на энергию основного состояния $1S$ ($l = 0$) и первого возбужденного состояния $1P$ ($l = 1$) электрона в нанокристаллах CdSe. Поверхностный вклад в спин-орбитальное взаимодействие расщепляет $1P$ уровень на два состояния с полным угловым моментом $j = 3/2$ ($1P_{3/2}$ состояние) и $j = 1/2$ ($1P_{1/2}$ состояние). Размерная зависимость этого расщепления $\Delta_c = E(1P_{3/2}) - E(1P_{1/2})$ показана на рисунке 2.4(b). Вычисления были сделаны со следующими параметрами объемного CdSe: $E_p = 19.0$ эВ и $m_e = m_c(0) = 0.116 m_0$ из [A5], $E_g = 1.839$ эВ, $\Delta_{so} = 0.42$ эВ, и $g_e = g_c(0) = 0.68$ из [146], что приводит к $\gamma_c = -1.07$ и $\tilde{g} = -0.04$. Можно видеть, что даже малое значение поверхностного параметра ОГУ, $|Ta_0| = 0.6 \text{ \AA}$, значительно влияет на основное и возбужденное состояния в маленьких нанокристаллах. Положительное (отрицательное) значение поверхностного параметра $Ta_0 > 0$ ($Ta_0 < 0$) увеличивает (уменьшает) энергию всех состояний по сравнению с $Ta_0 = 0$. Относительный порядок $P_{3/2}$ и $P_{1/2}$ состояний с полным угловым моментом $j = 3/2$ и $j = 1/2$ всегда совпадает с относительным порядком подзон валентной зоны, характеризующихся одинаковым полным моментом. Величина спин-орбитального расщепления Δ_c , тем не менее, остается много меньше, чем средняя энергия $E_l = (lE_{l-1/2} + (l+1)E_{l+1/2})/(2l+1)$ уровня с орбитальным моментом l для всех возбужденных состояний.

В случае $|\delta k_l^\pm Ta_0| \ll 1$, усредненные энергии E_l и соответствующие волновые числа $\phi_{l,n}$ могут быть найдены из упрощенных граничных условий, задаваемых выражение (2.76, 2.80) с $\delta k_l^\pm = 0$. Поправки к энергии ΔE_l^\pm , появляющиеся при малых $\delta k_l^\pm \neq 0$, могут быть найдены по теории возмущений.

2.8.1. Спин-орбитальное взаимодействие для электронов как возмущение

Рассмотрим зависимость энергии электронного уровня E с малым изменением параметра ς , который характеризует поверхностные граничные условия для волновой функции $f(r, \varsigma)$. Общие граничные условия на поверхности сфериче-

ского нанокристалла с радиусом $r = a$ могут быть записаны как

$$f'(a, \varsigma) = f(a, \varsigma)A(\varsigma), \quad (2.81)$$

где $A(\varsigma)$ - это вещественная постоянная. Функция $f(r, \varsigma)$ является решением уравнения Шрёдингера для объемного материала $D\hat{k}^2 f(r, \varsigma) = E(\varsigma)f(r, \varsigma)$, где постоянная D не зависит от ς . Взяв производную уравнения Шрёдингера по ς , умножив обе части конечного уравнения на f^* , и проинтегрировав по всему объему сферы, получим:

$$\frac{\partial E}{\partial \varsigma} = Da^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \varsigma} f'^* - \frac{\partial f'}{\partial \varsigma} f^* \right) \Big|_{r=a}. \quad (2.82)$$

Взяв производную от выражения (2.81) по ς и подставив

$$\partial f'(a, \varsigma)/\partial \varsigma = \partial A(\varsigma)/\partial \varsigma f(a, \varsigma) + A(\varsigma)\partial f(a, \varsigma)/\partial \varsigma$$

в выражение (2.82), придем к конечному выражению для изменения энергии:

$$\frac{\partial E}{\partial \varsigma} = -D \frac{\partial A(\varsigma)}{\partial \varsigma} |f(a)|^2 a^2. \quad (2.83)$$

Подставляя $D = \hbar^2/2m_c(E_l)$ и $A(\varsigma) = m_c(E_l)/m_0 [1/(Ta_0) + \varsigma]$, где $\varsigma = -\delta k_l^\pm(E_l)$ в выражение (2.83), получаем поправку ΔE_l^\pm к усредненной энергии электронного уровня с орбитальным моментом l , вызванную малым возмущением граничных условий, заданных (2.76), в виде:

$$\begin{aligned} \Delta E_l^\pm &= \frac{\hbar^2}{2m_0} |R_l^\pm(a)|^2 a^2 \delta k_l^\pm = \\ &= \frac{\hbar^2}{4m_0} \int (\Delta g(E) \Psi^{c*}(\hat{\sigma} \hat{L}) \Psi^c) \frac{1}{r} dS, \end{aligned} \quad (2.84)$$

где $dS = r^2 \sin(\Theta) d\Theta d\varphi$.

Заметим, что хотя $\phi_{l,n}^+ = \phi_{l,n}^- = \phi_{l,n}$, нормировочные константы различны $C_l^+ \neq C_l^-$. Однако в рассматриваемом приближении они могут быть заменены с высокой точностью на константу $C_l = C_l^+ = C_l^-$, определяемую приближенным условием нормировки (1.39). Таким образом, в случае $|\delta k_l^\pm T a_0| \ll 1$, $\Delta_c < E_l$, энергетические уровни возбужденных состояний E_l^\pm с $j = l \pm 1/2$ будут являться собственными энергиями эффективного гамильтониана \hat{H}_l :

$$\begin{aligned} \hat{H}_l \Omega_{l \pm 1/2, l, m} &= E_l^\pm \Omega_{l \pm 1/2, l, m}, \\ \hat{H}_l &= E_l \hat{1} + \frac{1}{2l+1} \Delta_c(E_l) (\hat{L} \hat{\sigma}), \end{aligned} \quad (2.85)$$

где зависящее от энергии спин-орбитальное расщепление $\Delta_c(E_l)$ дается выражением

$$\Delta_c(E_l) = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} \Sigma_{\text{sur}}(E_l), \quad (2.86)$$

$$\Sigma_{\text{sur}}(E_l) = \Delta g(E_l) a^3 |R_l(a)|^2 = \Delta g(E_l) C_l^2 j_l^2(\phi_{l,n}). \quad (2.87)$$

Приближенные выражения для уравнений (2.86,2.87) описывают расщепление $\Delta_c(E_1)$ состояния $1P$ в нанокристаллах CdSe, показанное на рисунке 2.4(b), с высокой точностью (наибольшая погрешность в самых маленьких нанокристаллах порядка 2 % для $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$). Важно отметить, что хотя матричные элементы спин-орбитального оператора ($\hat{\mathbf{L}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$) не равны нулю только для $l \geq 1$, выражение (2.87) также определяет поверхностный параметр Σ_{sur} для состояний с $l = 0$, имеющих

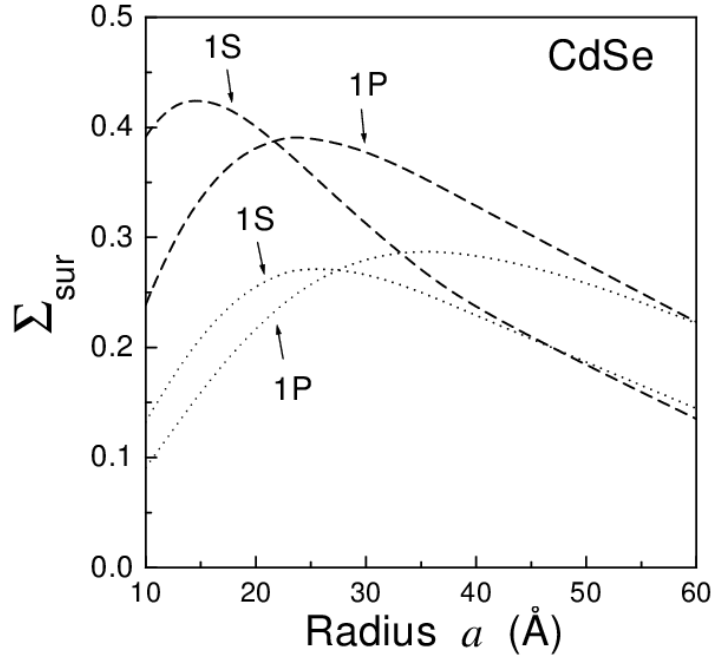


Рис. 2.5. Зависимость безразмерного поверхностного параметра Σ_{sur} [Ур. (2.87)] для основного $1S$ ($l = 0$) и первого возбужденного $1P$ ($l = 1$) состояний от радиуса нанокристалла CdSe. Пунктирная и точечная кривые вычислены для поверхностных параметров $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ и $Ta_0 = 0.6 \text{ \AA}$, соответственно.

Из выражений (2.86), (2.87) видно, что Σ_{sur} и спин-орбитальное расщепление уровней электрона Δ_c всегда положительны в силу $g_c(E) < g_0$. Если пренебречь

вкладом удаленных зон в эффективный g фактор электрона, то безразмерный параметр Σ_{sur} будет пропорционален спин-орбитальному расщеплению в валентной зоне Δ_{so} и квадрату волновой функции на поверхности. Он описывает вызванное поверхностью спин-орбитальное смешивание уровней размерного квантования электрона в зоне проводимости в объемном полупроводниковых нанокристаллах без оболочки. В объемных полупроводниках интегрирование выражения (2.84) приводит к нулевому спин-орбитальному расщеплению состояний зоны проводимости, так как оно должно происходить на удаленной связывающей поверхности, где волновая функция исчезает. Если предположить, что компонента от зоны проводимости для волновой функции исчезает на поверхности сферического нанокристалла, то $\Sigma_{\text{sur}} = 0$. Это предположение никогда не будет выполняться, если компонента взаимодействия между зоной проводимости и валентной зоной существенна. Таким образом, спин-орбитальное расщепление электронных уровней размерного квантования вызвано подмешиванием состояний валентной зоны вблизи поверхности.

Применение ОГУ показывает, что поверхностный вклад в спин-орбитальное расщепление схож с интерфейсным вкладом, полученным в работах [127, 132] для двумерных электронов в плоских квантовых ямах с использованием спин-зависимых граничных условий. В работе [127] было показано, что интерфейсный вклад в спин-орбитальный член Рашбы в двумерном гамильтониане [130] связан разрывом зонных параметров на гетероинтерфейсе полупроводника, и что этот вклад является дополнительным к вкладу, связанному с пространственным зарядом и/или внешним электрическим полем. Подчеркивалась также важность эффектов, описываемых членом Рашбы для двумерных электронов, локализованных вблизи кривой поверхности [147, 148] и в цилиндрических полупроводниковых квантовых точках [149]. Наличие спин-орбитального члена Рашбы в наших сферических точках является прямым следствием общих граничных условий для огибающей волновой функции. Аналогичное рассмотрение может быть сделано для цилиндрических точек или наноструктур с любой другой геометрией.

2.9. Влияние поверхности на спектр размерного квантования электрона в магнитном поле

Важная дополнительная информация о происхождении электронных уровней и их симметрии может быть получена с использованием оптической магнитной спектроскопии межзонных и внутризонных переходов, а также с использованием туннельной магнитной спектроскопии, как это было сделано много лет назад в случае атомов, водородоподобных мелких примесей и экситонов. Интерпретация экспериментов, проведенных и использованием внешнего магнитного поля [150–155, A9, A17, A18] требует знания электронного и дырочного энергетического спектра в магнитном поле.

Спектры электронов в сферических нанокристаллах во внешнем магнитном поле \mathbf{B} могут быть хорошо описаны атомным эффектом Зеемана. Диамагнитным вкладом B^2 в спектры можно пренебречь, так как радиус НК a значительно меньше магнитной длины $L_B = \sqrt{e\hbar/cB}$, где e - модуль заряда электрона, c - скорость света. В умеренных магнитных полях $B < 10$ Т диамагнитный вклад в уровни размерного квантования $\sim (a/L_B)^4 \ll 1$. Однако влияние внешнего магнитного поля на уровни размерного квантования электрона $j \leq 1$ зависит от спин-орбитального расщепления в нулевом магнитном поле Δ_c для уровней с различным $j = l \pm 1/2$ (описание схожего эффекта в атомах можно найти в [156]). Если Δ_c больше зеемановской энергии, то слабое магнитное поле приведет к расщеплению электронных уровней:

$$\Delta E_j^\pm = \mu_B g_j^\pm \mu B, \quad m = -j, -j+1, \dots, j, \quad (2.88)$$

где $\mu_B = e\hbar/2m_0c$ - магнетон Бора, μ - проекция полного углового момента на направление магнитного поля, g_j^\pm - эффективный g -фактор соответствующего состояния, по аналогии с фактором Ланде для атомов. Если Δ_c мало, то зеемановское расщепление может быть описано как сумма орбитального и спинового вкладов:

$$\Delta E_l = \mu_B g_s s_z B + \mu_B g_l l_z B, \quad (2.89)$$

где $s_z = \pm 1/2$ и $l_z = -l, -l+1, \dots, l$ - проекции спина электрона и углового момента на направление магнитного поля, соответственно, а g_s и g_l - спиновый и орбитальный g -факторы электрона в соответствующем состоянии. В нанокристаллах

без оболочки, образованных из полупроводников с простой параболической зоной проводимости g_s равен эффективному объемному g -фактору электрона g_e и $g_l = m_0/m_e$.

Исследования рамановского рассеяния с переворотом спина в нанокристаллах CdS [157] впервые продемонстрировало зависимость g_s основного состояния $1S$ электрона от энергии возбуждения и от энергии электронного состояния. Размерная зависимость g_s была измерена для нанокристаллов CdSe в работе [A9]. Зависимость g_s от размера нанокристалла в первую очередь объясняется зависимостью $g_c(E_l)$ в объемном полупроводнике, задаваемой выражением (1.34). Размерная зависимость g_s для основного состояния электрона $1S$ в сферических гетероструктурах была вычислена в работе [158] в рамках восьмизонной модели Кейна. Было показано, что в сферических гетероструктурах, образованных двумя полупроводниками A и B , g_s является суммой взвешенных объемных вкладов от каждого материала и интерфейсного вклада: $g_s = \overline{g_s(A)} + \overline{g_s(B)} + g_{AB}$. Интерфейсный член, g_{AB} , пропорционален квадрату компоненты волновой функции от зоны проводимости, R^c , на гетероинтерфейсе A/B . Данное вычисление отчетливо показывает, что g_s очень чувствителен к значению волновой функции на гетероинтерфейсе и к ее проникновению под барьер, то есть к граничным условиям для волновой функции на гетероинтерфейсе. В работе [158] размерная зависимость электронного g -фактора вычислена с использованием СГУ, предполагающих непрерывность R^c на интерфейсе. Однако поверхностный вклад в эффективный g -фактор электрона, как и спин-орбитальное расщепление уровней Δ_c , исчезает в нанокристаллах, поверхность которых моделируется как непроницаемый барьер в рамках СГУ $R^c(a) = 0$. Применение ОГУ, учитывающих индуцированное поверхностью межзонное смешивание, позволяет описать $\Delta_c \propto |R^c(a)|^2$, и, как будет показано в данном параграфе, поверхностный вклад в спиновый и орбитальный магнитный момент электрона. При этом анализ экспериментально измеренной размерной зависимости g_s [A9] позволяет определить значение поверхностного параметра для нанокристаллов CdSe.

2.9.1. Включение магнитного поля в восьмизонную модель эффективной массы

Для того, чтобы включить эффект внешнего магнитного поля в восьмизонную модель эффективной массы, мы удлиняем оператор волнового вектора согласно $\hat{\mathbf{k}} = \left(\hat{\mathbf{k}} + \frac{e}{c\hbar} \mathbf{A} \right)$, где $\mathbf{A} = (1/2)[\times \mathbf{r}]$ - вектор-потенциал магнитного поля. Кроме того, к восьмизонному гамильтониану добавляется оператор \hat{H}_{Zeeman} , описывающий эффект Зеемана в зоне проводимости и в валентной зоне:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} \begin{pmatrix} \Psi^c \\ \Psi^v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}g^*\mu_B(\mathbf{B}\boldsymbol{\sigma})\Psi^c & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}g_0\mu_B(\mathbf{B}\boldsymbol{\sigma})\Psi^v - i(1 + 3\kappa + 3\gamma)\mu_B\mathbf{B} \times \Psi^v \end{pmatrix}. \quad (2.90)$$

Здесь $g^* = g_0 + \tilde{g}$. В зеемановской энергии валентной зоны есть вклады, связанные со спиновым и внутренним орбитальным моментами, причем модифицированная магнитная константа κ связана с магнитной константой Латтинжера κ^L [37] соотношением $\kappa = \kappa^L - E_p/6E_g$ [34]. В рассматриваемой модели $\gamma_1 = \gamma = 0$, воспользовавшись соотношением $\kappa^L = (-2 - \gamma_1^L + 2\gamma_2^L + 3\gamma_3^L)/3$ второго порядка теории возмущений [34, 159], можно найти $\kappa = -2/3$. Следует также отметить, что в полной модели с $\gamma \neq 0$, член $\propto 3\gamma\mu_B\mathbf{B}$ в сферическом приближении происходит из антисимметричного члена \mathcal{L}_{SIA} в магнитном поле.

В присутствии внешнего магнитного поля, полагая $\gamma_1 = \gamma = 0$ и $\kappa = -2/3$, векторный спинор $\Psi^v(\mathbf{B})$, описывающий вклад валентной зоны в состояния электрона, может быть записан как

$$\Psi^v(\mathbf{B}) = \Psi^v + \Psi_B, \quad (2.91)$$

где Ψ^v выражается через Ψ с помощью выражения 1.32, в котором \mathbf{k} заменено на удлиненный $\left(\hat{\mathbf{k}} + \frac{e}{c\hbar} \mathbf{A} \right)$, и

$$\Psi_B \approx \mu B(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B})\Psi^v + i\mu_B\mathbf{B} \times \Psi^v. \quad (2.92)$$

При этом, строго говоря, в магнитном поле меняются как условия нормировки спинора зоны проводимости Ψ , так и граничные условия.

Сохраняя только члены первого порядка по малым параметрам $|E|/E_g$ и

$|\mu_B B|/E_g$, можно написать приближенное условие нормировки для Ψ^c в виде

$$\int \left(\frac{m_0}{m_c(E)} |\Psi^c|^2 + \frac{\alpha_{so}}{2} \mu_B \Psi^{c*} (\boldsymbol{\sigma} B) \Psi^c \right) d^3 \mathbf{r} = 1. \quad (2.93)$$

Явная зависимость граничных условий от магнитного поля возникает также благодаря замене \mathbf{k} на удлинённый $\left(\hat{\mathbf{k}} + \frac{e}{c\hbar} \mathbf{A} \right)$ в операторе скорости \hat{V} , определяемом выражением (2.66). Мы будем далее рассматривать эффект внешнего магнитного поля как возмущение, пользуясь обобщёнными граничными условиями и условием нормировки для Ψ^c , полученными ранее в нулевом магнитном поле.

2.9.2. Индуцированный поверхностью нанокристаллов вклад в магнитный момент электрона

Рассмотрим теперь энергию уровней размерного квантования электрона, E_l^\pm , в слабом магнитном поле $\mathbf{B} = B\mathbf{n}$. Мы получим для поправки к энергии ΔE_B следующее выражение:

$$\Delta E_B \approx \mu_B B \left[\frac{1}{2} (g_0 + \langle \Psi^c | (g_c(E) - g_0) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{n}) | \Psi^c \rangle + \left\langle \Psi^c \left| \frac{m_0}{m_c(E)} (\hat{\mathbf{L}} \mathbf{n}) \right| \Psi^c \right\rangle \right] + \Delta E_{\text{sur}}. \quad (2.94)$$

В этом выражении мы пренебрегли вторым зеемановским вкладом от валентной зоны $\Psi^{v*} \times \Psi^v$ [A12], который мал по параметру $E_l/(E_l + E_g)$, однако учли первый зеемановский член, пропорциональный g_0 . Второй член в выражении (2.94) описывает поверхностный вклад в магнитную энергию электрона:

$$\Delta E_{\text{sur}} = \frac{\mu_B B}{4} \int dS \frac{1}{r} \Delta g(E_l) (\Psi^{c*} [\mathbf{r} \times [\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \mathbf{r}]] \Psi^c). \quad (2.95)$$

Эффективный гамильтониан, описывающий тонкую структуру электронного состояния с орбитальным моментом l в магнитном поле может быть записан как $\hat{H}_l + \hat{H}_B$, где \hat{H}_l определяется выражением (2.85), и влияние слабого магнитного поля описывается как:

$$\hat{H}_B = \frac{1}{2} \mu_B \bar{g}_s(E_l) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{B}) + \mu_B \bar{g}_l(E_l) (\hat{\mathbf{L}} \mathbf{B}) + \frac{1}{4} \mu_B \Sigma_{\text{sur}}(E_l) ([\boldsymbol{\tau} \times [\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \boldsymbol{\tau}] \mathbf{B}]). \quad (2.96)$$

Здесь взвешенные спиновый \bar{g}_s и орбитальный \bar{g}_l g-факторы задаются как

$$\bar{g}_s = g_0 + \int_0^a (g_c(E_l) - g_0) r^2 dr |R_l(r)|^2, \quad (2.97)$$

$$\bar{g}_l = \int_0^a \frac{m_0}{m_c(E_l)} r^2 dr |R_l(r)|^2, \quad (2.98)$$

соответственно. Два первых члена в выражении (2.96) описывают усредненные объемные энергии спинового $\boldsymbol{\mu}_S = -\mu_B \bar{g}_s(E_l) \mathbf{S}$ и орбитального $\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \bar{g}_l(E_l) \hat{\mathbf{L}}$ магнитных моментов во внешнем магнитном поле, а последний член описывает энергию, связанную с поверхностным вкладом в магнитный момент электрона $\boldsymbol{\mu}_{\text{sur}}(E_l)$:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{sur}} = -\frac{\mu_B}{4} \Sigma_{\text{sur}}(E_l) [\boldsymbol{\tau} \times [\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \boldsymbol{\tau}]]. \quad (2.99)$$

Поверхностный магнитный момент возникает из индуцированного поверхностью спин-орбитального члена в выражении (2.85), который изменяется за счет ларморовской прецессии электрона во внешнем магнитном поле. Действительно, поверхностная энергия $\Delta E_{\text{sur}} = -(\boldsymbol{\mu}_{\text{sur}} \mathbf{B})$ может быть получена напрямую заменой $-i\nabla \rightarrow -i\nabla + (e/c\hbar)\mathbf{A}$ в энергии спин-орбитального взаимодействия $(\hat{\mathbf{L}}\hat{\boldsymbol{\sigma}}) = -i([\mathbf{r} \times \nabla]\hat{\boldsymbol{\sigma}})$ в выражении (2.85). Причина возникновения индуцированного поверхностью магнитного момента электрона схожа с причиной возникновения дополнительного релятивистского магнитного момента электрона в атомах (см. [156, 160, 161]). Необходимо заметить, что индуцированный поверхностью магнитный момент $\boldsymbol{\mu}_{\text{sur}}$ не исчезает в случае состояний с $l = 0$, даже когда его происхождение связано с членом спин-орбитального взаимодействия $(\hat{\mathbf{L}}\hat{\boldsymbol{\sigma}})$.

2.9.3. Размерная зависимость g - фактора электрона на нижнем уровне размерного квантования: экспериментальное определение поверхностного параметра

Все состояния электрона, которые имеют S симметрию, являются крамеровскими дублетами, которые вырождены по проекции спина. Внешнее магнитное поле снимает данное вырождение и расщепляет эти состояния на два уровня с энергией:

$$E_0(B) = E_0 \pm \frac{1}{2} \mu_B g_s(E_0) H, \quad (2.100)$$

где знаки \pm относятся к электронным состояниям со спином параллельным и антипараллельным направлению магнитного поля. Эффективный спиновый g -фактор может быть получен из выражения (2.96) как:

$$g_s(E_0) = \bar{g}_s(E_0) + \frac{1}{3}\Sigma_{\text{sur}}. \quad (2.101)$$

Эффективный g -фактор электрона $g_s(E_0)$ для S электронных состояний в сферических гетероструктурах впервые был получен в работах [158, 162], где использовались СГУ на гетероинтерфейсе. В случае полупроводниковых нанокристаллов без оболочки СГУ $R_0(a) = 0$ приведут к нулевому поверхностному вкладу в эффективный g -фактор электрона. На Рис. 2.6 показана размерная зависимость g -фактора основного состояния электрона $g_s(E_0)$ в нанокристаллах w-CdSe, вычисленная с использованием стандартных граничных условий с $|Ta_0| = 0$ и общих граничных условий с $|Ta_0| = 0.6 \text{ \AA}$. Видно, что экспериментальная размерная зависимость электронного g -фактора [A9] хорошо описывается с применением общих граничных условий с отрицательным параметром $Ta_0 = -0.6$, тогда как использование положительного параметра приводит к сильному расхождению с экспериментальными данными. Размерная зависимость $g_c(E_0)$, рассчитанная согласно выражению (1.34) для $Ta_0 = 0$, также показана на Рис. 2.6. Можно видеть, что объемный g -фактор $g_c(E_0)$ не может описать экспериментальные данные даже в самых больших квантовых точках. В то же время, разница между двумя кривыми для g_s , посчитанных с $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ и $Ta_0 = 0$ не очень велика. Это связано с тем, что общие граничные условия влияют на g -фактор электрона двумя способами: косвенно, через изменение энергии в нулевом поле E_0 понижающее или повышающее g -фактор электрона, и напрямую, через поверхностный вклад $1/3\Sigma_{\text{sur}}(1S)$, который всегда положителен. В случае отрицательного $Ta_0 < 0$ общие граничные условия понижают энергию основного состояния электрона, что приводит к понижению g -фактора электрона. Эти эффекты частично компенсируют друг друга. Однако поверхностный вклад $1/3\Sigma_{\text{sur}}(1S)$ вычисленный для $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ значителен в малых нанокристаллах (см. рисунок 2.5).

Таким образом, сравнивая результаты наших теоретических расчетов с экспериментальной размерной зависимостью электронного g -фактора мы определили поверхностный параметр $Ta_0 = -0.6 \pm 0.05 \text{ \AA}$ в нанокристаллах CdSe без оболочки. Для подгонки экспериментальных данных мы использовали энергию

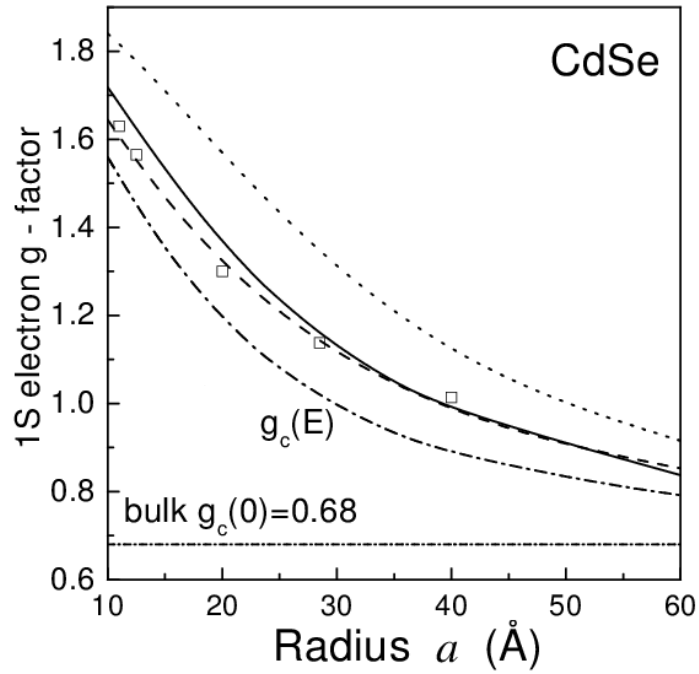


Рис. 2.6. Размерная зависимость g -фактора основного состояния электрона $1S$ в нанокристаллах w-CdSe, рассчитанная для стандартных граничных условий с использованием поверхностного параметра $Ta_0 = 0$ (сплошная кривая), для $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ (пунктирная кривая), и для $Ta_0 = 0.6 \text{ \AA}$ (точечная кривая). Полые квадратики показывают экспериментальные данные из [A9]. Для сравнения мы также показываем зависимость от энергии объемного электронного g -фактора $g_c(E)$, рассчитанную для энергии электронного уровня $1S$ (пунктирно-точечная кривая) и значение электронного g -фактора на дне зоны проводимости (короткая пунктирно-точечная кривая).

$E_p = 19.0$ эВ, которая была получена независимо в работе [A5] для объемного CdSe. Поверхностный параметр Ta_0 характеризует электронные свойства поверхности и должен рассматриваться как дополнительный к набору параметров, которые описывают объемные свойства полупроводников. В нанокристаллах CdSe, синтезированных различными методами, значение поверхностного параметра Ta_0 может варьироваться.

Полученная абсолютная величина и отрицательный знак $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ согласуется с нашими теоретическими ожиданиями для Ta_0 в изучаемых нанокристаллах CdSe. Его величина очень близка к теоретическому значению поверхностного параметра для полупроводников с симметричной зонной структурой $|(Ta_0)_s| \equiv a^* = \sqrt{\hbar^2/2E_p m_0} \approx 0.45 \text{ \AA}$. Важно, что отрицательный знак поверхностного параметра не позволяет существовать поверхностным локализованным состояниям с $E < 0$. Действительно, в образцах CdSe, изученных в работах [152, A9], наблюдался высокий квантовый выход фотолюминесценции и не наблюдались переходов с глубоких уровней.

2.9.4. Симметрия возбужденных уровней размерного квантования электрона в магнитном поле

Тонкая структура возбужденных электронных состояний во внешнем магнитном поле очень чувствительна к отношению между $\Delta_c(E_l)$ и энергией орбитального магнитного момента $\bar{g}_l \mu_B B$. В случае *режима малых полей*, когда магнитная энергия меньше расщепления между электронными уровнями с $j = l \pm 1/2$, внешнее магнитное поле, удовлетворяющее условию $\bar{g}_l \mu_B B \ll \Delta_c$ расщепляет уровни, согласно проекции m полного момента j на направление магнитного поля как:

$$E_{j,m}^+ = E_l + \Delta_c(E_l) \frac{l}{2l+1} + \mu_B g_j^+(E_l) m H, \quad (2.102)$$

для $j = l + 1/2$ и

$$E_{j,m}^- = E_l - \Delta_c(E_l) \frac{l+1}{2l+1} + \mu_B g_j^-(E_l) m H. \quad (2.103)$$

для $j = l - 1/2$. Эффективные электронные g -факторы

$$g_j^+ = \frac{1}{2j} \bar{g}_s(E_l) + \frac{2j-1}{2j} \bar{g}_l(E_l) + \frac{2j+1}{8j(j+1)} \Sigma_{\text{sur}}, \quad (2.104)$$

$$g_j^- = \frac{-1}{2(j+1)} \bar{g}_s(E_l) + \frac{2j+3}{2(j+1)} \bar{g}_l(E_l) - \frac{2j+1}{8j(j+1)} \Sigma_{\text{sur}} \quad (2.105)$$

аналогичны факторам Ланде для электронов в атомах в случае "аномального" эффекта Зеемана [156]. Поверхностные вклады в электронные g -факторы ($\propto \Sigma_{\text{sur}}$) схожи с релятивистскими поправками в [160, 161].

Когда расщепление тонкой структуры в нулевом поле становится меньше, чем энергия орбитального магнитного момента, магнито-полевой зеемановский член смешивает состояния с различным $j = l \pm 1/2$. В данном случае проекции спина s_z и орбитального момента l_z на направление магнитного поля являются более удобными обозначениями для описания тонкой структуры электронного состояния. Спин-орбитальный член (\mathbf{LS}) и дополнительный поверхностный момент ($\mu_{\text{sur}} \mathbf{B}$) могут, однако, перемешивать состояния различным значением произведения $s_z l_z$.

Рассмотрим матричные элементы оператора поверхностного магнитного момента μ_{sur} , взятые на собственных функциях одного углового момента l . Предполагая, что состояния с различным l не перемешиваются, можно найти:

$$\frac{r_i r_j}{r^2} Y_{l,m}(\Theta, \varphi) = \left(\frac{2l-1+2l^2}{(2l+3)(2l-1)} \delta_{ij} - \frac{2}{(2l+3)(2l-1)} \{L_i L_j\} \right) Y_{l,m}(\Theta, \varphi), \quad (2.106)$$

где $i, j = x, y, z$ and δ_{ij} - это дельта символ Кронекера. Подставляя выражение (2.106) в $(\mathbf{H}[\boldsymbol{\tau} \times [\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \boldsymbol{\tau}]] = (\mathbf{B}\hat{\boldsymbol{\sigma}}) - (\mathbf{B}\boldsymbol{\tau})(\boldsymbol{\tau}\hat{\boldsymbol{\sigma}})$, мы перепишем гамильтониан магнитного поля \hat{H}_B из выражения (2.96) как:

$$\hat{H}_B = \mu_B g_s(E_l) (\mathbf{SB}) + \mu_B \bar{g}_l(E_l) (\mathbf{LB}) + \mu_B \Sigma_{\text{sur}}(E_l) \frac{(\mathbf{SB})\hat{L}^2 + \{(\mathbf{SL})(\mathbf{LB})\}}{(2l+3)(2l-1)}. \quad (2.107)$$

Здесь спиновый g -фактор электрона дается выражением

$$g_s(E_l) = \bar{g}_s(E_l) - \frac{1}{(2l+3)(2l-1)} \Sigma_{\text{sur}}(E_l). \quad (2.108)$$

Матричные элементы последнего члена в выражении (2.107) равны нулю для $l = 0$. Если выполняется условие $\Sigma_{\text{sur}}(E_l) \ll \bar{g}_l(E_l)$, можно пренебречь недиагональными элементами оператора $\{(\mathbf{SL})(\mathbf{LB})\}$ и заменить их на $(\mathbf{SB})(\mathbf{Ln})^2$. Это

актуально для первого возбужденного состояния $1P$ в CdSe нанокристаллах (для сравнения, см. соответствующие кривые на рисунках 2.5 и 2.7). В данном случае последний член в выражении (2.107) описывает поверхностный вклад в спиновое расщепление электронных уровней, которое зависит от проекции орбитального момента на направление магнитного поля. Рисунок 2.7 демонстрирует также, насколько сильно перенормируется эффективная масса электрона $m_0/m_c(E)$ с уменьшением:

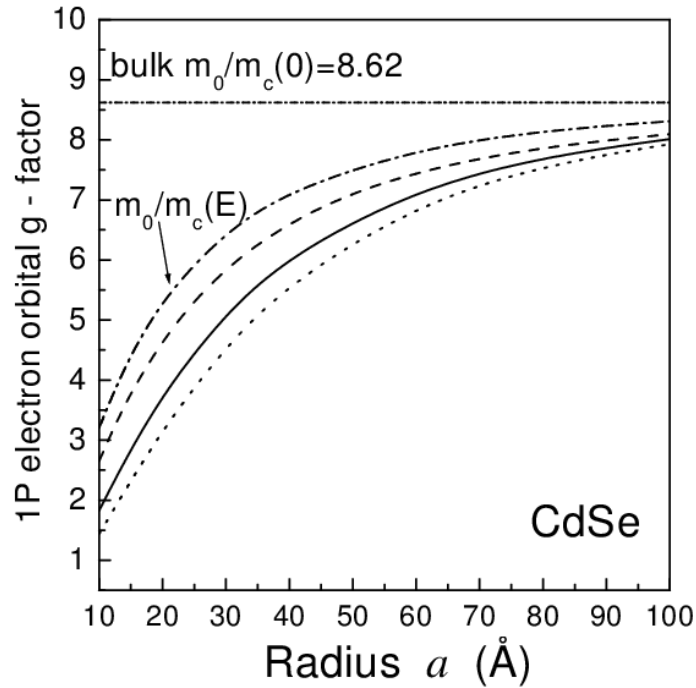


Рис. 2.7. Размерная зависимость орбитального g -фактора электрона $\bar{g}_l(1P)$ для первого возбужденного состояния в w-CdSe нанокристаллах, вычисленная при стандартных граничных условиях с поверхностным параметром $Ta_0 = 0$ (сплошная кривая), для $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ (пунктирная кривая), и для $Ta_0 = 0.6 \text{ \AA}$ (точечная кривая). Для сравнения показана зависимость орбитального g -фактора в объемном материале от энергии $m_0/m_c(E)$, вычисленного для энергии $1P$ электронного уровня (пунктирно-точечная кривая) и его значение на дне зоны проводимости (короткая пунктирно-точечная кривая).

В режиме сильного поля (как в "квазинормальном" эффекте Зеемана или "полном" эффекте Пашена-Бака для электронов в атомах [156]) можно пренебречь недиагональными элементами спин-орбитального оператора (\mathbf{LS}). Тонкая структура электронного уровня с орбитальным моментом l описывается выра-

жением:

$$E_{l,l_z,s_z} = E_l + \frac{2s_z l_z}{2l+1} \Delta_c(E_l) + \mu_B s_z g_s(E_l, l_z) B + \mu_B l_z \bar{g}_l(E_l) B, \quad (2.109)$$

где $l_z = -l, \dots, 0, \dots, l$ и $s_z = \pm 1/2$ - проекции электронного углового момента и спина на направление магнитного поля и

$$g_s(E_l, l_z) = \bar{g}_s(E_l) + \frac{l^2 + l + l_z^2 - 1}{(2l+3)(2l-1)} \Sigma_{\text{sur}}(E_l). \quad (2.110)$$

Таким образом, структура возбужденных уровней размерного квантования с $l \geq 1$ может отличаться в слабом и сильном магнитных полях и приводить к антипересечению в промежуточных магнитных полях (как это известно для атомов [156]). В нанокристаллах режим слабых, промежуточных и сильных магнитных полей зависит от размера нанокристалла, а также от его поверхностных свойств.

2.10. Основные результаты и выводы Главы 2

1. Предложено обобщение восьмизонного $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метода эффективной массы для наноструктур с резкими границами. Из требования самосопряженности $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониана получены обобщенные граничные условия для плавной части огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических коротковолновых компонент, быстро осциллирующих или затухающих вблизи гетерограницы или поверхности наноструктуры. Параметры обобщенных граничных условий являются характеристикой гетерограницы или поверхности и могут быть определены экспериментально.
2. Продемонстрирована эквивалентность записи обобщенных граничных условий для огибающих волновых функций с помощью матрицы перехода и в виде короткодействующих интерфейсных членов операторов. Показано, что ОГУ вместе с многозонным $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтонианом модели эффективной массы следуют также из вариационного принципа наименьшего действия.
3. Найден критерий существования состояний с энергией в запрещенной зоне, локализованных вблизи поверхности.

4. Установлено сильное влияние подмешивания состояний валентной зоны к состояниям электрона, индуцированное поверхностью нанокристаллов, на энергетический спектр размерного квантования электронов, спин-орбитальное взаимодействие и магнитный момент электрона. Значение поверхностного параметра для нанокристаллов CdSe в модели непроницаемого потенциального барьера определено из анализа экспериментальных данных по размерной зависимости эффективного g фактора электрона. Установлена связь поверхностного параметра с интерфейсными параметрами для модели высокого, но конечного потенциально барьера.

Излучательная рекомбинация краевого экситона в нанокристаллах

Глава написана по материалам работ [A27,A21,A25,A20,A17,A18,A22] и подготовленной к публикации работы [17].

3.1. Введение к Главе 3

Как было показано в Главе 1, край поглощения полупроводниковых нанокристаллов определяется оптическими переходами между уровнями размерного квантования электронов и дырок. При этом экситонные эффекты проявляются только в небольших кулоновских поправках к энергиям перехода. Анизотропное расщепление уровней размерного квантования проявляется в спектрах поглощения только в виде уширения линий. Однако как эффекты анизотропии, так и экситонные эффекты, в особенности обменное взаимодействие электрона и дырки, становятся критически важными для описания спектров фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов. При низких температурах, возбуждение носителей в нанокристаллах сопровождается их быстрой релаксацией в нижнее энергетическое состояние, и свойства ФЛ определяются правилами отбора излучательной рекомбинации нижнего краевого экситона.

Практически во всех известных объемных полупроводниках и существующих в настоящее время гетероструктурах основное состояние экситона является оптически пассивным (запрещенным по спину) темным экситоном. Прямое оптическое возбуждение этого состояния одиночным фотоном или эмиссия фотона запрещена из-за параллельности спинов электрона и дырки, вызванной ферромагнитным характером электрон-дырочного обменного взаимодействия. Взаимодействие со светом влияет только на орбитальные степени свободы электронов в валентной зоне и в зоне проводимости, и не изменяет проекцию спина электрона. В результате этого только электронно-дырочные пары с антипараллельной ориентацией спинов могут быть непосредственно возбуждены фотоном и излучать фотон.

Рекомбинация темного экситона не оказывает существенного влияния на фотoluminesценцию в обычных объемных полупроводниках, эпитаксиальных квантовых точках и проволоках, что связано малым энергетическим расщеплением между светлым и темным экситонами. Это расщепление в объемных полупроводниках, где оно называется синглет-триплетным расщеплением [163], эпитаксиальных квантовых ямах [164, 165], и квантовых точках [166–168] обычно (за редким исключением [169–171]) меньше гелиевой температуры и неоднородной ширины линии экситона. Ситуация оказывается принципиально другой для коллоидных нанокристаллов с радиусом меньше боровского радиуса экситона, в которых сильное пространственное квантование увеличивает расщепление темного и светлого экситонов до десятков мэВ [9, 13, 20, 72, 142, 172–175]. В таких наноструктурах излучательная рекомбинация темного экситона доминирует в спектрах ФЛ при низких температурах.

Излучательная рекомбинация темного экситона может происходить при наличии вспомогательных процессов, смешивающих темный экситон с одним или несколькими состояниями оптически активного светлого экситона. Такой активационный процесс смешивает состояния с разной проекцией спина электрона или дырки на ось анизотропии, вызывая виртуальный переход темного экситона в состояние светлого экситона, который может излучательно рекомбинировать. Эти процессы медленны по сравнению с прямой оптической рекомбинацией светлых экситонов, и могут быть описаны во втором порядке теории возмущений [9, 173]. В коллоидных нанокристаллах, излучательная рекомбинация темных экситонов непосредственно наблюдалась в спектрах сужения линии люминесценции (FLN) при селективном возбуждении ансамбля нанокристаллов [11, 12, 17, 172, 176–180], а также в спектрах ФЛ одиночных коллоидных нанокристаллов [181–186]. В спектрах FLN при низких температурах при этом наблюдалась ФЛ темного экситона, состоящая из нескольких линий - бесфононной (ZPL) и сдвинутых на энергию, кратную энергии оптического фонона E_{LO} . Все линии при этом сдвинуты в сторону меньших энергий от энергии возбуждения. Линии, сдвинутые на энергию акустических фононов, наблюдались в спектрах одиночных точек. Свидетельством излучательной рекомбинации темного экситона является также наличие медленно спадающей компоненты в экс-

периментах по ФЛ с временным разрешением при температуре жидкого гелия [17, 175, 182, 183, 187–194, A17, A18].

Одним из возмущений, смешивающих состояния темного и светлого экситонов, является внешнее магнитное поле, направленное поперечно оси анизотропии нанокристалла. Активация рекомбинации и уменьшение времени жизни темного экситона во внешнем магнитном поле наблюдались во всех экспериментах и хорошо поняты теоретически [9, 173]. Другим возмущением может быть взаимодействие с оптическими фононами, что объясняет наблюдение в спектрах FLN линии, сдвинутой на энергию E_{LO} . Однако вопрос о механизме активации бесфононной линии (ZPL) в нулевом магнитном поле остается открытым. Конечное излучательное время жизни состояния темного экситона было получено, например, в расчетах методом псевдопотенциала [174, 195] и сильной связи [196]. Было также сделано предположение [197], что активация темного экситона может быть обусловлена снижением симметрии коллоидальной точки ниже симметрии C_{6v} , при которой они имеют эллипсоидальную форму с осью вращения, направленной вдоль гексагональной оси c .

Важный намек на возможный механизм рекомбинации темного экситона был получен уже в первых в работах по ФЛ нанокристаллов CdSe группы Бавенди [12, 13]. Было показано, что энергия как бесфононной линии (ZPL), так и первой линии, связанной с оптическими фононами (1PL), сдвигается на величину примерно 4 мэВ в сторону энергии возбуждения при повышении температуры от 1.7 до 20 К, и при этом относительная интенсивность ZPL возрастает в 3-4 раза. Заселение состояний светлого экситона при таких температурах было еще не существенным. Такое же увеличение интенсивности бесфононной линии наблюдалось при приложении внешнего магнитного поля. В то время как активация темного экситона в магнитном поле связана с его смешиванием со светлым экситоном, механизм термоактивации темного экситона оставался до последнего времени не понятным. Однотипное влияние температуры и магнитного поля на рекомбинацию темного экситона позволяет предположить, что в основе явления лежит образование и активация магнитного полярона, аналогичного обнаруженному в полумагнитных полупроводниках [198, 199].

До недавнего времени было неясно, какова природа магнитных моментов в

коллоидных нанокристаллах CdSe. Спиновое взаимодействие электронов в экситоне с магнитными ионами в легированных Mn квантовых точках исследовалось в работах [200–204] и [A13]. Однако обычные нанокристаллы CdSe не содержат магнитных примесей. Взаимодействие с ядерными моментами в CdSe является слабым. В работах [9, 13, 187] было сделано предположение, что наблюдаемый эффект связан с оборванными связями на поверхности. Существование спинов оборванных связей (DBS) на поверхности нанокристаллов и их магнетизация внешним магнитным полем недавно были продемонстрированы в SQUID экспериментах [205, 206].

Таким образом, возможно существование нескольких различных механизмов активации темного экситона. Важно отметить, что поляризационные свойства фотолюминесценции темного экситона определяются поляризацией светлого экситона, который вносит вклад к рекомбинацию темного экситона через тот или иной вспомогательный процесс [A20,A27]. Поэтому исследования поляризации фотолюминесценции темного экситона представляются эффективным инструментом для определения физического механизма, ответственного за излучательную рекомбинацию темного экситона и тонкую структуру краевого экситона [A20,A25,A27].

В этой главе будет построена общая теория активации дипольных процессов рекомбинации темного экситона. В параграфе 3.2 приведены основные результаты, касающиеся тонкой структуры энергетических уровней краевого экситона в вытянутых или сплюснутых нанокристаллах полупроводников с кубической или гексагональной симметрией, с детальным рассмотрением нанокристаллов гексагонального w-CdSe. В параграфе 3.3 рассмотрены правила отбора и поляризация дипольно разрешенных оптических переходов светлых экситонов. В параграфе 3.4 в общем виде рассмотрены возмущения, смешивающие состояния темных и светлых экситонов. Общие выражения для вероятностей оптических переходов дипольно запрещенных темных экситонов ± 2 и 0^L , полученные во втором порядке теории возмущений, приведены в параграфах 3.5 и 3.10, соответственно. В параграфах 3.6, 3.7 и 3.8 детально рассмотрены четыре механизма активации излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 за счет подмешивания состояний светлого экситона внешним магнитным полем, при взаимодействии дырки

в экситоне с акустическими или оптическими фононами, а также при обменном взаимодействии спина электрона в экситоне со спином оборванной связи на поверхности нанокристалла. Показано, что разные механизмы активации темного экситона приводят к разной зависимости скорости рекомбинации от температуры и разным поляризационным свойствам. В параграфе 3.9 рассмотрена активация темного экситона в "квазисферических" нанокристаллах. В параграфе 7.3 дан подробный анализ экспериментальных данных, иллюстрирующих наблюдение излучательной рекомбинации темного экситона. Параграф 3.12 подводит краткие итоги Главы 1.

3.2. Энергетическая структура краевого экситона

Рассмотрим тонкую структуру краевого экситона в нанокристалле прямозонного полупроводника. Наименьшее энергетическое расстояние между зонами отвечает Γ точке зоны Бриллюена. Как показано в Главе 1, в сферических нанокристаллах прямозонных полупроводников $A_{II}B_{VI}$ и $A_{III}B_V$ с кубической решеткой основное электронное состояние $1S_e$ дважды вырождено по проекции спина, $s_z = \pm 1/2$, и описывается волной функцией $\Psi_{s_z}^e$ (1.50). Основное состояние дырки $1S_{3/2}$ четырежды вырождено по проекциям $M = \pm 3/2, \pm 1/2$ полного момента $J = 3/2$ и описывается волной функцией Ψ_M^h (1.58). Край поглощения и фотолуминесценция этих нанокристаллов определяется восемью ($8=4 \times 2$) оптическими экситонными переходами между этими основными электронными и дырочными уровнями.

Эффективное электрон-дырочное обменное взаимодействие между электроном и дыркой имеет вид

$$\hat{H}_{\text{exch}} = -\eta(\boldsymbol{\sigma}^e \boldsymbol{J}), \quad (3.1)$$

где эффективный параметр η может учитывать как короткодействующие, так и длиннодействующие вклады [9, 10, 173, 197]. В нанокристаллах малого радиуса $a < a_{\text{ex}}$, оба вклада в обменное взаимодействие усиливаются как $(a_{\text{ex}}/a)^3$.

Короткодействующее обменное взаимодействие может быть найдено как [9, 173]

$$\eta = \frac{a_0^3}{6\pi} \varepsilon_{\text{exch}} \int_0^\infty dr r^2 R_e^2(r) [R_0^2(r) + 0.2R_2^2(r)], \quad (3.2)$$

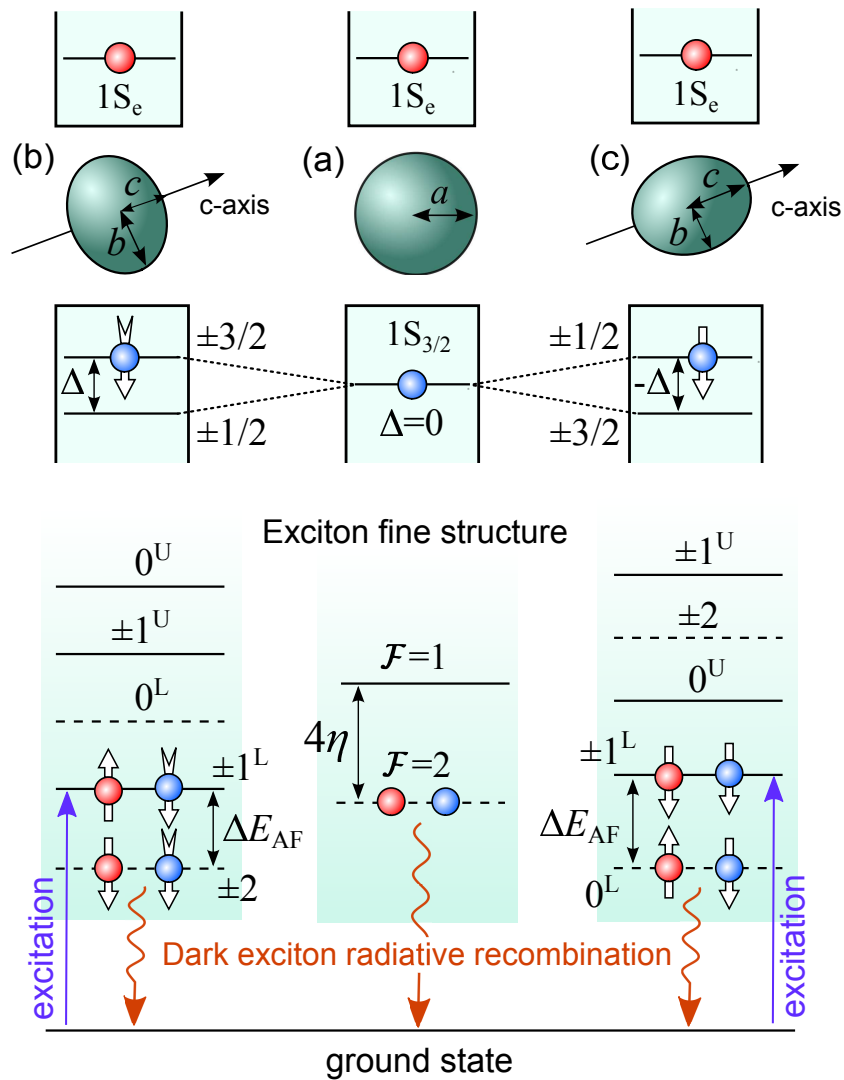


Рис. 3.1. Нижние уровни размерного квантования электронов и дырок и тонкая структура краевого экситона в нанокристаллах CdSe. (a) Сферический нанокристалл кубического полупроводника радиуса a и квазисферический нанокристалл CdSe со структурой вюрцита. (b) Сплюснутый эллипсоидальный нанокристалл CdSe с "короткой" полуосью $c < b$. (c) Вытянутые нанокристаллы CdSe с "длинной" полуосью $c > b$. Полная энергия расщепления Δ определяется кристаллическим полем и анизотропией формы нанокристалла и равна нулю для (a), положительна для (b) и отрицательна для (c). Таким образом, темные экситонные состояния ± 2 формируются с участием тяжелых дырок $\pm 3/2$ (b), в то время как с 0^L состояние темного экситона формируется с участием легких дырок $\pm 1/2$ (c). Состояние с полным моментом $\mathcal{F} = 2$ и $\mathcal{F} = 1$ в сферических и квазисферических нанокристаллах разделены обменным электрон-дырочным взаимодействием $4\eta \propto 1/a^3$. Светлые и темные экситонные уровни показаны сплошными и штриховыми линиями, соответственно.

где $R_e(r)$ - радиальная функция основного электрона состояния экситона, $R_0(r)$ и $R_2(r)$ - радиальные волновые функции, основного состояния дырки, a_0 постоянная решетки и $\varepsilon_{\text{exch}}$ константа обменного взаимодействия. В CdSe эта константа может быть определена из расщепления объемного экситона: $\varepsilon_{\text{exch}} = 450$ мэВ [9, 173]. В случае бесконечного потенциального барьера для носителей на краю нанокристалла, энергетический параметр может быть переписан в виде [9, 173] $\eta = (2/\pi)\varepsilon_{\text{exch}}(a_0/a)^3\chi(\beta)$ с помощью безразмерной функции $\chi(\beta)$

$$\chi(\beta) = (1/12)a^3 \int_0^a dr r^2 R_e^2(r) [R_0^2(r) + 0.2R_2^2(r)], \quad (3.3)$$

зависящей только от отношения эффективных масс легкой и тяжелой дырок $\beta = m_{\text{lh}}/m_{\text{hh}}$.

Электрон-дырочное взаимодействие расщепляет восьмикратно вырожденной экситонное состояние на состояния с полным моментом $\mathcal{F} = 2$ (темное основное состояния с энергией, сдвинутой вниз на $-3\eta/2$) и $\mathcal{F} = 1$ (светлое состояние с энергией сдвинутой вверх на $+5\eta/2$). Волновые функции экситона с полным моментом \mathcal{F} и проекцией F могут быть построены в электронно-дырочном представлении с помощью общего правила сложения моментов:

$$\Psi_{\mathcal{F},F}^{\text{ex}} = \sqrt{2\mathcal{F}+1} (-1)^{F-1} \sum_{m+M=F} \begin{pmatrix} 1/2 & 3/2 & \mathcal{F} \\ m & M & -F \end{pmatrix} \Psi_m^e \Psi_M^h. \quad (3.4)$$

Двухуровневая экситонная структура сферического нанокристалла кубического полупроводника схематически показана на Рис. 3.1(а).

Как обсуждалось в Главе 1, сферическая симметрия может быть нарушена наличием внутреннего кристаллического поля в гексагональных полупроводниках со структурой вюртцита (например, в w-CdSe), а также отклонением формы нанокристалла от сферической. Эти эффекты учитываются в рамках теории возмущений и описываются в виде обобщенной одноосной деформации \hat{H}^{an} (1.65), которая приводит к расщеплению основного состояния дырки на состояния с проекциями момента $M = \pm 3/2$ и $M = \pm 1/2$ на ось анизотропии, причем порядок уровней зависит от знака Δ . При учете обменного взаимодействия в экситоне, одноосная анизотропия сдвигает уровни экситонов с проекциями момента экситона $F = 0$ и $|F| = 2$ на $\pm\Delta/2$ (без изменения их волновых функций),

и смешивает состояния с проекцией момента $|F| = 0$ и разными значениями полного момента \mathcal{F} .

Результирующая тонкая структура экситонных уровней описывается следующим гамильтонианом [9]:

$$\hat{H}_{\text{fine}} = -\eta(\boldsymbol{\sigma}^e \mathbf{J}) + \frac{\Delta}{2} [5/4 - M^2] . \quad (3.5)$$

Энергии экситонных уровней могут быть найдены как [9]

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= -3\eta/2 - \Delta/2 , \\ \epsilon_1^{\text{U,L}} &= \eta/2 \pm \sqrt{f^2 + d} , \\ \epsilon_0^{\text{U,L}} &= \eta/2 + \Delta/2 \pm 2\eta . \end{aligned} \quad (3.6)$$

Здесь U и L отвечают знакам “+” и “-” в уравнениях для верхних и нижних состояний, соответственно, $f = (-2\eta + \Delta)/2$ и $d = 3\eta^2$. Волновые функции экситона в электронно-дырочном представлении имеют вид:

$$\begin{aligned} \Psi_{-2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= \Psi_{\downarrow, -3/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) , \\ \Psi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= \Psi_{\uparrow, 3/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) , \\ \Psi_0^{\text{U,L}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\uparrow, -1/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \mp \Psi_{\downarrow, 1/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)] , \\ \Psi_1^{\text{U}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= C^+ \Psi_{\uparrow, 1/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) - C^- \Psi_{\downarrow, 3/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) , \\ \Psi_1^{\text{L}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= C^- \Psi_{\uparrow, 1/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + C^+ \Psi_{\downarrow, 3/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) , \\ \Psi_{-1}^{\text{U}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= C^- \Psi_{\uparrow, -3/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) - C^+ \Psi_{\downarrow, -1/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) , \\ \Psi_{-1}^{\text{L}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) &= C^+ \Psi_{\uparrow, -3/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + C^- \Psi_{\downarrow, -1/2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) , \end{aligned} \quad (3.7)$$

где

$$\Psi_{\uparrow, M}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_{+1/2}^e \Psi_M^h , \quad \Psi_{\downarrow, M}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_{-1/2}^e \Psi_M^h , \quad (3.8)$$

и

$$C^{\pm} = \sqrt{\frac{\sqrt{f^2 + d} \pm f}{2\sqrt{f^2 + d}}} . \quad (3.9)$$

Отметим, что выражения для экситонных волновых функций в работах [9, 173] и [A14] содержат фазу i , что обусловлено иным выбором базисных блоховских функций. Кроме того, выражения для ± 1 волновых функций в работе [9] содержат опечатку.

Расчеты показывают, что тонкая структура экситона сильно зависит от размера и формы НК, как это схематически показано на Рис. 3.1. Уровни соответствуют разным проекциям полного углового момента экситона F на ось анизотропии: один уровень с $F = \pm 2$, два уровня с $F = \pm 1$, и два с $F = 0$. В случае $\Delta \neq 0$ оба ± 1 состояния (нижние 1^L и верхнее 1^U) соответствуют оптически активным светлым экситонам. Для состояний с $F = 0$ только верхнее, 0^U , оптически активно, тогда как нижнее, 0^L , отвечает оптически пассивному темному экситону. В сплюснутых и сферических вюрцитных нанокристаллах w-CdSe при $\Delta > 0$ основное состояние темного экситона соответствует состоянию с $F = \pm 2$ (см. Рис. 3.1(b)). В вытянутых нанокристаллах w-CdSe NCs при $\Delta < 0$ основное состояние темного экситона соответствует $F = 0$ (см. Рис. 3.1(c)). Двухуровневая структура сферических нанокристаллов (см. Рис. 3.1(a)) также может быть реализована в сплюснутых нанокристаллах w-CdSe при заданной степени эллиптичности $\mu = (c/b - 1)$, зависящей от радиуса нанокристалла a . Такие нанокристаллы, в которых вклад несферичности формы Δ_{sh} полностью компенсирует внутреннее кристаллическое поле Δ_{int} и $\Delta = \Delta_{sh} + \Delta_{int} = 0$, мы в дальнейшем будем называть квазисферическими. Зависимость параметра эллиптичности μ

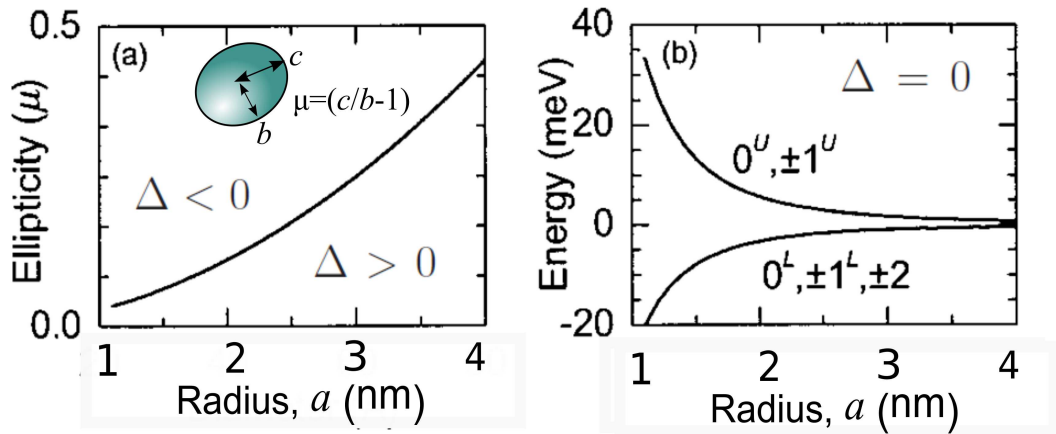


Рис. 3.2. (a) Зависимость параметра эллиптичности μ от радиуса нанокристалла, при котором реализуется квазисферический случай $\Delta = 0$ в нанокристаллах w-CdSe. (b) Размерная зависимость уровней краевого экситона в квазисферических нанокристаллах w-CdSe.

от радиуса нанокристалла, при котором реализуется случай $\Delta = 0$, и соответствующая размерная зависимость уровней краевого экситона в нанокристаллах w-CdSe показаны на Рис. 3.2 (а) и (b), соответственно. Ниже и выше приведенной на Рис. 3.2 (а) кривой реализуются случаи с $\Delta > 0$ и $\Delta < 0$, соответственно.

Таким образом, основное экситонное состояние отвечает темному экситону во всех трех случаях, показанных на Рис.3.1. Расчеты показывают, что в нанокристаллах CdSe малого размера характерная энергия расщепления между основными состояниями темного экситона и нижним состоянием оптически активного светлого экситона, обозначенная на Рис.3.1 как ΔE_{AF} , составляет 10–20 мэВ [9]. Вследствие этого только темный экситон вносит вклад в фотолюминесценцию при низких температурах.

3.3. Правила отбора и поляризация экситонных оптических переходов

В дипольном приближении взаимодействие экситона со светом описывается возмущением $e/(m_0\omega)\mathbf{E}\hat{\mathbf{p}}$, где $\mathbf{E} = E[\exp(-i\omega t)\mathbf{e} + \exp(i\omega t)\mathbf{e}^*]$ электрическое поле световой волны, ω – частота света, E – амплитуда электрического поля, \mathbf{e} – поляризация света [36, 207]. Матричные элементы оператора момента $\mathbf{d} = \langle G|\hat{\mathbf{p}}|X\rangle$ между невозбужденным основным состоянием G нанокристалла и краевым экситонным состоянием X определены матричными элементами $\tilde{\mathbf{d}} = \langle G|e\hat{\mathbf{r}}|X\rangle$ дипольного оператора $q\hat{\mathbf{r}}$ [207] как $\mathbf{d} = im_0(E_g/e\hbar)\tilde{\mathbf{d}}$. Эта связь позволяет нам в дальнейшем называть \mathbf{d} дипольными матричными элементами перехода. Эти элементы отличны от нуля только для состояний светлого экситона, т.е. для $X = \pm 1^{L,U}, 0^U$. Состояние светлого экситона 0^U поляризовано вдоль c -оси нанокристалла. Линейно поляризованный диполь часто называют невырожденным одномерным диполем [208]. Для этого состояния квадраты проекций соответствующих дипольных элементов перехода имеют вид $|d_{\perp}|^2 = |d_x|^2 = |d_y|^2 = 0$ и $|d_0|^2 \equiv |d_{\parallel}|^2 = |d_z|^2 = |\langle G|\hat{p}_z|0^U\rangle|^2 = 4P^2K/3$. Для основного состояния экситона, квадрат интеграла перекрытия электронных и дырочных волновых функций K определенный выражением (1.86), сводится к $K = |\int dr r^2 R_e(r)R_0(r)|$.

Состояния светлого экситона $\pm 1^{U,L}$ поляризованы перпендикулярно к оси c

и известны как вырожденные двумерные диполи [208–210]. Квадраты проекций дипольного матричного элемента перехода даются выражениями $|d_{\parallel}^{\pm 1}|^2 = 0$ и

$$|d_{\perp}^{U,L}|^2 = |d_{\perp}^{+1U,L}|^2 + |d_{\perp}^{-1U,L}|^2 = |d_{+1}^{U,L}|^2 + |d_{-1}^{U,L}|^2, \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} d_{\pm 1}^U &= \frac{1}{2} \langle G | \hat{p}_x \pm ip_y | \pm 1^U \rangle = \mp \frac{d_0}{2\sqrt{2}} (C^+ + \sqrt{3}C^-), \\ d_{\pm 1}^L &= \frac{1}{2} \langle G | \hat{p}_x \pm ip_y | \pm 1^L \rangle = \frac{d_0}{2\sqrt{2}} (\sqrt{3}C^+ - C^-), \end{aligned} \quad (3.11)$$

где постоянные C^{\pm} даны выражениями (3.9). Легко показать, что в произвольном нанокристалле $|d_{\perp}|^2 = |d_{\perp}^L|^2 + |d_{\perp}^U|^2 = |d_0|^2 = |d_{\parallel}|^2$. В сферических и квазисферических нанокристаллах с $\Delta = 0$ коэффициенты даны выражениями $C^+ = 1/2$ и $C^- = \sqrt{3}/2$, так что $\pm 1^L$ -экситоны становятся темными.

В соответствии с "золотым правилом" Ферми, вероятность спонтанного излучения фотона с вектором поляризации \mathbf{e} дается выражением

$$\Gamma_{\mathbf{e}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_0^2 \omega^2} |\mathbf{E}^{\text{int}} \mathbf{d}|^2 \rho(\omega), \quad (3.12)$$

где $\rho(\omega)$ плотность фотонных состояний и $\mathbf{E}^{\text{int}} = E^{\text{int}} \mathbf{e}^*$ электрическое поля фотона внутри нанокристалла, отличное от электрического поля \mathbf{E}^{out} в окружающей среде вследствие эффекта локального поля [62, 63, 211–213, A25, A27]. Скорость излучательной рекомбинации, полученная усреднением по всем возможным поляризациям, имеет вид

$$\frac{1}{\tau} = \int_0^{\pi} \Gamma_{\mathbf{e}} \sin \Theta_{\mathbf{e}} d\Theta_{\mathbf{e}} = \frac{4e^2 \omega n}{3\hbar m_0^2 c^3} (D_{\parallel} |d_{\parallel}|^2 + 2D_{\perp} |d_{\perp}|^2), \quad (3.13)$$

где $\Theta_{\mathbf{e}}$ – угол между \mathbf{e} и осью c (выбранной как направление z), n – коэффициент преломления среды, окружающей нанокристалл, $D_{\perp} = |E_{x,y}^{\text{in}}|^2 / |E_{x,y}^{\text{out}}|^2$ и $D_{\parallel} = |E_z^{\text{in}}|^2 / |E_z^{\text{out}}|^2$ – локальные факторы экранирования, зависящие от направления поля относительно оси анизотропии. Эффект локального поля, связанный с разницей диэлектрических констант ϵ^{in} и ϵ^{out} внутри и снаружи нанокристалла, и его анизотропия в несферических структурах будут рассмотрены подробнее в Главе 5.

В результате скорость излучательной рекомбинации 0^U светлого экситона определяется как

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{4e^2 \omega n}{3\hbar m_0^2 c^3} D_{\parallel} |d_0|^2 = \frac{16e^2 \omega n}{9\hbar m_0^2 c^3} D_{\parallel} P^2 K. \quad (3.14)$$

Отметим, что приведенное в работе [9, 173] выражение для τ_0 не учитывает связанный с эффектом локального поля фактор D_{\parallel} , кроме того, в этом выражении потерян коэффициент 2. Уравнения (3.11) и (3.13) позволяют выразить дипольные матричные элементы и скорость излучательной рекомбинации для всех экситонов через $|d_0|^2$ и $1/\tau_0$.

3.4. Механизмы активации и поляризация излучательной рекомбинации темного экситона

Рассмотрим активационные механизмы нижнего темного экситона для всех возможных структур уровней, показанных на Рис. 3.1. Эти механизмы должны обеспечить подмешивание состояний светлого экситона в состояния темного экситона либо через переворот спина электрона, вызванный каким-либо возмущением \hat{V}_e , либо через подмешивание дырочных состояний, вызванное возмущением \hat{V}_h . Мы рассматриваем полный спиновый гамильтониан, описывающий краевые экситоны в нанокристалле с учетом электронно-дырочного обменного взаимодействия, анизотропного гексагонального поля и дополнительных смешивающих возмущений

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \hat{H}_{\text{fine}} + \hat{V}_e + \hat{V}_h. \quad (3.15)$$

За подмешивание состояний светлого экситона $\pm 1^{L,U}, 0^U$ в состояния темного экситона $\pm 2, 0^L$ отвечают четыре матричных элемента: $V_e = \langle \Psi_{+1/2}^e | \hat{V}_e | \Psi_{-1/2}^e \rangle$ отвечает за переворот электронного спина и элементы $V_{1h} = \langle \Psi_{+1/2}^h | \hat{V}_h | \Psi_{-1/2}^h \rangle$, $V_{h,1} = \langle \Psi_{+3/2}^h | \hat{V}_h | \Psi_{+1/2}^h \rangle$ и $V_{h,2} = \langle \Psi_{+3/2}^h | \hat{V}_h | \Psi_{-1/2}^h \rangle$ за смешивание волновых функций основного состояния дырки, Ψ_M^h , с начальным и конечным значением проекции M , отличающимися на ± 1 или ± 2 . Ненулевые матричные элементы V_e , V_{1h} и $V_{h,1}$ могут быть обеспечены внешним магнитным полем, нормальным к оси [9, 173], или обменным взаимодействием со спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла [A21, A27]. Взаимодействие с оптическими и акустическими фононами с угловым моментом 2 обеспечивают смешивание дырочных состояний, описываемое операторами $V_{h,1}$ and $V_{h,2}$ [32, 214, 215]. Кроме того, диагональные матричные элементы $V_{\uparrow(\downarrow), M} = \langle \Psi_{\uparrow(\downarrow), M} | \hat{V}_e + \hat{V}_h | \Psi_{\uparrow(\downarrow), M} \rangle$ возмущений \hat{V}_e и \hat{V}_h , например, вызванных внешним магнитным полем, кристаллическим полем

или механическим напряжением вдоль оси c , могут приводить к активации $\pm 1^L$ и 0^L экситонов путем подмешивания состояний $\pm 1^U$ и 0^U экситонов без переворота спина электрона или дырки. Подмешивание светлого экситона $\pm 1^U$ к темному экситону $\pm 1^L$ кристаллическим полем представляет собой известный механизм такой активации. В явной форме гамильтониан \hat{H}_{spin} может быть записан как матрица 8×8 в базисе волновых функций $\Psi_{\uparrow, M}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$, $\Psi_{\downarrow, M}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ ($M = \pm 3/2, \pm 1/2$), определяемых выражением (3.8):

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \begin{matrix} & \uparrow, 3/2 & \uparrow, 1/2 & \uparrow, -1/2 & \uparrow, -3/2 & \downarrow, 3/2 & \downarrow, 1/2 & \downarrow, -1/2 & \downarrow, -3/2 \\ \uparrow, 3/2 & \left(\begin{array}{cccccccc} -\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} & V_{h,1} & V_{h,2} & 0 & V_e & 0 & 0 & 0 \\ +V_{\uparrow, 3/2} & & & & & & & & \\ \uparrow, 1/2 & V_{h,1}^* & -\frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} & V_{lh} & 0 & \sqrt{3}\eta & V_e & 0 & 0 \\ +V_{\uparrow, 1/2} & & & & & & & & \\ \uparrow, -1/2 & V_{h,2}^* & V_{lh}^* & \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & 2\eta & V_e & 0 \\ +V_{\uparrow, -1/2} & & & & & & & & \\ \uparrow, -3/2 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & \sqrt{3}\eta & V_e \\ +V_{\uparrow, -3/2} & & & & & & & & \\ \downarrow, 3/2 & V_e^* & \sqrt{3}\eta & 0 & 0 & \frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} & V_{h,1} & V_{h,2} & 0 \\ +V_{\downarrow, 3/2} & & & & & & & & \\ \downarrow, 1/2 & 0 & V_e^* & 2\eta & 0 & V_{h,1}^* & \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} & V_{lh} & 0 \\ +V_{\downarrow, 1/2} & & & & & & & & \\ \downarrow, -1/2 & 0 & 0 & V_e^* & \sqrt{3}\eta & V_{h,2}^* & V_{lh}^* & -\frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} & 0 \\ +V_{\downarrow, -1/2} & & & & & & & & \\ \downarrow, -3/2 & 0 & 0 & 0 & V_e^* & 0 & 0 & 0 & -\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} \\ +V_{\downarrow, -3/2} & & & & & & & & \end{array} \right) \end{matrix}. \quad (3.16)$$

Вероятность излучательной рекомбинации темного экситона может быть найдена в рамках теории возмущения второго порядка [9, 173, A21, A27], которая описывает виртуальные переходы темного экситона в состояние светлого экситона $\pm 1^{L,U}$, 0^U , за которыми следует их излучательный распад. Поляризация излучения темного экситона определяется поляризационными свойствами соответствующего светлого экситона. Для состояний $X = \pm 2$, 0^L темного экситона, дипольные элементы матрицы перехода в первом порядке теории возмущения равны нулю. Однако подмешивание светлого $\pm 1^{U,L}$ и 0^U экситонов к темному экситону может приводить к ненулевым $|d_{\perp}^{\text{DE}}|^2$ и $|d_{\parallel}^{\text{DE}}|^2$ во втором порядке теории возмущения. Скорость излучательной рекомбинации темного экситона тогда

описывается уравнением (3.13) с $|d_{\perp}|^2 = |d_{\perp}^{\text{DE}}|^2$ и $|d_{\parallel}|^2 = |d_{\parallel}^{\text{DE}}|^2$, вычисленными для темного экситона, и может быть записана как

$$\Gamma_{\text{DE}} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{|d_{\parallel}^{\text{DE}}|^2}{|d_0|^2} + 2 \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \frac{|d_{\perp}^{\text{DE}}|^2}{|d_0|^2} \right). \quad (3.17)$$

Поляризационные свойства излучения темного экситона характеризуются параметром анизотропии $r_d = R f_d$, представляющим собой произведение параметра $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$, описывающего анизотропию эффекта локального поля, и параметра $f_d = |d_{\parallel}^{\text{DE}}|^2/|d_{\perp}^{\text{DE}}|^2$, описывающего анизотропию дипольных матричных элементов. Последний зависит от физических механизмов, ответственных за активацию темного экситона [A27]. Отметим, что в сферических нанокристаллах эффект локального поля изотропен и $R = 1$.

В следующий параграфы получены выражения для $|d_{\parallel}^{\text{DE}}|^2$ и $|d_{\perp}^{\text{DE}}|^2$ в общем виде, затем найдена скорость излучательной рекомбинации темного экситона и ее анизотропия для нескольких конкретных механизмов активации. Полная скорость излучательной рекомбинации представляет собой сумму всех вкладов:

$$\Gamma_{\text{DE}} = \Gamma_{\text{ph}} + \Gamma_{\text{db}} + \Gamma_B, \quad (3.18)$$

где $\Gamma_{\text{ph}} = \Gamma_{\text{LO}} + \Gamma_{\text{AC}}$ скорость излучательной рекомбинации с участием оптическим (Γ_{LO}) и/или акустических (Γ_{AC}) фононов, бесфононная скорость излучательной рекомбинации Γ_{db} связана с взаимодействием с оборванными связями на поверхности, Γ_B – скорость рекомбинации, индуцированной магнитным полем. Мы будем рассматривать все активационные механизмы как независимые, пренебрегая, например, таким эффектом, как выстраивание спинов оборванных связей внешним магнитным полем.

3.5. Излучательная рекомбинация темного экситона

$F = \pm 2$: дипольные матричные элементы

Вычислим матричные элементы, ответственные за подмешивание светлых экситонов к темным экситонам ± 2 . Из Ур. (3.16) следует, что возмущения V_e и $V_{h,1}$ связывают ± 2 темный экситон с состояниями $\pm 1^{\text{L,U}}$ светлого экситона, приводя к $d_{\perp}^{\pm 2} \neq 0$, тогда как $V_{h,2}$ связывает ± 2 экситон только со светлым состоянием 0^{U} , приводя к $d_{\parallel}^{\pm 2} \neq 0$. Подставляя волновые функции экситона (3.7)

в матричный гамильтониан Ур. (3.16), находим матричные элементы, описывающие смешивание:

$$\begin{aligned}
\langle -1^{U,L} | \hat{V}_e | -2 \rangle &= C^\mp V_e, & \langle +1^{U,L} | \hat{V}_e | +2 \rangle &= \mp C^\mp V_e^*, \\
\langle -1^{U,L} | \hat{V}_h | -2 \rangle &= \mp C^\pm V_{h,1}, & \langle +1^{U,L} | \hat{V}_h | +2 \rangle &= C^\pm V_{h,1}^*, \\
\langle 0^U | \hat{V}_h | -2 \rangle &= -\frac{V_{h,2}}{\sqrt{2}}, & \langle 0^U | \hat{V}_h | +2 \rangle &= \frac{V_{h,2}^*}{\sqrt{2}}.
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Выражения (3.19) позволяют вычислить квадраты матричных дипольных элементов для состояний темного экситона ± 2 во втором порядке теории возмущений. Используя диполи светлого экситона $\pm 1^{L,U}, 0^U$, определенные Ур.(3.11), и матричные элементы (3.19), приходим к выражению

$$\begin{aligned}
|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2 &= \frac{|d_0|^2}{2} \frac{|V_{h,2}|^2}{(\tilde{\varepsilon}_0^U - \tilde{\varepsilon}_{\pm 2})^2}, \\
|d_{\perp}^{\pm 2}|^2 &= \frac{|d_0|^2}{8} \left| \frac{(C^- V_e - C^+ V_{h,1})(C^+ + \sqrt{3}C^-)}{\tilde{\varepsilon}_{\pm 1}^U - \tilde{\varepsilon}_{\pm 2}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{(C^+ V_e + C^- V_{h,1})(\sqrt{3}C^+ - C^-)}{\tilde{\varepsilon}_{\pm 1}^L - \tilde{\varepsilon}_{\pm 2}} \right|^2,
\end{aligned} \tag{3.20}$$

в котором энергии темного экситона $\tilde{\varepsilon}_{\pm 2}$ и промежуточного светлого экситона $\tilde{\varepsilon}_0^U$ или $\tilde{\varepsilon}_{\pm 1}^{U,L}$ могут отличаться от невозмущенных энергий экситона ε_2 и $\varepsilon_0^U, \varepsilon_1^{U,L}$ (см. Ур. (3.6)) на энергию фононов или энергию спиновых состояний оборванных поверхностных связей, участвующих в переходе, а также на зеемановскую энергию экситонов во внешнем магнитном поле.

Дипольный матричный элемент $d_{\perp}^{\pm 2}$ в Ур. (3.21) включает в себя суперпозицию возмущений V_e и $V_{h,1}$. Это имеет место только потому, что данные возмущения приводят к оптическим переходам между одними и теми же начальными и конечными состояниями нанокристалла. В общем случае, следует суммировать квадраты дипольных элементов, отвечающие разным возмущениям. Однако важно отметить, что диполь $d_{\perp}^{\pm 2}$ всегда содержит суперпозицию вкладов нижнего, $\pm 1^L$, и верхнего, $\pm 1^U$, промежуточных экситонных состояний. Прямой расчет показывает, что в случае, когда энергии темного экситона и промежуточного светлого экситона совпадают с невозмущенными экситонными энергиями, т.е. $\tilde{\varepsilon}_1^{U,L} - \tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_1^{U,L} - \varepsilon_2 = \Delta/2 + 2\eta \pm \sqrt{f^2 + d}$, вклады в суперпозицию компенсируют друг друга для возмущения $V_{h,1}$, и Ур. (3.21) для квадратов дипольного

продольного элемента матрицы перехода упрощается к виду

$$|d_{\perp}^{\pm 2}|^2 = |d_0|^2 \frac{|V_e|^2}{24\eta^2}. \quad (3.22)$$

Далее рассмотрим взаимодействия экситонов с внешним магнитным полем, фононами и спинами оборванных связей на поверхности, которые приводят к ненулевым матричным элементам $V_e, V_{h,1}$ and $V_{h,2}$. Выражения для квадратов матричных элементов перехода для ± 2 темного экситона, $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{21}$ и $|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{20}$, индуцированные связыванием с $\pm 1^U$ и 0^U светлыми экситонами, соответственно, через разные механизмы смешивания α , рассмотренные далее, и соответствующие скорости рекомбинации $\Gamma_{\alpha}^{21} = 2\chi_{\alpha}^{21}/(R\tau_0)$ и $\Gamma_{\alpha}^{20} = \chi_{\alpha}^{20}/(\tau_0)$, приведены в таблице 3.1.

3.6. Излучательная рекомбинация темного экситона $F = \pm 2$ во внешнем магнитном поле

При наличии внешнего магнитного поля $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)$, возмущение описывается членами [9] $\hat{V}_e = \frac{1}{2}g_e\mu_B(\boldsymbol{\sigma}^e \mathbf{B})$ и $\hat{V}_h = -g_h\mu_B(\mathbf{J}\mathbf{B})$, где $g_{e,h}$ – эффективные g -факторы основного состояния электрона и дырки, соответственно, и μ_B – магнетон Бора. Матричные элементы $V_e = g_e\mu_B(B_x - iB_y)/2$, $V_{h,1} = -\sqrt{3}g_h\mu_B(B_x - iB_y)/2$ смешивает ± 2 темный экситон с $\pm 1^{U,L}$ светлым экситоном, приводя к $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2$. Заметим, что матричный элемент $V_{h,2} = -g_h\mu_B(B_x - iB_y) \neq 0$ не приводит к смешиванию ± 2 темного экситона ни с каким светлым экситоном и $V_{h,2} = 0$.

В дополнение к смешивающим матричным элементам, имеются ненулевые диагональные матричные элементы $V_{\uparrow, M} = (g_e/2 - Mg_h)\mu_B B \cos \theta$ и $V_{\downarrow, M} = -(g_e/2 + Mg_h)\mu_B B \cos \theta$, где θ – угол между направлением магнитного поля с осью c -axis. Эти элементы приводят к зеемановскому расщеплению экситонных состояний [9, 173]. Мы полагаем, что зеемановские энергии $g_e\mu_B B$ и $g_h\mu_B B$ намного меньше разницы энергий между невозмущенными экситонными состояниями $\varepsilon_1^{L,U} - \varepsilon_2$, и потому пренебрегаем ими в знаменателе Ур.(3.21). В этом случае,

Таблица 3.1. Скорость излучательной рекомбинации и поляризационные свойства темного экситона ± 2 , активированного различными физическими механизмами. Для активации, вызванной магнитным полем (B), оборванными связями на поверхности (db), акустическими (AC) и оптическими (LO) фононами, квадраты дипольных матричных элементов, $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{21}$ и $|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{20}$, индуцированных смешиванием ± 2 темного экситона со светлыми экситонами $\pm 1^U$ и 0^U , соответственно, где $\alpha = B, db, AC$ и LO. Скорость излучательной рекомбинации, индуцированной этими активационными механизмами, может быть записана как $\Gamma_{\alpha}^{21} = 2\chi_{\alpha}^{21}/(R\tau_0)$ and $\Gamma_{\alpha}^{20} = \chi_{\alpha}^{20}/(\tau_0)$.

подмешивание поляризация дипольный момент излучательная скорость	$\pm 1^{L,U}$ экситон $\perp \mathbf{c}$ $ d_{\perp}^{\pm 2} ^2 = d_0 ^2 \cdot \chi_{\alpha}^{21}$ $\Gamma_{\alpha}^{21} = \frac{2}{R} \frac{1}{\tau_0} \cdot \chi_{\alpha}^{21}$	0^U экситон $\parallel \mathbf{c}$ $ d_{\parallel}^{\pm 2} ^2 = d_0 ^2 \cdot \chi_{\alpha}^{20}$ $\Gamma_{\alpha}^{20} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \chi_{\alpha}^{20}$
механизм(α)	χ_{α}^{21}	χ_{α}^{20}
магнитное поле (B)	$\frac{[g_e \mu_B B \sin \Theta]^2}{96\eta^2}$	
оборванные связи (db)	$\frac{\alpha^2}{12\eta^2} N_{db} [1 - \rho_{ex} \rho_{db}]$	
акустические фононы (AC)		$\frac{V_{AC}^2}{2(\Delta + 4\eta)^2} \coth \frac{E_{AC}}{2k_B T}$
оптические фононы (LO)	$\frac{V_{LO}^2 E_{LO}^2}{8(3\Delta\eta + E_{LO}(\Delta + 4\eta) + E_{LO}^2)^2}$	$\frac{V_{LO}^2}{2(\Delta + 4\eta + E_{LO})^2}$

как было показано выше, осуществляемое членом $V_{h,1} \propto g_h$ смешивание не приводит к активации темного экситона, поскольку суперпозиция состояний 1^L и 1^U светлого экситона дает взаимно уничтожающиеся вклады в дипольный элемент перехода. Напротив, при смешивании состояний, индуцированном $V_e \propto g_e$, суперпозиция 1^L и 1^U светлых состояний дает однонаправленные вклады в дипольный элемент перехода Ур. (3.22) и потому приводит к фотолюминесценции, циркулярно поляризованной в нормальной к оси c плоскости. Подставляя $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2$ в Ур. (3.17), получаем скорость индуцированной магнитным полем излучательной рекомбинации темного экситона в виде $\Gamma_B = \Gamma_B^{21}$:

$$\Gamma_B^{21} = \frac{|V_e|^2}{12\eta^2} \frac{1}{R\tau_0} = \frac{[g_e\mu_B B \sin \theta]^2}{48\eta^2} \frac{1}{R\tau_0}, \quad (3.23)$$

где $1/R = D_{\perp}/D_{\parallel}$ учитывает анизотропию поправок локального поля к вероятности оптических переходов в несферических нанокристаллах. Следует отметить, что выражение для индуцированной магнитным полем скорости излучательной рекомбинации темного экситона, полученное впервые в рамках теории возмущений второго порядка в работе [9] (см. также [173]), содержит ошибку. Из полученного нами правильного выражения Eq. (3.23) видно, что в данном пределе излучательное время темного экситона не зависит от величины расщепления Δ между состояниями $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ легких и тяжелых дырок. Уравнение (3.23) также показывает, что активация темного экситона магнитным полем особенно эффективна в больших нанокристаллах, потому что $1/\eta^2 \sim a^6$.

Поляризационные свойства индуцированной магнитным полем рекомбинации ± 2 темного экситона определяются свойствами вырожденного 2D диполя, связанными со смешиванием с $\pm 1^{L,U}$ светлыми экситонами. Процесс активации схематически показан на Рис. 3.3(a). Результирующая ФЛ направлена в основном вдоль оси c и циркулярно или линейно поляризована в плоскости, поперечной к оси c . Введенный в предыдущем разделе параметр поляризационной анизотропии для индуцированной магнитным полем рекомбинации темного экситона составляет $r_d^B = Rf_d^B = 0$.

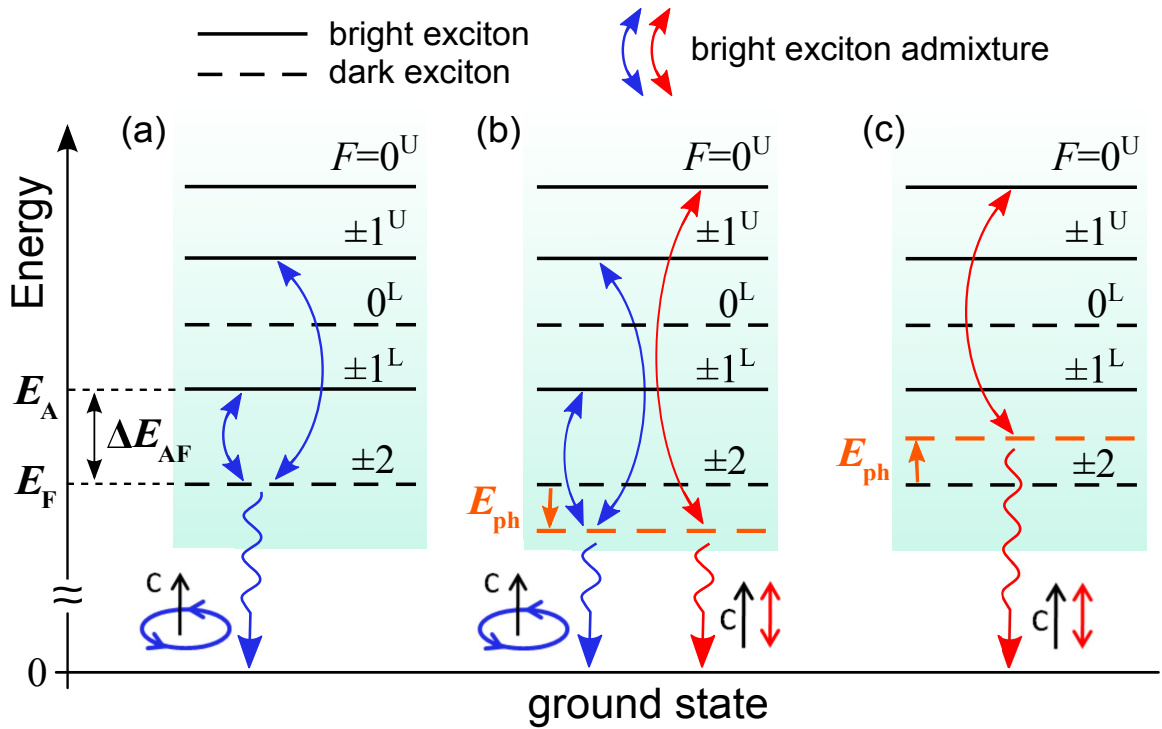


Рис. 3.3. Схема тонкой структуры краевого экситона и излучательного распада темно-го экситона ± 2 , активированного внешним магнитным полем или спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла (а), или взаимодействием с фононами (b) и (c). Уровни светлого и темного экситонов показаны сплошными и штриховыми линиями, соответственно. E_F и E_A - энергии нижнего темного и светлого экситонов, соответственно. Толстыми стрелками указаны оптически активные уровни, которые могут быть подмешаны к темному экситону различными механизмами. Поляризация ФЛ темного экситона управляется диполями оптически активных уровней, подмешанных к темному экситону. Соответствующие поляризации показаны витком вокруг оси c и стрелкой, параллельной оси c . Фононные стоксовские реплики, смещенные в длинноволновую область на энергию фонона $E_{ph} = E_{LO}$, как показано в секции (b), могут иметь поляризационные свойства $\pm 1^{L,U}$ светлого экситона (показано синим) и 0^U светлого экситона (показано красным), соответственно. Активированные акустическими фононами стоксовская (b) и анти-стоксовская (c) линии с $E_{ph} = E_{AC}$ имеют поляризационные свойства только 0^U экситона.

3.7. Излучательная рекомбинация темного экситона

$F = \pm 2$: взаимодействие с фононами

Рассмотрим излучательную рекомбинацию темного ± 2 экситона, происходящую с помощью фононов. В сферических нанокристаллах длинноволновой акустический или оптический фонон характеризуется полным орбитальным моментом l и его проекцией m на ось квантования. Волновые функции соответствующих сферических фононов приведены в работах [216] и [217, 218], а гамильтонианы, описывающие взаимодействие таких фононов с электронами и дырками выведены в работах [214, 219] и [215, 218, 220]. Взаимодействие носителей с сферическими фононами всегда представляется в форме разложения по полной системе собственных функций Y_{lm} оператора орбитального момента $\sum_l C_l^{\text{ph}}(a_{lm}Y_{lm} + a_{lm}^\dagger Y_{lm}^*)$, где a_{lm} и a_{lm}^\dagger – операторы рождения и уничтожения фононов с энергией E_{ph} , а коэффициенты C_l^{ph} зависят от размера нанокристалла, типа участвующих фононов и механизма взаимодействия [214, 215, 218–220].

Взаимодействие фононов с основным $1S$ состоянием электрона в сферически симметричном случае не приводит к перевероту спина электрона и не активирует излучательную рекомбинацию темного экситона ± 2 . Однако взаимодействие фононов с дырками может смешивать состояния дырок с разными проекциями и активировать рекомбинацию темного экситона. Как видно из формулы (1.64), только члены, пропорциональные $Y_{2,\pm 2}$ и $Y_{2,\pm 1}$, могут смешивать состояния дырок с проекциями M , отличающимися на ± 2 или ± 1 , соответственно. Такие члены приводят к ненулевым матричным элементам

$$|V_{h,2}| = |C_2^{\text{ph}} \langle \Psi_{\pm 3/2} | Y_{2\mp 2} | \Psi_{\mp 1/2} \rangle| = V_{\text{ph}}$$

и

$$|V_{h,1}| = |C_2^{\text{ph}} \langle \Psi_{\pm 3/2} | Y_{2\pm 1} | \Psi_{\pm 1/2} \rangle| = V_{\text{ph}}.$$

Матричный элемент $V_{h,1}$ связывает темный экситон с $\pm 1^{\text{L,U}}$ светлым экситоном. При этом излучательный распад темного экситона при помощи фонона приводит к сдвигу энергии излучаемых фотонов на величину энергии фонона, участвующего в оптическом переходе E_{ph} . Поэтому $\tilde{\varepsilon}_1^{\text{U,L}} - \tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_1^{\text{U,L}} - \varepsilon_2 \pm E_{\text{ph}}$, и компенсация от $\pm 1^{\text{L,U}}$ состояний не является полной, так что поперечный дипольный матричный элемент $d_{\perp}^{\pm 2}$ в Ур. (3.21) ненулевой. Происходящая с помощью

фононов рекомбинация темного экситона дает вклад в две линии ФЛ с энергиями $\hbar\omega = E_F \mp E_{\text{ph}}$. В рамках теории возмущения второго порядка скорость рекомбинации описывается как

$$\Gamma_{\text{ph}}^{21}(E_F \mp E_{\text{ph}}) = \frac{V_{\text{ph}}^2 E_{\text{ph}}^2 (N_{\text{ph}} + 1/2 \pm 1/2)}{4(3\Delta\eta \pm E_{\text{ph}}(\Delta + 4\eta) + E_{\text{ph}}^2)^2} \frac{1}{R\tau_0}. \quad (3.24)$$

Здесь $N_{\text{ph}}(E_{\text{ph}}, T) = [\exp(E_{\text{ph}}/k_{\text{B}}T) - 1]^{-1}$ - функция Планка, описывающая равновесное число фононов в состоянии с энергией E_{ph} при температуре T (k_{B} - постоянная Больцмана) [207]. Оператор $V_{\text{h},2}$ отвечает за связывание темного экситона с состояниями 0^{U} светлого экситона. В результате темный экситон приобретает дипольный момент $d_{\parallel}^{\pm 2}$, описываемый Ур. (3.20) с знаменателем $\tilde{\varepsilon}_0^{\text{U}} - \tilde{\varepsilon}_{\pm 2} = \varepsilon_0^{\text{U}} - \varepsilon_{\pm 2} \pm E_{\text{ph}}$. В этом случае рекомбинация темного экситона с помощью фононов происходит на частотах $\hbar\omega = E_F \mp E_{\text{ph}}$ со скоростью

$$\Gamma_{\text{ph}}^{20}(E_F \mp E_{\text{ph}}) = \frac{V_{\text{ph}}^2 (N_{\text{ph}} + 1/2 \pm 1/2)}{2(\Delta + 4\eta \pm E_{\text{ph}})^2} \frac{1}{\tau_0}. \quad (3.25)$$

Характерная энергия акустического фонона $E_{\text{ph}} = E_{\text{AC}}$ намного меньше величины ΔE_{AF} . Это подавляет рекомбинацию с участием фононов, описанную Ур. (3.24), в силу $E_{\text{AC}}^2/(3\eta\Delta) \leq (E_{\text{AC}}/\Delta E_{\text{AF}})^2 \ll 1$. В результате рекомбинация с участием фононов в основном определяется переходами, описанным Ур.(3.25) и имеет поляриционные свойства светлого 0^{U} экситона, линейно поляризованного вдоль оси c (синие стрелки на Рис. 3.3b и Рис. 3.3c). Испускание или поглощение фононов с энергией $E_{\text{ph}} = E_{\text{AC}}$ формирует стоксовские и анти-стоксовские линии, смещенные от энергии темного экситона E_F на энергию акустического фонона E_{AC} . Интенсивность этих компонент пропорциональна $N_{\text{ph}} + 1$ и N_{ph} , соответственно. При температурах меньше энергии акустического фонона ($k_{\text{B}}T \ll E_{\text{AC}}$), следует ожидать только стоксовскую компоненту. Однако даже незначительное увеличение температуры может активировать рекомбинацию темного экситона с помощью акустических фононов.

Пренебрегая слабой зависимостью $\Gamma_{\text{ph}}^{20}(E_F \mp E_{\text{ph}})$ от энергии акустического фонона $E_{\text{ph}} = E_{\text{AC}} \ll \Delta$, полную скорость рекомбинации с помощью акустических фононов можно представить как

$$\Gamma_{\text{AC}} = \Gamma_{\text{AC}}^{20} = \frac{V_{\text{ph}}^2}{(\Delta + 4\eta)^2} \frac{\coth(E_{\text{AC}}/2k_{\text{B}}T)}{2\tau_0}. \quad (3.26)$$

В спектрах сужения линии люминесценции (FLN), стоксовские и анти-стоксовские линии часто неотличимы по энергии, и обе дают вклад в уширение бесфононной линии ZPL. В результате этих вкладов рост температуры приводит к коротковолновому сдвигу бесфононной линии: $E_F - E_{AC} \tanh(E_{AC}/2k_B T)$. Интенсивность фононного вклада в ZPL растет с температурой как $\coth(E_{AC}/2k_B T)$.

В случае рекомбинации с помощью оптических фононов, энергией фонона $E_{ph} = E_{LO}$ в Ур. (3.25) и Ур. (3.24) пренебрегать нельзя, так как она сравнима с ΔE_{AF} , или даже превышает ее. В рассматриваемом нами здесь интервале температур, $k_B T \ll E_{LO}$, может наблюдаться только стоксовская линия с энергией $\hbar\omega = E_F - E_{LO}$. Излучательный распад темного экситона с помощью LO фонона практически не зависит от температуры и описывается выражением

$$\Gamma_{LO} = \Gamma_{ph}^{20} + \Gamma_{ph}^{21}. \quad (3.27)$$

Здесь скорости Γ_{ph}^{20} and Γ_{ph}^{21} определены Ур. (3.25) и Ур. (3.24) при $\hbar\omega = E_F - E_{LO}$ и $N_{ph} \approx 1$.

Поляризация рекомбинации темного экситона с помощью акустических фононов определяется вырожденным 1D диполем светлого 0^U экситона. Процесс активации темного экситона через светлый $\pm 0^U$ экситон схематически показан красными стрелками на Рис. 3.3(b) и (c) для стоксовой и анти-стоксовой компонент, соответственно. Результирующая ФЛ темного экситона, преимущественно направленная нормально к оси c нанокристалла, линейно поляризована вдоль оси c . Параметр поляризационной анизотропии составляет $r_d^{AC} = Rf_d^{AC} \rightarrow \infty$.

Рекомбинация темного экситона с помощью оптических фононов имеет смешанную поляризацию из-за связывания оптического фонона со светлым 0^U экситоном, характеризуемым невырожденным 1D диполем, и светлыми $\pm 1^{L,U}$ экситонами, характеризуемыми вырожденным 2D диполем. Активационный процесс, связанный со светлыми $\pm 1^{L,U}$ экситонами, схематически показан синими стрелками на Рис. 3.3(b) для стоксовой компоненты. Результирующая ФЛ направлена преимущественно вдоль оси c нанокристалла и циркулярно или линейно поляризована в плоскости, нормальной к оси c . Параметр поляризационной анизотропии имеет вид

$$r_d^{LO} = Rf_d^{LO} = R \frac{|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2}{|d_{\perp}^{\pm 2}|^2} = R \frac{4[3\Delta\eta + E_{LO}(\Delta + 4\eta) + E_{LO}^2]^2}{E_{LO}^2[\Delta + 4\eta + E_{LO}]^2}. \quad (3.28)$$

Легко видеть, что при $\Delta > 0$ и $R \approx 1$, параметр r_d^{LO} всегда больше чем 4. Как следствие, ФЛ темного экситона с помощью оптического фонона в почти сферических нанокристаллах вюрцитного w-CdSe в основном поляризована вдоль оси c нанокристалла.

3.8. Излучательная рекомбинация темного экситона

$F = \pm 2$: взаимодействие с оборванными связями на поверхности

В этом параграфе рассматривается взаимодействие экситонов со спинами оборванных связей (DBS) на поверхности нанокристалла, приводящее к активации темного экситона ± 2 . Будет исследовано эффективное обменное взаимодействие спинов с участием только электрона в экситоне, так как электронная волновая функция менее локализована в центре нанокристалла и может взаимодействовать с поверхностью. Обменное взаимодействие электрона со спинами оборванных связей может быть записано как

$$\hat{H}_{\text{ss}} = \sum_j \hat{H}_{\text{ss}}^j = -\alpha \sum_j \hat{\sigma}^e \hat{\sigma}^j, \quad (3.29)$$

где $\hat{\sigma}^e$ and $\hat{\sigma}^j$ матрицы Паули для электрона и j -ой оборванной связи, соответственно. Суммирование ведется по всем оборванным связям. Здесь мы предполагаем, что нанокристалл имеет сферическую форму и обменное взаимодействие электрона в основном $1S_e$ состоянии со всеми оборванными связями одинаково: $\alpha = \tilde{\alpha} a_0^3 R_e^2(a)$, где $\tilde{\alpha}$ константа обменного взаимодействия для электронов зоны проводимости и оборванными связями на поверхности нанокристалла, a_0 постоянная решетки, и $R_e^2(a)|^2$ квадрат волновой функции электрона на поверхности нанокристалла. Как было показано в предыдущей главе, даже в модели непроницаемого потенциального барьера на поверхности нанокристалла $R_e^2(a)|^2 \neq 0$.

Обменное взаимодействие в уравнении (3.29) выстраивает спины оборванных связей параллельно (при $\alpha > 0$) или анти-параллельно (при $\alpha < 0$) спину электрона, который вследствие очень сильного электрон-дырочного обменного взаимодействия в нанокристаллах CdSe малого размера, в свою очередь направлен вдоль гексагональной оси c нанокристалла [9, 173]. Выбирая гексагональную

ось как направление z , запишем взаимодействие электронов со спинами оборванных связей в виде

$$\hat{H}_{\text{ss}}^j = \hat{H}_{zz}^j + \hat{H}_{\text{flip-flop}}^j, \quad (3.30)$$

$$\hat{H}_{zz}^j = -\alpha \hat{\sigma}_z^e \hat{\sigma}_z^j, \quad (3.31)$$

$$\hat{H}_{\text{flip-flop}}^j = -\frac{\alpha}{2} [\hat{\sigma}_+^e \hat{\sigma}_-^j + \hat{\sigma}_-^e \hat{\sigma}_+^j]. \quad (3.32)$$

где $\hat{\sigma}_{x,y,z}^{e,j}$ проекции операторов Паули для спинов электрона и спинов оборванных связей, и $\hat{\sigma}_{\pm}^{e,j} = \hat{\sigma}_x^{e,j} \pm i\hat{\sigma}_y^{e,j}$.

Член \hat{H}_{zz}^j из (3.31) в Ур.(3.29) не меняет ни проекцию спина электрона, ни проекцию спина оборванной связи. Усредняя \hat{H}_{zz}^j по всем проекциям спина оборванной связи, запишем эффективный вклад оборванных связей в энергию экситонных состояний как $\hat{H}_{\text{ex}}^s = \alpha \hat{\sigma}_z^e N_{\text{db}} \rho_{\text{db}}$. Здесь N_{db} – полное число оборванных связей в нанокристалле и

$$\rho_{\text{db}} = -\frac{\sum_j \langle \hat{\sigma}_z^j \rangle}{N_{\text{db}}} = \frac{N_{\text{db}}^- - N_{\text{db}}^+}{N_{\text{db}}} \quad (3.33)$$

- поляризация спинов оборванных связей, которая определяется разностью между числом связей N_{db}^+ , ориентированных параллельно, и числом связей N_{db}^- , ориентированных антипараллельно оси z . Флуктуационные отклонения величины N_{db}^{\pm} от равновесного значения $N_{\text{db}}^+ = N_{\text{db}}^-$ могут привести к спонтанной поляризации спинов оборванных связей и расщеплению состояния темного экситона ± 2 даже в отсутствии внешнего магнитного поля:

$$\Delta E_{\text{ex}} = 2\alpha N_{\text{db}} \rho_{\text{db}}. \quad (3.34)$$

В свою очередь, поляризация спинов поверхностных связей и расщепление состояний темного экситона могут приводить к поляризации ансамбля темных экситонов $\rho_{\text{ex}} = (N_{\text{ex},-2} - N_{\text{ex},+2})/N_{\text{ex}}$, где $N_{\text{ex},\pm 2}$ - заселенность экситонного состояния ± 2 и N_{ex} средняя заселенность экситонных состояний в нанокристалле.

Сумму членов $\hat{H}_{\text{flip-flop}}^j$ (3.32) в обменном гамильтониане (3.29) запишем в виде $\hat{V}_e = \hat{V}_e^+ + \hat{V}_e^-$, где $\hat{V}_e^{\pm} = \hat{A}^{\mp} \hat{\sigma}_{\pm}^e = -(\alpha/2) \sum_j \hat{\sigma}_{\mp}^j \hat{\sigma}_{\pm}^e$. Любой j -член в Ур. (3.32) может вызвать спонтанный переворот проекции спина электрона и проекции спина j -ой оборванной связи на поверхности, описываемый матричным элементом $|V_e| = 2\alpha$. Соответственно, оператор \hat{V}_e , описывающий подмешивание $\pm 1^{L,U}$ светлых экситонов, приводит к ненулевому поперечному дипольному матричному

элементу, заданному Ур. (3.22). Суммирование по всем спином оборванных связей приводит к выражению:

$$\langle |\hat{A}^\mp|^2 \rangle = \alpha^2 N_{db}^\pm, \quad (3.35)$$

и

$$|d_\perp^{\pm 2}|^2 = |d_0|^2 \frac{\alpha^2}{6\eta^2} N_{db}^\mp, \quad (3.36)$$

где N_{db}^+ и N_{db}^- - число спинов оборванных связей, ориентированных параллельно и антипараллельно c , соответственно.

Скорости рекомбинации $\Gamma_{\text{flip-flop}}^{\pm 2}$ для уровней ± 2 можно найти, используя выражение (3.13), как :

$$\Gamma_{\text{flip-flop}}^{\pm 2} = 2\gamma_{\text{ex}} N_{db}^\mp, \quad \gamma_{\text{ex}} = \left(\frac{\alpha}{\eta} \right)^2 \frac{1}{6R\tau_0}. \quad (3.37)$$

Скорость излучательной рекомбинации темного экситона, сопровождающейся переворотом спина оборванной связи, $\Gamma_{db} = \Gamma_{db}^{21}$, дает вклад в бесфононную линию ZPL и зависит от относительной заселенности подуровней ± 2 и вероятностей их распада как $\Gamma_{db} = \Gamma_{\text{flip-flop}}^{+2} (N_{\text{ex},2}/N_{\text{ex}}) + \Gamma_{\text{flip-flop}}^{-2} (N_{\text{ex},-2}/N_{\text{ex}})$. Это выражение может быть переписано в виде $\Gamma_{db} = \Gamma_{db}^{21}$:

$$\Gamma_{db}^{21} = \gamma_{\text{ex}} N_{db} [1 - \rho_{db}\rho_{\text{ex}}]. \quad (3.38)$$

При не слишком низких температурах решетки, при которых спины оборванных связей на поверхности в среднем произвольно ориентированы ($N_{db}^- = N_{db}^+ = N_{db}/2$), скорость рекомбинации пропорциональна полному числу парамагнитных центров: $\Gamma_{db} = \gamma_{\text{ex}} N_{db}$. Как будет показано в следующей главе 4 (работа [A21]), излучательная рекомбинация темного экситона, связанная с переворотом спина оборванной связи, подавляется полностью или частично при низких температурах решетки, когда формируется поляронное состояние с $\rho_{db}\rho_{\text{ex}} \rightarrow 1$.

Поляризационные свойства излучения темного экситона, активированного переворотом спина оборванной связи на поверхности, определяются свойствами светлых экситонов $\pm 1^{L,U}$. Таким образом, темный экситон приобретает свойства 2D диполя, поляризованного поперечно анизотропной оси c нанокристалла. Процесс активации схематически показан на Рис. 3.3(а). Результирующая ФЛ

направлена преимущественно вдоль оси c и циркулярно поляризована в плоскости, нормальной к оси c . Параметр поляризационной анизотропии для рекомбинации темного экситона с помощью переворота спина оборванной связи такая же, как в случае активации внешним магнитным полем: $r_d^{\text{db}} = Rf_d^{\text{db}} = 0$.

3.9. Излучательная рекомбинация темного экситона $\mathcal{F} = 2$ во внешнем магнитном поле в сферических нанокристаллах

В сферических или "квазисферических" нанокристаллах при $\Delta = 0$ основное состояние экситонное состояние представляет собой пятикратно вырожденный темный экситон с полным угловым моментом $\mathcal{F} = 2$. В этом случае все состояния характеризуются проекциями момента на направление внешнего магнитного поля \mathbf{B} . Состояния могут быть обозначены как ± 2 , $\pm 1^L$ и 0^L для темного экситона и $\pm 1^U$, 0^U для верхнего светлого экситона с $\mathcal{F} = 1$. В этом случае магнитное поле не смешивает состояния с разными проекциями момента и, на первый взгляд, не приводит к активации темного экситона. Тем не менее, активация темного экситона в этом случае происходит вследствие вызванного магнитным полем смешиванием темного $\mathcal{F} = 2$ и светлого $\mathcal{F} = 1$ экситонных состояний с одинаковой проекцией момента на направление магнитного поля \mathbf{B} .

Индукцированное магнитным полем смешивание темного 0^L и $\pm 1^L$ экситонов со светлыми 0^U и $\pm 1^U$ экситонами описывается матричным элементом

$$\langle \pm 1^U | \hat{V}_e + \hat{V}_h | \pm 1^L \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \langle 0^U | \hat{V}_e + \hat{V}_h | 0^L \rangle = \frac{\sqrt{3}}{4} \mu_B (g_e + g_h) B. \quad (3.39)$$

Результирующие скорости излучения даны выражениями

$$\Gamma_B^{11} = \frac{3}{4R} \Gamma_B^{00} = \frac{3}{R\tau_0} \frac{[\mu_B (g_e + g_h) B]^2}{256\eta^2}. \quad (3.40)$$

Здесь мы опять предполагаем, что все зеемановские энергии много меньше обменного расщепления 4η .

Пять подуровней $\mathcal{F} = 2$ экситона расщепляются в магнитном поле как $E_F = g_{\text{ex}} \mu_B B F$ с g фактором темного экситона $g_{\text{ex}} = (g_e - 3g_h)$. В нанокристаллах CdSe эта величина положительная, так что низшее состояние темного экситона имеет проекцию спина $F = -2$, которая не активируется продольным магнитным

полем. Результирующие скорости излучательной рекомбинации темного $\mathcal{F} = 2$ экситона и поляризация определены относительными заселенностями зеемановских подуровней $N_F = \exp(-E_F/k_B T)/N_{\text{ex}}$, где $N_{\text{ex}} = \sum_{F=0,\pm 1,\pm 2} \exp(-E_F/k_B T)$. Полная скорость излучательной рекомбинации темного экситона во внешнем магнитном поле может быть представлена как

$$\Gamma_B = (\Gamma^0 + \Gamma_B^{00})N_0 + (\Gamma^1 + \Gamma_B^{11})[N_{-1} + N_{+1}] + \Gamma^2[N_{-2} + N_{+2}], \quad (3.41)$$

где Γ^0 , Γ^1 и Γ^2 излучательные скорости для подуровней темного экситона с проекциями 0, ± 1 и ± 2 на направление магнитного поля, соответственно, индуцированные иными (немагнитными) механизмами активации. Легко видеть, что Γ_B , заданная выражением (3.41), является немонотонной функцией магнитного поля.

Структура уровней с $\Delta = 0$ ожидается в сферических нанокристаллах CdTe, однако на практике никогда не реализуется. В работах [A18, A22], как и ранее в работе [194], наблюдалось монотонное сокращение времени жизни ФЛ от ансамбля нанокристаллов CdTe при увеличении величины внешнего магнитного поля. Это позволило сделать вывод о несферичности формы нанокристаллов. Кроме того, в работе [A22] наблюдалась не только активация излучательной рекомбинации темного экситона, но и активация скорости нерадиационного диполь-дипольного (Фёрстеровского) переноса энергии возбуждения между нанокристаллами в магнитном поле. Именно активация скорости переноса в магнитном поле доказывает диполь-дипольный (а не квадрупольный) механизм переноса с участием темного экситона. Как и излучательная рекомбинация, участие темного экситона в диполь-дипольном процессе становится возможным за счет подмешивания состояний светлого экситона и доминирует при низких температурах [A22].

3.10. Излучательная рекомбинация темного экситона $F = 0$

Перейдем теперь к скорости излучательного распада основного состояния темного экситона 0^L , индуцированного другими механизмами смешивания со светлыми экситонами. Матричное представление экситонного гамильтониана в Ур. (3.16) ясно показывает, что V_e , V_{th} и $V_{\text{h},1}$ члены связывают темный 0^L экситон

Таблица 3.2. Скорости излучательного распада и поляризационные свойства темного экситона 0^L при активации различными физическими механизмами. Для активации магнитным полем (B), поверхностными оборванными связями(db), акустическими (AC) и оптическими (LO) фононами, приведены квадраты дипольных матричных элементов перехода $|d_{\perp}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{01}$ и $|d_{\parallel}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{00}$, индуцированного связыванием со светлыми $\pm 1^U$ и 0^U экситонами, соответственно, и $\alpha = B, db, AC$ и LO. Скорости излучательной рекомбинации для этих механизмов может быть записана как $\Gamma_{\alpha}^{01} = 2\chi_{\alpha}^{01}/(R\tau_0)$ and $\Gamma_{\alpha}^{00} = \chi_{\alpha}^{00}/(\tau_0)$.

подмешивание поляризация дипольный элемент излучательная скорость	$\pm 1^{L,U}$ экситон $\perp \mathbf{e}$ $ d_{\perp} ^2 = d_0 ^2 \cdot \chi_{\alpha}^{01}$ $\Gamma_{\alpha}^{01} = \frac{2}{R} \frac{1}{\tau_0} \cdot \chi_{\alpha}^{01}$	0^U экситон $\parallel \mathbf{e}$ $ d_{\parallel} ^2 = d_0 ^2 \cdot \chi_{\alpha}^{00}$ $\Gamma_{\alpha}^{00} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \chi_{\alpha}^{00}$
механизм (α)	χ_{α}^{01}	χ_{α}^{00}
магнитное поле (B)	$[g_e - 2g_h]^2 \frac{[\mu_B B \sin \Theta]^2}{32\eta^2}$	$[g_e + g_h]^2 \frac{[\mu_B B \cos \Theta]^2}{64\eta^2}$
оборванные связи (db)	$\frac{\alpha^2}{4\eta^2} N_{db}$	$\frac{\alpha^2}{16\eta^2} [N_{db}(N_{db} - 1)\rho_{db}^2 + N_{db}]$
акустические фононы (AC)	$\frac{3V_{AC}^2 E_{AC}^2}{8[(-\Delta\eta + E_{AC}^2)^2 - (-\Delta + 4\eta)^2 E_{AC}^2]} \times$ $\left[(-\Delta\eta + E_{AC}^2) \coth \frac{E_{AC}}{2k_B T} - (-\Delta + 4\eta) E_{AC} \right]$	
оптические фононы (LO)	$\frac{3V_{LO}^2 E_{LO}^2}{8(-\Delta\eta + E_{LO}(-\Delta + 4\eta) + E_{LO}^2)^2}$	

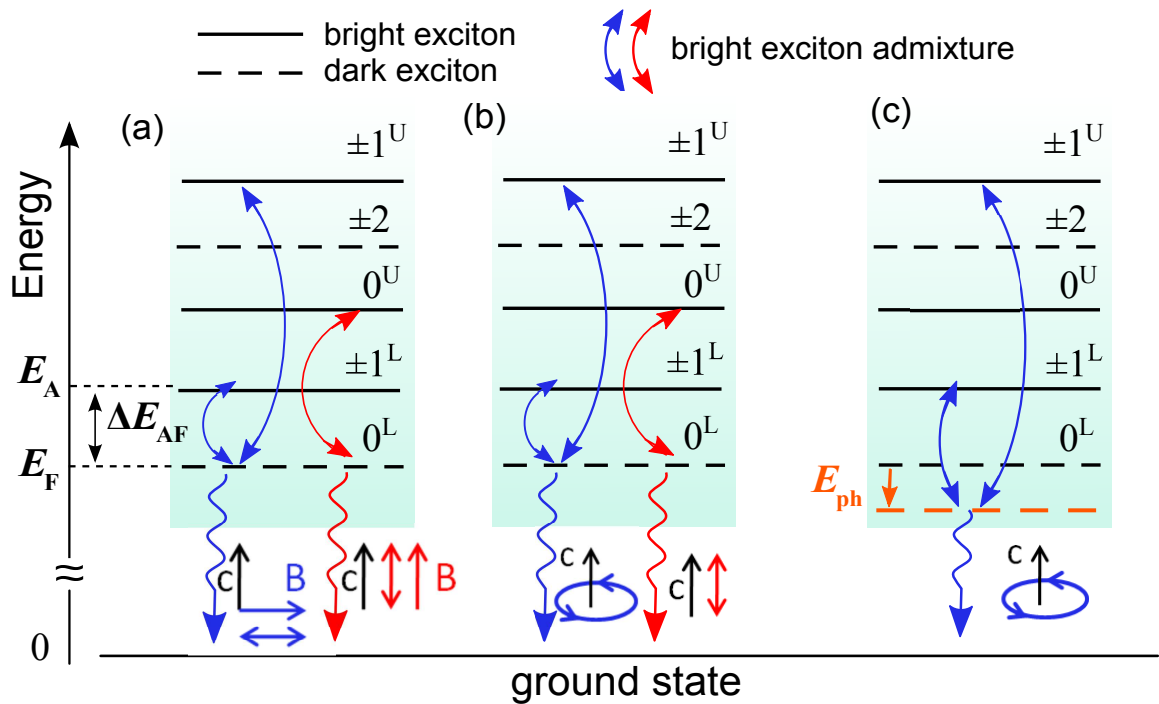


Рис. 3.4. Схема тонкой структуры краевого экситона и излучательного распада темного экситона 0^L , активированного внешним магнитным полем (a), спинами оборванных связей (b), и фононами (c). Светлые и темные экситонные уровни показаны сплошными и штриховыми линиями, соответственно. E_F и E_A - энергии нижнего темного и светлого экситонов, соответственно. Толстыми стрелками указаны оптически активные уровни, которые могут быть подмешаны к темному экситону различными механизмами. Поляризация ФЛ темного экситона управляется диполями оптически активных уровней, подмешанных к темному экситону. Соответствующие поляризации показаны витком вокруг оси c и стрелкой, параллельной или поперечной к оси c . Для перехода с помощью фононов стоксовские линии, сдвинутые в длинноволновую область на энергию фонона, $E_{ph} = E_{LO}$ или $E_{ph} = E_{AC}$, показанные в секции (c).

со светлыми $\pm 1^{L,U}$ экситонами, в то время как член $V_{h,2}$ не приводит к активации темного экситона. Кроме того, диагональные матричные элементы $V_{\uparrow,-1/2}$ и $V_{\downarrow,1/2}$ также смешивают темные 0^L экситоны со светлыми 0^U экситонами. Вычисления скорости излучательной рекомбинации в этом случае схожи с вычислениями в случае темного ± 2 экситона. Детали этих вычислений приведены ниже. Выражения для квадрата матричного элемента перехода для темного 0^L экситона, $|d_{\perp}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{01}$ and $|d_{\parallel}|^2 = |d_0|^2 \chi_{\alpha}^{00}$, индуцированного подмешиванием светлых $\pm 1^U$ и 0^U экситонов, соответственно, через различные механизмы α , и соответствующие скорости рекомбинации $\Gamma_{\alpha}^{01} = 2\chi_{\alpha}^{01}/(R\tau_0)$ и $\Gamma_{\alpha}^{00} = \chi_{\alpha}^{00}/(\tau_0)$ подытожены в Таблице 3.2. Соответствующие активационные процессы и поляризации схематически показаны на Рис. 3.4.

Применяя экситонные полновые функции из Ур. (3.7) и матричное представление для экситонного спинового гамильтониана в Ур. (3.16), находим связывание 0^L состояния темного экситона с различными светлыми экситонами, вызванное возмущениями \hat{V}_e и \hat{V}_h :

$$\begin{aligned}
\langle -1^{U,L} | \hat{V}_e | 0^L \rangle &= \mp \frac{C^{\pm}}{\sqrt{2}} V_e^*, & \langle +1^{U,L} | \hat{V}_e | 0^L \rangle &= \frac{C^{\pm}}{\sqrt{2}} V_e, \\
\langle -1^{U,L} | \hat{V}_h | 0^L \rangle &= \frac{C^{\mp}}{\sqrt{2}} V_{h,1}^* \mp \frac{C^{\pm}}{\sqrt{2}} V_{lh}^*, \\
\langle +1^{U,L} | \hat{V}_h | 0^L \rangle &= \mp \frac{C^{\mp}}{\sqrt{2}} V_{h,1} + \frac{C^{\pm}}{\sqrt{2}} V_{lh}, & , \\
\langle 0^U | \hat{V}_e + \hat{V}_h | 0^L \rangle &= \frac{1}{2} (V_{\uparrow,-1/2} - V_{\downarrow,1/2}). & (3.42)
\end{aligned}$$

Из Ур. (3.42) следует, что темный 0^L экситон может быть активирован матричным элементом V_{lh} , ответственным за переворот спина легкой дырки, что невозможно для ± 2 темного экситона (см. Ур. (3.19)). Кроме того, диагональные матричные элементы $V_{\uparrow,-1/2} - V_{\downarrow,1/2}$ связывают светлые и темные экситоны с $F = 0$ без изменения проекции спина.

Предполагая, что все возмущения матричных элементов меньше расщепления тонкой структуры экситона, можно найти результирующие дипольные матричные элементы перехода для темных 0^L экситонов в рамках теории воз-

мушнения второго порядка:

$$|d_{\parallel}^{0L}|^2 = \frac{|d_0|^2 |V_{\uparrow,-1/2} - V_{\downarrow,1/2}|^2}{4 (\tilde{\varepsilon}_0^U - \tilde{\varepsilon}_0^L)^2}, \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} d_x^{0L} &= d_{+1}^{0L} + d_{-1}^{0L}, \quad d_y^{0L} = -i(d_{+1}^{0L} - d_{-1}^{0L}), \\ d_{+1}^{0L} &= \frac{d_{+1}^U (C^+ V_e - C^- V_{h,1} + C^+ V_{lh})}{\sqrt{2} (\tilde{\varepsilon}_{+1}^U - \tilde{\varepsilon}_0^L)} + \frac{d_{+1}^L (C^- V_e + C^+ V_{h,1} + C^- V_{lh})}{\sqrt{2} (\tilde{\varepsilon}_{+1}^L - \tilde{\varepsilon}_0^L)}, \quad (3.44) \\ d_{-1}^{0L} &= \frac{d_{-1}^U (-C^+ V_e^* + C^- V_{h,1}^* - C^+ V_{lh}^*)}{\sqrt{2} (\tilde{\varepsilon}_{-1}^U - \tilde{\varepsilon}_0^L)} + \frac{d_{-1}^L (C^- V_e^* + C^+ V_{h,1}^* + C^- V_{lh}^*)}{\sqrt{2} (\tilde{\varepsilon}_{-1}^L - \tilde{\varepsilon}_0^L)}. \end{aligned}$$

Здесь матричные элементы для светлого экситона даны Ур. (3.11), и энергии $\tilde{\varepsilon}_0^U$, $\tilde{\varepsilon}_{\pm 1}^{U,L}$ и $\tilde{\varepsilon}_{\pm 2}$ могут отличаться от невозмущенных экситонных энергий ε_0^U , $\varepsilon_1^{U,L}$ и ε_2 на энергию фононов или энергию спинов оборванных поверхностных связей, участвующих в переходе, или же на зеемановские энергии во внешнем магнитном поле. Непосредственное вычисление показывает, что в случае $\tilde{\varepsilon}_1^{U,L} - \tilde{\varepsilon}_0^L = \varepsilon_1^{U,L} - \varepsilon_0^L = -\Delta/2 + 2\eta \pm \sqrt{f^2 + d}$ связывание светлого и темного экситонов через $V_{h,1}$ приводит к суперпозиции светлых 1^L и 1^U состояний, дающих противоположные вклады в излучательный распад, так что активация темного экситона не имеет места. Напротив, смешивание со светлым экситоном, вызванное операторами V_e и V_{lh} , активирует темный экситон.

Используя вычисленные ранее матричные элементы возмущений, вызванных внешним магнитным полем $\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z)$, получаем скорость излучательной рекомбинации темного 0^L экситона, индуцированной магнитным полем, в виде

$$\Gamma_B = \Gamma_B^{00} + \Gamma_B^{01}, \quad (3.45)$$

где скорость

$$\Gamma_B^{00} = \frac{1}{4\tau_0} \frac{[\mu_B (g_e + g_h) B \cos \Theta]^2}{16\eta^2} \quad (3.46)$$

определяется связыванием со светлым 0^U экситоном, скорость

$$\Gamma_B^{01} = \frac{|V_e + V_{lh}|^2}{4\eta^2} \frac{1}{R\tau_0} = \frac{[\mu_B (g_e - 2g_h) B \sin \Theta]^2}{16\eta^2} \frac{1}{R\tau_0}. \quad (3.47)$$

определяется подмешиванием светлых $\pm 1^{U,L}$ экситонов. Отметим еще раз, что скорость излучательной рекомбинации Γ_B на зависит от расщепления Δ между состояниями дырки $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$.

Поляризация ФЛ темного 0^L экситона, активированной магнитным полем, определяется связыванием как с $\pm 1^{L,U}$ светлыми экситонами, так и с 0^U светлым экситоном. Процесс активации схематически изображен на Рис. 3.4(а). Как

и ожидалось, ФЛ, активированная подмешиванием 0^U экситона, линейно поляризована вдоль оси c , и для соответствующего дипольного элемента перехода верно $d_{\parallel}^{0L} \propto B_z$. Связывание темного 0^L экситона со светлыми $+1^{L,U}$ и $-1^{L,U}$ экситонами приводит к когерентной суперпозиции двух этих промежуточных состояний, дающих вклад в ФЛ во втором порядке теории возмущения. Дипольные элементы перехода d_{+1}^{0L} и d_{-1}^{0L} этих когерентных состояний равны по абсолютной величине (см Ур. (3.44)), и приводят к линейно поляризованной ФЛ с диполями $d_{x,y} \propto B_{x,y}$. В случае, когда магнитное поле параллельно или перпендикулярно к оси c ($B_{x,y} = 0$ или $B_z = 0$, соответственно), ФЛ линейно поляризована вдоль магнитного поля.

Рекомбинация темного 0^L экситона, активированная оборванными поверхностными связями, может также происходить через связывания со светлыми $\pm 1^{L,U}$ или 0^U экситонами, и соответствующая скорость рекомбинации может быть записана как $\Gamma_{db} = \Gamma_{db}^{01} + \Gamma_{db}^{00}$. Переворот спина оборванной связи обеспечивает связывание темного 0^L экситона со светлыми $\pm 1^{L,U}$ экситонами. Этот механизм приводит к излучательной рекомбинации со скоростью

$$\Gamma_{db}^{01} = \frac{\alpha^2 N_{db}}{2\eta^2 R\tau_0} . \quad (3.48)$$

Диагональная часть $-\alpha \sum_j \sigma_z^e \sigma_z^j$ (3.31) обменного гамильтониана обеспечивает связывание темного 0^L экситона со светлым 0^U экситоном $|V_{\uparrow,-1/2} - V_{\downarrow,1/2}|^2 = \alpha^2 |\sum_j \langle \sigma_z^j \rangle|^2$, что приводит к излучательной рекомбинации со скоростью

$$\Gamma_{db}^{00} = \frac{\alpha^2}{16\eta^2} [N_{db}(N_{db} - 1)\rho_{db}^2 + N_{db}] \frac{1}{R\tau_0} , \quad (3.49)$$

где $\rho_{db} = -\sum_j \langle \sigma_z^j \rangle / N_{db}$. Из Ур. (3.49) следует, что Γ_{db}^{00} сильно зависит от поляризации спинов оборванными связями. Интересно, что в отличие от случае темного ± 2 экситона, поляризация спинов оборванных связей $\rho_{db} \neq 0$ увеличивает скорость излучательной рекомбинации темного 0^L экситона.

Активация темного экситона с помощью спинов оборванных связей и соответствующая поляризация ФЛ схематически показаны на Рис. 3.4(b). Переворот спинов оборванных связей приводит к разным начальным или конечным состояниям нанокристалла для переходов с σ^+ и σ^- поляризацией, а также для c поляризованных переходов. Поэтому вероятности излучательной рекомбинации

через эти независимые каналы складываются, и поляризация ФЛ темного экситона представляет собой смесь линейной поляризации вдоль оси c и циркулярной поляризации перпендикулярно к оси c .

Вычисления показывают, что фононы связывают темный 0^L экситон только с $\pm 1^{L,U}$ светлыми экситонами. Результирующая скорость излучательной рекомбинации для энергии $E_F \mp E_{ph}$ может быть записана как :

$$\Gamma_{ph}^{01}(E_F \mp E_{ph}) = \frac{3V_{ph}^2 E_{ph}^2}{(-\Delta\eta \pm E_{ph}(-\Delta + 4\eta) + E_{ph}^2)^2} \frac{N_{ph} + 1/2 \pm 1/2}{4R\tau_0}. \quad (3.50)$$

Процесс активации схематически представлен на Рис. 3.4(с) для ФЛ, сопровождающейся излучением фононов. В вытянутых нанокристаллах CdSe, в которых темный 0^L экситон отвечает основному экситонному состоянию, фононной энергией в Ур.(3.50) нельзя пренебрегать ни для акустических, ни для оптических фононов. Соответствующие дипольные элементы перехода и скорости рекомбинации для переходов с помощью акустических фононов, учитывающие стоксовскую и анти-стоксовскую компоненты ФЛ, и для переходов с помощью оптических фононов, учитывающие только стоксовскую компоненту, приведены в Таблице 3.2.

Таким образом, темный 0^L экситон может быть активирован внешним магнитным полем, акустическими и оптическими фононами и спинами поверхностных связей. Экспериментально, низшее состояние темного экситона 0^L было исследовано в одиночных вытянутых нанокристаллах CdSe [221, 222]. В этих исследованиях, ФЛ темного 0^L экситона наблюдалась только во внешнем магнитном поле. Без приложения магнитного поля ФЛ темного экситона не наблюдалась ни спектрах ФЛ, ни в спектрах возбуждения ФЛ. Отсутствие ФЛ темного 0^L экситона в нулевом магнитном поле остается неясной. Во всех исследованных нанокристаллах, расщепление между уровнями светлого и темного экситонов было мало и составляло примерно 0.5 meV. В силу этого состояния светлого экситона $\pm 1^L$ заселены и хорошо видны в спектрах ФЛ даже при температуре 2 К. Эксперименты с селективной накачкой [222] показывают, что релаксация в основное экситонное состояние подавлена, и распределения заселенностей сильно зависят от условий накачки. Это позволяет предположить, что отсутствие ФЛ темного 0^L экситона в нулевом магнитном поле может быть связана с низкой заселенностью состояния. Внешнее магнитное поле может не только активировать рекомбинацию темного экситона, но и ускорять релаксацию экситонов в основ-

ное (темное) состояния через релаксацию спина. Отсутствие наблюдаемой ФЛ может быть также связана с поляризационными свойствами эмиссии 0^L темного экситона. Все механизмы, связанные с участием фононом, приводят к излучению, поляризованному нормально с оси нанокристалла. Поляризованное таким образом излучение может быть подавлено эффектом локального поля в вытянутых нанокристаллах CdSe.

3.11. Сопоставление теоретических выводов с экспериментальными данными

Этот параграф посвящен анализу экспериментальных данных и применению развитой теории к описанию оптических свойств нанокристаллов, в которых основное состояние краевого экситона характеризуется проекцией момента $F = \pm 2$ на ось анизотропии, как показано на Рис. 3.1(b). Такая ситуация реализуется в большинстве широко исследуемых нанокристаллов гексагонального w-CdSe (сплюснутых, сферических и вытянутых вплоть до степени эллиптичности $\mu = (c/b - 1) = 0.1$), а также в вытянутых нанокристаллах CdTe. В нанокристаллах w-CdSe энергетическое расстояние ΔE_{AF} между нижними темным и следующим светлым состоянием экситона $F = \pm 1^L$ возрастает с уменьшением радиуса нанокристалла a как $\Delta E_{AF} \approx 3\eta(a) \propto 1/a^3$ и стремится к величине $\Delta E_{AF} \approx 3\Delta/4$ в малых нанокристаллах с большой величиной обменного взаимодействия. В результате величина расщепления ΔE_{AF} сильно зависит от радиуса и формы нанокристалла и может изменяться от нескольких мэВ в вытянутых до 20 мэВ в сферических или сплюснутых нанокристаллах радиуса 1.2 - 1.5 нм [9, 173]. Размерная зависимость величины ΔE_{AF} в нанокристаллах w-CdSe NCs и зависимость от параметра эллиптичности (анизотропии) $\mu = (c/b - 1)$ показаны на Рис. 3.5.

Таким образом, фотолюминесценция большинства нанокристаллов w-CdSe при низких температурах определяется излучательной рекомбинацией преимущественно заселенного темного экситона $F = \pm 2$. Рекомбинация при участии оптических фононов хорошо видна в спектрах FLN и известна с 1990 года [11, 12, 17, 172, 176–180]. Однако в большинстве работ не уделяется внимание вопросу о том,

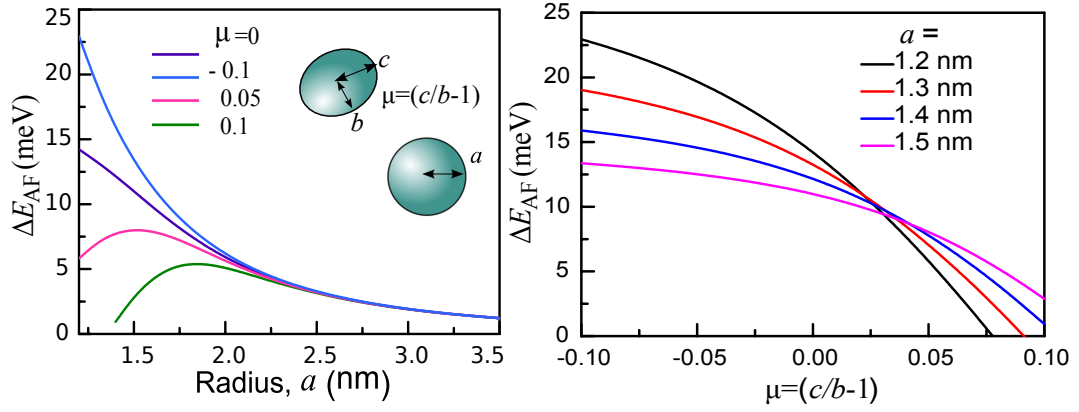


Рис. 3.5. а) Зависимость расщепления ΔE_{AF} между светлым и темном экситоном для от размера нанокристалла в нанокристаллах CdSe NCs с параметрами несферичности $\mu = (c/b - 1) = 0, -0.1, 0.05$ and 0.1 . б) Зависимость анизотропии расщепления ΔE_{AF} в нанокристаллах CdSe с радиусом $a = 1.2, 1.3, 1.4$ и 1.5 nm.

является ли наблюдаемая фононная линия распадом того же самого экситонного состояния при помощи оптических фононов, что и бесфононная линия ZPL. Экспериментальным доказательством этого факта является, например, одинаковое время распада ФЛ обеих линий, как наблюдалось в недавних экспериментах L. Biadala, спланированных совместно с автором и проведенных в ТУ г. Дортмунда [17]. Как и в более ранних работах [12, 223], в измеренных в ТУ Дортмунд спектрах FLN наблюдался сдвиг обеих линий, ZPL и 1PL, в сторону больших энергий при повышении температуры. Спектры сужения люминесценции (FLN) нанокристаллов CdSe радиусом 1.4 нм, измеренные при температурах от 1.56 до 25 К, показаны на Рис. 3.6 [17]. На вставке показана кинетика распада ФЛ бесфононной ZPL и первой фононной 1PL при температуре 1.56 К. Видно, что сдвиг обеих линий наблюдается даже при очень небольшом повышении температуры, то есть когда заселенность светлого экситона $\propto \exp(-\Delta E_{AF}/k_B T)$ еще ничтожно мала. При этом зависимость стока сдвига ZPL от температуры затрудняет его простую простую интерпретацию как величины энергетического расщепления ΔE_{AF} . Как показано в параграфе 3.7, сдвиг ZPL сторону больших энергий при повышении температуры мог бы быть объяснен вкладом излучательной рекомбинации темного экситона с участием акустических фононов, энергия которых меньше неоднородной ширины линии ZPL. Такие связанные с акустическими фононами переходы наблюдались, например, в спектроскопии одиночных нано-

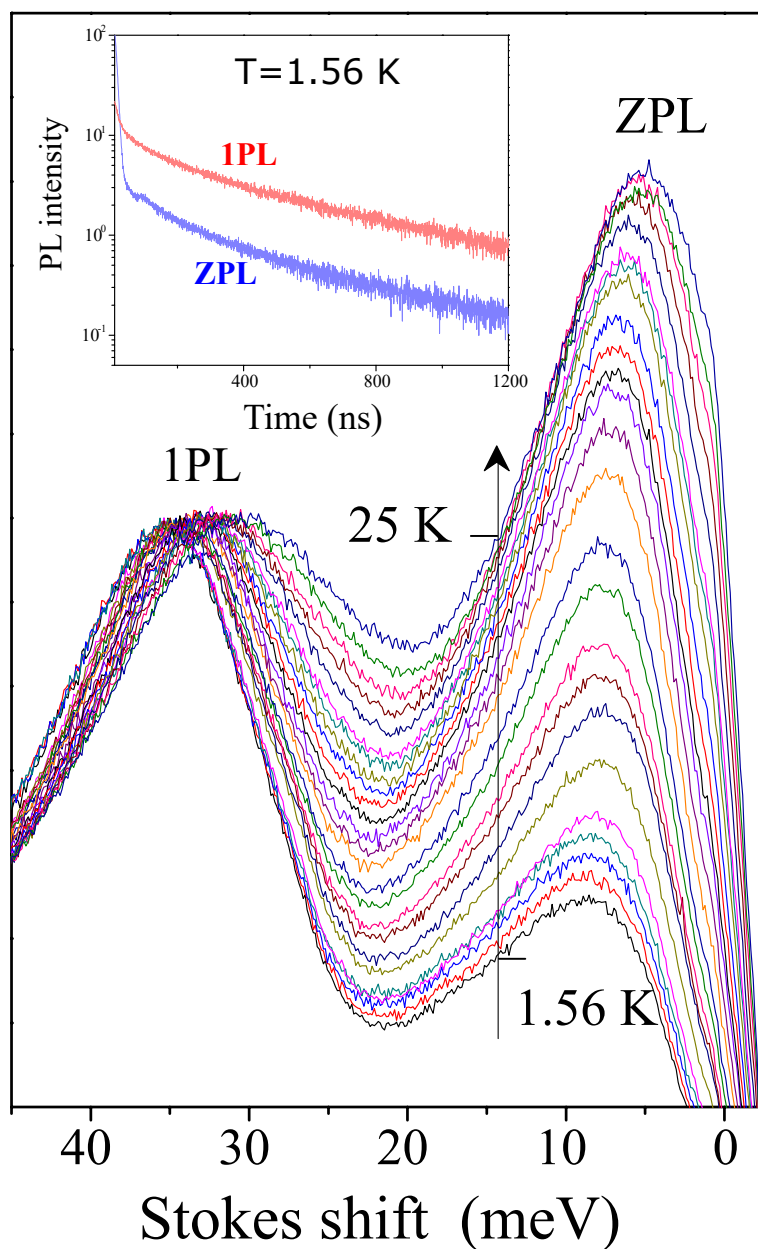


Рис. 3.6. Спектры FLN нанокристаллов w-CdSe с диаметром 2.8 нм при температуре от $T = 1.56$ К до $T = 20$ К [17]. Интенсивности нормированы на интенсивность первой фоновой линии 1PL. На вставке: кинетика распада ФЛ бесфонной ZPL и первой фоновой 1PL при температуре 1.56 К.

кристаллов [182, 186]. Однако активация анти-стоксовой компоненты связанных с акустическими фононами переходов никак не может объяснить одновременный сдвиг энергии 1PL, связанный с оптическими фононами. Напротив, практически сохраняющееся с температурой неизменным энергетическое расстояние между ZPL и 1PL (примерно равное энергии оптического фонона $E_{LO} = 26.5$ мэВ) указывает на то что, вклад акустических фононов в активацию ZPL незначителен. Отметим, что механизм активации темного экситона, связанный с анизотропией нанокристаллов [197], как и рекомбинация с участием оптических фононов, не зависят от температуры.

Энергетическое расщепление ΔE_{AF} часто определяется экспериментально из температурной зависимости медленной компоненты скорости распада ФЛ Γ_L при нерезонансном возбуждении [182, 188, 189, 191]. В рассматриваемой модели, схематически показанной на вставке к Рис. 3.7, предполагается, что скорость релаксации γ_0 из светлого $|A\rangle$ состояния экситона в темное $|F\rangle$ при низкой температуре больше скорости его излучательной рекомбинации Γ_A , которая в свою очередь намного больше скорости излучательной рекомбинации темного экситона $\Gamma_F \equiv \Gamma_{DE}$. Повышение температуры увеличивает число акустических фононов $N_{ph}(E_{AC}, T)$ с энергией $E_{AC} = \Delta E_{AF}$, индуцируя дополнительные переходы между темным и светлым экситонами со скоростью $\gamma_{th} = \gamma_0 N_{ph}$, которые приводят к увеличению заселенности состояний светлого экситона. Быстрая компонента скорости распада ФЛ в данной модели соответствует $\gamma_0(1 + N_{ph})$, а медленная компонента может быть найдена как [189]:

$$\begin{aligned} \Gamma_L &= \Gamma_F \frac{1}{1 + \exp(-\Delta E_{AF}/k_B T)} + \Gamma_A \frac{\exp(-\Delta E_{AF}/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E_{AF}/k_B T)} \\ &= \frac{\Gamma_A + \Gamma_F}{2} - \frac{\Gamma_A - \Gamma_F}{2} \tanh \left[\frac{\Delta E_{AF}}{2k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (3.51)$$

При этом скорость рекомбинации темного экситона $\Gamma_F \equiv \Gamma_{DE}$ предполагается обычно независимой от температуры, и температурная зависимость времени Γ_L определяется исключительно температурной зависимостью заселенности состояний светлого экситона. Однако часто отмечается, что определенные таким образом значения ΔE_{AF} оказываются меньше, чем стоксов сдвиг ZPL в спектрах FLN при резонансном возбуждении и меньше, чем предсказанные теоретические значения [188, 191, 192]. В первую очередь это относится к НК малого размера.

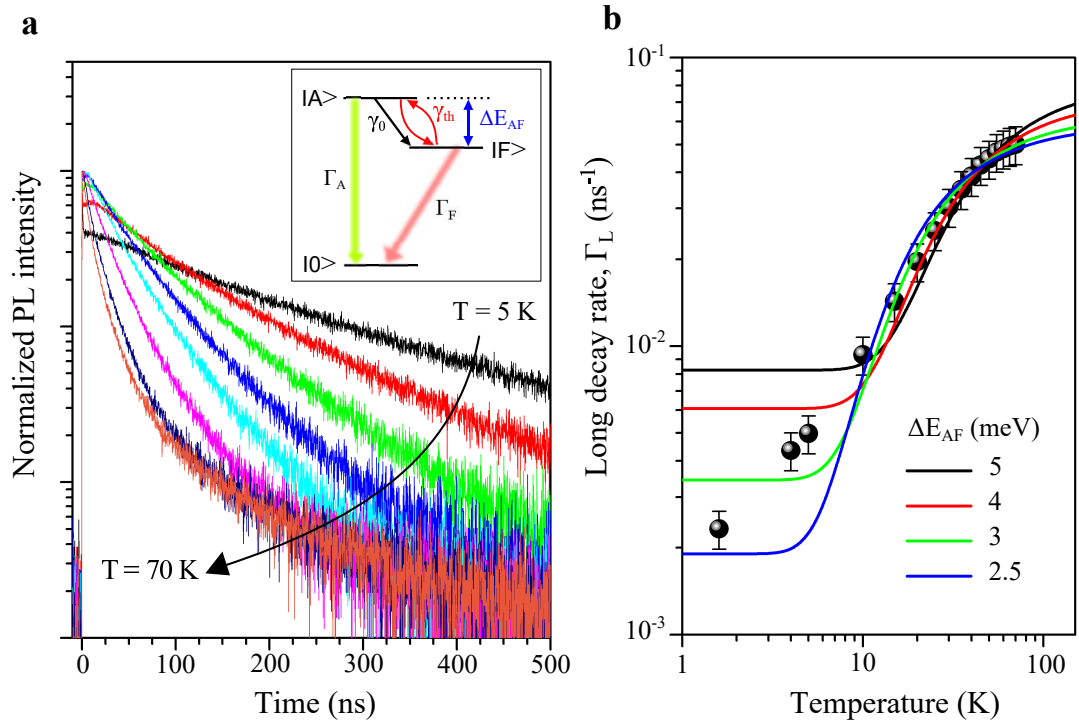


Рис. 3.7. Зависимость кинетики распада ФЛ нанокристаллов CdSe радиусом 1.4 нм от температуры. **a:** Кинетика распада ФЛ, измеренная при нерезонансном возбуждении при температурах от 5 до 70 К. На вставке: схематическое изображение модели темного и светлого экситонов. **b:** Зависимость медленной компоненты скорости распада ФЛ от температуры. Сплошными линиями показаны расчеты по формуле (3.51) с разными значениями расщепления между темным и светлым экситонами, ΔE_{AF} . Экспериментальные данные из работы [17].

Рисунок 3.7 показывает температурные зависимости распада ФЛ, измеренные L. Biadala [17] для тех же нанокристаллов CdS, что и спектры FLN на Рис. 3.6. На панели (b) показана температурная зависимость Γ_L и кривые, описывающие ее активацию согласно выражению (3.51) с разными значениями ΔE_{AF} и независимыми от температуры варьируемыми значениями Γ_F . Хорошо видно, что предположение о постоянной Γ_F не позволяет описать экспериментальные данные и определить ΔE_{AF} . Отметим, что некоторые из рассмотренных в данной главе механизмов активации темного экситона предсказывают непосредственную температурную зависимость Γ_F . Во-первых, скорость излучательной рекомбинации темного экситона с помощью акустических фононов растет с температурой как $\coth(E_{AC}/2k_B T)$ при условии, что эта скорость остается меньше чем скорость излучательной рекомбинации светлого экситона. Однако, как уже отмечалось выше, активация ZPL с помощью акустических фононов не может объяснить наблюдавшийся одновременно сдвиг энергии 1PL. В следующей Главе 4 будет развита теория, показывающая что излучательная рекомбинация темного экситона с помощью спинов оборванных связей в нанокристаллах малых размеров становится температурно-зависимой из-за формирования и термического распада магнитного полярона. Это обстоятельство может объяснить существование нескольких энергий активации и объяснить экспериментальные данные как известные ранее [12, 223], так и измеренные L. Biadala в ТУ г. Дортмунда [17] специально для проверки развитой теории. Таким образом, исследования температурных особенностей спектров FLN позволяют определять доминирующий механизм активации излучательной рекомбинации темного экситона.

Другое важное следствие существования различных механизмов активации темного экситона состоит в различных поляризационных свойствах его рекомбинации. Выше было показано, что рекомбинация темного ± 2 экситона через переворот спина оборванной связи представляет собой единственный механизм активации в нулевом магнитном поле, приводящий к ФЛ, описываемой вырожденным 2D диполем. Только для этого механизма параметр анизотропии рекомбинации темного экситона оказывается таким же, как для низшего светлого экситона: $r_d^{db} = Rf_d^{db} = R|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2/|d_{\perp}^{\pm 2}|^2 = 0$. Активация темного экситона с помощью акустических фононов приводит к $r_d^{AC} = Rf_d^{AC} \rightarrow \infty$. При активации темного

экситона оптическим фононами $r_d^{LO} = Rf_d^{LO} > 4$ при $R \geq 1$. Таким образом, можно заключить, что за излучательную рекомбинацию темного экситона в одиночных нанокристаллах CdSe диаметром 5.2 нм и 3.8 нм, исследованных в работе [209], отвечает механизм, состоящий в перевороте спина оборванной поверхностной связи, так как эти нанокристаллы продемонстрировали поляризационные свойства вырожденного 2D диполя при температуре 10К.

Важно отметить, что параметр анизотропии правил отбора для оптической рекомбинации темного экситона, r_d , полностью определяет степень линейной и циркулярной поляризации ФЛ одиночных нанокристаллов [A20,A25] при низких температурах. Однако поляризационная спектроскопия одиночных нанокристаллов при низких температурах представляется достаточно сложной. Чаще всего исследования проводятся для ансамблей нанокристаллов с произвольно ориентированными направлениями анизотропной оси c . Глава 5 будет посвящена теории линейной и циркулярной поляризации от ансамбля коллоидных нанокристаллов. Будет показано, что поляризационная спектроскопия при низких температурах также позволяет определить доминирующий механизм активации темного экситона.

3.12. Основные результаты и выводы Главы 3

1. Построена общая модель активации темного экситона за счет подмешивания состояний светлых экситонов возмущениями, смешивающими состояния электронов с различным направлением спина на ось анизотропии или состояния дырок с проекциями спина, отличающимися на 1 или 2. Получены общие выражения для дипольных матричных элементов, скорости излучательной рекомбинации темного экситона и ее поляризации.
2. Предложен и изучен новый механизм активации излучательной рекомбинации темного краевого экситона, связанный с обменным взаимодействием спина электрона в экситоне со спином оборванной связи на поверхности нанокристалла. Излучательная рекомбинация темного экситона происходит при одновременном перевороте спина электрона в экситоне и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла. Показано, что данный меха-

низм, единственный из известных в нулевом магнитном поле, приводит к рекомбинации, поляризованной строго перпендикулярно оси анизотропии нанокристалла.

3. Теоретически изучены температурные и поляризационные характеристики излучательной рекомбинации темного экситона, связанной с участием акустических или оптических фононов. Показано, что рекомбинация темного экситона ± 2 с участием акустических фононов поляризована строго параллельно оси анизотропии нанокристалла. Рекомбинация темного экситона ± 2 с участием оптических фононов имеет смешанную поляризацию.
4. Показано, что активация темного экситона за счет подмешивания состояний светлого приводит также к его доминирующему участию в переносе энергии возбуждения между нанокристаллами при низких температурах. Перенос возбуждения обусловлен диполь-дипольным процессом, скорость которого возрастает в магнитном поле.

Динамическая поляризация спинов и поверхностный магнитный полярон в нанокристаллах

Глава написана по материалам работ [A21, A27, A17, A18] и подготовленной к публикации работы [17].

4.1. Введение к Главе 4

В предыдущей главе был рассмотрен механизм активации излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 в полупроводниковых коллоидных нанокристаллах за счет обменного взаимодействия спина электрона со спином оборванной связи на поверхности нанокристалла. Было показано, что обменное взаимодействие между спином электрона в экситоне и спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла обеспечивает одновременный переворот спинов и виртуальный переход темного экситона в светлое состояние с последующей излучательной рекомбинацией. Такой механизм излучательной рекомбинации темного экситона схематически показан на Рис. 4.1(a).

Флуктуации поляризации $\rho_{db} \neq 0$ спинов оборванных связей вызывают расщепление основного состояния экситона согласно Ур. (3.34), что может привести к его поляризации $\rho_{ex} \neq 0$. Это указывает на возможность формирования поляризованного состояния с $\rho_{db} \neq 0$ и $\rho_{ex} \neq 0$ в случае положительной обратной связи: рекомбинация поляризованного темного экситона через переворот спина оборванной связи увеличивает ρ_{db} , что в свою очередь увеличивает ρ_{ex} . Положительная обратная связь приводит к динамической поляризации спинов и формированию комбинированной магнитной поляризации нанокристалла, связанной с взаимодействием экситона с оборванными связями на поверхности. Описанный процесс схематически показан на Рис. 4.1(b).

В настоящей Главе предложена и проанализированна модель динамической поляризации спинов оборванных связей в процессе излучательной рекомби-

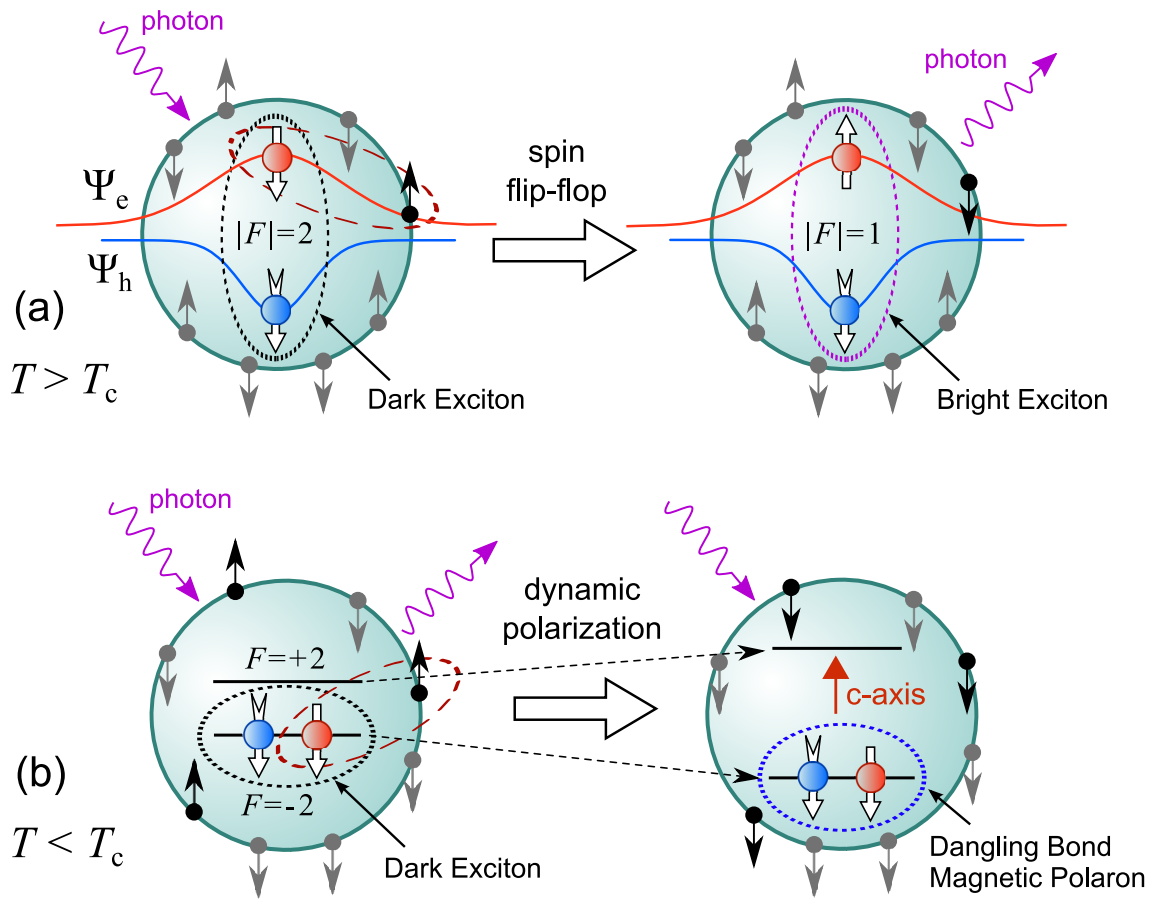


Рис. 4.1. Схематическое изображение процесса излучательной рекомбинации темного экситона в результате переворота спина оборванной связи на поверхности нанокристалла (a) и процесса динамической поляризации спинов и формирования динамического поверхностного магнитного полярона при температурах ниже критической T_c (b).

нации темного экситона и формирования магнитного полярона на оборванных связях на поверхности нанокристаллов. Теоретическая модель магнитного полярона – области с ориентированными в одном направлении спинами носителей и локализованных магнитных моментов - была предложена более полувека назад в работах [224, 225]. Флуктуационные и коллективные магнитные поляроны, формирующиеся и поддерживаемые за счет энергии обменного взаимодействия, исследовались теоретически и экспериментально в полумангнитных полупроводниках и низкоразмерных гетероструктурах на их основе [199, 226, A13]. Степень поляризации системы локализованных магнитных моментов в таких поляронах определяется их концентрацией и температурой решетки. Возможность понизить температуру системы локализованных спинов с помощью оптической накачки была предложена в работе И.А.Меркулова [227], однако экспериментальное

обнаружение такого полярона до сих пор надежно не подтверждено [228]. Возможность динамической самополяризации ядерных спинов в полупроводниках при поддержании электронных спинов в неполяризованном состоянии с помощью линейно поляризованной оптической накачки была предложена в работе М.И.Дьяконова и В.И.Переля [229]. При этом ядерная намагниченность возникает только при очень низких, ниже 1 К, температурах решетки. В работе [230] теоретически предложен механизм самополяризации ядер в квантовых точках, основанный на рекомбинации темных экситонов в результате подмешивания ближайшего светлого экситона за счет сверхтонкого взаимодействия, сопровождающегося переворотом спина ядра. В отличие от механизма Дьяконова-Переля, механизм Коренева не требует низкой температуры решетки, однако предполагает равную заселенность магнитных подуровней экситонов и не приводит к формированию экситонного магнитного полярона.

Предлагаемый в данной Главе механизм поляризации спинов оборванных связей имеет некоторые общие черты с обеими моделями ядерной динамической самополяризации [229, 230]. Существенные отличия предложенной здесь модели состоят в том, что поляризация спинов оборванных связей на поверхности коллоидных нанокристаллов возникает именно из-за разности заселенности магнитных подуровней темного экситона. Поляризация возможна только при температурах ниже критической, но, в отличие от механизма Дьяконова-Переля приводит к формированию динамического магнитного полярона. Критические температуры в нанокристаллах малого размера достигают 20-30 К. В отличие от обменного магнитного полярона в полумагнитных полупроводниках, формирование поверхностного магнитного полярона происходит в процессе оптического возбуждения и рекомбинации темного экситона, поэтому его можно назвать динамическим магнитным поляроном. Как будет показано, формирование полярона подавляет процесс излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 , которая определяет спектры ФЛ нанокристаллов CdSe при низких температурах, и приводит к сдвигу его энергии. Это делает возможным оптическое детектирование данного эффекта в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции коллоидных нанокристаллов при резонансном возбуждении.

Энергия расщепления темного экситона в обменном поле поляризованных

спинов, а также вероятность переворота спина и скорость радиационной рекомбинации темного экситона определяются константами обменных взаимодействий и числом неспаренных спинов на поверхности. Очевидно, что возможность динамической поляризации спинов, критическая температура и энергия поляронного состояния зависят от тех же параметров. Поэтому в параграфе 4.2 рассмотрены характеристики взаимодействия темного экситона ± 2 с поверхностными спинами и их зависимость от радиуса нанокристалла. В параграфе 4.3 рассмотрен процесс динамической поляризации спинов и формирования поляронного состояния, получено выражение для критической температуры. В параграфе 4.4 проанализированы условия формирования поляронного состояния при различных сценариях оптического возбуждения и релаксации спинов оборванных связей. В параграфах 4.5 и 4.6 теоретически изучены зависимости времени жизни темного экситона и структуры спектров сужения линии ФЛ при резонансном селективном возбуждении (спектров FLN) от температуры. В параграфе 4.7 приведен анализ экспериментальных данных и определены параметры поляронного состояния в нанокристаллах CdSe. Показано, что модель поверхностного магнитного полярона объясняет температурные зависимости спектров FLN как проявление магнитных свойств немагнитных нанокристаллов CdSe малого размера. Параграф 4.8 подводит краткие итоги Главы 4.

4.2. Характеристики взаимодействия темного экситона

$F = \pm 2$ с поверхностными спинами

Если температура превосходит 6–10 К, но остается недостаточно высокой для заселения первого состояния $\pm 1^L$ светлого экситона, ZPL доминирует в "голых" и тонкочелюстных двуслойных нанокристаллах CdSe [12, 178, 179]. Рассмотрим зависимость скорости $\Gamma_{db} = \gamma_{ex} N_{db}$ излучательного распада темного экситона от размера нанокристалла в этом температурном режиме. Из уравнения (3.37) следует существование трех независимых факторов, дающих вклад в эту зависимость: квадрат волновой функции электрона на поверхности нанокристалла $|R_e(a)|^2$, константа $\eta(a)$ электронно-дырочного обмена, и число оборванных связей на поверхности нанокристалла $N_{db}(a)$. Размерная зависимость

константы обмена в нанокристаллах CdSe очень хорошо описывается зависимостью $\eta(a) \propto 1/a^3$ [9]. Значение $R_e^2(a)|^2$ для волновой функции основного состояния с энергией размерного квантования E_0 пропорционально $j_0^2(k_0 a)$, где $k_0 = \sqrt{2m_c(E_0)E_0}/\hbar$. Как было показано в Главе 2, энергия E_0 и значение $R_e^2(a)|^2$ в модели непроницаемого потенциального барьера $U \rightarrow \infty$ на поверхности нанокристалла зависят от поверхностного параметра ОГУ. Для конечной высоты барьера U можно найти E_0 , применяя СГУ. На Рис. 4.2 показаны расчетные зависимости параметров, определяющих рекомбинацию темного экситона с помощью спинов оборванных связей, от размера нанокристалла CdSe. Кривые (а)-(d) нормированы к единице для радиуса нанокристалла $a = 1.2$ нм. За пределами нанокристалла эффективная масса принята равной массе свободного электрона m_0 . Размерная зависимость константы обменного взаимодействия $\alpha(a) = \tilde{\alpha} a_0^3 R_e^2(a)$ между спином электрона и спинами оборванных связей показана на Рис. 4.2 (а). На вставке представлена зависимость α от величины потенциального барьера U для нанокристалла с радиусом $a = 1.2$ нм при $a_0 = 0.6$ нм и $\tilde{\alpha} = 10$ мэВ. Размерная зависимость полной обменной энергии αN_{db} показана на Рис. 4.2 (b). Мы предполагаем постоянную поверхностную плотность спинов оборванных связей (DBS): $N_{\text{db}}(a) \propto (a/a_0)^2$, при описании ее зависимости от размера нанокристалла. В рамках такого допущения $N_{\text{db}}(a) = N_{\text{db}}(1.2)(a/1.2)^2$, где $N_{\text{db}}(1.2)$ – число DBS в референсном нанокристалле с $a = 1.2$ нм.

Размерная зависимость скорости переворота спина $\gamma_{\text{ex}} = [\alpha/\eta]^2/(6\tau_0)$ показана на Рис. 4.2 (c). На вставке представлена зависимость γ_{ex} от потенциального барьера U , вычисленная для нанокристалла CdSe с радиусом $a = 1.2$ нм при $a_0 = 0.6$ нм, $\tilde{\alpha} = 10$ мэВ и $\tau_0 = 4$ нс. Наконец, размерная зависимость скорости излучательной рекомбинации темного экситона $\Gamma_{\text{db}} \propto \gamma_{\text{ex}} N_{\text{db}}$, идущей через переворот спина оборванной связи, показана на Рис. 4.2 (d). Видно, что хотя константа обмена α и обменная энергия αN_{db} убывают с ростом радиуса нанокристалла, скорость Γ_{db} излучательной рекомбинации через переворот спина возрастает.

Как следует из выражения Ур. 3.14, излучательное время жизни светлого экситона τ_0 зависит от квадрата интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки K и, таким образом, от радиуса и формы нанокристалла, а

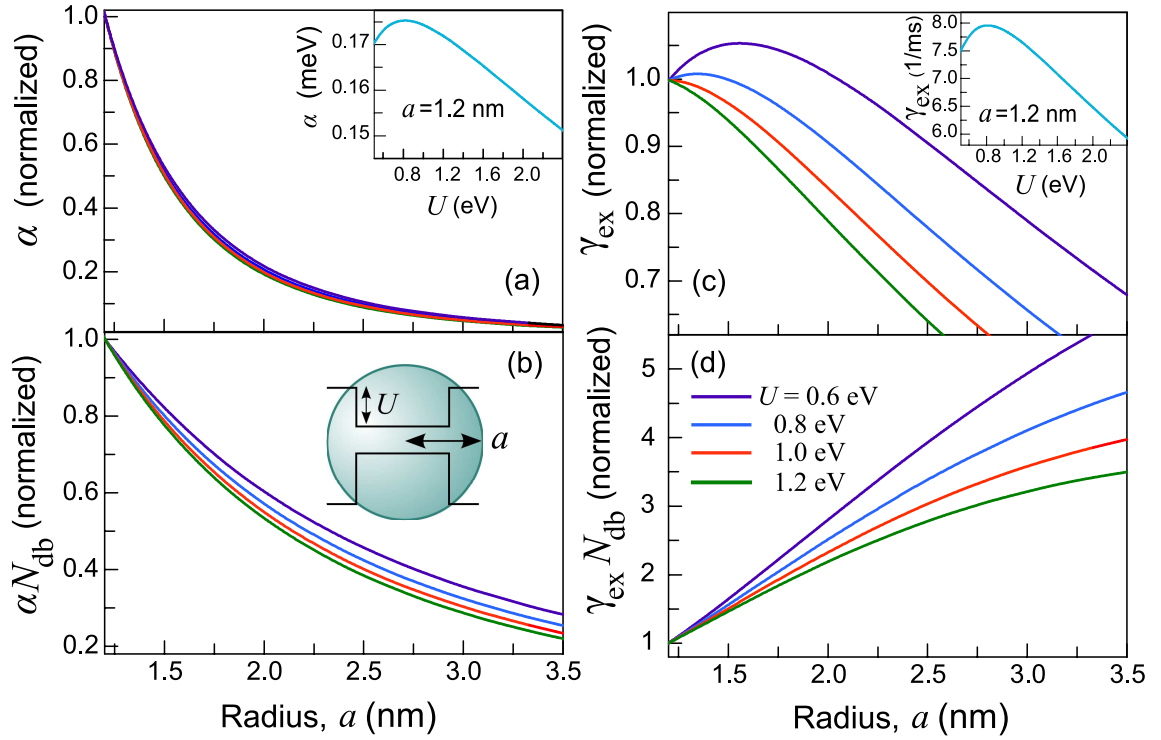


Рис. 4.2. Зависимость параметров обменного взаимодействия электрона со спинами оборванных связей и скорости излучательного распада темного экситона с помощью оборванных связей от радиуса нанокристалла. (а) Постоянная обменного взаимодействия $\alpha(a)/\alpha(1.2)$. (б) Обменная энергия $\alpha(a)N_{\text{db}}(a)/\alpha(1.2)N_{\text{db}}(1.2)$. (с) Скорость переворота спина $\gamma_{\text{ex}}(a)/\gamma_{\text{ex}}(1.2)$. (д) Скорость распада экситона при помощи оборванных связей $\gamma_{\text{ex}}(a)N_{\text{db}}(a)/\gamma_{\text{ex}}(1.2)N_{\text{db}}(1.2)$. Вычисления выполнены для нанокристаллов CdSe с различными потенциальными барьерами на поверхности: $U = 0.6$ eV, 0.8 eV, 1.0 eV и 1.2 eV. Все кривые на (а)-(д) нормированы к единице для радиуса нанокристалла $a = 1.2$ нм. Вставки в (а) и (с) показывают зависимости $\alpha(1.2)$ и $\gamma_{\text{ex}}(1.2)$, соответственно, от величины потенциального барьера U , вычисленные для нанокристалла CdSe с радиусом $a = 1.2$ нм при $a_0 = 0.6$ нм, $\tilde{\alpha} = 10$ мэВ и $\tau_0 = 4$ нс.

также от высоты потенциального барьера. Мы пренебрегаем этой зависимостью и полагаем $\tau_0 \approx 4$ нс, что соответствует нанокристаллу CdSe при $a = 1.2$ нм и $U = 1.2$ eV для фактора локального поля $D \approx 0.4$.

4.3. Динамическая поляризация спинов оборванных связей и формирование полярона

Чтобы описать формирования полярона на оборванных связях (DBMP), рассмотрим динамику поляризации спинов оборванных связей, вызванную рекомбинацией темного экситона. Уравнения для заселенностей N_{db}^+ и N_{db}^- оборванных связей имеют вид:

$$\frac{dN_{\text{db}}^{\pm}}{dt} = -N_{\text{db}}^{\pm} [2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex},\mp 2} + \gamma_{\text{db}}^{\pm}] + N_{\text{db}}^{\mp} [2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex},\pm 2} + \gamma_{\text{db}}^{\mp}] , \quad (4.1)$$

где слагаемые $2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex},\pm 2} = \gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}(1 \mp \rho_{\text{ex}})$ описывают скорость переворота спина во время рекомбинации темного экситона, а γ_{db}^{\pm} – скорости спиновой релаксации оборванных связей, не связанные с распадом экситона. Видно, что эффективность накачки спина оборванных связей пропорциональная средней заселенности экситонов в нанокристалле N_{ex} .

Экситонная поляризация ρ_{ex} в общем случае зависит от энергии расщепления ΔE_{ex} между экситонными состояниями ± 2 , заданной Ур. (3.34) (и, следовательно от текущей поляризации спинов оборванных связей ρ_{db}), и температуры, а также от соотношения скорости релаксации спина экситона и скорости рекомбинации. В дальнейшем мы полагаем, что время спиновой релаксации темного экситона τ_s много меньше времени жизни экситона τ . Быстрая релаксация между подуровнями экситона была установлена для зеемановских подуровней нейтрального экситона в магнитном поле [187, A17, A18, A20] (см. также Главу 5). В этом случае относительная заселенность ± 2 экситонных состояний определяется условиями теплового равновесия и может быть записана как:

$$\rho_{\text{ex}} = \tanh \frac{\Delta E_{\text{ex}}}{2k_{\text{B}}T} = \tanh \frac{\alpha N_{\text{db}}\rho_{\text{db}}}{k_{\text{B}}T} . \quad (4.2)$$

В свою очередь, как следует из гамильтониана \hat{H}_{zz} в Ур. (3.31), экситонная поляризация ведет к энергетическому расщеплению между состояниями оборван-

ных связей с разными проекциями спина:

$$\Delta E_{\text{db}} = 2\alpha\rho_{\text{ex}} . \quad (4.3)$$

В тепловом равновесии выполняется условие $\gamma_{\text{db}}^- = \gamma_{\text{db}}^+ \exp[-\Delta E_{\text{db}}/(k_{\text{B}}T)]$. Обменный гамильтониан как таковой сохраняет полный спин оборванных связей, который может быть статистически распределен между 0 и $N_{\text{db}}/2$. Релаксация спина оборванных связей в общем случае не сохраняет полный спин оборванных связей (например, в случае диполь-дипольного взаимодействия между спинами).

Выделяя выражения для N_{db}^- и N_{db}^+ в Ур. (4.1), получаем уравнение для поляризации спинов оборванных связей:

$$\frac{d\rho_{\text{db}}}{dt} = -2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}[\rho_{\text{db}} - \rho_{\text{ex}}] - \gamma_{\text{db}}[\rho_{\text{db}} - N_{\text{ex}}\bar{\rho}_{\text{db}}] , \quad (4.4)$$

где $\gamma_{\text{db}} = \gamma_{\text{db}}^+ + \gamma_{\text{db}}^-$, и $\bar{\rho}_{\text{db}} = (\gamma_{\text{db}}^+ - \gamma_{\text{db}}^-)/\gamma_{\text{db}} = \tanh[\alpha\rho_{\text{ex}}/k_{\text{B}}T] \approx \alpha\rho_{\text{ex}}/k_{\text{B}}T$ – равновесная поляризация оборванных связей в присутствии экситона. При выводе Ур. (4.4) предполагается, что в отсутствие экситона (например, в невозбужденных нанокристаллах) оборванные связи релаксируют к нулевой поляризации с той же скоростью γ_{db} , что и в присутствии экситона. Для учета данного эффекта в Ур.(4.4) включена средняя по времени равновесная поляризация оборванных связей $N_{\text{ex}}\bar{\rho}_{\text{db}}$. Другие случаи будут рассмотрены в следующих параграфах.

Стационарное решение Ур. (4.4) определяет связь между поляризацией оборванных связей и поляризацией экситона в обменном поле поляризованных оборванных связей

$$\rho_{\text{db}} = \frac{2\rho_{\text{ex}}\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}} + \gamma_{\text{db}}N_{\text{ex}}\bar{\rho}_{\text{db}}}{2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}} + \gamma_{\text{db}}} = \frac{\rho_{\text{ex}} + \chi \tanh[\alpha\rho_{\text{ex}}/k_{\text{B}}T]}{1 + \chi/N_{\text{ex}}} . \quad (4.5)$$

Здесь $\chi = \gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}}$. Анализ устойчивости показывает, что тривиальное решение $\rho_{\text{db}} = \bar{\rho}_{\text{db}} = \rho_{\text{ex}} = 0$, отвечающие неполяризованному состоянию оборванных связей и экситона, всегда устойчиво в случае антиферромагнитного характера обменного взаимодействия между оборванными связями и экситоном ($\alpha < 0$). В противоположном случае ферромагнитного характера обменного взаимодействия ($\alpha > 0$) устойчивость тривиального решения критически зависит от скорости генерации экситонов, скорости релаксации оборванных связей и энергии обменного взаимодействия и температуры. При низкой эффективности накачки

$N_{\text{ex}} \ll 1$ и существенной скорости релаксации поляризации спинов оборванных связей ($\gamma_{\text{db}} \gg \gamma_{\text{ex}} N_{\text{ex}}$) тривиальное решение единственно и устойчиво.

Принципиально другая ситуация реализуется при увеличении скорости накачки экситона или при уменьшении времени релаксации спина оборванных связей. В случае $\gamma_{\text{db}} \ll \gamma_{\text{ex}} N_{\text{ex}}$ Ур. (4.5) дает $\rho_{\text{db}} = \rho_{\text{ex}}$. Подставляя это выражение в Ур.(4.2), получаем выражение $\rho_{\text{ex}} = \tanh[\alpha \rho_{\text{ex}} N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T]$, описывающее спонтанную поляризацию экситона и оборванных связей в случае $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T \geq 1$. Следуя терминологии, принятой для полумагнитных полупроводников [198, 199], мы будем называть это спонтанно возникающее магнитное состояние нанокристалла магнитным поляроном на оборванных связях (DBMP – dangling bond magnetic polaron).

Подставляя Ур. (4.5) в Ур. (4.2), получаем общее условие формирования DBMP полярона. В предельном случае $\alpha \ll k_{\text{B}}T$ оно имеет вид:

$$\frac{2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}}{\gamma_{\text{db}}} \left[\frac{\alpha N_{\text{db}}}{k_{\text{B}}T} - 1 \right] \geq 1 - \left[\frac{\alpha N_{\text{db}}}{k_{\text{B}}T} \right]^2 \frac{N_{\text{ex}}}{N_{\text{db}}}. \quad (4.6)$$

Это неравенство упрощается к $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T \geq 1 + \gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}})$ для значений параметров $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T < 10$ и $N_{\text{ex}}/N_{\text{db}} \leq 0.001$, и определяет критическую температуру формирования DBMP полярона:

$$T_{\text{c}} = \frac{\alpha N_{\text{db}}}{k_{\text{B}}[1 + \gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}})]}. \quad (4.7)$$

На рисунках 4.3(a) и 4.3(b) показаны зависимости поляризации ρ_{db} спинов оборванных связей и поляризации спина экситона ρ_{ex} от отношения $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T$. Вычисления выполнены для значений $\gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}) = 0, 1, 2, 3$, стрелкой указано направление в сторону увеличения этого отношения. Для каждого условия возбуждения имеется бифуркационное значение управляющего параметра $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T$, при превышении которого происходит формирование магнитного полярона: $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T > \alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}}$. На каждой из кривых указаны точки, отвечающие критической температуре T_{c} , ниже которой возможно формирование полярона. Безразмерное расщепление экситонных уровней $\Delta E_{\text{ex}}/\alpha N_{\text{db}} = 2\rho_{\text{db}}$ может быть получено непосредственно из вычисленной поляризации спинов оборванных связей, половина величины этого расщепления отвечает сдвигу энергии DBMP полярона (этот сдвиг показан стрелкой на Рис. 4.3(a) для $\gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}) =$

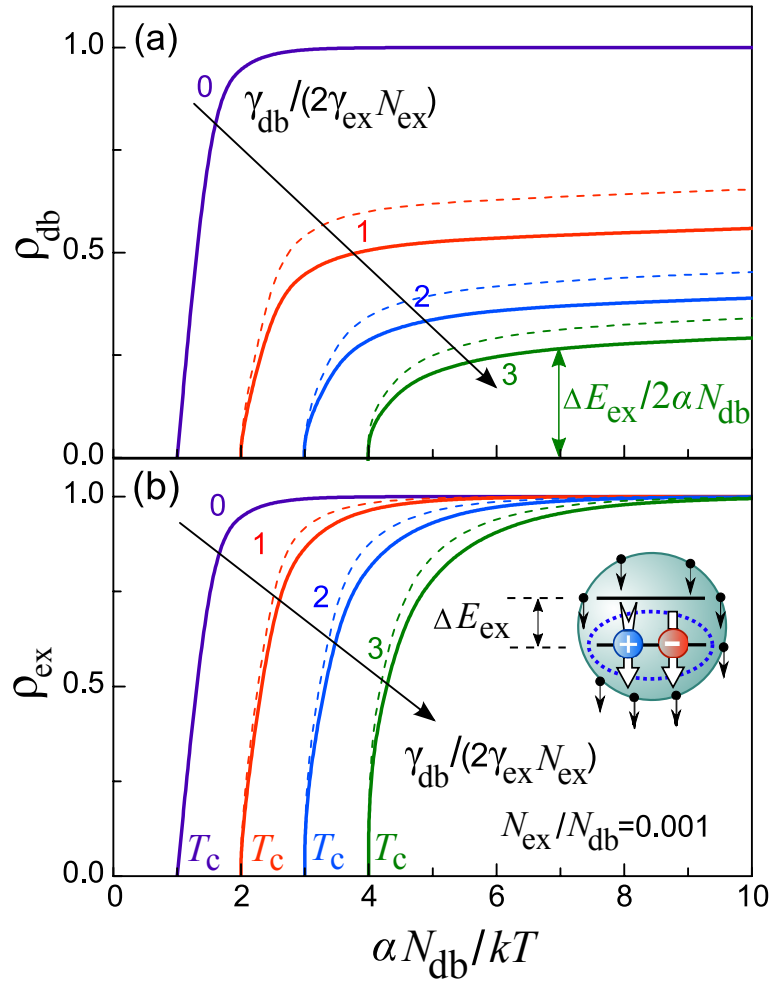


Рис. 4.3. Зависимости поляризации DBMP полярона от управляющих параметров. (а) Зависимость поляризации ρ_{db} спинов оборванных связей от параметра $\alpha N_{db}/k_B T$. (б) Зависимость поляризации ρ_{ex} экситона от параметра $\alpha N_{db}/k_B T$. Сплошные линии показывают зависимости ρ_{db} и ρ_{ex} , вычисленные для следующих отношений скорости релаксации спинов оборванных связей к скорости накачки $\gamma_{db}/(2\gamma_{ex} N_{ex}) = 0, 1, 2, 3$, которые полагаются неизменными во время формирования полярона. Штирховые кривые отвечают тем же зависимостям, вычисленным самосогласованным образом с учетом увеличения $N_{ex} \propto \tau$ вследствие формирования полярона для значения относительной эффективности рекомбинации с помощью оборванных связей $q = 0.5$. Половина безразмерного расщепления экситонного состояния $\Delta E_{ex}/\alpha N_{db}$ показана стрелкой для $\gamma_{db}/(2\gamma_{ex} N_{ex}) = 3$ на панели (а).

3). Важно, что для заданного направления оси квантования, знаки поляризации спинов оборванных связей и экситона одинаковы.

Подчеркнем, что ДВМР полярон создается в нанокристалле неполяризованным светом. В каждом из нанокристаллов ансамбля ДМВР полярон имеет магнитный момент, ориентированный вдоль оси c данного нанокристалла. Эти магнитные моменты, однако, не приводят к возникновению макроскопического магнитного момента ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов.

4.4. Условия формирования полярона и их зависимость от мощности возбуждения

На Рис. 4.4 показаны фазовые диаграммы на плоскости управляющих параметров $(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}/\gamma_{\text{db}}, \alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T)$. Границы поляризованного (polaron) и неполяризованного (no polaron) состояний вычислены для трех отношений $N_{\text{ex}}/N_{\text{db}} = 0.0001, 0.001$ and 0.005 . Вставка показывает такие же фазовые диаграммы, представленные в других координатах $\gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}})$ и $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T$. Видно, что при заданных условиях накачки и релаксации, значение критической температуры T_{c} растет с увеличением обменной энергии $E_{\text{p}} = \alpha N_{\text{db}}$. В силу этого при заданном уровне накачки образование ДВМР полярона более вероятно в нанокристаллах малого размера, так как αN_{db} убывает с ростом радиуса нанокристалла (см Рис. 4.2). Динамическая поляризация спиновой системы и формирование полярона возможно только для ферромагнитного типа взаимодействия между экситоном и спинами оборванных связей ($\alpha > 0$). Подобно константе обменного взаимодействия между ионами Mn и электронами, ее знак может зависеть от размера нанокристалла [203, 226, A13]. Детальные исследования влияния размера нанокристалла и свойств поверхности на знак и величину константы обменного взаимодействия $\alpha > 0$ выходят за рамки настоящей работы.

Другое критическое условия формирования ДМВР полярона связано с эффективностью накачки спина оборванных связей через рекомбинацию темного экситона с одновременным переворотом спина. Очевидно, что накачка должна происходить быстрее, чем релаксация спинов оборванных связей. Скорость накачки определяется средней заселенностью экситонов в нанокристалле N_{ex} . При относи-

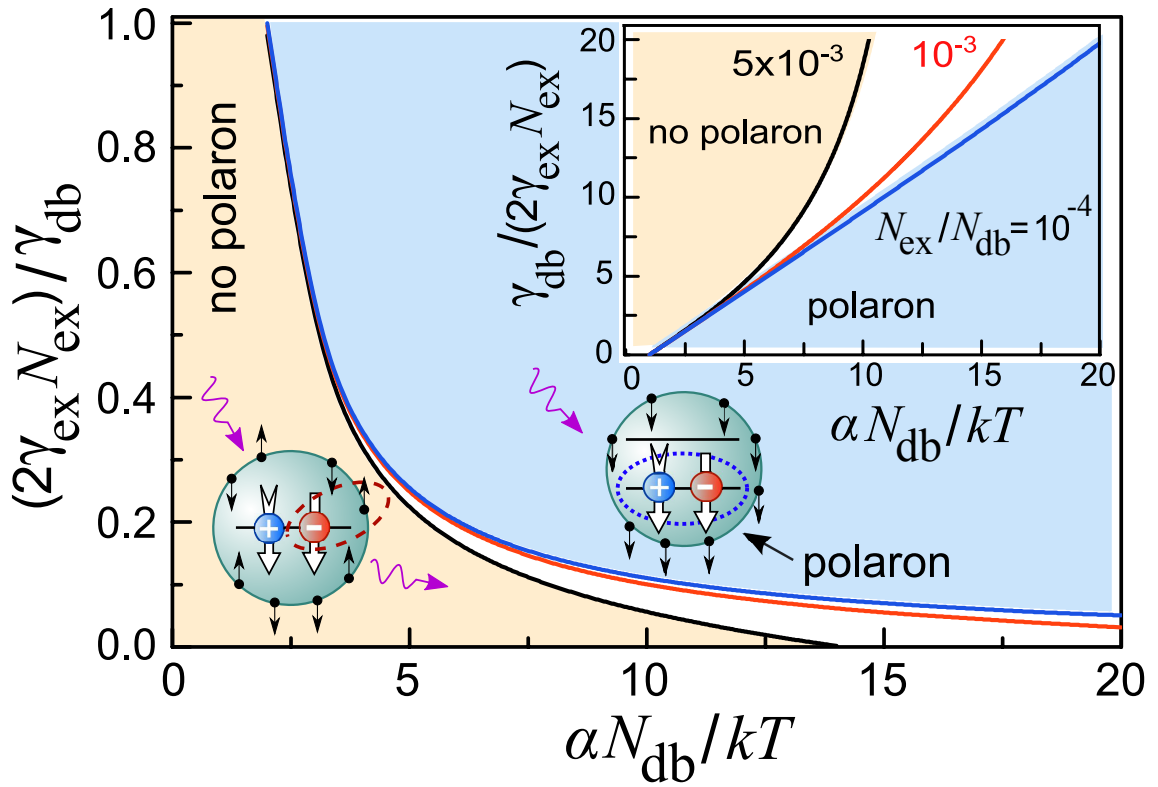


Рис. 4.4. Фазовая диаграмма, показывающая поляризованное (polaron) и неполяризованное (no polaron) состояния экситона и спинов оборванных связей. Границы фаз, вычисленные для $N_{ex}/N_{db} = 0.0001$ (голубая кривая), 0.001 (красная кривая) и 0.005 (черная кривая), показаны на плоскости управляющих параметров $(2\gamma_{ex}N_{ex}/\gamma_{db}, \alpha N_{db}/k_B T)$, а также на плоскости управляющих параметров $(\gamma_{db}/2\gamma_{ex}N_{ex}, \alpha N_{db}/k_B T)$ (на вставке).

тельно слабом возбуждении, для которого $N_{\text{ex}} \ll 1$, средняя экситонная заселенность в отдельном нанокристалле составляет $N_{\text{ex}} = G_{\text{ex}}\tau = [I_{\text{ex}}\sigma_{\text{cr}}(\omega_{\text{ex}})/\hbar\omega_{\text{ex}}]\tau$, где G_{ex} – скорость генерации экситонов в нанокристалле, I_{ex} – интенсивность возбуждения, ω_{ex} – частота возбуждения, $\sigma_{\text{cr}}(\omega_{\text{ex}})$ – сечение поглощения на частоте оптического возбуждения [231]. Выражение для N_{ex} применимо как для непрерывной (CW), так и для импульсной накачки, если считать I_{ex} средним по периоду T_p повторяющихся импульсов. При импульсном возбуждении, число экситонов, созданных в течение одного импульса, не зависит от времени жизни (если длина импульса меньше времени жизни экситона), однако усреднение по повторяющимся импульсам приводит к появлению фактора τ/T_p .

Таким образом, параметр N_{ex} становится одним из определяющих условий динамической поляризации спинов и формирования поляронного состояния. Рассмотрим подробнее его зависимость от скорости генерации экситонов G_{ex} при непрерывном возбуждении. Прежде всего, для всех разумных экспериментальных параметров время генерации экситонов $1/G_{\text{ex}}$ много больше, чем время релаксации возбужденных "горячих" экситонов по энергии (меньше 1 нс) в основное состояние темного экситона. Поэтому не имеет значения, является ли возбуждение резонансным или нерезонансным (сдвинутым в область больших энергий). С другой стороны, условие $G_{\text{ex}}\tau \ll 1$ для темных долгоживущих экситонов не всегда хорошо выполнимо. Кроме того, для коллоидных нанокристаллов характерны процессы спонтанной ионизации (например, в результате захвата одного из носителей на поверхность или во внешнюю матрицу) и нейтрализации, которые для ансамбля нанокристаллов приводят к медленной деградации (уменьшению интенсивности) ФЛ со временем даже в режиме постоянного возбуждения [232]. В нелинейном режиме, предполагающем генерацию биекситонов в нанокристаллах, такие процессы были изучены в работе [232]. Рассмотрение таких процессов в линейном режиме приводит к выражению для установившегося равновесного значения

$$N_{\text{ex}} = N_{\text{ex}}^{\text{SS}} = \frac{G_{\text{ex}}\tau}{1 + G_{\text{ex}}\tau + G_{\text{ex}}\tau\tau_n/\tau_i}, \quad (4.8)$$

где $\tau_n > \tau_i$ – характерные времена нейтрализации и ионизации одного нанокристалла. Легко увидеть, что в случае $G_{\text{ex}}\tau\tau_n/\tau_i \gg 1$ среднее число экситонов на точку практически не зависит от скорости генерации экситонов G_{ex} и от времени

жизни экситона τ , и определяется соотношением времен ионизации и нейтрализации: $N_{\text{ex}} \approx \tau_i/\tau_n < 1$. В общем случае можно предположить существование нелинейной зависимости N_{ex} от G_{ex} . Поэтому изменение мощности возбуждения (например, в 10 раз) не приводит к существенному сдвигу на фазовой диаграмме Рис. 4.4, как это можно ожидать в случае линейной зависимости.

Хотя характер возбуждения - резонансное селективное или нерезонансное в область высоких энергий - не влияет на N_{ex} , он может влиять на возможность полной поляризации спиновой системы. Действительно, при селективном возбуждении резонансно возбуждается нижний светлый уровень экситона. Однако этот уровень так же чувствует эффективное поле, создаваемое поляризованными спинами оборванных связей на поверхности, и расщепляется в этом поле на два подуровня. Как и в случае зеемановского расщепления в магнитном поле [9, 173], расщепление нижнего светлого экситонного уровня $\pm 1^L$ в нанокристаллах малого радиуса в два раза меньше расщепления темного экситона ± 2 . Если расщепленный уровень светлого экситона выходит из резонанса с энергией возбуждающего света, то возбуждение данных нанокристаллов и дальнейшая поляризация спинов в них становятся невозможными. Тем не менее известно, что уровень энергии светлого экситона даже в одиночных нанокристаллах имеет конечную ширину. Неоднородное уширение уровней и его зависимость от длительности возбуждения связаны, в частности, с уже упоминавшимися процессами спонтанной ионизации и нейтрализации нанокристаллов [209, 233, 234]. Поэтому эти процессы, а также длительность возбуждения, становятся критически важными для полной поляризации спиновой системы при резонансном селективном возбуждении.

Другой причиной, по которой в эксперименте не наблюдается сильная зависимость поляризации от мощности возбуждения, могут быть иные, чем предположено выше, условия релаксации спинов оборванных связей. Предположив, например, что релаксация спинов оборванных связей к нулевой поляризации в пустых невозбужденных нанокристаллах происходит намного медленнее, чем к равновесной поляризации в присутствии экситона, вместо уравнения (4.4) для связи между ρ_{db} и ρ_{ex} получим

$$\rho_{\text{db}} = \frac{\rho_{\text{ex}} + \chi_{\text{eff}} \tanh[\alpha \rho_{\text{ex}}/k_{\text{B}}T]}{1 + \chi_{\text{eff}}}, \quad (4.9)$$

где $\eta_{\text{eff}} \approx \eta$. Если предположить, что в ионизованных нанокристаллах резидентным зарядом является электрон, продолжающий взаимодействовать со спинами оборванных связей, а релаксация спинов происходит с той же скоростью, что и в нейтральных нанокристаллах, то связь между ρ_{db} и ρ_{ex} также дается выражением (4.9) с $\eta_{\text{eff}} \approx \eta\tau_{\text{n}}/\tau_{\text{i}}$. Выражение (4.9) предсказывает гораздо более слабую зависимость итоговой поляризации ρ_{db} в поляронном состоянии от скорости генерации экситонов G_{ex} (и от интенсивности возбуждения I_{ex}), чем выражение (4.5). Таким образом, выражения (4.5) и (4.9) описывают два предельных случая, соответствующие разным режимам накачки и релаксации спинов оборванных связей. Для перехода к режиму, задаваемому выражением (4.9), необходимо заменить параметр $\gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}})$ на параметр η_{eff} на фазовой диаграмме на Рис. 4.4, температурных зависимостях поляризации на Рис. 4.3, и в выражении (4.7) для критической температуры T_{c} .

4.5. Температурная зависимость времени жизни темного экситона

Как следует из Ур. (3.38), при $T < T_{\text{c}}$ поляризация спинов оборванных связей и экситона приводит к уменьшению скорости излучательной рекомбинации $\Gamma_{\text{db}}(T) = \gamma_{\text{ex}}N_{\text{db}}[1 - \rho_{\text{db}}(T)\rho_{\text{ex}}(T)]$, сопровождающейся переворотом спина оборванной связи. Это увеличивает время жизни темного экситона τ . Для описания этого эффекта введем новый параметр $q = \tau(T_{\text{c}})\Gamma_{\text{db}}(T_{\text{c}}) = \tau(T_{\text{c}})\gamma_{\text{ex}}N_{\text{db}}$, который характеризует вклад механизма рекомбинации темного экситона с помощью в полную скорость рекомбинации при $T > T_{\text{c}}$. Применяя Ур. (3.38), представим температурную зависимость времени жизни экситона как

$$\frac{\tau(T < T_{\text{c}})}{\tau(T_{\text{c}})} = \frac{1}{1 - q\rho_{\text{db}}(T)\rho_{\text{ex}}(T)}. \quad (4.10)$$

Температурная зависимость $\tau(T)/\tau(T_{\text{c}})$ показана на Рис. 4.5(a) и 4.5(b). Видно, что время жизни экситона τ существенно возрастает с уменьшением температуры при $T < T_{\text{c}}$. Вычисления были выполнены для нескольких значений отношения скорости релаксации спинов оборванных связей к скорости накачки $\gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}(T_{\text{c}})$ в модели, описываемой Ур. (4.5). При этом учитывалось, что в режиме $G_{\text{ex}}\tau\tau_{\text{n}}/\tau_{\text{i}} \ll 1$ среднее число экситонов $N_{\text{ex}}(T) \propto \tau(T)$ тоже возрастает

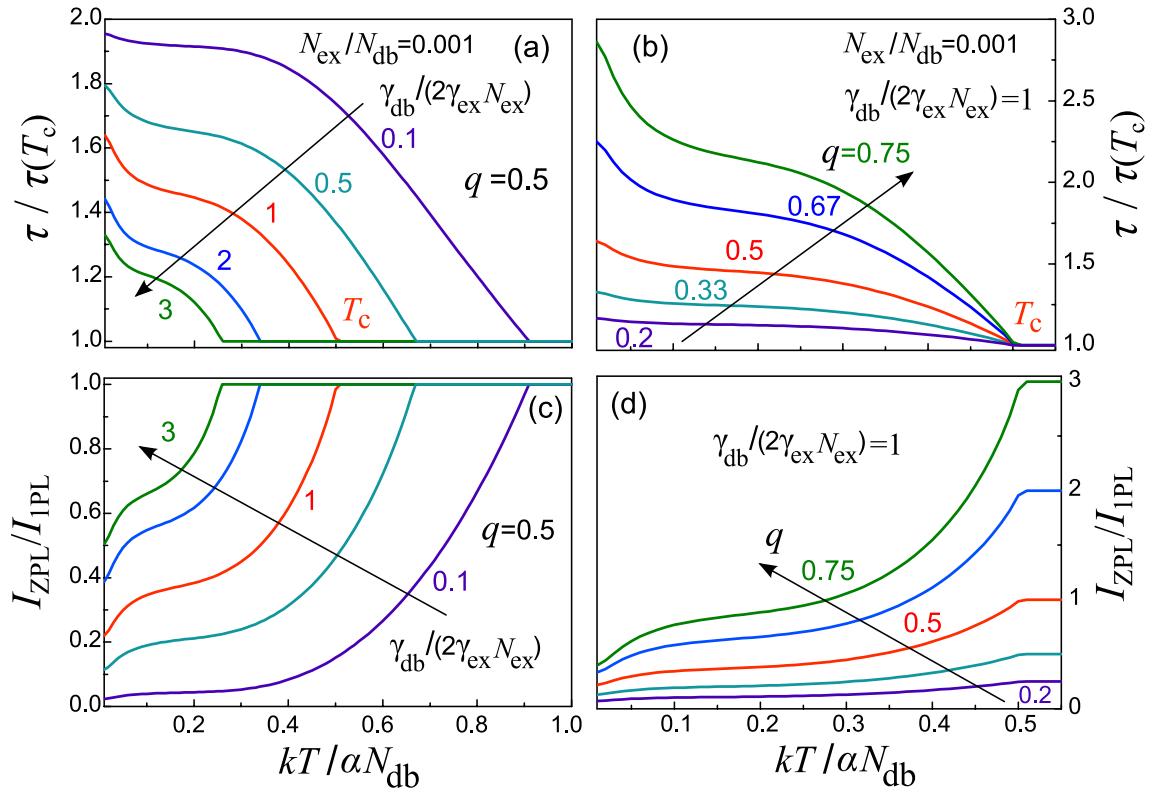


Рис. 4.5. Температурные зависимости времени жизни темного экситона (а) и интенсивности бесфононной линии (b). Зависимость времени жизни $\tau/\tau(T_c)$ темного экситона от $k_B T/\alpha N_{db}$. (c) and (d) Зависимость отношения интенсивностей бесфононной линии ZPL к первой фононной линии (1PL): I_{ZPL}/I_{1PL} от $k_B T/\alpha N_{db}$. Для секций (а) и (с) вычисления проведены для следующих отношений скорости релаксации спинов оборванных связей к скорости накачки $\gamma_{db}/2\gamma_{ex}N_{ex}(T_c) = 0.1, 0.5, 1, 2, 3$ и для относительной эффективности рекомбинации с помощью оборванных связей $q = 0.5$. Для секций (b) и (d) вычисления проведены для $q = 0.20, 0.33, 0.50, 0.67, 0.75$ и $\gamma_{db}/2\gamma_{ex}N_{ex}(T_c) = 1$. Приведенные зависимости отвечают температурам ниже критической T_c , величина которой определяется условиями возбуждения.

с уменьшением температуры ниже T_c . В этом случае параметр $\gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}(T_c)$ контролируется в эксперименте изменением интенсивности возбуждения. Действительно, увеличение интенсивности возбуждения I_{ex} и вместе с ней $N_{\text{ex}} \propto I_{\text{ex}}$ уменьшает отношение $\gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}(T_c)$. Из Рис. 4.5(a) видно, что уменьшение $\gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}(T_c)$ увеличивает критическую температуру T_c и приводит к более быстрому увеличению τ при $T < T_c$ и заданном q . Рис. 4.5(b) показывает, что в заданных условиях возбуждения и релаксации, рост τ при уменьшении температуры сильно зависит от относительной эффективности рекомбинации с помощью оборванных связей q . Ясно, что формирование полярона может приводить к заметному увеличению τ только при больших значениях параметра q . Увеличение N_{ex} при образовании полярона приведет к более быстрому росту поляризации экситона при уменьшении температуры и большей поляризации оборванных связей, как показано штриховыми линиями Рис. 4.3 (для $q = 0.5$). Отметим, что в альтернативной модели, описываемой случаем (4.9), параметр $\gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}$ должен быть заменен на χ_{eff} . В этом случае, изменение интенсивности возбуждения не будет оказывать заметного влияния на наблюдаемый эффект изменения времени жизни темного экситона с температурой.

4.6. Температурная зависимость спектра FLN

В FLN экспериментах резонансная краевая накачка нанокристаллов CdSe возбуждают нижнее оптически активное состояние 1^{L} экситона, которое затем релаксирует в основное состояние ± 2 темного экситона. Излучательный распад темного экситона, происходящий с помощью спинов оборванных связей и оптических фононов, наблюдается в ФЛ как бесфононная и первая фононная линия, соответственно. При температуре выше критической T_c стоксов сдвиг бесфононной линии $S_{\text{ZPL}} = E_{\text{A}} - E_{\text{ZPL}}$, где E_{A} -энергия возбуждения, совпадает с разницей энергий между $\pm 1^{\text{L}}$ состоянием и основным ± 2 состоянием экситона ΔE_{AF} (см Рис. 4.6(a)). Стоксов сдвиг первой фононной линии составляет $S_{\text{1PL}} = E_{\text{A}} - E_{\text{1PL}} = \Delta E_{\text{AF}} + E_{\text{LO}}$.

Рассмотрим температурную зависимость относительных интенсивностей бесфононной и первой фононной линий при температурах ниже T_c , предполагая, что тепловая энергия $k_{\text{B}}T_c$ меньше ΔE_{AF} и энергии оптического фонона E_{LO} .

При таких температурах ни анти-стоксовская компонента перехода с помощью ЛО фонона, ни светлый экситон не дают вклада в ФЛ. Заселенность оптических фононов $N_{\text{ph}}(E_{\text{LO}}, T \leq T_c) \approx 0$ и скорость излучательной рекомбинации с помощью оптических фононов Γ_{LO} можно считать не зависящей от температуры (см. Главу 3). Пренебрегая вкладом от переходов с помощью акустических фононов в излучательную рекомбинацию и безизлучательными процессами, можно представить полную скорость распада экситона в виде: $1/\tau = \Gamma_{\text{F}} = \Gamma_{\text{LO}} + \Gamma_{\text{db}}$.

В этом приближении отношение интенсивностей I_{ZPL} и I_{1PL} при $T > T_c$ прямо связано с относительной эффективностью рекомбинации с помощью оборванных связей q :

$$\frac{I_{\text{ZPL}}(T > T_c)}{I_{\text{1PL}}} = \frac{I_{\text{ZPL}}(T_c)}{I_{\text{1PL}}} = I^c = \frac{\gamma_{\text{ex}} N_{\text{db}}}{\Gamma_{\text{LO}}} = \frac{q}{1 - q}. \quad (4.11)$$

Образование полярона на оборванных связях при $T < T_c$ приводит к следующей температурной зависимости:

$$\frac{I_{\text{ZPL}}(T < T_c)}{I_{\text{1PL}}} = I^c [1 - \rho_{\text{db}}(T) \rho_{\text{ex}}(T)]. \quad (4.12)$$

Температурная зависимость отношения $I_{\text{ZPL}}/I_{\text{1PL}}$, показана на Рис. 4.5(с) и 4.5(д). Расчеты проводились в той же модели и для тех же параметров, что и на Рис. 4.5(а) и 4.5(б). Видно, что образование ДВМР-полярона при $T < T_c$ приводит к существенному уменьшению относительной интенсивности бесфононной линии. Интенсивность возбуждения I_{ex} также сильно зависит от этого отношения. Действительно, средняя экситонная заселенность $N_{\text{ex}} \propto G_{\text{ex}}$ увеличивается с интенсивностью I_{ex} и увеличивает скорость накачки поляризации спина оборванных связей $2\gamma_{\text{ex}} N_{\text{ex}}(T_c)$. Вычисления для нескольких значений параметра релаксации $\gamma_{\text{db}}/2\gamma_{\text{ex}} N_{\text{ex}}(T_c)$ показывают, что его увеличение в свою очередь увеличивает критическую температуру T_c и приводит к подавлению бесфононной линии при больших температурах, см. Рис. 4.5(с). Из рисунка 4.5(д) следует, что увеличение q приводит к большому изменению $I_{\text{ZPL}}(T < T_c)/I_{\text{ZPL}}(T_c)$ с ростом температуры.

Рассмотрим теперь температурные зависимости сдвига Стокса S_{ZPL} и S_{1PL} для бесфононной и первой фононной линий, соответственно, при температурах ниже T_c в условиях формирования ДВМР полярона. Обменное взаимодействие с упорядоченными спинами оборванных связей расщепляет основное состояние

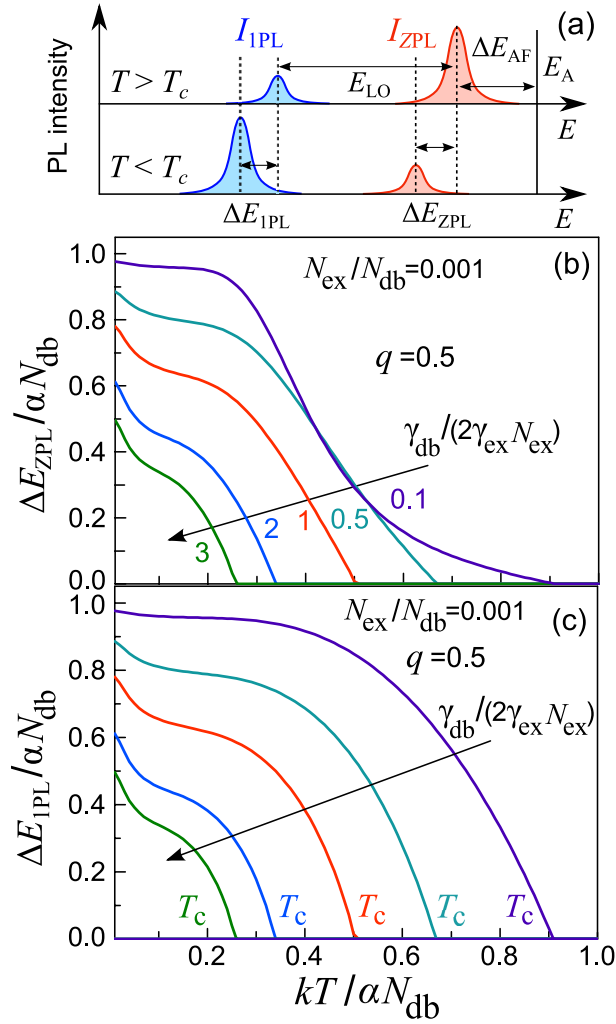


Рис. 4.6. Температурные зависимости сдвига Стокса для бесфононной и первой фононной линий. (а) Схема структуры линий ФЛ в FLN экспериментах выше и ниже критической температуры образования магнитного полярона на оборванных связях T_c . (б) Температурные зависимости сдвига Стокса бесфононной линии $\Delta E_{ZPL}/\alpha N_{db}$ как функция $k_B T/\alpha N_{db}$. (в) Температурная зависимость сдвига Стокса первой фононной линии $\Delta E_{1PL}/\alpha N_{db}$ как функция $k_B T/\alpha N_{db}$. Вычисления выполнены для следующих отношений скорости релаксации спинов оборванных связей и скорости их накачки $\gamma_{db}/(2\gamma_{ex}N_{ex}(T_c)) = 0.1, 0.5, 1, 2, 3$ и относительной эффективности рекомбинации с помощью спинов оборванных связей $q = 0.5$.

экситона на два подуровня, разделенные энергией $\pm\Delta E_{\text{ex}}/2 = \pm\alpha N_{\text{db}}\rho_{\text{db}}(T)$, и заселенности этих подуровней $N_{\text{ex},\pm 2}$ различаются. Это приводит к различным вероятностям переходов с помощью фононов с ± 2 подуровней, так что температурная зависимость сдвига Стокса первой фононной линии оказывается следующей:

$$S_{\text{1PL}} = E_{\text{LO}} + \Delta E_{\text{AF}} + \Delta E_{\text{1PL}} = E_{\text{LO}} + \Delta E_{\text{AF}} + \alpha N_{\text{db}}\rho_{\text{db}}\rho_{\text{ex}}. \quad (4.13)$$

Здесь предполагается, что расщепление основного экситонного уровня $\Delta E_{\text{ex}} = 2\alpha\rho_{\text{db}}N_{\text{db}}$ меньше ширины линии, и не может быть детектирована экспериментально.

Для описания температурной зависимости стоксовского сдвига бесфононной линии следует учесть различные времена релаксации $\Gamma_{\text{flip-flop}}^{\pm 2}$ двух экситонных подуровней. Прямой расчет дает следующие температурные зависимости сдвига Стокса для бесфононной линии:

$$S_{\text{ZPL}} = \Delta E_{\text{AF}} + \Delta E_{\text{ZPL}} = \Delta E_{\text{AF}} + \alpha N_{\text{db}}\rho_{\text{db}} \frac{\rho_{\text{ex}} - \rho_{\text{db}}}{1 - \rho_{\text{ex}}\rho_{\text{db}}}. \quad (4.14)$$

На Рис. 4.6 показаны температурные зависимости поляронных поправок к сдвигам $\Delta E_{\text{ZPL}}/\alpha N_{\text{db}}$ и $\Delta E_{\text{1PL}}/\alpha N_{\text{db}}$ как функции отношения $\alpha N_{\text{db}}/k_{\text{B}}T$, вычисленные для параметров $\gamma_{\text{db}}/(2\gamma_{\text{ex}}N_{\text{ex}}(T_{\text{c}})) = 0.1, 0.5, 1, 2, 3$ и $q = 0.5$. При очень низких температурах $\rho_{\text{ex}} \approx 1$ и $\Delta E_{\text{ZPL}} \approx \alpha N_{\text{db}}\rho_{\text{db}} \approx \Delta E_{\text{1PL}}$. Расчеты проводились в той же модели, что и на Рис. 4.5. Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, в этой модели ожидается заметное влияние интенсивности возбуждения на наблюдаемые эффекты. При других условиях релаксации спинов или возбуждения, приводящих к модели, описываемой Ур. (4.9), заметной зависимости стоксова сдвига и относительной линии ZPL от интенсивности возбуждения не ожидается.

4.7. Анализ экспериментальных данных и определение параметров полярона в нанокристаллах CdSe

Ранее в этой главе было показано, что формирование DBMP-полярона уменьшает скорость рекомбинации экситона и приводит к сдвигу энергии излучения на энергию полярона. Рост температуры разрушает динамическую поляризацию

и образование магнитного полярона. Это увеличивает скорость рекомбинации при помощи оборванных связей на поверхности и, как следствие, интенсивность бесфононной линии, и уменьшает стоковский сдвиг ФЛ. Все эти явления наблюдались в спектрах FLN [12, 223], но до настоящего времени не были объяснены. Подчеркнем, что необъясненные в течение 20 лет особенности оптических спектров из работ [12, 223] послужили отправной точкой для развития представленной в данной Главе теории.

Применим построенную теорию к описанию экспериментальных данных о температурной зависимости сдвига Стокса, полученных в работе [223]. Рис. 4.7 показывает экспериментальную зависимость S_{ZPL} от температуры для нанокристаллов CdSe радиусом $a = 1.2$ нм вместе с результатами расчетов (синие кривые), выполненных в рамках развитой здесь модели рекомбинации темного экситона и формирования магнитного полярона. Расчеты выполнены с помощью Ур. (4.5) при следующих параметрах модели: $\alpha = 0.185$ мэВ, $N_{db} = 40$, $\gamma_{db} \approx 0.012 \mu s^{-1}$, $q = 0.66$. Среднее число заполнения для экситонов в неполяризованном состоянии в расчете на один нанокристалл $N_{ex} = 0.2$, что соответствует условиям эксперимента [12, 223]. Для набора параметров, описывающих экспериментальные данные, $\alpha N_{db} = 7.4$ мэВ, и $\Gamma_{db}(T > T_c) = \gamma_{ex} N_{db} = 0.4 \mu s^{-1}$, где $T_c \approx 22$ К. На вставке Рис. 4.7 показана температурная зависимость отношения интенсивностей I_{ZPL}/I_{PL} и время жизни ФЛ τ , вычисленные для тех же параметров. При заданных параметрах модели, увеличение размера нанокристалла вплоть до 3.5 нм увеличивает характерную энергию αN_{db} в 5 раз, а критическая температура T_c формирования полярона уменьшается с 22 до 4.5 К. Это согласуется с тем, что в таких нанокристаллах зависимость стоковского сдвига от температуры не наблюдалась [12, 223].

Таким образом, модель формирования полярона при температурах ниже критической позволила впервые объяснить качественно наблюдавшиеся в работах [12, 223] температурные зависимости спектров сужения линии ФЛ при селективном возбуждении (спектров FLN) и найти набор параметров, описывающих количественно температурную зависимость стоковского сдвига ZPL. Для дальнейшей проверки модели были спланированы и выполнены в ТУ Дортмунда экспериментальные исследования спектров FLN нанокристаллов CdSe радиусом 1.4

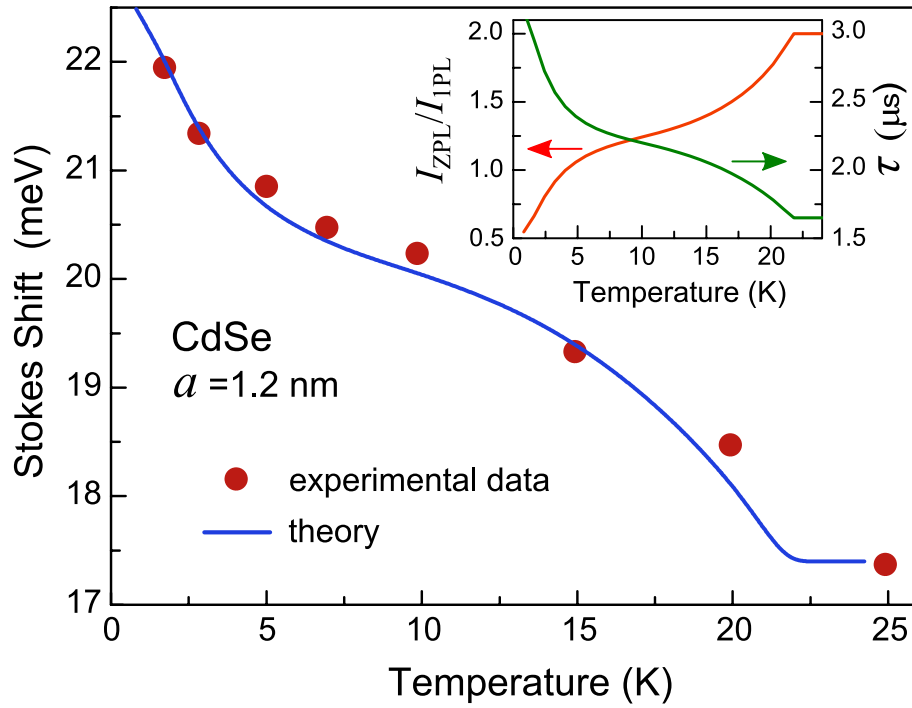


Рис. 4.7. Температурно-зависимый стоксовский сдвиг бесфононной линии для нанокристалла CdSe радиусом $a = 1.2$ нм. Экспериментальные данные взяты из работы [223]. Результаты расчета в рамках модели магнитного полярона на спиных оборванных связях показаны сплошными кривыми. Параметры модели приведены в тексте. На вставке показана температурная зависимость отношения I_{ZPL}/I_{1PL} интенсивностей и времени жизни экситона τ , рассчитанные при тех же значениях параметров.

нм, синтезированных двумя различными методами с различной пассивацией поверхности [17]. В обоих типах нанокристаллов наблюдались качественно одинаковые, но количественно отличающиеся зависимости спектров от температуры T , от скорости генерации экситонов G_{ex} и от продолжительности возбуждения при постоянном возбуждении. Это подтверждает связь наблюдавшихся эффектов со свойствами поверхности и с влиянием эффекта уширения линии экситона со временем в результате процессов ионизации и нейтрализации. Пример спектров FLN при температурах от 1.56 до 25 К для одного типа нанокристаллов был показан на Рис. 3.6 в Главе 3. Данные получены при длительном (более двух часов) возбуждении постоянным светом с энергией $E_A = 2.333$ эВ и мощностью, соответствующей скорости генерации экситонов $G_{ex} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ нс $^{-1}$. Анализ спектров позволяет построить зависимости стоксовых сдвигов S_{ZPL} и S_{1PL} и отношения интенсивностей этих линий I_{ZPL}/I_{1PL} от температуры. Эти зависимости

показаны на Рис. 4.8а.

Мы предполагаем, что полученные температурные зависимости S_{ZPL} , S_{1PL} и I_{ZPL}/I_{1PL} , показанные на Рис. 4.8(а), должны описываться выражениями (4.14), (4.13) и (4.12) вне зависимости от условий накачки и релаксации спинов оборванных связей. Из уравнений (4.13) и (4.12) легко видеть, что стоксовский сдвиг первой фононной линии $S_{1PL} = E_A - E_{1PL}$ параметрически связан с отношением интенсивностей как

$$S_{1PL} = E_1 - E^c I_{ZPL}/I_{1PL}, \quad (4.15)$$

где $E_1 = E_p + E_{AF} + E_{LO} = E_{sat} + E_{LO}$ и $E^c = E_p/I^c$. В интервале, где $\rho_{ex} \approx 1$, аналогичная линейная зависимость выполняется для стоксовского сдвига бесфононной линии $S_{ZPL} = E_A - E_{ZPL}$:

$$S_{ZPL} = E_{sat} - E^c I_{ZPL}/I_{1PL}. \quad (4.16)$$

На Рис. 4.8(б) показаны параметрические зависимости сдвига бесфононной и первой фононной линии как функции отношения интенсивностей для данных, отвечающих Рис. 4.8(а). Линейная аппроксимация дает значения $E_{sat} = E_p + \Delta E_{AF} \approx 10.2$ мЭВ, $E_{LO} = E_1 - E_{sat} = 26.5 \pm 0.5$ мЭВ и $E^c = E_p/I^c \approx 2.9$ мЭВ. Таким образом, важные соотношения между параметрами полярона могут быть получены непосредственно из параметрических зависимостей, показанных на Рис. 4.8(б).

Заметим, что синие (для сдвига бесфононной линии) и красные (для сдвига первой фононной линии) символы на Рис. 4.8(б) параметризованы изменением поляризации ρ_{db} спинов оборванных связей и поляризации экситона ρ_{ex} с температурой при заданной плотности мощности возбуждения (скорости генерации экситонов G_{ex}). Однако эти же параметрические зависимости из уравнений (4.15) и (4.16) могут быть также применены, когда ρ_{db} и ρ_{ex} зависят от скорости генерации G_{ex} при заданной температуре. Соответствующие данные, измеренные при температуре $T = 1.56$ К и $G_{ex} = 10G_0$, $50G_0$ и $1000G_0$ (где $G_0 = \cdot 10^{-5}$ нс $^{-1}$) показаны зелеными символами на Рис. 4.8(б). Видно, что увеличение скорости генерации приводит к увеличению стоксова сдвига и уменьшению относительной интенсивности ZPL, согласно той же параметрической зависимости (4.16). Однако наблюдаемый эффект меньше, чем это предсказывает Ур. (4.5). Кроме того,

дополнительные исследования уменьшения стоковского сдвига после выключения источника постоянного возбуждения свидетельствуют об очень медленной (порядка 4 часов) релаксации спиновой системы в невозбужденных нанокристаллах [17]. Потому для дальнейшего детального анализа температурных зависимостей, представленных на Рис. 4.8(a) мы воспользуемся Ур. (4.9).

Самосогласованное решение уравнений (4.2) и (4.9) при каждой температуре полностью описывает поляронное состояние с $\rho_{\text{db}}(T)$ and $\rho_{\text{ex}}(T)$. При этом нетривиальные решения существуют только при температурах ниже критической температуры T_c . Находя решения уравнений (4.2) и (4.9) для температур от 0К до T_c , мы получаем согласованные зависимости поляризации от температуры и можем описать температурные зависимости стоковых сдвигов и относительной интенсивности. Для описания экспериментальных температурных зависимостей на Рис. 4.8(a) применялась подгонка параметров N_{db} , χ_{eff} , и ΔE_{AF} (один набор параметров для всех кривых). Параметры $\alpha = E_p/N_{\text{db}}$ и $I_c = E_p/E^c$ были выведены из ранее определенных параметров на Рис. 4.8(b) $E_p = E_{\text{sat}} - \Delta E_{\text{AF}} = 10.2 - \Delta E_{\text{AF}}$ мэВ and $E^c = 2.9$. Соответствующие изменения зависимостей $\rho_{\text{db}}(T)$ и $\rho_{\text{ex}}(T)$ от температуры показаны на Рис. 4.9. Критическая температура $T = 35$ К отвечает $\rho_{\text{db}}(T_c) = \rho_{\text{ex}}(T_c) = 0$.

Температурные зависимости медленной компоненты времени жизни (Рис. 4.8(c)), экспериментальные данные совпадают с данными на Рис. 3.7 [17], Глава 3) подгонялись одновременно с тем же набором параметров с помощью уравнения (3.51), в котором учтена зависимость временем жизни темного экситона от температуры:

$$\Gamma_{\text{F}}(T) = \Gamma_{\text{LO}} + \Gamma_{\text{db}}^c [1 - \rho_{\text{db}}(T)\rho_{\text{ex}}(T)]. \quad (4.17)$$

Скорость рекомбинации светлого экситона Γ_{A} определена из времени жизни при больших температурах. Другие дополнительно изменяющиеся параметры – скорость рекомбинации темного экситона Γ_{LO} при помощи оптических фононов и скорость рекомбинации темного экситона $\Gamma_{\text{db}}^c = \gamma_{\text{ex}}N_{\text{db}}$ через переворот спина с участием оборванных связей на поверхности при $T > T_c$.

Все параметры, определенные из экспериментальных данных, приведены в Табл. 4.1. Важно отметить, что все энергетические параметры полярона и значение $\Delta E_{\text{AF}} = 3.2$ мэВ одинаковы для всех четырех одновременно подгонявшихся

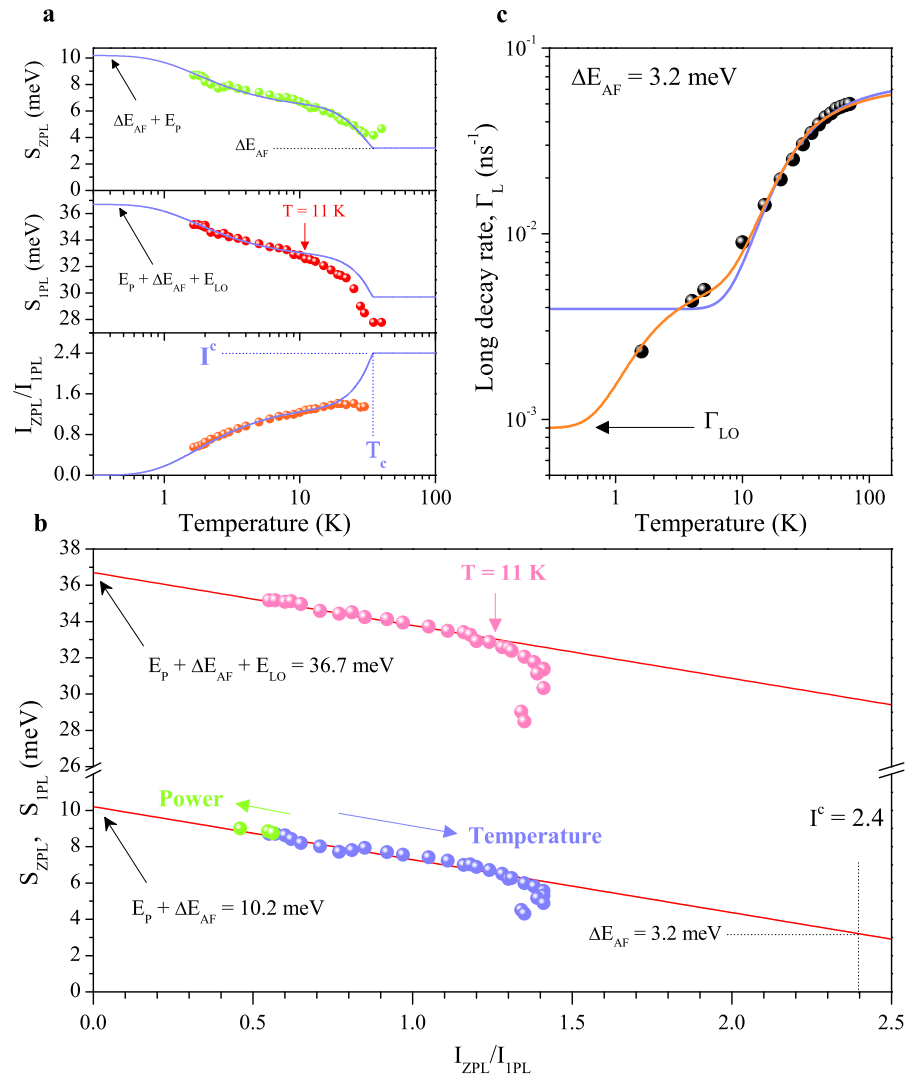


Рис. 4.8. Теоретическое моделирование и определение параметров полярона. Секция **a**: температурные зависимости стоксова сдвига бесфононной линии S_{ZPL} (верхняя часть) и первой фононной линии S_{1PL} (средняя часть), и отношение интенсивностей I_{ZPL}/I_{1PL} (нижняя часть), извлеченные из температурных зависимостей спектров на Рис. 3.6 [17] (Глава 3), измеренных при возбуждении более 2 часов с мощностью, соответствующей скорости генерации экситонов $G_{ex} = 7G_0 = 7 \cdot 10^{-5}$ нс⁻¹. Символы отвечают экспериментальным данным из работы [17] (Рис. 3.7 Глава 3), сплошные кривые – теоретическому расчету, описанному в тексте. Секция **b**: параметрические зависимости E_{ZPL} (синие символы) и E_{1PL} (красные) от I_{ZPL}/I_{1PL} . Зеленые символы отвечают экспериментальным измерениям после двух часов освещения при уровне накачки G_0 , $G_{ex} = 10G_0$, $50G_0$ и $1000G_0$ при $T = 1.56$ К. Красные линии отвечают линейным зависимостям (4.16) и (4.15). Секция **c**: температурные зависимости скорости медленного распада. Символами показаны экспериментальные данные, сплошные кривые – теоретический расчет с помощью уравнений (3.51) без учета (синяя линия) и с учетом (желтая линия) активации темного экситона.

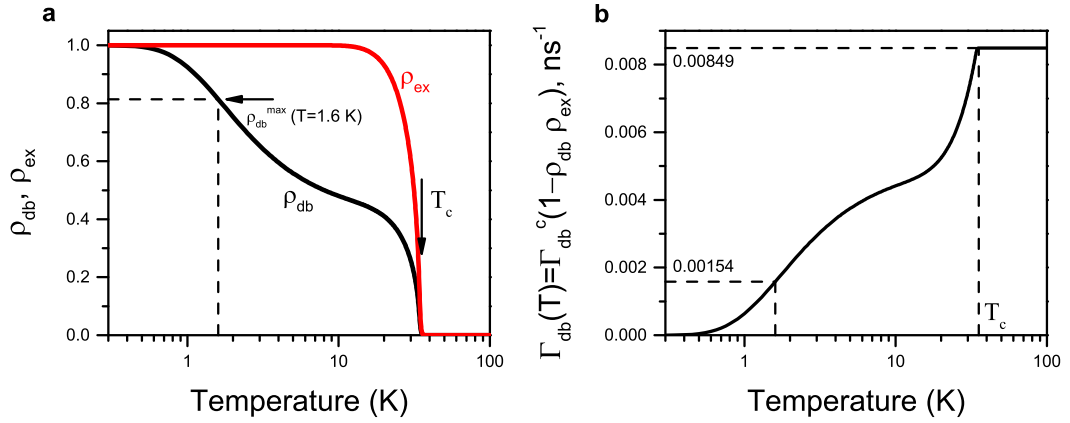


Рис. 4.9. (а) Изменение поляризаций ρ_{ex} и ρ_{db} с температурой. (б) Изменение Γ_{db} с температурой. Критическая температура формирования ДВМР-полярона составляет $T_c \approx 35$ К.

Таблица 4.1. Параметры магнитного полярона в нанокристаллах CdSe с радиусом $a = 1.4$ нм

Параметр	Значение	Комментарий
ΔE_{AF}	3.2 мэВ	из подгонки $\Gamma_L(T), E_{ZPL}(T), E_{1PL}(T), I_{ZPL}/I_{1PL}$
E_{sat}	10.2 мэВ	из параметрической зависимости $E_{ZPL}(I_{ZPL}/I_{1PL})$
$E_p = \alpha N_{db}$	7 мэВ	выведено как $E_{sat} - \Delta E_{AF}$
N_{db}	60	из подгонки $\Gamma_L(T), E_{ZPL}(T), E_{1PL}(T), I_{ZPL}/I_{1PL}$
α	≈ 0.12 мэВ	выведено как E_p/N_{db}
$\rho_{db}^{max}(T = 1.6 \text{ K})$	≈ 0.8	Рис. 4.9(а)
T_c	≈ 35 К	Рис. 4.9
χ_{eff}	1.5	из подгонки $\Gamma_L(T), E_{ZPL}(T), E_{1PL}(T), I_{ZPL}/I_{1PL}$
E^c	2.9	из параметрической зависимости $E_{ZPL}(I_{ZPL}/I_{1PL})$
I_c	≈ 2.4	выведено как E_p/E^c
q	≈ 0.71	выведено как $I_c/(I_c + 1)$
$\Gamma_{db}(T = 1.6 \text{ K})$	0.00154 нс ⁻¹	Рис. 4.9(б)
$\Gamma_{db}^c = \Gamma_{db}(T = T_c)$	0.00849 нс ⁻¹	Рис. 4.9(б)

экспериментальных зависимостей. Единственным исключением является отношение $\Gamma_{\text{db}}^c/\Gamma_{\text{LO}}$, полученное из Рис. 4.8(с). Можно ожидать, что это отношение должно отвечать значению $I_c = 2.4$ на Рис. 4.8(а) и Рис. 4.8(б), однако это ожидание не выполняется. Это различие может быть объяснено разными условиями возбуждения (резонансное и нерезонансное импульсное возбуждения, соответственно). Определенное энергетическое расстояние $\Delta E_{\text{AF}} = 3.2$ мэВ между темным и нижним светлым экситонами для нанокристаллов CdSe с радиусом 1.4 нм соответствует вытянутым нанокристаллам с $\mu = (c/b - 1) \approx 0.06$. Подчеркнем, что $\Delta E_{\text{AF}} = 3.2$ мэВ значительно меньше стоксовых сдвигов ZPL, наблюдающихся при низких температурах.

Желтая теоретическая кривая на Рис.4.8(с) имеет две четко различимые ступени активации времени жизни. Первая отвечает тепловому разрушению магнитного DBMP полярона, приводящему к активации рекомбинации темного экситона. Вторая отвечает термическому заселению состояний светлого экситона. Из Рис. 4.9 при этом видно, что в активации скорости излучательной рекомбинации темного экситона также можно выделить два участка. Первый связан с уменьшением поляризации спинов оборванных связей ρ_{db} с температурой при практически полной поляризации темного экситона $\rho_{\text{ex}} \approx 1$. При этом заселен и дает вклад в ФЛ только нижний подуровень темного экситона–полярона. На втором этапе активируется верхний отщепленный подуровень темного экситона. Однако в данном конкретном случае второй этап активации темного экситона не проявляется отчетливо в температурной зависимости Γ_L и остается замаскированным температурным заселением светлого экситона, которое начинает играть роль уже при температуре $T \geq 11$ К, далеко не доходя до критической температуры $T_c \approx 35$ К. Влияние светлого экситона объясняет отклонение теоретических и экспериментальных кривых при температурах выше 11 К на Рис. 4.8(а) (средняя и нижняя секция) и Рис. 4.8(с).

4.8. Основные результаты и выводы Главы 4

1. Теоретически предсказано и изучено новое явление, состоящее в том, что вследствие динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности в немагнитных полупроводниковых нанокристаллах может воз-

никать макроскопический магнитный момент. Магнитный момент в индивидуальных нанокристаллах направлен вдоль анизотропной оси и исчезает при усреднении в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов.

2. Динамическая поляризация спинов оборванных связей происходит при температурах ниже критической в процессе оптической накачки и излучательной рекомбинации темных экситонов и приводит к образованию поверхностного магнитного полярона. При этом излучательная рекомбинация, сопровождающаяся переворотом спина оборванной связи, в поляронном состоянии подавляется, а энергия приобретает дополнительный красный сдвиг, что позволяет оптическое детектирование данного явления.
3. Критическая температура формирования полярона и поляронная энергия прямо пропорциональны полной энергии обменного взаимодействия между спином электрона в нанокристалле и спинами оборванных связей на поверхности, которая убывает с радиусом нанокристалла. В то же время скорость излучательной рекомбинации темного экситона, обусловленная переворотом спина оборванной связи на поверхности, в малых нанокристаллах возрастает с радиусом нанокристалла.
4. Формирование магнитного полярона и его подавление с ростом температуры объясняют температурные зависимости стоксова сдвига бесфонной и связанной с оптическими фононами линии ФЛ, а также температурную активацию времени жизни темного экситона. Анализ температурных зависимостей спектров сужения ФЛ при длительном резонансном возбуждении и динамики распада ФЛ нанокристаллов CdSe радиусом 1.4 нм позволил определить параметры полярона.

Линейная и циркулярная поляризация фотолюминесценции экситонов от ансамбля нанокристаллов

Глава написана по материалам работ [A25, A20, A27, A21, A18].

5.1. Введение к Главе 5

Поляризационная спектроскопия наноструктур является мощным инструментом исследования электронной структуры, спиновых взаимодействий и взаимодействий носителей заряда со светом в режиме сильного размерного квантования. Все процессы в полупроводниках, приводящие к поляризационной зависимости их оптических свойств, имеют общий главный источник - неоднородность населенности различных состояний [235]. Неоднородность населенности можно создать с помощью оптической накачки - возбуждением линейно или циркулярно поляризованным светом. При этом поляризационные исследования позволяют получать информацию об анизотропии оптических свойств экситонных состояний, в том числе идентифицировать скрытую анизотропию локализованных экситонов [236].

Поляризационные свойства коллоидных наноструктур в нулевом магнитном поле определяются двумя факторами: анизотропией локального электрического поля света и симметрией экситонных состояний, участвующих в оптических переходах. Как уже упоминалось в Главе 3, эффект локального поля состоит в перенормировке электрического поля света внутри наноструктуры, \mathbf{E}_{in} , относительно электрического поля \mathbf{E}_{out} снаружи. Эта перенормировка связана с большой разницей (до порядка величины) в диэлектрической проницаемости внутри, ϵ^{in} , и снаружи, ϵ^{out} наноструктуры [211, 212]. В случае несферических наноструктур эффект локального поля становится анизотропным - сила взаимодействия носителей со светом зависит от угла между вектором электрического поля и направлением длинных и коротких осей наноструктуры [213]. В результате веро-

ятность поглощения света внутри наноструктуры и вероятность излучательной рекомбинации носителей зависят от поляризации света даже в случае полностью изотропных правил отбора для дипольных экситонных переходов. Это приводит к тому, что линейно поляризованный свет избирательно возбуждает те наноструктуры, длинная ось которых направлена параллельно вектору поляризации света. Свет, излучаемый впоследствии той же самой наноструктурой, также преимущественно поляризован в том же направлении. Это позволяет детектировать линейно поляризованное излучение от ансамбля произвольно ориентированных наноструктур при нерезонансном возбуждении линейно поляризованным светом [237, 238], то есть наблюдать эффект памяти линейной поляризации. Как обсуждалось в Главе 3, для коллоидных нанокристаллов вероятности оптических переходов зависят также от симметрии светлых экситонных состояний, а при низких температурах - от механизма активации излучательной рекомбинации темного экситона. Эффект памяти линейной поляризации наблюдался экспериментально в ансамбле нанокристаллов CdSe в работах [172, 176].

В последнее время возник значительный интерес к композитным нанокристаллам, состоящим из сферического ядра CdSe, введенного в нанопалочку CdS, которые будем далее обозначать как DiR (Dot in Rods) CdSe/CdS. Коллоидные CdSe/CdS DiR наноструктуры продемонстрировали бóльший квантовый выход фотолюминесценции, чем нанороды CdSe, и были предложены в качестве источника одиночных поляризованных фотонов [239]. При этом интересно, что в таких структурах дырки локализованы в сферическом ядре CdSe, поэтому тонкая структура экситонов и анизотропия их оптических свойств зависит в основном от формы и размера ядра. Однако анизотропия локального электрического поля определяется геометрией нанорода CdS, вытянутого вдоль гексагональной оси c . В результате поляризационные свойства CdSe/CdS DiR наноструктур могут существенно отличаться от свойств сферических нанокристаллов CdSe или "чистых" вытянутых нанородов CdSe или CdS.

Эффективным инструментом исследования тонкой структуры и симметрии экситонных состояний является также поляризационная спектроскопия в магнитном поле. Теория циркулярной поляризации фотолюминесценции от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов была впервые развита в ра-

боте [187]. При этом предполагалось, что рекомбинация темного экситона ± 2 полностью наследует поляризационные свойства светлого экситона ± 1 . Однако, как было показано в Главе 3, это далеко не всегда так.

В данной Главе развита общая теория эффекта памяти линейной поляризации и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом разных механизмов активации темного экситона и с учетом анизотропии перенормировки локального электрического поля света. В параграфе 5.2 рассмотрен подробнее эффект локального поля и его анизотропия в плоских, сферических и вытянутых коллоидных нанокристаллах. В параграфе 5.3 изучена линейная поляризации ФЛ одиночных нанокристаллов, а в параграфе 5.4 получено общее выражение для степени памяти линейной поляризации от ансамбля произвольно ориентированных наноструктур с учетом обоих факторов анизотропии - локального электрического поля и правил отбора дипольных экситонных переходов для возбуждения и излучения, при этом рассмотрены различные сценарии возбуждения. В этом же параграфе дан анализ известных из литературы экспериментальных данных для эффекта памяти линейной поляризации, сделаны выводы о доминирующих механизмах активации темного экситона. Вторая часть главы посвящена исследованию циркулярной поляризации ФЛ нейтральных экситонов в магнитном поле. В параграфе 5.5 дан обзор известной из литературы теории циркулярной поляризации и представлено ее обобщение с учетом всех рассмотренных факторов анизотропии. Важно, что развитая теория позволяет установить связь между магнитоиндуцированной циркулярной и линейной поляризацией ФЛ нанокристаллов. В параграфе 5.6 дан анализ экспериментальных результатов магнитоиндуцированной циркулярной поляризации композитных нанокристаллов DiR CdSe/CdS. Параграф 5.7 подводит краткие итоги Главы 5.

5.2. Анизотропия эффекта локального поля в наноструктурах

Большой контраст диэлектрических проницаемостей $k = \epsilon^{\text{in}}/\epsilon^{\text{out}}$ внутри и снаружи нанокристаллов приводит к перенормировке электрического поля E^{in}

внутри нанокристалла относительно однородного внешнего поля \mathbf{E}^{out} в окружающей среде [213]. В случае наноструктур произвольной формы распределение поля может быть сильно неоднородным, и, в самом общем случае, не существует простого аналитического выражения для описания распределения поля внутри кристалла. Однако поле внутри нанокристалла будет однородно и пропорционально полю во внешней среде для наноструктур, имеющих относительно простую геометрическую форму: бесконечно длинных одномерных нанопроволок, двумерных квантовых ямы, эллипсоидов вращения или сферы. Для эллипсоидов вращения $(x^2 + y^2)/b^2 + z^2/c^2 = 1$ проекция электрического поля внутри нанокристалла E_{α}^{in} и снаружи E_{α}^{out} связаны выражением

$$E_{\alpha}^{\text{in}} = \frac{E_{\alpha}^{\text{out}}}{1 + n^{(\alpha)}(k - 1)}, \quad (5.1)$$

где $\alpha \equiv x, y, z$, коэффициенты деполяризации $n^{(\alpha)}$ зависят только от отношения b/c и не зависят от объема нанокристалла V , причем $n^{(z)} + n^{(x)} + n^{(y)} = 1$. Для сферы радиуса a коэффициенты деполяризации равны $n^{(z)} = n^{(x)} = n^{(y)} = 1/3$. В общем случае [213]:

$$n^{(z)} = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right) \leq \frac{1}{3} \quad \text{if } 0 < b/c \leq 1 \quad 0 \leq e < 1 \quad (5.2)$$

$$n^{(z)} = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \arctan e) \geq \frac{1}{3} \quad \text{if } 0 < c/b \leq 1 \quad 0 \leq e < \infty \quad (5.3)$$

$$n^{(x)} = n^{(y)} = [1 - n^{(z)}]/2, \quad e = \sqrt{|1 - b^2/c^2|}. \quad (5.4)$$

При малом отклонении формы от сферической $e \ll 1$ и близком к единице отношении b/c можно получить

$$n^{(z)} \approx \frac{1}{3} \mp \frac{2}{15} e^2 = \frac{1}{5} + \frac{2}{15} \left(\frac{b}{c} \right)^2, \quad (5.5)$$

$$n^{(x)} = n^{(y)} \approx \frac{1}{3} \pm \frac{1}{15} e^2 = \frac{2}{5} - \frac{1}{15} \left(\frac{b}{c} \right)^2. \quad (5.6)$$

Напротив, предельные случаи $b/c \ll 1$ или $c/b \ll 1$ отвечают одномерным нанопроволокам или двумерным квантовым ямам, соответственно. Действительно, в случае $b/c \ll 1$ из выражения (5.2) с $e \rightarrow 1$ следует

$$n^{(z)} \approx \left(\frac{b}{c} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{2c}{b} \right) - 1 \right] \rightarrow 0, \quad n^{(x)} = n^{(y)} \rightarrow \frac{1}{2}. \quad (5.7)$$

В случае $c/b \ll 1$ из выражения (5.3) с $e \rightarrow \infty$ следует

$$n^{(z)} \approx 1 - \frac{\pi c}{2b} \rightarrow 1, \quad n^{(x)} = n^{(y)} \rightarrow 0. \quad (5.8)$$

Данные предельные значения коэффициентов деполяризации могут быть непосредственно получены для бесконечно длинного одномерного цилиндра или двумерной квантовой ямы, соответственно [213]. Они показывают, что электрическое поле вдоль диэлектрически однородного направления, которое соответствует оси цилиндра либо плоскости квантовой ямы, не испытывает перенормировки, тогда как электрическое поле, направленное вдоль короткой оси структуры сильно уменьшается при диэлектрическом контрасте $k > 1$.

Когда размер наноструктуры меньше длины волны света, перенормировка амплитуды локального электрического поля света, которая входит в матричные элементы для вероятностей поглощения и спонтанного излучения, также может быть описана выражением (5.1) [211, 240, 241]. В данном случае нужно использовать значение диэлектрической проницаемости объемного материала для возбуждения с частотой поглощенного света ω_a , или детектирования с частотой испускаемого света ω_d [237], и $k(\omega) = \epsilon^{\text{in}}(\omega)/\epsilon^{\text{out}}(\omega)$. Заметим, что в данном длинноволновом пределе, перенормировка $\epsilon^{\text{in}}(\omega)$ вблизи энергии экситонного резонанса не должна быть включена в рассмотрение эффекта локального поля [240].

Так как поглощение света происходит только внутри наноструктуры, то вероятность $W_\alpha^a = W_\alpha(\omega_a)$ поглощения света, поляризованного вдоль направления $\alpha = x, y, z$ пропорциональна $|d_\alpha E_\alpha^{\text{in}}|^2$, где d_α - соответствующая проекция дипольного матричного элемента оператора импульса $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, описывающего межзонные оптические переходы. Таким образом, эффект локального поля уменьшает W_α^a за счет фактора экранирования $D_\alpha^a = 1/[1 + n^{(\alpha)}(k^a - 1)]^2$ с $k^a = k(\omega_a)$. В случае, когда по крайней мере один из носителей полностью локализован внутри наноструктуры (что является справедливым для всех коллоидных наноструктур ввиду очень высоких потенциальных барьеров), вероятность излучения $W_\alpha^d = W_\alpha(\omega_d)$ также будет уменьшена за счет параметра экранирования $D_\alpha^d = 1/[1 + n^{(\alpha)}(k^d - 1)]^2$ с $k^d = k(\omega_d)$.

В сферических нанокристаллах факторы экранирования одинаковы для всех направлений поляризации и равны

$$D_x = D_y = D_z = D^{\text{sph}} = \left[\frac{3\epsilon^{\text{out}}}{2\epsilon^{\text{out}} + \epsilon^{\text{in}}} \right]^2 = \left[\frac{3}{2 + k} \right]^2. \quad (5.9)$$

В случае несферических наноструктур факторы экранирования для переходов, поляризованных вдоль длинных осей будут меньше, чем для переходов, поляри-

зованных вдоль коротких осей. Например, в нанопроволоках или наностолбиках с $b/c \ll 1$ не будет происходить уменьшения вероятностей перехода, поляризованного вдоль оси анизотропии ($D_z = 1$), тогда как вероятности перехода для света, поляризованного перпендикулярно оси, будут уменьшены за счет эффекта локального поля

$$D_x = D_y = D_{\perp}^{1D} = \left[\frac{2\epsilon^{\text{out}}}{\epsilon^{\text{out}} + \epsilon^{\text{in}}} \right]^2 = \left[\frac{2}{1+k} \right]^2. \quad (5.10)$$

Напротив, в квантовых ямах или дисках с $c/b \ll 1$ не происходит уменьшения вероятностей перехода для света, поляризованного в плоскости ямы ($D_x = D_y = 1$), тогда как вероятности переходов, поляризованных вдоль оси анизотропии, будут уменьшены за счет эффекта локального поля

$$D_z = D_{\parallel}^{2D} = \left[\frac{\epsilon^{\text{out}}}{\epsilon^{\text{in}}} \right]^2 = \left[\frac{1}{k} \right]^2. \quad (5.11)$$

На рисунке 5.1 показаны зависимости отношения факторов экранирования $R = D_z/D_x$ (b) и обратной величины $1/R$ (a) от соотношения $b/c < 1$ для вытянутых (a), и от соотношения $c/b < 1$ для сплюснутых (b) нанокристаллов, имеющих эллипсоида вращения. Параметры вычислены для двух значений диэлектрической проницаемости $k = \epsilon^{\text{in}}/\epsilon^{\text{out}} = 3$ and $k = 5$.

5.3. Линейная поляризация фотолюминесценции одинокных нанокристаллов

В сферически симметричных структурах, поляризационные свойства экситонного поглощения и излучения определяются исключительно дипольными матричными элементами d_{α} ($\alpha = x, y, z$) и тонкой энергетической структурой экситона. В данном случае из-за диэлектрического контраста эффект локального поля приводит только к уменьшению темпа излучательной рекомбинации $1/\tau$, заданной выражением (3.13) (Глава 3) и вероятностей $W_{\alpha}^{\text{a(d)}} \propto D_{\alpha}^{\text{a(d)}}$ оптических переходов для всех поляризаций α в D^{sph} раз [211, 240–242]. При этом в случае, когда суммарный объем нанокристаллов намного меньше объема внешней диэлектрической среды, эффективный коэффициент преломления n в выражении (3.13) определяется диэлектрической константой окружающей матрицы как $n = \sqrt{\epsilon^{\text{out}}}$ [241, 242].

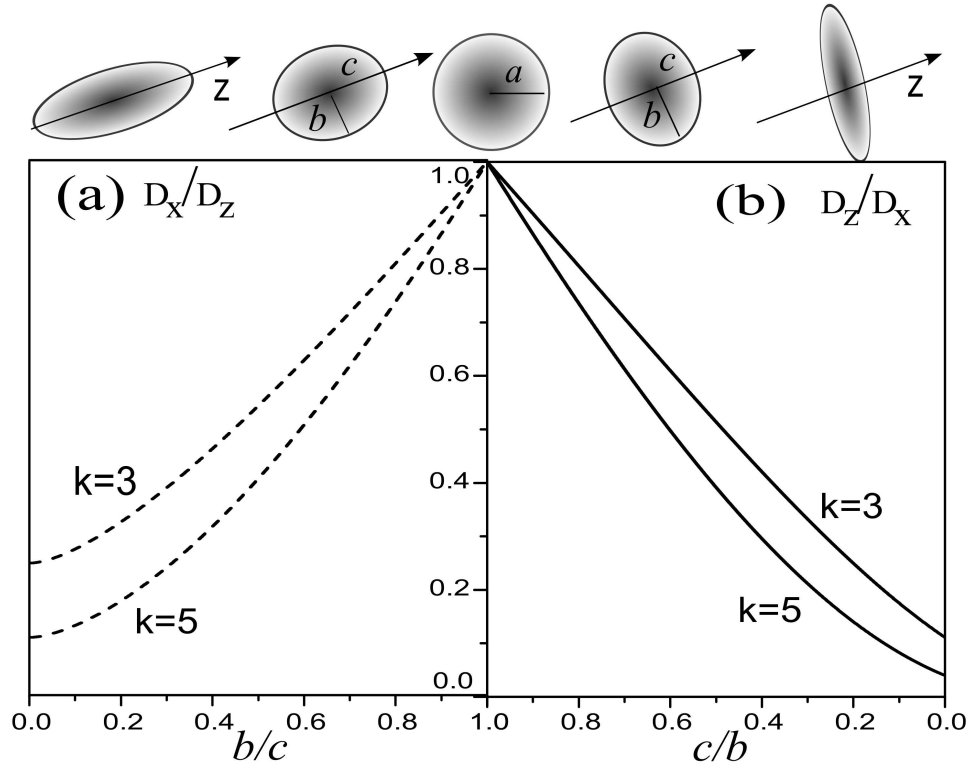


Рис. 5.1. Зависимость отношения факторов экранирования (а) $1/R = D_x/D_z$ (пунктирные кривые) и (б) $R = D_z/D_x$ (сплошные кривые) от соотношения $b/c = a/c$ для вытянутых (а) и от соотношения $c/b = c/a$ для сплюснутых (б) нанокристаллов, которые имеют форму эллипсоида вращения. Параметры вычислены для двух значений диэлектрической проницаемости $k = \epsilon^{\text{in}}/\epsilon^{\text{out}} = 3$ and $k = 5$.

В несферических наноструктурах эффект локального поля становится анизотропным и непосредственно влияет на поляризационные свойства экситонных оптических переходов. В случае однородного распределения дипольных матричных элементов $d_x^2 = d_y^2 = d_z^2 = d^2$, поляризация оптических переходов зависит только от анизотропии D_α . С учетом данного предположения, возникает линейная поляризация поглощения света

$$\rho = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \quad (5.12)$$

перпендикулярно падающего на нанопроволоку, где I_{\parallel} и I_{\perp} интенсивности света, поляризованного параллельно и перпендикулярно длинной оси проволоки, соответственно. Это было впервые предсказано в работе [243] и затем экспериментально получено и описано в работах [244, 245] для структур InGaAs/InP, содержащих квантовые ямы внутри квантовых проволок. Степень линейной по-

ляризации можно найти как

$$\rho \approx \sigma = \frac{\langle E_{\parallel} \rangle^2 - \langle E_{\perp} \rangle^2}{\langle E_{\parallel} \rangle^2 - \langle I_{\perp} \rangle^2} = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} = \frac{R - 1}{R + 1}. \quad (5.13)$$

Очевидно, что увеличение и насыщение поляризации с ростом отношения длины и ширины нанопроволоки, наблюдавшееся в работах [244, 245], связано с зависимостью соотношения $1/R = D_x/D_z$ от отношения b/c , показанного на Рис. 5.1(a).

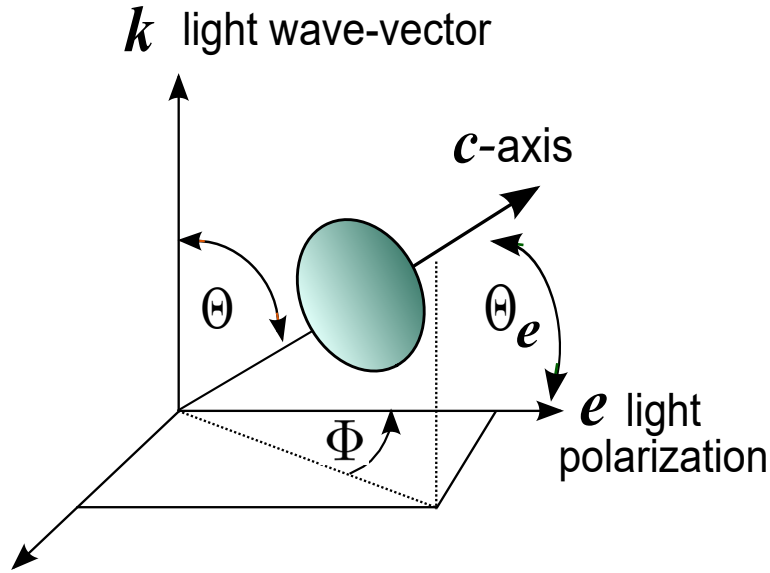


Рис. 5.2. Направление распространения \mathbf{k} и поляризации \mathbf{e} света относительно гексагональной оси анизотропии \mathbf{c} .

В общем случае для наноструктур эллипсоидальной формы относительная вероятность оптического перехода с вектором поляризации света \mathbf{e} дается выражением [237, 238, 246]

$$P_e = D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})(\mathbf{c}\mathbf{e})^2 = D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp}) \cos^2 \Theta_e \quad (5.14)$$

где ось \mathbf{c} нанокристалла направлена вдоль оси z и Θ_e - угол между \mathbf{e} и \mathbf{c} (см. геометрию распространения света на Рис.5.2). Для света, распространяющегося под углом Θ по отношению к оси \mathbf{c} , можно найти $\cos^2 \Theta_e = \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi$. Вероятность оптического перехода для неполяризованного света, распространяющегося под углом Θ по отношению к \mathbf{c} оси, может быть получена как

$$P_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P_e d\Phi = 0.5(D_{\parallel} + D_{\perp})[1 - (\mathbf{c}\mathbf{k})^2] = 0.5(D_{\parallel} + D_{\perp})[1 - \cos^2 \Theta], \quad (5.15)$$

где \mathbf{k} - волновой вектор света.

Степень линейная поляризации поглощения или излучения света, распространяющегося под углом Θ по отношению к оси анизотропии \mathbf{c} наноструктуры с вектором поляризации \mathbf{e} (см. Рис.5.2), имеет вид:

$$\rho(\Theta, \Phi) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{(R - 1) \sin^2 \Theta \cos 2\Phi}{(1 + \cos^2 \Theta) + R \sin^2 \Theta}. \quad (5.16)$$

Выражение (5.16) является обобщением выражения (5.13) для произвольной геометрии распространения света. Степень линейной поляризации максимальна, когда параллельная ось анализатора \mathbf{e} удовлетворяет условию $\cos 2\Phi = 1$.

5.3.1. Учет анизотропии правил отбора для дипольных переходов

Приведенное выше рассмотрение поляризационных свойств излучаемого и поглощаемого света было выполнено с предположением об изотропных экситонных дипольных правилах отбора: $d_x^2 = d_y^2 = d_{\perp}^2 = d_z^2 = d_{\parallel}^2$. Для коллоидных наноструктур, однако, такое рассмотрение в большинстве случаев неприменимо. Как обсуждалось в Главе 3, расщепления тонкой структуры экситона в условиях сильного пространственного ограничения возрастают, и разные экситонные состояния характеризуются разной поляризацией дипольных моментов. В данном случае, эффективные дипольные матричные элементы для излучаемого света должны быть вычислены с учетом всех излучающих экситонных состояний и их заселенностей, подчиняющихся равновесному распределению [72, 247]. Данные явления могут быть легко соединены с предыдущим рассмотрением путем замены D_{\parallel}^d и D_{\perp}^d на $D_{\parallel}^d |d_{\parallel}^d|^2$ и $D_{\perp}^d |d_{\perp}^d|^2$ во всех приведенных ранее выражениях, где

$$|d_{\parallel}^d|^2 = \sum_i N_i |d_{\parallel}^i|^2, \quad (5.17)$$

$$|d_{\perp}^d|^2 = \sum_i N_i |d_{\perp}^i|^2. \quad (5.18)$$

Здесь N_i - относительная заселенность i -го экситонного состояния ($\sum_i N_i = 1$), и $|d_{\parallel}^i|^2 = |d_z^i|^2$ и $|d_{\perp}^i|^2 = |d_x^i|^2 = |d_y^i|^2$ описывают квадраты дипольных матричных элементов $\hat{\mathbf{p}}_z$ и $\hat{\mathbf{p}}_{x,y}$ для i -го экситонного состояния. Такая подстановка приводит к обобщенным выражениям для степени линейной поляризации света, испускаемого отдельной наноструктурой. Чтобы обобщить выражение (5.16), нужно за-

менить в выражении параметр анизотропии локального поля R на параметр полной анизотропии $r_d = Rf_d$, где параметр $f_d = |d_{\parallel}^d|^2/|d_{\perp}^d|^2$ описывает анизотропию правил отбора излучающих состояний экситона.

Такой подход позволяет, например, объяснить поляризационные свойства одиночных коллоидных нанородов. Структура экситонов в них существенно зависит от отношения полуосей b/c [72, 173, 181]. В случае малого отношения b/c , оптические свойства коллоидных нанородов CdSe определяются нижними светлыми экситонными состояниями с проекциями $F = \pm 1$ и $F = 0^U$, которые сформированы в основном из легких дырок. Дипольные матричные элементы оператора импульса $\hat{p}_{\pm 1} = (\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y)/2$, вычисленные для $F = \pm 1$ экситонов выражены через невырожденный диполь светлого $F = 0^U$ экситона d_0 : $|d_{+1}|^2 = |d_{-1}|^2 = |d_0|^2/8$. Это приводит к зависимости параметра $f_d(T)$, а следовательно и параметра $r_d(T) = Rf_d(T)$ от температуры T [72]:

$$r_d(T) = R \frac{|d_{\parallel}^d|^2}{|d_{\perp}^d|^2} = R \frac{N_0 |d_0|^2}{N_{+1} |d_{+1}|^2 + N_{-1} |d_{-1}|^2} = 4R \exp \frac{E_{\pm 1} - E_0}{k_B T}, \quad (5.19)$$

где $E_{\pm 1} < E_{\pm 0}$ – энергии экситонных состояний с $F = \pm 1$ и $F = 0$, соответственно, и k_B – постоянная Больцмана. Выражение (5.16) (с заменой R на r_d из выражения (5.19)) объясняет высокую степень линейной поляризации (87 %) вдоль длинной оси нанорода CdSe при комнатной температуре, наблюдавшуюся для $\Theta = 90^\circ$ [72, 248]. При понижении температуры поляризация падает из-за уменьшения заселенности экситонного состояния $F = 0^U$ [72]. Это напрямую отражается экспоненциальным спадом параметра анизотропии f_d , и следовательно параметра r_d из выражения (5.19) с уменьшением температуры.

До данного момента речь шла о правилах отбора для дипольно–разрешенных "светлых" экситонных состояний. При низких температурах поляризационные свойства коллоидных наноструктур определяются нижним темным экситонным состоянием. Как обсуждалось в Главе 3, наиболее часто исследуются сферические или слегка деформированных нанокристаллы гексагонального CdSe, в которых нижнее экситонное состояние соответствует темному экситону $F = \pm 2$. Как показано в Главе 3, излучательная рекомбинация темного экситона становится возможна в результате подмешивания состояний светлых экситонов с проекцией момента $F = \pm 1$ или $F = 0$. Матричные элементы дипольного момента $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2$ и $|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2$, приобретаемого экситонами с $F = \pm 2$, зависят от типа подмешен-

ных светлых экситонных состояний с $F = \pm 1$ или $F = 0$, соответственно, и, таким образом, определяются механизмами подмешивания [A27].

Даже если неизвестно, какой именно механизм приводит к активации темного экситона, введение параметра анизотропии $r_d = Rf_d = R|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2/|d_{\perp}^{\pm 2}|^2$ позволяет произвести анализ свойств линейной поляризации и степени циркулярной поляризации, индуцированной внешним магнитным полем, для отдельной наноструктуры и ансамблей случайным образом ориентированных наноструктур [A20]. Для отдельных наноструктур, степень линейной поляризации ρ излучаемого света снова определяется выражением (5.16) с замененной R на r_d . Параметр f_d для темного экситона также может зависеть от внешнего магнитного поля из-за вызванного магнитным полем подмешивания экситонных состояний с $F = \pm 1$, что может приводить к зависимости ρ от магнитного поля [A20].

Недавние исследования [180, A20] показали, что в CdSe/CdS DiR структурах состояние с проекцией момента $F = \pm 2$ на гексагональную ось c также является нижним экситонным состоянием. При этом их излучение при комнатной температуре линейно поляризовано на 75% вдоль длинной оси [239]. Интересно, что хотя параметр анизотропии $R > 1$ эффекта локального поля в данных структурах полностью определяется формой нанорода CdS, тонкая структура экситона определяется радиусом и формой ядра CdSe, c -ось которого направлена вдоль длинной оси нанорода, а также толщиной оболочки CdS [249, 250]. Было показано, что когда диаметр ядра CdSe растет, поляризация в данных структурах изменяется от типичной для сферических нанокристаллов CdSe до типичной для нанородов [250]. Напротив, излучение одиночных сферических нанокристаллов CdSe и сферических композитных нанокристаллов CdSe/CdS типа ядро/оболочка демонстрирует свойства вырожденного двумерного диполя как при комнатной температуре [208, 210], так и при низкой температуре [209]. Очевидно, что линейная поляризация наноструктур CdSe/CdS DiR при комнатной температуре в первую очередь определяется анизотропией эффекта локального поля, задающего $r_d > 1$. Поляризационные свойства структур CdSe/CdS DiR, имеющих близкую к сферической симметрию краевого экситона, могут изменяться с уменьшением температуры из-за уменьшения экситонного параметра анизотропии $f_d < 1$, что приводит к $r_d < 1$.

5.4. Линейная поляризация фотолюминесценции от ансамбля нанокристаллов: эффект памяти

Рассмотрим теперь линейную поляризацию ФЛ от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов. Очевидно, что в случае неполяризованного возбуждения усреднение по ансамблю приведет к исчезновению линейной поляризации ФЛ. Однако в случае возбуждения линейно поляризованным светом анизотропные свойства структуры проявляются дважды – при поглощении и при излучения света. В результате возникает линейно поляризованное излучение от ансамбля нанокристаллов – так называемый эффект памяти линейной поляризации.

Зависящая от угла вероятность P_e оптических переходов впервые была учтена для описания поляризационных свойств люминесценции в пористом кремнии [237, 238]. Пористый кремний рассматривался как совокупность диэлектрических эллипсоидов, помещенных в эффективную диэлектрическую среду. В случае случайной ориентации эллипсоидов, усреднение P_e по всем ориентациям приведет к отмене поляризационной зависимости поглощения. Однако в случае возбуждения линейно-поляризованным светом интенсивность излучаемого света от отдельной частицы дается выражением $I_{PL}(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_d) \propto P_{e_a}(\omega_a)P_{e_d}(\omega_d)$, где \mathbf{e}_a и \mathbf{e}_d – векторы поляризации поглощенного и излученного света, соответственно. Усреднение I_{PL} по всем случайным ориентациям оси c нанокристаллов относительно направления волнового вектора света \mathbf{k} приводит к отличной от нуля степени памяти линейной поляризации

$$P_{\text{mem}} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{(R - 1)^2}{7 + 6R + 2R^2}, \quad (5.20)$$

где $I_{\parallel} = \langle I_{PL}(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_d \parallel \mathbf{e}_a) \rangle$ и $I_{\perp} = \langle I_{PL}(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_d \perp \mathbf{e}_a) \rangle$. В выражении (5.20) мы предполагаем, что фотолюминесценция детектируется вдоль направления возбуждения образца и параметр анизотропии локального поля $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ одинаков для поглощаемого и излучаемого света. Анизотропия экситонных правил отбора в выражении (5.20) не учтена.

Интересно, для пористого кремния наблюдалась также анизотропия эффекта памяти линейной поляризации, то есть зависимость P_{mem} от поляризации \mathbf{e}_a возбуждающего света. Эта анизотропия была объяснена учетом распределения

форм эллипсоидов и их ориентаций в ансамбле [237]. Эффект приоритетных направлений нанокристаллов в ансамбле может быть учтен за счет введения функции распределения нанокристаллов $f_{\text{alig}}(\Theta, \Phi)$ в выражения для I_{\parallel} и I_{\perp} до процедуры углового усреднения. Анализ экспериментальных данных позволил определить отношение эффективного объема вытянутых эллипсоидов к объему сплюснутых эллипсоидов как 9 к 1 и сделать заключение о том, что длинные оси вытянутых эллипсоидов преимущественно ориентированы вдоль направления [100], тогда как в сплюснутых эллипсоидах они преимущественно направлены перпендикулярно этому направлению [237]. Дальнейшие исследования методом накачки-зондирования позволили наблюдать эффект оптически-индуцированной анизотропии в пористом кремнии [246, 251].

5.4.1. Учет анизотропии правил отбора для дипольных переходов

Чтобы рассмотреть эффект памяти линейной поляризации в ансамбле коллоидных наноструктур, важно снова учесть поляризационную анизотропию излучающих, $r_d = Rf_d = R|d_{\parallel}^d|^2/|d_{\perp}^d|^2$, и поглощающих, $r_a = Rf_a = R|d_{\parallel}^a|^2/|d_{\perp}^a|^2$ экситонных состояний. Для нерезонансного поглощения света отдельными коллоидными наноструктурами обычно используется модель изотропного возбуждения, при этом $f_a = 1$, и параметр r_a определяется исключительно анизотропией локального поля. Напротив, резонансное возбуждение состояний с $F = \pm 1$ или $F = 0$ является крайне анизотропным процессом и может быть описано как $r_a = f_a = 0$ или $r_a = f_a = \infty$, соответственно, для любого значения анизотропии локального поля R .

Такое обобщение позволяет получить выражение для степени памяти линейной поляризации

$$P_{\text{mem}} = \frac{(r_a - 1)(r_d - 1)}{7 + 3r_d + r_a(3 + 2r_d)}. \quad (5.21)$$

Выражение (5.21) было получено для ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов. Однако, данное рассмотрение может быть расширено для учета специфической ориентации нанокристаллов в ансамбле, описываемой функцией f_{alig} .

Для анализа эффекта памяти линейной поляризации в случае, когда излучающим состоянием является состояние темного экситона, выражение (5.21)

может быть напрямую использовано в нулевом магнитном поле. Чтобы рассмотреть поляризацию темного экситона во внешнем магнитном поле, нужно учесть зависимость f_d от угла между направлением магнитного поля и оси c до процедуры углового усреднения (см. выражение (16) из работы [A20]). Далее мы рассмотрим эффект памяти линейной поляризации только в случае нулевого магнитного поля.

Из (5.21) видно, что эффект памяти линейной поляризации с $P_{\text{mem}} \neq 0$ может наблюдаться только тогда, когда и излучающие, и поглощающие свойства являются анизотропными, либо по причине анизотропии экситонных состояний с $|d_{\parallel}|^2 \neq |d_{\perp}|^2$, либо по причине анизотропии эффекта локального поля $R \neq 1$. Как обсуждалось выше, анизотропия поглощения может быть реализована через резонансное возбуждение состояния $F = \pm 1$, приводящее к $r_a = 0$, либо через резонансное возбуждение состояния $F = 0$, приводящее к $r_a = \infty$. Для двух данных сценариев резонансного возбуждения выражение (5.21) дает нам следующие степени памяти линейной поляризации $P_{\text{mem}}^{(1)}$ и $P_{\text{mem}}^{(0)}$:

$$P_{\text{mem}}^{(1)} = \frac{1 - r_d}{7 + 3r_d}, \quad P_{\text{mem}}^{(0)} = \frac{r_d - 1}{3 + 2r_d}. \quad (5.22)$$

Таким образом, измеряя степень памяти линейной поляризации P_{mem} при условиях резонансного или нерезонансного возбуждения, можно получить информацию о тонкой энергетической структуре экситона, об излучающих состояниях экситонов, а также о механизмах активации темного экситона при низких температурах в наноструктурах с известным параметром анизотропии локального поля R . Расчеты показывают, что наибольшая степень положительной и отрицательной памяти линейной поляризации при нерезонансном возбуждении достигается в вытянутых нанокристаллах. В случае изотропных правил отбора для излучающего экситона (серая линия для $f_d = 1$) степень памяти линейной поляризации всегда положительна и может наблюдаться только в случае сильной анизотропии локального поля: $1/R < 0.5$ в вытянутых или $R < 0.5$ в сплюснутых нанокристаллах. В вытянутых нанокристаллах может наблюдаться отрицательная степень памяти линейной поляризации для анизотропного излучающего состояния с $f_d < 0.1$. В пределе $1/R \rightarrow 0$ степень памяти линейной поляризации всегда $P_{\text{mem}} \rightarrow 0.5$, кроме предельного случая $f_d = 0$. В вытянутых нанокристаллах отрицательная степень памяти линейной поляризации может наблюдаться

для анизотропного излучения с $f_d > 10$. В сферических нанокристаллах с $R = 1$ эффект памяти линейной поляризации при нерезонансном возбуждении не наблюдается. В нанокристаллах с очень малым отклонением R от единицы степень памяти линейной поляризации может варьироваться от -0.1 до 0.05 из-за анизотропии излучающего экситонного состояния $f_d \neq 1$.

Напротив, резонансное возбуждение поперечного экситона с $f_a \neq 1$ позволяет наблюдать эффект памяти линейной поляризации даже в ансамбле сферических нанокристаллов. При этом максимальная степень памяти линейной поляризации равна $1/7$ и может наблюдаться, если излучающее состояние имеет ту же симметрию $f_d = 0$, что и возбуждаемое состояние. Напротив, для излучающего экситонного состояния, поляризованного вдоль c -оси, степень памяти линейной поляризации всегда отрицательна и достигает максимального отрицательного значения $-1/3$. В сферических нанокристаллах с $R \approx 1$ положительные и отрицательные значения степени памяти линейной поляризации указывают на анизотропию излучающего экситонного состояния $f_d < 1$ и $f_d > 1$, соответственно.

Эффект памяти линейной поляризации в ансамбле сферических нанокристаллов CdSe наблюдался в работах [172, 176, 177]. В работе [176] проводились измерения ФЛ с временным разрешением при резонансном линейно поляризованном возбуждении экситонного состояния с $F = \pm 1$. В начальный момент времени, сразу после возбуждения, фотолюминесценция была поляризована так же, как и возбуждение с положительной степенью линейной поляризации $P_{\text{mem}} \approx 0.143$. (Фактически, измерялась величина $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$, которую можно преобразовать в степень памяти линейной поляризации как $P_{\text{mem}} = 3P / (P + 2)$). Это значение хорошо согласуется с теоретически предсказанной согласно Ур. (5.22) степенью линейной поляризации $1/7 \approx 0.143$ для резонансного возбуждения нижнего состояния светлого экситона $\pm 1^L$ и излучения из этого же состояния. При низких температурах (ниже 10 К) после небольшого интервала времени поляризация меняла свой знак, а фотолюминесценция бесфононной линии ZPL становилась поляризована перпендикулярно поляризации возбуждающего излучения с негативным значением степени памяти линейной поляризации $P_{\text{mem}} \approx -0.14$. Зависимость степени линейной поляризации ФЛ от времени соот-

ветствует кинетике распада ФЛ [176], что подтверждает изменение излучающего состояния после релаксации экситонов в основное темное состояние. Таким образом, наблюдаемая отрицательная степень памяти линейной поляризации определяется механизмом активации темного экситона.

Как было показано в Главе 3, эффективным механизмом рекомбинации темного экситона в нанокристаллах CdSe является рекомбинация с переворотом спина с участием спинов поверхностных оборванных связей, что приводит к наследованию поляризационных свойств двумерного диполя. С другой стороны, как показано в Главе 4, рекомбинация с участием спинов поверхностных оборванных связей может быть подавлена при низких температурах в маленьких нанокристаллах в результате формирования поляронного состояния. В этом случае основным механизмом, ответственным за ZPL, может стать рекомбинация темного экситона с участием акустических фононов, поляризованная вдоль оси c . Это предсказание позволяет объяснить экспериментальные наблюдения отрицательной степени памяти линейной поляризации в нанокристаллах CdSe в работах [172, 176]. Зависимость степени памяти линейной поляризации P_{mem} от параметра анизотропии r_d для резонансного возбуждения светлых экситонов ± 1 и 0^U показана на рисунке 5.3 синей и красной кривой, соответственно. Горизонтальная и вертикальная синие пунктирные линии показывают экспериментально измеренное в работе [176] при 10К значение $P_{\text{mem}} \approx -0.14$ и соответствующее $r_d \approx 3.41$, соответственно. Это значение r_d свидетельствует, что механизм рекомбинации через спины оборванных поверхностных связей частично подавлен при 10К. Однако увеличение температуры до 20-30К приводит к уменьшению степени линейной поляризации, что предполагает активацию рекомбинации с участием спинов оборванных поверхностных связей [176]. Зависящий от температуры стоксов сдвиг ZPL, который наблюдался в работе [176], также подтверждает образование магнитного полярона в данных нанокристаллах при низких температурах и его распад с ростом температуры. Заметим, что в случае полного подавления рекомбинации с участием спинов оборванных поверхностных связей $r_d \rightarrow \infty$ и выражение (5.21) предсказывает $P_{\text{mem}} \rightarrow -0.33$ для резонансного возбуждения с $r_a = 0$.

В работе [172] возбуждение было слегка отстроено от резонанса с нижним

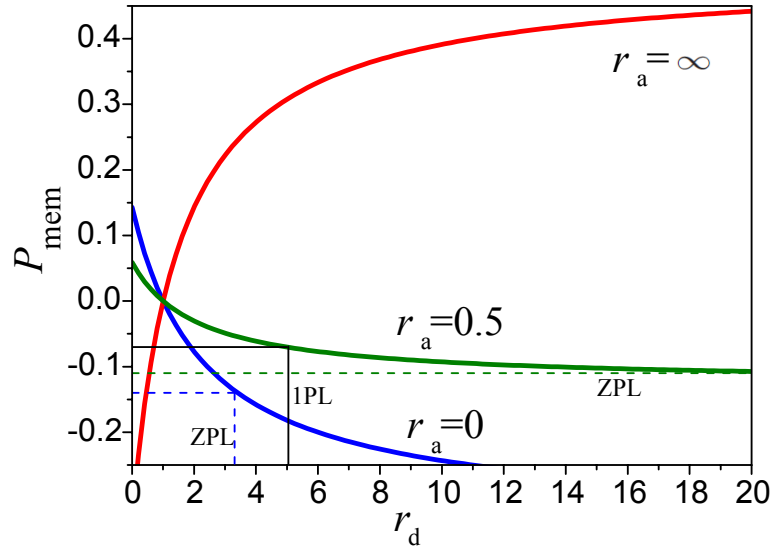


Рис. 5.3. Зависимости степени памяти линейной поляризации P_{mem} от параметра анизотропии r_d . Синяя кривая описывает зависимость P_{mem} в случае резонансного возбуждения светлого экситона ± 1 , для которого $r_a = 0$. Красная кривая описывает зависимость P_{mem} в случае резонансного возбуждения светлого экситона 0^U , для которого $r_a = \infty$. Зеленая кривая соответствует смешанным условиям возбуждения, для которых $r_a = 0.5$. Горизонтальные линии показывают экспериментально измеренные значения степени памяти поляризации. Синяя пунктирная горизонтальная линия соответствует значению -0.14, полученному в работе [176] для ZPL при $T=10\text{K}$ после резонансного возбуждения с $r_a = 0$ и релаксацией в состояние темного экситона. Зеленая пунктирная и черная сплошная горизонтальные линии соответствуют значениям -0.11 и -0.07, полученным в работе [172] для ZPL и IPL, соответственно, при $T=2\text{K}$.

состоянием светлого экситона $\pm 1^L$, и часть нанокристаллов возбуждалась через уровень светлого экситона 0^U . Это было подтверждено, например, большой положительной степенью памяти линейной поляризации до 0.3, наблюдавшейся сразу после возбуждения. Выражение (5.21) и красная кривая на рисунке 5.3 показывают, что в случае, когда и возбуждение и детектирование характеризуются $r_a = r_d \rightarrow \infty$, максимум P_{mem} достигает 0.5. После задержки ~ 100 пс наблюдалась отрицательная степень памяти линейной поляризации для ZPL и первой фононной линии. Отрицательные степени памяти линейной поляризации -0.11 и -0.07, измеренные для ZPL и первой фононной линии при постоянном возбуждении [172], показаны на Рис. 5.3 горизонтальными зеленой пунктирной линией и черной сплошной линией, соответственно. Зеленая линия показывает зависимость P_{mem} от r_d , вычисленную для резонансного возбуждения, характеризующегося значением $r_a = 0.5$. Можно видеть, что наблюдаемые степени памяти линейной поляризации находятся в хорошем согласии с теоретически ожидаемыми значениями: $r_d \geq 4$ для первой фононной линии и $r_d \gg 1$ для ZPL. Данные вычисления показывают, что рекомбинация с участием акустических фононов является основным механизмом излучательной рекомбинации темного экситона, ответственным за ZPL в нанокристаллах CdSe, диспергированных в диэлектрической стеклянной матрице.

5.5. Равновесная и неравновесная циркулярная поляризация фотолюминесценции нейтральных нанокристаллов в магнитном поле

Изучение степени циркулярной поляризации фотолюминесценции является эффективным методом исследования спиновых подуровней экситонов и экситонных комплексов, их заселенности и спиновой динамики (энергетической релаксации между подуровнями). Циркулярная поляризация ФЛ может возникнуть в результате оптической накачки - возбуждения циркулярно поляризованным светом - или при приложении внешнего магнитного поля. В первом случае разность заселенностей зеемановских подуровней N_+ и N_- (например, двухуровневой системы $|+\rangle$ и $|-\rangle$ с разными направлениями спина) создается оптической накач-

кой, однако наблюдение циркулярной поляризации ФЛ возможно только при условии, что время энергетической спиновой релаксации τ_s между подуровнями больше, чем время жизни τ . Это условие никогда не выполняется для долгоживущих темных экситонов в коллоидных нанокристаллах. Во втором случае разность заселенностей подуровней N_+ и N_- создается в результате энергетического расщепления ΔE между ними в магнитном поле.

Экспериментально степень циркулярной поляризации измеряется в геометрии Фарадея $\mathbf{B} // \mathbf{k}$ при постоянном P_c^{cw} или импульсном $P_c(t)$ возбуждении как:

$$P_c^{\text{cw}} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}, \quad P_c(t) = \frac{I^+(t) - I^-(t)}{I^+(t) + I^-(t)}. \quad (5.23)$$

Здесь I^+ ($I^+(t)$) и I^- ($I^-(t)$) - интенсивности σ^+ и σ^- поляризованной фотолюминесценции, соответственно (измеренные в момент времени t после импульсного возбуждения). Интегрированная по времени степень циркулярной поляризации P_c^{int} может быть вычислена путем интегрирования соответствующих интенсивностей фотолюминесценции

$$P_c^{\text{int}} = \frac{\int dt I^+(t) - \int dt I^-(t)}{\int dt I^+(t) + \int dt I^-(t)}, \quad (5.24)$$

и совпадает с P_c^{cw} . Впервые анализ степени циркулярной поляризации фотолюминесценции в ансамбле нанокристаллов со случайной ориентацией их осей \mathbf{c} относительно направления магнитного поля $\mathbf{B} // \mathbf{k}$ был выполнен в работах [187].

Интенсивности циркулярно поляризованного света I^\pm в общем случае могут быть найдены как

$$I^+ = N^+ W^+(\sigma^+) + N^- W^-(\sigma^+), \quad I^- = N^+ W^+(\sigma^-) + N^- W^-(\sigma^-), \quad (5.25)$$

где $W^+(\sigma^+)$ и $W^-(\sigma^+)$ - вероятности излучательной рекомбинации состояний $|+\rangle$ и $|-\rangle$ с циркулярной поляризацией σ^+ , $W^+(\sigma^-)$ и $W^-(\sigma^-)$ - вероятность излучательной рекомбинации состояний $|+\rangle$ и $|-\rangle$ с циркулярной поляризацией σ^- . Для дипольных оптических переходов светлых экситонов ± 1 , эти вероятности зависят от угла Θ между направлением оси \mathbf{c} и направлением магнитного поля $\mathbf{B} // \mathbf{k}$ как

$$W^\pm(\sigma^+) = D_\perp |d_{\pm 1}|^2 (1 + \cos \Theta)^2, \quad W^\pm(\sigma^-) = D_\perp |d_{\pm 1}|^2 (1 - \cos \Theta)^2. \quad (5.26)$$

Для темного экситона ± 2 , рекомбинирующего только в результате подмешивания состояний светлых экситонов ± 1 , также можно написать:

$$W^\pm(\sigma^+) = D_\perp \frac{|d_\perp^{\pm 2}|^2}{2} (1 + \cos \Theta)^2, \quad W^\pm(\sigma^-) = D_\perp \frac{|d_\perp^{\pm 2}|^2}{2} (1 - \cos \Theta)^2. \quad (5.27)$$

Именно такая ситуация рассматривалась в работе [187]. В результате интенсивности I^\pm были найдены как

$$I^\pm(x) = 1 + x^2 \mp 2x\rho, \quad (5.28)$$

где $\rho = (N^+ - N^-)/(N^+ + N^-)$, $x = \cos \Theta$.

Для ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов $P_c(B)$ можно найти в результате интегрирования выражения (5.23) по всем возможным ориентациям:

$$P_c(B) = \frac{\int_0^1 [I^+(x) - I^-(x)] dx}{\int_0^1 [I^+(x) + I^-(x)] dx} = \frac{\int_0^1 |d_\perp^{\pm 2}|^2 2x\rho dx}{\int_0^1 |d_\perp^{\pm 2}|^2 (1 + x^2) dx}. \quad (5.29)$$

Необходимо также учитывать, что в случае активации излучательной рекомбинации темного экситона в магнитном поле $|d_\perp^{\pm 2}|^2$ тоже зависит от направления магнитного поля. Выражение (5.29) может быть обобщено с учетом эффекта анизотропии локального электрического поля, рассмотренного выше, или анизотропии правил отбора для возбуждения, как

$$P_c(B) = \frac{\int_0^1 [I^+(x) - I^-(x)] P_{\mathbf{k}}(x) dx}{\int_0^1 [I^+(x) + I^-(x)] P_{\mathbf{k}}(x) dx}, \quad (5.30)$$

где $P_{\mathbf{k}}(x)$ задана выражением (5.15). Как и ранее для линейной поляризации, выражение (5.30) может быть обобщено для учета произвольной ориентации нанокристаллов в ансамбле, описываемой функцией $f_{\text{alig}}(x)$. Далее мы рассмотрим только случай произвольно ориентированных нанокристаллов, то есть $f_{\text{alig}}(x) \equiv 1$.

Рассмотрим теперь поляризацию зеемановских подуровней ρ в отдельном нанокристалле. На рисунке 5.4 показано схематическое изображение двух зеемановских подуровней $|+\rangle$ и $|-\rangle$ экситонных комплексов в коллоидных нанокристаллах, помещенных во внешнее магнитное поле. Рекомбинационная динамика такой системы описывается следующими уравнениями для населенностей :

$$\frac{dN^+}{dt} = -N^+(\Gamma + \Gamma^+) + N^-\Gamma^- + G^+(t), \quad (5.31)$$

$$\frac{dN^-}{dt} = -N^-(\Gamma + \Gamma^-) + N^+\Gamma^+ + G^-(t). \quad (5.32)$$

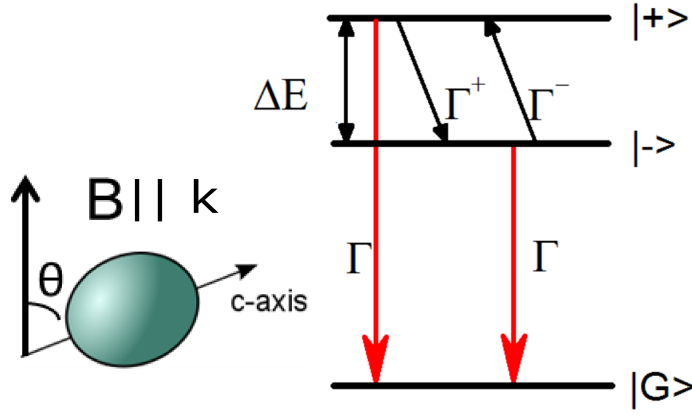


Рис. 5.4. Схема зеемановских энергетических уровней экситонных комплексов в коллоидных нанокристаллах, помещенных во внешнее магнитное поле. $|+\rangle$ и $|-\rangle$ - верхнее и нижнее энергетические состояния, $|G\rangle$ - основное состояние, ΔE - энергия зеемановского расщепления. Γ^+ и Γ^- - темпы спиновой релаксации из состояния $|+\rangle$ в состояние $|-\rangle$ и из состояния $|-\rangle$ в состояние $|+\rangle$, соответственно. Γ - темп излучательной рекомбинации экситонов в состоянии $|+\rangle$ и $|-\rangle$.

Здесь $G^\pm(t)$ - скорость генерации экситонов на каждом из подуровней (одинаковая и равная $G(t)$ в случае неполяризованного возбуждения), скорость рекомбинации $\Gamma = 1/\tau$ включает излучательные и безизлучательные каналы (здесь для упрощения предполагается одинаковой для расщепленных в магнитном поле подуровней экситона), и Γ^\pm - скорости переходов между подуровнями, приводящие в термодинамическом равновесии к заселенности экситонных уровней $\rho = -\rho_{\text{ex}}$:

$$\rho = -\rho_{\text{ex}} = -\frac{N^- - N^+}{N^- + N^+} = -\frac{\Gamma^+ - \Gamma^-}{\Gamma^+ + \Gamma^-} = -\tanh \frac{\Delta E}{2k_B T}. \quad (5.33)$$

В нанокристаллах с вюрцитной кристаллической структурой в силу собственной кристаллической анизотропии спин экситона ориентирован вдоль гексагональной оси кристалла [9]. В результате величина зеемановского расщепления зависит от угла Θ между с-осью кристалла и направлением магнитного поля: $\Delta E = g_{\text{ex}}\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = g_{\text{ex}}\mu_B B \cos \Theta$, где g_{ex} - g -фактор экситона и μ_B - магнетон Бора. Для темного экситона ± 2 , $g_{\text{ex}} = g_e - 3g_h$, где $g_{e,h}$ - эффективные g - фактора электрона и дырки.

В условиях постоянного возбуждения, когда $G(t) = G_0$, решение уравнений для заселенностей в установившемся режиме ($dN^\pm/dt = 0$) имеет вид:

$$\rho = -\rho_{\text{ex}} \frac{\tau}{\tau + \tau_s}, \quad \tau_s = \frac{1}{\Gamma^+ + \Gamma^-}. \quad (5.34)$$

В условиях короткого импульсного нерезонансного возбуждения, когда предполагается, что короткое нерезонансное возбуждение основного состояния при δ импульсе создает заселенности уровней $N^+(t=0) = N^-(t=0) = N_0/2$ и $G(t) = 0$ для $t > 0$, изменение созданных заселенностей во времени, а также нарастание спиновой поляризации описываются как

$$\rho(t) = -\rho_{\text{ex}}(1 - \exp(-t/\tau_s)). \quad (5.35)$$

При $t \rightarrow \infty$ поляризация стремится к равновесному значению $-\rho_{\text{ex}}$. Это значение определяет равновесную степень циркулярной поляризации $P_c^{\text{eq}}(B)$, которая зависит только от равновесных заселенностей зеемановских спиновых уровней:

$$P_c^{\text{eq}}(B) = -\frac{\int_0^1 |d_{\perp}^{\pm 2}|^2 2x \tanh(\Delta E/2k_B T) dx}{\int_0^1 |d_{\perp}^{\pm 2}|^2 (1+x^2) dx}. \quad (5.36)$$

В выражении (5.36) эффект анизотропии локального поля, задающий селективное возбуждение нанокристаллов в ансамбле согласно $P_{\mathbf{k}}(x)$, не учтен. Нарастание циркулярной поляризации во времени описывается выражением

$$P_c(B, t) = P_c^{\text{eq}}(B)(1 - \exp(-t/\tau_s)). \quad (5.37)$$

Если пренебречь зависимостью $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2$ от Θ , интегрирование выражения (5.36) по всем ориентациям приводит к теоретическому пределу для насыщения циркулярной поляризации с ростом магнитного поля $P_c^{\text{sat}} = P_c^{\text{eq}}(B \rightarrow \infty) = -0.75$ [187].

Проинтегрированная по времени степень циркулярной поляризации P_c^{int} зависит дополнительно от отношения времени спиновой релаксации экситонов τ_s и их времени жизни τ :

$$P_c^{\text{int}}(B) = \frac{\tau}{\tau + \tau_s} P_c^{\text{eq}}(B). \quad (5.38)$$

Если $\tau_s \ll \tau$, то экспериментально измеренная степень циркулярной поляризации $P_c^{\text{int}}(B)$ совпадает с $P_c^{\text{eq}}(B)$, в противном случае их разница контролируется динамическим фактором $d = \tau/(\tau + \tau_s)$. В экспериментальных исследованиях магнитоциркулярной поляризации нейтральных экситонов наблюдалось быстрое нарастание P_c со временем спиновой релаксации темного экситона $\tau_s \ll \tau$ [187, 190, A17, A18, A20], и значения $P_c^{\text{cw}}(B) = P_c^{\text{int}}(B) \approx P_c^{\text{eq}}(B)$. Нарастание степени циркулярной поляризации ФЛ, измеренной после короткого неполяризованного импульса накачки, происходит при низких температурах на временных

масштабах меньше 1 нс и становится недоступным для измерения при температуре выше 40К [190].

Мы рассмотрели модель формирования циркулярной поляризации ФЛ, связанную с зеемановским расщеплением в магнитном поле двух спиновых состояний темного экситона $F = \pm 2$, который при этом унаследовал поляризационные свойства светлого экситона ± 1 . Эта модель предсказывает максимальные значения $P_c^{\text{sat}} = -0.75$, (в случае низкого квантового выхода ФЛ), $P_c^{\text{sat}} = -0.66$ [187]. Такое же (вплоть до $P_c^{\text{sat}} = -0.66$) понижение можно ожидать в случае селективного возбуждения нанокристаллов с гексагональной осью \mathbf{c} , ориентированной перпендикулярно внешнему магнитному полю, например при резонансном возбуждении экситонов 0^U . Применяя Ур. (5.30), легко показать, в случае резонансного возбуждения экситонов ± 1 , селективное возбуждение НК с гексагональной осью \mathbf{c} , ориентированной параллельно внешнему магнитному полю увеличит максимальное значение степени циркулярной поляризации до $P_c^{\text{sat}} = -0.8$.

В ряде экспериментальных исследований, однако, наблюдались значительно более низкие значения P_c^{sat} [190, A18, A20]. В работе [A18], для объяснения $P_c^{\text{sat}} = -0.35$ в ансамбле нанокристаллов CdTe, рассмотрены два расширения представленной выше модели. Первое расширение рассматривает формирование циркулярной поляризации ФЛ с учетом четырех спиновых состояний - двух состояний темного экситона $F = \pm 2$ и двух состояний нижнего светлого экситона $F = \pm 1^L$. Показано, что при условии быстрой спиновой релаксации между подуровнями темного экситона, равновесная степень циркулярной поляризации $P_c^{\text{eq}}(B)$ при низких температурах зависит только от заселенности состояний темного экситона. Второе расширение состояло в рассмотрении смешанного ансамбля с равным количеством вытянутых и сплюснутых НК. При этом в вытянутых нанокристаллах CdTe основным состоянием экситона является темный экситон $F = \pm 2$, а в сплюснутых - темный экситон $F = \pm 0^L$. Поскольку состояние темного экситона $F = \pm 0^L$ невырождено по спину и не расщепляется магнитным полем, ФЛ из сплюснутых нанокристаллов CdTe неполяризована. Такое предположение позволило хорошо описать экспериментальные данные [A18].

Далее мы представим обобщение модели циркулярной поляризации темного экситона $F = \pm 2$ с учетом различных механизмов активации его излучательной

рекомбинации.

5.5.1. Магнитоиндуцированная циркулярная поляризация ФЛ темного экситона с учетом механизмов активации

Как было показано в Главе 3, поляризационные свойства темного экситона ± 2 могут определяться не только свойствами 2D диполя светлого экситона ± 1 , но приобретать и свойства 1D диполя светлого экситона 0^U . При этом в случае ненулевого угла Θ , 1D диполь также дает вклады (равные) в интенсивности σ^+ и σ^- поляризованного света [173]. С учетом этого, а также с учетом анизотропии факторов экранирования локального поля D_\perp и D_\parallel , выражения (5.27) для вероятностей $W^\pm(\sigma^\pm)$ можно переписать как

$$\begin{aligned} W^\pm(\sigma^+) &= D_\perp \frac{|d_\perp^{\pm 2}|^2}{2} (1 + \cos \Theta)^2 + D_\parallel \frac{|d_\parallel^{\pm 2}|^2}{2} \sin^2 \Theta, \\ W^\pm(\sigma^-) &= D_\perp \frac{|d_\perp^{\pm 2}|^2}{2} (1 - \cos \Theta)^2 + D_\parallel \frac{|d_\parallel^{\pm 2}|^2}{2} \sin^2 \Theta. \end{aligned} \quad (5.39)$$

С учетом выражений (5.39), выражение для равновесной циркулярной поляризации в магнитном поле приобретает вид:

$$P_c^{\text{eq}}(B) = \frac{\int_0^1 |d_\perp^{\pm 2}|^2 2x \tanh(\Delta E/2k_B T) P_k(x) dx}{\int_0^1 \left[|d_\perp^{\pm 2}|^2 (1+x^2) + R |d_\parallel^{\pm 2}|^2 (1-x^2) \right] P_k(x) dx}, \quad (5.40)$$

где $R = D_\parallel/D_\perp$.

Отметим, что согласно рассмотренным в Главе 3 механизмам активации темного экситона ± 2 (см. Таблицу 3.1), $|d_\parallel^{\pm 2}|^2$ не зависит от магнитного поля и ориентации нанокристалла. Напротив, активация $|d_\perp^{\pm 2}|^2$ в магнитном поле приводит к его зависимости от ориентации нанокристалла. С учетом этого обстоятельства, выражение (5.40) можно переписать как

$$P_c^{\text{eq}}(B) = \frac{\int_0^1 \gamma(B, x) 2x \tanh(\Delta E/2k_B T) P_k(x) dx}{\int_0^1 [\gamma(B, x)(1+x^2) + r_d(1-x^2)] P_k(x) dx}, \quad (5.41)$$

где фактор $\gamma(B, x) = r_d/r = |d_\perp^{\pm 2}|^2(B, x)/|d_\perp^{\pm 2}|^2(0)$ является мерой силы подмешивания, вызванного магнитным полем, и $r = R |d_\parallel^{\pm 2}|^2/|d_\perp^{\pm 2}|^2(0)$. Очевидно, что, с одной стороны, подмешивание состояния с $F = 0^U$ приводит к $r \neq 0$ и понижает P_c^{eq} при заданном магнитном поле.

Свяжем степень циркулярной поляризации P_c^{eq} с максимальной степенью линейной поляризации для отдельного нанокристалла, ρ_l , которая в нулевом магнитном поле равна

$$\rho_{l,0}^{\text{max}} = \frac{r-1}{r+1}. \quad (5.42)$$

Отметим, что для случая $r < 1$, $\rho_{l,0}^{\text{max}}$ отрицательна. Это соответствует случаю, когда свет преимущественно поляризован перпендикулярно оси c . В магнитном поле, когда степень циркулярной поляризации насыщается ($B = B^{\text{sat}}$), степень линейной поляризации описывается выражением:

$$\rho_l^{\text{max}}(B^{\text{sat}}) = \frac{r_d - 1}{r_d + 1} = \frac{r - (1 + p^{\text{sat}})}{r + (1 + p^{\text{sat}})}. \quad (5.43)$$

Здесь мы ввели величину $(1 + p^{\text{sat}}) = \gamma(B^{\text{sat}}, x = 0) = |d_{\perp}^{\pm 2}|^2(B^{\text{sat}}, x = 0) / |d_{\perp}^{\pm 2}|^2(0)$. Эта величина является мерой увеличения $|d_{\perp}^{\pm 2}|^2$ при $B = B^{\text{sat}}$ для нанокристаллов, ориентированных перпендикулярно магнитному полю.

5.6. Циркулярная поляризация фотолюминесценции нанокристаллов DiR CdSe/CdS

В этом параграфе проведен теоретический анализ экспериментальных данных для ансамблей нанокристаллов DiR CdSe/CdS, полученных в работе [A20]. В этой работе были экспериментально исследованы образцы с разными отношениями длины нанорода CdSe к его толщине. Далее это отношение возрастает с номером образца.

На Рис. 5.5(а) показаны зависимости от магнитного поля для P_c^{eq} для DiR образцов #1-#3 и сферического образца ядро/оболочка #R1 при $T = 4.2$ К. Как можно видеть, зависимости заметно отличаются, и P_c^{eq} насыщается при разных значениях P_c^{sat} . Линии отображают вычисления, сделанные согласно выражению (5.41) без учета активации магнитным полем (то есть $p^{\text{sat}} = 0$). Были использованы следующие параметры $g_{\text{ex}} = 2.7$, $R = 3.2, 3.3, 3.4, 1$ и $|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2 / |d_{\perp}^{\pm 2}|^2(0) = 0.03, 0.13, 0.19, 0.02$ для образцов #1, #2, #3 и #R1 соответственно. Это означает, что степень подмешивания состояния с $F = 0^U$ возрастает с увеличением длины нанорода. Значения фактора усиления R были вычислены согласно выражению (5.2), где были взяты значения диэлектрических констант $\epsilon^{\text{out}} = 2$ и $\epsilon^{\text{in}} = 6$ [72].

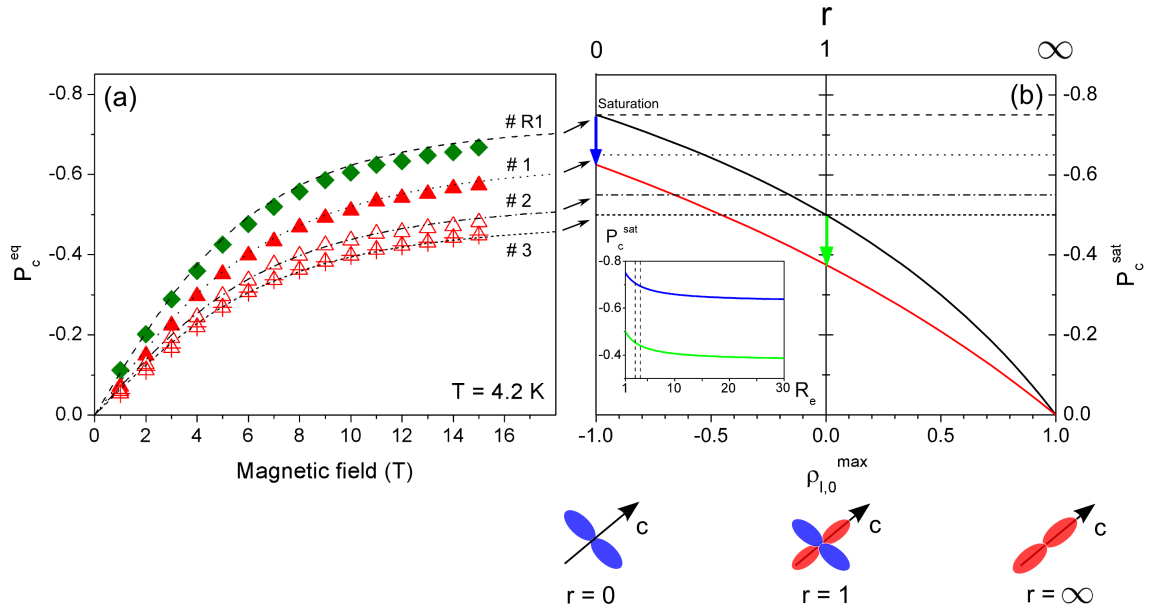


Рис. 5.5. (a) Зависимость от магнитного поля P_c^{eq} для DiR образцов #1, #2, #3 и сферического образца ядро/оболочка #R1 при $T = 4.2$ K. Пунктирная и точечная линии вычислены согласно выражению (5.41). (b) Насыщенные значения степени циркулярной поляризации в больших магнитных полях P_c^{sat} для ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов в зависимости от максимальной линейной поляризации отдельных нанокристаллов в нулевом магнитном поле $\rho_{l,0}^{\text{max}}$. Ориентация диполей переходов по отношению к c -оси нанокристалла схематично продемонстрирована ниже. Черная кривая вычислена без рассмотрения эффекта селективного возбуждения (то есть $R = 1$), а красная кривая вычислена с $R = 1000$, что соответствует чрезвычайно сильному эффекту селективного возбуждения. На вставке показана зависимость P_c^{sat} как функции от R для $\rho_{l,0}^{\text{max}} = -1$ (синяя кривая) и $\rho_{l,0}^{\text{max}} = 0$ (зеленая кривая). Пунктирные кривые на вставке отображают диапазон вычисленных факторов усиления для исследованных образцов согласно выражению (5.2). Пунктирная и точечная кривые на основном рисунке панели (b) показывают насыщенные значения, полученные из соответствующих расчетных кривых на панели (a). Все вычисления были сделаны без учета индуцированной магнитным полем активации рекомбинации темного экситона.

Можно видеть, что изменение экспериментально полученной P_c^{eq} хорошо воспроизводится моделью.

На рисунке 5.5(b) показан график зависимости насыщенной поляризации P_c^{sat} ансамбля случайно ориентированных DiRs как функция максимальной линейной поляризации отдельных DiRs при нулевом магнитном поле $\rho_{l,0}^{\text{max}}$. В данном случае мы снова не учитываем активацию магнитным полем для темного экситона (то есть $p^{\text{sat}} = 0$). Горизонтальные линии соответствуют насыщенным значениям P_c^{eq} , которые были получены из соответствующих расчетных кривых на левой панели (черные стрелки показывают насыщение). Красная и черная кривые показывают теоретически рассчитанные зависимости P_c^{sat} от $\rho_{l,0}^{\text{max}}$ с учетом и без учета эффекта селективного возбуждения, соответственно. Очевидно, что эффект селективного возбуждения приводит к дополнительному уменьшению значения насыщения поляризации. Зависимость P_c^{sat} от R , вызванная селективным возбуждением, показана на вставке для $\rho_{l,0}^{\text{max}} = -1$ и $\rho_{l,0}^{\text{max}} = 0$ (см. соответствующие синюю и зеленую стрелки). Пунктирные линии отображают диапазон факторов анизотропии R , вычисленных для исследуемых DiR. Примечательно, что даже в случае чрезвычайно сильного эффекта диэлектрического усиления $R = 1000$, значение насыщения не понижается более, чем на 12%. Напротив, как это видно на примере красной и черной кривых, увеличение значения параметра r (характеризующего полную анизотропию с учетом анизотропии дипольных матричных элементов) приводит к уменьшению степени насыщения циркулярной поляризации в ансамбле, которая может варьироваться между -0.75 и 0 . В рамках данного приближения из пересечения пунктирной и точечной линий (теоретически полученные уровни насыщения) с черной кривой, можно предсказать, что максимальная линейная поляризация отдельного DiR в нулевом магнитном поле будет отрицательной для всех рассматриваемых DiR ($\rho_{l,0}^{\text{max}} < 0$). В силу этого следует ожидать, что излучаемый из этих DiR свет при низких температурах будет линейно поляризован преимущественно в направлении, перпендикулярном оси нанокристаллов [см. схематическое изображение под Рис. 5.5(b)].

Обсудим теперь более подробно, как активация темного экситона магнитным полем влияет на поляризационные свойства DiR нанокристаллов. Сначала проанализируем влияние этого фактора на линейную поляризацию отдельных

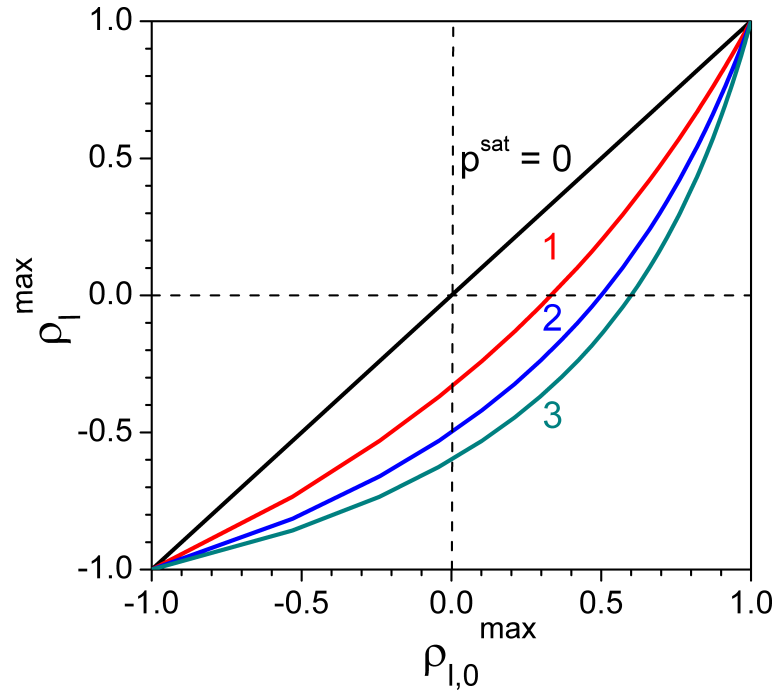


Рис. 5.6. Максимальные значения линейной поляризации в отдельном нанокристалле в больших магнитных полях ρ_l^{\max} как функции максимальной линейной поляризации в нулевом магнитном поле $\rho_{l,0}^{\max}$ для $p^{\text{sat}} = 0, 1, 2, 3$.

нанокристаллов. На рисунке 5.6 показана зависимость максимальной линейной поляризации отдельных DiR при $B = B^{\text{sat}}$ от максимальной линейной поляризации в нулевом магнитном поле для различных значений p^{sat} . Так как в данном случае рассматривается линейная поляризация либо при $B = 0$, либо при $B = B^{\text{sat}}$, выбираем $p(B^{\text{sat}}) \equiv p^{\text{sat}} = \gamma(B^{\text{sat}}, 0) - 1$ в качестве параметра модели. Он определяется подмешиванием состояний с $F = \pm 2$ к состояниям с $F = \pm 1$ в большом и в нулевом магнитном поле для нанокристалла, гексагональная ось которого ориентирована перпендикулярно направлению магнитного поля. Магнитное поле усиливает подмешивание к состояниям с $F = \pm 1$, что приводит к росту вероятности переходов, поляризованных поперек оси c , с ростом магнитного поля. Этот эффект можно увидеть из кривых, показанных на рисунке 5.6. Если $p^{\text{sat}} = 0$, то максимальная линейная поляризация будет независима от магнитного поля, то есть $\rho_l^{\max} = \rho_{l,0}^{\max}$. Однако с ростом p^{sat} линейная поляризация в магнитном поле постепенно сдвигается к отрицательным значениям, что означает рост вероятности переходов, поляризованных поперек оси c . Это может привести к случаю, когда при нулевом магнитном поле фотолюминесценция бу-

дет поляризована параллельно оси c , тогда как при больших магнитных полях она будет поляризована поперек оси c .

Параметр p^{sat} неизвестен для образцов, исследуемых в данной работе, но может быть определен путем измерения линейной поляризации отдельных DiR при нулевом и очень большом магнитных полях. Проведение такого эксперимента выходило за рамки исследования в работе [A20]. Порядок величины $p^{\text{sat}} \approx 3$ оценивался по ускорению распада ФЛ, которое обычно наблюдается в магнитном поле. На Рис. 5.7 построены насыщенные значения циркулярной поляризации ансамбля нанокристаллов $B = B^{\text{sat}}$ как функции линейной поляризации в отдельном нанокристалле при $B = 0$ для $p^{\text{sat}} = 0$ (черная кривая) и $p^{\text{sat}} = 3$ (зеленая кривая). Эффект селективного возбуждения в данном случае не рассматривается (то есть $R = 1$). Горизонтальные линии схожи с теми, что приведены на рисунке 5.5(b), и соответствуют предсказанным уровням насыщения для образцов, показанных на Рис. 5.5(a). Здесь они приведены для лучшего сопоставления. Стоит отметить, что с учетом эффекта угловой зависимости темпа рекомбинации темного экситона, предсказанный из подгонки зависимостей $P_c^{\text{eq}}(B)$ от магнитного поля, уровень насыщенных значений степени циркулярной поляризации будет меньше для каждого образца. Можно видеть, что в области малых значений r (см. верхнюю шкалу на Рис. 5.7), эффект активации темного экситона магнитным полем приведет к уменьшению P_c^{sat} , усредненного по всему ансамблю. Это связано с зависимостью активации магнитным полем от угла, что приводит к усилению переходов в нанокристаллах с осью, ориентированной перпендикулярно магнитному полю, когда зеемановское расщепление мало. Однако с ростом r общий рост поперечных переходов становится более значимым, чем их угловая зависимость, и P_c^{sat} растет. В результате анализ точки пересечения пунктирной и точечной кривых с зеленой кривой для $p^{\text{sat}} = 3$ позволяет предсказать максимальное значение линейной поляризации отдельного DiR в нулевом магнитном поле. Оно будет положительным для DiR #2 ($\rho_{l,0}^{\text{max}} = 0.10$) и #3 ($\rho_{l,0}^{\text{max}} = 0.32$), то есть следует ожидать в данных DiR излучения света, линейно поляризованного преимущественно вдоль оси c при низких температурах. Как можно видеть на Рис. 5.6, максимальная линейная поляризация отдельного DiR при магнитном поле $B = B^{\text{sat}}$ будет отрицательна: $\rho_l^{\text{max}} = -0.53$ и -0.38 для образцов #2 и #3,

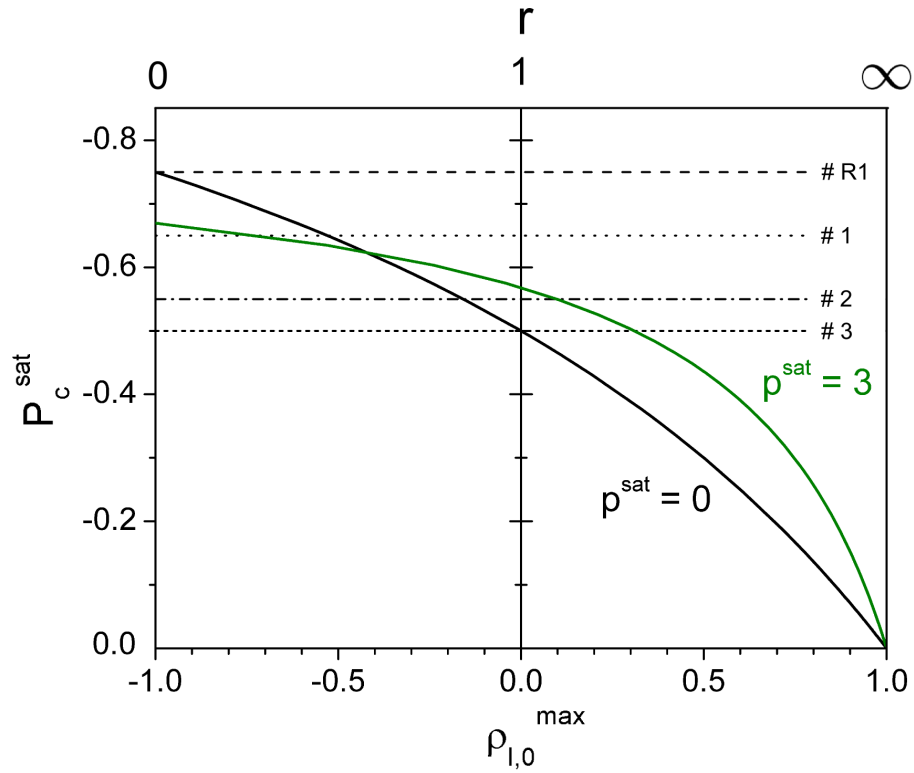


Рис. 5.7. Насыщенные значения степени циркулярной поляризации в больших магнитных полях P_c^{sat} для ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов как функция максимальной линейной поляризации отдельных нанокристаллов в больших магнитных полях $\rho_{l,0}^{\text{max}}$, с учетом эффекта активации рекомбинации темного экситона магнитным полем ($p^{\text{sat}} = 0$ для черной кривой и $p^{\text{sat}} = 3$ для зеленой кривой). Вычисления проведены без учета эффекта селективного возбуждения ($R = 1$).

соответственно.

Таким образом, модель, учитывающая подмешивание темного экситона к состоянию светлого экситона с $F = 0^U$ (дополнительно к хорошо известному подмешиванию к состояниям ± 1) объясняет, почему для нанокристаллов DiR наблюдается значительно меньшая степень магнитоиндуцированной циркулярной поляризации по сравнению со сферическими нанокристаллами. Наблюдаемые зависимости от соотношения сторон подчеркивают роль эффекта диэлектрического усиления, который усиливает излучение, поляризованное параллельно оси в вытянутых структурах. Дополнительное увеличение отношения $|d_{\parallel}^{\pm 2}|^2 / |d_{\perp}^{\pm 2}|^2(0)$ с ростом соотношения сторон DiR может быть объяснено увеличением анизотропии формы в плоскости, перпендикулярной оси структуры, либо увеличением анизотропии кулоновского взаимодействия. Нужно заметить, что предлагаемая

модель содержит несколько параметров. Необходимо проведение дополнительных измерений при низких температурах для установления важности и величины каждого из этих параметров, а также их зависимостей от формы и размера нанокристалла. Особенно полезно для этого будет определение линейных поляризационных свойств отдельных DiR при низких температурах в больших магнитных полях.

5.7. Основные результаты и выводы Главы 5

1. Построена теория эффекта памяти линейной поляризации фотолюминесценции, позволяющая определить степень линейной поляризации при резонансном и нерезонансном линейно поляризованном возбуждении ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом различных механизмов активации излучательной рекомбинации темного экситона, а также с учетом анизотропии локального электрического поля.
2. Построена теория магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолюминесценции ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом различных механизмов активации излучательной рекомбинации темного экситона, а также с учетом анизотропии локального электрического поля.
3. Предложена методика экспериментального определения доминирующего механизма активации темного экситона в нулевом магнитном поле.
4. Изучено влияние различных факторов, определяющих максимальную степень равновесной циркулярной поляризации ФЛ нейтральных экситонов в сильном магнитном поле в ансамбле произвольно ориентированных коллоидных нанокристаллов.

Трионы и биэкситоны в сферических нанокристаллах и гетеронанокристаллах ядро-оболочка

Глава написана по материалам работ [A1, A2, A14, A15, A16, A19, A23, A26].

6.1. Введение к Главе 6

В предыдущих главах мы исследовали линейные оптические свойства коллоидных нанокристаллов, определяемые энергетической структурой и симметрией экситонных состояний. Известно, что в ансамблях полупроводниковых коллоидных нанокристаллов наблюдается также сильный нелинейный оптический отклик [212, 252]. Нелинейные оптические эффекты при поглощении света могут наблюдаться при сравнительно невысоких мощностях накачки из-за того, что генерация второй электрон-дырочной пары в нанокристалле происходит в уже существующем поле первой электрон-дырочной пары. Это поле оказывает влияние на энергию и силу осциллятора оптического перехода второй электрон-дырочной пары [253–255]. Энергетические спектры двух электрон-дырочных пар ($e - h$), образованных электронами и дырками, находящимися в основном энергетическом состоянии (основном состоянии биэкситона), представляют особый интерес, так как они определяют практически все нелинейные оптические свойства нанокристаллов вблизи края поглощения, включая вынужденное излучение [256]. Это является уникальным свойством нанокристаллических квантовых точек с сильно выраженным эффектом размерного квантования. Как обсуждалось в Главе 1, основным энергетическим состоянием электрона в нанокристаллах является двукратно вырожденный по проекции спина уровень $1S_e$ [7]. Расстояние до первого возбужденного уровня $1P_e$ обычно составляет 200–300 мэВ [A3]. Так как принцип Паули разрешает находиться только двум электронам на уровне $1S_e$, то для возбуждения третьей электрон-дырочной пары потребуется затратить дополнительные 200–300 мэВ. Таким образом, краевые нелинейные опти-

ческие свойства определяются исключительно оптически разрешенными переходами между экситонными и биэкситонными состояниями. Эти состояния также напрямую наблюдаются в различных видах экспериментов типа «накачка-зондирование» (pump-probe), проводимых с нанокристаллами, например, в исследовании эффекта Фарадея в режиме накачка-зондирование [152].

Несмотря на важную роль биэкситонов в оптике нанокристаллов, ранее было практически невозможно наблюдать биэкситонную линию фотолюминесценции в условиях непрерывной накачки. Излучательное время жизни биэкситонов в нанокристаллах составляет несколько наносекунд, что много дольше времени их безызлучательной Оже-рекомбинации, которое составляет 10–300 пс, в зависимости от размера нанокристалла [257]. Безызлучательная Оже-рекомбинация приводит к тушению ФЛ биэкситонов в нанокристаллах в условиях постоянного возбуждения. Биэкситонные линии в нанокристаллах наблюдались только при стимулированном излучении, что обусловлено малостью времени жизни стимулированного излучения биэкситона по сравнению со временем Оже-рекомбинации [256]. Также биэкситонная линия наблюдалась в спектрах поглощения [258–260] или фотолюминесценции [261–263] в экспериментах с временным разрешением. Например, в работе [264] наблюдалась тонкая структура оптических переходов между краевыми экситонным и биэкситонным состояниями. Теоретические расчеты тонкой структуры краевого биэкситона из первых принципов, проведенные в работе [264], только качественно воспроизводят экспериментальные результаты. Причины расхождения связаны с тем, что волновые функции двух дырок в работе [264] не были должным образом приведены к антисимметричному виду, и обменное взаимодействие между ними не учитывалось. Как будет показано в данной Главе, обменное взаимодействие между дырками ($h - h$) приводит к неэквидистантной структуре энергетических уровней биэкситона, в отличие от эквидистантной структуры, полученной в работе [264], что в свою очередь приводит к изменению оптических правил отбора.

Большая скорость нерадиационной Оже-рекомбинации в коллоидных нанокристаллах II-VI по сравнению с объемными материалами обусловлена несколькими факторами: усилением кулоновского взаимодействия между носителями (которое, как обсуждалось в Главе 1, обусловлено пространственной локализа-

цией электронно-дырочных пар в очень малой области и разницей диэлектрических констант внутри и снаружи НК), а также снятием ограничений, связанных с законами сохранения импульса [232, 257]. Нерадиационные Оже-процессы, при которых рекомбинация электрона и дырки сопровождается передачей энергии третьему носителю, не только не позволяют наблюдать ФЛ биэкситонов или трионов в нанокристаллах, но и являются одной из причин явления "мерцания" ФЛ одиночных нанокристаллов [265]. Периоды "выключения" ФЛ нанокристаллов связаны с периодами их спонтанной ионизации, в которых возбуждение электронно-дырочной пары сопровождается нерадиационной Оже-рекомбинацией триона.

На сегодняшний день стало возможным изучение тонкой структуры биэкситона в экспериментах по измерению фотолуминесценции в условиях постоянной накачки. Это связано с получением сразу несколькими группами гетеронанокристаллов нового поколения, в которых подавлен процесс Оже-рекомбинации [49, 266–269]. В ряде случаев подавление Оже-процессов связано с формированием плавного квантующего потенциала на гетерогранице или во всем кристалле. Теоретически уменьшение вероятности Оже-процессов в плавном квантующем потенциале было предсказано в работе [270]. Однако подавление мерцания и Оже-рекомбинации при низких температурах наблюдалось и в гетеронанокристаллах CdSe/CdS с резким потенциальным барьером на гетероинтерфесе, но с большой толщиной внешней оболочки CdS [A16]. При этом методом одиночной спектроскопии было показано, что эти структуры при низких температурах фотозаряжаются и остаются заряженными в течение длительного времени, а их ФЛ определяется излучательной рекомбинацией трионов. При этом при повышении температуры наблюдалось одновременно увеличение излучательного и сокращение нерадиационного времени жизни.

В данной Главе изучены волновые функции основного состояния двух дырок в нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников (параграф 6.2), построена теория тонкой структуры краевого биэкситона (параграф 6.3) и положительно и отрицательно заряженных трионов (параграф 6.5) в полупроводниковых нанокристаллах, изучены правила отбора и вероятности оптических переходов (параграфы 6.4 и 6.6). Общая теория применима как к оди-

ночным нанокристаллам, так и гетеронанокристаллам ядро/оболочка с плавными или резкими гетерограницами. Отдельное внимание (параграф 6.7) уделено гетеронанокристаллам CdSe/CdS с большой толщиной оболочки, проанализировано влияние оболочки на процесс фотозарядки нанокристаллов, вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации, дано объяснение наблюдавшейся экспериментально в работе [A16] рекомбинационной динамике трионов. Параграф 6.8 подводит краткие итоги Главы 6.

6.2. Волновые функции и энергетический спектр двух дырок в нанокристалле

Рассмотрим энергетический спектр двух дырок, локализованных в нанокристалле CdSe. Применение принципа запрета Паули к двум дыркам, находящимся на уровне $1S_{3/2}$, не является тривиальной задачей. В общем случае две дырки с моментом $|\mathbf{j}_1| = |\mathbf{j}_2| = 3/2$, согласно с правилом сложения моментов $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$, могут образовывать четыре состояния с полным угловым моментом $J = 3, 2, 1$ и 0 . Волновые функции этих состояний в общем случае могут быть записаны как

$$\Phi_{J,J_z}^{2h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (-1)^{J_z} \sqrt{2J+1} \sum_{M_1+M_2=J_z} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & J \\ M_1 & M_2 & -J_z \end{pmatrix} \Psi_{M_1}^h(\mathbf{r}_1) \Psi_{M_2}^h(\mathbf{r}_2), \quad (6.1)$$

где J_z – проекция полного момента \mathbf{J} на ось z . Волновые функции основного одностичного состояния $\Psi_M^h(\mathbf{r})$ даются выражением (1.58), приведенным в Главе 1. Требование принципа Паули к перестановке дырок, примененное к волновым функциям, описанным в выражении (6.1), позволяет получить только два нетривиальных решения. В результате две дырки на уровне $1S_{3/2}$ могут находиться только в пятикратно вырожденном состоянии с полным моментом $J = 2$ и состоянии с $J = 0$ [A1,A14].

Обменное взаимодействие двух дырок приводит к расщеплению основного состояния биэкситона на два состояния с полным угловым моментом $J = 2$ и $J = 0$. Кулоновское взаимодействие носителей в режиме сильного размерного квантования рассмотрено в Главе 1. Непосредственное вычисление кулоновского взаимодействия между дырками ($h-h$) с функциями из выражения (6.1) дает

энергии соответствующих уровней:

$$E_J(\beta) = E_{2h}(\beta) + \Delta_{\text{exch}}(\beta) \left(\frac{5}{4} - \frac{J(J+1)}{6} \right) \quad (6.2)$$

где $E_{2h}(\beta) = 2E_{1S_{3/2}} + E_{\text{Coul}}^{2h}$ – энергия краевого состояния двух дырок с учетом только прямого кулоновского отталкивания, $\Delta_{\text{exch}}(\beta) = E_0(\beta) - E_2(\beta)$ – обменное расщепление. Без учета диэлектрического эффекта, связанного с разницей

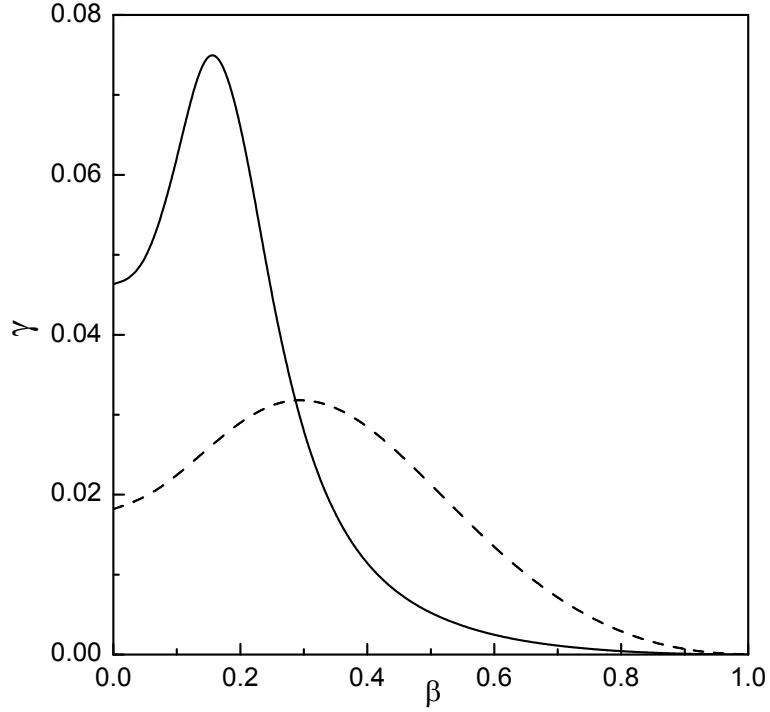


Рис. 6.1. Зависимость безразмерной функции $\gamma(\beta)$, описывающей расщепление уровней биэкситона, вызванного обменным взаимодействием $h-h$ двух дырок, от отношения эффективных масс легкой и тяжелой дырки, β , для резкого (сплошная линия) и параболического (штриховая линия) потенциального профиля нанокристалла.

диэлектрических констант ε^{in} и ε^{out} внутри и снаружи нанокристалла, соответственно, прямая и обменные энергии кулоновского отталкивания двух дырок могут быть найдены как

$$\Delta_{\text{exch}}(\beta) = \frac{e^2}{\varepsilon^{\text{in}}} \cdot \frac{32}{25} \iint r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} R_0(r_1) R_2(r_1) R_0(r_2) R_2(r_2), \quad (6.3)$$

где $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$, $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$, и

$$E_{\text{Coul}}^{2h}(\beta) = \frac{e^2}{\varepsilon^{\text{in}}} \cdot \iint r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \frac{1}{r_{>}} (R_0^2(r_1) + R_2^2(r_1))(R_0^2(r_2) + R_2^2(r_2)) - \frac{5}{8} \Delta_{\text{exch}}. \quad (6.4)$$

Выражения (6.3) и (6.4) получены с использованием разложения (1.76) и тождества (1.64) (см. Главу 1). Эти выражения описывают обменное и прямое кулоновское взаимодействие двух дырок в основном состоянии в любом сферически симметричном потенциале, в том числе связанных на акцепторе или в экситонно-примесном комплексе (см. работы автора [53, 55, 271, 272]). В общем случае обменное расщепление обратно пропорционально характеристической длине пространственной локализации дырок a^* и может быть записано как

$$\Delta_{\text{exch}}(\beta) = \frac{e^2}{\epsilon^{\text{in}} a^*} \gamma(\beta), \quad (6.5)$$

где функция $\gamma(\beta)$ зависит от отношения масс легкой и тяжелой дырки, а также от типа квантующего потенциала. В случае бесконечного потенциала $a^* = a$, тогда как для случая параболического потенциала $a^* = L$. Соответствующие зависимости $\gamma(\beta)$ для обоих случаев показаны на рисунке 6.1.

Таким образом, результаты расчета показали, что функция $\gamma(\beta)$ принимает положительные значения во всем диапазоне значений параметра β . Поэтому основное состояние двух дырок в сферических или "квазисферических" нанокристаллах всегда характеризуется полным моментом $J = 2$. Такая же ситуация, как было показано в работах автора [53, 55, 55, 271], имеет место для связанных состояний двух дырок на акцепторе и в экситонно-примесных комплексах. В нанокристаллах с резким непроницаемым барьером на поверхности функция $\gamma(\beta)$ изменяется от 0.046 при $\beta = 0$ до нуля при $\beta = 1$, принимая максимальное значение $\gamma \approx 0.075$ при $\beta \approx 0.2$. В нанокристаллах CdSe $\gamma(0.3) \approx 0.033$.

Заметим, что выражения (6.3) и (6.4) получены без учета эффекта скачка диэлектрических констант $\kappa = \epsilon^{\text{in}}/\epsilon^{\text{out}}$. Влияние этого эффекта на обменную энергию двух дырок удобно оценить для предельного случая $\beta = 0$ в модели жесткого потенциального барьера, где это влияние максимально. Расчет показывает, что поправка к значению функции $\gamma(0)$, определяющей в данном случае энергию обменного взаимодействия двух дырок, может быть записана как

$$\gamma^{\kappa}(0) = 0.028 \frac{\kappa - 1}{2\kappa + 3}. \quad (6.6)$$

Таким образом, для характерного значения $\kappa = 3$ учет диэлектрического эффекта приводит к увеличению энергии кулоновского отталкивания на величину порядка 5%.

Одноосная асимметрия нанокристалла, связанная с гексагональным кристаллическим полем и несферичностью формы, приводит к снятию вырождения дырочного уровня $1S_{3/2}$ согласно выражению (1.65). Для двух дырок анизотропное возмущение может быть записано как [A14]

$$\hat{H}_{\text{an}}^{2h} = \hat{H}^{\text{an}}(\mathbf{r}_1) + \hat{H}^{\text{an}}(\mathbf{r}_2) = -\frac{\Delta(\beta, a)}{2}(\hat{j}_{1z}^2 - 5/4) - \frac{\Delta(\beta, a)}{2}(\hat{j}_{2z}^2 - 5/4), \quad (6.7)$$

где \hat{j}_{1z} и \hat{j}_{2z} являются операторами проекции момента дырки, действующими на первую и вторую дырку, соответственно. Можно видеть, что возмущение, описываемое выражением (6.7), сохраняет полную проекцию спина J_z двух дырок. Это возмущение также не приводит к поправкам первого порядка к двухдырочным состояниям с $J = 2$ и $J = 0$: $\langle \Phi_{J,J_z}^{2h} | \hat{H}_{\text{an}}^{2h} | \Phi_{J,J_z}^{2h} \rangle = 0$. Действительно, матричные элементы этих возмущений, взятые на волновых функциях двух дырок, могут быть записаны как :

$$\langle \Phi_{J_1, J_z}^{2h} | \hat{H}_{\text{an}}^{2h} | \Phi_{J_2, J_z}^{2h} \rangle = 2\sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)} \times \sum_{M_1 + M_2 = J_z} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & J_1 \\ M_1 & M_2 & -J_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & J_2 \\ M_1 & M_2 & -J_z \end{pmatrix} \langle \Psi_{M_1}^h(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{an}}^{1h} | \Psi_{M_1}^h(\mathbf{r}) \rangle \quad (6.8)$$

Можно видеть, что $J_1 = J_2 = J$, и сумма в выражении (6.8) равна нулю, так как

$$\langle \Psi_{\pm 3/2}^h(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{an}}^{1h} | \Psi_{\pm 3/2}^h(\mathbf{r}) \rangle = -\langle \Psi_{\pm 1/2}^h(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{an}}^{1h} | \Psi_{\pm 1/2}^h(\mathbf{r}) \rangle.$$

Единственный отличный от нуля матричный элемент в выражении (6.8) соответствует переходу между состояниями с $J = 2$ и $J = 0$: $\langle \Phi_{0,0}^{2h} | \hat{H}_{\text{an}}^{2h} | \Phi_{2,0}^{2h} \rangle = -\Delta$. В результате гамильтониан биэкситона может быть записан в матричной форме в базисе шести функций Φ_{J,J_z}^{2h} как:

$$\begin{pmatrix} & |0, 0 \rangle & |2, 0 \rangle & |2, 2 \rangle & |2, 1 \rangle & |2, -1 \rangle & |2, -2 \rangle \\ \hline |0, 0 \rangle & E_0 & -\Delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ |2, 0 \rangle & -\Delta & E_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ |2, 2 \rangle & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & 0 \\ |2, 1 \rangle & 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 \\ |2, -1 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 \\ |2, -2 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

Диагонализация данной матрицы дает результирующую энергию состояния двух дырок [A14]. Основное состояния двух дырок имеет проекцию углового момента $J_z = 0$ и энергию

$$E_0^- = E_2(\beta, a) + \frac{\Delta_{\text{exch}}(\beta, a)}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{exch}}(\beta, a)}{2}\right)^2 + \Delta(\beta, a)^2}, \quad (6.10)$$

Первое возбужденное состояние имеет проекцию момента $J_z = \pm 1, \pm 2$ и энергию E_2 , которая не зависит от возмущения, вызываемого асимметрией нанокристалла. Наконец, для верхнего состояния $J_z = 0$ и

$$E_0^+ = E_0(\beta, a) - \frac{\Delta_{\text{exch}}(\beta, a)}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{exch}}(\beta, a)}{2}\right)^2 + \Delta(\beta, a)^2}, \quad (6.11)$$

Волновая функция двух дырок $\Phi_0^{2h,\pm}$ (для энергий E_0^\pm) и $\Phi_{\pm 1, \pm 2}^{2h}$ (для четырехкратно вырожденного промежуточного уровня E_2) задается выражением [A14]

$$\begin{aligned} \Phi_0^{2h,\pm}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) &= \frac{1}{2} [(B_2^\pm + B_0^\pm) (\Psi_{3/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{-3/2}^h(\mathbf{r}_{h2}) - \Psi_{-3/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{3/2}^h(\mathbf{r}_{h2})) + \\ &\quad (B_2^\pm - B_0^\pm) (\Psi_{1/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{-1/2}^h(\mathbf{r}_{h2}) - \Psi_{-1/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{1/2}^h(\mathbf{r}_{h2}))], \\ \Phi_{\pm 1}^{2h}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{\pm 3/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{\mp 1/2}^h(\mathbf{r}_{h2}) - \Psi_{\mp 1/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{\pm 3/2}^h(\mathbf{r}_{h2})), \\ \Phi_{\pm 2}^{2h}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{\pm 3/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{\pm 1/2}^h(\mathbf{r}_{h2}) - \Psi_{\pm 1/2}^h(\mathbf{r}_{h1})\Psi_{\pm 3/2}^h(\mathbf{r}_{h2})), \end{aligned} \quad (6.12)$$

где

$$B_0^\pm = \mp \frac{2\Delta}{\sqrt{4\Delta^2 + D_\pm^2}}, \quad B_2^\pm = \sqrt{1 - (B_0^\pm)^2}, \quad (6.13)$$

и $D_\pm = \Delta_{\text{exch}} \mp \sqrt{\Delta_{\text{exch}}^2 + 4\Delta^2}$.

6.3. Тонкая структура биэкситонов

Принцип запрета Паули накладывает ограничение на число биэкситонных состояний, которые могут быть сформированы вблизи края поглощения нанокристаллов прямозонных полупроводников, так как позволяет поместить только два электрона с противоположными спинами на электронный уровень $1S_e$. Синглетная конфигурация спинов электронов в основном биэкситонном состоянии описывается следующей волновой функцией:

$$\Phi_0^{2e}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1/2}^e(\mathbf{r}_{e1})\Psi_{-1/2}^e(\mathbf{r}_{e2}) - \Psi_{-1/2}^e(\mathbf{r}_{e1})\Psi_{1/2}^e(\mathbf{r}_{e2})), \quad (6.14)$$

где $\Psi_{\pm 1/2}^e(\mathbf{r}_e)$ - одночастичные волновые функции электрона и дырки, задаваемые выражением (1.50) (см. Главу 1). Важно отметить, что обменное взаимодействие между электронами и дырками, которое играет столь важную роль в энергетическом спектре краевого экситона, полностью исчезает в биэкситоне из-за взаимного уничтожения вкладов противоположного знака от двух электронов.

Волновая функция этих краевых биэкситонных состояний может быть записана как произведение

$$\Phi_{J_z}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) = \Phi_0^{2e}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2})\Phi_{J_z}^{2h}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \quad (6.15)$$

волновой функции двух электронов, $\Phi_0^{2e}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2})$, которая дается выражением (6.14) и волновой функцией двух дырок $\Phi_{J_z}^{2h}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2})$, которая дается выражением (6.12).

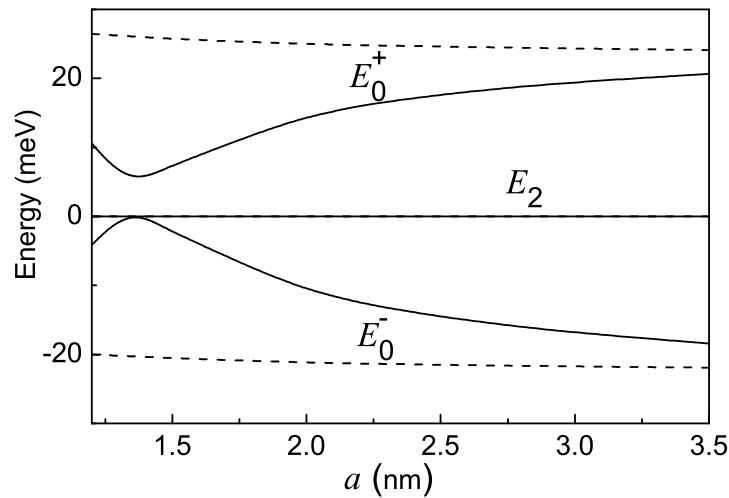


Рис. 6.2. Размерная зависимость тонкой структуры биэкситона, рассчитанная для сферических (штриховая линия) и слегка вытянутых ($\mu = 0.1$, сплошная линия) нанокристаллов w-CdSe с резким потенциальным барьером.

Тонкая структура биэкситонных уровней в нанокристаллах с резким потенциальным барьером показана на Рис. 6.2. Представлена размерная зависимость тонкой структуры биэкситона, рассчитанная для сферических и слегка вытянутых ($\mu = 0.1$) нанокристаллов гексагонального w-CdSe с резким потенциальным барьером на поверхности. В случае $\Delta_{\text{exch}} \ll \Delta$ расщепление между всеми биэкситонными состояниями с $J_z = 0$ (верхний и нижний уровни) и $J_z = \pm 1, \pm 2$ (сред-

ний уровень) практически равны Δ . Поэтому тонкая структура уровней биэкситона в сферических нанокристаллах CdSe практически не зависит от радиуса нанокристалла и определяется только внутренним кристаллическим расщеплением дырок. В вытянутых нанокристаллах w-CdSe расщепление тонкой структуры немонотонным образом зависит от радиуса нанокристалла. При увеличении радиуса сначала расщепление уменьшается, проходит через минимум, после чего растёт. Такая зависимость определяется влиянием размера нанокристалла на полное расщепление дырочных уровней Δ . Минимум данной зависимости является самой интересной точкой на данной кривой. Минимум расщепления достигается при таком размере нанокристалла, когда анизотропия формы и кристаллическое поле в точности компенсируют свой вклад в расщепление дырочных состояний и $\Delta = 0$. Соответствующий "квазисферический" нанокристалл имеет электронные свойства сферического нанокристалла кубического полупроводника, хотя его форма и отличается от сферической. В результате в нанокристалле будет существовать только два биэкситонных состояния: пятикратно вырожденное состояние с полным угловым моментом $J = 2$ и состояние с полным угловым моментом $J = 0$, которое должно существовать в сферических нанокристаллах с кубической кристаллической решеткой.

Используя выражение (6.13) можно показать, что $B_0^\pm = \mp(\Delta/|\Delta|)/\sqrt{2}$ и $B_2^\pm = 1/\sqrt{2}$ если $\Delta_{\text{exch}} \ll |\Delta|$. Только в этом случае волновые функции равноотстоящих триплетных состояний биэкситона составлены исключительно из дырок с одинаковым модулем проекции углового момента: $\pm 3/2$ если $\Delta > 0$, или только $\pm 1/2$ если $\Delta < 0$. Однако даже в этом предельном случае дырочные состояния будут всегда образованы за счет смешивания состояний легкой и тяжелой дырки и не будут являться исключительно состояниями тяжелой дырки, как это ошибочно утверждается в работе [264]. Иной предельный случай, $\Delta_{\text{exch}} \gg |\Delta|$, описывает сферические нанокристаллы с кубической кристаллической решеткой. Этот случай также может быть реализован в некотором размерном диапазоне вытянутых нанокристаллов, для которых $\Delta(a) \approx 0$, как можно видеть на рисунке 6.2. В этом случае выражение (6.13) дает $B_0^- = 0$ и $B_2^- = 1$ для основного состояния с энергией $E_0^- = E_2$; и $|B_0^+| = 1$ и $B_2^+ = 0$ для возбужденного состояния $E_0^+ = E_0$. Можно легко проверить, используя выражение (6.13),

что $B_0^{-2} + B_0^{+2} = B_2^{-2} + B_2^{+2} = 1$. В результате подмешивание волновой функции с $J = 0$ к основному состоянию 0^- , описываемому $|B_0^-|$ будет всегда таким же, как и подмешивание волновой функции состояния с $J = 2$ к возбужденному состоянию 0^+ , описываемому $|B_2^+|$. На Рис. 6.2 видно, что при $\Delta(a) = 0$ имеет место антипересечение биэкситонных энергетических уровней. Таким образом, необходимо учитывать обменное взаимодействие между дырками для описания размерной зависимости энергетической структуры биэкситона.

Важно отметить, что представленная тонкая структура энергетических уровней сохраняет все описанные характеристики и при рассмотрении одночастичных волновых функций дырок в рамках восьмизонной модели эффективной массы. Как показано в работе [A26], такое рассмотрение, в том числе с учетом возможности "вытекания" волновой функции дырок в слой CdS в сферических наноструктурах CdSe/CdS с резким потенциальным барьером, привносит количественные поправки к энергиям обменного взаимодействия двух дырок Δ_{exch} и величине анизотропного расщепления Δ , однако не влияет на порядок уровней и порядок величины энергетических расщеплений.

6.4. Вероятности оптических переходов между биэкситоном и экситоном

Как спектры поглощения нанокристаллов с заранее возбужденными экситонами, так и спектры фотолюминесценции биэкситона контролируются оптическими переходами между экситонным и биэкситонным состояниями [273]. Для начала рассмотрим правила отбора для оптических переходов биэкситон-экситон. Согласно Эллиоту [274], вероятность переходов между экситонным состоянием, X (± 2 , $\pm 1^{L,U}$, и $\pm 0^{L,U}$) и биэкситонным состоянием, BX (0^\pm , ± 1 , и ± 2), пропорциональна квадрату следующего матричного элемента:

$$\begin{aligned}
 T(X, BX) &= \\
 &\sum_{\substack{i, j, k, m = 1, 2 \\ i \neq k, j \neq m}} |\langle \Psi_F(\mathbf{r}_{ei}, \mathbf{r}_{hj}) \delta(\mathbf{r}_{ek} - \mathbf{r}_{hm}) | e\hat{p} | \Phi_{J_z}^{\text{BX}}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle |^2 \\
 &= 4 |\langle \Psi_F(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{h1}) \delta(\mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_{h2}) | e\hat{p} | \Phi_{J_z}^{\text{BX}}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle |^2. \tag{6.16}
 \end{aligned}$$

Здесь \mathbf{e} - это поляризация испускаемого или поглощаемого света и $\hat{\mathbf{p}}$ - оператор момента (см. Главу 3). Вычисление $T(X, BX)$ с волновыми функциями экситонов, Ψ_F , определяемых выражениями (3.8) (см. Главу 3) и биэкситонов, $\Phi_{J_z}^{BX}$, определяемых выражениями (6.15), (6.14) и (6.12) может быть выполнено непосредственно. Некоторые затруднения возникают из-за того, что гексагональная ось \mathbf{c} нанокристаллов в ансамбле случайным образом ориентирована по отношению к направлению распространения излучаемого света \mathbf{k} . Для начала рассмотрим $T(X, BX)$, отвечающие за два наиболее важных нелинейных оптических процесса в нанокристаллах: (i) излучательный распад основного состояния биэкситона и (ii) резонансное фотовозбуждение основного экситонного состояния, что существенно для всех экспериментов типа накачка-зондирование.

Основное состояние биэкситона имеет нулевую проекцию углового момента. Оно может излучательно распадаться в любое экситонное состояние за исключением состояний с проекцией углового момента ± 2 . Как и для дипольных экситонных переходов, переходы с изменением проекции углового момента ± 1 поляризованы перпендикулярно оси c , тогда как переходы в состояние с угловым моментом 0 должны сопровождаться испусканием света, линейно поляризованного параллельно оси c .

6.4.1. Вероятности оптических переходов для линейно поляризованного света

Рассчитаем соответствующие матричные элементы $T(X, 0^-; \pi)$ для переходов с линейно поляризованным светом. Эти матричные элементы могут быть использованы для описания излучательного распада основного состояния биэкситона на различные экситонные состояния. Вероятность перехода в экситонное состояние с $F = \pm 2$ описывается $T(\pm 2, 0^-) = 0$ и равна нулю. Распад биэкситона в экситонные верхнее и нижнее состояния с $F = 0$ описывается выражением:

$$\begin{aligned} T(0^{U,L}, 0^-; \pi) &= 4|\langle \Psi_0^{U,L}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{h1}) \delta(\mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_{h2}) | e\hat{\mathbf{p}} | \Phi_0^-(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle|^2 \\ &= (B_2^- - B_0^-)^2 \frac{(1 \pm 1)^2}{6} K P^2 \cos^2 \Theta_e, \end{aligned} \quad (6.17)$$

где кейновский матричный элемент P оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ и квадрат интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки K определены в Главе 3,

Θ_e - угол между вектором поляризации света \mathbf{e} и гексагональной осью нанокристалла \mathbf{c} . Из формулы (6.17) можно видеть, что биэкстонный переход в нижнее экситонное состояние с $F = 0$ запрещен, тогда как переход в верхнее экситонное состояние разрешен, в противоположность правилам отбора, приведенным в [264]. Легко показать, что $T(0^U, 0^-; \pi)$ исчезает, если пренебречь обменным взаимодействием $h - h$ между дырками в биэкситоне.

Относительные вероятности распада биэкситона на верхнее и два нижних экситонных состояния с $F = \pm 1$ описываются выражением:

$$2T(\pm 1^{U,L}, 0^-; \pi) = 8|\langle \Psi_{\pm 1}^{U,L}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{h1}) \delta(\mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_{h2}) | \mathbf{e} \hat{\mathbf{p}} | \Phi_0^-(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle|^2. \quad (6.18)$$

Здесь дополнительный множитель 2 связан с вырождением экситонного состояния с $F = \pm 1$ и тем фактом, что $T(+1^{U,L}, 0^-; \pi) = T(-1^{U,L}, 0^-; \pi)$. Прямой расчет дает:

$$\tilde{T}(1^{U,L}, 0^-; \pi) = 2T(\pm 1^{U,L}, 0^-; \pi) = \frac{2}{3} K P^2 \sin^2 \Theta_e N_{U,L}^-, \quad (6.19)$$

где

$$\begin{aligned} N_{U,L}^- &= (B_0^-)^2 N_1^{U,L} + (B_2^-)^2 N_2^{U,L} + B_0^- B_2^- N_{02}^{U,L}, \\ N_1^{U,L} &= \left(\frac{2D \mp f \pm 3\eta}{4D} \right), \\ N_2^{U,L} &= \left(\frac{2D \mp f \mp 3\eta}{4D} \right), \\ N_{02}^{U,L} &= \left(\frac{D \mp 2f}{2D} \right), \end{aligned} \quad (6.20)$$

Здесь верхние символы и нижние символы описывают вероятности переходов на верхнее и нижнее экситонное состояние, соответственно. Из выражения (6.20) можно видеть, что переход на оба экситонных уровня разрешен, в отличие от правил отбора, описанных в работе [264]. Вероятность перехода в верхнее экситонное состояние обнуляется, если пренебречь обменным взаимодействием между электронами и дырками, а также между дырками.

Относительная вероятность излучательного распада основного состояния биэкситона на различные экситонные состояния может быть получена после интегрирования выражений (6.17) и (6.20) по всем возможным направлениям испускания света. Эти вероятности могут быть найдены с помощью выражений (6.17) и (6.20), в которых $\cos^2 \Theta_e$ и $\sin^2 \Theta_e$ заменены на $1/3$ и $2/3$, соответственно.

Рассмотрим резонансное фотовозбуждение основного экситонного состояния с $F = \pm 2$ в биекситонные состояния. Согласно правилам отбора, приведенным выше, фотовозбуждение может происходить только на четырехкратно вырожденные биекситонные подуровни с проекцией углового момента $J_z = \pm 2$ или $J_z = \pm 1$. Поляризационные свойства фотовозбуждения будут очень простыми, если нанокристалл расположен вдоль направления распространения света. В этом случае только σ^\pm циркулярно-поляризованный свет будет создавать состояния биекситона с $J_z = \pm 1$. Однако, так как нанокристаллы ориентированы случайным образом, то как линейно, так и циркулярно поляризованный свет будут создавать биекситоны с различной вероятностью.

Если экситон в нанокристалле находится в основном состоянии с $F = +2$, то вероятность перехода будет пропорциональна следующей сумме:

$$\begin{aligned}
& T(+2, +2; \pi) + T(+2, +1; \pi) = \\
& 4|\langle \Psi_{+2}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{h1}) \delta(\mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_{h2}) | e\hat{p} | \Phi_{+2}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle|^2 + \\
& 4|\langle \Psi_{+2}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{h1}) \delta(\mathbf{r}_{e2} - \mathbf{r}_{h2}) | e\hat{p} | \Phi_{+1}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle|^2 = \\
& \frac{KP^2}{6} [3 \cos^2 \Theta_e + 1] . \tag{6.22}
\end{aligned}$$

Замена "+" на "-" в выражении (6.22) описывает фотовозбуждение основного состояния экситона с $F = -2$ и приводит к $T(-2, -2; \pi) + T(-2, -1; \pi) = T(+2, +2; \pi) + T(+2, +1; \pi)$. В результате полная вероятность возбуждения из основного экситонного состояния дается выражением

$$\tilde{T}(2, 2; \pi) = 2(T(+2, +2; \pi) + T(+2, +1; \pi)).$$

6.4.2. Вероятности оптических переходов для циркулярно поляризованного света

Рассмотрим теперь фотовозбуждение основного состояния экситона циркулярно поляризованным светом. Правила отбора и относительные вероятности переходов в данном случае определяются матричным элементом оператора $1/\sqrt{2}e_\pm \hat{p}_\mp$, где вектор поляризации, $e_\pm = e_x \pm ie_y$, и импульс, $\hat{p}_\pm = \hat{p}_x \pm i\hat{p}_y$, лежат в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света \mathbf{k} .

В нанокристаллах, ориентированных под углом Θ к направлению распространения света, вероятность переходов между $F = 2$ экситонным и $J_z = 1$

биэкситонным состояниями, а также между $F = -2$ экситонным и $J_z = -1$ биэкситонным состояниями, вызванных σ^\pm поляризованным светом, даются, соответственно, выражениями

$$T(+2, +1; \sigma^\mp) = T(-2, -1; \sigma^\pm) = \frac{KP^2}{12}(1 \pm \cos \Theta)^2. \quad (6.23)$$

Вероятности переходов между $F = +2$ ($F = -2$) экситонным и $J_z = +2$ ($J_z = -2$) биэкситонным состояниями, вызванных σ^\pm поляризованным светом, даются матричными элементами

$$T(\pm 2, \pm 2; \sigma^\pm) = \frac{KP^2}{3} \sin^2 \Theta. \quad (6.24)$$

При высоких температурах можно наблюдать фотолюминесценцию из верхних биэкситонных состояний или фотовозбуждение нанокристаллов, в которых экситон занимает более высокие по энергии краевые состояния. Например, промежуточное биэкситонное состояние с энергией E_2 может излучательно распасться во все возможные экситонные состояния с различной поляризацией испускаемого света. Правила отбора и интенсивность резонансного фотовозбуждения в нанокристаллах также зависят от начального состояния краевого экситона. В таблицах 6.1 и 6.2 приведены относительные вероятности переходов, описываемых выражением (6.16) для линейно и циркулярно поляризованного света, соответственно. Относительные вероятности переходов даны в единицах $KP^2/6$.

6.4.3. Тонкая структура фотолюминесценции краевого биэкситона и резонансного фотовозбуждения краевого биэкситона

В сферических нанокристаллах с гексагональной кристаллической решеткой, например CdSe, основное состояние биэкситона имеет нулевую проекцию углового момента на гексагональную ось. Как можно видеть из таблиц 6.1 и 6.2, в отдельном нанокристалле можно наблюдать два перехода из основного состояния биэкситона с электрическим полем света перпендикулярным оси c (σ поляризация) и один переход с π поляризацией. Для сравнения нужно отметить, что в сферических нанокристаллах со структурой цинковой обманки, где существует только два основных состояния экситона и два основных состояния биэкситона,

Таблица 6.1. Относительная вероятность переходов между основными состояниями би-экситона и основными состояниями экситона, вызываемых линейно-поляризованным светом в нанокристаллах, ориентированных под углом Θ_e к направлению вектора поляризации. Вероятности переходов даны в единицах $KP^2/6$. Константы $N_{U,L}^-$ задаются выражением (6.20); $N_{U,L}^+$ может быть найдено заменой $B_{0,2}^-$ на $B_{0,2}^+$ в выражении (6.20); константы $N_2^{U,L}$ определяются выражением (6.21); и $N_0^{U,L} = (D \mp f)/2D$.

ex \ biex	0 ⁻	+1	+2	-2	-1	0 ⁺
+2	0	$\sin^2 \Theta_e$	$4 \cos^2 \Theta_e$	0	0	0
-2	0	0	0	$4 \cos^2 \Theta_e$	$\sin^2 \Theta_e$	0
+1 ^L	$2N_L^- \sin^2 \Theta_e$	$4N_0^L \cos^2 \Theta_e$	$4N_2^U \sin^2 \Theta_e$	0	0	$2N_L^+ \sin^2 \Theta_e$
-1 ^L	$2N_L^- \sin^2 \Theta_e$	0	0	$4N_2^U \sin^2 \Theta_e$	$4N_0^L \cos^2 \Theta_e$	$2N_L^+ \sin^2 \Theta_e$
+1 ^U	$2N_U^- \sin^2 \Theta_e$	$4N_0^U \cos^2 \Theta_e$	$4N_2^L \sin^2 \Theta_e$	0	0	$2N_U^+ \sin^2 \Theta_e$
+1 ^U	$2N_U^- \sin^2 \Theta_e$	0	0	$4N_2^L \sin^2 \Theta_e$	$4N_0^U \cos^2 \Theta_e$	$2N_U^+ \sin^2 \Theta_e$
0 ^U	$4(B_2^- - B_0^-)^2 \cos^2 \Theta_e$	$6 \sin^2 \Theta_e$	0	0	$6 \sin^2 \Theta_e$	$4(B_2^+ - B_0^+)^2 \cos^2 \Theta_e$
0 ^L	0	$6 \sin^2 \Theta_e$	0	0	$6 \sin^2 \Theta_e$	0

Таблица 6.2. Относительная вероятность переходов между основными состояниями би-экситона и основными состояниями экситона, вызываемых σ^+ поляризованным светом в нанокристаллах, ориентированных под углом Θ к направлению волнового вектора света \mathbf{k} . Вероятности переходов даны в единицах $KP^2/6$. Константы $N_{U,L}^-$ определяются выражением (6.20); $N_{U,L}^+$ может быть найдено заменой $B_{0,2}^-$ на $B_{0,2}^+$ в выражении (6.20); константы $N_2^{U,L}$ определяются выражением (6.21); $N_0^{U,L} = (D \mp f)/2D$; и $\Theta^\pm = (1 \pm \cos \Theta)^2/2$.

ex \ biex	0 ⁻	+1	+2	-2	-1	0 ⁺
+2	0	Θ_k^-	$2 \sin^2 \Theta$	0	0	0
-2	0	0	0	$2 \sin^2 \Theta$	Θ^+	0
+1 ^L	$2N_L^- \Theta^-$	$2N_0^L \sin^2 \Theta$	$4N_2^U \Theta^+$	0	0	$2N_L^+ \Theta^-$
-1 ^L	$2N_L^- \Theta^+$	0	0	$4N_2^U \Theta^-$	$2N_0^L \sin^2 \Theta$	$2N_L^+ \Theta^+$
+1 ^U	$2N_U^- \Theta^-$	$2N_0^U \sin^2 \Theta$	$4N_2^L \Theta^+$	0	0	$2N_U^+ \Theta^-$
-1 ^U	$2N_U^- \Theta^+$	0	0	$4N_2^L \Theta^-$	$2N_0^U \sin^2 \Theta$	$2N_U^+ \Theta^+$
0 ^U	$2(B_2^- - B_0^-)^2 \sin^2 \Theta$	$6\Theta^+$	0	0	$6\Theta^-$	$2(B_2^+ - B_0^+)^2 \sin^2 \Theta$
0 ^L	0	$6\Theta^+$	0	0	$6\Theta^-$	0

правила отбора разрешают только одну частоту стимулированного излучения для каждой поляризационной моды.

В ансамбле случайно ориентированных нанокристаллов все три перехода могут наблюдаться одновременно, хотя и с очень разной вероятностью. На рисунке 6.3(a) показана структура линии фотолюминесценции, соответствующая переходам из основного состояния биэкситона в сферическом нанокристалле CdSe с гексагональной кристаллической структурой. На рисунке 6.3(b) показаны относительные интенсивности этих переходов, усредненные по телесному углу.

При помощи зондирования возбужденных нанокристаллов светом можно создать одно из трех биэкситонных состояний. В сферических нанокристаллах с гексагональной кристаллической структурой, как в случае CdSe, возможен только один переход из основного темного экситонного состояния в первое возбужденное биэкситонное состояние. Размерная зависимость энергии данного перехода в CdSe нанокристаллах показана на рисунке 6.4(a). Энергия отсчитана от значения энергии перехода, которая должна наблюдаться в сферических нанокристаллах в отсутствие электрон-дырочного обменного взаимодействия и отсутствие расщепления, вызванного кристаллическим полем.

Все три биэкситонные состояния могут быть возбуждены в сферических нанокристаллах с гексагональной кристаллической решеткой, когда зондирующий импульс поглощается возбужденными экситонными состояниями. Размерная зависимость соответствующих энергий оптических переходов в нанокристаллах CdSe показана на Рис. 6.4(a). Относительная интенсивность этих переходов для ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов показана на рисунке Рис. 6.4(b). Заметим, что в ансамбле случайно ориентированных нанокристаллов все эти переходы могут наблюдаться с равной вероятностью при возбуждении как линейно, так и циркулярно-поляризованным светом.

В соответствии с описанными выше правилами отбора, только одно биэкситонное состояние может быть возбуждено после релаксации экситонов в основное темное состояние. Относительная интенсивность этого перехода не зависит от размера НК и равна $2KP^2/3$. Это показывает, что исследование ширины линии вынужденного поглощения должно позволить определить время термализации экситонов.

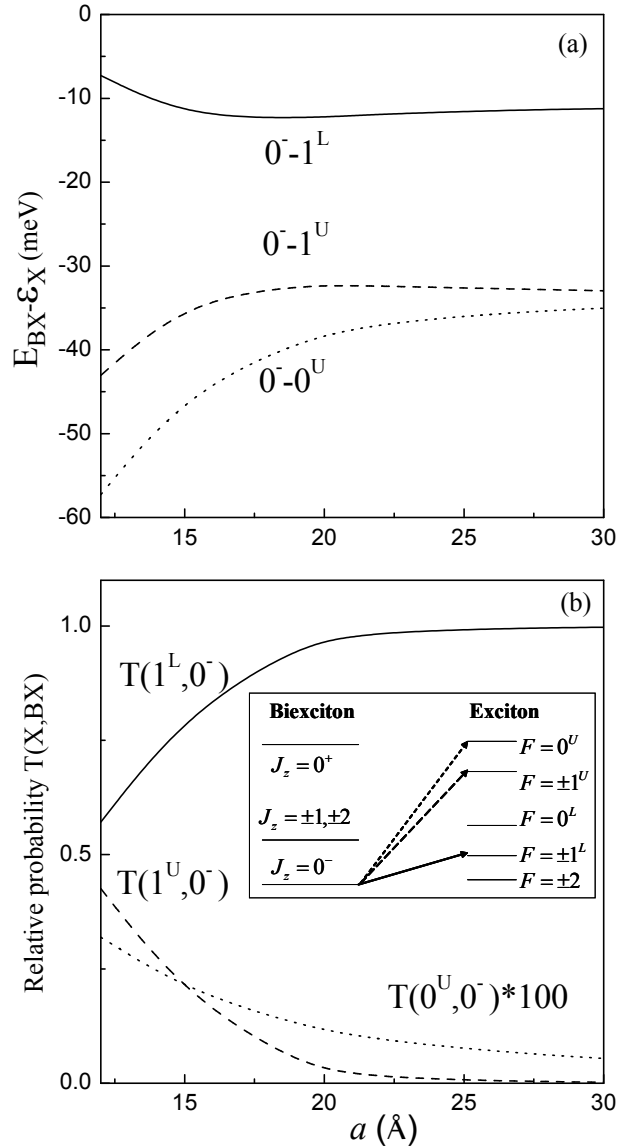


Рис. 6.3. Размерная зависимость тонкой структуры фотолюминесценции основного состояния биэкситона в сферических нанокристаллах CdSe (a) и соответствующие относительные вероятности перехода (b). Сплошная линия соответствует самому сильному переходу в нижнее 1^L экситонное состояние, пунктирная линия - переходу в 1^U экситонное состояние, и точечная линия - переходу в экситонное состояние 0^U (вероятность перехода умножена на 100). Ноль энергии на панели (a) соответствует энергии перехода, которая наблюдалась бы в сферических нанокристаллах в отсутствие электрон-дырочного и дырочно-дырочного обменного взаимодействия и расщепления, вызванного кристаллическим полем. Вероятности даны в единицах $2KP^2/3$. На вставке схематически изображены рассматриваемые переходы.

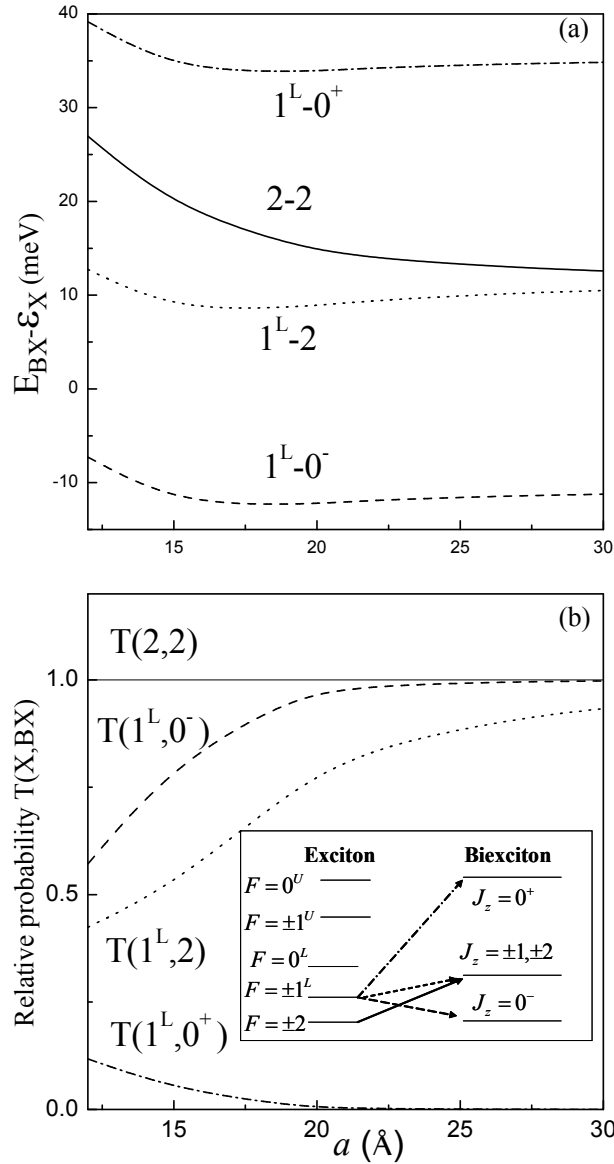


Рис. 6.4. Размерная зависимость энергии резонансного фотовозбуждения перехода экситон-биэкситон в сферических нанокристаллах CdSe (a) и соответствующие относительные вероятности переходов (b). Сплошная линия соответствует возбуждению из основного состояния экситона с $|F| = 2$, пунктирная, точечная и пунктирно-точечная линии соответствуют переходам из нижнего 1^L экситонного состояния в 0^- , $J = 2$ и 0^+ биэкситонные состояния, соответственно. Ноль энергии на панели (a) соответствует энергии перехода, которая наблюдалась бы в сферических нанокристаллах в отсутствие электрон-дырочного обменного взаимодействия и отсутствие расщепления, вызванного кристаллическим полем. Вероятности даны в единицах $2KP^2/3$. На вставке схематически показаны рассматриваемые переходы.

6.4.4. Стоксов сдвиг фотолюминесценции биэкситона

Наблюдать тонкую структуру фотолюминесценции основного состояния биэкситона и тонкую структуру резонансного фотовозбуждения экситонов в ансамбле нанокристаллов сложно из-за дисперсии по размерам и форме. Для проведения таких экспериментов необходимо иметь возможность проводить измерения с отдельными нанокристаллами, как это было сделано для эпитаксиальных квантовых точек в работе [273]. Измерения зондирование-накачка, проводимые на ансамбле нанокристаллов позволяют, тем не менее, наблюдать «красный» сдвиг максимума спектра фотолюминесценции биэкситона относительно максимума резонансного фотовозбуждения экситонов, известного как стоксов сдвиг фотолюминесценции биэкситона [264, 275]. Экспериментальные результаты работы [264] продемонстрировали, что стоксов сдвиг биэкситона зависит от размера нанокристаллов, температуры и времени задержки между импульсом накачки и импульсом зондирования. При комнатной температуре и малых временах задержки ($\Delta t < 1$ ps), измеренный стоксов сдвиг составил 73, 57, и 45 мэВ в нанокристаллах с радиусом $a = 1.5$, $a = 2.1$, и $a = 2.8$ нм, соответственно. Сложная структура энергетического спектра биэкситона в нанокристаллах CdSe подтверждена также в атомистических расчетах работы [20], однако размерная зависимость стоковского сдвига биэкситона в этой работе не изучалась, и экспериментальные данные работы [264] не анализировались.

Для анализа результатов работы [264], был рассчитан стоксов сдвиг для биэкситона δ_{BX} при $T = 0$ для длинных времен задержки между импульсами накачки и зондирования ($\Delta t \gg 1$ ps). В данных условиях могут быть заселены только основное состояние биэкситона и основные состояния экситона. Мы получили значения 35.9, 26.9, и 24.1 мэВ для $a = 1.5$, $a = 2.1$, и $a = 2.8$ нм, соответственно. Вычисленные размерные зависимости стоковского сдвига для биэкситонов показаны на Рис. 6.5 совместно с экспериментальными данными и результатами вычислений из работы [264]. На Рис. 6.5 можно видеть, что наши расчеты дают значения очень близкие к расчетным значениям из работы [264] для двух радиусов нанокристалла (1.9 и 2.3 нм). Однако расчет из работы [264] предсказывает увеличение стоковского сдвига с ростом размера нанокристаллов для $T = 0$ (полые круги на Рис. 6.5). Наши вычисления предсказывают

монотонное уменьшение общего стоксова сдвига с ростом размера нанокристаллов при всех температурах. Это согласуется с экспериментальными данными. Разница обусловлена электрон-дырочным обменным взаимодействием, а также обменным взаимодействием между двумя дырками.

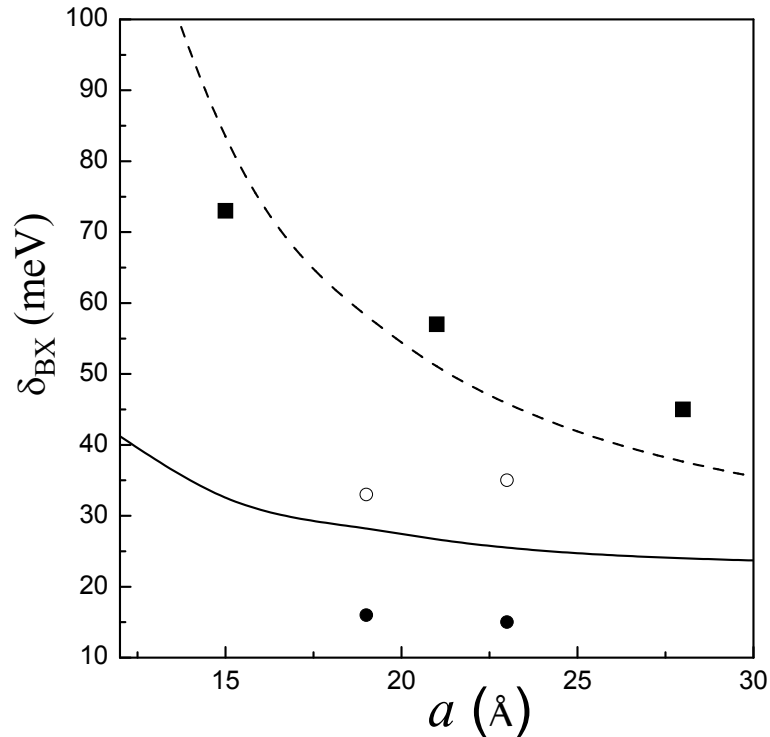


Рис. 6.5. Размерная зависимость стоксова сдвига для биэкситона в сферических нанокристаллах CdSe. Расчетные зависимости для $T = 0$ в сферических, с $\mu = 0$, а также сплюснутых, с $\mu = -0.25$ нанокристаллах показаны сплошными и пунктирными линиями, соответственно. Квадратами показаны экспериментальные данные из работы [264], полые и сплошные кружки соответствуют расчетным результатам из работы [264] для $T = 0$ и $T = 300$ К, соответственно.

На Рис. 6.5 можно видеть, что предположение о термодинамически равновесных заселенностях экситонов и биэкситонов ($T = 300$, данные из работы [264]) не позволяет улучшить согласие между теорией и экспериментом. Экспериментальные значения стоксова сдвига, измеренные при малых временах задержки (менее чем 1 пс), значительно больше, чем значения, вычисленные в предположении термодинамического равновесия для заселенностей экситонов и биэкситонов, установление которого требует значительно больших времен, чем 1 пс. Существование неравновесных заселенностей экситонов и биэкситонов может объяснить

расхождение нашей теории с экспериментальными данными. Описание стоковского сдвига, измеренного при малых временах задержки, требует, однако, детального знания механизмов релаксации экситонов и биэкситонов, которое на сегодняшний момент отсутствует.

Иное возможное объяснение разногласия может быть связано с предположением сферичности формы нанокристаллов CdSe, использованных в эксперименте из работы [264]. Наша теория позволяет изучить влияние несферичности формы нанокристалла на стоковский сдвиг биэкситона. Расчеты показывают, что стоковский сдвиг может быть значительно больше в сплюснутых нанокристаллах с $\mu < 0$. Наилучшее описание δ_{BX} экспериментальных данных, полученное для $\mu = -0.25$, показано на Рис. 6.5 пунктирными линиями и вычислено для больших времен задержки ($\Delta t \gg 1$ пс) при $T = 0$ К.

6.5. Тонкая структура положительно и отрицательно заряженных трионов

6.5.1. Обменное взаимодействие в положительно заряженном трионе

Рассмотрим сначала положительно заряженный трион, состоящий из двух дырок и одного электрона. Волновые функции состояний двух дырок, влияние анизотропного поля и обменное взаимодействие дырок были рассмотрены выше. Для описания тонкой структуры положительно заряженных трионов необходимо учесть обменное взаимодействие между электроном и дыркой. Как будет показано далее, вследствие сложной структуры валентной зоны обменное взаимодействие электрона с двумя дырками в трионе не компенсируется. Аналогичная ситуация возникает также для экситона, связанного на нейтральном акцепторе, как было впервые показано в работах автора [55, 272].

Оператор электрон-дырочного обменного взаимодействия в положительно заряженном трионе может быть записан как

$$H_{\text{exch}}(\mathbf{r}_1) + H_{\text{exch}}(\mathbf{r}_2) = -\frac{2}{3}(a_0)^3 \varepsilon_{\text{exch}} [\delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_1)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{j}_1) + \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_2)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{j}_2)], \quad (6.25)$$

где \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 и \mathbf{j}_1 , \mathbf{j}_2 – координаты и угловые моменты дырок, соответственно. Усреднение выражения (6.25) по радиальным компонентам волновых функций двух

дырок и электрона дает эффективный электрон-дырочный спиновый обменный гамильтониан

$$H_{\text{exch}} = -\eta_{\text{tr}}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{J}), \quad \mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2. \quad (6.26)$$

Константа короткодействующего обменного взаимодействия η_{tr} может быть найдена с помощью уравнения (3.2) Главы 3. Однако она может существенно отличаться от обменной константы η в экситоне в случае, когда волновые функции электрона в экситоне и в трионе различны. Как будет показано далее, такая ситуация реализуется в нанокристаллах CdSe/CdS с большой толщиной оболочки CdS.

В отсутствие расщепления подуровней дырок ($\Delta(\beta, a) = 0$), состояния положительно заряженного триона характеризуются полным моментом $\mathbf{G} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 + 1/2\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{J} + \mathbf{S}$, и волновая функция триона в общем случае может быть записана как

$$\begin{aligned} \Phi_{G,g}^{\text{tr}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) = & \quad (6.27) \\ (-1)^{g-1/2} \sqrt{2G+1} \sum_{J_z+s_z=g} & \begin{pmatrix} J & 1/2 & J \\ J_z & s_z & -g \end{pmatrix} \Phi_{J,J_z}^{2h}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \Psi_{s_z}^e(\mathbf{r}_e), \end{aligned}$$

где g – проекция полного момента триона \mathbf{G} на ось z , $s_z = \pm 1/2$ – это проекция спина электрона на ось z , Φ_{J,J_z}^{2h} – двухдырочная волновая функция, заданная выражением (6.1), и $\Psi_{s_z}^e$ – волновая функция электрона. Основное состояние триона имеет полный момент $G = 5/2$ и энергию $E_{5/2} = E_2 - 2\eta_{\text{tr}}$; следующее состояние имеет $G = 3/2$ и энергию $E_{3/2} = E_2 + 3\eta_{\text{tr}}$; и, наконец, верхнее состояние имеет $G = 1/2$ и энергию $E_{1/2} = E_0$. Самое верхнее состояние триона не зависит от электрон-дырочного обменного взаимодействия, так как вклады от взаимодействия электрона с двумя отдельными дырками в точности компенсируют друг друга. Расщепление двух нижних дырочных состояний E_2 , вызванное обменным взаимодействием, равно $E_{5/2} - E_{3/2} = 5\eta_{\text{tr}}$. Порядок двух возбужденных трионных состояний зависит от относительной силы электрон-дырочного и междырочного обменного взаимодействия. Все описанные трионные состояния дважды вырождены по проекции момента g , а их волновые функции $\Phi_{G,g}^{\text{tr}}$ могут

быть записаны как

$$\begin{aligned}
\Phi_{1/2,\pm 1/2}^{\text{tr}} &= \Phi_{0,0}^{2\text{h}} \Psi_{\pm 1/2}^{\text{e}} , \\
\Phi_{3/2,\pm 1/2}^{\text{tr}} &= \pm \sqrt{\frac{3}{5}} \Phi_{2,\pm 1}^{2\text{h}} \Psi_{\mp 1/2}^{\text{e}} \mp \sqrt{\frac{2}{5}} \Phi_{2,0}^{2\text{h}} \Psi_{\pm 1/2}^{\text{e}} , \\
\Phi_{3/2,\pm 3/2}^{\text{tr}} &= \pm \sqrt{\frac{1}{5}} (2\Phi_{2,\pm 2}^{2\text{h}} \Psi_{\mp 1/2}^{\text{e}} - \Phi_{2,\pm 1}^{2\text{h}} \Psi_{\pm 1/2}^{\text{e}}) , \\
\Phi_{5/2,\pm 1/2}^{\text{tr}} &= \sqrt{\frac{2}{5}} \Phi_{2,\pm 1}^{2\text{h}} \Psi_{\mp 1/2}^{\text{e}} + \sqrt{\frac{3}{5}} \Phi_{2,0}^{2\text{h}} \Psi_{\pm 1/2}^{\text{e}} , \\
\Phi_{5/2,\pm 3/2}^{\text{tr}} &= \sqrt{\frac{1}{5}} (\Phi_{2,\pm 2}^{2\text{h}} \Psi_{\mp 1/2}^{\text{e}} + 2\Phi_{2,\pm 1}^{2\text{h}} \Psi_{\pm 1/2}^{\text{e}}) , \\
\Phi_{5/2,\pm 5/2}^{\text{tr}} &= \Phi_{2,\pm 2}^{2\text{h}} \Psi_{\pm 1/2}^{\text{e}} .
\end{aligned} \tag{6.28}$$

Когда основное состояние дырок расщеплено кристаллическим полем, или когда форма нанокристалла асимметрична, соответствующие возмущения $\hat{H}_{\text{an}}^{2\text{h}}$ могут быть записаны в базисе трионных волновых функций из выражения (6.28). Возмущение $\hat{H}_{\text{an}}^{2\text{h}}$ не смешивает трионные состояния с различным знаком проекции спина. Для положительной проекции спина ($g = 5/2, 3/2, 1/2$) матрица трионного гамильтониана имеет следующий вид:

$$\left(\begin{array}{c|cccccc} & |1/2, 1/2\rangle & |3/2, 1/2\rangle & |5/2, 1/2\rangle & |3/2, 3/2\rangle & |5/2, 3/2\rangle & |5/2, 5/2\rangle \\ \hline |1/2, 1/2\rangle & E_0 & \sqrt{\frac{2}{5}}\Delta & -\sqrt{\frac{3}{5}}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ |3/2, 1/2\rangle & \sqrt{\frac{2}{5}}\Delta & E_2 + 3\eta_{\text{tr}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ |5/2, 1/2\rangle & -\sqrt{\frac{3}{5}}\Delta & 0 & E_2 - 2\eta_{\text{tr}} & 0 & 0 & 0 \\ |3/2, 3/2\rangle & 0 & 0 & 0 & E_2 + 3\eta_{\text{tr}} & 0 & 0 \\ |5/2, 3/2\rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & E_2 - 2\eta_{\text{tr}} & 0 \\ |5/2, 5/2\rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_2 - 2\eta_{\text{tr}} \end{array} \right) \tag{6.29}$$

Схожая матрица описывает состояния с отрицательной проекцией углового момента: $g = -5/2, -3/2, -1/2$. Эта матрица может быть получена путем подстановки вместо состояний $|G, g'\rangle$ в выражении (6.29) состояний $|G, -g'\rangle$, где $g' = 5/2, 3/2, 1/2$. Единственное отличие заключается в знаке матричного элемента между состояниями $|1/2, -1/2\rangle$ и $|3/2, -1/2\rangle$, который в последнем случае равен $-\sqrt{2/5}\Delta$.

Из выражения (6.29) видно, что одноосная деформация нанокристалла не влияет на трионные состояния $|5/2, \pm 5/2\rangle$, $|5/2, \pm 3/2\rangle$ и $|3/2, \pm 3/2\rangle$. Энергии

этих состояний равны

$$E_{5/2} = E_2 - 2\eta_{\text{tr}}, \quad E_{3/2} = E_2 + 3\eta_{\text{tr}}, \quad (6.30)$$

а их волновые функции, $\Phi_{3/2, \pm 3/2}^{\text{tr}}$ для $E_{3/2}$, и $\Phi_{5/2, \pm 3/2}^{\text{tr}}$ и $\Phi_{5/2, \pm 5/2}^{\text{tr}}$ для $E_{5/2}$ такие же, как и в сферическом случае.

Оставшиеся три трионных состояния, $E_{1/2}^{\pm}$ и $E_{1/2}$ могут быть найдены из решения следующего уравнения третьего порядка:

$$(E_2 - E - 2\eta_{\text{tr}})(E_2 - E + 3\eta_{\text{tr}})(E_0 - E) - \Delta^2(E_2 - E + \eta_{\text{tr}}) = 0, \quad (6.31)$$

В случае слабого электрон-дырочного и междырочного обменных взаимодействий $\eta_{\text{tr}} \ll \Delta$, $\Delta_{\text{exch}} \ll \Delta$ приближительное решение выражения (6.31) дает

$$E_{1/2}^{\pm} \approx E_0^{\pm} \approx E_2 + \Delta_{\text{exch}}/2 \pm \Delta, \quad E_{1/2} \approx E_2 + \eta_{\text{tr}}. \quad (6.32)$$

Волновые функции данных трионных состояний имеют вид $\Phi_{\pm 1/2}^{\text{tr}, \pm} = \Phi_0^{2\text{h}, \pm} \Psi_{\pm 1/2}^e$ и $\Phi_{\pm 1/2}^{\text{tr}} = \Phi_{2\pm 1}^{2\text{h}} \Psi_{\mp 1/2}^e$, соответственно.

6.5.2. Волновые функции электрона в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой

Рассмотрим гетеронанокристаллы CdSe/CdS с резкой гетерограницей. Потенциальный барьер для дырок составляет величину порядка 0.6 мэВ. Такой барьер может быть приближенно рассмотрен как непроницаемый практически для всех случаев, кроме расчета скорости нерадиационной Оже-рекомбинации, связанной с передачей энергии дырки. Поэтому в первом приближении в таких гетеронанокристаллах дырки можно считать хорошо локализованными внутри ядра CdSe. В то же время потенциальный барьер для электронов на гетерогранице CdSe/CdS при низких температурах имеет величину ~ 200 мэВ или меньше (структура типа I), а также уменьшается и даже становится отрицательным при повышении температуры (структура типа II) [276]. Такой потенциал плохо локализует электроны, и волновые функции могут распространяться по всему нанокристаллу. Далее будет показано, что волновые функции электронов можно рассматривать без учета кулоновского взаимодействия с дырками только для свободного резидентного электрона или для структур с толщиной оболочки, не

превышающей 4 нм. В структурах с большой толщиной оболочки, необходимо рассматривать движение электрона в полном потенциале V^Z , создаваемом барьером и кулоновским потенциалом одной ($Z = 1$) или двух ($Z = 2$) дырок, локализованных в ядре нанокристалла (CdSe). Эффективный потенциал для электрона, создаваемый одной или двумя дырками, зависит от распределения дырочной плотности заряда внутри ядра.

Подставляя волновую функцию дырки из выражения (1.58), получаем распределение заряда $\rho_M(\mathbf{r}) = |\Psi_M^h(\mathbf{r})|^2$ однодырочного состояния с $M = \pm 3/2, \pm 1/2$ в сферических координатах:

$$\rho_M(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} [R_0^2(r) + 2(|M| - 1)R_0(r)R_2(r)(1 - 3\cos^2\theta) + R_2^2(r)] . \quad (6.33)$$

Распределение заряда для состояний двух дырок, локализованных в ядре CdSe $\rho_{J,J_z}^{2h}(\mathbf{r})$ для квазисферического случая $\Delta = 0$ может быть получено из двухчастичной дырочной волновой функции Φ_{J,J_z}^{2h} определенной в выражении (6.1):

$$\rho_{J,J_z}^{2h}(\mathbf{r}) = \int d^3r_{h1} d^3r_{h2} |\Phi_{J,J_z}^{2h}(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2})|^2 [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{h1}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{h2})] . \quad (6.34)$$

Чтобы получить распределение заряда дырок для $\Delta \neq 0$ необходимо использовать двухчастичные дырочные функции, заданные выражениями (6.12). Вычисления показывают, что четырехкратно вырожденному состоянию двух дырок E_2 , которое характеризуется проекцией углового момента $J_z = \pm 1, \pm 2$, присуще сферическое распределение заряда, описываемое выражением

$$\rho_{\pm 1, \pm 2}^{2h}(r) = \frac{2}{4\pi} [R_0^2(r) + R_2^2(r)] . \quad (6.35)$$

Для верхнего E_0^+ и нижнего E_0^- двухдырочных состояний с проекцией $J_z = 0$ аналогичные вычисления дают выражение

$$\rho_0^{2h, \pm}(\mathbf{r}) = \frac{2}{4\pi} [R_0^2(r) + R_2^2(r) + 2B_0^\pm B_2^\pm R_0(r)R_2(r)(1 - 3\cos^2\theta)] . \quad (6.36)$$

В пределе $\Delta \gg \Delta_{\text{exch}}$ выражение (6.36) существенно упрощается:

$$\rho_0^{2h, \pm}(r) = \frac{2}{4\pi} [R_0^2(r) + R_2^2(r) \mp R_0(r)R_2(r)(1 - 3\cos^2\theta)] . \quad (6.37)$$

Сравнение выражения (6.37) с выражением (6.33) отчетливо показывает, что в случае $\Delta \gg \Delta_{\text{exch}}$ нижний уровень образован двумя тяжелыми дырками, тогда

как самый верхний уровень образован двумя легкими дырками. Аналогичное сравнение выражения (6.35) с выражением (6.33) показывает, что средний уровень всегда будет образован одной легкой и одной тяжелой дыркой.

Таким образом, притягивающий кулоновский потенциал, создаваемый дырками, локализованными в квазисферическом ядре CdSe, не является сферически симметричным. Однако в первом приближении основное состояние электрона можно искать в виде волновой функции S симметрии. В этом случае только сферическая часть распределения дырочного заряда будет давать вклад в основное S состояние электрона в рамках первого порядка теории возмущений. Кулоновский потенциал, создаваемый сферически распределенным дырочным зарядом, может быть записан как

$$V_{\text{Coul}}^Z(r) = -\frac{Ze^2}{\varepsilon_{\text{in}}} \int_0^a dr' r'^3 \frac{[R_0^2(r') + R_2^2(r')]}{r_>}, \quad (6.38)$$

где диэлектрическая константа ε^{in} принята одинаковой для CdSe и CdS, и $r_> = \max\{r, r'\}$. Вне ядра CdSe (при $r > a$) такой потенциал всегда будет иметь стандартный вид кулоновского потенциала $V(r) = Ze^2/(\varepsilon^{\text{in}}r)$ из-за условия нормировки волновой функции $\int_0^a dr r^2 [R_0^2(r) + R_2^2(r)] = 1$. Внутри ядра $\partial V(r)/\partial r|_{r=0} = 0$, и глубина потенциала $V(0) = -(Ze^2/\varepsilon^{\text{in}}) \int_r^a dr r [R_0^2(r) + R_2^2(r)]$ зависит только от отношения β эффективных масс легкой и тяжелой дырки. В CdSe $\beta \approx 0.3$; $V(0) = 2.684Ze^2/(\varepsilon^{\text{in}}a)$.

Волновая функция основного состояния электрона может быть найдена в форме (1.50) (см. Главу 1), причем радиальная волновая функция электрона $R_e \equiv R_e^Z$ в экситоне ($Z = 1$) или в положительно заряженном трионе ($Z = 2$) удовлетворяет уравнению Шрёдингера с радиальным гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{H}_r^Z(r) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e(r)} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V^Z(r), \\ m_e(r) &= m_{\text{CdSe}}, \quad V^Z(r) = V_{\text{Coul}}^Z(r) + U_{\text{Off}}, \quad r < a, \\ m_e(r) &= m_{\text{CdS}}, \quad V^Z(r) = V_{\text{Coul}}^Z(r). \quad r > a \end{aligned} \quad (6.39)$$

здесь U_{Off} - разрыв зон проводимости ($U_{\text{Off}} > 0$ в структуре II типа и $U_{\text{Off}} < 0$ в структуре I типа), m_{CdSe} и m_{CdS} - эффективные массы электрона в CdSe и CdS, соответственно. Мы используем стандартные граничные условия на интерфейсе

CdSe/CdS $r = a$:

$$\begin{aligned} R_e^Z(r)|_{r<a} &= R_e^Z(r)|_{r>a}, \\ \frac{1}{m_{\text{CdSe}}} \frac{dR_e^Z(r)}{dr} \Big|_{r<a} &= \frac{1}{m_{\text{CdS}}} \frac{dR_e^Z(r)}{dr} \Big|_{r>a}, \end{aligned} \quad (6.40)$$

и предполагаем бесконечно большой толщину оболочки CdS для $Z = 1, 2$. Потенциал с $Z = 0$ и конечной толщиной оболочки позволяет найти волновые функции свободного электрона, не модифицированные кулоновским взаимодействием с дырками.

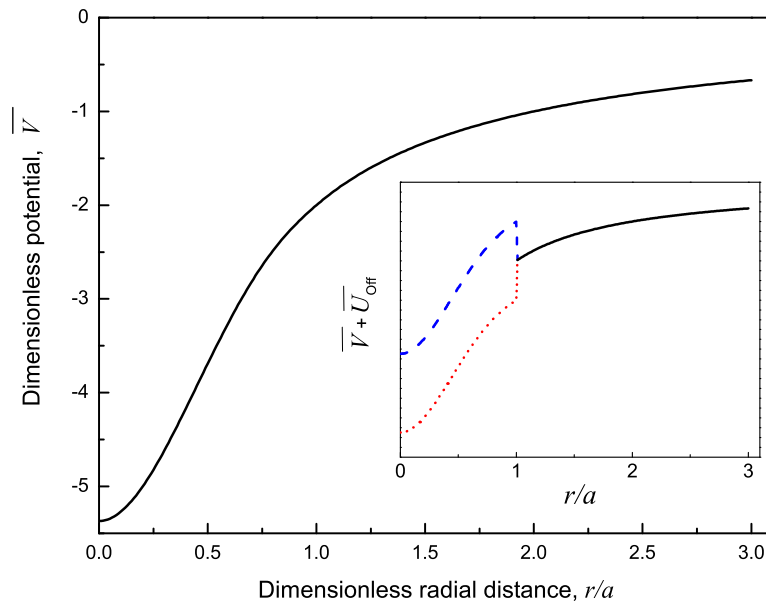


Рис. 6.6. Безразмерный кулоновский потенциал $\bar{V}(x)$, создаваемый одной дыркой ($Z = 1$). На вставке схематически показан полный потенциал, образуемый кулоновским потенциалом для электрона и разрывом зон проводимости.

На Рис. 6.6 показан безразмерный потенциал $\bar{V}(x) = 2V_{\text{Coul}}(r)/(Ze^2/\epsilon_{\text{in}}a)$, где $x = r/a$. Все энергии отсчитаны от дна зоны проводимости в CdS, а локализуемый потенциал $\bar{U}_{\text{Off}} = U_{\text{Off}}/(\hbar^2/2m_{\text{CdSe}}a^2)$, созданный разрывом зон проводимости является отрицательным в CdSe/CdS гетероструктурах типа I, и положительным в гетероструктурах типа II. Можно видеть, что в случае положительного разрыва зон электрон выталкивается из ядра CdSe. Отрицательный разрыв зон совместно с притягивающим кулоновским потенциалом способствует локализа-

ции электрона. Появление второй дырки, локализованной в ядре CdSe, приводит к увеличению амплитуды притягивающего потенциала в два раза.

Удобно ввести безразмерный параметр $\eta_0 = a_e/a$, который характеризует силу кулоновского потенциала, создаваемого дырками, где $a_e = \hbar^2 \varepsilon^{\text{in}} / (m_{\text{CdSe}} e^2)$ - боровский радиус электрона в CdSe. Центральная параболическая часть потенциала дырки начинает играть важную роль, если Z/η_0 большое. Волновая функция основного состояния 1S должна быть близка к волновой функции гармонического осциллятора в параболическом потенциале, рассмотренной в Главе 1. В противоположном случае малого Z/η_0 потенциал в ядре будет слабым и электрон движется в основном в квази-кулоновском потенциале на больших расстояниях от ядра. Чтобы описать оба упомянутых предела, выбраны пробные волновые функции следующего вида:

$$R_e^Z(\alpha, \zeta; x) = \begin{cases} (Ax^2 + B)e^{(1-x^2)/\alpha^2} & x \leq 1 \\ De^{(1-x)/\zeta} & x > 1 \end{cases} \quad (6.41)$$

где α и ζ являются безразмерными вариационными параметрами, которые могут быть найдены из вариационным методом, и константы A, B , и D целиком определяются граничными условиями и условиями нормировки.

Используя данные приближения мы получили аналитическое выражение для энергии связи электрона, зависящей от параметров α и ζ , нашли абсолютный минимум полной энергии и соответствующие значения ζ и α для заданных μ , η_0 , Z , а также величины разрыва зон U_{Off} [A15].

На рисунке 6.7 показана зависимость энергии связи электрона для различных радиусов CdSe ядра и величины разрыва зон, вычисленных для случаев, когда ядро CdSe заряжено одной ($Z = 1$) и двумя ($Z = 2$) дырками. Энергия отсчитана от дна зоны проводимости в CdS. Размерные зависимости, рассчитанные для ядра CdSe радиусом 2.5 нм, показаны для пяти разрывов зон: $U_{\text{Off}} = 50, 0, -50, -100, -200$ мэВ. Видно, что в нанокристаллах с малым отрицательным или положительным разрывом зон, эта энергия уменьшается с увеличением радиуса, тогда как для разрывов зон -100 и -200 мэВ, эта энергия растет, следуя за дном зоны проводимости. Уменьшение энергии связи с увеличением радиуса нанокристалла с малой отрицательной или положительной величиной разрыва зон связано с тем фактом, что движение электрона в таких

нанокристаллах задается кулоновским потенциалом, влияние которого падает с ростом размера нанокристалла. На рисунке 6.7 показана зависимость энергии

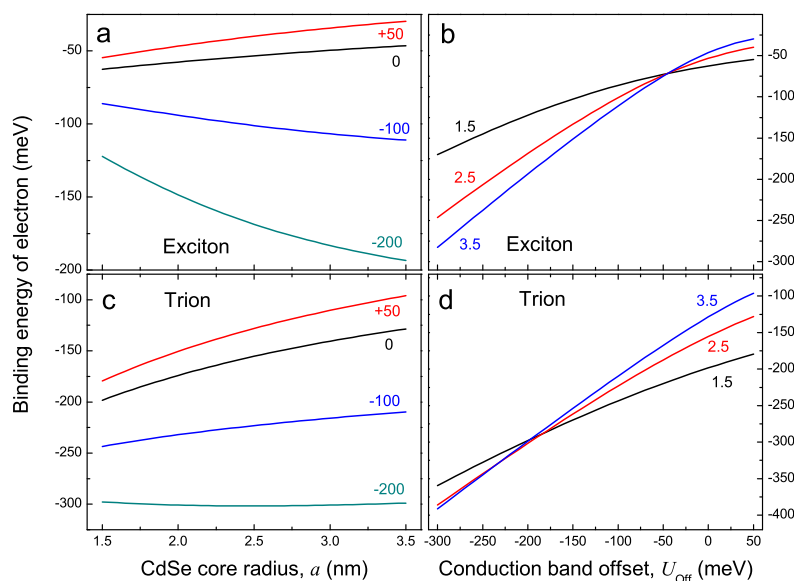


Рис. 6.7. Энергия связи электрона в кулоновском потенциале, созданном одной или двумя дырками, локализованными в ядре CdSe, вычисленная для различных радиусов ядра и величины разрыва зон проводимости. Зависимость энергии связи электрона от радиуса ядра CdSe, a , для одной дырки (панель а) и двух дырок (панель с). Зависимость энергии связи электрона от величины разрыва зон проводимости \bar{U}_{Off} для одной дырки (панель b) и двух дырок (панель d).

связи электрона от величины разрыва зон \bar{U}_{Off} в нанокристаллах с радиусом ядра 1.5, 2.5, и 3.5 нм для однократно и двукратно заряженного ядра CdSe. Разрыв зон зависит от температуры [276], поэтому сдвиг экситонной линии может быть получен путем измерения температурной зависимости.

Приведенная энергия связи электрона в потенциале одной или двух дырок отсчитывается от дна зоны проводимости в CdS. Однако необходимо также учитывать, что в отсутствие кулоновского потенциала, создаваемого дырками, энергия "свободного" электрона в CdSe/CdS нанокристалле может быть выше (ниже) дна зоны проводимости CdS при положительном (отрицательном) \bar{U}_{Off} . Радиальные функции такого свободного электрона, $R_e^0(r)$, могут быть записаны

как

$$R_e^0(r) = A \begin{cases} \frac{h_0^1(ika)}{j_0(ka)} j_0(kr) & r \leq a \\ h_0^1(ikr) & r > a, \end{cases} \quad (6.42)$$

где A – нормировочный множитель, h_0^1 – сферическая функция Ханкеля [28], $\kappa = \sqrt{-2m_{\text{CdSe}}E_e^0/\hbar}$, $k = \sqrt{2m_{\text{CdS}}(E_e^0 + U_{\text{Off}})/\hbar}$ и E_e^0 является энергией основного состояния электрона, отсчитанной от дна зоны проводимости CdS. Эта энергия описывается наименьшим из решений следующего уравнения:

$$1 - ka \operatorname{ctg}(ka) = \mu(1 + \kappa a) \quad (6.43)$$

где $\mu = m_{\text{CdSe}}/m_{\text{CdS}}$. Важно отметить, что даже для нанокристаллов типа I с ядром CdSe и толстой оболочкой CdS, резидентный электрон не будет локализован в ядре CdSe малого радиуса a , а будет распределен по всей CdS оболочке. Локализация электрона происходит только при условии, что мощность квантовой ямы $w_0 = a\sqrt{2m_{\text{CdSe}}U_{\text{Off}}/\hbar}$ больше величины w_0^{cr} , являющейся решением уравнения $\operatorname{ctg}(w_0) = (1 - \mu)/w_0$. Для $\mu = 1$ решение $w_0^{\text{cr}} = \pi/2$ приводит к известному условию $U_{\text{Off}} = \pi^2\hbar^2/(8m_{\text{CdSe}}a^2)$ [52] для критической высоты трехмерного потенциала, обеспечивающего локализацию электрона. Однако большое значение эффективной массы электрона в CdS приводит к значению $\mu = 0.634$, предсказывающему локализацию электрона в ядре CdSe при меньших значениях w_0 : $\pi/2 > w_0 > w_0^{\text{cr}} = 1.296$. В нанокристаллах CdSe/CdS с радиусом ядра 2.5 нм и толщиной оболочки CdS 10 нм энергия нижнего уровня размерного квантования электрона $E_e^0 \approx 10$ мэВ, и электронная плотность заряда распределена по всей структуре.

6.5.3. Тонкая структура уровней положительно заряженного триона в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой

Как было показано в предыдущем параграфе, волновые функции электрона в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой существенно модифицируются по сравнению с функциями свободного электрона и зависят от количества локализованных внутри ядра дырок. В результате энергетические параметры обменного взаимодействия в экситоне, η , и в трионе, η_{tr} , заметно меньше соответствующего параметра в экситоне, полностью локализованном в "голом"

нанокристалле CdSe, и отличны друг от друга. Слабая локализация электрона вблизи ядра CdSe приводит к значительному уменьшению параметра η , который становится пропорционален $(a_0/a\zeta)^3 \ll 1$, где $a\zeta$ определяет радиус локализации электрона. Следует отметить, что и в структурах с толщиной оболочки, не превышающей 4 нм, величина η убывает с ростом толщины оболочки. В положительно заряженном трионе из-за более сильного притяжения электрона к ядру CdSe, вызванного присутствием второй дырки, величина $\eta_{tr} > \eta$ для триона больше, чем для экситона.

На Рис. 6.8(a) и (b) показана зависимость обменной энергии η_{tr} положительно заряженного триона в CdSe/CdS как функции величины разрыва зон проводимости для нескольких радиусов ядра CdSe, а также как функции радиуса ядра CdSe для нескольких значений разрывов зон, соответственно. Можно видеть, что увеличение U_{off} приводит к большей локализации электрона в ядре и

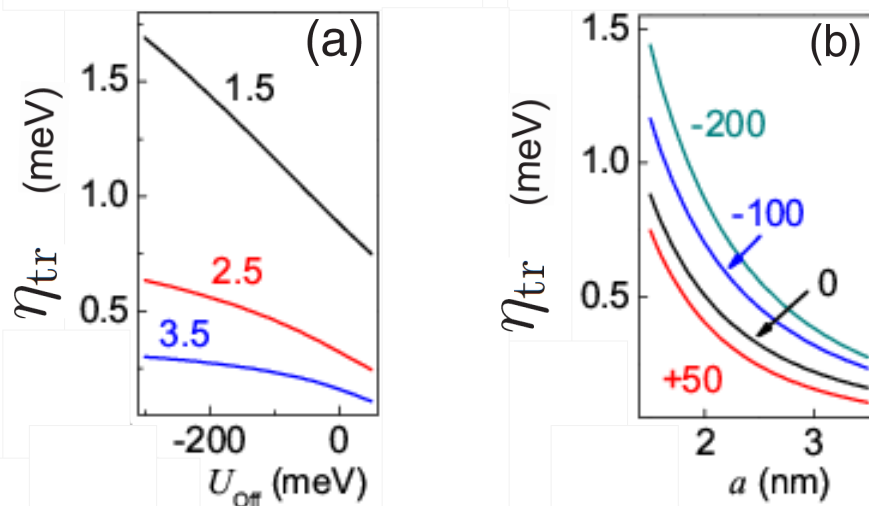


Рис. 6.8. Зависимость обменного параметра для триона η_{tr} от величины разрыва зон проводимости, U_{off} (a), и радиуса ядра CdSe, a (b).

Тонкая структура краевого экситона полностью характеризуется двумя параметрами η и $\Delta(a, \beta)$, определенными выше. В сферических нанокристаллах с кубической кристаллической решеткой расщепление между состояниями темного и светлого экситона дается выражением $E_2 - E_1 = 4\eta$. В случае, когда

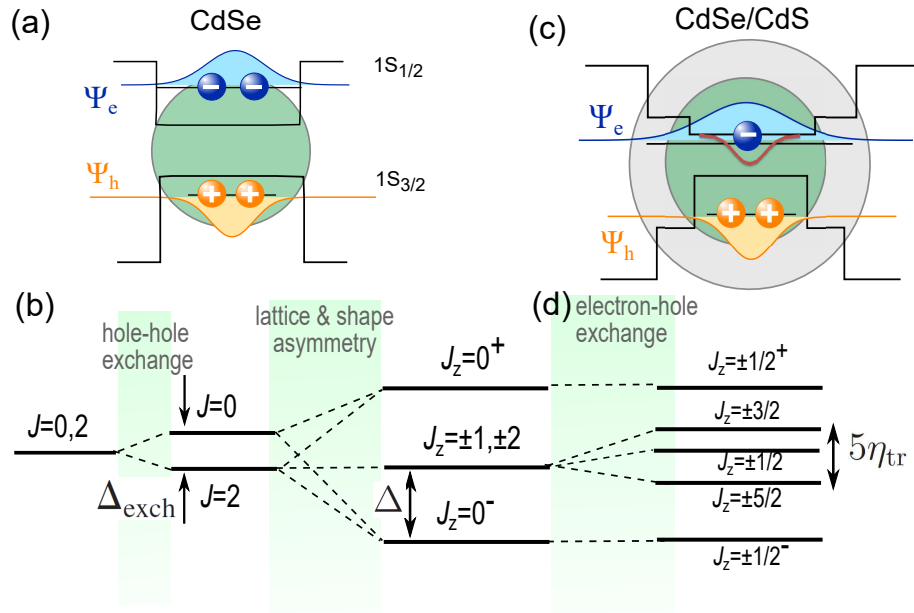


Рис. 6.9. Схематическое изображение и тонкая энергетическая структура уровней в биэкситоне (a) и (b) и в положительно заряженном трионе (c) и (d).

$\Delta(a, \beta) \gg \eta$, расщепление между основным темным экситоном с $F_z = \pm 2$ и первым возбужденным светлым экситоном с $F_z = \pm 1$ равно $\Delta_{AF} \approx 3\eta$.

В пределе малого обменного взаимодействия, порядок уровней в трионе не зависит от соотношения между Δ_{exch} и η_{tr} . Тонкая структура положительно заряженного триона, расположенная в порядке возрастания энергии, имеет следующий вид: двукратно вырожденный уровень $E_{1/2}^-$, четырехкратно вырожденный уровень $E_{5/2}$, двукратно вырожденные уровни $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$, и, наконец, верхний двукратно вырожденный уровень $E_{1/2}^+$. Эти уровни показаны на рисунке 6.9. Самое низкое и самое высокое по энергии состояния триона в пределе большого Δ будут сформированы из нижнего и верхнего двухдырочных состояний с проекцией нулевого суммарного момента двух дырок $J_z = 0$, тогда как промежуточные состояния сформированы из среднего четырехкратно вырожденного двухдырочного уровня энергии с $J_z = \pm 1, \pm 2$. Средний уровень триона будет восьмикратно вырожден, если пренебречь расщеплением, вызванным электрон-дырочным обменным взаимодействием, пропорциональным η_{tr} . Полное расщепление промежуточного уровня равно $E_{3/2} - E_{5/2} = 5\eta_{\text{tr}}$. Предел малого обменного взаимодействия должен достаточно хорошо описывать нанокристаллы CdSe/CdS с радиусом ядра ~ 2.5 нм. В данных нанокристаллах обменное взаимодействие

между дырками, $\Delta_{\text{exch}} \sim 5 \text{ мэВ}$ и $\Delta(\beta, a) \sim 20 \text{ мэВ}$. Расчеты электрон-дырочного обменного взаимодействия, приведенные на Рис. 6.8, показывают, что $5\eta_{\text{tr}}$ также намного меньше $\Delta(\beta, a)$.

6.5.4. Энергия связи отрицательно заряженного триона

Рассмотрим отрицательно заряженный трион, сформированный оптически возбужденной электрон-дырочной парой и резидентным электроном. В случае малого разрыва зон проводимости, энергия связи триона в основном контролируется электрон-электронным и электрон-дырочным кулоновским взаимодействием, как и в случае негативно заряженного атома водорода. Конечная энергия связи в таком случае будет значительно меньше, чем энергия связи экситона, так как кулоновское притяжение между вторым электроном и дыркой будет почти в точности скомпенсировано кулоновским отталкиванием между электронами.

Исследования отрицательно заряженного атомов водорода H^- (см. например [156]) показывают, что связанное состояние существует только для синглетного состояния двух электронов, занимающих две радиальные орбитали S симметрии. В этом состоянии энергию кулоновского отталкивания между двумя электронами наименьшая. Поэтому, как и в случае биэкситона, мы выбираем волновую функцию двух электронов в отрицательно заряженном трионе $\Psi_{2e}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в виде произведения синглетной спиновой волновой функции (антисимметричной) и симметричной радиальной волновой функции двух S электронов в следующем виде:

$$\Psi_{2e}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{1/2}^c(e1)u_{-1/2}^c(e2) - u_{-1/2}^c(e1)u_{1/2}^c(e2)) \cdot Y_{00}(\theta_{e1})Y_{00}(\theta_{e2})R_{2e}(r_1, r_2), \quad (6.44)$$

где R_{2e} имеет вид

$$R_{2e}(r_1, r_2) = A_{2e} [R_e^1(\alpha_1, \zeta_1; r_1/a)R_e^1(\alpha_2, \zeta_2; r_2/a) + R_e^1(\alpha_1, \zeta_1; r_2/a)R_e^1(\alpha_2, \zeta_2; r_1/a)], \quad (6.45)$$

функция $R_e^1(\alpha, \zeta; r/a)$ задана выражением (6.41) и A_{2e} определяется условием нормировки $\int_0^\infty \int_0^\infty |R_{2e}(r_1, r_2)|^2 r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 = 1$. Полная безразмерная энергия двух

электронов в трионе может быть найдена как

$$\langle \bar{E} \rangle_{2e} = 2 \int_0^{\infty} R_{2e}(r_1, r_2) \hat{H}_r(r_1) R_{2e}(r_1, r_2) \frac{d^3 r_1}{4\pi} \frac{d^3 r_2}{4\pi} + E_{\text{Coul}}^{2e}, \quad (6.46)$$

где энергия отталкивания между двумя электронами E_{Coul}^{2e} имеет вид

$$E_{\text{Coul}}^{2e} = \frac{e^2}{\varepsilon_{\text{in}}} \int \frac{d^3 r_1}{4\pi} \frac{d^3 r_2}{4\pi} \frac{|R_{2e}(r_1, r_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{e^2}{\varepsilon_{\text{in}}} \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \frac{R_{2e}^2(r_1, r_2)}{r_>}. \quad (6.47)$$

Пробная волновая функция двух электронов, определяемая выражением (6.45), содержит четыре вариационных параметра и в общем случае описывает движение электрона по двум радиальным орбитам, которые характеризуются двумя наборами параметров α_1, ζ_1 и α_2, ζ_2 . Важно отметить, что если $\alpha_1 \neq \alpha_2$ и $\zeta_1 \neq \zeta_2$, то энергия двух электронов в выражении (6.46) не сводится к кинетической энергии и энергии отталкивания некоррелированных электронов, находящихся на двух разных орбитах. Полная энергия электронов содержит интерференционный вклад от обеих орбит и зависит от всех четырех параметров. Энергия связи триона, ϵ_{tr} , которая является разностью между полной энергией триона и энергией связи экситона (см. Рис. 6.7), показана на рисунке 6.10 как функция радиуса ядра и величины разрыва зон.

Можно видеть, что для больших отрицательных значений U_{Off} , нанокристаллы CdSe/CdS являются структурами I типа. Сильное квантование позволяет двум электронам с противоположными спинами занять основной уровень энергии, что приводит к большой энергии связи триона (см. Рис. 6.10). Уменьшение $|U_{\text{Off}}|$ приводит к ослаблению локализации, и энергия связи триона в основном определяется кулоновским взаимодействием между двумя электронами и между электронами и дыркой. Кулоновское отталкивание между двумя электронами вынуждает их занимать различные орбиты, что ослабляет отталкивание и приводит к существованию малой, но положительной энергии связи триона. Орбиты описываются двумя радиальными волновыми функциями, $R_e^1(\alpha_1, \zeta_1, r/a)$ и $R_e^1(\alpha_2, \zeta_2, r/a)$, пространственная протяженность которых описывается параметрами $\zeta_1 a$ и $\zeta_2 a$. Радиус этих двух орбит показан на рисунке 6.10(c) и 6.10(d) как функция радиуса ядра и величины разрыва зон. Можно видеть, что одна из орбит в основном локализована в ядре CdSe, тогда как вторая орбита проникает в CdS оболочку. Радиус внешней орбиты растет с уменьшением $|U_{\text{Off}}|$ и с уменьшением радиуса ядра.

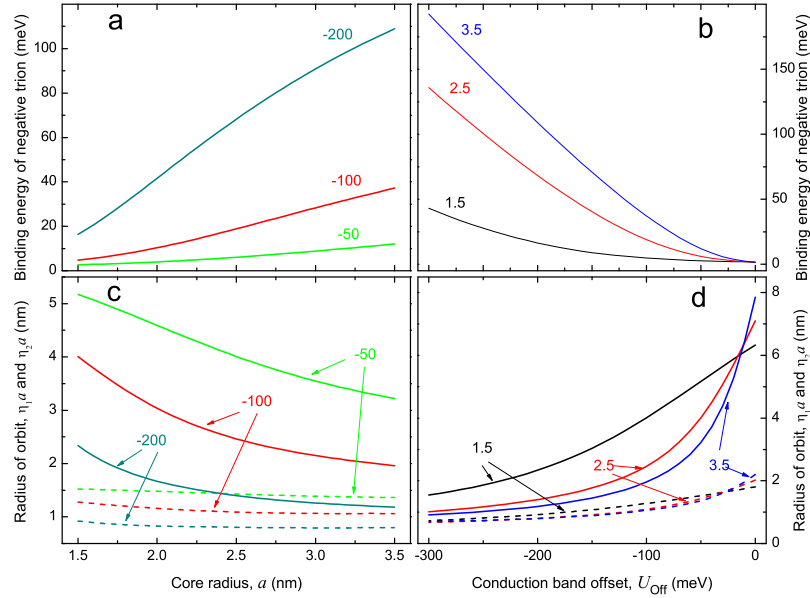


Рис. 6.10. Энергия связи отрицательно заряженного триона в нанокристаллах с ядром CdSe и толстой оболочкой CdS. (а) - зависимость энергии связи от радиуса, a , вычисленная для трех величин разрыва зон $U_{\text{Off}} = -50, -100, \text{ и } -200$ мэВ. (б) - зависимость энергии связи от величины разрыва зон U_{Off} , вычисленная для трех радиусов $a = 1.5, 2.5, \text{ и } 3.5$ нм. Панели (с) и (д) показывают зависимость радиуса орбиты $\zeta_1 a$ и $\zeta_2 a$ от радиуса ядра, a , и от величины разрыва зон U_{Off} , соответственно.

6.6. Вероятности излучательной рекомбинации трионов в нанокристаллах CdSe/CdS

Относительные вероятности переходов и излучательные времена распада светлого краевого экситона пропорциональны $1/\tau_0 \propto |d_0|^2 DK$, заданном в выражении (3.14) в Главе 3. В гигантских нанокристаллах CdSe/CdS фактор локального поля можно считать изотропным и оценить его, используя $D = D_{\parallel} = D_{\perp} = [3\epsilon^{\text{out}} / (2\epsilon^{\text{out}} + \epsilon^{\text{in}})]^2$ для сферических нанокристаллов CdS, где $\epsilon^{\text{in}} \approx \epsilon_{\text{CdS}} = 5.35$ - высокочастотная диэлектрическая константа CdS и $\epsilon^{\text{out}} \approx 2.25$ - диэлектрическая константа среды, окружающей нанокристалл. Это дает нам $D \approx 0.47$. В двухслойных нанокристаллах CdSe/CdS, в которых электрон не локализован в ядре CdSe, интеграл перекрытия K между волновыми функциями электрона и дырки сильно зависит от величины разрыва зон проводимости и радиуса ядра.

При низкой температуре величина K непрерывно уменьшается с увеличением толщины оболочки CdSe вплоть до 5 нм, после чего волновые функции электрона локализуются в кулоновском потенциале дырки и перестают зависеть от толщины оболочки. Поэтому удобно ввести характерное время $\tau_c = \tau_0/K$, которое не зависит от геометрических параметров структуры.

6.6.1. Излучательная рекомбинация положительно заряженного триона

Тонкая структура краевых положительно заряженных трионов в нанокристаллах из полупроводников с четырехкратно вырожденной или квази-вырожденной валентной зоной (как CdSe, CdS, InAs, CdTe и др.) обычно состоит из четырех дважды вырожденных состояний $E_{1/2}^\pm$, $E_{3/2}$ и $E_{1/2}$, а также одного четырехкратно вырожденного $E_{5/2}$, энергии которых были описаны выше. Все эти состояния являются оптически активными и могут излучательно распадаться с различными характерными временами.

Резонансное оптическое возбуждение положительно заряженного триона в нанокристаллах с дополнительной дыркой и его излучательный распад определяются вероятностями оптических переходов между одним из состояний дырки, $1S_{3/2}$, с $M = \pm 1/2, \pm 3/2$ и одним из трионных состояний, $Tr [\pm 1/2^\pm; (3/2, \pm 3/2); (5/2, \pm 3/2); (5/2, \pm 5/2), \text{ и } (1/2, \pm 1/2)]$. Эти вероятности пропорциональны следующей сумме квадратов матричных элементов:

$$\begin{aligned} T(M, Tr) &= \sum_{i, j = 1, 2; i \neq j} |\langle \Psi_M^h(\mathbf{r}_{hi}) \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_{hj}) | e\hat{\mathbf{p}} | \Phi_{G,g}^{\text{tr}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle|^2 \\ &= 2 |\langle \Psi_M^h(\mathbf{r}_{h1}) \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_{h2}) | e\hat{\mathbf{p}} | \Phi_{G,g}^{\text{tr}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) \rangle|^2. \end{aligned} \quad (6.48)$$

В сумме учтена вероятность рекомбинации электрона с двумя дырками ($j = 1, 2$). Сумма может быть заменена множителем 2, так как матричные элементы переходов на разные дырочные состояния идентичны ввиду симметризации волновой функции двух дырок. Расчет $T(M, Tr)$ с волновыми функциями может быть произведен непосредственно, но является довольно сложным, так как гексагональная ось нанокристаллов в ансамбле случайным образом ориентирована относительно направления распространения излучаемого света. Во-первых, рассмотрим вероятности перехода $T(M, Tr)$, ответственного за излучательный распад

основного и первого возбужденного трионного состояния. Будем рассматривать влияние только линейно поляризованного света, что существенно для описания излучательного распада.

В изученных двухслойных нанокристаллах CdSe/CdS энергия Δ намного больше, чем обменная энергия η в трионе. В результате основное состояние триона будет $1/2^-$. Посчитаем вероятности перехода $T(3/2, 1/2^-; \pi)$ и $T(-3/2, -1/2^-; \pi)$ между основным состоянием триона и основным состоянием дырки $|M| = 3/2$, вызванные линейно-поляризованным светом. Используя волновые функции триона и дырки, произведем вычисления и получим:

$$T(-3/2, -1/2^-; \pi) = T(3/2, 1/2^-; \pi) = (B_2^- + B_0^-)^2 \frac{K_{\text{tr}^+} P^2}{4} \sin^2 \Theta_e, \quad (6.49)$$

где квадрат трионного интеграла перекрытия $K_{\text{tr}^+} = \left| \int dr r^2 R_e^{Z=2}(r) R_0(r) \right|^2$ определяется волновой функцией электрона $R_e^{Z=2}$ в трионе, которая вычислена для кулоновского потенциала, создаваемого двумя дырками.

Выражение (6.49) описывает вероятность радиационного распада основного состояния триона в основное состояние дырки. Однако не существует препятствий для распада триона в возбужденное состояние легкой дырки с $M = \pm 1/2$. Фотон, испускаемый при таком распаде, будет иметь энергию меньше на величину Δ , чем фотон, испускаемый при переходе между основными состояниями. Эта энергия будет поглощена дыркой. Вероятность наблюдения такой сдвинутой линии определяется четырьмя независимыми вероятностями перехода:

$$\begin{aligned} T(-1/2, -1/2^-; \pi) &= T(1/2, 1/2^-; \pi) = (B_2^- - B_0^-)^2 \frac{K_{\text{tr}^+} P^2}{3} \cos^2 \Theta_e, \\ T(1/2, -1/2^-; \pi) &= T(-1/2, 1/2^-; \pi) = (B_2^- - B_0^-)^2 \frac{K_{\text{tr}^+} P^2}{12} \sin^2 \Theta_e, \end{aligned} \quad (6.50)$$

которые намного меньше, чем вероятность наблюдения основной линии, так как $(B_2^- - B_0^-)^2 \ll (B_2^- + B_0^-)^2$ для больших Δ .

Суммируя вероятности излучательного распада триона в основное и возбужденные состояния дырки по всем поляризациям света, мы получим темп излучательной рекомбинации основного состояния триона

$$\frac{1}{\tau_{1/2^-}^{\text{tr}^+}} = \frac{K_{\text{tr}^+}}{2\tau_c}, \quad (6.51)$$

Можно показать, что верхнее возбужденное трионное состояние $1/2^+$ имеет такой же темп излучательной рекомбинации, как и основное состояние ($\tau_{1/2^+}^{\text{tr}^+} =$

$\tau_{1/2-}^{\text{tr}+}$). Отныне в данной работе мы будем использовать обозначения темпов распада, связанные с обозначением соответствующих уровней положительно заряженного триона: $\tau_{1/2\pm}^{\text{tr}+}$, $\tau_{3/2}^{\text{tr}+}$ и $\tau_{1/2}^{\text{tr}+}$ and $\tau_{5/2}^{\text{tr}+}$.

Вероятности переходов из возбужденных трионных состояний $(5/2, \pm 5/2)$ и $(5/2, \pm 3/2)$ в состояний дырки $M = \pm 3/2$ равны

$$\begin{aligned} T(\pm 3/2, (5/2, \pm 5/2); \pi) &= \frac{K_{\text{tr}+} P^2}{6} \sin^2 \Theta_e, \\ T(\pm 3/2, (5/2, \pm 3/2); \pi) &= \frac{2K_{\text{tr}+} P^2}{3} \cos^2 \Theta_e. \end{aligned} \quad (6.52)$$

Энергия перехода в основное состояние дырки приблизительно на Δ больше энергии главного перехода из основного состояния.

Полная вероятность перехода из трионных состояний $\pm 5/2$ в основное дырочное состояние $\pm 1/2$ описывается суммой двух вероятностей:

$$T(1/2, (5/2, 3/2); \pi) = T(-1/2, (5/2, -3/2); \pi) = \frac{K_{\text{tr}+} P^2}{10} \sin^2 \Theta_e. \quad (6.53)$$

В пределе большого Δ , переходы из возбужденного трионного состояния в возбужденное дырочное состояние имеют примерно ту же энергию, что и главный переход между основными состояниями.

Усредняя по всем возможным ориентациям нанокристаллов и суммируя выражения (6.52) и (6.53), можно найти темп излучательной рекомбинации возбужденного трионного состояния $E_{5/2}$:

$$\frac{1}{\tau_{5/2}^{\text{tr}+}} = \frac{3K_{\text{tr}+}}{5\tau_c}, \quad (6.54)$$

Схожие вычисления дают нам темпы излучательной рекомбинации для возбужденных трионных состояний $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$:

$$\frac{1}{\tau_{1/2}^{\text{tr}+}} = \frac{2K_{\text{tr}+}}{3\tau_c}, \quad \frac{1}{\tau_{3/2}^{\text{tr}+}} = \frac{11K_{\text{tr}+}}{15\tau_c}. \quad (6.55)$$

Ситуация значительно упрощается для изучаемых в данной работе двухслойных нанокристаллов CdSe/CdS. Из-за малой величины $\eta \ll \Delta$, второй трионный уровень будет восьмикратно вырожден и будет иметь средний темп распада

$$\frac{1}{\tau_2^{\text{tr}+}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2}{\tau_{5/2}^{\text{tr}+}} + \frac{1}{\tau_{1/2}^{\text{tr}+}} + \frac{1}{\tau_{3/2}^{\text{tr}+}} \right) = \frac{K_{\text{tr}+}}{2\tau_c}, \quad (6.56)$$

что совпадает с темпами распада верхнего и нижнего трионных уровней $1/\tau_{1/2\pm}^{\text{tr}+}$ (см. выражение (6.51)). В результате время излучательной рекомбинации положительно заряженного триона в двухслойных нанокристаллах CdSe/CdS не зависит от термического заселения подуровней тонкой структуры, т.е. не зависит от температуры.

6.6.2. Излучательная рекомбинация отрицательно заряженного триона

Конечным состоянием после излучательной рекомбинации отрицательно заряженного триона является резидентный электрон в нанокристалле. В двухслойных нанокристаллах CdSe/CdS волновая функция резидентного электрона R_e^0 сильно отличается от волновой функции электрона в отрицательно заряженном трионе, которая в основном определяется кулоновским взаимодействием. Различная область локализации электронной и дырочной волновых функций значительно уменьшает интеграл перекрытия, который контролирует темп излучательной рекомбинации в трионе.

Излучательный распад и резонансное оптическое возбуждение отрицательно заряженного триона определяются вероятностями оптических переходов между резидентным "свободным" электронным состоянием, с проекцией спина $S_z = \pm 1/2$ и радиальной волновой функцией R_e^0 , и одним из трионных состояний, характеризующихся проекцией момента дырки $M = \pm 3/2, \pm 1/2$. Эти вероятности пропорциональны

$$T(S_z, M) = 2|\langle \Psi_{S_z}^e(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{e2}) | e\hat{p} | \Psi_M^h(\mathbf{r}_h)\Psi_{2e}(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}) \rangle|^2, \quad (6.57)$$

где множитель 2 вызван суммированием по всем электронным координатам. Основное состояние отрицательно заряженного триона сформировано дыркой с $M = \pm 3/2$. Вероятность перехода из основного состояния равна

$$T(-1/2, -3/2; \pi) = T(1/2, 3/2; \pi) = \frac{K_{\text{tr}^-} P^2}{2} \sin^2 \Theta_e. \quad (6.58)$$

Здесь

$$K_{\text{tr}^-} = \left| \int \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 R_e^0(r_1) R_{2e}(r_1, r_2) R_0(r_2) \right|^2, \quad (6.59)$$

где R_{2e} - симметризованная волновая функция двух электронов из выражения (6.45), R_0 - волновая функция одной дырки из выражения (1.61) (см. Главу 1), и R_e^0 - волновая функция резидентного электрона из выражения (6.42).

Суммируя по всем поляризациям света в выражении (6.58), мы получим скорость излучательной рекомбинации основного состояния отрицательно заряженного триона

$$\frac{1}{\tau_{3/2}^{\text{tr}^-}} = \frac{K_{\text{tr}^-}}{2\tau_c}. \quad (6.60)$$

Как и в случае положительно заряженного триона, время излучательной рекомбинации отрицательно заряженного триона отличается от времени излучательной рекомбинации первого оптически активного экситона только интегралом перекрытия. Для возбужденного состояния отрицательно заряженного триона с $M = \pm 1/2$, получим следующие вероятности переходов:

$$T(-1/2, -1/2; \pi) = T(1/2, 1/2; \pi) = \frac{2K_{\text{tr}^-}P^2}{3} \cos^2 \Theta_e, \quad (6.61)$$

$$T(1/2, -1/2; \pi) = T(-1/2, 1/2; \pi) = \frac{K_{\text{tr}^-}P^2}{6} \sin^2 \Theta_e. \quad (6.62)$$

Суммируя вероятности переходов по всем состояниям и поляризациям, получим скорость излучательной рекомбинации отрицательно заряженного триона с $M = \pm 1/2$:

$$\frac{1}{\tau_{1/2}^{\text{tr}^-}} = \frac{K_{\text{tr}^-}}{2\tau_c}. \quad (6.63)$$

Время излучательной рекомбинации возбужденного состояния триона, $\tau_{1/2}^{\text{tr}^-}$, такое же как и для основного состояния: $\tau_{1/2}^{\text{tr}^-} = \tau_{3/2}^{\text{tr}^-}$.

6.7. Рекомбинационная динамика биэкситонов и трионов в нанокристаллах CdSe/CdS

Как уже отмечалось в начале Главы, рекомбинация многочастичных экситонных комплексов, трионов и биэкситонов, может быть как излучательной (позволяющей наблюдать ФЛ и изучать ее время жизни τ), так и нерадиационной (сопровождающейся передачей энергии электрону или дырке и приводящей к гашению ФЛ и уменьшению ее квантового выхода $q = \tau/\tau_r$, где $1/\tau_r$ - вероятность излучательной рекомбинации). Полное время жизни наблюдаемой ФЛ определяется суммой вероятностей всех каналов распада состояния: $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{\text{nr}}$,

где $1/\tau_{nr}$ - вероятность всех нерадиационных процессов. В одиночных нанокристаллах CdSe с резким непроницаемым барьером на поверхности $1/\tau_{nr} \gg 1/\tau_r$ для биэкситонов.

На основе представленных в данной Главе моделей биэкситонов и трионов были изучены скорости нерадиационной Оже-рекомбинации отрицательно и положительно заряженных трионов и биэкситонов в нанокристаллах CdSe и CdSe/CdS [A19, A23, A19]. Волновые функции электронов и дырок рассматривались в рамках восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы и с учетом обобщенных граничных условий, обсуждавшихся в Главе 2. Было показано, что в Оже-рекомбинации биэкситонов доминирует канал, связанный с передачей дополнительной энергии дырке и выбросом ее из нанокристалла на поверхность. С увеличением толщины оболочки CdS до 5 нм скорость нерадиационной Оже-рекомбинации, сопровождающейся передачей энергии и выбросом на поверхность электрона, значительно падает. Это связано с увеличением области локализации волновой функции основного состояния электрона и уменьшением в ее фурье-представлении компонент с большими значениями волнового вектора. Уменьшение интеграла перекрытия K между волновыми функциями электрона и дырки с ростом толщины оболочки влияет, хотя и не очень значительно, на вероятность Оже-рекомбинации с выбросом дырки. Однако волновые функции дырок остаются локализованными в области ядра CdSe, поэтому этот канал нерадиационной рекомбинации биэкситона остается существенным. Таким образом, расчеты подтверждают предположение о том, что возбуждение биэкситонов и их нерадиационная Оже-рекомбинация в нанокристаллах CdSe/CdS с выбросом дырки на поверхность могут приводить к фотоионизации нанокристаллов с резидентным электроном внутри с последующим уменьшением вероятности нерадиационной Оже-рекомбинации отрицательно заряженных трионов [277].

Действительно, как уже отмечалось в начале Главы, ФЛ одиночных нанокристаллах CdSe/CdS с толщиной оболочки CdS 6 и 10 нм при низких температурах определяются рекомбинацией трионов. Квантовый выход ФЛ падает от практически 1 до 0.4 при повышении температуры от 20 до 300 К, что говорит о температурной активации нерадиационной рекомбинации и уменьшении нерадиационного времени жизни τ_{nr} . Однако, как это не удивительно, одновременно с

этим наблюдалось не уменьшение, а увеличение полного времени жизни τ с температурой и, следовательно, увеличение времени излучательной рекомбинации трионов τ_T . Обе экспериментальные зависимости τ_{nr} и τ_T от температуры могут быть описаны экспоненциальным законом с активационной энергией порядка 17 мэВ.

Доказательство того, что исследуемые в работе [A16] гетеронанокристаллы CdSe/CdS заряжены отрицательно, было получено из теоретического анализа тонкой структуры положительно и отрицательно заряженных трионов в магнитном поле и экспериментально наблюдавшегося знака циркулярной поляризации ФЛ, индуцированной магнитным полем. Детали этого анализа представлены в следующей Главе 7. Здесь мы представим анализ наблюдавшейся в работе [A16] рекомбинационной динамики трионов на основе рассмотренной в данной Главе модели отрицательно заряженных трионов.

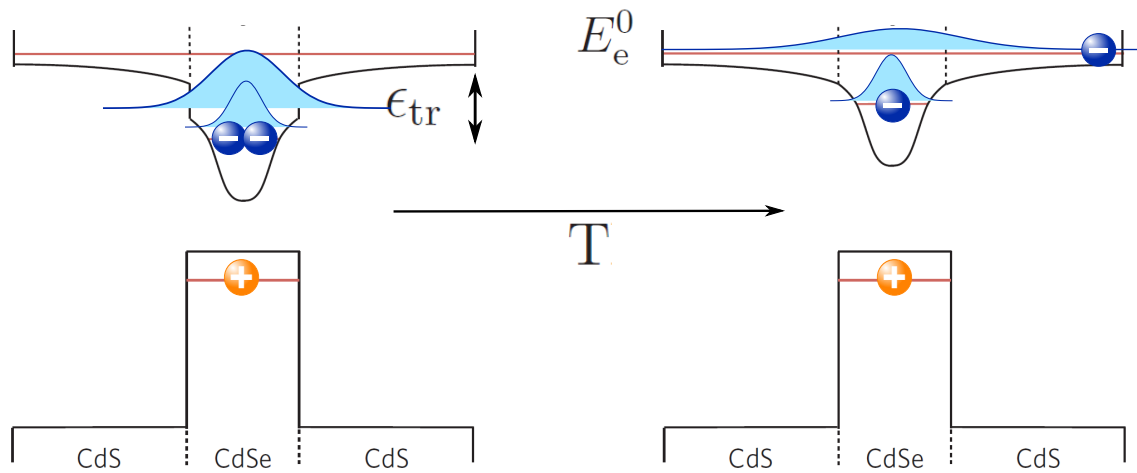


Рис. 6.11. Схематическое изображение отрицательно заряженного триона в гетеронанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка. Левая панель: при низкой температуре трион находится в основном состоянии, электроны не взаимодействуют с внешней поверхностью CdS. Правая панель: при повышении температуры трион переходит в возбужденное состояние, в котором один из электронов размазан по всей области нанокристалла и взаимодействует с поверхностью.

При низких температурах, когда нанокристаллы CdSe/CdS представляют собой структуры I типа, сильное размерное квантование позволяет двум электронам с противоположным спином находится в основном энергетическом состо-

янии, что приводит к большой энергии связи триона. С ростом температуры разрыв зон проводимости U_{Off} уменьшается, и энергия связи триона в основном определяется электрон-электронным и электрон-дырочным кулоновским взаимодействием. Кулоновское отталкивание между двумя электронами вынуждает их занимать различные орбиты, что уменьшает отталкивание и приводит к малой, однако положительной энергии связи триона. Одна орбита в основном локализована в ядре CdSe, тогда как вторая проникает в CdS оболочку, но с близкой к нулю вероятностью достигнуть внешней поверхности CdS для оболочки шириной 10 нм (Рис. 6.11, левая панель). Это показывает важность наличия толстой оболочки CdS для подавления поверхностных эффектов относительно собственных свойств нанокристаллов CdSe/CdS.

Энергия связи триона уменьшается с уменьшением величины разрыва зон проводимости U_{Off} и, наконец, становится меньше энергии теплового движения. В этот момент, второй электрон достигает первого уровня квантования в CdS (E_e^0), проникает в оболочку CdS, и может взаимодействовать с внешней поверхностью нанокристалла (Рис. 6.11, правая панель). Полная энергия активации, необходимая для делокализации одного из электронов, равна $\epsilon_{\text{tr}^-} + E_e^0$. Энергия первого уровня размерного квантования электронов в CdS для 2.5 нм/10 нм CdSe/CdS нанокристаллов составляет 10 мэВ. Однако энергия активации меняется от нанокристалла к нанокристаллу из-за дисперсии по размеру и формы оболочки CdS, что влияет на энергию уровня электрона E_e^0 .

Скорость излучательной рекомбинации экситонов и трионов пропорциональна квадрату интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки K_{tr^-} . Квадрат интеграла перекрытия K_{tr^-} растет с ростом величины разрыва зон проводимости U_{Off} , формирующим структуру I типа, что согласуется с измерениями времени жизни. В то же время, интеграл перекрытия K_{tr^-} уменьшается с уменьшением радиуса ядра, что согласуется с измеренными более длинными временами жизни в нанокристаллах с радиусом ядра 1.5 нм. Эти вычисления интеграла перекрытия для отрицательно заряженного триона объясняют уменьшение времени излучательной рекомбинации с понижением температуры. Однако они не объясняют изменение с температурой квантового выхода фотолюминесценции. Увеличение скорости Оже-процесса, единственного источника безызлучательной

рекомбинации в данных нанокристаллах, может быть объяснено термической делокализацией одного из электронов в трионе из ядра CdSe в оболочку CdS. Этот электрон в дальнейшем может взаимодействовать с резким потенциалом внешней поверхности, который является источником усиленной Оже-рекомбинации [270]. Для достаточно большого разрыва зон проводимости (-120 мэВ), пространственная протяженность волновой функции внешнего электрона значительно меньше, чем толщина оболочки 10 нм, поэтому ни один из электронов не достигнет внешней поверхности оболочки CdS. В то же время разрыва зон в диапазоне $120-250$ мэВ не достаточно, чтобы устранить Оже-рекомбинацию в трионе, так как волновая функция триона в таком мелком потенциале не имеет достаточного числа фурье компонент, необходимых для ускорения Оже-процесса. Определенная энергия активации 17 мэВ позволяет заключить, что при 200 К энергия связи триона составляет около 7 мэВ. Это соответствует разрыву зон проводимости между ядром CdSe и оболочкой CdS около -50 мэВ. Таким образом, при низких температурах энергия связи триона достаточно велика, чтобы оба электрона были локализованы вокруг ядра в области радиуса порядка 5 нм.

6.8. Основные результаты и выводы Главы 6

1. Построена теория тонкой структуры энергетических уровней биэкситона, положительно и отрицательно заряженных трионов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка с резким и плавным потенциальными барьерами. Показано, что в случае полной компенсации анизотропного расщепления дырок в квазисферических нанокристаллах основное состояние двух дырок в трионе и биэкситоне характеризуется полным моментом $J = 2$. Нескомпенсированное анизотропное поле, связанное с эллипсоидальностью формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем, смешивает состояния с проекцией 0 на ось анизотропии, одно из которых становится нижним по энергии.
2. Найдены и проанализированы вероятности излучательной рекомбинации многочастичных экситонных комплексов (трионов и биэкситонов), а также вероятности резонансного возбуждения биэкситонов в нанокристаллах

CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка. Показано, что вероятность возбуждения второй электронно-дырочной пары в нанокристалле и необходимая для этого энергия зависят от состояния, в котором находится первая пара. Таким образом, исследования резонансного возбуждения биэкситонов с временным разрешением позволят определить время релаксации между светлым и темным состояниями краевого экситона.

3. В нанокристаллах полупроводников со сложной структурой валентной зоны обменное взаимодействие между электроном и дырками в положительно заряженном трионе не компенсируется. Энергия обменного взаимодействия убывает в нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка с ростом толщины оболочки CdS до размеров порядка 4-5 нм. При дальнейшем увеличении толщины радиус локализации электрона определяется кулоновским взаимодействием с локализованными в ядре дырками, и величина обменного взаимодействия перестает зависеть от толщины оболочки.
4. Рассчитана плотность распределения заряда в отрицательно заряженных трионах в гетронанокристаллах CdSe/CdS с толщиной оболочки более 5 нм. Показано, что при низких температурах электроны локализованы вблизи ядра CdSe за счет кулоновского притяжения к дырке, локализованной внутри ядра, и не взаимодействуют с поверхностью. Термическая ионизация трионов приводит к делокализации одного из электронов во внешнюю оболочку, что уменьшает скорость его излучательной рекомбинации. При этом его взаимодействие с поверхностью увеличивается и вероятность нерадикационных процессов возрастает.

Циркулярная поляризация фотолюминесценции и спиновая динамика трионов в магнитном поле в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой

Глава написана по материалам работ [A16, A17].

7.1. Введение к Главе 7

В предыдущей главе было показано, что температурная зависимость рекомбинационной динамики ФЛ в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой [A16] может быть объяснена в рамках модели отрицательно заряженного триона. При этом дырка локализована в ядре CdSe радиуса 2.5 нм, а электроны при низкой температуре эффективно притягиваются к дырке и распределены в области радиуса порядка 5-6 нм. Энергия такого локализованного триона ниже, чем суммарная энергия экситона и свободного электрона на нижнем уровне размерного квантования, делокализованного в оболочку CdS. Эта разница энергий, представляющая энергию делокализации электрона $\epsilon_{\text{tr}^-} + E_e^0$, была определена экспериментально как $7 + 10 = 17$ мэВ при температуре 200 К [A16]. Теоретический расчет, представленный в Главе 6 позволяет оценить $\epsilon_{\text{tr}^-} + E_e^0 \approx 70$ мэВ при низких температурах. Эта энергия больше, чем расщепление основного состояния триона, связанное с анизотропным расщеплением (порядка 17 мэВ) состояний дырок с проекциями $M = \pm 3/2$ (тяжелые дырки) и $M = \pm 1/2$ (легкие дырки) на ось анизотропии. При этом энергии связи и радиационные времена жизни в обоих состояниях триона одинаковы: $\epsilon_{\text{tr}^-}(M = \pm 3/2) = \epsilon_{\text{tr}^-}(M = \pm 1/2)$ и $\tau_{1/2}^{\text{tr}^-} = \tau_{3/2}^{\text{tr}^-}$. Поэтому следует ожидать, что смешивание состояний легких и тяжелых дырок во внешнем магнитном поле не приведет к изменению радиационного времени жизни ФЛ трионов.

Действительно, экспериментальные исследования серии гетеронанокристаллов CdSe/CdS с радиусом ядра 2.5 нм и толщиной оболочки CdS от 2 до 10 нм выявили качественное изменение характера рекомбинационной динамики в

магнитном поле с ростом толщины оболочки [A17]. В ансамблях нанокристаллов с толщиной оболочки 1,2 и 4 нм отчетливо наблюдается характерный для нейтральных экситонов двухэкспоненциальный распад ФЛ, причем характерное время затухания медленной компоненты (время жизни темного экситона) сокращается с увеличением магнитного поля. Напротив, в ансамбле нанокристаллов с толщиной оболочки CdS 6 и 10 нм наблюдается быстрый распад ФЛ с характерным временем жизни $\tau = 8$ нс, не зависящим от внешнего магнитного поля. После падения сигнала на два порядка (после 100 нс) наблюдается распад с дополнительной медленной компонентой, ускоряющейся магнитным полем. Эта компонента, по-видимому, соответствует ФЛ небольшой доли нейтральных нанокристаллов в ансамбле. Интегральная интенсивность ФЛ при этом практически не меняется с магнитным полем. Экспериментальные результаты из работы [A17] подтверждают выводы работы [A16].

В данной Главе представлена теория магнитоиндуцированной циркулярной поляризации и спиновой динамики отрицательно заряженных трионов в сферических композитных нанокристаллах CdSe/CdS и анализ экспериментальных данных. В параграфе 7.2 дан анализ тонкой структуры положительно и отрицательно заряженных трионов в магнитном поле. По знаку индуцированной магнитным полем циркулярной поляризации однозначно установлено, что резидентный заряд в исследуемых структурах - электрон [A16,A17]. В параграфе 7.3 представлены основные экспериментальные данные поляризационных и временно-разрешенных исследований ФЛ трионов в нанокристаллах CdSe/CdS в магнитном поле [A17]. В параграфе 7.4 построена теоретическая модель формирования равновесной и неравновесной циркулярной поляризации ФЛ отрицательно заряженных трионов. В параграфе 7.5 изучены механизмы спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями в отрицательно заряженном трионе. Параграф 7.6 подводит краткие итоги Главы 7.

7.2. Определение знака резидентного заряда

На рисунке 7.1(a) показаны спектры фотолюминесценции для различных поляризаций в нанокристаллах CdSe/CdS с толщиной оболочки CdS 10 нм в нулевом магнитном поле и в поле 15 Т. Видно, что внешнее магнитное поле при-

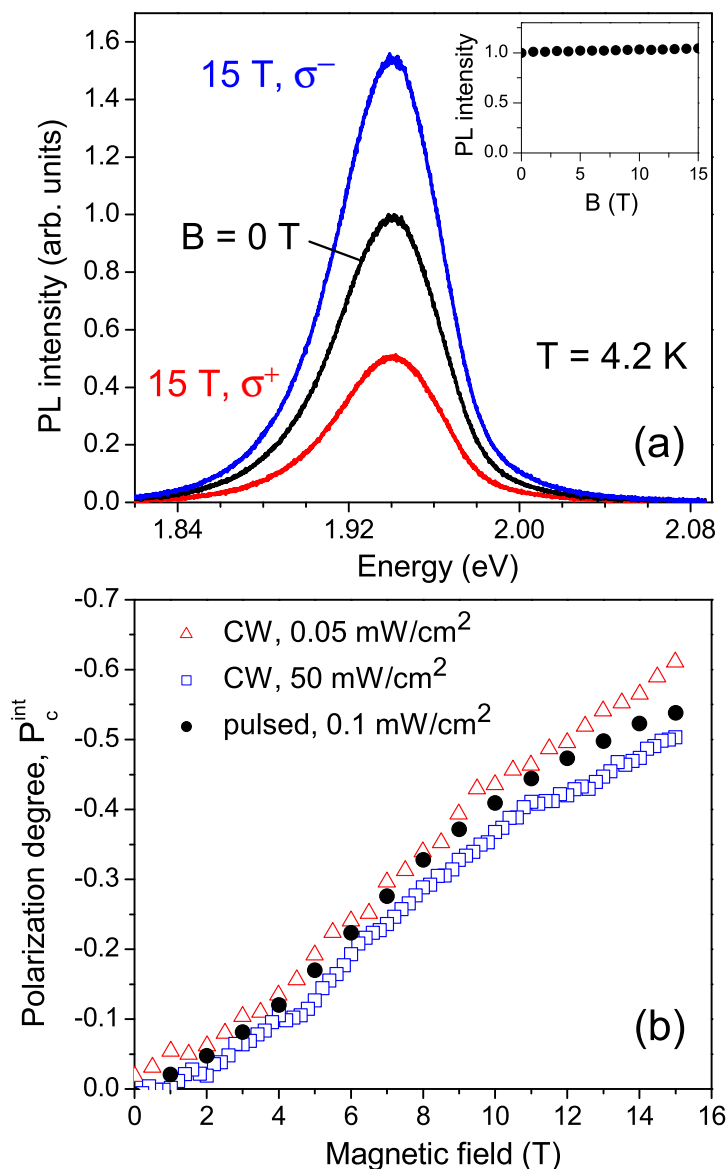


Рис. 7.1. (а) Спектры поляризованной фотолюминесценции нанокристаллов CdSe/CdS с толстой оболочкой (радиус ядра CdSe - 2.5 нм, толщина оболочки CdS - 10 нм) при $B = 0$ и 15 Т, измеренные при постоянном возбуждении мощностью 50 мВт/см². Вставка: зависимость от магнитного поля интегральной интенсивности ФЛ, состоящей из вкладов обеих поляризаций ($I^+ + I^-$). (б) Зависимость от магнитного поля интегрированной по времени степени циркулярной поляризации люминесценции, измеренной при постоянной (треугольники и квадраты) и (круги) накачке нанокристаллов с толстой оболочкой 2.5/10. $T = 4.2$ К. Экспериментальные данные из работы [A17].

водит к появлению преимущественной поляризации ФЛ за счет усиления вклада компоненты σ^- . Для изученных нанокристаллов не наблюдалось спектральной зависимости степени циркулярной поляризации ФЛ P_c , что позволяет нам рассматривать далее интенсивность ФЛ, интегрированную по всей спектральной полосе ФЛ, либо по спектральному диапазону полосового фильтра без потери информации. На рисунке 7.1(b) показана спектрально-интегрированная степень циркулярной поляризации ФЛ. Можно видеть, что степень циркулярной поляризации ФЛ при постоянной (треугольники) и импульсной накачке (круги), а также при условии малых мощностей возбуждения, практически совпадают. Степень циркулярной поляризации P_c^{cw} (при постоянном возбуждении) и P_c^{int} (при импульсном возбуждении) определялись согласно выражениям (5.23) и (5.24) Главы 5, соответственно. Видно, что измеренная степень циркулярной поляризации ФЛ только слегка уменьшается с увеличением плотности постоянной накачки на три порядка до 50 мВт/см^2 (квадраты). Это указывает на то, что температура решетки и спиновая температура не претерпевают заметных изменений, и излучение из трионного состояния остается доминирующим для всех используемых мощностей накачки. Помимо этого, достаточно очень малой плотности накачки, чтобы обеспечить фотозаряженное состояние для большей части нанокристаллов CdSe/CdS с толстой оболочкой [A16]. Знак резидентного носителя заряда, ответственного за трионную ФЛ в нанокристаллах CdSe/CdS, может быть однозначно определен из знака поляризации ФЛ. Данный метод идентификации был впервые применен к квантовым ямам, когда рассматривались различные комбинации значений электронного и дырочного g -факторов [278, 279].

Тонкая структура спиновых подуровней отрицательного и положительного трионов в магнитном поле представлена на рисунке 7.2. Внешнее магнитное поле приводит к снятию спинового вырождения для неспаренной дырки или электрона в отрицательном или положительном трионе, соответственно. Основное состояние положительного триона имеет спиновую проекцию $s_z = -1/2$, так как в нанокристаллах CdSe электронный g -фактор $g_e > 0$, и энергии электронных спиновых уровней равны $E_e = s_z g_e \mu_B B$. Действительно, в CdSe $g_e = +0.68$ [280] и g_e растёт с увеличением эффекта размерного квантования в нанокристаллах, достигая $g_e = +1.25$ для вюрцитных нанокристаллов CdSe с радиусом ядра

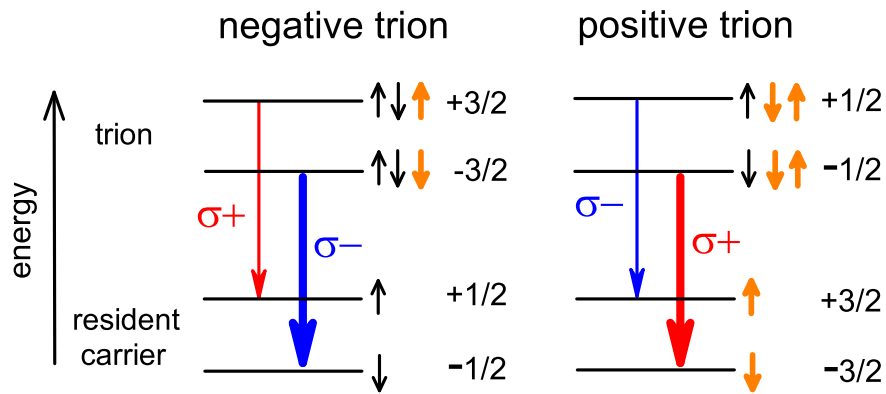


Рис. 7.2. Схематичное изображение структуры спиновых уровней и оптических переходов между этими уровнями в отрицательном и положительном трионах во внешнем магнитном поле. Тонкие и толстые короткие стрелки показывают направление спинов электрона и дырки, соответственно. Циркулярно поляризованные оптические переходы σ^+ и σ^- показаны длинными стрелками. Более интенсивное излучение, изображенное толстыми стрелками, соответствует переходам с нижнего энергетического уровня отрицательно заряженного триона со спином $-3/2$ и положительно заряженного триона со спином $-1/2$.

2.5 нм (см. Рис. 2.6 Главы 2 и работы [A9,A10]). Как было показано в предыдущей Главе, в рассматриваемых нанокристаллах CdSe/CdS электронная волновая функции электрона локализована наполовину в ядре CdSe и наполовину в оболочке CdS. Уровень размерного квантования электрона при этом значительно ниже, чем в нанокристалле CdSe радиуса 2.5 нм без оболочки. Однако величина g -фактора электрона в CdS близка к 2 из-за малой величины спин-орбитального взаимодействия [280]. В результате расчетные значения g -фактора электрона в изучаемых структурах близки к значениям $g_e = +1.2$. Существенным для дальнейшего анализа является положительный знак g -фактора электрона.

Основное состояние отрицательного триона состоит из двух электронов в синглетном состоянии и дырки с проекцией момента $M = \pm 3/2$ на ось квантования. Зеемановское расщепление данного состояния сильно анизотропно и может быть описано как $E_{hh} = -Mg_h\mu_B B \cos \Theta$, где g_h - g -фактор дырки, $\Theta \in [0; \pi/2]$ - угол между осью квантования и направлением магнитного поля, и $\cos \Theta \geq 0$

[9, 173]. Теоретические расчеты для параметров объемного CdSe предсказывают значение $g_h = -1.09$ [9]. Экспериментально значение $g_h = -0.73$ было определено из подгонки эффективного экситонного g -фактора в нанокристаллах CdSe [A9]. Таким образом, в исследуемых структурах знак эффективного g -фактора дырки отрицательный, и нижний дырочный подуровень в приложенном магнитном поле имеет проекцию момента $-3/2$ (см. Рис. 7.2).

После распада триона оставшийся резидентный носитель (электрон или дырка) займет один из своих спиновых подуровней. Разрешенные по спину оптические переходы между трионом и спиновыми подуровнями резидентного носителя показаны длинными стрелками на рис. 7.2. Излучение фотонов с поляризацией σ^+ связано с переходами, при которых происходит изменение проекции спина на $+1$, а излучение фотонов с поляризацией σ^- связано с переходами, при которых происходит изменение проекции спина на -1 . При низких температурах, когда $k_B T$ меньше чем зеемановское расщепление трионных подуровней, более сильное излучение (показано толстыми стрелками) наблюдается из нижнего энергетического состояния триона. Из схемы на рисунке 7.2 видно, что отрицательная степень циркулярной поляризации, наблюдавшаяся в эксперименте, позволяет однозначно определить, что трион в нанокристаллах CdSe/CdS заряжен отрицательно, и резидентным носителем в ядре CdSe является электрон.

7.3. Спиновая динамика и неравновесная циркулярная поляризация фотолюминесценции отрицательно заряженных трионов в магнитном поле: экспериментальные данные

Как обсуждалось в Главе 5, возникновение циркулярной поляризации ФЛ в магнитном поле связано разницей заселенностей расщепленных полем спиновых подуровней. При этом равновесная степень магнитоиндуцированной циркулярной поляризации ФЛ P_c^{eq} , измеряемая на больших временах после импульсного возбуждения, зависит только от энергии расщепления спиновых подуровней и от температуры. Напротив, интегральная по времени импульса поляризация P_c^{int} (совпадающая с P_c^{cw} , измеряемой при постоянном возбуждении), зависит

дополнительно от соотношения времени спиновой релаксации τ_s между подуровнями и временем их рекомбинации τ . В случае медленной спиновой релаксации $\tau_s \gg \tau$, равновесная заселенность подуровней никогда не достигается. Стандартным методом изучения данного явления является измерение временной зависимости нарастания степени циркулярной поляризации ФЛ. В этом параграфе представлены экспериментальные результаты таких исследований композитных нанокристаллов CdSe/CdS, выполненных в ТУ г. Дортмунда [A17]. Нанокристаллы маркируются параметром R/S , где R - радиус ядра CdSe, S - толщина оболочки CdS.

Как обсуждалось в Главе 5, для ФЛ темных экситонов в нейтральных коллоидных нанокристаллах характерна ситуация $\tau_s \ll \tau$. Исследования ФЛ композитных нанокристаллов CdSe/CdS с временным разрешением в магнитном поле позволили выделить два типа нарастания циркулярной поляризации. Первый тип наблюдается в структурах с толщиной оболочки CdS меньше 5 нм. В этом случае время нарастания степени циркулярной поляризации достаточно быстрое (< 3 нс), меньше времени распада ФЛ, и постепенно увеличивается с ростом толщины оболочки. Второй режим наблюдается в структурах с толщиной оболочки более 5 нм. В данном случае нарастание степени циркулярной поляризации ФЛ происходит намного медленнее, вплоть до времен порядка 100 нс в слабых магнитных полях, причем время резко возрастает с увеличением толщины оболочки. Отметим, что разная динамика нарастания циркулярной поляризации коррелирует с разной динамикой распада ФЛ. Так как нанокристаллы с тонкой оболочкой (2 нм) являются нейтральными, а нанокристаллы с толстой оболочкой (10 нм) фотозаряженными, можно заключить, что зарядка нанокристаллов происходит, когда толщина оболочки равна или больше 4-5 нм. Очевидно, бóльшая часть нанокристаллов с тонкой оболочкой являются нейтральными и характеризуются коротким временем нарастания степени циркулярной поляризации и наличием медленной компоненты затухания ФЛ. Напротив, бóльшая часть нанокристаллов с толстой оболочкой являются заряженными, демонстрируют намного более длинное время нарастания степени циркулярной поляризации и короткое время затухания ФЛ. Таким образом, время нарастания степени циркулярной поляризации может быть использовано в качестве критерия для

различения нейтральных и заряженных нанокристаллов.

На рисунке 7.3(a) показано нарастание степени циркулярной поляризации во времени в магнитных полях от 1 до 15 Т в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой 10 нм [A17]. С ростом магнитного поля уровень насыщения степени циркулярной поляризации растет до -0.60 при $B = 15$ Т, а время нарастания степени циркулярной поляризации значительно укорачивается. На рисунке 7.3(b) показано нарастание степени циркулярной поляризации во времени в магнитном поле $B = 5$ Т при разных температурах. Видно, что увеличение температуры приводит к уменьшению уровня насыщения степени циркулярной поляризации и характерного времени ее нарастания.

Экспериментальные данные для нарастания степени циркулярной поляризации в ансамбле нанокристаллов анализировались на основе эмпирического выражения

$$P_c(B, t) = \{1 - \exp[-t/\tau_s^{\text{exp}}(B)]\}P_c^{\text{eq}}(B), \quad (7.1)$$

аналогичного выражению (5.37) (см. Главу 5). В выражении (7.1) τ_s^{exp} - экспериментально измеренное время спиновой релаксации в ансамбле нанокристаллов, которая является усредненной характеристикой и может отличаться от истинных времен спиновой релаксации в отдельных нанокристаллах. Подгонка экспериментальных данных на рисунке 7.3 при помощи выражения (7.1) позволила построить зависимости $1/\tau_s^{\text{exp}}$ от магнитного поля при различных температурах, а также от температуры в разных магнитных полях, представленные на Рис. 7.4(a) и (b), соответственно. Увеличение $1/\tau_s^{\text{exp}}$ с увеличением магнитного поля для каждой температуры пропорционально B^2 . Более того, при каждой величине магнитного поля температурная зависимость скорости спиновой релаксации пропорциональна T^2 .

Зависимости экспериментально определенных времени нарастания циркулярной поляризации τ_s^{exp} и времени излучательной рекомбинации τ_r от магнитного поля при температуре $T = 4.2\text{K}$ представлены на Рис. 7.5(a). Время жизни триона почти не зависит от магнитного поля и равно $\tau_r = 8$ нс. С другой стороны, τ_s^{exp} сильно уменьшается с 58 нс при $B = 1$ Т до 1 нс при 15 Т. Важно, что с ростом магнитного поля система переходит из режима, в котором $\tau_s^{\text{exp}} \gg \tau_r$, в режим с $\tau_s^{\text{exp}} \ll \tau_r$. Связь τ_s^{exp} с усредненным временем спиновой релаксации

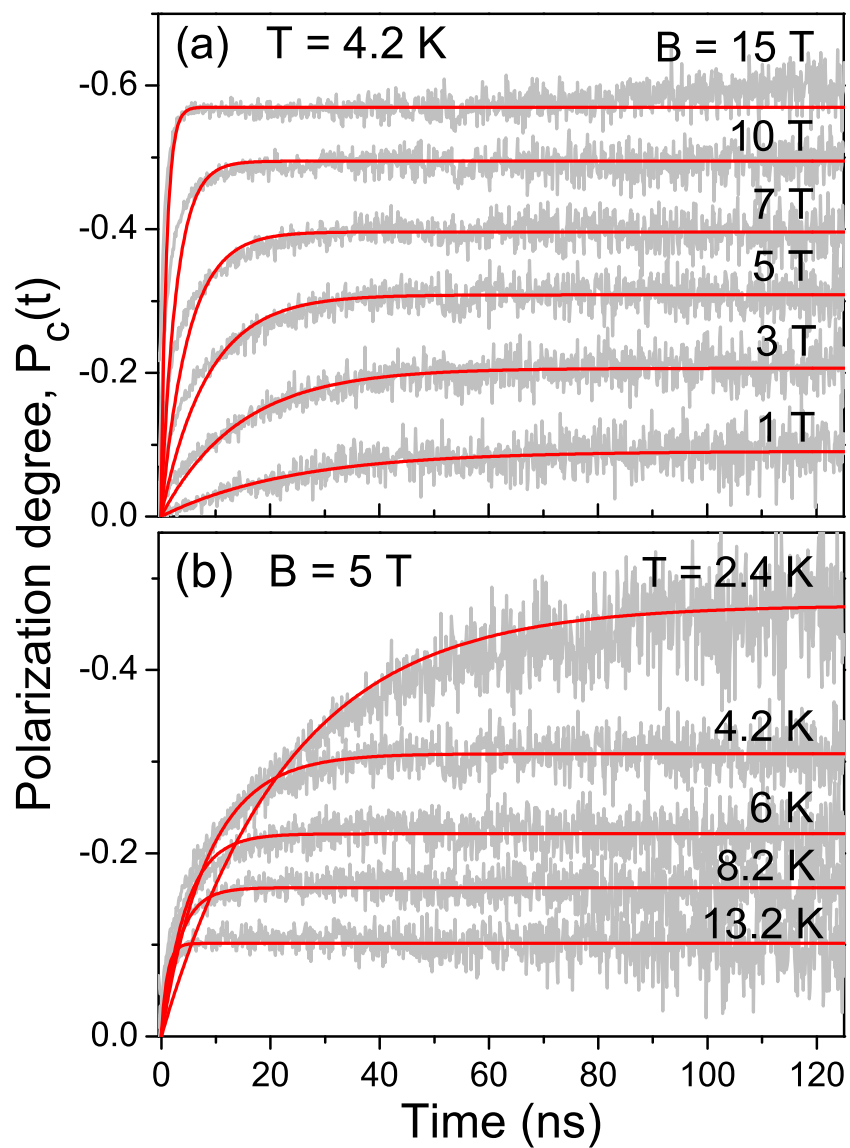


Рис. 7.3. Нарастание степени циркулярной поляризации нанокристаллов 2.5/10 CdSe/CdS с толстой оболочкой во времени: (a) в различных магнитных полях при температуре $T = 4.2$ K, (b) при различных температурах в магнитном поле $B = 5$ T. Сплошные линии являются подгоночными кривыми, построенными согласно выражению (7.1). Экспериментальные данные из работы [A17].

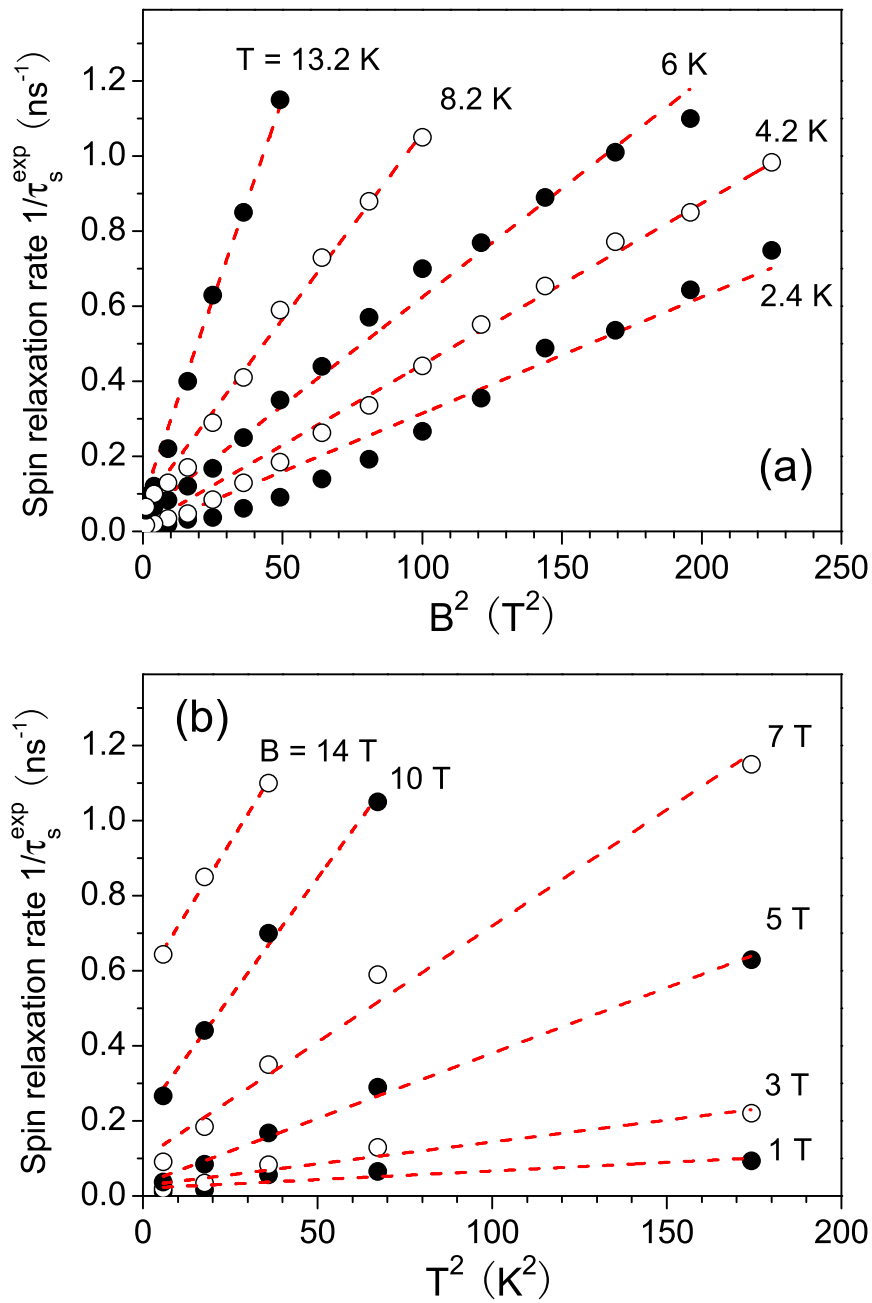


Рис. 7.4. Зависимость экспериментально измеренной скорости спиновой релаксации трионов $1/\tau_s^{\text{exp}}$ в ансамбле нанокристаллов CdSe/CdS от квадрата магнитного поля B^2 (а) и от квадрата температуры T^2 (б). Штриховые линии показывают линейные аппроксимации зависимостей. Экспериментальные данные из работы [A17].

позволяет предсказать, что в слабых магнитных полях равновесная спиновая поляризация в большинстве нанокристаллов не достигается за время жизни триона. Действительно, на Рис. 7.6 можно видеть сильное отклонение значения равновесной степени циркулярной поляризации $P_c^{\text{eq}}(B)$ (пустые круги) от значения интегрированной по времени степени циркулярной поляризации $P_c^{\text{int}}(B)$ (сплошные круги) в слабых магнитных полях. Большое время спиновой релаксации приводит к уменьшению значения $P_c^{\text{int}}(B)$ по сравнению $P_c^{\text{eq}}(B)$. Это уменьшение происходит из-за того, что интегральная поляризация содержит вклад от излучения, относящегося к периоду формирования поляризации трионов из начального неполяризованного состояния. Относительная разница между этими значениями велика в малых магнитных полях и уменьшается с ростом поля.

7.4. Теоретическое моделирование равновесной и неравновесной циркулярной поляризации ФЛ отрицательно заряженных трионов

Перейдем к рассмотрению теоретической модели формирования равновесной и неравновесной циркулярной поляризации отрицательно заряженных трионов.

Поляризация фотолюминесценции возникает из-за разности населенностей двух нижних спиновых подуровней отрицательно заряженного триона $N_{3/2}$ и $N_{-3/2}$ с проекцией момента $M = +3/2$ и $M = -3/2$ на ось квантования, соответственно. Разность заселенностей в магнитном поле возникает из-за зеемановского расщепления триона $\Delta E_{\text{hh}}(B, \Theta) = -3g_{\text{h}}\mu_{\text{B}}B \cos \Theta$, определяемого зеемановским расщеплением тяжелой дырки. В ансамбле случайно ориентированных нанокристаллов величина зеемановского расщепления зависит от угла Θ между осью квантования и направлением магнитного поля. Это приводит к возникновению поляризации спина триона вдоль направления оси квантования в нанокристалле, M^{eq} , которое в равновесном состоянии дается выражением $M^{\text{eq}}(B, \Theta, T) = -(3/2)(N_{-3/2} - N_{3/2})/(N_{-3/2} + N_{3/2}) = -(3/2)\rho_0(B, x, T)$, где

$$\rho_0(B, x, T) = \tanh \left[\frac{\Delta E_{\text{hh}}(B, \Theta)}{2k_{\text{B}}T} \right]. \quad (7.2)$$

В свою очередь, вклад отдельных нанокристаллов в поляризацию всего ансамбля

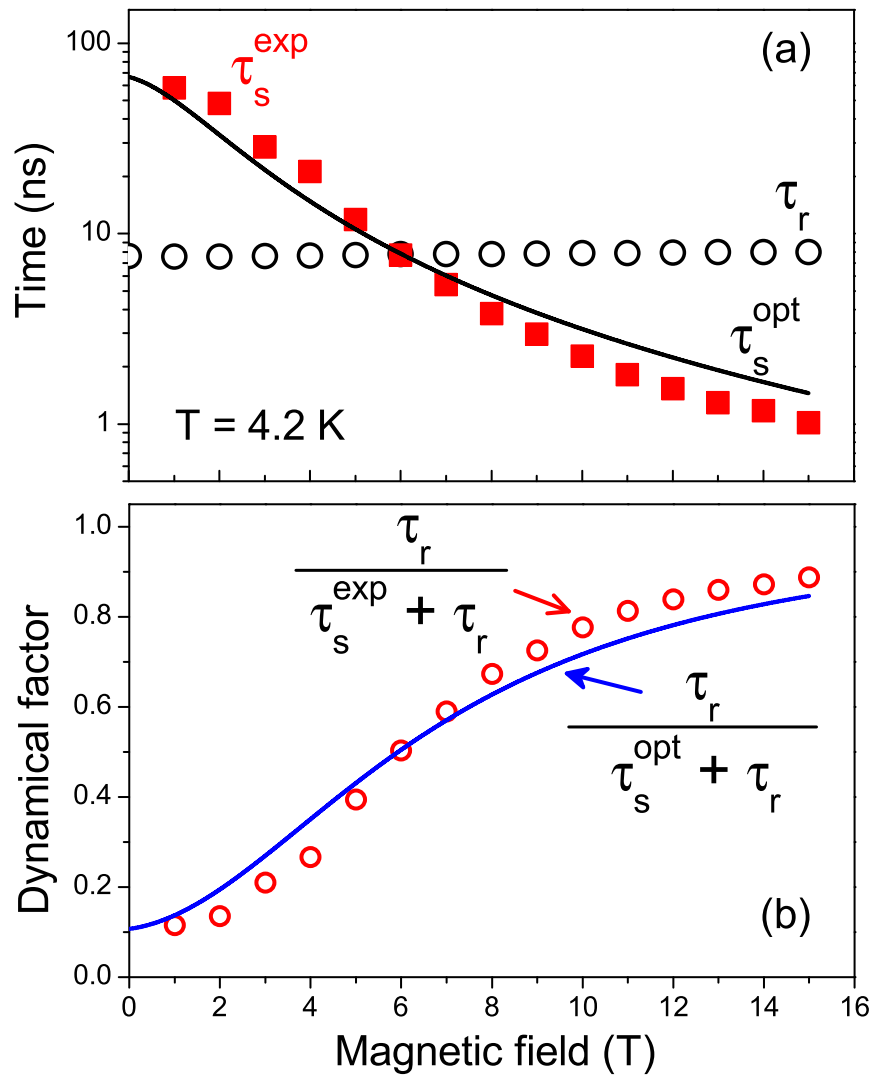


Рис. 7.5. (а) Зависимость времени нарастания степени циркулярной поляризации от магнитного поля τ_s^{exp} (квадраты) и времени распада фотолюминесценции τ_r (круги) в нанокристаллах 2.5/10 CdSe/CdS с толстой оболочкой при температуре $T = 4.2 \text{ K}$. Черная кривая показывает расчетную величину времени спиновой релаксации τ_s^{opt} в оптимально ориентированных нанокристаллах, которые дают максимальный вклад в неравновесную степень циркулярной поляризации. (б) Зависимость динамического фактора $\tau_r / (\tau_s^{\text{exp}} + \tau_r)$ (круги) и $\tau_r / (\tau_s^{\text{opt}} + \tau_r)$ (сплошная линия) от магнитного поля при температуре $T = 4.2 \text{ K}$. Экспериментальные данные из работы [A17].

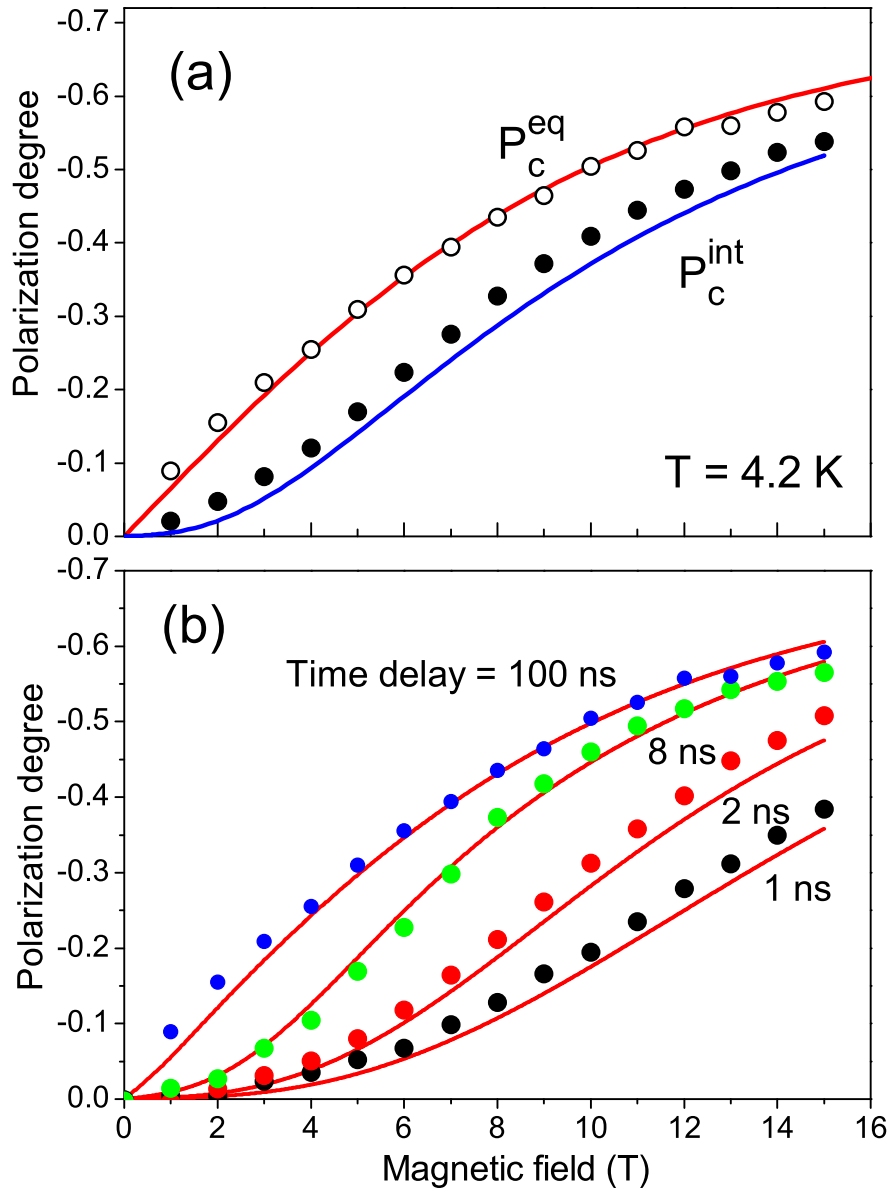


Рис. 7.6. (а) Зависимость равновесной степени циркулярной поляризации P_c^{eq} (полые круги), и интегрированной по времени степени циркулярной поляризации P_c^{int} (сплошные круги) от магнитного поля, измеренные для нанокристаллов 2.5/10 CdSe/CdS с толстой оболочкой при температуре $T = 4.2$ К. Красная и синяя кривые показывают результаты расчета, согласно выражениям (7.4) и (7.7), соответственно, с $g_h = -0.54$. (б) Зависимость от магнитного поля время-зависимой степени циркулярной поляризации, $P_c(t)$ измеренная для 2.5/10 CdSe/CdS нанокристаллов при временах задержки $t = 1, 2, 8$ и 100 нс. Сплошные кривые показывают результаты расчетов из выражения (7.6). Экспериментальные данные из работы [A17].

также зависит от угла Θ . Для переходов из зеемановских подуровней триона с проекциями момента $M = +3/2$ и $M = -3/2$ на ось \mathbf{c} , интенсивности света, измеренные вдоль направления магнитного поля могут быть записаны схожим образом с выражением, полученным в работе [187], и имеют вид:

$$I^{\pm} = 1 + x^2 \mp 2x\rho_0(B, x, T), \quad (7.3)$$

где ρ_0 дается выражением (7.2). Равновесная поляризация фотолюминесценции ансамбля нанокристаллов P_c^{eq} может быть найдена путем усреднения по всем возможным направлениям нанокристаллов:

$$P_c^{\text{eq}}(B, T) = -\frac{\int_0^1 2x\rho_0(B, x, T)dx}{\int_0^1 (1+x^2)dx}. \quad (7.4)$$

Это выражение аналогично выражению из работы [187] для степени циркулярной поляризации фотолюминесценции экситонов в ансамбле случайно ориентированных нанокристаллов. Единственное отличие заключается в том, что в случае триона мы имеем дело с зеемановским расщеплением состояния тяжелой дырки вместо зеемановского расщепления экситона. Красная кривая на рисунке 7.6(a) показывает теоретическую подгонку экспериментальных данных для степени циркулярной поляризации в условиях теплового равновесия, измеренной при $T = 4.2$ К, с использованием выражения (7.4). Тем самым получен g -фактор дырки $g_h = -0.54$, который является единственным подгоночным параметром. Заметим, что это было первым прямым измерением дырочного g -фактора в нанокристаллах CdSe. Полученное значение находится в согласии с предыдущими экспериментальными и теоретическими оценками g_h [9, A9].

В условиях теплового равновесия степень циркулярной поляризации зависит только от зеемановского расщепления и температуры, но не зависит от времени спиновой релаксации, как можно видеть из выражения (7.4). Чтобы описать зависящую от времени поляризацию фотолюминесценции ансамбля нанокристаллов $P_c(B, T, t)$ и интегрированную по времени поляризацию $P_c^{\text{int}}(B, T)$, нужно учесть спиновую релаксацию. Зависимость заселенностей $N_{3/2}$ и $N_{-3/2}$ от времени в каждом отдельном нанокристалле можно найти из кинетических уравнения для двухуровневой системы. В результате поляризационная динамика в каждом нанокристалле описывается как $M(B, \Theta, T, t) = -(3/2)\rho(B, x, T, t)$, где

$$\rho(B, x, T, t) = \rho_0(B, x, T) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau_s(B, x, T)} \right] \right\}. \quad (7.5)$$

Здесь τ_s – время спиновой релаксации в индивидуальном нанокристалле, которое зависит от температуры, магнитного поля и угла Θ . Для отрицательных трионов τ_s описывает переворот спина дырки с $M = \pm 3/2$, как можно видеть на рисунке 7.2.

Зависимость степени циркулярной поляризации от времени в ансамбле случайно ориентированных нанокристаллов можно имеет вид:

$$P_c(B, T, t) = -\frac{\int_0^1 2x\rho(B, x, T, t)dx}{\int_0^1 (1+x^2)dx}, \quad (7.6)$$

где $\rho(B, x, T, t)$ дается выражением (7.5). Очевидно, что зависящая от времени степень циркулярной поляризации отрицательного триона в отдельных нанокристаллах контролируется не только равновесной поляризацией триона, $M^{\text{eq}} \propto \rho_0(B, x, T)$, но также временем спиновой релаксации $\tau_s(B, x, T)$, причем зависимость $\tau_s(B, x, T)$ от ориентации должна быть учтена при угловом усреднении.

Используя зависящие от времени заселенности спиновых подуровней триона, получаем интегрированную по времени степень циркулярной поляризации для ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов как

$$P_c^{\text{int}}(B, T) = -\frac{\int_0^1 2x\rho_s(B, x, T)dx}{\int_0^1 (1+x^2)dx}, \quad (7.7)$$

где

$$\rho_s(B, x, T) = \rho_0(B, x, T) \frac{\tau_r}{\tau_s(B, x, T) + \tau_r}. \quad (7.8)$$

При низких температурах τ_r в выражении (7.8) не зависит от магнитного поля, смотри выражение 7.5(a).

Таким образом, существенное отличие формирования равновесной и неравновесной циркулярной поляризации отрицательно заряженных трионов по сравнению с нейтральными экситонами состоит в следующем: (i) оптические переходы для трионов всегда дипольно разрешены, правила отбора строго определены и не зависят от смешивания состояний в магнитном поле. Как следствие этого (ii) вероятность рекомбинации и время жизни не зависят от магнитного поля и его ориентации. Напротив, (iii) время спиновой релаксации в индивидуальных нанокристаллах зависит от магнитного поля и его ориентации. Для дальнейшего анализа данных необходимо теоретическое моделирование зависимости $\tau_s(B, x, T)$ от магнитного поля, ориентации и температуры.

7.5. Механизм спиновой релаксации дырок в трионе

Рассмотрим теперь механизм, ответственный за спиновую релаксацию отрицательного триона в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой. Наблюдаемое медленное время спиновой релаксации связано с отсутствием спин-орбитального возмущения, которое могло бы напрямую смешивать состояния дырок с проекциями $+3/2$ и $-3/2$. Действительно, тождество (1.64), полученное в работе автора [53] (см. Главу 3), показывает, что никакое орбитальное возмущение, пропорциональное сферическим гармониками $Y_{l,m}$, в том числе фононы, не могут смешивать состояния дырок с проекциями $+3/2$ и $-3/2$. Важное указание на механизм смешивания содержится в квадратичной зависимости скорости спиновой релаксации $1/\tau_s^{\text{exp}}$ от магнитного поля и температуры, показанных на рисунке 7.4.

7.5.1. Зависимость от величины и направления магнитного поля

Квадратичная зависимость темпа спиновой релаксации от магнитного поля говорит о том, что релаксационный механизм контролируется смешиванием состояний тяжелой дырки $M = \pm 3/2$ с состояниями легкой дырки $M = \pm 1/2$, вызванным компонентой магнитного поля, перпендикулярной оси квантования нанокристаллов. Матричный элемент смешивания $V_{\pm 3/2, \pm 1/2} \propto B \sin \Theta$ [9]. В результате вероятность виртуального перехода между состояниями $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ будет пропорциональна $|V_{\pm 3/2, \pm 1/2}|^2 / \Delta_{LH}^2 \propto B^2(1 - x^2)$, где Δ_{LH} - это расщепление между состояниями легкой и тяжелой дырки. Данное смешивание уменьшает различие между моментом начального состояния и конечного состояния с величиной ± 2 .

Согласно данному предположению, темп спиновой релаксации может быть записан как

$$\frac{1}{\tau_s(B, x, T)} = \frac{1}{\tau_{s0}(T)} + \alpha(T)B^2(1 - x^2), \quad (7.9)$$

где $\tau_{s0}(T)$ - время спиновой релаксации между дырочными состояниями $M = \pm 3/2$ и $M = \mp 3/2$ в нулевом магнитном поле. Параметр $\alpha(T)$ описывает фононный механизм, который перебрасывает дырку из виртуального промежуточного состояния $\pm 1/2$ на второй подуровень основного состояния $\mp 3/2$, что позволяет

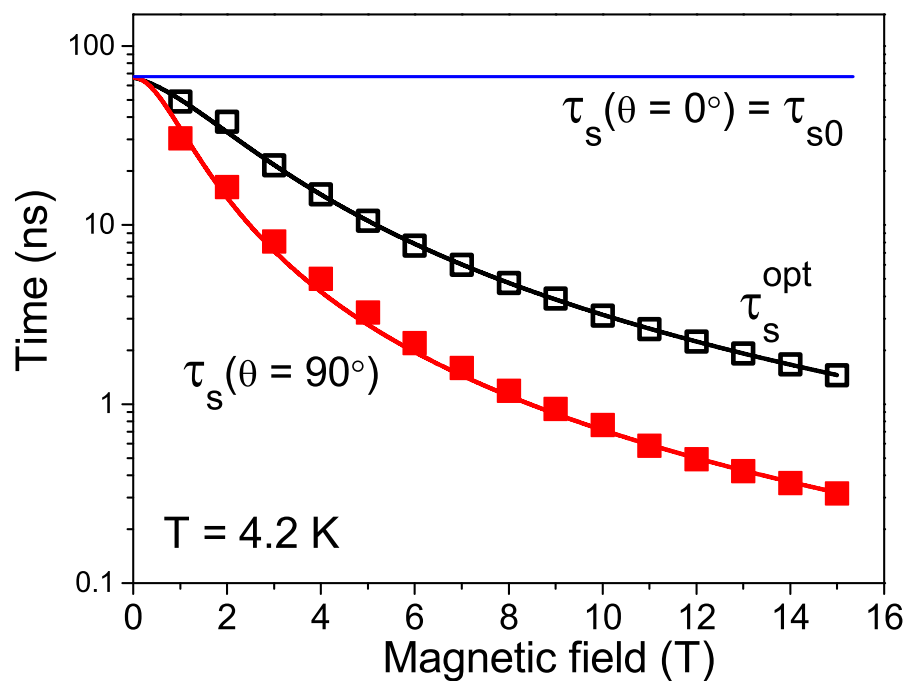


Рис. 7.7. Расчетная зависимость времен спиновой релаксации от магнитного поля: сплошные квадраты показывают $\tau_s(\Theta = 90^\circ)$ в нанокристаллах, ориентированных перпендикулярно магнитному полю; полые квадраты показывают τ_s^{opt} в оптимально ориентированных нанокристаллах, которые дают максимальный вклад в степень циркулярной поляризации. Сплошные линии показывают результаты расчетов согласно выражению (7.9) с использованием подгоночных параметров, описанных в тексте, аппроксимацию зависимости τ_s^{opt} от магнитного поля, и не зависящее от магнитного поля время спиновой релаксации $\tau_s(\Theta = 0^\circ)$ в нанокристаллах, ориентированных параллельно полю.

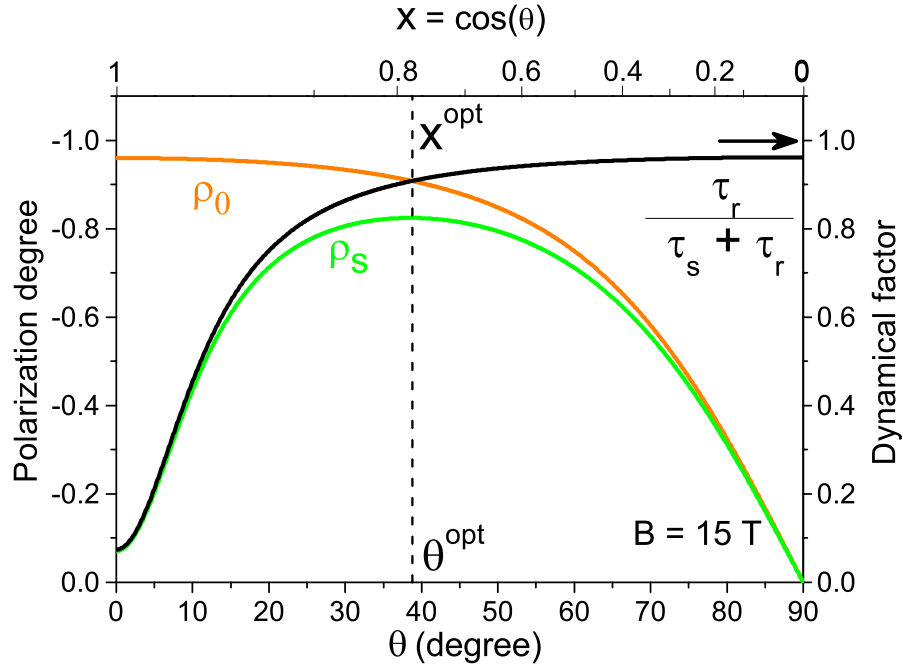


Рис. 7.8. Зависимости динамического фактора $\tau_r/[\tau_s(B, x, T) + \tau_r]$, поляризации $\rho_0(B, x, T)$ и их произведения $\rho_s(B, x, T)$ от угла Θ (нижняя ось) и $x = \cos \Theta$ (верхняя ось), рассчитанные для $T = 4.2$ К и $B = 15$ Т.

сохранить угловой момент в процессе спиновой релаксации. Мы будем обсуждать дынные процессы с участием фононов ниже.

В данной модели $\tau_{s0}(T)$ не зависит от ориентации нанокристалла и одинаково для всех нанокристаллов. Поэтому для каждой температуры данное время извлекалось из экстраполяции экспериментальной линейной зависимости $1/\tau_s^{\text{exp}}$ от B^2 , показанной на рисунке 7.4(а), к значениям при $B = 0$. Значения $\alpha(T)$ определялись из подгонки динамики нарастания степени циркулярной поляризации в разных магнитных полях согласно выражениям (7.6) и (7.9) при каждой температуре. При $T = 4.2$ К эти временные зависимости показаны на рисунке 7.3(а). Определенные при разных значениях магнитного поля значение параметра $\alpha(T)$ имеют разброс, поэтому далее определялось его среднее значение. При $T = 4.2$ К данная процедура дает $1/\tau_{s0} = 0.015 \pm 0.007$ нс⁻¹ и $\alpha = 0.014 \pm 0.001$ нс⁻¹Т⁻².

Самая быстрая спиновая релаксация происходит в нанокристаллах, ориентированных перпендикулярно направлению магнитного поля ($x = 0$). На рисунке 7.7 показаны зависимость времени релаксации от магнитного поля $\tau_s(\Theta = 90^\circ)$, рассчитанная согласно выражению (7.9) с α , полученная путем подгонки при

каждом значении магнитного поля (красные квадраты). Красная кривая показывает зависимость от магнитного поля $\tau_s(\Theta = 90^\circ)$, рассчитанную со средним значением $\alpha = 0.014 \text{ нс}^{-1} \text{ Т}^{-2}$, подставленным в выражение (7.9). Можно видеть, что $\tau_s(\Theta = 90^\circ)$ уменьшается с 44 нс при $B = 1 \text{ Т}$ до 0.3 нс при 15 Т. Заметим, что здесь 0.3 нс является расчетным временем, поэтому оно не ограничено временным разрешением экспериментальной установки (0.8 нс), так как фактически наблюдаются более длительные времена.

Согласно выражению (7.2), максимальная спиновая поляризация триона может быть получена в нанокристаллах, которые ориентированы вдоль направления магнитного поля. Однако в таких нанокристаллах магнитное поле не приводит к ускорению спиновой релаксации, время которой остается равным τ_{s0} . В результате в параллельно ориентированных нанокристаллах $\tau_{s0} \gg \tau_r$, и равновесная поляризация трионов никогда не достигается. С другой стороны, нанокристаллы, ориентированные перпендикулярно магнитному полю, имеют самое короткое время спиновой релаксации. Однако зеемановское расщепление трионных спиновых подуровней в них отсутствует, в силу чего они не дают вклад в магнитоиндуцированную циркулярную поляризацию.

На Рис. 7.8 показана зависимость динамических факторов $\tau_r/[\tau_s(B, x, T)\tau_r+]$, $\rho_0(B, x, T)$ и их произведения $\rho_s(B, x, T)$ как функции Θ при $T = 4.2 \text{ К}$ и $B = 15 \text{ Т}$. Можно видеть, что максимальный вклад в неравновесную степень циркулярной поляризации происходит из нанокристаллов, ориентированных под углом $\Theta^{\text{opt}} \approx 39^\circ$ ($x^{\text{opt}} \approx 0.78$). На рисунке 7.7 показана зависимость τ_s^{opt} от магнитного поля, рассчитанная согласно выражению (7.9) с $x = x^{\text{opt}}(B)$, определяющим оптимальную ориентацию нанокристаллов, которые дают наибольший вклад в степень циркулярной поляризации для каждого магнитного поля. Черная кривая дает хорошую аппроксимацию данной зависимости и также построена для сравнения на рисунке 7.5. Зависимость от магнитного поля τ_s^{opt} воспроизводит эмпирически полученную зависимость τ_s^{exp} от магнитного поля с очень хорошей точностью.

Заметим, что подмешивание дырочных состояний с $M = \pm 1/2$ к состояниям с $M = \pm 3/2$ может привести к малому отличному от нуля расщеплению трионных подуровней в нанокристаллах, ориентированных перпендикулярно маг-

нитному полю, что не учтено в $\rho_0(B, x, T)$. Можно, однако, предположить, что соответствующие поправки к зеемановскому расщеплению также малы и задаются параметром $|V_{\pm 3/2, \pm 1/2}|^2 / \Delta_{LH}^2 \ll x / (1 - x)$ уже для очень малых x . Учет данных поправок приведет к изменению зависимости произведения $\rho_s(B, x, T)$, показанного на Рис. 7.8, только в узкой области вблизи $x = 0$ и не играет роли для приведенного анализа. Данное предположение подкреплено тем фактом, что зависимости величины насыщения от магнитного поля $P_c^{\text{eq}}(B, T)$ хорошо описываются с одним значением g_h , которое не зависит от B и T .

С помощью выражения (7.7) с параметрами α и τ_{s0} , определенными при $T = 4.2$ К, можно воспроизвести неравновесную (интегрированную по времени) степень циркулярной поляризации $P_c^{\text{int}}(B)$, показанную на Рис. 7.6(a). Теоретическая кривая на Рис. 7.6(a) (показана синей линией) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Важно подчеркнуть, что хорошее согласие получено без каких-либо подгоночных параметров. Времена распада τ_r и спиновой релаксации $\tau_s(B, x, T)$, использованные при расчетах, определены как описано выше из временных зависимостей. Значение g -фактора дырки $g_h = -0.54$ определено из подгонки равновесной степени циркулярной поляризации $P_c^{\text{int}}(B)$ (красная кривая на Рис. 7.6(a)).

Из Рис. 7.6(a) видно, что $P_c^{\text{int}}(B)$ всегда меньше, чем $P_c^{\text{eq}}(B)$. Сравнение выражений (7.4) и (7.7), которые определяют эти две степени циркулярной поляризации, показывает, что это различие контролируется динамическим фактором $\tau_r / [\tau_s(B, x, T) + \tau_r]$. В слабых магнитных полях среднее по ансамблю время τ_s^{exp} больше, чем τ_r , как показано на Рис. 7.5(a). В этом случае, трионы будут находиться в неравновесном состоянии в течение долгого времени, что значительно уменьшает P_c^{int} (например, при $B = 4$ Т до -0.12 по сравнению с $P_c^{\text{eq}} = -0.26$). В противоположность этому, в больших магнитных полях $\tau_s^{\text{exp}} \ll \tau_r$. В данном случае, большая часть трионов находится в тепловом равновесии в начальный момент распада фотолюминесценции. В результате P_c^{int} в больших магнитных полях будет очень близко к P_c^{eq} (см. Рис. 7.6(a)).

На рисунке 7.6(b) показана также зависимость степени циркулярной поляризации от магнитного поля, измеренная на временах $t = 1, 2, 8$ и 100 нс после импульса. После 100 нс (синие круги) степень циркулярной поляризации хорошо

воспроизводится равновесной моделью, так как $t \gg \tau_s$. При меньших временах зависимость степени циркулярной поляризации от магнитного поля является сложной функцией зависящих от магнитного поля времени спиновой релаксации и времени излучательной рекомбинации. Эти сложные зависимости хорошо воспроизводятся выражением (7.6) с $\tau_s(B, x, T)$ из выражения (7.9), и с ранее определенными параметрами τ_{s0} и α . Данное согласие является убедительным подтверждением корректности предложенной модели спиновой релаксации.

7.5.2. Зависимость от температуры

Рассмотрим теперь зависимость экспериментального времени спиновой релаксации $\tau_s^{\text{exp}}(B, T)$ от температуры, показанную на Рис. 7.4(b). В предложенной модели температурная зависимость должна описываться параметрами $\alpha(T)$ и $1/\tau_{s0}(T)$ времени спиновой релаксации $\tau_s(B, x, T)$, заданном в выражении (7.9). Значения $\alpha(T)$ и $1/\tau_{s0}(T)$ найдены из температурной зависимости время-разрешенной степени циркулярной поляризации, показанной на Рис. 7.3, и построены на Рис. 7.9.

Параметры $\alpha(T)$ и $1/\tau_{s0}(T)$ и, следовательно, скорость спиновой релаксации, быстро растут с температурой как T^2 . Данная температурная зависимость свидетельствует, что процесс спиновой релаксации дырки в отрицательном трионе обусловлен двух-фононным рассеянием [281, 282]. В процессе двух-фононного рамановского рассеяния начальное спиновое состояние дырки переходит в промежуточное виртуально состояние за счет поглощения (или испускания) одного фонона, а затем из виртуального состояния в конечное состояние за счет испускания (или поглощения) второго фонона [283]. Данный процесс требует наличия двух фононов, а вероятность найти фононы быстро растет с повышением температуры.

В противоположность одно-фононному процессу релаксации, двух-фононный процесс может иметь место даже в том случае, когда начальное и конечное состояния являются вырожденными. Скорость релаксации пропорциональна произведению двух бозе-эйнштейновских вероятностей заселенности N_{ph} , так как релаксация сопровождается поглощением одного фонона и испусканием другого фонона. Энергии фононов различаются величиной зеемановского расщепления

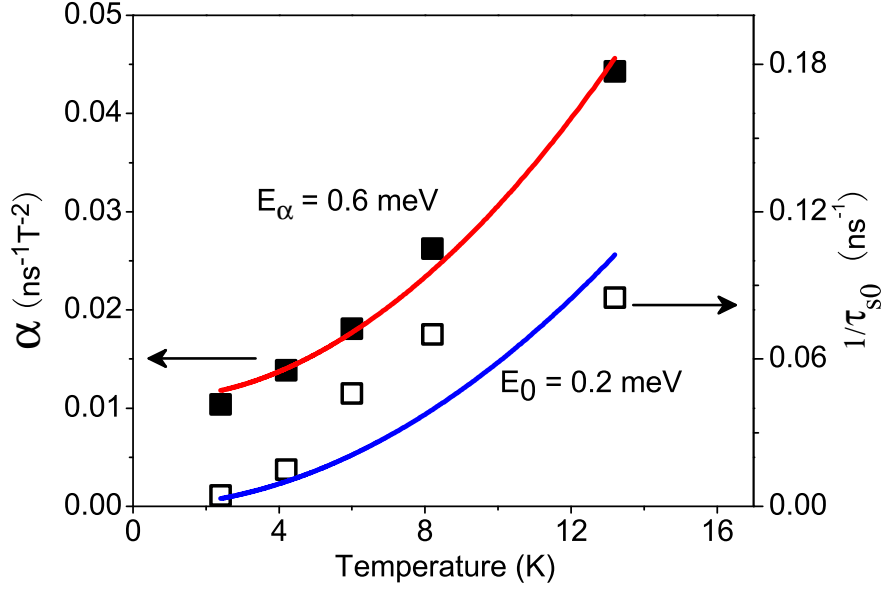


Рис. 7.9. Температурная зависимость параметров $\alpha(T)$ (сплошные квадраты) и $1/\tau_{s0}(T)$ (полые квадраты), определяющих время спиновой релаксации τ_s в нанокристаллах 2.5/10 CdSe/CdS с толстой оболочкой. Красная и синяя кривая показывают расчетные температурные зависимости, полученные согласно выражению (7.10) и (7.11), соответственно. Вычисления проведены с использованием энергий активации $E_\alpha = 0.6$ мэВ и $E_0 = 0.2$ мэВ. Остальные параметры подгонки приведены в тексте.

уровней дырки. Без учета данной разницы энергий температурные зависимости $\alpha(T)$ и $1/\tau_{s0}(T)$ на Рис. 7.9 аппроксимированы следующим выражением:

$$\alpha(T) = A_\alpha + B_\alpha \frac{\exp(E_\alpha/k_B T)}{[\exp(E_\alpha/k_B T) - 1]^2}, \quad (7.10)$$

$$\frac{1}{\tau_{s0}(T)} = A_0 + B_0 \frac{\exp(E_0/k_B T)}{[\exp(E_0/k_B T) - 1]^2}. \quad (7.11)$$

Подгоночные параметры $A_\alpha = 0.015$ нс⁻¹Т⁻² и $B_\alpha = 0.0138$ нс⁻¹Т⁻² для α и $A_0 = 0$ нс⁻¹ и $B_0 = 0.003$ нс⁻¹ для $1/\tau_{s0}$. Отметим, что $A_\alpha \neq 0$ описывает механизмы спиновой релаксации, отличные от двух-фононного процесса, рассматриваемого выше. Подгонка также дает энергии фононов, участвующих в процессе спиновой релаксации $E_\alpha = 0.6$ мэВ и $E_0 = 0.2$ мэВ. Малые энергии фононов, участвующих в спиновой релаксации, указывают на то, что это квантованные акустические фононы оболочки CdS. Можно оценить энергию этих фононов, предполагая, что они являются собственными колебательными модами сферы CdS с радиусом 12.5 нм [220, 284]. Влиянием ядра CdSe при этом можно прене-

бречь, т.к. оно составляет менее 1% от всего объема нанокристалла. Используя значение продольной скорости света в CdS: $c_l = 4289 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, получаем для собственных мод $l = 0$ и $l = 2$ значения энергий 0.67 мэВ и 0.25 мэВ, соответственно. Эти энергии находятся в хорошем согласии с энергиями активации, полученными из подгонки. Скорость спиновой релаксации, описываемая выражением (7.9), с коэффициентами $\alpha(T)$ и $1/\tau_{s0}(T)$ из выражений (7.11), хорошо воспроизводит измеренную T^2 зависимость, когда $k_B T \gg E_\alpha > E_0$.

7.6. Основные результаты и выводы Главы 7

1. Теоретический анализ тонкой структуры трионов в магнитном поле и экспериментально установленный знак индуцированной полем циркулярной поляризации позволяют однозначно определить, что резидентным зарядом в нанокристаллах CdSe/CdS с толщиной оболочки CdS более 5 нм является электрон. Зависимость рекомбинационной динамики ФЛ от температуры и магнитного поля хорошо согласуется с моделью отрицательно заряженного триона.
2. Построена модель формирования равновесной и неравновесной циркулярной поляризации ФЛ отрицательно заряженных трионов в магнитном поле. Выявлены принципиальные отличия от аналогичной модели для циркулярной поляризации ФЛ темных экситонов.
3. Построена модель спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями основного состояния отрицательно заряженного триона в нанокристаллах CdSe/CdS. Показано, что скорость спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями отрицательно заряженных трионов с проекциями момента дырок $\pm 3/2$ на ось анизотропии увеличивается в магнитном поле за счет подмешивания состояний дырок с проекциями $\pm 1/2$ поперечной компонентой поля. Максимальная скорость достигается в нанокристаллах, ось анизотропии которых ориентирована перпендикулярно магнитному полю; в нанокристаллах, ориентированных параллельно полю, релаксация остается медленной. Показано, что существует подгруппа "оптимально" ориентированных нанокристаллов в ансамбле, дающих основной вклад в

неравновесную циркулярную поляризацию.

4. Зависимость скорости спиновой релаксации отрицательно заряженных трионов от температуры указывает на преобладание двухфоонных процессов. Определены энергии активации релаксационных процессов, хорошо согласующиеся с энергиями сферической и эллипсоидальной квантованных мод акустических фононов в нанокристаллах CdS соответствующего размера.

Заключение

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Построена теория размерного квантования носителей и кулоновских взаимодействий между ними в однослойных и композитных сферических нанокристаллах с резкими и плавными пространственно-ограничивающими потенциальными профилями. Изучено влияние резкого и плавного потенциала на энергию основного состояния дырок и его анизотропное расщепление, индуцированное малой несферичностью (эллипсоидальностью) формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем. Показано, что сглаживание потенциального профиля приводит к уменьшению роли эффектов анизотропии, связанных с несферичностью его формы.
2. Предложено обобщение восьмизонного $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метода эффективной массы для наноструктур с резкими границами. Из требования самосопряженности $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониана получены обобщенные граничные условия для плавной части огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических коротковолновых компонент, быстро осциллирующих или затухающих вблизи гетерограницы или поверхности наноструктуры. Параметры обобщенных граничных условий являются характеристикой гетерограницы или поверхности и могут быть определены экспериментально.
3. Установлено сильное влияние индуцированного поверхностью нанокристаллов подмешивания состояний валентной зоны к состояниям зоны проводимости на энергетический спектр размерного квантования электронов, спин-орбитальное взаимодействие и магнитный момент электрона. Значение поверхностного параметра для нанокристаллов CdSe в модели непроницаемого потенциального барьера определено из анализа экспериментальных данных по размерной зависимости эффективного g -фактора электрона. Установлена связь поверхностного параметра с интерфейсными параметрами для модели высокого, но конечного потенциально барьера.
4. Предложен и изучен новый механизм активации излучательной рекомбинации темного краевого экситона, связанный с обменным взаимодействием

спина электрона в экситоне со спином оборванной связи на поверхности нанокристалла. Излучательная рекомбинация темного экситона происходит при одновременном перевороте спина электрона в экситоне и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла. Рассчитаны размерные зависимости энергии обменного взаимодействия и скорости излучательной рекомбинации темного экситона. Показано, что данный механизм, единственный из известных в нулевом магнитном поле, приводит к излучению темного экситона ± 2 , поляризованному строго перпендикулярно оси анизотропии нанокристалла.

5. Теоретически предсказано и изучено новое явление, состоящее в том, что вследствие динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности в немагнитных полупроводниковых нанокристаллах может возникать макроскопический магнитный момент. Динамическая поляризация происходит при температурах ниже критической в процессе оптического возбуждения и излучательной рекомбинации темных экситонов, сопровождающейся переворотом спина оборванной связи, и приводит к образованию поверхностного магнитного полярона. При этом излучательная рекомбинация, сопровождающаяся переворотом спина оборванной связи, в поляронном состоянии подавляется, а энергия приобретает дополнительный красный сдвиг, что позволяет оптическое детектирование данного явления. Полная энергия обменного взаимодействия порядка 7 мэВ в нанокристаллах CdSe с радиусом 1.4 нм определена из анализа экспериментальных данных по температурной зависимости спектров сужения люминесценции.
6. Теоретически изучены температурные и поляризационные характеристики излучательной рекомбинации темного экситона, связанной с участием акустических или оптических фононов. Показано, что излучение темного экситона ± 2 с участием акустических фононов поляризовано строго параллельно оси анизотропии нанокристалла. Излучение темного экситона ± 2 с участием оптических фононов имеет смешанную поляризацию.
7. Построена теория линейной (при линейно поляризованном возбуждении) и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации от ансамбля произволь-

но ориентированных нанокристаллов с учетом различных механизмов активации излучательной рекомбинации темного экситона, а также с учетом анизотропии локального электрического поля. Предложена методика экспериментального определения доминирующего механизма активации темного экситона в нулевом магнитном поле.

8. Построена теория тонкой структуры энергетических уровней биэкситона, положительно и отрицательно заряженных трионов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро-оболочка с резким и плавным потенциальными барьерами. Показано, что в случае полной компенсации анизотропного расщепления дырок в квазисферических нанокристаллах, основное состояние двух дырок в трионе и биэкситоне пятикратно вырождено и характеризуется полным моментом 2. Нескомпенсированное анизотропное поле, связанное с эллипсоидальностью формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем, смешивает состояния с проекцией 0 на ось анизотропии, одно из которых становится нижним по энергии.
9. Найдены и проанализированы вероятности излучательной рекомбинации многочастичных экситонных комплексов (трионов и биэкситонов), а также вероятности резонансного возбуждения биэкситонов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка. Показано, что исследования резонансного возбуждения биэкситонов позволяют определить время релаксации между светлым и темным состояниями краевого экситона.
10. Рассчитана плотность распределения заряда в отрицательно заряженных трионах в композитных нанокристаллах CdSe/CdS с большой толщиной оболочки. Показано, что при низких температурах электроны локализованы вблизи ядра CdSe за счет кулоновского притяжения к локализованной внутри ядра дырке и не взаимодействуют с поверхностью. Термическая ионизация трионов приводит к делокализации одного из электронов во внешнюю оболочку, что уменьшает скорость его излучательной рекомбинации. При этом взаимодействие электрона с поверхностью увеличивается и вероятность нерадиационных процессов возрастает.

11. Построена модель спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями основного состояния отрицательно заряженного триона в нанокристаллах CdSe/CdS. Показано, что скорость спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями отрицательно заряженных трионов с проекциями момента дырок $\pm 3/2$ на ось анизотропии увеличивается в магнитном поле за счет подмешивания состояний дырок с проекциями $\pm 1/2$ поперечной компонентой поля. Максимальная скорость достигается в нанокристаллах, ось анизотропии которых ориентирована перпендикулярно магнитному полю; в нанокристаллах, ориентированных параллельно полю, релаксация остается медленной. Показано, что существует подгруппа "оптимально" ориентированных нанокристаллов в ансамбле, дающих основной вклад в неравновесную циркулярную поляризацию.

В заключение я хочу прежде всего выразить благодарность Ал.Л.Эфросу, работа под руководством которого в 90-е и плодотворное сотрудничество в 2000-е оказали решающее влияние на мою работу. Я глубоко признательна Игорю Александровичу Меркулову (1947-2014), открывшему для меня красоту оптики полупроводников и оказавшему огромное влияние на мое становление как исследователя. Я благодарна А. И. Екимову, научившему меня задавать вопросы экспериментаторам и наглядно показавшему мне красоту и сложность экспериментальных оптических спектров полупроводниковых нанокристаллов.

Настоящая работа была выполнена в лаборатории оптики полупроводников. Я глубоко благодарна основателю этой лаборатории Борису Петровичу Захарчене (1928-2005) за приглашение в ней работать, внимание и мудрое руководство. Я благодарю заведующего лабораторией Ю.Г. Кусраева за внимание к моей работе и поддержку, и своих коллег по лаборатории за помощь и полезные обсуждения. Я особенно признательна К.К. Кавокину, В.К. Калевичу, В.Л. Кореневу, А.В. Кудинову, Давиду Наумовичу Мирлину (1925-2008), И.И. Решиной и В.Ф. Сапеге.

Я признательна за сотрудничество, обсуждения, критику, помощь и консультации своим коллегам по ФТИ теоретикам и экспериментаторам Н.С. Аверкиеву, Б.Л. Гельмонту, М.М. Глазову, А.А. Головатенко, Л.Е. Голубу, С.В. Гупалову, С.А. Гуревичу, С.В. Иванову, Е.Л. Ивченко, Ю.Э. Китаеву, В.П. Коче-

решко, М.О. Нестоклону, В.В. Павлову, Р.В. Писареву, А.Н. Поддубному, А.Н. Резницкому, И.В. Рожанскому, Р.П. Сейсяну, М.А. Сёминой, Р.А. Сурису, С.А. Тарасенко, А.А. Торопову, В.А. Харченко, Т.В. Шубиной, Д.Р. Яковлеву и И.Н. Яссиевич. Вне созданной ими атмосферы ФТИ эта работа никогда не могла бы быть сделана. В особенности я хочу поблагодарить всех участников низкоразмерного семинара ФТИ за полезные вопросы и обсуждения моих работ.

Большое значение для моей работы имело сотрудничество с А.Ю. Алексеевым (Университет Женевы) по граничным условиям модели эффективной массы, а также с А.Шабаетовым и Р. Ваксенбургом (Университет Джорджа Мейсона, США). Я признательна А.М. Минарскому за сотрудничество, помощь и консультации.

Я благодарна фонду Александра фон Гумбольдта и немецкому физическому обществу за возможность стажировки в Университете г. Гиссена (Проф. Бруно Карл Майер (1949-2014) и в Техническом Университете г. Берлина (Проф. А. Хоффманн). Своей огромной удачей я считаю возможность сотрудничества в последние годы с группой Д.Р. Яковлева и М. Байера в Техническом Университете г. Дортмунда. Я особенно благодарна Л. Биадала, Е.В. Кожемякиной и лично Д.Р. Яковлеву за веру в предсказания теории и экспериментальное обнаружение поверхностного магнитного полярона в нанокристаллах.

Я признательна Н.С. Аверкиеву, Е.Л. Ивченко и Т.В. Шубиной, внимание, моральная и организационная поддержка которых была очень важна на этапе подготовки диссертации. Отдельное большое спасибо А.А. Головатенко, А.Н. Поддубному и М.А. Сёминой за помощь в подготовке и оформлении текста диссертации.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] Efros Al. L., Rodina A. Confined excitons, trions and biexcitons in semiconductor microcrystals // Sol. State Commun.– 1989.– Vol. 72, no. 7.–P. 645–649.
- [A2] Григорян Г.Б., Родина А.В., Эфрос Ал. Л. Экситоны и биэкситоны в квантоворазмерных микрокристаллах полупроводников, диспергированных в диэлектрической стеклянной матрице // ФТТ. –1990.– Т. 32, № 12.– С. 3512–3521.
- [A3] Ekimov A., Hache F., Schanne-Klein M., Ricard D., Flytzanis Ch., Kudryavtsev I.A., Yazeva T.V., Rodina A.V., Efros Al.L. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // J. Opt. Soc. Am. B.– 1993.– Vol. 10, no. 1.– P. 100–107.
- [A4] Efros Al. L., Rodina A. Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals // Phys. Rev. B. –1993.– Vol. 47, no. 15.– P. 10005.
- [A5] Капустина, А. Б., Петров, В. В., Родина, А. В., Сейсян, Р. П. Магнетопоглощение гексагональных кристаллов CdSe в сильных и слабых полях: квазикубическое приближение // ФТТ. –2000.– Т. 42, № 7. –С. 1207–1217.
- [A6] Kapustina, A. B., Petrov, V. V., Rodina, A. V., Seisyan, R. P., Weak-and strong-field magneto-optics of wurtzite CdSe: parameters of quasi-cubic approximation// J.cryst. growth.–2000.–no. 214. – 899–903.
- [A7] Rodina A., Alekseev A., Efros Al. L., Rosen M., Meyer B.K. General boundary conditions for the envelope function in the multiband *kp* model // Phys. Rev. B.– 2002.– Vol. 65, no. 12.– P. 125302.
- [A8] Rodina A., Efros Al. L., Rosen M., Meyer B. Theory of the Zeeman effect in semiconductor nanocrystals // Mat. Sci. Eng. C.– 2002.– Vol. 19, no. 1.– P. 435–438.
- [A9] Gupta J., Awschalom D., Efros Al. L., Rodina A. Spin dynamics in semiconductor nanocrystals // Phys. Rev. B.– 2002.– Vol. 66, no. 12.– P. 125307.

- [A10] Rodina A., Efros Al.L., Alekseev A. Effect of the surface on the electron quantum size levels and electron g factor in spherical semiconductor nanocrystals // Phys. Rev. B.– 2003.– Vol. 67, no. 15.– P. 155312.
- [A11] Rodina A., Alekseev A. Least-action principle for envelope functions in abrupt heterostructures // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, no. 11. P. 115312.
- [A12] Rodina A., Alekseev A. Theory of intrinsic electric polarization and spin Hall current in spin-orbit-coupled semiconductor heterostructures // Phys. Rev. B.– 2008. Vol. 78,– no. 11.– P. 115304.
- [A13] Merkulov I., Rodina A. Exchange interaction between carriers and magnetic ions in quantum size heterostructures // Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer, 2010. P. 65–101.
- [A14] Rodina A., Efros Al. L. Band-edge biexciton in nanocrystals of semiconductors with a degenerate valence band // Phys. Rev. B.– 2010.– Vol. 82, no. 12.– P. 125324.
- [A15] Shabaev A., Rodina A., Efros Al. L. Fine structure of the band-edge excitons and trions in CdSe/CdS core/shell nanocrystals // Phys. Rev. B. –2012.– Vol. 86, no. 20.– P. 205311.
- [A16] Javaux C., Mahler B., Dubertret B., Shabaev A., Rodina A.V., Efros, Al.L., Yakovlev D.R., Liu F., Bayer M., Camps G., Biadala L., Buil S., Quelin X., Hermier J.-P. Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals // Nature nanotechnology.– 2013.– Vol. 8, no. 3.– P. 206.
- [A17] Liu F., Biadala L., Rodina A., Yakovlev D.R., Dunker D., Javaux C., Hermier J.-P., Efros Al.L., Dubertret B., Bayer M. Spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanocrystals // Phys. Rev. B.– 2013.– Vol. 88, no. 3.– P. 035302.
- [A18] Liu F., Rodina A., Yakovlev D., Greilich A., Golovatenko A.A., Susa A.S., Rogach A.L., Kusrayev Yu.G., Bayer M. Exciton spin dynamics of colloidal CdTe nanocrystals in magnetic fields // Phys. Rev. B.– 2014. –Vol. 89, no. 11.– P. 115306.

- [A19] Vaxenburg R., Rodina A., Shabaev A., Lifshitz E., Efros Al.L. Nonradiative Auger Recombination in Semiconductor Nanocrystals // Nano Lett. – 2015.– Vol. 15, no. 3.– P. 2092–2098.
- [A20] Siebers B., Biadala L., Yakovlev D. R., Rodina A. V., Aubert T., Hens Z., Bayer M. Exciton spin dynamics and photoluminescence polarization of CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals in high magnetic fields // Phys. Rev. B.– 2015.– Vol. 91, no. 15.– P. 155304.
- [A21] Rodina A., Efros Al.L. Magnetic Properties of Nonmagnetic Nanostructures: Dangling Bond Magnetic Polaron in CdSe Nanocrystals // Nano Lett.– 2015.– Vol. 15, no. 6. – P. 4214–4222.
- [A22] Liu F., Rodina A., Yakovlev D.R., Golovatenko A. A., Greilich A., Vakhtin E. D., Susha A., Rogach A. L. , Kusrayev Yu. G., Bayer M. Magnetic field enhancement of Förster energy transfer in ensemble of colloidal CdTe nanocrystals // Phys. Rev. B. –2015.– Vol. 92, no. 12. – P. 125403 .
- [A23] Rabouw F., Vaxenburg R., Bakulin A., van Dijk - Moes R., Bakker H., Rodina A., Lifshitz E., Efros Al. L., Koenderink A. F., Vanmaekelbergh D. Dynamics of Intraband and Interband Auger Processes in Colloidal Core–Shell Quantum Dots // ACS Nano.- 2015.– Vol. 9, no. 10.– P. 10366-10376.
- [A24] Semina M., Golovatenko A., Rodina A. Ground state of the holes localized in the quantum dots with the Gaussian potential profile // Phys. Rev. B. –2016.– Vol. 93, no. 4.– P. 045409.
- [A25] Rodina A. V., Efros Al. L. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures //ЖЭТФ. –2016.– Т. 149, № 3.– С. 641–655.
- [A26] Vaxenburg R., Rodina A., Lifshitz E., Efros Al.L. Biexciton Auger recombination in CdSe/CdS core/shell semiconductor nanocrystals// Nano Lett. –2016. –Vol. 16, no. 4.– P. 2503-2511.
- [A27] Rodina A. V., Efros Al. L. Radiative recombination from dark excitons: Activation mechanisms and polarization properties // Phys. Rev. B.– 2016– Vol. 93, no. 15.– P. 155427.

Литература

1. Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А. Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице // *Физика и химия стекла.* — 1980. — Т. 6, № 4. — С. 511–512.
2. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ.* — 1981. — Т. 34, № 6. — С. 363–366.
3. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution // *The Journal of Chemical Physics.* — 1983. — Vol. 79, no. 2. — Pp. 1086–1088.
4. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko // *Chem. Rev.* — 2010. — Vol. 110, no. 1. — Pp. 389–458.
5. Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking / O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H. S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi // *Nature Mater.* — 2013. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 445–451.
6. Bao J., Bawendi M. G. A colloidal quantum dot spectrometer // *Nature.* — 2015. — Vol. 523. — Pp. 67–70.
7. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *ФТП.* — 1982. — Т. 16, № 7. — С. 1209–1214.
8. Екимов А. И., Онущенко А. А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ.* — 1984. — Т. 40, № 8. — С. 337–340.
9. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno,

- M. Nirmal, D. Norris, M. Bawendi // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 7. — Pp. 4843–4856.
10. Гупалов С. В., Ивченко Е. Л. Тонкая структура экситонных уровней в нанокристаллах CdSe // *ФТТ.* — 2000. — Т. 42, № 11. — С. 1976–1984.
 11. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters / M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, L. E. Brus // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65, no. 13. — Pp. 1623–1626.
 12. Nirmal M., Murray C., Bawendi M. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50, no. 4. — Pp. 2293–2300.
 13. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots / M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendi, Al. L. Efros, M. Rosen // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 75, no. 20. — Pp. 3728–3731.
 14. Owen J. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces // *Science.* — 2015. — Vol. 347, no. 6222. — Pp. 615–616.
 15. Brus L. E. Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependance of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 80. — P. 4403–4409.
 16. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology / L. R. Ram-Mohan, D. Dossa, I. Vurgaftman, J. R. Meyer; Ed. by H. Nalwa. — New York: Academic Press, 1998.
 17. Magnetic polaron on dangling bond spins in CdSe colloidal nanocrystals / L. Biadala, E. Kozhemyakina, A. Rodina, D. Yakovlev, B. Siebers, N. Aubert, M. Nasilowski, Z. Hens, B. Dubertret, Al. Efros, M. Bayer // *unpublished.*
 18. Delerue C. L. M. Theory and modelling. — Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2004.

19. *Singh R., Bester G.* Lower bound for the excitonic fine structure splitting in self-assembled quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104, no. 19. — P. 196803.
20. *Korkusinski M., Voznyy O., Hawrylak P.* Fine structure and size dependence of exciton and biexciton optical spectra in CdSe nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82, no. 24. — P. 245304.
21. *Zieliński M., Don Y., Gershoni D.* Atomistic theory of dark excitons in self-assembled quantum dots of reduced symmetry // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91, no. 8. — P. 085403.
22. *Bir G. L., Pikus G. E.* Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. — New York: Wiley, 1974.
23. *Ivchenko E. I., Pikus G. E.* Superlattices and other heterostructure. — Berlin: Springer, 1995.
24. *Mönch W.* Semiconductor surfaces and interfaces. — Berlin: Springer, 1995.
25. *Brus L. E.* A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 79. — P. 5566.
26. Quantum-dot quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment / D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49. — Pp. 17072–17078.
27. *Keldysh L.* Excitons in semiconductor – dielectric nanostructures // *Phys. Stat. Sol. (a).* — 1993. — Vol. 164, no. 1. — Pp. 3–12.
28. *Abramowitz M., Stegun I.* Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables. — New York: Dover, 1965.
29. *Ekimov A. I., Efros Al. L., Onushchenko A. A.* Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications.* — 1985. — Vol. 56, no. 11. — Pp. 921–924.

30. Квантование дырки и край поглощения в сферических микрокристаллах полупроводников со сложной структурой валентной зоны / Григорян Г. Б., Казарян Э. М., Эфрос Ал. Л., Язева Т.В. // *ФТТ*. — 1990. — Т. 32, № 6. — С. 1772–1779.
31. *Xia J. B.* Electronic structures of zero-dimensional quantum wells // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Vol. 40. — Pp. 8500–8507.
32. *Efros Al. L.* Luminescence polarization of CdSe microcrystals // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 46, no. 12. — Pp. 7448–7458.
33. *Kane E. O.* Band structure of indium antimonide // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1957. — Vol. 1. — Pp. 249–261.
34. *Pidgeon C. R., Brown R. N.* Interband magneto-absorption and Faraday rotation in InSb // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 146, no. 2. — P. 575.
35. *Sercel P. C., Vahala K. J.* Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Vol. 42, no. 6. — P. 3690.
36. *Ivchenko E. I.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. — Harrow, U.K.: Alpha Science International Ltd., 2005.
37. *Luttinger J. M.* Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: general theory // *Phys. Rev.* — 1956. — Vol. 102, no. 4. — Pp. 1030–1041.
38. *Boujdaria K., Ridene S., Fishman G.* Luttinger-like parameter calculations // *Phys. Rev. B*. — 2001. — Vol. 63. — P. 235302.
39. *Суриц Р. А.* Пограничные состояния в гетеропереходах // *ФТП*. — 1986. — Т. 20, № 11. — С. 2008–2015.
40. *Зегря Г. Г., Полковников А. С.* Механизмы Оже-рекомбинации в квантовых ямах // *ЖЭТФ*. — 1998. — Т. 113, № 4. — С. 1491–1521.
41. *Polkovnikov A. S., Zegrya G. G.* Auger recombination in semiconductor quantum wells // *Phys. Rev. B*. — 1998. — Vol. 58, no. 7. — P. 4039.

42. *Efros Al. L., Rosen M.* Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 58, no. 11. — Pp. 7120–7135.
43. Development of an eight-band theory for quantum dot heterostructures / E. P. Pokatilov, V. A. Fonoberov, V. M. Fomin, J. T. Devreese // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 64. — P. 245328.
44. *Edmonds A. R.* Angular momentum in Quantum mechanics. — Princenton: Princenton University Press, 1957.
45. *Foreman B. A.* Elimination of spurious solutions from eight-band kp theory // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56, no. 20. — P. R12748.
46. *Foreman B. A.* Choosing a basis that eliminates spurious solutions in kp theory // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 235331.
47. *Winkler R.* Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. — Berlin: Springer, 2003. — P. 50.
48. Electron and hole states in quantum dot quantum wells within a spherical eight-band model / E. P. Pokatilov, V. A. Fonoberov, V. M. Fomin, J. T. Devreese // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 64. — P. 245329.
49. Gradient CdSe/CdS quantum dots with room temperature biexciton unity quantum yield / M. Nasilowski, P. Spinicelli, G. Patriarche, B. Dubertret // *Nano Lett.* — 2015. — Vol. 15, no. 6. — Pp. 3953–3958.
50. Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy / N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. V. Sorokin, I. V. Sedova, S. V. Ivanov // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61, no. 23. — Pp. 16015–16024.
51. *Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И.* Акцепторные уровни в полупроводнике со структурой алмаза // *ФТП.* — 1971. — Т. 5, № 11. — С. 2191–2193.
52. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — Москва: Наука, 1989.

53. *Гельмонт Б. Л., Родина А. В., Эфрос Ал. Л.* Энергия связи дырки с нейтральным акцептором в алмазоподобных полупроводниках // *ФТП.* — 1990. — Т. 24, № 1. — С. 198–201.
54. *Бир Г. Л., Пикус Г. Е.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — Москва: Наука, 1972.
55. *Аверкиев Н. С., Родина А. В.* Многочастичные примесные комплексы в алмазоподобных полупроводниках // *ФТП.* — 1993. — Т. 35, № 4. — С. 1051–1066.
56. *Малышев А. В., Меркулов И. А., Родина А. В.* Характеристики основного состояния акцепторного центра в широкозонных полупроводниках со слабым спин-орбитальным взаимодействием // *ФТП.* — 1998. — Т. 40, № 6. — С. 1002–1009.
57. *Семина М. А., Сурис Р. А.* Локализованные в наноструктурах дырки во внешнем магнитном поле: g-фактор и смешивание состояний // *ФТП.* — 2015. — Т. 49, № 6. — С. 817–826.
58. *Семина М. А., Сурис Р. А.* Влияние локализации в квантовых ямах и квантовых проволоках на смешивание тяжелых и легких дырок и на энергию связи акцептора // *ФТП.* — 2011. — Vol. 45, no. 7. — Pp. 947–955.
59. *Веселов М. Г., Лабзовский Л. Н.* Теория атома: Строение электронных оболочек. — Москва: Наука, 1986.
60. *Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V.* Effect of the electron-hole Coulomb interaction on the hole energy splitting in nanocrystal quantum dot // 23st Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology, Saint Petersburg, Russia, June 22-26, 2015 / Academic University Publishing. — 2015. — Pp. 105–106.
61. *Келдыш Л. В.* Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов // *Письма в ЖЭТФ.* — 1979. — Т. 29, № 11. — С. 176–179.
62. *Jackson J. D.* Classical electrodynamics. — 3rd edition. — New York: Wiley, 1970.

63. Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. Сборник задач по электродинамике. — 3-е изд. — Москва: Наука, 1970.
64. Takagahara T. Biexciton states in semiconductor quantum dots and their non-linear optical properties // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39. — Pp. 10206–10231.
65. Takagahara T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, no. 8. — P. 4569.
66. Dielectric enhancement of excitons in near-surface quantum wells / L. V. Kulik, V. D. Kulakovskii, M. Bayer, A. Forchel, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — Pp. R2335–R2338.
67. Excitons in near-surface quantum wells in magnetic fields: Experiment and theory / N. A. Gippius, A. L. Yablonskii, A. B. Dzyubenko, S. G. Tikhodeev, L. V. Kulik, V. D. Kulakovskii, A. Forchel // *Journal of Applied Physics.* — 1998. — Vol. 83, no. 10. — Pp. 5410–5417.
68. Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices: PbI-based perovskite compounds / E. A. Muljarov, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, T. Ishihara // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — Pp. 14370–14378.
69. Dielectrically enhanced excitons in semiconductor-insulator quantum wires: Theory and experiment / E. Muljarov, E. Zhukov, V. Dneprovskii, Y. Masumoto // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62, no. 11. — Pp. 7420–7432.
70. Surface-polarization instabilities of electron-hole pairs in semiconductor quantum dots / L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu, S. W. Koch // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45. — Pp. 14136–14142.
71. Interpretation and theory of tunneling experiments on single nanostructures / Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65. — P. 165334.
72. Shabaev A., Efros Al. L. 1D exciton spectroscopy of semiconductor nanorods // *Nano Lett.* — 2004. — Vol. 4, no. 10. — Pp. 1821–1825.

73. Electronic states and optical properties of PbSe nanorods and nanowires / A. C. Bartnik, Al. L. Efros, W.-K. Koh, C. B. Murray, F. W. Wise // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82. — P. 195313.
74. Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe / R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J.-M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, Al. L. Efros, P. Voisin // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89. — P. 035307.
75. Size-dependent single-particle energy levels and interparticle Coulomb interactions in CdSe quantum dots measured by scanning tunneling spectroscopy / L. Jdira, P. Liljeroth, E. Stoffels, D. Vanmaekelbergh, S. Speller // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 115305.
76. *Svit K. A., Zhuravlev K. S.* Scanning tunneling spectroscopy of free-standing CdS nanocrystals fabricated by the Langmuir-Blodgett method // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2015. — Vol. 119, no. 33. — Pp. 19496–19504.
77. *Delerue C., Lannoo M., Allan G.* Concept of dielectric constant for nanosized systems // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — P. 115411.
78. *Yoffe A.* Low-dimensional systems - quantum-size effects and electronic-properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-2-dimensional systems // *Adv. Phys.* — 1993. — Vol. 42, no. 2. — Pp. 173–266.
79. *Haken H.* Berechnung der energie des exzitonengrundzustandes im polaren kristall nach einem neuen variationsverfahren von feynman // *Z. Phys.* — 1957. — Vol. 147. — P. 323.
80. *Pollmann J., Büttner H.* Effective hamiltonians and bindings energies of wannier excitons in polar semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1977. — Vol. 16. — Pp. 4480–4490.
81. Размерное квантование экситонов и определение параметров их энергетического спектра в CuCl / Екимов А. И., Онущенко А. А., Плюхин А. Г., Эфрос Ал. Л. // *ЖЭТФ.* — 1985. — Т. 83, № 4. — С. 1490–1501.

82. Оптическая ориентация / Под ред. Захарченя Б.П., Майер Ф. — АН СССР, Физ.-техн. ин-т им. А. Ф. Иоффе]: Л. Наука, Ленингр. отд-ние, 1989.
83. *Einevoll G. T., Sham L. J.* Boundary conditions for envelope functions at interfaces between dissimilar materials // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, no. 15. — P. 10533.
84. *Laikhtman B.* Boundary conditions for envelope functions in heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46, no. 8. — P. 4769.
85. *Ando T., Akera H.* Connection of envelope functions at semiconductor heterointerfaces. II. mixings of γ and x valleys in GaAs/Al_xGa_{1-x}As // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 40, no. 17. — P. 11619.
86. Valley mixing in GaAs/AlAs multilayer structures in the effective-mass method / Y. Fu, M. Willander, E. L. Ivchenko, A. A. Kiselev // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, no. 20. — P. 13498.
87. *Ivchenko E. L., Kaminski A. Y., Rössler U.* Heavy-light hole mixing at zinc-blende (001) interfaces under normal incidence // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — P. 5852.
88. *Foreman B. A.* Analytical envelope-function theory of interface band mixing // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81, no. 2. — P. 425.
89. *Туходеев С.Г.* Таммовские минизоны в сверхрешетках // *Письма в ЖЭТФ.* — 1991. — Т. 53, № 3. — С. 162–166.
90. *Tikhodeev S.* Tamm minibands in superlattices // *Sol. State. Comm.* — 1991. — Vol. 78, no. 5. — Pp. 339–342.
91. *Foreman B. A.* Connection rules versus differential equations for envelope functions in abrupt heterostructures // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 80, no. 17. — P. 3823.
92. *Kisin M. V., Gelmont B. L., Luryi S.* Boundary-condition problem in the Kane model // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 58, no. 8. — P. 4605.

93. *Aversa C., Sipe J. E.* General kp theory of lattice-matched semiconductor heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, no. 20. — P. 14542.
94. *Vasko F. T., Kuznetsov A. V.* Electronic states and optical transitions in semiconductor heterostructures. — New York: Springer, 1999.
95. *De-Leon S., Laikhtman B., Shvartsman L. D.* InAs/GaSb interfaces; the problem of boundary conditions // *J. Phys. Cond. Mat.* — 1998. — Vol. 10, no. 39. — P. 8715.
96. *Tokatly I. V., Tsibizov A. G., Gorbatsevich A. A.* Interface electronic states and boundary conditions for envelope functions // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65, no. 16. — P. 165328.
97. *Foreman B. A.* Quadratic response theory for spin-orbit coupling in semiconductor heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72, no. 16. — P. 165345.
98. *Takhtamirov E. E., Volkov V. A.* Envelope-function method for the conduction band in graded heterostructures // *Semicond. Sci. Technol.* — 1997. — Vol. 12. — P. 77.
99. *Тажтамиров Е. Е., Волков В. А.* Обобщение метода эффективной массы для полупроводниковых структур с атомарно резкими гетеропереходами // *ЖЭТФ.* — 1999. — Vol. 116. — P. 1843–1870.
100. *Глинский Г.Ф., Миронова М.С.* Эффективные гамильтонианы для гетероструктур на основе прямозонных полупроводников $A^{III}B^V$. Кр-теория возмущения и метод инвариантов // *ФТП.* — 2014. — Т. 48, № 10. — С. 1359–1369.
101. Electron tunneling in metal-semiconductor barriers / J. W. Conley, C. B. Duke, G. D. Mahan, J. J. Tiemann // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 150, no. 2. — Pp. 466–469.
102. *Ben Daniel D. J., Duke C. B.* Space-charge effects on electron tunneling // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 152. — P. 683.

103. *Ando T., Mori S.* Effective-mass theory of semiconductor heterojunctions and superlattices // *Surface Science*. — 1982. — Vol. 113, no. 1-3. — P. 124.
104. *Ando T., Wakahara S., Akera H.* Connection of envelope functions at semiconductor heterointerfaces. I. Interface matrix calculated in simplest models // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Vol. 40, no. 17. — P. 11609.
105. *Balian R., Bessis D., Mezincescu G. A.* Form of kinetic energy in effective-mass hamiltonians for heterostructures // *Phys. Rev. B*. — 1995. — Vol. 51, no. 24. — P. 17624.
106. *Pistol M. E.* Boundary conditions in the effective-mass approximation with a position-dependent mass // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol. 60, no. 20. — P. 14269.
107. *Reed M., Simon B.* Methods of modern mathematical physics. — New York: Academic Press, 1980. — Vol. I.
108. *Harrison W. A.* Tunneling from an independent-particle point of view // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 123, no. 1. — P. 85.
109. *Zhu Q. G., Kroemer H.* Interface connection rules for effective-mass wave functions at an abrupt heterojunction between two different semiconductors // *Phys. Rev. B*. — 1983. — Vol. 27, no. 6. — P. 3519.
110. *Trzeciakowski W.* Optical characterization of semiconductor interfaces and envelope-function matching // *Semicond. Sci. Technol.* — 1995. — Vol. 10. — P. 768.
111. *Bastard G.* Superlattice band structure in the envelope-function approximation // *Phys. Rev. B*. — 1981. — Vol. 24, no. 10. — P. 5693.
112. *Bastard G.* Theoretical investigations of superlattice band structure in the envelope-function approximation // *Phys. Rev. B*. — 1982. — Vol. 25, no. 12. — P. 7584.
113. *Altarelli M.* Electronic structure and semiconductor-semimetal transition in InAs-GaSb superlattices // *Phys. Rev. B*. — 1983. — Vol. 28, no. 2. — P. 842.

114. *Baraff G. A., Gershoni D.* Eigenfunction-expansion method for solving the quantum-wire problem: Formulation // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 43, no. 5. — P. 4011.
115. *White S. R., Sham L. J.* Electronic properties of flat-band semiconductor heterostructures // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — Vol. 47, no. 12. — P. 879.
116. *Schuurmans M. F. H., Hoofst G. W.* Simple calculations of confinement states in a quantum well // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31, no. 12. — P. 8041.
117. *Trzeciakowski W.* Effective-mass approximation in semiconductor heterostructures: One-dimensional analysis // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38, no. 17. — P. 12493.
118. *Godfrey M. J., Malik A. M.* Boundary conditions and spurious solutions in envelope-function theory // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 53, no. 24. — P. 16504.
119. *Wang L. W.* Real and spurious solutions of the 8×8 kp model for nanostructures // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61, no. 11. — P. 7241.
120. *Winkler R., Rössler U.* General approach to the envelope-function approximation based on a quadrature method // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48, no. 12. — P. 8918.
121. *Meney A. T., Gonul B., O'Reilly E. P.* Evaluation of various approximations used in the envelope-function method // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50, no. 15. — P. 10893.
122. *Eppenga R., Schuurmans M. F. H., Colak S.* New kp theory for GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs-type quantum wells // *Phys. Rev. B.* — 1987. — Vol. 36, no. 3. — P. 1554.
123. *Peres A.* Quantum theory: concepts and methods. — Dordrecht: Kluwer Academic, 1995. — Pp. 86–88.
124. *Trzeciakowski W.* Boundary conditions and interface states in heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38, no. 6. — P. R4322.

125. Form of the quantum kinetic-energy operator with spatially varying effective mass / F. S. A. Cavalcante, R. N. Costa Filho, J. Ribeiro Filho, C. A. S. De Almeida, V. N. Freire // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55, no. 3. — P. 1326.
126. *Liu H. C.* Effective-mass Hamiltonian for abrupt heterojunctions // *Superlattice and Microstructures.* — 1987. — Vol. 3, no. 4. — P. 413.
127. *De Andrada e Silva E. A., La Rocca G. C., Bassani F.* Spin-orbit splitting of electronic states in semiconductor asymmetric quantum wells // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55, no. 24. — P. 16293.
128. *Zawadzki W., Pfeiffer P.* Spin splitting of subband energies due to inversion asymmetry in semiconductor heterostructures // *Semicond. Sci. Technol.* — 2004. — Vol. 19. — P. R1.
129. *Pfeiffer P., Zawadzki W.* Spin splitting of conduction subbands in III-V heterostructures due to inversion asymmetry // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59, no. 8. — P. R5312.
130. *Бычков Ю. А., Раиба Е. И.* Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра // *Письма в ЖЭТФ.* — 1984. — Т. 39, № 2. — С. 66.
131. *Bychkov Y. A., Rashba E. I.* Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers // *J. Phys. C.* — 1984. — Vol. 17, no. 33. — P. 6039.
132. *Васко Ф. Т.* Спиновое расщепление в спектре двумерных электронов, вызванное поверхностным потенциалом // *Письма в ЖЭТФ.* — 1979. — Т. 30, № 9. — С. 574–579.
133. *Васко Ф. Т.* Квантовая теория поверхностного магнетосопротивления // *ФТТ.* — 1981. — Т. 23. — С. 1192.
134. *Sercel P. C., Efros Al. L., Rosen M.* Intrinsic gap states in semiconductor nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83, no. 12. — P. 2394.

135. *Braginsky L. S.* Electron spectrum of a semiconductor quantum dot influenced by an interface // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 60, no. 20. — P. R13970.
136. Таммовские интерфейсные состояния в периодических гетероструктурах ZnSe/BeTe / Гуревич А.С., Кочерешко В.П., Платонов А.В., Зякин Б.А., Вааг А., Ландвер Г. // *ФТТ.* — 2005. — Т. 47, № 10. — С. 1886–1893.
137. Effective mass anisotropy of Γ electrons in GaAs/AlGaAs quantum wells / T. Reker, H. Im, L. E. Bremme, H. Choi, Y. Chung, P. C. Klipstein, H. Shtrikman // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 88. — P. 056403.
138. Giant electro-optical anisotropy in type-II heterostructures / A. V. Platonov, V. P. Kochereshko, E. L. Ivchenko, G. V. Mikhailov, D. R. Yakovlev, M. Keim, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — Pp. 3546–3549.
139. Electron g -factor anisotropy in GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs quantum wells of different symmetry / Y. A. Nefyodov, A. V. Shchepetilnikov, I. V. Kukushkin, W. Dietzsche, S. Schmult // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 233302.
140. Девизорова Ж.А., Волков В.А. Спиновое расщепление 2d-состояний в зоне проводимости несимметричных гетероструктур: вклад атомарно резкого интерфейса // *Письма в ЖЭТФ.* — 2014. — Т. 98, № 2. — С. 110–115.
141. Интерфейсные вклады в параметры спин-орбитального взаимодействия для электронов на интерфейсе (001) GaAs/AlGaAs / Девизорова Ж.А., Щепetilников А.В., Нефёдов Ю.А., Волков В.А., Кукушкин И.И. // *Письма в ЖЭТФ.* — 2014. — Т. 100, № 2. — С. 111–117.
142. Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets / L. Biadala, F. Liu, M. D. Tessier, D. R. Yakovlev, B. Dubertret, M. Bayer // *Nano letters.* — 2014. — Vol. 14, no. 3. — Pp. 1134–1139.
143. *Morrow R. A., Brownstein K. R.* Model effective-mass Hamiltonians for abrupt heterojunctions and the associated wave-function-matching conditions // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 30, no. 2. — P. 678.

144. *Burt M. G.* The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1992. — Vol. 4, no. 32. — P. 6651.
145. *Zhao Q., Mei T., Zhang D. H.* Elimination of spurious solutions from kp theory with fourier transform technique and burt-foreman operator ordering // *Journal of Applied Physics.* — 2012. — Vol. 111, no. 5. — P. 053702.
146. Semiconductors. Physics of II-VI and I-VII compounds, semimagnetic semiconductors // *Landoldt-Börnstein Tables* / Ed. by L.-B. K.H. Hellewege. — Berlin: Springer, 1982.
147. *Entin M. V., Magarill L. I.* Spin-orbit interaction of electrons on a curved surface // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 64, no. 8. — P. 085330.
148. *Magarill L. I., Romanov D. A., Chaplik A. V.* Kinetics of 2-dimensional electrons on a curved surface // *JETP Lett.* — 1996. — Vol. 64. — Pp. 460–466.
149. *Voskoboinikov O., Lee C. P., Tretyak O.* Spin-orbit splitting in semiconductor quantum dots with a parabolic confinement potential // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, no. 16. — P. 165306.
150. Magnetic circular dichroism study of CdSe quantum dots / M. Kuno, M. Nirmal, M. Bawendi, Al. Efros, M. Rosen // *The Journal of chemical physics.* — 1998. — Vol. 108, no. 10. — Pp. 4242–4247.
151. Spin-flip and acoustic-phonon Raman scattering in CdS nanocrystals / A. A. Sirenko, V. I. Belitsky, T. Ruf, M. Cardona // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 58, no. 4. — Pp. 2077–2087.
152. Spin coherence in semiconductor quantum dots / J. A. Gupta, D. D. Awschalom, X. Peng, A. P. Alivisatos // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59, no. 16. — Pp. R10421–R10424.
153. Continuous-wave and time-resolved optically detected magnetic resonance studies of nonetched/etched InP nanocrystals / L. Langof, E. Ehrenfreund, E. Lifshitz, O. Micic, A. Nozik // *J. Phys. Chem. B.* — 2002. — Vol. 106, no. 7. — Pp. 1606–1612.

154. Electron (hole) paramagnetic resonance of spherical CdSe nanocrystals / K. Gokhberg, A. Glozman, E. Lifshitz, T. Maniv, M. Schlamp, P. Alivisatos // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 117, no. 6. — Pp. 2909–2913.
155. Optically detected magnetic resonance study of CdS/HgS/CdS quantum dot quantum wells / E. Lifshitz, H. Porteanu, A. Glozman, H. Weller, M. Pfughoefft, A. Echymüller // *J. Phys. Chem.* — 1999. — Vol. 103, no. 33. — P. 6870.
156. *Бете Г., Солнтер Э.* . Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — Москва: Государственное издательство физ. мат. литературы, 1960.
157. Electron and hole g -factors measured by spin-flip Raman scattering in CdTe/Cd_{1-x}Mg_xTe single quantum wells / A. A. Sirenko, T. Ruf, M. Cardona, D. R. Yakovlev, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — Pp. 2114–2119.
158. *Kiselev A. A., Ivchenko E. L., Rössler U.* Electron g -factor in one- and zero-dimensional semiconductor nanostructures // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 58, no. 24. — P. 16353.
159. *Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C.* Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 98. — Pp. 368–384.
160. *Abragam A., Van Vleck J. H.* Theory of the microwave Zeeman effect in atomic oxygen // *Phys. Rev.* — 1953. — Vol. 92, no. 6. — P. 1448.
161. *Margenauy H.* Relativistic theory of electron g -value in an atom // *Phys. Rev.* — 1940. — Vol. 57. — P. 383.
162. *Ivchenko E. L., Kiselev A. A.* Quasi-1D electron states in a double quantum well with an H-shaped bridge // *JETP Lett.* — 1998. — Vol. 67. — P. 43.
163. *Nokx R. S.* Theory of excitons. — New York and London: Academic Press, 1963.
164. Dynamical equilibrium between excitons and trions in CdTe quantum wells in high magnetic fields / C. R. L. P. N. Jeukens, P. C. M. Christianen, J. C. Maan,

- D. R. Yakovlev, W. Ossau, V. P. Kochereshko, T. Wojtowicz, G. Karczewski, J. Kossut // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66. — P. 235318.
165. Fine structure of exciton levels in CdTeCdMgTe quantum wells / Y. G. Kusraev, B. P. Zakharchenya, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut // *Sol. St. Commun.* — 1997. — Vol. 104. — Pp. 465–468.
166. Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots / M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. Reinecke, S. Walck, J. Reithmaier, F. Klopff, F. Schäfer // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65, no. 19. — P. 195315.
167. In-plane radiative recombination channel of a dark exciton in self-assembled quantum dots / T. Smoleński, T. Kazimierzczuk, M. Goryca, T. Jakubczyk, L. Kłopotowski, L. Cywiński, P. Wojnar, A. Golnik, P. Kossacki // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, no. 24. — P. 241305.
168. *Korkusinski M., Hawrylak P.* Atomistic theory of emission from dark excitons in self-assembled quantum dots // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, no. 11. — P. 115310.
169. Magneto-optical study of the exciton fine structure in self-assembled CdSe quantum dots / J. Puls, M. Rabe, H. J. Wünsche, F. Henneberger // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 60, no. 24. — Pp. R16303–R16306.
170. Enhancement of exchange interactions in ultrathin CdS/ZnS quantum structures / F. Gindele, U. Woggon, W. Langbein, J. M. Hvam, M. Hetterich, C. Klingshirn // *Solid State Commun.* — 1998. — Vol. 106. — P. 653.
171. Exciton dynamics of a single quantum dot embedded in a nanowire / G. Sallen, A. Tribu, T. Aichele, R. André, L. Besombes, C. Bougerol, S. Tatarenko, K. Kheng, J. P. Poizat // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80, no. 8. — P. 085310.
172. Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals: A quantum confinement effect / M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard,

- O. Lublinskaya, A. I. Ekimov // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 53, no. 3. — Pp. 1336–1342.
173. *Efros Al. L.* Fine Structure and Polarization Properties of Band-Edge Excitons in Semiconductor Nanocrystals; Chapter 3 // *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties* / Ed. by V. I. Klimov and M. Dekker. — New York, 2003. — Pp. 103–141.
174. *Califano M., Franceschetti A., Zunger A.* Lifetime and polarization of the radiative decay of excitons, biexcitons, and trions in CdSe nanocrystal quantum dots // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, no. 11. — P. 115401.
175. Band-edge exciton fine structure and recombination dynamics in InP/ZnS colloidal nanocrystals / L. Biadala, B. Siebers, Y. Beyazit, M. D. Tessier, D. Dupont, Z. Hens, D. R. Yakovlev, M. Bayer // *ACS Nano.* — 2016. — Vol. 10, no. 3. — Pp. 3356–3364.
176. Luminescence properties of CdSe quantum crystallites : interior and surface localized states resonance between / M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 96, no. 2. — Pp. 946–954.
177. Exchange interaction and phonon confinement in CdSe quantum dots / U. Woggon, F. Gindele, O. Wind, C. Klingshirn // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 3. — Pp. 1506–1509.
178. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots / D. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen, M. Bawendi // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 53, no. 24. — Pp. 16347–16354.
179. Competition between zero-phonon and phonon-assisted luminescence in colloidal CdSe quantum dots / F. Wijnen, J. Blokland, P. Chin, P. Christianen, J. Maan // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78, no. 23. — P. 235318.
180. Observation of the full exciton and phonon fine-structure in CdSe/CdS dot-in-rod heteronanocrystals / A. Granados Del Águila, B. Jha, F. Pietra, E. Groeneveld, C. De Mello Donegá, J. C. Maan, D. Vanmaekelbergh, P. C. M. Christianen // *ACS Nano.* — 2014. — Vol. 8, no. 6. — Pp. 5921–5931.

181. Exciton fine structure in single CdSe nanorods / N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, U. Woggon, M. Artemyev // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94, no. 1. — P. 016803.
182. Direct observation of the two lowest exciton zero-phonon lines in single CdSe/ZnS nanocrystals / L. Biadala, Y. Louyer, P. Tamarat, B. Lounis // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103, no. 3. — P. 037404.
183. Band-edge exciton fine structure of single CdSe/ZnS nanocrystals in external magnetic fields / L. Biadala, Y. Louyer, P. Tamarat, B. Lounis // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 105, no. 15. — P. 157402.
184. Efficient biexciton emission in elongated CdSe/ZnS nanocrystals / Y. Louyer, L. Biadala, J. B. Trebbia, M. J. Fernée, P. Tamarat, B. Lounis // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11, no. 10. — Pp. 4370–4375.
185. Spectroscopy of neutral and charged exciton states in single CdSe/ZnS nanocrystals / Y. Louyer, L. Biadala, P. Tamarat, B. Lounis // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96, no. 20. — P. 203111.
186. *Fernée M. J., Tamarat P., Lounis B.* Cryogenic single-nanocrystal spectroscopy: reading the spectral fingerprint of individual CdSe quantum dots // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — Vol. 4, no. 4. — Pp. 609–618.
187. Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T / E. Johnston-Halperin, D. Awschalom, S. Crooker, Al. L. Efros, M. Rosen, X. Peng, A. Alivisatos // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, no. 20. — P. 205309.
188. Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime / S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 82, no. 17. — P. 2793.
189. *Labeau O., Tamarat P., Lounis B.* Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 90, no. 25. — P. 257404.

190. Time- and polarization-resolved optical spectroscopy of colloidal CdSe nanocrystal quantum dots in high magnetic fields / M. Furis, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, S. A. Crooker // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — Vol. 109, no. 32. — Pp. 15332–8.
191. *De Mello Donegá C., Bode M., Meijerink A.* Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74, no. 8. — P. 085320.
192. Universal role of discrete acoustic phonons in the low-temperature optical emission of colloidal quantum dots / D. Oron, A. Aharoni, C. De Mello Donega, J. Van Rijssel, A. Meijerink, U. Banin // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, no. 17. — P. 177402.
193. Band-edge exciton fine structure of small, nearly spherical colloidal CdSe/ZnS quantum dots / I. Moreels, G. Rainò, R. Gomes, Z. Hens, T. Stöferle, R. F. Mahrt // *ACS Nano.* — 2011. — Vol. 5, no. 10. — Pp. 8033–8039.
194. Exciton lifetimes of CdTe nanocrystal quantum dots in high magnetic fields / J. H. Blokland, V. I. Claessen, F. J. P. Wijnen, E. Groeneveld, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, J. C. Maan, P. C. M. Christiaenen // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 035304.
195. *Califano M., Franceschetti A., Zunger A.* Temperature dependence of excitonic radiative decay in CdSe quantum dots: the role of surface hole traps // *Nano Lett.* — 2005. — Vol. 5, no. 12. — Pp. 2360–4.
196. *Leung K., Pokrant S., Whaley K. B.* Exciton fine structure in CdSe nanoclusters // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57, no. 19. — Pp. 12291–12301.
197. *Goupalov S.* Anisotropy-induced exchange splitting of exciton radiative doublet in CdSe nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74, no. 11. — P. 113305.
198. Localized exciton magnetic polarons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / G. Mackh, W. Ossau, D. R. Yakovlev, A. Waag, G. Landwehr, R. Hellmann, E. O. Göbel // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, no. 15. — Pp. 10248–10258.

199. *Yakovlev D., Ossau W.* // Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors / Ed. by J. Kossut, J. A. Gaj. — Springer, 2010. — P. 221.
200. *Cheng S. J., Hawrylak P.* Controlling magnetism of semi-magnetic quantum dots with odd-even exciton numbers // *Eur. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 81, no. 3. — P. 37005.
201. *Qu F., Hawrylak P.* Theory of electron mediated Mn-Mn interactions in quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96, no. 15. — P. 157201.
202. *Abolfath R. M., Hawrylak P., Žutić I.* Tailoring magnetism in Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — P. 207203.
203. Tunable magnetic exchange interactions in manganese-doped inverted core-shell ZnSe-CdSe nanocrystals / D. A. Bussian, S. A. Crooker, M. Yin, M. Brynda, Al. L. Efros, V. I. Klimov // *Nat. Mater.* — 2009. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 35–40.
204. Spin-polarized Mn^{2+} emission from Mn-doped colloidal nanocrystals / R. Viswanatha, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, S. A. Crooker // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 067402.
205. Size-controlled Ex-nihilo ferromagnetism in capped CdSe quantum dots / M. S. Seehra, P. Dutta, S. Neeleshwar, Y. Y. Chen, C. L. Chen, S. W. Chou, C. C. Chen, C. L. Dong, C. L. Chang // *Adv. Mater.* — 2008. — Vol. 20, no. 9. — Pp. 1656–1660.
206. Evidence for ligand-induced paramagnetism in CdSe quantum dots / R. W. Meulenbergh, J. R. I. Lee, S. K. McCall, K. M. Hanif, D. Haskel, J. C. Lang, L. J. Terminello, T. Van Buuren // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131, no. 20. — Pp. 6888–6889.
207. *Ансельм А. И.* Введение в теорию полупроводников. — Москва: Наука, 1978.
208. Measurement of three-dimensional dipole orientation of a single fluorescent nanoemitter by emission polarization analysis / C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, J. M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen, A. Maître // *Phys. Rev. X.* — 2014. — Vol. 4, no. 2. — P. 021037.

209. Photoluminescence from single semiconductor nanostructures / S. A. Empe-
docles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi // *Adv. Mater.* — 1999. —
Vol. 11, no. 15. — Pp. 1243–1256.
210. *Chung I., Shimizu K. T., Bawendi M. G.* Room temperature measurements of
the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy //
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2003. — Vol. 100, no. 2. — Pp. 405–408.
211. *Yablonovitch E., Gmitter T. J., Bhat R.* Inhibited and enhanced spontaneous
emission from optically thin AlGaAs/GaAs double heterostructures // *Phys.*
Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — Pp. 2546–2549.
212. *Schmitt-Rink S., Miller D. A. B., Chemla D. S.* Theory of the linear and non-
linear optical properties of semiconductor microcrystallites // *Phys. Rev. B.* —
1987. — Vol. 35, no. 15. — Pp. 8113–8125.
213. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. — Москва:
Наука, 1992.
214. Resonance Raman spectroscopy of electron-hole pairs - polar phonon coupling in
semiconductor quantum microcrystals / Al. L. Efros, A. I. Ekimov, F. Kozlows-
ki, V. Petrova-Koch, H. Schmidbaur, S. Shumilov // *Solid State Commun.* —
1991. — Vol. 78. — Pp. 853–856.
215. *Gupalov S. V., Merkulov I. A.* Theory of Raman light scattering by nanocrystal
acoustic vibrations // *Phys. Sol. State.* — Vol. 41, no. 8. — Pp. 1349–1358.
216. *Ruppin R.* Thermal fluctuations and raman scattering in small spherical crys-
tals // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1975. — Vol. 8, no. 12. — P. 1969.
217. *Lamb H.* On the vibrations of an elastic sphere // *Proc. Math Soc. London.* —
1882. — Vol. 13. — Pp. 189–212.
218. *Nomura S., Kobayashi T.* Exciton LA- and TA phonon couplings in a spheri-
cal semiconductor microcrystallite // *Sol. State Commun.* — 1992. — Vol. 82,
no. 5. — Pp. 335–340.

219. Size dependence of electron-phonon coupling in semiconductor nanospheres: The case of CdSe / M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Vol. 42, no. 17. — Pp. 11123–11132.
220. *Takagahara T.* Electron-phonon interactions in semiconductor nanocrystals // *J. Lumin.* — 1996. — Vol. 70, no. 1-6. — Pp. 129–143.
221. Tailoring the exciton fine structure of cadmium selenide nanocrystals with shape anisotropy and magnetic field / C. Sinito, M. J. Ferné, S. V. Goupalov, P. Mulvaney, P. Tamarat, B. Lounis // *ACS Nano*. — 2014. — Vol. 8, no. 11. — Pp. 11651–11656.
222. State selective pumping reveals spin-relaxation pathways in CdSe quantum dots / M. J. Fernée, C. Sinito, P. Tamarat, B. Lounis // *Nano Lett.* — 2014. — Vol. 14, no. 8. — Pp. 4480–4485.
223. *Nirmal M.* Photophysics of CdSe semiconductor nanocrystals. — MIT, 1996. — P. 64.
224. *de Gennes P. G.* Effects of double exchange in magnetic crystals // *Phys. Rev.* — 1960. — Vol. 118. — Pp. 141–154.
225. *Нагаев Э. Л.* Основное состояние и аномальный магнитный момент электронов проводимости в антиферромагнитном полупроводнике // *Письма в ЖЭТФ*. — 1967. — Т. 6, № 1. — С. 484–486.
226. Kinetic exchange between the conduction band electrons and magnetic ions in quantum-confined structures / I. A. Merkulov, D. R. Yakovlev, A. Keller, W. Ossau, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — Pp. 1431–1434.
227. *Меркулов И. А.* Образование ядерного спинового полярона при оптической ориентации в полупроводниках типа GaAs // *ФТТ*. — 1998. — Т. 40, № 6. — С. 1018–1021.
228. *V.K.Kalevich, K.V.Kavokin, I.A.Merkulov.* Dynamic nuclear polarization and nuclear fields // *Spin physics in semiconductors* / Ed. by M. I. Dyakonov. — Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. — Pp. 309–346.

229. Дьяконов М.И., Перель В.И. Динамическая самополяризация ядер в твердых телах // *Письма в ЖЭТФ*. — 1972. — Т. 16, № 19. — С. 563–566.
230. Корнев В. Л. Динамическая самополяризация ядер в низкоразмерных системах // *Письма в ЖЭТФ*. — 1999. — Т. 70, № 2. — С. 129–134.
231. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots / C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi // *J. Phys. Chem. B*. — 2002. — Vol. 106, no. 31. — Pp. 7619–7622.
232. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix / D. I. Chepic, Al. L. Efros, A. I. Ekimov, M. Ivanov, V. A. Kharchenko, I. Kudriavtsev, T. V. Yazeva // *Journal of Luminescence*. — 1990. — Vol. 47, no. 3. — Pp. 113–127.
233. *Empedocles S. A., Norris D. J., Bawendi M. G.* Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — Pp. 3873–3876.
234. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots / R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — Pp. 3301–3304.
235. Перель В.И., Захарченя Б.П. Основные физические явления при оптической ориентации // *Оптическая ориентация* / Под ред. Захарченя Б.П., Майер Ф. — АН СССР, Физ.-техн. ин-т им. А. Ф. Иоффе]: Л. Наука, Ленингр. отд-ние, 1989. — С. 11–16.
236. Вербин С.Ю., Пермогоров С.А., Резницкий А.Н. Поляризованная люминесценция локализованных экситонов в твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ // *ФТТ*. — 1983. — Т. 25, № 2. — С. 346–352.
237. Porous Si anisotropy from photoluminescence polarization / D. Kovalev, M. B. Chorin, J. Diener, F. Koch, Al. L. Efros, M. Rosen, N. a. Gippius, S. G. Tikhodeev // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 67, no. 11. — P. 1585.

238. *Lavallard P., Suris R. A.* Polarized photoluminescence of an assembly of non cubic microcrystals in a dielectric matrix // *Sol. St. Comm.* — 1995. — Vol. 95, no. 5. — Pp. 267–269.
239. Dots in rods as polarized single photon sources / F. Pisanello, L. Martiradonna, P. Spinicelli, A. Fiore, J. Hermier, L. Manna, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio, A. Bramati // *Superlattices and Microstructures.* — 2010. — Vol. 47, no. 1. — Pp. 165–169.
240. *Goupalov S. V.* Light scattering on exciton resonance in a semiconductor quantum dot: Exact solution // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — P. 125311.
241. *Poddubny A. N.* Local field corrections to the spontaneous emission in arrays of Si nanocrystals // *Journal of Optics.* — 2015. — Vol. 17, no. 3. — P. 035102.
242. *Пухов К. К., Басиев Т. Т., Орловский Ю. В.* Спонтанное излучение в диэлектрических наночастицах // *Письма в ЖЭТФ.* — 2008. — Vol. 88, no. 1. — Pp. 14–20.
243. Поляризационные оптические эффекты в наноструктурах полупроводник/вакуум / Гиппиус Н.А., Тиходеев С. Г., Кулаковский В. Д., Форшель А. // *Письма в ЖЭТФ.* — 1994. — Т. 59. — С. 527–529.
244. Linear polarization of photoluminescence emission and absorption in quantum-well wire structures: Experiment and theory / P. Ils, C. Gréus, A. Forchel, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — Pp. 4272–4277.
245. Linear polarization of photoluminescence and Raman scattering in open InGaAs/InP quantum well wires / N. A. Gippius, E. A. Muljarov, J. Rubio, J. M. Calleja, P. Ils, A. Forchel, V. D. Kulakovskii // *Phys. Stat. Sol. (b).* — 1995. — Vol. 188. — Pp. 269–273.
246. Optically induced polarization anisotropy in porous Si / D. Kovalev, B. Averboukh, M. Ben-Chorin, F. Koch, Al. L. Efros, M. Rosen // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77, no. 10. — P. 2089.

247. *Efros Al. L., Lambrecht W. R. L.* Theory of light emission polarization reversal in zinc-blende and wurtzite nanowires // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89. — P. 035304.
248. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods / J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang, A. P. Alivisatos // *Science (New York, N.Y.)*. — 2001. — Vol. 292, no. 5524. — Pp. 2060–2063.
249. *Diroll B. T., Koschitzky A., Murray C. B.* Tunable optical anisotropy of seeded CdSe/CdS nanorods // *J. Phys. Chemi. Lett.* — 2014. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 85–91.
250. Exciton fine structure of CdSe/CdS nanocrystals determined by polarization microscopy at room temperature / S. Vezzoli, M. Manceau, G. Leménager, Q. Glorieux, E. Giacobino, L. Carbone, M. D. Vittorio, A. Bramati // *ACS Nano.* — 2015. — Vol. 9, no. 8. — Pp. 7992–8003.
251. Nonlinear optical effects in porous silicon: Photoluminescence saturation and optically induced polarization anisotropy / Al. L. Efros, M. Rosen, B. Averboukh, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, F. Koch // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — Pp. 3875–3884.
252. *Horan P., Blau W.* Linear and nonlinear optical properties of semiconductor particles // *Phase Transitions.* — 1990. — Vol. 24-26, no. 2. — Pp. 605–639.
253. Biexcitons in semiconductor quantum dots / Y. Z. Hu, S. W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, E. L. Pollock, F. F. Abraham // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 64. — Pp. 1805–1807.
254. *Hu Y., Koch S., Peyghambarian N.* Strongly confined semiconductor quantum dots: Pair excitations and optical properties // *Journal of Luminescence.* — 1996. — Vol. 70, no. 1-6. — Pp. 185–202. — Spectroscopy of Isolated and Assembled Semiconductor Nanocrystals.
255. *Ekimov A. I., Efros Al. L.* Nonlinear optics of semiconductor-doped glasses // *Phys. stat. sol. (b)*. — 1988. — Vol. 150, no. 2. — Pp. 627–633.

256. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots / V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi // *Science*. — 2000. — Vol. 290, no. 5490. — Pp. 314–317.
257. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots / V. Klimov, A. Mikhailovsky, D. McBranch, C. Leatherdale, M. Bawendi // *Science*. — 2000. — Vol. 287, no. 5455. — Pp. 1011–1013.
258. *Klimov V., Hunsche S., Kurz H.* Biexciton effects in femtosecond nonlinear transmission of semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Vol. 50, no. 11. — Pp. 8110–8113.
259. State-to-state exciton dynamics in semiconductor quantum dots / S. L. Sewall, R. R. Cooney, K. E. H. Anderson, E. A. Dias, P. Kambhampati // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 74, no. 23. — P. 235328.
260. State-resolved studies of biexcitons and surface trapping dynamics in semiconductor quantum dots / S. L. Sewall, R. R. Cooney, K. E. H. Anderson, E. A. Dias, D. M. Sagar, P. Kambhampati // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 129, no. 8. — P. 084701.
261. *Achermann M., Hollingsworth J. A., Klimov V. I.* Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals // *Phys. Rev. B*. — 2003. — Vol. 68. — P. 245302.
262. Transient photoluminescence and simultaneous amplified spontaneous emission from multiexciton states in CdSe quantum dots / J. M. Caruge, Y. Chan, V. Sundar, H. Eisler, M. G. Bawendi // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70, no. 8. — P. 085316.
263. Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots / C. Bonati, M. B. Mohamed, D. Tonti, G. Zgrablic, S. Haacke, F. van Mourik, M. Chergui // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 71. — P. 205317.

264. Direct observation of the structure of band-edge biexcitons in colloidal semiconductor CdSe quantum dots / S. L. Sewall, A. Franceschetti, R. R. Cooney, A. Zunger, P. Kambhampati // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80, no. 8. — P. 081310.
265. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals / M. Nir-mal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Har-ris, L. E. Brus // *Nature.* — 1996. — Vol. 383. — Pp. 802 – 804.
266. Bright and grey states in CdSe-CdS nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking / P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J. P. Her-mier // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, no. 13. — P. 136801.
267. Suppressed Auger recombination in “giant” nanocrystals boosts optical gain performance / F. Garcia-Santamaria, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9, no. 10. — Pp. 3482–3488.
268. Continuous-wave pumping of multiexciton bands in the photoluminescence spec-trum of a single CdTe-CdSe core-shell colloidal quantum dot / R. Osovsky, D. Cheskis, V. Kloper, A. Sashchiuk, M. Kroner, E. Lifshitz // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, no. 19. — P. 197401.
269. *Climente J. I., Movilla J. L., Planelles J.* Auger recombination suppression in nanocrystals with asymmetric electron-hole confinement // *Small.* — 2012. — Vol. 8, no. 5. — Pp. 754–759.
270. *Cragg G. E., Efros Al. L.* Suppression of Auger processes in confined struc-tures // *Nano Lett.* — 2010. — Vol. 10, no. 1. — Pp. 313–317.
271. *Rodina A. V.* A^+ -center and exciton bound to neutral acceptor in diamond-like semiconductors // *Solid State Commun.* — 1993. — Vol. 85, no. 1. — Pp. 23–28.
272. *Авержиев Н. С., Родина А. В.* Энергетическая структура A_1^+ и A_2^0 центров в алмазоподобных полупроводниках // *Известия РАН, Физическая серия.* — 1994. — Т. 58, № 7. — С. 47–50.

273. Fine structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe single quantum dots / V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand, T. KÜmmell, A. Forchel, E. Borovitskaya, K. Leonardi, D. Hommel // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 82, no. 8. — Pp. 1780–1783.
274. *Elliott R. J.* Intensity of optical absorption by excitons // *Phys. Rev.* — 1957. — Vol. 108, no. 6. — Pp. 1384–1389.
275. State-resolved observation in real time of the structural dynamics of multiexcitons in semiconductor nanocrystals / S. L. Sewall, R. R. Cooney, E. A. Dias, P. Tyagi, P. Kambhampati // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 235304.
276. Probing the wave function delocalization in CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals by time- and temperature-resolved spectroscopy / G. Rainò, T. Stöferle, I. Moreels, R. Gomes, J. S. Kamal, Z. Hens, R. F. Mahrt // *ACS Nano.* — 2011. — Vol. 5, no. 5. — Pp. 4031–4036.
277. Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots / C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, V. I. Klimov // *Nat. Commun.* — 2012. — Vol. 3. — Pp. 908–914.
278. Positively versus negatively charged excitons: A high magnetic field study of CdTe/Cd_{1-x}Mg_xTe quantum wells / G. Bartsch, M. Gerbracht, D. R. Yakovlev, J. H. Blokland, P. C. M. Christianen, E. A. Zhukov, A. B. Dzyubenko, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, J. C. Maan, M. Bayer // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 235317.
279. Charged excitons in ZnSe-based quantum wells / G. V. Astakhov, D. R. Yakovlev, V. P. Kochereshko, W. Ossau, J. Nürnberger, W. Faschinger, G. Landwehr // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 60. — Pp. R8485–R8488.
280. *Broser I., Broser R., Hoffmann A.* Cadmium selenide (CdSe) energy gap, temperature and pressure coefficients, hexagonal modification // *Landolt-Börnstein Tables, New Series, Group III: Crystals and Solid State Physics* / Ed. by O. Madelung.

281. *Trif M., Simon P., Loss D.* Relaxation of hole spins in quantum dots via two-phonon processes // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 106601.
282. Two-phonon process and hyperfine interaction limiting slow hole-spin relaxation time in InAs/GaAs quantum dots / F. Fras, B. Eble, P. Desfonds, F. Bernardot, C. Testelin, M. Chamarro, A. Miard, A. Lemaître // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 045306.
283. *Abraham A., Bleaney B.* Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. — Oxford, UK: Oxford University Press, 1970.
284. Magneto-optical properties of trions in non-blinking charged nanocrystals reveal an acoustic phonon bottleneck / M. J. Fernée, C. Sinito, Y. Louyer, C. Potzner, T. L. Nguyen, P. Mulvaney, P. Tamarat, B. Lounis // *Nature Commun.* — 2012. — Vol. 3. — P. 1287.