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

Российской академии наук

на правах рукописи

Головатенко Александр Анатольевич

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСИТОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ А2В6

Специальность:

01.04.10 - физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физико-математических наук, А.В. Родина

Санкт-Петербург 2018

Оглавление

Введение

1	Одночастичные состояния в сфероидально симметричных потен-				
	циа	лах гармонического осциллятора и Гаусса	11		
	1.1	Введение	11		
	1.2	Одночастичные состояния s- и p-симметрии в сферически симмет-			
		ричных потенциалах	15		
	1.3	Одночастичные состояния s- и p-симметрии в аксиально симметрич-			
		ных потенциалах	25		
	1.4	Зеемановское расщепление состояния дырки $1S_{3/2}$ в сферически сим-			
		метричных потенциалах	37		
	1.5	Краткие итоги	40		
2	Корреляция состояний электронов и дырок в экситонах и биэкси-				
	тон	ax	42		
	2.1	Введение	42		
	2.2	Расчет энергии связи экситона	45		
		2.2.1 Условие одинаковой локализации и учет корреляций между			
		состояниями электрона и дырки в случае экситона	45		

 $\mathbf{5}$

		2.2.2	Моделирование плотности экситонных состояний в ансамбле			
			эпитаксиальных квантовых точек CdZnSe	50		
	2.3	Расче	г энергии связи биэкситона	54		
		2.3.1	Корреляции между состояниями электронов и дырок в биэк-			
			ситоне в случае простой валентной зоны	54		
		2.3.2	Тонкая структура биэкситонных состояний в случае сложной			
			валентной зоны	59		
	2.4	Кратк	кие итоги	62		
3	Тонкая энергетическая структура экситона в коллоидных кванто-					
	вых	с точка	ах и наноплателетах CdSe	64		
	3.1	Введе	ние	64		
	3.2	Тонка	я энергетическая структура экситона в сфероидальных кван-			
		товых	точках	67		
	3.3	Сравн	ительное исследование тонкой энергетической структуры кра-			
		евого	экситона в сферических коллоидных квантовых точках zb-			
		CdSe	и w-CdSe	71		
	3.4	Иссле	дование тонкой энергетической структуры в наноплателетах			
		CdSe		77		
	3.5	Кратк	кие итоги	83		
4	Ma	гнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции в на-				
	ноп	плателетах CdSe				
	4.1	Введе	ние	84		
	4.2	Актие	зация рекомбинации темного экситона в поперечном магнит-			
		ном п	оле	86		

		4.2.1	Активация во внешнем магнитном поле	86	
		4.2.2	Активация в обменном поле поверхностных парамагнитных		
			центров	89	
	4.3	Магни	тная циркулярная поляризация фотолюминесценции темного		
	экситона				
		4.3.1	Циркулярная поляризация в неоднородном ансамбле	91	
		4.3.2	Циркулярная поляризация темного экситона в обменном поле		
			поверхностных парамагнитных центров	95	
	4.4	Моде	лирование экспериментальных зависимостей степени цирку-		
лярной поляризации в наноплателетах CdSe					
	4.5 Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции трионов				
		в нанс	оплателетах CdSe с оболочкой CdS	105	
	4.6	Кратк	ие итоги	108	
5	Лит	юль-л	ипольный перенос возбуждения с участием темного эк	·	
0	ситона в ансамбле коллоилных квантовых точек CdTe				
	5 1	Вроло		110	
	5.1	рведе.	пие	110	
	5.2 Моделирование процесса диполь-дипольного переноса в ансамбл				
квантовых точек CdTe				112	
		5.2.1	Экспериментальные проявления диполь-дипольного переноса		
			энергии	112	
		5.2.2	Спектрально-зависимая кинетика распада фотолюминесцен-		
		5.2.2	Спектрально-зависимая кинетика распада фотолюминесцен- ции при диполь-дипольном переносе энергии	113	
		5.2.2 5.2.3	Спектрально-зависимая кинетика распада фотолюминесцен- ции при диполь-дипольном переносе энергии Спектральная диффузия максимума линии фотолюминес-	113	
		5.2.2 5.2.3	Спектрально-зависимая кинетика распада фотолюминесцен- ции при диполь-дипольном переносе энергии Спектральная диффузия максимума линии фотолюминес- ценции	113 119	

Заключение	123
Список литературы	129

Введение

Исследование свойств наноразмерных систем - одна из наиболее активно развивающихся областей современной физики. Важную роль в этой области играют полупроводниковые наноструктуры из материалов A_2B_6 (CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe). Сегодня, спустя почти 40 лет после открытия нанокристаллов CuCl в стеклянной матрице [1], уровень развития технологии синтеза позволяет получать наноструктуры различной формы и состава: эпитаксиальные квантовые точки [2], сфероидальные коллоидные квантовые точки [3], коллоидные структуры "квантовая точка в стержне" (англ. dot-in-rod) [4], а также коллоидные квази-двумерные квантовые ямы, обычно называемые наноплателетами (англ. nanoplatelets) [5]. Современные методы характеризации позволяют осуществлять самые тонкие эксперименты, включая исследование свойств одиночных квантовых точек [6]. Спектр областей применения полупроводниковых квантовых точек очень широк и постоянно увеличивается. Многие из этих применений (лазеры, медицина, солнечные батареи) основаны на использовании оптических свойств экситонных комплексов, локализованных в квантовых точках.

Важным элементом для понимания оптических свойств экситонных комплексов является их тонкая энергетическая структура [7]. Для ее исследования применяются резонансные оптические методы (спектроскопия сужения линии фотолюминесценции, спектроскопия возбуждения фотолюминесценции, микрофотолюминесценция) при температурах порядка 2 – 10 К. Также важную роль играют магнитооптические методы исследования, позволяющие исследовать взаимодействие уровней тонкой энергетической структуры и их зеемановское расщепление [8]. Для интерпретации получаемых результатов требуется понимание того, каким образом влияют на свойства тонкой энергетической структуры экситонных комплексов вид локализующего потенциала, обменное взаимодействие электрона и дырки, встроенное кристаллическое поле, форма квантовой точки, корреляции между состояниями носителей заряда, а также воздействие внешних полей. При изучении нелинейных оптических свойств важно знать свойства многочастичных экситонных комплексов (трионы, биэкситоны).

Сказанное выше обуславливает <u>актуальность темы</u> диссертации. <u>Цель</u> настоящего исследования заключается в теоретическом описании состояний одиночных носителей заряда и экситонных комплексов в квантовых точках из полупроводников A_2B_6 , а также в моделировании их оптических и магнитооптических свойств.

Научная новизна работы состоит в решении конкретных задач:

- Исследование структуры уровней размерного квантования электронов и дырок, а также экситонных комплексов, в сфероидальных квантовых точках A₂B₆ с градиентным изменением состава с учетом сложной структуры валентной зоны Γ₈, одноосной анизотропии и внешнего магнитного поля.
- 2. Моделирование и анализ свойств тонкой энергетической структуры основного состояния экситона в коллоидных квантовых точках и наноплателетах CdSe со структурой цинковой обманки.
- Изучение влияния внешнего магнитного поля и обменного поля поверхностных парамагнитных центров на излучательную рекомбинацию и степень циркулярной поляризации «темного» (оптически неактивного в дипольном приближении) экситона в коллоидных наноплателетах CdSe.
- Исследование влияния внешнего магнитного поля на диполь-дипольный перенос возбуждения с участием темного экситона в плотном ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe.

<u>Практическая значимость</u> работы состоит в том, что в ней произведен высокоточный вариационный расчет уровней размерного квантования дырки *s*— и *p*-симметрии с учетом сложной структуры валентной зоны Γ_8 в сфероидальных квантовых точках A_2B_6 с градиентным изменением состава. Вариационным методом получены волновые функции, хорошо описывающие как энергии уровней размерного квантования, так и их расщепление под воздействием кристаллического поля и аксиальной анизотропии формы квантовой точки. Также вариационным методом произведен расчет энергии связи биэкситона с учетом корреляции между одноименно заряженными носителями заряда. Теоретически изучено влияние обменного взаимодействия экситона с поверхностными парамагнитными центрами в наноплателетах без оболочки на скорость излучательной рекомбинации, а также на знак и величину степени циркулярной поляризации фотолюминесценции темного экситона во внешнем магнитном поле. Предложен метод определения преимущественной пространственной ориентации наноплателетов в ансамбле по величине степени циркулярной поляризации фотолюминесценции в больших магнитных полях. На основании моделирования кинетики распада фотолюминесценции во внешнем магнитном поле для плотного ансамбля коллоидных квантовых точек CdTe сделан вывод о доминирующем вкладе темного экситона в процесс диполь-дипольного переноса энергии между квантовыми точками различного размера при низких температурах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Знак анизотропного расщепления состояний дырки s- и p-симметрии с полным угловым моментом 3/2 и проекциями момента ±3/2 и ±1/2 на ось анизотропии противоположен в сфероидальных квантовых точках с плавным локализующим потенциалом при всех значениях отношения масс легкой и тяжелой дырок и одинаков в квантовых точках с резким потенциалом в диапазоне значений отношения масс от 0.14 до 0.35, характерном для полупроводников A₂B₆.
- В коллоидных квантовых точках CdSe со структурой цинковой обманки нижнее темное состояние тонкой структуры экситона с проекцией углового момента ±2 на ось анизотропии заселяется при резонансном возбуждении ниж-

него оптически активного состояния с проекцией ± 1 , и не заселяется при резонансном возбуждении более высоких оптически активных состояний с проекциями ± 1 и 0. Темный экситон дает вклад в фотолюминесценцию при низких температурах как без участия фононов, так и с испусканием от одного до трех оптических фононов.

- Знак и величина степени магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции в коллоидных наноплателетах CdSe без оболочки определяется обменным взаимодействием экситона с поверхностными парамагнитными центрами, спины которых поляризованы во внешнем магнитном поле.
- 4. Перенос возбуждения в плотных ансамблях коллоидных квантовых точек CdTe при низких температурах определяется диполь-дипольным взаимодействием с участием темного экситона, дипольный момент которого появляется за счет подмешивания состояния светлого экситона и возрастает во внешнем поперечном магнитном поле.

<u>Апробация работы.</u> Результаты работы докладывались на заседании ученого совета отделения физики твердого тела ФТИ им. А. Ф. Иоффе, семинаре лаборатории оптики полупроводников и спиноптроники ФТИ им. А. Ф. Иоффе, низкоразмерном семинаре в ФТИ им. А. Ф. Иоффе, рабочем совещании в университете г. Дортмунд (Германия), школе-семинаре «Экситоны в кристаллах и наноструктурах. К 120-летию со дня рождения Е. Ф. Гросса» (Санкт-Петербург, 2017), семинаре «От экситона к спинтронике. Семинар к 90-летию со дня рождения Б. П. Захарчени» (Санкт-Петербург, 2018), международной конференции «Nanostructures: Physics and Technology» (Санкт-Петербург, 2014, 2015, 2017), Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, 2015 и Екатеринбург, 2017), XIX и XXI симпозиумах «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2015, 2017), международном симпозиуме «44th International School and Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2015"» (Висла, Польша, 2015), международном симпозиуме «PCNSPA - Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications» (Санкт-Петербург, 2016, 2018), семинаресовещании «Single Nanostructures, Nanomaterials, Aerogels and their Interactions: Combining Quantum Physics and Chemistry» (Дрезден, 2018).

<u>Публикации.</u> По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 13 работ. Список работ приведен в Заключении.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она содержит 145 страниц текста, включая 39 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 140 наименований.

Во <u>введении</u> обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации.

В <u>первой главе</u> диссертации проведено теоретическое исследование относительного положения двух нижних уровней размерного квантования одиночных электрона и дырки с учетом сложной структуры валентной зоны Г₈ в аксиально симметричных потенциалах плавного типа (гармонический осциллятор, потенциал Гаусса) и потенциале бесконечно глубокой прямоугольной квантовой ямы. Получены вариационные функции, хорошо описывающие энергии, анизотропное расщепление и g-фактор дырки в потенциалах плавного вида.

Во <u>второй главе</u> диссертационной работы приводится расчет энергии связи экситона и биэкситона в потенциалах плавного вида и потенциале бесконечно глубокой прямоугольной квантовой ямы. Показано, что добавление поляризационных членов в двухчастичные волновые функции электронной и дырочной подсистем позволяет существенно повысить расчетную энергию связи биэкситона. Произведен расчет энергии биэкситонных состояний с учетом обменного взаимодействия двух дырок. Осуществлено моделирование плотности экситонных состояний в ансамбле эпитаксиальных квантовых точек CdZnSe.

В третьей главе диссертации исследована тонкая энергетическая структура эк-

ситона в коллоидных сферических квантовых точках CdSe со структурой вюрцита и цинковой обманки, а также в коллоидных наноплателетах CdSe различной толщины. Анализируются вклады дальнодействующего и короткодействующего обменного взаимодействия электрона и дырки, влияние разницы диэлектрических проницаемостей CdSe и окружающей матрицы.

В <u>четвёртой главе</u> исследуется магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции в коллоидных наноплателетах CdSe. Рассмотрено влияние внешнего магнитного поля и обменного поля поверхностных парамагнитных центров на активацию излучательной рекомбинации, а также на знак и величину степени циркулярной поляризации фотолюминесценции темного экситона. Исследована циркулярная поляризация фотолюминесценции отрицательно заряженных трионов в наноплателетах CdSe с толстой оболочкой CdS.

В <u>пятой главе</u> диссертации показано, что при гелиевых температурах дипольдипольный перенос энергии в плотном ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe осуществляется из состояния темного экситона. Изучено влияние внешнего магнитного поля на темпы излучательной рекомбинации и диполь-дипольного переноса энергии с участием темного экситона, а также на эффективность данного переноса.

Каждая глава начинается с вводного раздела, содержащего обзор современного состояния исследований по тематике главы.

В <u>Заключении</u> обобщены основные результаты работы.

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

10

Глава 1

Одночастичные состояния в сфероидально симметричных потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса

1.1 Введение

После первых публикаций об обнаружении в стеклянной матрице квантовых точек (KT) CuCl, также называемых нанокристаллами, и наблюдения в их оптических спектрах проявления эффектов размерного квантования возникла необходимость теоретического описания энергетической структуры и оптических свойств экситонов в нульмерных квантоворазмерных структурах [1, 9]. В первой теоретической работе для описания состояний электрона и дырки в КТ использовалась однозонная **kp** модель с локализующим потенциалом бесконечно глубокой сферически симметричной прямоугольной квантовой ямы[10]:

$$V_{\text{box}}(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r \ge a \end{cases}$$
(1.1)

где *a* - радиус квантовой точки. При этом считалось, что зона проводимости и валентная зона имеют параболический закон дисперсии с эффективными массами электрона и дырки m_e^* и m_h^* , соответственно. С улучшением качества синтезируемых квантовых точек, развитием экспериментальных методов их исследования, а также с появлением KT из CdSe, возникла необходимость детального описания состояний электронов и дырок с учетом сложной структуры валентной зоны, характерной для полупроводниковых материалов A₂B₆.

Вершины валентной зоны и зоны проводимости в материалах CdSe, CdTe, ZnTe и ZnSe с кристаллической структурой цинковой обманки расположены в Г-точке зоны Бриллюэна. При k = 0, где k - волновой вектор, зона проводимости Γ_6 двукратно вырождена по проекции спина электрона, а валентная зона Γ_8 четырехкратно вырождена по величине проекции спинового момента дырки $j = s_h + l_{\rm orb}$, где $s_h = 1/2$ - спин дырки, $l_{\rm orb} = 1$ - орбитальный угловой момент валентной зоны *p*-симметрии. В случае CdSe с кристаллической структурой вюрцита вершины зон также расположены в Г-точке, но наличие встроенного кристаллического поля приводит к снятию вырождения состояний легких $j_z = \pm 1/2$ и тяжелых дырок $j_z = \pm 3/2$, а величина расщепления двух подзон составляет $\Delta_{\rm cr} \approx 25$ мэВ [11] в объемном материале. Спин-орбитально отщепленная валентная подзона Γ_7 во всех рассматриваемых материалах далеко отстоит по энергии от подзоны Γ_8 [12]: $\Delta_{SO} \approx 0.4$ эВ для CdSe и ZnSe, $\Delta_{SO} \approx 0.9$ эВ для CdTe и ZnTe.

На сегодняшний день для описания оптических свойств экситонов в квантовых точках применяются различные подходы, учитывающие сложную структуру валентной зоны: расчеты из первых принципов [13], расчеты методом сильной связи [14, 15], методом псевдопотенциала [16, 17], а также различные многозонные модели в рамках **kp** теории возмущений [18, 19, 20, 21]. В случае **kp** метода, применяемого в данной главе, основным преимуществом является возможность получения при расчетах помимо количественных результатов, также и качественного понимания исследуемых явлений.

В настоящей работе мы будем пренебрегать вкладом спин-орбитально отщепленной зоны для исследуемых материалов, рассматривая нижние уровни размерного квантования с энергиями (отсчитанными от вершины валентной зоны) много меньшими чем Δ_{SO} , как это было впервые предложено в работе [22] для описания уровней размерного квантования дырки, локализованной на мелком акцепторе. Для гексагонального CdSe со структурой вюрцита мы будем учитывать влияние кристаллического поля в рамках теории возмущений, рассматривая нижние уровни размерного квантования с энергиями много большими чем Δ_{cr} . Для кубических полупроводников со структурой цинковой обманки мы будем пренебрегать гофрировкой изоэнергетических поверхностей и, как и в рамках квазикубического приближения для гексагональных полупроводников [23], использовать для описания дырочных состояний гамильтониан Латтинжера в сферическом приближении [22, 24]:

$$\hat{H}_{\rm L} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma \right) \hat{k}^2 - 2\gamma (\hat{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{j}})^2 \right] \,. \tag{1.2}$$

здесь \hat{j} - оператор спинового момента дырки j = 3/2, m_0 - масса свободного электрона, γ_1 и $\gamma = (2\gamma_2 + 3\gamma_3)/5$ - параметры Латтинжера, связанные с эффективными массами легкой и тяжелой дырки как $m_{lh,hh} = m_0/(\gamma_1 \pm 2\gamma)$. При этом волновые функции дырки, описывающие решение квантово-механической задачи для локализующего потенциала сферической симметрии, могут быть представлены в виде произведения угловой и радиальной компоненты, и имеют следующий вид [22]:

$$\Psi_M = \sqrt{2J+1} \sum_{l} (-1)^{l-3/2+M} (i)^l R_{Jl}(r) \times \sum_{m+\mu=M} \begin{pmatrix} l & 3/2 & J \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{l,m} u_{\mu}, \quad (1.3)$$

где $Y_{l,m}$ - сферические функции, определенные согласно [25], $\binom{i \ k \ l}{m \ n \ p}$ - 3j символы Вигнера, u_{μ} ($\mu = \pm 1/2, \pm 3/2$) - блоховские функции четырехкратно вырожденной валентной зоны Γ_8 [26], $R_{Jl}(r)$ - радиальные волновые функции. Каждому значению полного углового момента дырки J(J = 1/2, 3/2, 5/2...) соответствует четыре значения $l = J \pm 3/2$ и $l = J \pm 1/2$. Из условия четности волновой функции для заданного J четным и нечетные значениям l будут соответствовать различные уровни размерного квантования.

Данная модель была развита в работах [20, 27] для случая сферических квантовых точек с модельным потенциалом бесконечно глубокой прямоугольной квантовой ямы, а также в работе [28] для потенциала примесного центра. Отметим, что для обоих модельных потенциалов в работах [27, 28] решение было получено для произвольного соотношения параметров γ и γ_1 , входящих в гамильтониан (1.2). В рамках данной модели удается описать как положение линии фотолюминесценции, в зависимости от размера КТ, так и тонкую энергетическую структуру основного состояния экситона, обусловленную наличием встроенного кристаллического поля, анизотропии формы КТ и обменным взаимодействием между электроном и дыркой [7, 20], а также рассчитать g-фактор дырки [29].

С развитием технологии коллоидного синтеза стало возможным получение KT CdSe с внешней оболочкой из материалов CdS, ZnS, ZnSe [30, 31, 32], а также KT с градиентным составом, изменяющимся от центра к поверхности [33, 34, 35]. Это позволило в значительной степени подавить безызлучательный уход фотогенерируемых носителей на поверхность, а также Оже-рекомбинацию, приводящую к безызлучательному распаду биэкситонов [36], которые отвечают за нелинейные оптические свойства и могут служить в качестве источника запутанных фотонных пар [37, 38].

Параллельно с развитием методов коллоидного синтеза с конца 1990-ых годов исследовались структуры с вставкой дробного количества монослоев CdSe в матрицу ZnSe, получаемые методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [39, 40]. Исследования температурной зависимости время-разрешенной фотолюминесценции, а также исследования спектров микро-фотолюминесценции [40, 41, 42] в данных структурах однозначно свидетельствуют о существовании нульмерных экситонов, то есть экситонов, локализованных в квантовых точках. Дополнительные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии показали существование областей с повышенным содержанием Cd. При этом концентрация Cd уменьшается плавным образом, что позволяет говорить о существовании КТ градиентного состава Cd_xZn_{1−x}Se в матрице ZnSe [2, 43]. В работах [44, 45] было показано, что при толщине вставки CdSe ≈ 1.5 монослоя форма таких квантовых точек оказывается близкой к сферической. Сегодня интерес к МПЭ KT CdZnSe обусловлен возможностью создания на их основе источников одиночных фотонов, работающих при комнатной температуре [46], а также источников запутанных фотонных пар [47]. Отметим, что возможность реализации однофотонного излучения однозначно свидетельствует о наличие массивов пространственно изолированных КТ, которые не могут, как ранее, быть описаны в модели разупорядоченной квантовой ямы. Прогресс в создании излучателей квантового света отражает планомерное развитие технологии МПЭ в течении последних 20 лет для управления плотностью КТ в массивах [48, 49].

Таким образом, возникает общая квантово-механическая задача для двух видов квантовых точек сфероидальной формы с градиентным изменением состава о нахождении уровней размерного квантования электронов и дырок, а также экситонных комплексов, локализованных в потенциале плавного вида. При дальнейшем рассмотрении будем считать, что реализуется случай сильного размерного квантования электронов и дырок, то есть волновая функция экситонных комплексов может быть факторизована на электронную и дырочную подсистемы. Взаимодействие между частицами в таком случае может быть учтено либо в рамках теории возмущений первого порядка, либо вариационным методом в качестве корреляционного фактора. Таким образом, первым шагом для описания состояний экситонных комплексов является расчет состояний одиночных и невзаимодействующих электрона и дырки.

1.2 Одночастичные состояния *s*- и *p*-симметрии в сферически симметричных потенциалах

В данном разделе представлен вариационный расчет в потенциалах плавного вида для двух нижних уровней размерного квантования электрона и дырки в сферически симметричных потенциалах плавного вида с учетом сложной структуры валентной зоны Г₈. Для проверки точности вариационных расчетов производится сопоставление с численным расчетом.



Рис. 1.1: Модельные потенциалы для квантовых точек $Cd_xZn_{1-x}Se$ с градиентным изменением состава. Черные кривые соответствуют потенциалу гармонического осциллятора $V_{osc}(r)$, красные кривые с конечной высотой барьера соответствуют потенциалу Гаусса $V_G(r)$. Разрывы зоны проводимости и валентной зоны в случае конечной высоты барьеров обозначены как ΔE_c и ΔE_v , соответственно.

Под потенциалами плавного вида понимаются потенциал трехмерного изотропного гармонического осциллятора $V_{\rm osc}(r) = \kappa r^2/2$, где κ - это жесткость осциллятора, и потенциал с конечной высотой потенциально барьера $V_{\rm G}(r) = V_{\rm off}[1 - \exp(-r^2/a^2)]$, где $V_{\rm off}$ - это высота потенциально барьера, a -эффективный радиус КТ с потенциалом $V_{\rm G}(r)$. В дальнейшем изложении потенциал вида $V_{\rm G}(r)$ будет упоминаться как потенциал Гаусса. При сравнении получаемых в данной главе результатов будем считать, что оба потенциала вблизи центра КТ имеют одинаковую зависимость от координаты:

$$V_G(r) \approx V_{\text{off}}[1 - (1 - r^2/a^2)] = \frac{V_{\text{off}}}{a^2}r^2 = \frac{\kappa r^2}{2}$$
 (1.4)

При решении задачи мы также считаем, что массы носителей заряда не зависят от координаты во всем объеме КТ, что оправдано в силу малой разницы между эффективными массами электрона и дырки в парах материалов CdSe/ZnSe и CdTe/ZnTe (см. таблицу 1.1).

	m_e^*/m_0	γ_1	γ	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^{*}/m_{0}	Δ_{SO} , мэВ
w-CdSe	0.13	2.04	0.58	1.13	0.31	0.42
zb-CdSe	0.12	5.51	1.78	0.51	0.11	0.42
zb-ZnSe	0.13	3.94	1.31	0.76	0.15	0.43
zb-CdTe	0.09	4.14	1.41	0.75	0.14	0.9
zb-ZnTe	0.12	3.96	1.18	0.62	0.16	0.95

Таблица 1.1: Эффективные масса электрона m_e^* , параметры Латтинжера γ и γ_1 , эффективные массы тяжелой m_{hh}^* и легкой m_{lh}^* дырки, расщепление Δ_{SO} в материалах CdSe, ZnSe, CdTe, ZnTe кубической модификации и в CdSe вюрцитной модификации, согласно [12].

Рассмотрим сначала случай простой валентной зоны, когда состояния дырки и электрона описываются одинаковым уравнением Шредингера:

$$\frac{\hbar^2 \hat{k}^2}{2m^*} \Psi + V(r)\Psi = E\Psi$$
(1.5)

здесь $\hat{k} = -i\nabla$ - оператор волнового вектора, $m^* = m_{e,h}$ - эффективная масса электрона либо дырки, V(r) - сферически симметричный потенциал.

Хорошо известно, что в случае потенциала гармонического осциллятора уравнение Шредингера имеет точное аналитическое решение. Волновые функции при этом имеют вид:

$$\Psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Theta), \qquad (1.6)$$

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{L^{3/2+l}} \left[\frac{2n!}{\Gamma(n+l+3/2)} \right]^{1/2} r^l \times \exp\left[-\frac{r^2}{2L^2} \right] L_n^{l+1/2} \left[\frac{r^2}{L^2} \right] , \qquad (1.7)$$

а соответствующие эквидистантные уровни энергии равны:

$$E_N = \hbar\omega(N+3/2), N = 2n+l = 0, 1, 2...$$
(1.8)

где $\omega = \sqrt{k/m^*}$ и $L = \sqrt{\hbar/m^*\omega}$ - осцилляторные частота и длина, соответственно; n, l, m - главное, орбитальное и магнитное квантовое число, соответственно; $Y_{l,m}$ - сферические функции; $L_n^{l+1/2}$ - обобщенные полиномы Лагерра. Энергии и радиальные волновые функции основного и первого возбужденного состояния в данном случае имеют вид:

$$R_0(r) = \frac{2}{\pi^{1/4} L^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2L^2}\right), \quad E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{3}{2}\frac{\hbar^2}{m^* L^2}, \quad (1.9)$$

$$R_1(r) = \frac{\sqrt{8/3}}{\pi^{1/4}L^{3/2}} r \exp\left(-\frac{r^2}{2L^2}\right), \quad E_1 = \frac{5}{2}\hbar\omega = \frac{5}{2}\frac{\hbar^2}{m^*L^2}.$$
 (1.10)

Для потенциала Гаусса аналитического решения не существует, однако, используя функцию основного состояния для потенциала гармонического осциллятора с дополнительным вариационным параметром α , можно получить достаточно точное решение, по сравнению с численным расчетом. Пробная волновая функция основного состояния при широком диапазона параметров V_{off} и *а* может быть выбрана в виде:

$$\tilde{R}_0(\tilde{r}) = \frac{2\alpha^{3/4}}{\pi^{1/4}} \exp\left[-\frac{\alpha \tilde{r}^2}{2}\right]$$
(1.11)

где $\tilde{R}_0(\tilde{r}) = R_0(r/L)L^{3/2}.$

Используя волновую функцию вида (1.11), можно получить следующее выражение для зависимости энергии основного состояния от параметра *α*:

$$E(\alpha)/E_0 = \frac{\alpha}{2} + \tilde{V}_{\text{off}} - \frac{3\sqrt{3}\alpha^{3/2}\tilde{V}_{\text{off}}^{5/2}}{\left(1 + 3\alpha\tilde{V}_{\text{off}}\right)^{3/2}}.$$
(1.12)

где $\tilde{V}_{\text{off}} = V_{\text{off}}/E_0$. Аналогичным образом может быть найдено решение и для следующего по энергии состояния дырки с l = 1. Тогда как в потенциале $V_{\text{osc}}(r)$ частица всегда будет локализована, для потенциала $V_{\text{G}}(r)$ будет существовать критическое значение \tilde{V}_{off} , при котором пропадает связанное состояние. Зависимости энергии связи основного состояния одиночной частицы, а также ее радиуса локализации, от высоты барьера \tilde{V}_{off} представлены на рисунке 1.2.

Таким образом, вариационный метод с пробными волновыми функциями вида (1.11) позволяет описать состояния электрона и дырки в потенциале $V_{\rm G}(r)$ в простых энергетических зон. Рассмотрим теперь, что изменится, если мы учтем сложную структуры валентной зоны Γ_8 .

При рассмотрении дырочных состояний в валентной зоне Г₈ уравнение Шредингера без учета вклада от спин-орбитально отщепленной подзоны будет иметь



Рис. 1.2: (а)Зависимость энергии основного состояния E от величины потенциального барьера \tilde{V}_{off} . На вставке показана разница энергии локализации и энергии квантования в зависимости от \tilde{V}_{off} ; (b) Зависимость вариационного параметра α и радиуса локализации $r_{\text{loc}} = L \sqrt{\int_0^\infty \tilde{R}_0^2 \tilde{r}^4 d\tilde{r}}$ от \tilde{V}_{off} .

вид [22]:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma \right) \hat{\boldsymbol{k}}^2 - 2\gamma (\hat{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{j}})^2 \right] \Psi + V(r) \Psi = E \Psi.$$
(1.13)

Для основного состояния дырки l = 0, а полный угловой момент дырки J = j + l = 3/2. Учтем, что каждому значению J соответствуют четыре возможные значения l, два из которых входят в волновую функцию с пространственно четной радиальной частью, а два - в волновую функцию с пространственно нечетной радиальной частью. Соответственно, пространственно четная волновая функция основного состояния дырки $1S_{3/2}$ будет содержать члены с l = 0 и l = 2, пространственно нечетная волновая функция первого возбужденного состояния $1P_{3/2}$ с таким же J будет содержать члены с l = 1 и l = 3 [22]. Вид волновой функции дырки с полным моментом J = 3/2 для гамильтониана (1.13) имеет вид [22]:

$$\Psi_M = 2\sum_l (-1)^{l-3/2+M} (i)^l R_l(r) \times \sum_{m+\mu=M} \begin{pmatrix} l & 3/2 & 3/2 \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{l,m} u_\mu, \qquad (1.14)$$

Умножим левую и правую часть уравнения (1.13) на комплексно-сопряженные волновые функции состояний 1S_{3/2} и 1P_{3/2} и произведем угловое усреднение. В результате получим следующие системы уравнений для радиальных волновых функций $R_0(r), R_2(r)$ и $R_1(r), R_3(r)$ [22]:

$$(1+\beta) \left[\frac{d}{dr} + \frac{2}{r} \right] \frac{d}{dr} R_0(r) + (1-\beta) \left[\frac{d}{dr} + \frac{2}{r} \right] \left[\frac{d}{dr} + \frac{3}{r} \right] R_2(r)$$
(1.15)
$$+ 2\beta \frac{2m_{hh}}{\hbar^2} (E - V(r)) R_0(r) = 0$$

$$(1+\beta) \left[\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right] \left[\frac{d}{dr} + \frac{3}{r} \right] R_2(r) + (1-\beta) \left[\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right] \frac{d}{dr} R_0(r)$$
$$+ 2\beta \frac{2m_{hh}}{\hbar^2} (E - V(r)) R_2(r) = 0$$

$$(1+9\beta)\left[\frac{d}{dr}+\frac{3}{r}\right]\left[\frac{d}{dr}-\frac{1}{r}\right]R_{1}(r)+3(1-\beta)\left[\frac{d}{dr}+\frac{3}{r}\right]\left[\frac{d}{dr}+\frac{4}{r}\right]R_{3}(r) \quad (1.16)$$
$$+10\beta\frac{2m_{hh}}{\hbar^{2}}(E-V(r))R_{1}(r)=0$$
$$(9+\beta)\left[\frac{d}{dr}-\frac{2}{r}\right]\left[\frac{d}{dr}+\frac{4}{r}\right]R_{3}(r)+3(1-\beta)\left[\frac{d}{dr}-\frac{2}{r}\right]\left[\frac{d}{dr}-\frac{1}{r}\right]R_{1}(r)$$
$$+10\beta\frac{2m_{hh}}{\hbar^{2}}(E-V(r))R_{3}(r)=0,$$

здесь $\beta = (\gamma_1 - 2\gamma)/(\gamma_1 + 2\gamma) = m_{lh}/m_{hh}$ - отношение масс легкой и тяжелой дырок. Данные системы уравнений справедливы для любого потенциала сферической симметрии. Обе системы дифференциальных уравнений (1.15), (1.16) могут быть решены точно для произвольного отношения масс легкой и тяжелой дырки в случае потенциала бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы[7]. Радиальные волновые функции в этом случае представляют собой комбинации из сферических функций Бесселя $j_l(x)$:

$$R_0^{\text{box}}(x) = j_0(\varphi x) - \frac{j_0(\varphi)}{j_0(\varphi\sqrt{\beta})} j_0(\sqrt{\beta}\varphi x), \qquad (1.17)$$

$$R_2^{\text{box}}(x) = j_2(\varphi x) + \frac{j_0(\varphi)}{j_0(\varphi\sqrt{\beta})} j_2(\sqrt{\beta}\varphi x), \qquad (1.17)$$

$$R_1^{\text{box}}(x) = 3j_1(\varphi x) - 3\frac{j_1(\varphi)}{\varphi\sqrt{\beta}} j_1(\sqrt{\beta}\varphi x), \qquad R_3^{\text{box}}(x) = j_3(\varphi x) + 9\frac{j_1(\varphi)}{\varphi\sqrt{\beta}} j_3(\sqrt{\beta}\varphi x).$$

где $x = r/a_{\text{box}}$, a_{box} - радиус потенциала $V_{\text{box}}(r)$. Энергии состояний дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ равны:

$$E_{1S_{3/2}h} = \frac{\hbar^2 \varphi_S(\beta)^2}{2m_{hh} a_{\text{box}}^2}, \quad E_{1P_{3/2}h} = \frac{\hbar^2 \varphi_P(\beta)^2}{2m_{hh} a_{\text{box}}^2}, \tag{1.18}$$

где $\varphi_S(\beta), \varphi_B(\beta)$ - первые корни следующих уравнений [50]:

$$j_2(\sqrt{\beta x})j_0(x) + j_2(x)j_0(\sqrt{\beta x}) = 0,$$

$$j_1(\sqrt{\beta x})j_3(x) + 9j_1(x)j_3(\sqrt{\beta x}) = 0.$$
(1.19)

Для рассматриваемых нами потенциалов плавного типа $V_{\rm osc}(r)$ и $V_{\rm G}(r)$ аналитического решения не существует. Ранее схожая проблема была разрешена для сферически симметричного кулоновского потенциала акцептора с помощью вариационного метода [28]. Использованный в работе [28] подход основывается на нахождении решения в предельных случаях $\beta = 1$ и $\beta = 0$ с последующим подбором вида зависимости при промежуточных значениях β . Будем решать задачу для потенциалов $V_{\rm osc}(r)$ и $V_{\rm G}(r)$ аналогичным образом. Вид волновых функций для $\beta = 1$, что соответствует случаю простой валентной зоны, был представлен в первой части раздела. В пределе $\beta = 0$ для систем дифференциальных уравнений (1.15), (1.16) должны выполняться следующие соотношения, являющиеся универсальными для любого сферически-симметричного потенциала [27]:

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

$$\frac{dR_1(r)}{dr} - \frac{R_1(r)}{r} + 3\frac{dR_3(r)}{dr} + 12\frac{R_3(r)}{r} = 0$$
(1.20)

Радиальные волновые функции $R_l(r)$ и $R_{l+2}(r)$ описывают двукратно вырожденное по проекции полного углового момента состояние дырки. В простой валентной зоне для потенциала гармонического осциллятора $V_{\rm osc}(r)$ также существует вырождение энергетических уровней для состояний с главным квантовым числом N = 2n + l > 1. При этом для вырожденных состояний разница величины орбитального углового момента кратна 2, а третий и четвертый уровень размерного квантования с энергиями $7/2\hbar\omega$ и $9/2\hbar\omega$ двукратно вырождены по величине орбитального углового момента l, подобно состояниям $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$. Можно легко убедиться, что условиям (1.20) удовлетворяют радиальные волновые функции, выбранные в виде радиальных функций для третьего ($2s - R_0(r); 1d - R_2(r)$) и четвертого ($2p - R_1(r); 1f - R_3(r)$) уровней размерного квантования в потенциале $V_{\rm osc}(r)$ в пределе простой валентной зоны:

$$R_{0,\beta=0}(r) = \frac{3}{2} \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{L^2}\right) - \alpha \frac{r^2}{L^2} \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{L^2}\right), \qquad (1.21)$$
$$R_{2,\beta=0}(r) = \alpha \frac{r^2}{L^2} \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{L^2}\right), \\R_{1,\beta=0}(r) = 3 \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{L^2}\right) \left(\frac{5\alpha^{1/2}r}{L} - \frac{\alpha^{3/2}r^3}{L^3}\right), \\R_{3,\beta=0}(r) = \frac{\alpha^{3/2}r^3}{L^3} \exp\left(-\frac{\alpha r^2}{L^2}\right).$$

где α - вариационный параметр, различный для состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$.

Используя найденный вид радиальных волновых функций дырки в предельных случаях, можно построить общий вид данных функций при промежуточных значениях β . Для этого производился подбор вида радиальных волновых функций совместно с контрольным численным расчетом, осуществленным М.А. Семиной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. В численном расчете производилась диагонализация матрицы гамильтониана, рассчитанной с неортогональным базисом, состоящим из произведения функций Гаусса с полиномами первой степени, ведущими себя корректно при r = 0:

$$R_0 = \sum_{i=1}^{N_{\text{max}}=80} A_i \exp\left(-\alpha_i \tilde{r}^2\right), \qquad (1.22)$$

$$R_2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{max}}=80} B_i \tilde{r} \exp\left(-\alpha_i \tilde{r}^2\right).$$
(1.23)

где A_i и B_i - коэффициенты, получаемые в результате диагонализации матрицы гамильтониана, α_i выбирались в виде геометрической прогрессии от 10^{-6} до 10^3 .

Сходимость вычисления контролировалась путем модификации базиса: менялись α_i и N_{max} . Считалось, что расчет сошелся, если изменение базиса не влияло на результат. В данном базисе при $\beta = 1$ с хорошей степенью точности зануляются все коэффициенты B_i , а результат совпадает с точным решением. При $\beta \to 0$ посчитанные численным методом радиальные функции удовлетворяют с хорошей степенью точности соотношениям (1.20).

В результате был подобран следующий вид радиальных волновых функций $R_0(x), R_2(x)$ для состояния дырки $1S_{3/2}$:

$$R_{0}(x) = \frac{C}{L^{3/2}} \frac{3}{2} \left(e^{\alpha x^{2}} + \alpha_{1} e^{-\alpha \beta^{0.3} x^{2}} \right) - R_{2}(x), \qquad (1.24)$$
$$R_{2}(x) = \frac{C}{L^{3/2}} \alpha x^{2} \left(e^{-\alpha x^{2}} - \alpha_{2} e^{-\alpha \beta^{0.3} x^{2}} \right).$$

Для состояния дырки $1P_{3/2}$ радиальные функции $R_1(x), R_3(x)$ имеют вид:

$$R_{1}(x) = \frac{15}{2} \frac{C}{L^{3/2}} \alpha^{1/2} x \left(e^{-ax^{2}} + \alpha_{1} e^{-\alpha\beta^{0.25}x^{2}} \right) - 3R_{3}(x), \qquad (1.25)$$
$$R_{3}(x) = \frac{C}{L^{3/2}} \alpha^{3/2} x^{3} \left(e^{-\alpha x^{2}} - \alpha_{2} e^{-\alpha\beta^{0.25}x^{2}} \right)$$

где x = r/L. Пробные радиальные функции состояний $1S_{3/2}$ (1.24) и $1P_{3/2}$ (1.25) содержат три вариационных параметра $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ и имеют одинаковый вид для потенциала гармонического осциллятора и потенциала Гаусса. Набор вариационных параметров $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ различен для состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$.

На рисунке 1.3 представлена зависимость энергий состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ от β для потенциала $V_{\rm osc}(r)$ и потенциалов $V_{\rm G}(r)$ с различной высотой барьера $\tilde{V}_{\rm off}$. Можно видеть, что с увеличением высоты барьера $\tilde{V}_{\rm off}$ энергии размерного квантования двух нижних состояний дырки асимптотически стремятся к энергиям размерного квантования в потенциале $V_{\rm osc}(r)$. Сопоставление с численным расчетом, представленным на рисунке пунктирными линиями 1.3, показало, что вариационный метод хорошо описывает энергию уровня $1S_{3/2}$ вплоть до $\tilde{V}_{\rm off} \approx 1$ (см. рис. 1.3(a)). Дальнейшее понижение высоты барьера $\tilde{V}_{\rm off}$ приводит к исчезновению связанного состояния $1S_{3/2}$ при $\tilde{V}_{off} \approx 0.7E_0$ (точное значение зависит от β). В случае



Рис. 1.3: Зависимость от β энергии (a) основного дырочного состояния $1S_{3/2}$; (b) первого возбужденного состояния $1P_{3/2}$. Черные линии представляют результаты расчета для потенциала гармонического осциллятора $V_{\rm osc}(r)$, полученные вариационным методом. Красные кривые показывают расчетные зависимости энергии для потенциалов Гаусса с различной высотой барьера $\tilde{V}_{\rm off}$, полученные вариационным методом. Синие пунктирные кривые показывают результат численного расчета для потенциалов $V_{\rm osc}(r)$ и $V_{\rm G}(r)$ с различной высотой барьера $\tilde{V}_{\rm off}$. Единицы измерения энергии выбраны в виде энергии E_0 для состояния $1S_{3/2}$ при $\beta = 1$ в потенциала $V_{\rm osc}(r)$.

состояния $1P_{3/2}$ также наблюдается хорошее согласие вариационного и численного расчета во всем диапазоне значений β (см. рис. 1.3(b)). При $\tilde{V}_{\text{off}} = 1$ уровень $1P_{3/2}$ уже оказывается несвязанным. В пределе плоской зоны для тяжелых дырок, когда $\beta = 0$, расщепление состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ в потенциале $V_{\text{osc}}(r)$ составляет всего 2 % от энергии размерного квантования состояния $1S_{3/2}$.

Сравнение полученных зависимостей энергии состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ с аналогичными зависимостями для потенциала $V_{\text{box}}(r)$ (см. рис. 1.4) показывает, что от вида потенциала зависит положение точки максимального сближения β_{min} уровней дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$. Можно видеть, что в случае потенциала $V_{\text{box}}(r)$ минимум реализуется в области $\beta_{min} \approx 0.15$, тогда как для потенциалов $V_{\text{osc}}(r)$ и $V_{\text{G}}(r)$ было получено $\beta_{min} = 0$. Отметим, что значение $\beta_{min} = 0.15$ близко к характерным значениям β для рассматриваемых материалов A_2B_6 (см. таб. 1.1.).

Малая разница энергий размерного квантования дырки 1S_{3/2} и 1P_{3/2} может, с одной стороны, приводить к эффективной активации излучательной рекомбинации основного темного состояния экситона за счет наличия зарядов на поверхно-



Рис. 1.4: Зависимости энергий состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ от β в случае (a) потенциала гармонического осциллятора; (b) потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы. Единицы измерения энергии E_{osc}^0 и E_{box}^0 выбраны в виде энергии состояния $1S_{3/2}$ при $\beta = 1$ в соответствующем потенциале.

сти квантовой точки, как это было показано в работе [50], а с другой стороны, может стать причиной замедления экспериментально наблюдаемого времени распада фотолюминесценции за счет термического заселения $1S_e 1P_{3/2}$ экситона при комнатной температуре [51].

Таким образом, в данном разделе приведены пробные волновые функции дырочных состояний 1S_{3/2} и 1P_{3/2}, позволяющие рассчитать с хорошей степенью точности энергию этих состояний в сферически симметричных потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса. Также показано, что относительное положение уровней энергии данных дырочных состояний зависит различным образом от отношения масс легкой тяжелой дырки в потенциалах плавного и резкого типа.

1.3 Одночастичные состояния *s*- и *p*-симметрии в аксиально симметричных потенциалах

В данном разделе представлен анализ влияния аксиальной анизотропии локализующего потенциала и встроенного кристаллического поля на расщепление дырочных состояний 1S_{3/2} и 1P_{3/2} с различным модулем проекции углового момента дырки на ось анизотропии. Влияние обоих факторов учитывается по теории возмущений первого порядка с анализом области применимости данного подхода. Состояния дырки, рассмотренные в предыдущем разделе, являются вырожденными по величине модуля проекции полного углового момента дырки $M = \pm 3/2, \pm 1/2$ на произвольную ось наблюдения. Это вырождение может быть снято при наличии встроенного кристаллического поля, либо аксиальной анизотропии локализующего потенциала [7, 20]. Кристаллическое поле присуще полупроводникам с вюрцитной кристаллической структурой. Анизотропия локализующего потенциала может возникать в случае несферичности формы квантовой точки [20], а также вследствие различия характерной длины изменения концентрации химических элементов в КТ градиентного состава.

Изменение энергии состояния дырки с проекцией полного углового момента *M*, вызванное совместным действием одноосной анизотропии и кристаллического поля, направленных вдоль одной оси, может быть описано следующим образом [52]:

$$\Delta E_M = \frac{\Delta}{2} \left(5/4 - M^2 \right), \qquad (1.26)$$

где $\Delta = \Delta_{int} + \Delta_{sh}$, Δ_{int} описывает эффект кристаллического поля, Δ_{sh} описывает расщепление, вызванное анизотропией формы квантовой точки (анизотропией изменения концентрации), соответственно.

Сначала вычислим расщепление состояний дырки с |M| = 3/2 и |M| = 1/2, вызванное встроенным кристаллическим полем полупроводника с вюрцитной кристаллической структурой. Для нахождения величины кристаллического расщепления в КТ можно воспользоваться гамильтонианом, описывающим расщепление состояний тяжелой и легкой дырки в объемном полупроводнике, предложенным Г.Л. Биром и Г.Е. Пикусом [53]. Перенормировка величины кристаллического расщепления для состояний дырки с различной величиной проекции полного углового момента M в сферической квантовой точке может быть найдена из равенства матричных элементов:

$$\langle \Psi_{3/2,M}^* | \hat{H}_{\rm cr} | \Psi_{3/2,M} \rangle = \langle \Psi_{3/2,M}^* | \hat{H}_a | \Psi_{3/2,M} \rangle, \qquad (1.27)$$

$$\hat{H}_{cr} = \frac{\Delta_{cr}}{2} \left(\frac{5}{4} I - \hat{j}_z^2 \right), \qquad (1.28)$$

$$\hat{H}_a = \frac{\Delta_{\rm int}}{2} \left(\frac{5}{4} I - \hat{M}^2 \right) \tag{1.29}$$

где I - единичная матрица 4х4, \hat{j}_z^2 - оператор квадрата проекции спинового момента дырки J = 3/2, действующий на собственные функции валентной зоны Γ_8 , \hat{M}^2 - оператор квадрата проекции полного углового момента дырки J = 3/2, действующий на функции $\Psi_{3/2,M}$ вида (1.14).

Вычислив матричные элементы, найдем соотношение между константами $\Delta_{\rm cr}$ и $\Delta_{\rm int}$. Для состояния 1 $S_{3/2}$ величина $\Delta_{\rm int}$ равна [52]:

$$\Delta_{\rm int}(1S_{3/2}) = \Delta_{\rm cr} v_{\rm int}(1S_{3/2}) = \Delta_{\rm cr} \int dr r^2 [R_0^2(r) - (3/5)R_2^2(r)].$$
(1.30)

В случае состояния $1P_{3/2}$ оказывается, что кристаллическое расщепление не зависит от величины β , а также от вида локализующего потенциала и равняется [50]:

$$\Delta_{\rm int}(1P_{3/2}) = \Delta_{\rm cr} v_{\rm int}(1P_{3/2}) = 0.2\Delta_{\rm cr} \int dr r^2 [R_1^2(r) + R_3^2(r)] = 0.2\Delta_{\rm cr} \,. \tag{1.31}$$

так как нормировочный член для волновой функции состояния $1P_{3/2}$ равен:

$$C_{1P_{3/2}} = \int_0^\infty dr r^2 [R_1^2(r) + R_3^2(r)]. \qquad (1.32)$$

Получив выражения для параметра Δ_{int} обоих дырочных состояний, проанализируем, каким образом кристаллическое расщепление будет зависеть от вида локализующего потенциала. Известно, что вариационный метод позволяет получить хорошую оценку для энергии состояния, даже если пробные функции плохо совпадают с точными волновыми функциями. При вычислении с такими функциями поправок к энергии, обусловленных кристаллическим полем, либо анизотропией потенциала, будет возникать расхождение с точным, если оно существует, либо численным решением. Поэтому для проверки точности расчета по теории возмущений снова используется сравнение с численным расчетом, проведенным М.А.Семиной в ФТИ им.А.Ф. Иоффе.

Рассмотрим общий случай потенциала анизотропного гармонического осциллятора. Вычисление энергетического спектра дырки и ее собственных волновых функции, может быть осуществлено путем диагонализации матрицы гамильтониана, вычисленной на ортонормированном базисе собственных функций анизотропного гармонического осциллятора:

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z), \ n_x,n_y,n_z = 1...N,$$
(1.33)

где

$$\psi_{n_t}(t) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_t} n_t!}} \left(\frac{1}{\pi \tilde{l}_t^2}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{t^2}{2\tilde{l}_t^2}\right) H_{n_t}\left(\frac{t}{\tilde{l}_t}\right), \quad t = x, y, z$$

являются собственными функциями потенциала гармонического осциллятора с осцилляторными длинами

$$\tilde{l}_x = [\hbar^2(\gamma_1 + \gamma)/m_0\kappa_x]^{1/4}, \ \tilde{l}_y = [\hbar^2(\gamma_1 + \gamma)/m_0\kappa_y]^{1/4}, \ \tilde{l}_z = [\hbar^2(\gamma_1 - 2\gamma)/m_0\kappa_z]^{1/4}.$$

Такой базис соответствует собственным волновым функциям дырки, образованным блоховскими состояниями с проекцией момента $j_z = \pm 3/2$ на направление оси анизотропии. Для проверки сходимости численного расчета был использован второй базис, соответствующий волновым функциям дырки, образованным блоховскими состояниями с проекцией $j_z = \pm 1/2$ с осцилляторными длинами

$$\tilde{l}'_x = [\hbar^2(\gamma_1 - \gamma)/m_0\kappa_x]^{1/4}, \tilde{l}'_y = [\hbar^2(\gamma_1 - \gamma)/m_0\kappa_y]^{1/4}, \tilde{l}'_z = [\hbar^2(\gamma_1 + 2\gamma)/m_0\kappa_z]^{1/4}.$$

Результаты вариационного и численного расчета для безразмерной функции $v_{\rm int} = \Delta_{\rm int}/\Delta_{\rm cr}$ в потенциале гармонического осциллятора и потенциалах Гаусса с различной высотой барьера $\tilde{V}_{\rm off}$ приведены на рисунке 1.5. Можно видеть, что кристаллическое расщепление в обоих потенциалах практически совпадает и слабо зависит от величины потенциального барьера $\tilde{V}_{\rm off}$ в потенциале Гаусса. При



Рис. 1.5: Зависимость безразмерной функции $\nu_{\rm int} = \Delta_{\rm int}/\Delta_{\rm cr}$ от β для потенциалов $V_{\rm G}(r)$ с различной величиной барьера $\tilde{V}_{\rm off}$. Сплошными линиями показаны результаты численного расчета, точечными линиями - результаты вариационного расчета. Для потенциала $V_{\rm osc}(r)$ зависимость идентична результату для $V_{\rm G}(r)$ с $\tilde{V}_{\rm off} = 8$. Оранжевая пунктирная кривая соответствует зависимости $\nu_{\rm int}$ для состояния $1S_{3/2}$ в потенциале бесконечно глубокой квантовой ямы $V_{\rm box}(r)$. Горизонтальная голубая кривая соответствует функции $\nu_{\rm int}$ для состояния $1P_{3/2}$ в произвольном сферически симметричном потенциале.

этом результаты, полученные с использованием пробных волновых функций (точечные кривые), хорошо согласуются с результатами численного расчета (сплошные кривые). Результат для потенциала $V_{\rm osc}(r)$ не показан отдельной кривой, так как полученные зависимости полностью совпадают с результатом для потенциала $V_{\rm G}(r)$ при $\tilde{V}_{\rm off} = 8$. Для сравнения также представлены зависимости безразмерной функции $v_{\rm int}$ для состояния дырки $1S_{3/2}$ в потенциале $V_{\rm box}(r)$ [7] (оранжевая пунктирная кривая) и для состояния $1P_{3/2}$ в любом сферически симметричном потенциале (голубая горизонтальная линия) [50]. В целом, поведение функции $v_{\rm int}$ во всех рассматриваемых потенциалах имеет схожий характер, а основное состояние дырки имеет проекцию углового момента |M| = 3/2 на направление кристаллического поля.

Рассмотрим теперь влияние аксиальной анизотропии формы локализующего потенциала. Аксиально симметричный потенциал гармонического осциллятора может быть записан в виде:

$$V_{\rm osc}^{a}(\rho, z) = \frac{\kappa_{\rho}}{2}\rho^{2} + \frac{\kappa_{z}}{2}z^{2}$$
(1.34)

здесь введены κ_{ρ}, κ_z - жесткости потенциала гармонического осциллятора в плоскости перпендикулярной оси анизотропии и вдоль оси анизотропии, соответственно. Рассмотрим данный потенциал в рамках теории возмущений первого порядка, выделив сферически симметричный потенциал нулевого приближения и анизотропную поправку к нему:

$$V_p^a(r,z) = \frac{\kappa}{2}r^2 + \Delta V_p^a(r,z,\mu) = V_{\rm osc}(r) + \Delta V_p^a(r,z,\mu)$$
(1.35)

Будем считать, что жесткость потенциала нулевого приближения κ связана с κ_{ρ} и κ_{z} соотношением $\kappa = (2\kappa_{\rho} + \kappa_{z})/3$. А сами жесткости κ_{ρ} и κ_{z} связаны с параметром анизотропии μ следующим образом:

$$\kappa_{\rho} = \kappa \left(1 - \frac{2}{3} \mu \right), \qquad \kappa_z = \kappa \left(1 + \frac{4}{3} \mu \right)$$
(1.36)

При таком рассмотрении $\mu > 0$ соответствует случаю $\kappa_z > \kappa_{\rho}$, что описывает более сильное квантование вдоль оси анизотропии. В обратном случае $\mu < 0$ квантование оказывается сильнее в плоскости xy. В результате конечное выражение для потенциала $V_p^a(\rho, z)$ примет вид:

$$V_p^a(r, z, \mu) = V_{osc}(r) + \Delta V_p^a(r, z, \mu) = \frac{\kappa}{2}r^2 + \kappa\mu(z^2 - \frac{r^2}{3})$$
(1.37)

Известно, что в случае потенциала гармонического осциллятора существует точное аналитическое решение при произвольном соотношении между жесткостями потенциала вдоль осей x, y, z. Введем параметры осцилляторной длины L_x, L_y, L_z вдоль соответствующих осей. В случае аксиальной симметрии $L_x = L_y = L_\rho$, а волновая функция имеет вид:

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_x+n_y+n_z}}} \frac{\pi^{-3/4}}{L_{\rho}\sqrt{L_z}} \times H_{n_x}\left[\frac{x}{L_{\rho}}\right] H_{n_y}\left[\frac{y}{L_{\rho}}\right] H_{n_z}\left[\frac{z}{L_z}\right] \exp\left[-\frac{x^2+y^2}{2L_{\rho}^2} - \frac{z^2}{2L_z^2}\right], \quad (1.38)$$

и соответствует набору эквидистантных уровней энергии:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \hbar \omega_\rho (n_x + n_y + 1) + \hbar \omega_z (n_z + 1/2), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2.... \quad (1.39)$$

Здесь $H_n[x]$ - полиномы Эрмита, $\omega_\rho = \sqrt{\kappa_\rho/m}$, $\omega_z = \sqrt{\kappa_z/m}$, $L_\rho = \sqrt{\hbar/m\omega_\rho}$, $L_z = \sqrt{\hbar/m\omega_z}$.

Для основного состояния *s*-симметрии не возникает расщепления ввиду l = 0, а наблюдается только сдвиг уровня энергии квадратичный по μ :

$$E_0^a = \hbar\omega_\rho + \frac{1}{2}\hbar\omega_z = \frac{\hbar}{2\sqrt{m}}(2\sqrt{\kappa_\rho} + \sqrt{\kappa_z}) =$$

$$= \frac{\hbar\sqrt{\kappa}}{2\sqrt{m}}\left(2\sqrt{1 - 2\mu/3} + \sqrt{1 + 4\mu/3}\right) \approx \frac{3}{2}\hbar\omega\left(1 - \frac{\mu^2}{9}\right).$$
(1.40)

Легко убедиться, что отсутствие линейных по μ членов при выбранном соотношении между κ_{ρ} и κ_{z} будет выполняться для «центра тяжести» всех вырожденных уровней энергии гармонического осциллятора с $n_{x} + n_{y} + n_{z} = N$:

$$E_{n_x,n_y,n_z}^a = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega_\rho + (n_z + 1/2)\hbar\omega_z \approx \hbar\omega \left(\frac{3}{2} + N + \frac{\mu}{3}\frac{2n_z - n_x - n_y}{2}\right)$$
(1.41)

$$\sum_{n_z=0}^{N} \Delta E^a_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \omega \sum_{n_z=0}^{N} (3n_z - N)(N - n_z + 1) = 0.$$
 (1.42)

Данный результат воспроизводит вывод об отсутствии сдвига положения «центров тяжести» мультиплетов в сферически симметричной бесконечно глубокой квантовой яме, подвергающейся малой деформации [54].

Рассмотрим теперь аксиально симметричную КТ с потенциалом Гаусса вида:

$$V_G^a(r, z, \mu) = V_{\text{off}} \left[1 - \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a_x^2} - \frac{z^2}{a_z^2}\right) \right].$$
(1.43)

Здесь параметры потенциала Гаусса связаны с параметрами потенциала гармонического осциллятора таким же образом как и для сферически симметричной КТ: $\kappa_{\rho} = 2V_{\text{off}}/a_x^2$ и $\kappa_z = 2V_{\text{off}}/a_z^2$. При малой степени анизотропии μ можно снова воспользоваться теорией возмущений первого порядка. Для этого выделим сферическую и анизотропную части в аксиально симметричном потенциале Гаусса:

$$V_{G}^{a}(r, z, \mu) = V_{\text{off}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\kappa_{\rho}\rho^{2} + \kappa_{z}z^{2}}{2V_{off}}\right) \right] =$$
(1.44)
$$= V_{\text{off}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\kappa r^{2}}{2V_{\text{off}}}\right) \exp\left(-\frac{\kappa\mu}{V_{\text{off}}}\left(z^{2} - \frac{r^{2}}{3}\right)\right) \right] \approx$$
$$\approx V_{\text{off}} \left[1 - \exp\left(-\frac{r^{2}}{a}\right) + \exp\left(-\frac{r^{2}}{a}\right) \frac{\kappa\mu}{V_{\text{off}}}\left(z^{2} - \frac{r^{2}}{3}\right) \right] =$$
$$= V_{G}(r) + \Delta V_{G}^{a}(r, z, \mu),$$
$$\Delta V_{G}^{a}(r, z, \mu) = \exp\left(-\frac{r^{2}}{a}\right) \Delta V_{p}^{a}(r, z, \mu)$$
(1.45)

где $a = \sqrt{3}a_x a_z / \sqrt{a_x^2 + 2a_z^2}.$

Численный расчет показывает, что при $\mu < 1$ в расщеплении также отсутствуют линейные по μ члены, а расщепление равно $E_a^{\mu} \approx E_0 [1 - \mu^2/9]$. Учесть анизотропию потенциала можно также за счет преобразования анизотропного потенциала $V_G^a(r, z, \mu)$ к сферически симметричному виду [20, 52]. Это можно сделать при замене переменных $x \to x(a_x/a), y \to y(a_x/a)$ и $z \to z(a_z/a)$ [54]. В таком случае потенциал сохраняет сферическую симметрию, зато преобразуется оператор кинетической энергии. Компоненты оператора волнового вектора теперь будут иметь вид $k_x \to k_x(a/a_x), k_y \to k_y(a/a_x)$ и $k_z \to k_z(a/a_z)$, а оператор кинетической энергии запишется как:

$$\hat{H}_{k}^{a} = \frac{\hbar^{2}\hat{k}^{2}}{2m} + \mu \frac{\hbar^{2}}{m} \left[\frac{\hat{k}^{2}}{3} - \hat{k}_{z}^{2} \right] .$$
(1.46)

Найденные выражения для учета анизотропии формы потенциала справедливы для электронов в зоне проводимости и для дырок при $\beta = 1$. Анизотропные поправки не приводят к расщеплению основных состояний электрона и дырки, а общий сдвиг уровня энергии происходит во втром порядке по параметру анизотропии μ .

Найдем теперь вид анизотропных поправок в случае вырожденной валентной зоны Γ_8 . В данном случае можно снова учесть анизотропию потенциала через поправку к оператору потенциальной энергии $V_{\rm G}^a(r, z, \mu)$ или $V_{\rm osc}^a(r, z, \mu)$. Ввиду того, что при $\beta < 1$ в волновой функции дырки $1S_{3/2}$ существует компонента с l = 2, анизотропное возмущение теперь будет приводить к расщеплению состояний с различным M. Для основного состояния дырки $1S_{3/2}$ расщепление состояний с $M = \pm 3/2$ и $M = \pm 1/2$ равно:

$$\Delta_{1S_{3/2}}^{\text{pot}} = \frac{16\mu}{45} E_0 \cdot \int dx x^4 R_0(x) R_2(x) \,. \tag{1.47}$$

Для состояния $1P_{3/2}$ с различной величиной |M| расщепление равно:

$$\Delta_{1P_{3/2}}^{\text{pot}} = \frac{32\mu}{225} E_0 \cdot \int dx x^4 [2R_1(x)^2 - 2R_3(x)^2 + 3R_1(x)R_3(x)]. \quad (1.48)$$

Опять можем выразить анизотропию потенциала через анизотропную поправку к оператору кинетической энергии, представляющий собой в случае валентной зоны Г₈ гамильтониан Латтинжера [20, 52]:

$$\hat{H}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{a}} = \frac{2\mu}{3} \frac{\hbar^2}{2m_0} [(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma)(\hat{\boldsymbol{k}}^2 - 3\hat{\boldsymbol{k}_z}^2) - 2\gamma[(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{j}})^2 - 3\{(\hat{\boldsymbol{k}}\hat{\boldsymbol{j}})\hat{\boldsymbol{k}_z}\hat{\boldsymbol{j}_z}\}]], \qquad (1.49)$$

где $\{ab\} = (ab + ba)/2$. Тогда расщепление $\Delta E^{a} = \Delta_{k}^{a}$, связанное с разностью кинетических энергий для дырки $1S_{3/2}$ с |M| = 3/2 и |M| = 1/2 выражается как[52]:

$$\Delta_{1S_{3/2}}^{\rm kin} = \frac{\mu\hbar^2}{3m_h} \left[I_1^{\rm a} - \frac{1}{5}I_2^{\rm a} + \frac{4}{5}I_3^{\rm a} - \frac{1}{\beta} \left(I_1^{\rm a} - \frac{1}{5}I_2^{\rm a} - \frac{4}{5}I_3^{\rm a} \right) \right] , \qquad (1.50)$$

где

$$I_{1}^{a} = \int r^{2} dr \left[\frac{dR_{0}(r)}{dr} \right]^{2}, \qquad (1.51)$$

$$I_{2}^{a} = \int r^{2} dr \left(\left[\frac{dR_{2}(r)}{dr} \right]^{2} + \frac{6R_{2}(r)^{2}}{r^{2}} \right), \qquad (1.51)$$

$$I_{3}^{a} = \int r^{2} dr R_{2}(r) \left[\frac{d^{2}R_{0}(r)}{dr^{2}} - \frac{dR_{0}(r)}{rdr} \right].$$

Путем усреднения гамильтониана (1.49) на волновых функциях состояния дырки 1*P*_{3/2} найдем анизотропное расщепление через поправку к оператору кинетической энергии:

$$\Delta_{1P_{3/2}}^{\rm kin} = \frac{\mu\hbar^2}{3m_{hh}} \frac{1}{75} \left[I_{1p}^a + \frac{1}{\beta} I_{2p}^a \right]$$
(1.52)

где I_{1P} и I_{2P} являются интегралами от радиальных функций $R_1(r)$ и $R_3(r)$:

$$I_{1p}^{a} = \int_{0}^{\infty} r^{2} dr \left[\frac{d^{2}R_{1}(r)}{dr^{2}} \left[27R_{1}(r) + 6R_{3}(r) \right] + \frac{d^{2}R_{3}(r)}{dr^{2}} \left[6R_{1}(r) - 7R_{3}(r) \right] + \frac{dR_{1}(r)}{rdr} \left[54R_{1}(r) - 18R_{3}(r) \right] + \frac{dR_{3}(r)}{rdr} \left[42R_{1}(r) - 14R_{3}(r) \right] - \frac{54R_{1}^{2}(r)}{r^{2}} + \frac{84R_{3}^{2}(r)}{r^{2}} + \frac{66R_{1}(r)R_{3}(r)}{r^{2}} \right]$$
(1.53)

$$I_{2p}^{a} = \int_{0}^{\infty} r^{2} dr \left[-\frac{d^{2}R_{1}(r)}{dr^{2}} \left[11R_{1}(r) + 18R_{3}(r) \right] - \frac{d^{2}R_{3}(r)}{dr^{2}} \left[18R_{1}(r) + 9R_{3}(r) \right] + \frac{dR_{1}(r)}{rdr} \left[-22R_{1}(r) + 54R_{3}(r) \right] - \frac{dR_{3}(r)}{rdr} \left[126R_{1}(r) + 18R_{3}(r) \right] + \frac{22R_{1}^{2}(r)}{r^{2}} + \frac{108R_{3}^{2}(r)}{r^{2}} - \frac{198R_{1}(r)R_{3}(r)}{r^{2}} \right]$$
(1.54)

На рисунке 1.6(а) представлены результаты вариационного расчета с использованием возмущений $\Delta V_p^a(r,z,\mu)$ и $\Delta V_k^a(r,z,\mu)$ и численного расчета для величины $C = \Delta_{1S_{3/2}}/\mu E_0$, где $\Delta_{1S_{3/2}} = E_{M=\pm 1/2} - E_{M=\pm 3/2}$ для состояния дырки $1S_{3/2}$. Можно видеть, что результаты вариационного расчета анизотропного расщепления с использованием подобранных волновых функций близки к результату численного расчета. При этом анизотропные расщепления, вычисленные через поправку к потенциальной энергии и поправку к кинетической энергии, отличаются между собой, давая верхнюю и нижнюю границу для точного расчетного значения. В случае потенциала Гаусса точность расчета анизотропного расщепления падает с уменьшением величины потенциального барьера $\tilde{V}_{\rm off}$. Для состояния $1P_{3/2}$ расчет через поправку к потенциальной энергии дает хорошее согласие с точным расчетом во всем диапазоне значений β , тогда как расчет через поправку к кинетической энергии начинает сильно расходиться с численным расчетом при $\beta < 0.2$, что может быть связанно с особенностями численного вычисления интегралов пакетом Wolfram Mathematica. При этом для потенциала бесконечно глубокой прямоугольной ямы $V_{\rm box}(r)$, для которого известен аналитический вид волновых функций



Рис. 1.6: (а) Зависимость безразмерного параметра $C = \Delta_{1S_{3/2}}/\mu E_0$ для состояния дырки $1S_{3/2}$. Сплошные кривые соответствуют численному расчету, точечные кривые соответствуют расчету с учетом анизотропии через возмущение к оператору кинетической энергии, пунктирные кривые соответствуют расчету с учетом анизотропии через возмущение к оператору потенциальной энергии. (b) Зависимость отношения $\Delta_{1S_{3/2}}/E_0$ при $\beta = 0.15$, вычисленного по теории возмущений в линейном по μ приближении (пунктирные кривые), а также численно (сплошные кривые). Прямоугольником показана область применимости теории возмущений первого порядка.

дырки, расчет анизотропного расщепления через кинетическую поправку позволяет получить решение во всем диапазоне значений β .

Ввиду того, что численный расчет позволяет рассчитать расщепление состояний дырки при произвольной степени анизотропии потенциала, была произведена оценка применимости теории возмущений первого порядка. На рисунке 1.6(b) приведена зависимость расщепления для состояния $1S_{3/2}$ от степени анизотропии μ , полученная по теории возмущений, для потенциала $V_{\rm osc}(r)$ и потенциалов $V_{\rm G}(r)$ с различной высотой барьера $\tilde{V}_{\rm off}$ при $\beta = 0.15$. Можно видеть, что линейное по μ расщепление происходит до значений $|\mu| \approx 0.2$. Положение уровней энергии дырки с $M = \pm 3/2$ и $M = \pm 1/2$ при величине $\mu = 0.2$ показано на рисунке 1.7 для потенциалов $V_{\rm osc}(r)$ и $V_{\rm box}(r)$. Тогда как в случае потенциала гармонического осциллятора (см. рис. 1.7(a)) наблюдается только расщепление состояний с различным |M|, в потенциале $V_{\rm box}(r)$ происходит инверсия порядка уровней $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ в области $\beta = 0.15 - 0.2$ (см. рис. 1.7(b)).

Данный результат еще раз подчеркивает влияния типа локализующего потенциала на относительное положение уровней энергии двух нижних состояний дыр-


Рис. 1.7: Расщепление состояний дырки с различным |M| при $\mu = 0.2$ в случае потенциала $V_{\rm osc}(r)$ (а) и потенциала $V_{\rm box}(r)$ (b). Красные кривые соответствует состоянию дырки $1S_{3/2}$, черные кривые соответствуют состоянию дырки $1P_{3/2}$. Сплошные кривые соответствуют $M = \pm 1/2$, точечные кривые соответствуют $M = \pm 3/2$. На вставке в крупном масштабе показана область инверсии состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$. Единицы энергии для каждого из потенциалов выбраны в виде энергии соответствующего основного состояния дырки $1S_{3/2}$ при $\beta = 1$.

ки 1 $S_{3/2}$ и 1 $P_{3/2}$. Отметим, что возможность инверсии уровней дырки 1 $S_{3/2}$ и 1 $P_{3/2}$ ранее обсуждалась в работе [55] для КТ малого размера из полупроводников с малым значением спин-орбитального расщепления, например в CdS $\Delta_{SO} = 62$ мэВ и в InP $\Delta_{SO} = 108$ мэВ [56].

На рисунке 1.8 приведена зависимость относительного расщепления уровней дырки с различным |M| равная $u_{1S_{3/2}} = -\Delta_{1S_{3/2}}(\beta)/2\mu E_{1S_{3/2}}(\beta)$ (красная кривая) и $u_{1P_{3/2}} = -\Delta_{1P_{3/2}}(\beta)/2\mu E_{1P_{3/2}}(\beta)$ (черная кривая) для потенциала $V_{\rm osc}(r)$ (см. рис. 1.8(a)) и потенциала $V_{\rm box}(r)$ (см. рис. 1.8(b)). Из рисунков видно, что знак расщепления дырок с различной величиной |M| при любом значении β противоположен для состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ в случае $V_{\rm osc}(r)$. В случае потенциала $V_{\rm box}(r)$ знак анизотропного расщепления как состояния $1S_{3/2}$, так и состояния $1P_{3/2}$, сложным образом зависит от β . Таким образом, в отличие от расщепления, вызванного влиянием встроенного кристаллического поля, знак расщепления состояний дырки с различным |M|, вызванного анизотропией локализующего потенциала, существенно зависит от типа самого локализующего потенциала. В частности, на рисунке 1.8 можно видеть, что для интересующих нас значений $\beta \approx 0.2$ анизотропное расщеп-



Рис. 1.8: Зависимость функции $u(\beta)$ для уровней размерного квантования $1S_{3/2}$ (красные кривые) и $1P_{3/2}$ (черные кривые) в потенциалах (а) гармонического осциллятора $V_{\rm osc}(r)$ и (b) бесконечно глубокой квантовой ямы $V_{\rm box}(r)$.

ление дырочных состояний $1P_{3/2}$ имеет противоположный знак для потенциалов гармонического осциллятора $V_{\rm osc}(r)$ и бесконечно глубокой квантовой ямы $V_{\rm box}(r)$.

1.4 Зеемановское расщепление состояния дырки $1S_{3/2}$ в сферически симметричных потенциалах.

Помимо встроенного кристаллического поля и анизотропии локализующего потенциала к расщеплению состояний дырки приводит наличие внешнего магнитного поля. В этом случае происходит расщепление состояний с различным значением проекции полного углового момента дырки на направление внешнего магнитного поля M = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2. В объемном полупроводнике, помещенном в слабое магнитное поле, расщепление дырочных состояний в вершине валентной зоны Γ_8 описывается зеемановским членом:

$$\widehat{H}_Z = -2\mu_B \varkappa \left(\hat{\boldsymbol{j}} \boldsymbol{B} \right), \qquad (1.55)$$

где μ_B - магнетон Бора, \varkappa - магнитный параметр Латтинжера. Знак \varkappa определен таким образом, что нижнему состоянию дырки соответствует $j_z = 3/2$. В случае сферически симметричного потенциала для состояния $1S_{3/2}$ воздействие магнитного поля, рассчитанное по теории возмущений, можно выразить как [7, 29, 57]:

$$\widehat{H}_{\text{eff}} = -\mu_B g_{\text{h}} \left(\hat{\boldsymbol{J}} \boldsymbol{B} \right).$$
(1.56)

Эффективный g-фактор при этом будет определяется соотношением, содержащим параметры Латтинжера конкретного полупроводника и интегралы от комбинации радиальных функций $R_0(r)$ и $R_2(r)$ [29]:

$$g_{\rm h} = 2\varkappa + \frac{8}{5}\gamma I_1^{\rm g}(\beta) + \frac{4}{5} \left[\gamma_1 - 2\left(\gamma + \varkappa\right)\right] I_2^{\rm g}(\beta) , \qquad (1.57)$$

где

$$I_1^{\rm g}(\beta) = \int_0^\infty r^3 R_2(r) \frac{dR_0(r)}{dr} dr, \ I_2^{\rm g}(\beta) = \int_0^\infty r^2 R_2^2(r) dr.$$
(1.58)

Сами интегралы $I_1^{\rm g}(\beta)$ и $I_2^{\rm g}(\beta)$ определяются видом радиальных функций в конкретном сферически симметричном потенциале, а также параметрами материала γ и γ_1 , но не зависят от размера квантовой точки. На рисунке 1.9 представлена зависимость интегралов $I_1^{\rm g}(\beta)$ и $I_2^{\rm g}(\beta)$ от β в случае потенциалов гармонического осциллятора и потенциала Гаусса с высотой потенциального барьера $\tilde{V}_{\rm off} = 1$. Также приведены зависимости интегралов, полученные для сферически симметричных потенциалов другого типа. Зависимости интегралов $I_1^{\rm g}(\beta)$ и $I_2^{\rm g}(\beta)$ в случае потенциалов $V_{\rm osc}(r)$ и $V_{\rm G}(r)$ имеют одинаковый вид, при этом результаты расчета по теории возмущений с пробными функциями и прямого численного расчета снова хорошо совпадают. Величина g-фактора резидентной дырки во всех рассмотренных сферически симметричных потенциалах оказывается близка к -1 для интересующих нас материалов A_2B_6 .

Если теперь рассмотреть экситон в объемном материале, локализованный как целое, то величина g-фактора дырки будет иной. В случае локализованного экситона существует только относительное движение электрона и дырки, описываемое уравнением Шредингера вида:

$$\left[\frac{\hbar^2 \hat{k}^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{\gamma_1 + 5/2\gamma}{m_0}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_0} 2\gamma (\hat{k}\hat{j})^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} - E\right] \Psi_{\rm ex}(r) = 0, \qquad (1.59)$$



Рис. 1.9: Зависимость интегралов $I_1^g(\beta)$, $I_1^g(\beta)$ от параметра β в случае различных сферически симметричных потенциалов. Черная пунктирная линия соответствует потенциалу бесконечно глубокой квантовой ямы. Синяя сплошная кривая соответствует потенциалу нулевого радиуса [58]. Оранжевая сплошная кривая соответствует потенциалу однократно заряженного акцептора A^+ [59]. Точечная черная кривая соответствует численному расчету для потенциала гармонического осциллятора и полностью совпадает с результатом численного расчета для потенциала Гаусса с малым $\tilde{V}_{\text{off}} = 1$. Черная сплошная кривая показывает результат расчета в потенциале гармонического осциллятора с подобранными вариационными функциями $R_0(r), R_2(r)$ и также совпадают с расчетом для потенциала Гаусса с $\tilde{V}_{\text{off}} = 1$

где \hat{k} - оператор волнового вектора относительного движения дырки относительно электрона, $\mu_{\text{ex}} = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ - приведенная масса экситона, r - расстояние между электроном и дыркой, ϵ - диэлектрическая проницаемость. Данная задача преобразуется к задаче о дырке, локализованной на акцепторе, с учетом следующей перенормировки масс легкой и тяжелой дырок:

$$m_{lh}^* = \frac{m_0}{\gamma_1^* + 2\gamma}, \quad m_{hh}^* = \frac{m_0}{\gamma_1^* - 2\gamma}, \quad \gamma_1^* = \frac{1 + m_e^* \gamma_1}{m_e^*}.$$
 (1.60)

Перенормировка масс приводит к изменению параметра $\beta \to \beta^* = m_{lh}^*/m_{hh}^*$, по сравнению со случаем резидентной дырки, и, соответственно, g-фактора дырки, получаемого согласно выражению (1.57) с заменой $\beta \to \beta^*$ и $\gamma_1 \to \gamma_1^*$. Значения g-фактора дырки, вычисленные в сферическом приближении для гамильтониа-

на Латтинжера, для дырки в объемном материале, дырки в экситоне, а также дырки в сферически-симметричных потенциалах различного типа представлены в таблице 1.2.

	$g_h(bulk)$	$ g_h(ex) $	$g_h(V_{\rm osc})$	$g_h(V_{\rm box})$	$g_h(z.r.)$	β	β^*
w-CdSe	-0.76	-0.85	-1.14	-1.14	-1.08	0.28	0.78
zb-CdSe	0.93	0.33	-0.78	-0.91	-0.76	0.21	0.59
zb-ZnSe	0.41	0.01	-0.86	-1.04	-0.81	0.2	0.63
zb-CdTe	0.60	0.20	-0.82	-1.04	-0.78	0.19	0.69
zb-ZnTe	-0.05	-0.38	-1.00	-0.99	-0.97	0.25	0.68

Таблица 1.2: Значения дырочного g-фактора в объемных материалах A_2B_6 , вычисленные как $g_h(bulk) = 2\varkappa$, где $\varkappa = -2/3 + 5/3\gamma - 1/3\gamma_1$; в локализованном экситоне $g_h(ex)$; в потенциале гармонического осциллятора $g_h(V_{osc})$; в потенциале бесконечно глубокой ямы $g_h(V_{box})$; в потенциале нулевого радиуса $g_h(z.r.)$. Значения β и β^* получены с использованием параметров m_e^*, γ, γ_1 из таблицы 1.1.

1.5 Краткие итоги

В Главе 1 получены следующие результаты:

- Построены пробные волновые функции состояний дырки 1S_{3/2} и 1P_{3/2} в валентной зоне Г₈ для сферически симметричных потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса. Изучено влияние параметров потенциала Гаусса на наличие связанного состояния носителей заряда. Пробные волновые функции позволяют с хорошей степенью точности рассчитать не только энергию дырочных состояний, но и расщепление, вызванное анизотропией формы квантовой точки, встроенным кристаллическим полем и внешним магнитным полем.
- Установлено, что знак анизотропного расщепления дырочных состояний 1S_{3/2} и 1P_{3/2} с модулем проекции полного углового момента на ось анизотропии 3/2 и 1/2 в потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса противоположен при всех значения β = m_{lh}/m_{hh}. В случае потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы знак расщепления зависит от величины β и

одинаков в области
 $\beta \approx 0.2,$ характерном для рассматриваемых материало
в $A_2B_6.$

- В случае потенциала бесконечно глубокой анизотропной прямоугольной квантовой ямы обнаружен эффект инверсии порядка уровней дырки 1S_{3/2} и 1P_{3/2} в области β = m_{lh}/m_{hh} ≈ 0.15 при значениях параметра анизотропии μ ≈ 0.2.
- В материалах CdTe, ZnTe, CdSe, ZnSe со структурой цинковой обманки расчетный g-фактор резидентной дырки, локализованной на сферически симметричном потенциале, слабо зависит от конкретного вида потенциала и равен g_h ≈ -1. В случае дырки в объемном материале или дырки в локализованном экситоне значение g-фактора дырки определяется параметрами Латтинжера конкретного материала. Для вюрцитного CdSe во всех рассматриваемых случаях g_h ≈ -1.

Глава 2

Корреляция состояний электронов и дырок в экситонах и биэкситонах

2.1 Введение

При рассмотрении экситонных комплексов, образованных электронами и дырками, необходимо учитывать кулоновское взаимодействие, которое приводит к модификации состояний одиночных носителей, рассмотренных в главе 1. Также важную роль играет обменная часть кулоновского взаимодействия, которая формирует тонкую энергетическую структуру, определяющую оптические свойства квантовых точек.

Кулоновское взаимодействие электронов и дырок значительно усиливаются, по сравнению с объемным полупроводником, в условиях сильного размерного квантования, а также при существовании разницы диэлектрических проницаемостей материалов квантовой точки и окружающей матрицы. Например, энергия связи экситона, равная разнице между суммарной энергией квантования одиночных носителей и энергией экситона $E_X^b = E_e + E_h - E_X$ (E_e, E_h - энергии одиночных электрона и дырки, E_X - энергия экситона), в коллоидных КТ CdSe малого радиуса возрастает как 1/a и может достигать сотен мэВ [60]. Одновременно с этим наблюдается увеличение энергии связи биэкситона, равной разнице между удвоенной энергией экситона и энергией биэкситона $E_{XX}^b = 2E_X - E_{XX}$ (E_{XX} - энергия биэкситона). Например, для МПЭ квантовых точек CdZnSe типичное значение энергии связи биэкситона составляет ≈ 20 мэВ [61, 62, 63], при 5 мэВ в объемном CdSe [64]. В случае коллоидных KT CdSe за счет разницы диэлектрических проницаемостей KT и окружающей матрицы энергия связи биэкситона может достигать 50 мэВ [13, 65]. В отличие от экситона увеличение энергии связи биэкситона вызвано не столько возрастанием интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки при уменьшении размера KT, сколько корреляциями между состояниями носителей заряда.

Большое количество экспериментальных исследований как линейных, так и нелинейных оптических свойств коллоидных квантовых точек, которые стали проводится после открытия эффекта размерного квантования В.И.Екимовым [1], повлекло за собой появление теоретических работ, направленных на описание кулоновского взаимодействия носителей заряда, локализованных в малой области пространства. Был изучен эффект влияния на энергию связи экситонных комплексов разницы диэлектрических проницаемостей полупроводника и окружающей среды [18, 66], предложенный независимо Н.С.Рытовой [67] и Л.В. Келдышем [68] еще до открытия квантовых точек. Для расчетов в основном использовался модельный потенциал бесконечно глубокой квантовой ямы, а сам расчет производился вариационным методом [18, 66], по теории возмущений второго и третьего порядков [69, 70], а также методами численный матричной диагонализации и квантового Монте-Карло [71]. Позже, с развитием методов, требующих больших вычислительных мощностей, появились теоретические работы с расчетом энергии связи биэкситона методом сильной связи [14], методом псевдопотенциала [17], а также путем расчета из первых принципов [13] и теорией связанных кластеров [72]. В отсутствии диэлектрического конфайнмента все приведенные работы предсказывают для квантовых точек с радиусом меньше боровского экситонного радиуса *a*_{ex} в объемном материале ($a_{\rm ex} \approx 5.6$ нм в CdSe) энергию связи биэкситона порядка энергии экситонного ридберга $R_{\rm ex} = R_{\rm y} \mu_{\rm ex} / \varepsilon^2$, где $R_{\rm y} = 13, 6$ эВ, $\mu_{\rm ex}$ - приведенная масса экситона $\mu_{\mathrm{ex}} = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*), \epsilon$ - статическая диэлектрическая проницаемость, $R_{\rm ex} \approx 15$ мэВ в случае CdSe [64]. Стоит отметить, что в работе [66] при сильном диэлектрическом контрасте $\epsilon_{\rm in}/\epsilon_{\rm out} = 4$, где $\epsilon_{\rm in}$ - диэлектрическая проницаемость KT и $\epsilon_{\rm in}$ - диэлектрическая проницаемость матрицы, было получено увеличение расчетной энергии связи биэкситона вплоть до $5R_{\rm ex}$ в KT малого радиуса, что согласуется с наблюдаемыми значениями в коллоидных KT [13, 65].

В интересующих нас квантовых точках с градиентным изменением состава локализующий потенциал является плавным, при этом для МПЭ квантовых точек высота барьера будет конечна. Поэтому представляется интересным теоретическое сравнение зависимости энергии связи биэкситона, локализованного в квантовых точках с плавным и резким потенциалом. Как и в случае расчета энергии одиночных носителей заряда будем использовать вариационный метод в рамках **kp** теории возмущений. В предыдущих работах расчет энергии связи биэкситона вариационным методом осуществлялся для модельного потенциала с бесконечно высокими барьерами в приближении простой валентной зоны [66] и сложной валентной зоны [52]. Рассмотрение биэкситонов в плавном потенциале производилось для случая тонкого квантового диска, имеющего параболическую зависимость потенциала в плоскости диска [73]. Сложная структура валентной зоны при этом не учитывалась.

В данной главе приводятся результаты вариационного расчета энергии связи экситона и биэкситона для плавных потенциалов гармонического осциллятора $V_{\rm osc}(r)$ и Гаусса $V_{\rm G}(r)$, а также для потенциала бесконечно глубокой прямоугольной квантовой ямы $V_{\rm box}(r)$. В первом разделе обсуждаются условия для сравнения рассматриваемых потенциалов и приводятся результаты для энергии связи экситона. Представлен расчет плотности экситонных состояний в ансамбле МПЭ квантовых точек CdZnSe, проведенный на основании ПЭМ гистограммы распределения КТ по размерам. Во втором разделе приводится анализ учета корреляций на вычисленное значение энергии связи биэкситона в зависимости от типа локализующего потенциала, а также рассмотрены биэкситонные состояния с различными комбинациями расположения двух дырок на уровнях $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ с учетом обменного взаимодействия между дырками.

2.2 Расчет энергии связи экситона

2.2.1 Условие одинаковой локализации и учет корреляций между состояниями электрона и дырки в случае экситона

В первой главе были представлены результаты исследования свойств состояний одиночных электрона и дырки в различных локализующих потенциалах сферической и аксиальной симметрии. Чтобы проанализировать, как вид локализующего потенциала влияет на свойства экситонных комплексов, нужно в первую очередь выбрать критерий для сравнения.

Энергии связи экситона и биэкситона сильно зависят от соотношения размеров областей локализации электронов и дырок, которые определяются видом потенциала. Так в потенциале $V_{\rm box}(r)$ в пределе $\beta = m_{lh}/m_{hh} = 1$ радиусы локализации электрона и дырки, определяемые как $r_{\rm loc} = \sqrt{\langle \psi^*(r) | r^2 | \psi(r) \rangle} (\psi(r)$ - волновая функция), не зависят от масс носителей и приблизительно равны 0.53 abox, где a_{box} - радиус потенциала $V_{\mathrm{box}}(r)$. В пределе $\beta = 0$ значение r_{loc} для дырки изменится незначительно $r_{\rm loc,h}(\beta = 0) \approx 0.55 a_{\rm box}$. Для потенциала гармонического осциллятора V_{osc}(r) радиус локализации определяется осцилляторной длиной $L^4 = \hbar^2/(\kappa m^*)$ и может быть легко найден как $r_{
m loc} = L\sqrt{3/2}$. При этом одному Lмогут соответствовать различные соотношения между κ и m^* . В пределе $\beta = 1$ из равенства радиусов локализации в потенциалах $V_{\rm box}(r)$ и $V_{\rm osc}(r)$ получается следующее соотношение (одинаковое для электронов и дырок) между радиусом $a_{\rm box}$ и осцилляторной длиной L: $L = 0.434 a_{\text{box}}$. В случае $L_{\text{e}} = L_{\text{h}}$ при различных массах электрона и дырки следует, что жесткости потенциалов $\kappa_{\rm e,h}$ будут также различны. При рассмотрении потенциала Гаусса V_G(r) нельзя установить однозначного соответствия между параметрами потенциалов ввиду того, что локализация ча-



Рис. 2.1: Вид потенциалов $V_{\text{box}}(r)$ (черна кривая), $V_{\text{osc}}(r)$ (красная кривая), $V_{\text{G}}(r)$ (синяя и оранжевая кривые) с одинаковыми радиусами локализации r_{loc} одиночных носителей заряда. В качестве единиц энергии выбрана энергия основного состояния в потенциале $V_{\text{box}}(r)$.

стиц будет зависеть одновременно от высоты барьера V_{off} и характерной длины a. По этой причине для каждого значения V_{off} нужно подбирать a, позволяющую получить такой же радиус локализации как и в потенциалах $V_{\text{osc}}(r)$ и $V_{\text{box}}(r)$. Вид используемых при дальнейших расчетах потенциалов с одинаковой локализацией представлен на рисунке 2.1.При выбранном условии одинаковой локализации поведение потенциалов $V_{\text{osc}}(r)$ и $V_{\text{G}}(r)$ не выполняется условие $\kappa = 2V_{\text{off}}/a^2$, использованное в главе 1.

Теперь, когда мы определились с условием для сравнения различных потенциалов, перейдем к вычислению энергии связи экситона. Поскольку разница диэлектрических проницаемостей между материалом квантовой точки и матрицы в МПЭ системе Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe мала, то мы полагаем их равными, и пренебрегаем вкладами, обусловленными наличием диэлектрического контраста [66, 18]. Для случая коллоидных КТ такой расчет даст нам оценку снизу для энергии связи экситона и биэкситона, а также позволит сравнить полученные результаты с ранее опубликованными данными, полученными различными методами расчета.

Рассмотрим экситон, локализованный в квантовой точке с радиусом $a_{\text{box}} < a_{\text{ex}}$, когда выполнен режим сильного размерного квантования для экситона как целого. В рассматриваемом пределе полная волновая функция экситона может быть факторизована на произведение волновых функций электрона и дырки. Гамильтониан для экситона имеет вид:

$$\hat{H}_{\rm X} = \hat{H}_{\rm h} + \hat{H}_{\rm e} - \frac{e^2}{\epsilon |\boldsymbol{r}_{\rm e} - \boldsymbol{r}_{\rm h}|}$$
(2.1)

где $\hat{H}_{\rm e,h}$ - гамильтониан одиночного электрона (дырки), из выражения (1.5). В режиме сильного размерного квантования энергию связи экситона можно найти в рамках первого порядка теории возмущений путем усреднения оператора кулоновского взаимодействия из выражения (2.1) на одночастичных волновых функциях электрона и дырки в соответствующем потенциале. Отношение полученной таким образом величины энергии связи $E_{\rm C}$ к энергии размерного квантования изолированных носителей заряда будет $\propto 1/\mu a_{\rm box}$, где μ – приведенная масса экситона, то есть не зависит от отношения масс электрона и дырки явным образом. Однако может оказаться, что хотя условие $a_{\rm box} < a_{\rm ex}$ выполнено, энергии квантования электрона и дырки сильно различаются, то есть реализуется адиабатический режим, когда для описания состояния дырки становится существенно влияние потенциала кулоновского взаимодействия, усредненный по быстрому движению электрона [10].

Проследим зависимость энергии связи экситона от отношения масс электрона и дырки при фиксированной величине μ . Для этого найдем энергию связи экситона вариационным методом с пробной функцией, позволяющей учесть влияние кулоновского взаимодействия на волновые функции электрона и дырки. В предельном случае простой валентной зоны, $\beta = 1$, для потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса пробные функции для экситона имеют вид:

$$\Psi_{\rm osc,G}^{\rm ex}(\boldsymbol{r}_{\rm e},\boldsymbol{r}_{\rm h}) = \psi_{\alpha_{\rm e}}(r_{\rm e})\psi_{\alpha_{\rm h}}(r_{\rm h}), \qquad (2.2)$$

$$\psi_{\alpha_{\rm e,h}}(r_{\rm e,h}) = \frac{2\alpha_{\rm e,h}^{3/4}}{\pi^{1/4}L_{\rm e,h}^{3/2}} \exp\left[-\frac{\alpha_{\rm e,h}r_{\rm e,h}^2}{2L_{\rm e,h}^2}\right]Y_{00} ,$$

Для потенциала $V_{\text{box}}(r)$ пробная волновая функцию экситона имеет вид:

$$\Psi_{\text{box}}^{\text{ex}}(\boldsymbol{r}_{\text{e}},\boldsymbol{r}_{\text{h}}) = \psi_{\text{box}}^{0}(r_{\text{e}})\psi_{\text{box}}^{0}(r_{\text{h}})\exp\left(-\alpha_{\text{e}}r_{\text{e}}^{2} - \alpha_{\text{h}}r_{\text{h}}^{2}\right), \qquad (2.3)$$
$$\psi_{\text{box}}^{0}(r_{\text{e},\text{h}}) = \sqrt{\frac{2}{a_{\text{box}}}}\frac{\sin(\pi r_{\text{e},\text{h}}/a_{\text{box}})}{r_{\text{e},\text{h}}}Y_{00}$$

где $\alpha_{\rm e}$ и $\alpha_{\rm h}$ – вариационные параметры, позволяющие учесть изменение одночастичных волновых функций, возникающее вследствие кулоновского притяжения между носителями заряда. Отметим, что параметры $\alpha_{\rm e}$ и $\alpha_{\rm h}$ для экситона всегда положительны, так как притяжение между электроном и дыркой усиливает локализацию носителей заряда.

При фиксированном радиусе квантовой точки a_{box} зависимость энергии связи экситона, вычисленной вариационным методом, E_X^b от масс носителей заряда будет определяться двумя факторами. Первый заключается в росте энергии связи экситона с увеличением приведенной массы экситона μ , что вызвано увеличением роли кулоновского взаимодействия по сравнению с размерным квантованием, то есть ослаблением условия $a_{box} < a_{ex}$. Второй фактор проявляется при уменьшении отношения m_e/m_h при постоянном μ . В этом случае, хотя экситон как целое будет находиться в режиме сильного размерного квантования, при малых m_e/m_h энергия размерного квантования электрона будет много больше энергии размерного квантования дырки. Тогда становится применимым адиабатическое приближение, когда на дырку будет дополнительно действовать потенциал кулоновского взаимодействия, усредненный на волновой функции электрона [10]. Эффективный потенциал, действующий на дырку в адиабатическом приближении в случае потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы, с высокой точностью может быть



Рис. 2.2: (а) Отношение энергии связи экситона, вычисленной с учетом корреляций между состояниями электрона и дырки E_X^b к энергии связи, вычисленной по теории возмущений E_C для потенциалов $V_{\rm osc}(r)$ (красные кривые) и $V_{\rm box}(r)$ (черные кривые) для КТ радиусом $0.6a_{\rm ex}$ (точечные кривые) и $0.2a_{\rm ex}$ (сплошные кривые) (b) Зависимость энергии связи экситона E_X^b от радиуса КТ для потенциалов $V_{\rm osc}(r)$ (красная кривая) и $V_{\rm box}(r)$ (черная кривая).

аппроксимирован потенциалом Гаусса вплоть до границы квантовой точки:

$$V_{\rm adi}(x) = \frac{e^2}{\epsilon a_{\rm box}} \left[-2.348 + 0.508 \frac{\pi^2}{3} \left[1 - \exp(-x^2/0.508) \right] \right], \tag{2.4}$$

где $x = r/a_{\text{box}}$.

В главе 1 речь шла о дырке, локализованной в сферически симметричных потенциалах различного вида. Как следует из формулы (2.4) в адиабатическом режиме вид локализующего потенциала будет различным для резидентной дырки, дырки в экситоне и дырки в отрицательно заряженном трионе. В результате соответствующие g-фактор дырки и анизотропное расщепление будут различны. Наиболее ярко данный эффект может проявиться именно для анизотропного расщепления, так как g-фактор дырки в рассматриваемых материалах A_2B_6 остается практически неизменным в различных сферически симметричных потенциалах, как это было показано в главе 1.

Рисунок 2.2(a) демонстрирует, что вариационный метод позволяет проследить переход от режима сильного размерного квантования для обоих носителей к адиабатическому режиму для дырки, который реализуется при $m_e/m_h < 0.1$. Наиболее подходящим материалом для реализации адиабатического режима является CdTe, в котором $m_e/m_h \approx 0.1$, в случае же CdSe $m_e/m_h \approx 0.2$, поэтому для рассмотрения экситона оказывается достаточно теории возмущений первого порядка.

Зависимости энергии связи экситона $E_{\rm X}^b$ от радиуса квантовой точки $a_{\rm box}$ для потенциалов $V_{\rm box}(r)$, $V_{\rm osc}(r)$, $V_{\rm G}(r)$ с одинаковым радиусом локализации электронов и дырок $r_{\rm e,loc} = r_{\rm h,loc}$ показаны на рисунке 2.2(b). Зависимости $E_{\rm X}^b$ для потенциалов $V_{\rm G}(r)$ с различной характерной длиной a практически точно совпадают с зависимостью для потенциала $V_{\rm osc}(r)$. Значения $E_{\rm X}^b$ при $\beta = 0$ мало отличается от значений, полученных при $\beta = 1$, для всех исследуемых потенциалов, если параметры потенциалов при $\beta = 0$ выбраны так, что $r_{\rm loc}(\beta = 1) = r_{\rm loc}(\beta = 0)$. Таким образом, для экситона величина $E_{\rm X}^b$ при одинаковой локализации одиночных электрона и дырки слабо зависит от вида потенциала и величины β , несмотря на то, что сами значения полной энергии экситона $E_{\rm X}$ будут существенно различны.

2.2.2 Моделирование плотности экситонных состояний в ансамбле эпитаксиальных квантовых точек CdZnSe

В данном подразделе приводятся результаты сопоставления расчетного спектра плотности экситонных состояний в предположении наличия изолированных квантовых точек с экспериментально наблюдаемым положением и шириной полосы фотолюминесценции в ансамбле квантовых точек CdZnSe, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Экспериментальная часть работы была выполнена К. Беляевым в ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

Образцы представляют собой массив неоднородных по размеру KT CdZnSe с плотностью $10^{10} - 10^{11}$ см⁻², полученный за счет вставки слоя CdSe толщиной 2.1 монослоя в матрицу ZnSe. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии в планарной геометрии показали, что размер KT в плоскости структуры изменяется в пределах 2-12 нм, с максимумов в области 3 нм. Гистограмма распределения KT по размеру представлена на рисунке 2.4(a). На основании полученной гистограммы было предпринято моделирование плотности экситонных состояний в ансамбле в предположении изолированных квантовых точек. Такой подход обусловлен тем, что характерное расстояние между КТ в плоскости структуры составляет порядка 10 нм. При таких расстояниях между КТ для низких температур (4 – 10 K), когда температурным выбросом экситонов из КТ и туннелированием между КТ можно пренебречь, экситоны должны равновероятно заселять все квантовые точки в ансамбле при условии надбарьерного возбуждения в матрицу ZnSe.

Для расчета энергии основного состояния экситона будем рассматривать экситоны, образованные электронами и дырками, локализованными в анизотропном потенциале Гаусса:

$$V_{\rm G}(r) = V_{e,h} \left[1 - \exp\left(-\rho^2/a_x^2\right) \exp\left(-z^2/a_z^2\right) \right], \qquad (2.5)$$

где ρ и z - координаты в плоскости и вдоль направления роста структуры, отсчитанные от центра КТ. Считалось, что наблюдаемый в ПЭМ анализе латеральный размер $d_{\rm lat}$ связан с характерной латеральной длиной в потенциале $V_{\rm G}(r)$ как $a_x = d_{\rm lat}/2$. В виду того, что вертикальный размер КТbu a_z неизвестен, считалось что маленькие КТ ($d_{\rm lat} \approx 2$ нм) имеют форму близкую к сферической $a_x = a_z$, а с увеличением $d_{\rm lat}$ степень анизотропии возрастает как $\mu = -0.2 + 0.1 d_{lat}/a_0$, где $a_0 = 1$ нм. А соответствующий размер a_z равен:

$$a_z = a_x \sqrt{\frac{1 - 2/3\mu}{1 + 4/3\mu}} \tag{2.6}$$

Параметры потенциальных барьеров для электронов и дырок в исследуемой системе выбраны следующим образом. Величина потенциального барьера для электронов и дырок считается равной разрыву зоны проводимости и валентной зоны между материалом квантовой точки и матрицей ZnSe, соответственно. Сначала вычислялась энергия невзаимодействующих электрона и дырки в сферической квантовой точке KT радиуса $(a_x^2 a_z)^{1/3}$ с величиной барьеров для электронов и дырок, выраженных в эВ [74]:

$$V_e = 3/4 \left[2.82 - (1-x)2.82 - 1.74x + 0.387x(1-x) \right], \qquad (2.7)$$
$$V_h = 1/4 \left[2.82 - (1-x)2.82 - 1.74x + 0.387x(1-x) \right].$$



Рис. 2.3: Зависимости энергии экситона от латерального размера квантовой точки и концентрации МПЭСd в центре квантовой точки. Вертикальной пунктирной кривой показана величина запрещенной зоны в ZnSe.

Здесь x - концентрация Cd в центре квантовой точки $Cd_xZn_{1-x}Se$ градиентного состава.

Учет анизотропного расщепления состояний тяжелой и легкой дырки, а также учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки производился по теории возмущений первого порядка на волновых функциях сферической задачи при $\beta = 0.2$ с использованием пробных волновых функций, приведенных в главе 1.

Оценка зависимости энергии экситона от размера квантовой точки и концентрации Cd в центре показала, что наблюдаемая фотолюминесценция от ансамбля должна соответствовать квантовым точкам с концентрацией Cd $\approx 0.6 - 1$ и латеральным размером a = 4 - 6 нм (см. рис. 2.3). Соответственно, для модельного расчета было взято среднее значение концентрации x = 0.8 и рассчитана плотности экситонных состояний путем преобразования ПЭМ гистограммы распределения KT по размерам в соответствующую гистограмму распределения энергий экситона $E_{\rm ex}$ в данных KT, вычисленных как:

$$E_{\rm ex} = E_e + E_{h,\beta=0.2} - \Delta_{sh,\beta=0.2} - E_{Coul,\beta=0.2}, \qquad (2.8)$$

где $E_e, E_{h,\beta=0.2}$ - энергии квантования электрона и дырки в потенциале (2.5), $\Delta_{sh,\beta=0.2}, E_{Coul,\beta=0.2}$ - энергии анизотропного расщепления и кулоновского притяжения, вычисленные по теории возмущений первого порядка.

Сравнение результатов расчета с экспериментальной линией фотолюминесцен-



Рис. 2.4: (a) Распределение по латеральным размерам квантовых точек в структуре со вставкой CdSe 2.1 ML. (b) Спектр фотолюминесценции (синяя кривая) и расчетный спектр плотности экситонных состояний в ансамбле.

ции показало, что спектр расчетной плотности экситонных состояний оказывается намного шире, а его пик сдвинут в область больших энергий (см. рис. 2.4(b)). На основании этого был сделан вывод о том, что, несмотря на большое расстояние между квантовыми точками в плоскости образца $d \approx 10$ нм, даже при низких температурах локализация и излучательная рекомбинация экситонов происходит только в квантовых точках большого размера. Данное явление может быть связано с тем, что в рассматриваемом образце с поверхностной плотностью квантовых точек $10^{10} - 10^{11}$ см⁻², наблюдаемые в ПЭМ анализе отдельные квантовые точки, уже не могут рассматриваться как полностью изолированные, и необходимо учитывать процессы переноса между квантовыми точками в ансамбле. Перенос может быть обусловлен наличием насыщенный Cd слой [75], приводящий к понижению потенциального барьера для экситонов в плоскости образца. Также может иметь место диполь-дипольный перенос энергии, существование которого было показано в структурах с двумя вставками квантовых точек CdZnSe различного размера, разделенных барьером ZnSe [76]. Еще одной возможной причиной расхождения результатов расчета с экспериментальным спектром ФЛ может быть различие в максимальной концентрации Cd в центре KT в зависимости от наблюдаемого латерального размера. Из рисунка 2.3 можно видеть, что в КТ малого размера, на которые приходится максимум в ПЭМ гистограмме, при концентрации Cd меньше 0.6 экситоны становятся делокализованными.

2.3 Расчет энергии связи биэкситона

2.3.1 Корреляции между состояниями электронов и дырок в биэкситоне в случае простой валентной зоны

В предыдущем разделе было показано, что для экситона теория возмущений первого порядка позволяет довольно точно оценить его энергию связи E_X^b . В случае биэкситона при $\beta = 1$ энергия связи E_{XX}^b , вычисленная в первом порядке теории возмущений для потенциала $V_{\text{box}}(r)$, будет тождественно равна нулю, ввиду равенства энергий кулоновского притяжения и отталкивания для двух электронов и двух дырок. В случае $\beta = 0$ для потенциала $V_{\text{box}}(r)$ энергия E_{XX}^b оказывается отрицательна из-за различного вида волновых функций электронов и дырок [27]. Данный результат закономерен, так как этот подход никак не учитывает корреляций между состояниями носителей заряда, определяющих положительный либо отрицательный баланс между энергиями кулоновского притяжения и отталкивания в биэкситоне.

Для учета корреляции между состояниями электронов и дырок будем использовать вариационный метод расчета с гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H}_{XX} = \sum_{i=1}^{2} \hat{H}_{h,i} + \sum_{i=1}^{2} \hat{H}_{e,i} - \sum_{i,j=1,2} \frac{e^2}{\epsilon |\boldsymbol{r}_{ei} - \boldsymbol{r}_{hj}|} + \frac{e^2}{\epsilon |\boldsymbol{r}_{e1} - \boldsymbol{r}_{e2}|} + \frac{e^2}{\epsilon |\boldsymbol{r}_{h1} - \boldsymbol{r}_{h2}|} \quad (2.9)$$

Здесь первые два члена представляют собой суммарную энергию невзаиимодействующих электронов и дырок, третий член представляет сумму попарных энергий кулоновского притяжения двух электронов и двух дырок, четвертый и пятый члены представляют собой энергию кулоновского отталкивания электронов и дырок, соответственно. Считая, что волновая функция биэкситона может быть, как и в случае экситона, факторизована на произведение волновых функций электронной и дырочной подсистем, запишем:

$$\Psi_{\rm XX} = \varphi_h(r_{h1}, r_{h2})\varphi_e(r_{e1}, r_{e2}) \tag{2.10}$$

Волновая функция биэкситона с учетом спинов электронов и дырок должна быть антисимметричной относительно перестановок одинаковых носителей заряда между собой. Для простой валентной зоны спиновая часть волновой функции электронной и дырочной подсистемы будет анитисимметрична из-за принципа Паули. Это приводит к условию симметричности координатных частей волновых функций электронной и дырочной подсистем. Для решения задачи в квантовой точке с потенциалом гармонического осциллятора и потенциалом Гаусса мы используем двухчастичные симметризованные волновые функции координат для электронов и дырок, образованные из соответствующих одночастичных функций $\psi_{\alpha}(r)$ из выражения (2.2):

$$\varphi(r_1, r_2) = \psi_{\alpha_1}(r_1)\psi_{\alpha_2}(r_2) + \psi_{\alpha_2}(r_1)\psi_{\alpha_1}(r_2)$$
(2.11)

Для потенциала бесконечно глубокой прямоугольной квантовой ямы использовалась следующая волновая функция для обеих подсистем:

$$\varphi(r_1, r_2) = \psi_{\text{box}}^0(r_1)\psi_{\text{box}}^0(r_2) \left[\exp\left(-\alpha_1 r_1^2 - \alpha_2 r_2^2\right) + \exp\left(-\alpha_2 r_1^2 - \alpha_1 r_2^2\right) \right].$$
(2.12)

где функции $\psi_{\text{box}}^0(r_1, r_2)$ определены согласно выражению (2.3). Заметим, что, в отличие от пробной волновой функции экситона (2.3), для потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы допустимы отрицательные значения вариационных параметров α_1 и α_2 в функции (2.12). Это позволяет дополнительно оптимизировать энергию кулоновского взаимодействия между носителями заряда.

Приведенные волновые функции содержат два вариационных параметра α_1, α_2 , которые позволяют учесть корреляции между носителями за счет модификации вида радиальных волновых функций при сохраняющихся угловых волновых функциях. При таком подходе частицы могут иметь различные радиусы локализации $r_{\rm loc}$, что позволяет оптимизировать энергию кулоновского взаимодействия. Дополнительно оптимизировать баланс между энергиями кулоновского отталкивания и притяжения можно за счет вариационного параметра в угловой компоненте волновой функции электронной и дырочной подсистем. Это может быть реализовано в рамках подхода, предложенного в работе [77], в которой вариационным методом была рассчитана энергия связи для отрицательно заряженного иона водорода. Отличие между двумя задачами состоит лишь в том, что кроме системы из двух взаимодействующих электронов, дополнительно существует система двух взаимодействующих дырок. При этом обе системы взаимодействуют между собой. В результате была выбрана следующая двухчастичная волновая функция электронной (дырочной) подсистемы с дополнительным вариационным параметром:

$$\varphi_p(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = N\varphi(r_1, r_2)(1 + C_p(\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})^2)$$
(2.13)

где C_p - поляризационный вариационный параметр, N - нормировочный множитель. По сравнению с оригинальной работой [77], в которой поляризация электронов в ионе водорода определялась членом вида $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, мы используем член вида $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2$. Такой выбор не приводит к ухудшению расчетной величины энергии связи биэкситона, при том, что разложение $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2$ по сферическим гармоникам имеет простой вид, значительно упрощающий вычисления:

$$(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\frac{4\pi}{3}\sum_{m=-1}^1 Y_{1,m}^*(\Omega_1)Y_{1,m}(\Omega_2). \quad (2.14)$$

Путем вычисления матричного элемента гамильтониана биэкситона (2.9) на волновых функциях из уравнения (2.13) было получено выражение для энергии биэкситона, зависящее от шести вариационных параметров: четыре параметра, модифицирующие радиус локализации носителей, и два параметра, отвечающие за поляризацию одноименно заряженных частиц. Проследить влияние количества учитываемых вариационных параметров на расчетную энергию связи биэкситона можно на рисунке 2.5.



Рис. 2.5: Зависимость энергии связи биэкситона для (а) потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы; (b) потенциала гармонического осциллятора либо Гаусса. Черные кривые рассчитаны без поляризационных членов, зеленые - с учетом поляризации электронов, синие - с учетом поляризации дырок, красные - с учетом поляризации как электронов, так и дырок.

Отметим, что уже при расчете без поляризационных членов ($C_{ph} = C_{pe} = 0$) удается получить положительную энергию связи биэкситона, как в плавных потенциалах $V_{\rm osc}(r)$ и $V_{\rm G}(r)$, так и в резком потенциале $V_{\rm box}(r)$. Учет поляризационного члена только в электронной или только в дырочной подсистеме приводит к дополнительному увеличению энергии связи биэкситона, причем поляризация более тяжелых частиц, в нашем случае дырок, дает больший выигрыш в энергии связи. Суммарная энергия связи биэкситона с учетом всех вариационных параметров достигает $0.9R_{\rm ex}$ в самых маленьких квантовых точках с радиусом $\approx 0.2a_{\rm ex}$. Можно видеть, что в случае плавных потенциалов энергия связи биэкситона почти не зависит от радиуса квантовой точки $a_{\rm box}$, в отличие от энергии связи в потенциале $V_{\text{box}}(r)$. Сопоставление расчетных энергий связи биэкситона с учетом всех поляризационных членов с раннее опубликованными результатами расчетов, полученными различными методами приведено на рисунке 2.6. Можно видеть, что учет корреляций между носителями заряда вариационным методом с выбранным нами видом волновых функций дает значения энергии связи сопоставимые с результатами более сложных расчетов методами псевдопотенциала и сильной связи.

Приведенные результаты расчета были получены с высокочастотной диэлек-



Рис. 2.6: Зависимость энергии связи биэкситона E_{XX}^b от радиуса КТ, полученная вариационным методом для потенциалов $V_{osc}(r)$ (черная кривая) и $V_{box}(r)$ (красная кривая). Результаты расчетов из ранее опубликованных работ показаны символами: черный [66], зеленый [14], оранжевый[17], синий [13], голубой [72].

трической проницаемостью для CdSe $\epsilon = \epsilon_{\infty} = 6.2$ [78]. Вопрос о том, какое значение ϵ нужно использовать в случае квантоворазмерных систем ранее поднимался неоднократно [79, 80, 81]. Использование в наших расчетах статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = 10$, либо диэлектрической проницаемости на частоте экситонного резонанса $\epsilon_b = 8.4$ не приводит к качественному изменению зависимостей энергии связи биэкситона в исследуемых потенциалах, а только к уменьшению величины E_{XX}^b , что вызвано влиянием ϵ на кулоновское взаимодействие.

Таким образом, был разработан подход позволяющий учесть корреляции между состояниями носителей заряда в биэкситоне, локализованном в квантовых точках с резким и плавным типом изменения локализующего потенциала, а результаты расчетов хорошо согласуются с ранее опубликованными работами по данной тематике.

2.3.2 Тонкая структура биэкситонных состояний в случае сложной валентной зоны

Рассмотренное выше основное состояние биэкситона, для которого полный угловой момент каждой дырки равен ее спину, может иметь только одну конфигурацию с антипараллельными спинами. Учет наличия орбитального углового момента $l_{\rm orb} = 1$ в валентной зоне Γ_8 приводит к появлению серии биэкситонных состояний, отличающихся величиной полного углового момента двух дырок.

Влияние обменного взаимодействия двух дырок на порядок биэкситонных уровней с различной величиной полного углового момента $Q = J_1 + J_2$, где $J_1 = J_2 = 3/2$, будем рассматривать для случая $\beta = 0$ на примере потенциала гармонического осциллятора. В данном случае дополнительный интерес представляет расчет биэкситонных состояний, в которых одна или обе дырки находятся в состоянии $1P_{3/2}$, для которого полный угловой момент дырки также равен 3/2. Как было показано в главе 1, энергия размерного квантования дырки для состояния $1P_{3/2}$ почти совпадает с энергией размерного квантования дырки состояния $1S_{3/2}$ в данном виде потенциала. Таким образом, должно существовать многообразие близко лежащих биэкситонных состояний, отличающихся как распределением дырок между уровнями размерного квантования $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$, так и полным угловым моментом биэкситона.

Для описания биэкситонов будем использовать, как и в предыдущем разделе, гамильтониан (2.9) и волновую функцию вида $\Psi_{XX} = \varphi_h(r_{h1}, r_{h2})\varphi_e(r_{e1}, r_{e2})$. Отличие в данном рассмотрении будет заключаться в виде волновой функции двух дырок. В общем случае, биэкситон, образованный двумя дырками с полным угловым моментом J = 3/2 и двумя электронами с антипараллельными спинами, может иметь полный угловой момент Q = 0, 1, 2, 3, соответствующий суммарному моменту дырок. В зависимости от величины Q волновая функция двух дырок имеет вид [28]:

$$\Phi_{Q,Q_z}^{1,2} = (-1)^{Q_z} \sqrt{2Q+1} \sum_{M_1+M_2=Q_z} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & Q \\ M_1 & M_2 & -Q_z \end{pmatrix} \Psi_{M_1}^1(r_1) \Psi_{M_2}^2(r_2) , \quad (2.15)$$

где Q_z - проекция момента Q на ось наблюдения. Здесь у $\Psi_M^{1,2}$ введен верхний индекс, отражающий возможность двух наборов радиальных функций $R_0^{1,2}(r)$ и $R_2^{1,2}(r)$, определенных в выражении (1.21) и отличающихся вариационным параметром α . Если волновые функции $\Psi_{M_1}^1(r_1)$ и $\Psi_{M_2}^2(r_2)$ совпадают, то из требования антисимметричности полной волновой функции двух дырок следует, что суммарный угловой момент Q может принимать только два значение Q = 0 и Q = 2. Если же функции $\Psi_{M_1}^1(r_1)$ и $\Psi_{M_2}^2(r_2)$ различны, то волновая функция должна быть симметризована относительно перестановки дырок:

$$\varphi_h^{Q,Q_z}(r_{h1}, r_{h2}) = \frac{1}{2} [\Phi_{Q,Q_z}^{1,2}(r_{h1}, r_{h2}) - \Phi_{Q,Q_z}^{1,2}(r_{h2}, r_{h1})]$$
(2.16)

Волновая функция вида (2.16) может быть использована как для описания состояний биэкситонов, образованных двумя дырками в одном энергетическом состоянии $(1S_e^2 1S_{3/2}^2$ или $1S_e^2 1P_{3/2}^2)$, так и для описания состояний биэкситонов, образованных двумя дырками на различных уровнях размерного квантования $(1S_e^2 1S_{3/2} 1P_{3/2})$.

Расчет энергии связи биэкситонов различной конфигурации осуществлялся путем минимизации суммарной энергии биэкситона, зависящей от вариационных параметров. При расчете энергии связи биэкситона в рассматриваемом пределе $\beta = 0$ нами учитывается только поляризационный член в волновой функции электронной подсистемы. Отсутствие поляризационного члена в волновой функции дырочной подсистемы вызвано возникновением расходящихся интегралов кинетической энергии, так как системы уравнений для радиальных волновых функций (1.15), (1.16) уже не могут быть ренормализованы выбором волновых функций из выражения (1.21). Для учета корреляции между дырками в этом случае необходимо делать сложный расчет без выделения угловой части с заданным угловым моментом биэкситона.



Рис. 2.7: Зависимости от размера квантовой точки энергий биэкситонов, отсчитанных от энергии экситона $1S_e 1S_{3/2}$. Сплошные линии соответствуют экситону и биэкситонам, образованным дырками только в состоянии $1S_{3/2}$. Точечные кривые соответствуют биэкситонам, образованным одной дыркой в состоянии $1S_{3/2}$ и одной дыркой в состоянии $1P_{3/2}$. Пунктирные линии соответствуют экситону и биэкситонам, образованным дырками только в состоянии экситону и биэкситонам, образованным дырками только в состоянии $1P_{3/2}$. Пунктирные линии соответствуют экситону и биэкситонам. В зависимости от величины полного углового момента, биэкситонные кривые имеют цвет: Q = 0 - красный, Q = 1 - фиолетовый, Q = 2 - синий, Q = 3 - зеленый.

Относительное положение уровней энергии различных биэкситонных состояний приведено на рисунке 2.7. Для биэкситонов, образованных дырками в одинаковых энергетических состояниях $(1S_e^21S_{3/2}^2)$ или $1S_e^21P_{3/2}^2)$, положительная энергия связи достигается только для биэкситонного состояния с Q = 2, а энергия связи для состояния с Q = 0 оказывается отрицательной. При этом формирование состояний с Q = 1,3 оказывается энергетически невыгодным. Это согласуется с результатами работ [28, 52], в которых было показано, что в случае, когда дырки расположены на одном уровне размерного квантования $1S_{3/2}$ или $1P_{3/2}$, два нижних биэкситонных состояния имеют величину полного углового момента Q = 2и Q = 0, а состояния с Q = 1 и Q = 3 значительно сдвинуты в область больших энергий. Отметим, что оператор кулоновского взаимодействия двух дырок $e^2/\epsilon |\mathbf{r}_{h1} - \mathbf{r}_{h2}|$ будет приводить к смешиванию биэкситонных состояний $1S_e^21S_{3/2}^2$ и $1S_e^21P_{3/2}^2$, подобно тому как кулоновское взаимодействие с зарядом на поверхности приводит к смешиванию экситонных состояний $1S_e 1S_{3/2}$ и $1S_e 1P_{3/2}[50]$.

Для биэкситонного состояния $1S_e^2 1S_{3/2} 1P_{3/2}$ нельзя оценить энергию связи, ввиду отсутствия референсного значения энергии экситонного состояния. Сдвиг энергии состояний смешанного биэкситона с различным значением Q относительно энергии экситона $1S_e 1S_{3/2}$ в основном определяется разностью энергий квантования для состояний дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$. В тонкой структуре смешанного биэкситонного состояния наблюдается иной порядок уровней с различным значением полного углового момента Q. Основное состояние имеет Q = 0, затем следует состояние с Q = 3, а уровень с наибольшей энергией является двукратно вырожденным и образован состояниями с Q = 1 и Q = 2.

Полученный результат указывает на то, что при рассмотрении КТ с резким изменением потенциала, в котором сильное сближение уровней размерного квантования дырок достигается в области $\beta \approx 0.15 - 0.2$, что близко к величине в реальных материалах A_2B_6 , может существовать спектр близлежащих биэкситонных состояний. Данный факт необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов, связанных с нелинейными оптическими эффектами, ввиду того, что энергия связи биэкситонов оказывается сопоставима с характерными расщеплениями тонкой энергетической структуры экситона $1S_e 1S_{3/2}$ [13, 17, 82].

2.4 Краткие итоги

В Главе 2 получены следующие основные результаты:

- Для экситона, находящегося в режиме сильного размерного квантования, установлен диапазон значений отношения масс электрона и дырки, в котором важен учет корреляции между состояниями носителей заряда.
- Моделирование плотности экситонных состояний показало, что МПЭ квантовые точки CdZnSe в исследованном образце с плотностью KT 10¹⁰ – 10¹¹ см⁻² не могут рассматриваться в качестве полностью изолированных центров локализации экситонов.

- Предложен вид двухчастичных пробных волновых функций электронной и дырочной подсистемы, позволяющий учесть корреляции между одноименно заряженными частицами в биэкситоне и существенно повысить расчетную энергию связи биэкситона, которая хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами.
- В пределе β = 0 вычислены энергии биэкситонных состояний несмешанного (1S²_e1S²_{3/2}, 1S²_e1P²_{3/2}) и смешанного типа (1S²_e1S¹_{3/2}1P¹_{3/2}) в потенциале гармонического осциллятора с учетом обменного взаимодействия между дырками. Показано, что тонкая энергетическая структура уровней с различным значением углового момента различна для рассматриваемых типов биэкситонов.

Глава 3

Тонкая энергетическая структура экситона в коллоидных квантовых точках и наноплателетах CdSe

3.1 Введение

В главе 2 были рассмотрены состояния экситонов и биэкситонов без учета обменного взаимодействия между электронами и дырками. Известно, что совместное влияние электрон-дырочного обменного взаимодействия, встроенного кристаллического поля и анизотропии формы квантовой точки приводит к формированию тонкой энергетической структуры основного состояния экситона $1S_e1S_{3/2}$ [7, 20, 83]. Для изучения тонкой энергетической структуры экситона в неоднородном ансамбля квантовых точек применяются резонансные методы исследования: спектроскопия сужения линии фотолюминесценции (FLN - fluorescence line narrowing) и спектроскопия возбуждения фотолюминесценции (PLE - photoluminescence excitation) [84, 85, 86]. Исследования методами микро-фотолюминесценции (μ PL) и ближнеполевой оптической микроскопии позволяют изучать свойства тонкой энергетической структуры в одиночных квантовых точках [87, 40, 88].

Первое систематическое теоретическое описание тонкой энергетической структуры экситона в коллоидных KT CdSe в было дано в работе [7]. В данной работе в рамках **kp** метода была учтена сложная структура валентной зоны, анизотропное расщепление состояний легких и тяжелых дырок, а также короткодействующее обменное взаимодействие электрона и дырки. Позже был произведен дополнительный теоретический анализ, учитывающий влияние разницы диэлектрических констант материала квантовой точки и матрицы, а также вклад дальнодействующего электрон-дырочного обменного взаимодействия [89]. Также было показано, что при симметрии квантовой точки ниже D_{2d} происходит расщепление нижнего оптически активного состояния экситона на два состояния с ортогональными линейными поляризациями и частичная активация излучательной рекомбинации темного экситона [90].

Основная часть предыдущих исследований тонкой энергетической структуры экситона была выполнена для сфероидальных коллоидных квантовых точек CdSe с кристаллической структурой типа вюрцит (w-CdSe). Как уже упоминалось в предыдущих главах, встроенное кристаллическое поле в данном материале приводит к расщеплению состояний тяжелых и легких дырок. Исследовались как квантовые точки, осажденные из коллоидного раствора на подложку [7, 86], так и квантовые точки, диспергированные в стеклянной матрице [84, 85]. При этом в обоих случаях наблюдалась схожая тонкая энергетическая структура экситона $1S_e1S_{3/2}$.

В настоящее время стало возможным производить синтез коллоидных сфероидальных квантовых точек и наноплателетов CdSe с кристаллической структурой цинковой обманки (zb-CdSe), в которой отсутствует встроенное кристаллическое поле. Данная кристаллическая модификация является термодинамически нестабильной и встречается только в низкоразмерных системах (квантовых ямах, квантовых точках). Данный материал интересен тем, что в случае сферической квантовой точки состояния легких и тяжелых дырок оказываются вырожденными. Кроме этого, квантовые точки с данной кристаллической модификацией считаются предпочтительными для осуществления легирования одиночными примесными атомами [91]. В 2008 году было впервые сообщено о получении методом коллоидного синтеза квазидвумерных квантовых ям CdSe [5], за которыми закрепилось название наноплателетов (англ. nanoplatelets). Наноплателеты в основном имеют кристаллическую структуру цинковой обманки. Для них характерна сильная анизотропия формы: при толщине 0.9-1.5 нм их латеральные размеры варьируются в области 5-200 нм. От эпитаксиальных квантовых ям наноплателеты отличаются: (1) атомарно-гладкими гранями, получающимися за счет послойного роста в процессе коллоидного синтеза; (2) большой разницей диэлектрических проницаемостей материала наноплателета и окружающей матрицы, что в случае эпитаксиальных квантовых ям требует специальных мер [92]; (3) квантованием движения экситона как целого в плоскости за счет конечных латеральных размеров наноплателета. Сверхкороткое время излучательной рекомбинации экситона [93], малое неоднородное уширение спектра фотолюминесценции от ансамбля [5], направленность излучения [94], возможность создания гетероструктур из наноплателетов [95] делают их источником повышенного интереса для исследователей.

В отличие от коллоидных квантовых точек CdSe, в наноплателетах до сих пор не была изучена величина расщепления между состояниями светлого и темного экситона, а также ее зависимость от толщины наноплателета. Данный вопрос важен ввиду того, что в эпитаксиальных квантовых ямах, ввиду малого расщепления между состояниями темного и светлого экситонов, оптические свойства даже при самых низких температурах будут определяться рекомбинацией светлого экситона. Если же расщепление тонкой энергетической структуры экситона в нанопалателетах сопоставимо с характерными расщеплениями в коллоидных KT, то низкотемпературная фотолюминесценция будет определяться рекомбинацией темного экситона.

В первой части данной главы приводится теоретический анализ тонкой энергетической структуры экситона с учетом обменного взаимодействия, кристаллического поля и анизотропии формы для экситонных состояний $1S_e 1S_{3/2}$ и $1S_e 1P_{3/2}$. Во второй части главы показаны результаты моделирования для сравнительного исследования тонкой энергетической структуры экситона $1S_e 1S_{3/2}$ в сферических коллоидных квантовых точках CdSe со структурой вюрцита и цинковой обманки. В третьей части приводятся результаты изучения тонкой энергетической структуры в коллоидных наноплателетах CdSe толщиной 3-5 монослоев (0.9-1.5 нм).

3.2 Тонкая энергетическая структура экситона в сфероидальных квантовых точках

Невозмущенное состояние экситона, образованного электроном в зоне Γ_6 и дыркой в валентной зоны Γ_8 , является восьмикратно вырожденным. Анизотропия формы квантовой точки и встроенное кристаллическое поле приводят к расщеплению экситонных состояний, образованных легкой и тяжелой дыркой, как было показано в главе 1. Дополнительно, тонкая энергетическая структура экситонных уровней контролируется действием обменного взаимодействия (то есть спин-зависящей частью кулоновского взаимодействия) между электроном и дыркой. Как и в главе 1, мы будем рассматривать только изотропную часть обменного взаимодействия, пренебрегая небольшими кубическими вкладами для кубических полупроводников и аксиальной анизотропией в гексагональных. В таком изотропном приближении экситонные состояния могут быть охарактеризованы полным моментом экситона $\mathcal{F} = J + S$ и его проекцией на ось анизотропии F. Обменное взаимодействие дырки с угловым моментом J = 3/2 и электрона со спином S = 1/2 приводит к образованию состояний экситона с $\mathcal{F} = 1$ (светлый экситон) и $\mathcal{F} = 2$ (темный экситон). Наличие аксиальной анизотропии приводит к дополнительному расщеплению на экситонные состояния с различной проекцией F, обозначаемых согласно [7] как $F = \pm 1^L$, $F = \pm 1^U$, $F = 0^U$ (рекомбинация разрешена в дипольном приближении) и $F = 0^L$, $F = \pm 2$ (рекомбинация запрещена в дипольном приближении). Схематическое изображение формирования тонкой структуры экситона 1Se1S_{3/2} представлено на рисунке 3.1.



Рис. 3.1: Диаграмма расщепления восьмикратно вырожденного экситонного состояния $1S_e 1S_{3/2}$ под воздействием обменного взаимодействия электрона и дырки η и аксиальной анизотропии Δ на состояния тонкой структуры с различным угловым моментом \mathcal{F} и различной проекцией углового момента на ось анизотропии F. Расщепление между нижними состояниями тонкой энергетической структуры обозначено как $\Delta E_{\rm AF}$. Правая часть диаграммы соответствует случаю $\Delta \gg \eta$, левая часть диаграммы - случаю $\Delta \ll \eta$. Приведенная диаграмма соответствует $\Delta > 0$. При $\Delta < 0$ состояния 0^L и ± 2 меняются местами. Сплошными горизонтальными линиями показаны состояния светлого экситона, пунктирными линиями - состояния темного экситона.

Расчет тонкой энергетической структуры в сферических коллоидных квантовых точках с модельным потенциалом бесконечно глубокой квантовой ямы и с учетом сложной структуры валентной зоны впервые был представлен в работе [7]. При совпадении направления кристаллического поля и оси аксиальной анизотропии КТ их совместное действие описывается оператором (1.26). Отметим, что данный оператор действует только на дырочные состояния, ввиду того, что в волновой функции электрона содержаться только нулевые сферические гармоники. Выражения для констант Δ_{int} и Δ_{sh} для состояний дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ были приведены в главе 1.

Короткодействующее обменное взаимодействие между электроном и дыркой описывается оператором [23, 7]:

$$\hat{H}_{\text{exch}} = -\frac{2}{3} \Delta_{\text{exch}} \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{j}$$
(3.1)

где $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ - матрица Паули для частицы со спином 1/2, $\boldsymbol{j} = (j_x, j_y, j_z)$ - матрица спинового момента дырки $\boldsymbol{j} = 3/2$, Δ_{exch} - константа короткодействующего обменного взаимодействия. Величина Δ_{exch} может быть найдена из связи со значением расщепления в объемном материале со структурой цинковой обманки как [7]:

$$\Delta_{\text{exch}} = \frac{3\pi}{8} \hbar \omega_{ST} a_{\text{ex}}^3 \tag{3.2}$$

где $\hbar\omega_{ST}$ - расщепление светлого и темного экситона в объемном материале, $a_{\rm ex}$ - боровский радиус экситона в объемном материале. Для вюрцитного материала аналогичное выражением будет иметь вид [7]:

$$\Delta_{\rm exch} = \frac{\pi}{2} \hbar \omega_{ST} a_{\rm ex}^3 \tag{3.3}$$

Получить уровни энергии $\varepsilon_{|F|}$ для состояний тонкой энергетической структуры экситона с различным F можно путем решения секулярного выражения $\det(\hat{E} - \varepsilon_{|F|}) = 0$, где \hat{E} - матрица 8х8, образованная матричными элементами обменного взаимодействия и анизотропного расщепления, вычисленными на волновых функциях экситона. В результате энергии состояний тонкой энергетической структуры будут равны [7]:

$$\varepsilon_2 = -3\eta/2 - \Delta/2, \tag{3.4}$$

$$\varepsilon_1^{U,L} = \eta/2 \pm \sqrt{(2\eta - \Delta)^2/4 + 3\eta^2},$$
(3.5)

$$\varepsilon_0^{U,L} = \eta/2 + \Delta/2 \pm 2\eta. \tag{3.6}$$

здесь $\eta = (a_{\rm ex}/a)^3 \hbar \omega_{ST} \chi(\beta)$ для w-CdSe и $\eta = 3/4 (a_{\rm ex}/a)^3 \hbar \omega_{ST} \chi(\beta)$ для zb-CdSe, где *a* - радиус квантовой точки, $\Delta = \Delta_{\rm int} + \Delta_{\rm sh}$. Безразмерный параметр $\chi(\beta)$ определяет перенормировку обменного расщепления в квантовой точке в зависимости от отношения масс легкой и тяжелой дырки $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ и в случае экситона $1S_e 1S_{3/2}$ равен:

$$\chi_{1S_e 1S_{3/2}} = \frac{1}{6}a^2 \int_0^a dr \sin^2(\pi r/a) [R_0^2(r) + 0.2R_2^2(r)]$$
(3.7)

где $R_0(r), R_2(r)$ - радиальные волновые функции состояния дырки $1S_{3/2}$.



Рис. 3.2: (а) Расщепление $\Delta E_{\rm AF}$ между экситонными состояниями $F = \pm 1^L$ и $F = \pm 2$ в зависимости от радиуса квантовой точки w-CdSe и zb-CdSe (b) Расщепление $\Delta E_{\rm AF}$ между экситонными состояниями $F = \pm 1^L$ и $F = \pm 2$ в зависимости от степени анизотропии μ .

В случае экситона, образованного дыркой в состоянии $1P_{3/2}$ секулярное выражение для энергий ε_F остается таким же, но меняется выражение для безразмерного параметра $\chi(\beta)$:

$$\chi_{1S_e 1P_{3/2}}(\beta) = \frac{1}{6}a^2 \int_0^a dr \sin^2(\pi r/a) [11R_1^2(r) - 9R_3^2(r)]/15$$
(3.8)

Значение обменного расщепления $\hbar\omega_{ST}$ в объемном материале известно в случае вюрцитного CdSe и составляет 0.13 мэВ [96, 97], что соответствует $\Delta_{\text{exch}} = 35.9$ мэВ·нм³. Так как объемного CdSe со структурой цинковой обманке не существует, то в качестве величины Δ_{exch} будем использовать значение данного параметра в вюрцитном материале. Основное различие квантовых точек w-CdSe и zb-CdSe заключается в отсутствие встроенного кристаллического поля в кубическом материале. Это должно приводить к различной зависимости расщепления между экситонными состояниями $F = \pm 1^L$ и $F = \pm 2$ от размера квантовой точки (см. рис. 3.2(a)) и степени анизотропии (см. рис. 3.2(b)).

Помимо короткодействующего обменного вклада, существует вклад от дальнодействующего обменного взаимодействия электрона и дырки, описанный в работах [89, 51], который также скалируется как $(a_{\rm ex}/R)^3$ и будет учитываться нами в качестве подгоночного параметра модели. При совместном анализе тонкой энергетической структуры экситонов $1S_e 1P_{3/2}$ и $1S_e 1S_{3/2}$ также необходимо учитывать разницу энергий размерного квантования для состояний дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$, а также разницу энергий кулоновского притяжения между электроном и дыркой.

3.3 Сравнительное исследование тонкой энергетической структуры краевого экситона в сферических коллоидных квантовых точках zb-CdSe и w-CdSe.

В данном разделе обсуждаются результаты теоретического моделирования для сравнительного исследования тонкой энергетической структуры краевого экситона в сферических коллоидных квантовых точках CdSe со структурой вюрцита и цинковой обманки. Эксперименты были выполнены А. Бирман и А. Хоффманом в техническом университете г.Берлин (Германия).

Для экспериментального изучения свойств тонкой энергетической структуры экситона был использован стандартный метод, основанный на анализе спектров FLN и PLE от неоднородного ансамбля квантовых точек [84, 85, 86]. Для исследования были подготовлены серии образцов квантовых точек обеих кристаллических модификаций с различным диаметром. Для каждого отдельного образца дисперсия по размерам квантовых точек не превышала 5 %. В случае квантовых точек w-CdSe образцы серии позволяют перекрыть диапазон диаметров квантовых точек 3.4-5.4 нм. Для квантовых точек zb-CdSe диапазон диаметров составляет 3-6.3 нм. При этом максимум полосы ФЛ при нерезонансном возбуждении от ансамблей КТ одного диаметра, но разной кристаллической структуры, отличается приблизительно на 100 мэВ. Данное значение приблизительно совпадает с разницей ширин запрещенных зон в рассматриваемых материалах.

Для каждого образца из серии были получены экспериментальные зависимости спектров PLE, а также спектров FLN во всей области широкой линии фотолюминесценции, наблюдаемой при нерезонансном возбуждении всего ансамбля. Полу-


Рис. 3.3: (а)Характерный вид спектра $\Phi Л$ при нерезонансном возбуждении (красная кривая), при резонансном возбуждении в методе FLN (фиолетовая кривая), при резонансном возбуждении в методе PLE (синяя кривая). Вертикальными линиями показан бесфононный пик (ZPL - zero phonon line), наблюдаемый в PLE и FLN спектрах. (b) Гиперспектр, отражающий спектральный отклик системы во всем диапазоне энергий возбуждения и детектирования, для KT zb-CdSe диаметром 3.6 нм. Стрелочками показаны линии, соответствующие повторениям пика ZPL с промежутками кратными энергии оптического фонона в CdSe $E_{LO} = 25$ мэВ. Экспериментальные данные взяты из работы [98]

ченные результаты FLN и PLE анализа для образца KT zb-CdSe диаметром 3.6 нм обобщены на рисунке 3.3. На гиперспектре (см. рис. 3.3(b)) по оси абсцисс отложена энергия, на которой производится детектирование, а на оси ординат энергия, на которой производится возбуждение ансамбля KT. Для квантовых точек w-CdSe гиперспектр имеет аналогичный вид с той лишь разницей, что резонансные пики FLN и PLE спектров имеют менее резкий характер. На рисунке 3.3(a) представлены срезы гиперспектра, соответствующие нерезонансному возбуждению на энергии ≈ 2.3 эВ (красная кривая), резонансному возбуждению на энергии 2.182 эВ (FLN спектр), перестраиваемому возбуждению при детектировании на энергии 2.15 эВ (PLE спектр). На рисунке 3.3(b) можно видеть что помимо резкого макси-



Рис. 3.4: Относительное положение пиков в спектрах PLE и FLN для всего диапазона размеров KT w-CdSe (синие кружки) и zb-CdSe (черные кружки) в зависимости от энергии экситонного состояния $F = \pm 1^L$ (левая панель) и соответствующего диаметра KT (правая панель). Нулю энергии на оси ординат соответствует положение экситонного состояния $F = \pm 1^L$.Экспериментальные данные взяты из работы [98].

мума в гиперспектре, соответствующего рэлеевскому рассеянию возбуждающего излучения, существует четыре дополнительных резонансных полосы.

Чтобы исследовать относительно положение данных полос удобно перестроить полученные данные в виде, представленном на рисунке 3.4. Здесь отрицательным значениям энергии соответствуют пики, возникающие при измерении спектров FLN. На верхней полуплоскости рисунка 3.4 представлено относительное положение максимумов спектров PLE с детектированием на энергии соответствующей энергии возбуждения в FLN измерениях. Можно видеть, что спектральные зависимости относительного положения резонансных пиков имеют схожее поведение для квантовых точек w-CdSe и zb-CdSe.

Будем использовать для интерпретации наблюдаемых зависимостей предположение, что наблюдаемые максимумы поглощения в спектрах PLE, а также первый максимум в спектрах FLN определяются тонкой энергетической структурой краевого экситона (см. рис. 3.1). Используя выражения (3.4-3.6) для уровней энергии состояний тонкой энергетической структуры экситона $1S_e 1S_{3/2}$ со значением кристаллического расщепления в w-CdSe, константой обменного взаимодействия $\eta (a/a_{
m ex})^3 = 0.17$ мэВ и соотношением полуосей для сфероидальной квантовой точки 0.97 (сплюснутая форма) можно достаточно хорошо описать наблюдаемые экспериментальные данные (см. рис. 3.5(a)). При этом спектры FLN могут быть интерпретированы следующим образом: первая кривая соответствует излучению из нижнего состояния тонкой структуры экситона $F = \pm 2$ при возбуждении в оптически-активное состояние $F = \pm 1^L$. Из рисунка 3.5(b) видно, что модельная кривая хорошо описывает экспериментальные значения сдвига ZPL, которые практически полностью совпадают для коллоидных квантовых точек и квантовых точек в стеклянной матрице, исследованных различными научными группами. Нижележащие точки на рисунке 3.5(а) при этом соответствуют излучению из состояния $F = \pm 2$ с испусканием одного, либо двух оптических фононов, соответственно. Если теперь посмотреть на точки из PLE спектров (область положительных энергий на рисунке 3.5(a)), то можно видеть что положение дипольноразрешенного уровня тонкой структуры $F = \pm 1^U$ во всем диапазоне изучаемых размеров квантовых точек отстоит на энергию оптического фонона от нижнего оптически активного состояния $F = \pm 1^L$. А расчетное значение энергии состояния $F = 0^{U}$ совпадает с положением пика в спектрах PLE из работы [86], отсутствующего в исследуемых нами образцах. Тонкая энергетическая структура $1S_e 1P_{3/2}$ экситона, представленная пунктирными линиями, отстоит от состояния $F=\pm 1^L$ примерно на энергию двух оптических фононов и не позволяет объяснить пики в спектрах PLE, обозначенные розовыми треугольниками.

Использованное при моделировании значение константы обменного взаимодействия $\eta(a/a_{\rm ex})^3 = 0.17$ мэВ приблизительно в два раза меньше константы из работы [89], полностью учитывающей вклад дальнодействующего обменного взаимодействия и приводящей к переоценке расщепления экситонных состояния $F = \pm 2$



Рис. 3.5: (а) Сопоставление экспериментальных данных для КТ w-CdSe (символы) с результатами моделирования тонкой энергетической структуры (линии): $F = \pm 2$ - красный, $F = \pm 1^U$ - синий, $F = 0^U$ - розовый. Сплошные линии соответствуют тонкой структуре экситона $1S_e 1S_{3/2}$, пунктирные - тонкой структуре экситона $1S_e 1P_{3/2}$. Экспериментальные данные взяты из работы [98]. Белыми кружками показано положением дополнительного максимума из работы [86]. ;(b)Зависимость расщепления двух нижних состояний ± 2 и $F = \pm 1^L$ тонкой энергетической структуры экситона в коллоидных КТ CdSe вюрцитной модификации. Красные кружки и зеленые ромбы соответствуют данным из спектров PLE и FLN в исследуемых образцах. Также представлены экспериментальные данные из ранее опубликованных работ: звездочки [84], розовые шестиугольники[7], оранжевые круги [86], полые круги [85].

и $F = \pm 1^L$ в КТ диаметром больше 4 нм. В то же время учет только короткодействующего обменного взаимодействия занижает величину расщепления в КТ диаметром менее 4 нм, а также не позволяет описать положение пиков в спектрах PLE из работ [86, 99], относящихся к состояниям тонкой структуры $F = \pm 1^U$ и $F = 0^U$. Данный результат свидетельствует о том, что в коллоидных КТ происходит перенормировка константы дальнодействующего обменного взаимодействия, о возможности которой упоминалось в работе [89]. Данный вывод, может быть подкреплен результатами расчетов методом сильной связи [14, 100] и методом псевдопотенциала [101], в которых расчетное расщепление экситонных состояния $F = \pm 2$ и $F = \pm 1^L$ оказывается близко к результату в **kp** методе с учетом только короткодействующего вклада в обменное взаимодействие электрона и дырки.

Если рассмотреть экспериментальные результаты для квантовых точек zb-



Рис. 3.6: Сопоставление экспериментальных данных для КТ zb-CdSe (символы) с результатами моделирования тонкой энергетической структуры при $\mu = -0.05$ (линии): $F = \pm 2$ - красный, $F = \pm 1^U$ - синий, $F = 0^U$ - розовый. Темно-синяя и фиолетовая кривые соответствуют фононным репликам состояния $F = \pm 2$. Сплошные линии соответствуют тонкой структуре экситона $1S_e 1S_{3/2}$, пунктирные - тонкой структуре экситона $1S_e 1P_{3/2}$. Экспериментальные данные взяты из работы [98].

CdSe, то можно видеть, что спектры FLN и PLE аналогичны спектрам для w-CdSe (см. рис. 3.4). Единственная разница заключается в том, что сдвиг первого максимума в PLE/FLN спектрах составляет приблизительно 2/3 от сдвига в KT w-CdSe того же размера. Ввиду того, что в zb-CdSe отсутствует встроенное кристаллическое поле, определяющее вид тонкой энергетической структуры в случае KT w-CdSe, должен быть другой источник аксиальной анизотропии, приводящий к наблюдаемой зависимости положения ZPL линии. В качестве такого источника могут выступать несферичность формы KT (сплюснутая форма), наличие нескомпенсированных зарядов на поверхности [50], либо наличие дефектов упаковки вдоль кристаллографического направления [111] [102, 103].

На рисунке 3.6 представлен результат моделирования тонкой энергетической структуры с учетом несферичности формы KT zb-CdSe, соответствующей параметрам анизотропии $\mu = -0.05$ и $\eta (a/a_{\rm ex})^3 = 0.17$ мэВ. Если в случае KT из w-CdSe отсутствие в спектрах PLE пиков соответствующих $F = \pm 1^U$ и $F = 0^U$ может быть объяснено совпадением их энергии с энергией оптического фонона, то в KT zb-CdSe такое перекрытие возникает только в KT самого маленького размера. Совпадение расчетного положения состояний экситона $F = \pm 1^U$ и $F = 0^U$ с экспериментальными точками из PLE спектров может быть получено только при предположении зависящей от размера анизотропии формы KT. При этом необходимая степень анизотропии формы в KT диаметром 4-6 нм превышает пределы применимости теории возмущений, рассмотренные в главе 1, а также противоречит результатам ПЭМ анализа исследуемых образцов. Таким образом, пики в PLE спектрах для KT zb-CdSe не могут быть соотнесены с возбуждением через вышележащие состояния светлого экситона.

Для объяснения высокоэнергетических пиков в спектрах PLE может быть предложена следующая интерпретация. Ввиду того, что излучение состояния $F = \pm 2$ может происходить с участием от одного до трех оптических фононов, наблюдаемые максимумы в спектрах PLE соответствуют возбуждению квантовых точек меньшего размера, n-ая фононная реплика которых попадает на энергию детектирования. Это заключение хорошо согласуется с тем фактом, что энергетический сдвиг линий возбуждения в спектрах PLE отстоит на энергию кратную энергии оптического фонона в CdSe для всего диапазона размеров квантовых точек обеих кристаллических модификаций. Отсутствие ярко выраженных пиков на энергии состояний $F = \pm 1^U$ и $F = 0^U$ может быть связано с наличием каналов релаксации на поверхностные ловушки, а также с частичным перекрытием энергии данных состояний с фононными повторениями от KT меньшего размера в случае w-CdSe.

3.4 Исследование тонкой энергетической структуры в наноплателетах CdSe

В данном разделе представлены результаты моделирования тонкой энергетической структуры основного состояния экситона в коллоидных наноплателетов CdSe различной толщины. Эксперименты были выполнены в В.Ф. Сапегой в ФТИ им. А. Ф. Иоффе и Е.В. Шорниковой в техническом университете г.Дортмунд (Гер-



Рис. 3.7: (а) Ускорения медленного темпа распада $\Phi \Pi$ с ростом температуры (b) Подгонка экспериментальных зависимостей медленной компоненты распада в наноплателетах толщиной 3,4,5 монослоев с использованием выражения (3.10). (c) Трехуровневая схема с процессами рекомбинации и релаксации между состояниями экситона ± 2 и $\pm 1^L$. (d) Зависимости энергии расщепления ΔE_{AF} от обратной толщины 1/L. Черные круги получены из моделирования температурной зависимости кинетики распада $\Phi \Pi$, красные крестики получены из FLN спектров.

мания).

Впервые о получении коллоидных наноплателетов CdSe было сообщено в пионерской работе [5]. В отличие от сферических квантовых точек, также получаемых коллоидным синтезом, наноплателеты являются квази-двумерными объектами с характерной толщиной порядка 0.9 - 1.5 нм. Сильное размерное квантования вдоль оси z приводит к тому, что тонкая структура в наноплателетах аналогична структуре изображенной на рисунке 3.1 (случай $\Delta \gg \eta$). При этом расщепление между энергией легких и тяжелых дырок может достигать порядка 150 мэВ. Таким образом, мы снова имеем дело с двумя нижними состояниями экситона $F = \pm 2$ и $F = \pm 1^L$, которые далее будут обозначаться как $|F\rangle$ (forbidden) и $|A\rangle$ (allowed), соответственно. Исследовались образцы наноплателетов CdSe, состояпцие из 3, 4 и 5 монослоев, что соответствует толщине 0.9, 1.2 и 1.5 нм. Методы постростовой фильтрации позволяют получать ансамбли наноплателетов без дисперсии по толщине, что приводит к узкой линии фотолюминесценции с шириной на полувысоте порядка 20 мэВ при температуре 300 К. Энергетическое расщепление состояний темного $|F\rangle$ и светлого $|A\rangle$ экситонов было исследовано различными экспериментальными методами, результаты которых согласуются между собой. Кроме этого, величина расщепления $\Delta E_{\rm AF} = E_{\rm A} - E_{\rm F}$ может быть оценена путем моделирования температурной зависимости затухания сигнала ФЛ во времени. В рамках трехуровневой схемы (см. рис. 3.7(с)), описывающей рекомбинацию и термическое заселение состояний темного экситона N_F и светлого экситона N_A , можно записать следующую систему уравнений:

$$\frac{N_A}{dt} = -\left[\Gamma_A + (\gamma_{\rm th} + \gamma_0)\right] N_A + \gamma_0 N_B N_F,$$

$$\frac{N_F}{dt} = -\left[\Gamma_F + \gamma_{\rm th}\right] N_F + (\gamma_{\rm th} + \gamma_0) N_A,$$
(3.9)

где $N_B = 1/[\exp(\Delta E_{AF}/kT)]$, γ_0 - темп энергетической релаксации при нулевой температуре, $\gamma_{\rm th} = N_B \gamma_0$ - индуцированный температурой темп энергетической релаксации , Γ_F - темп излучательной рекомбинации темного экситона, Γ_A - темп излучательной рекомбинации светлого экситона.

При нерезонансном импульсном возбуждении можно считать, что в начальный момент времени $N_A(t = 0) = N_F(t = 0) = 0.5$. В этом случае температурная зависимость быстрого и медленного темпов распада ФЛ имеет вид [104]:

$$\Gamma_{\rm short,L}(T) = \frac{1}{2} \left[\Gamma_{\rm A} + \Gamma_{\rm F} + \gamma_0 \coth\left(\frac{\Delta E_{\rm AF}}{2kT}\right) \pm \sqrt{\left(\Gamma_{\rm A} - \Gamma_{\rm F} + \gamma_0\right)^2 + \gamma_0^2 \sinh^{-2}\left(\frac{\Delta E_{\rm AF}}{2kT}\right)} \right].$$
(3.10)

здесь знак "+" перед квадратным корнем соответствует $\Gamma_{\text{short}} = \tau_{\text{short}}^{-1}$, а знак "-" соответствует Γ_{L} . Подгонка экспериментальных значений медленной компоненты распада сигнала ФЛ с помощью выражения 3.10 (см. рис 3.7(b)) позволила получить значение энергии ΔE_{AF} в наноплателетах различной толщины (см. рис 3.7(d)). Можно видеть, что расщепление ΔE_{AF} скалируется как 1/L, где L - толщина наноплателета, и хорошо согласуется со значениями прямого измерения ме-

Толщина	3ML (0.9 нм)	4ML (1.2 нм)	5ML (1.5 нм)
$ au_L(T = 4.2K), \text{ HC}$	46	82	58
$ au_{\text{short}}(T=2K), \ \mathrm{nc}$	10	22	29
$\Delta E_{ m AF}$, мэВ	6.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5	3.3 ± 0.5
$1/\Gamma_A$, пс	100	100	100
$1/\gamma_0$, пс	10	28	42
$1/\Gamma_{\rm F}$, нс	46	82	58

тодом FLN. Значения параметров, использованных при подгонке экспериментальных данных на рисунке 3.7(b), приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1: Значения экспериментальных времен распада $\Phi \Pi \tau_L, \tau_{\text{short}}$ и параметров из выражения (3.10), использованных при подгонке, для наноплателетов CdSe различной толщины.

Для теоретического описания наблюдаемой зависимости расщепления $\Delta E_{\rm AF}$ от толщины наноплателета был произведен расчет величины расщепления экситонных состояний $F = \pm 2$ и $F = \pm 1^L$, вызванного короткодействующим обменным взаимодействием электрона и дырки. Гамильтониан короткодействующего обменного взаимодействия, как и в случае сферических КТ, описывается выражением (3.1). В отличие от сферических КТ, в наноплателетах режим сильного размерного квантования выполняется только вдоль одной оси, направленной перпендикулярно плоскости наноплателета. Поэтому волновая функция экситона будет иметь вид:

$$\Phi_{ex} = \Psi_{\rm CM}(\rho)\Psi(\rho_e - \rho_h)\psi_e(z_e)\psi_h(z_h)$$
(3.11)

где $\Psi_{\rm CM}(\rho)$ – волновая функция, описывающая движение экситона в плоскости как целого; $\Psi(\rho_e - \rho_h)$ - волновая функция относительного движения электрона и дырки в плоскости наноплателета; $\psi_e(z_h), \psi_e(z_h)$ – волновая функция, описывающая квантование электрона (дырки) вдоль оси z в приближении бесконечно глубокой квантовой ямы толщиной L. Расщепление между темным и светлым экситоном в этом случае задается выражением:

$$\Delta E_{AF} = \Delta_{\text{exch}} |\Psi(0)|^2 / L, \qquad (3.12)$$



Рис. 3.8: Расчетная зависимость расщепления ΔE_{AF} , вызванного короткодействующим обменным взаимодействием электрона и дырки, при различных соотношениях диэлектрических проницаемостей наноплателета ϵ_{in} и окружающей матрицы ϵ_{out} .

где $\Psi(0)$ - волновая функция относительного движения в плоскости наноплателета при совпадающих координатах электрона и дырки.

Для определения значение $\Psi(0)$ Н. А. Гиппиусом была решена задача об экситоне, локализованном в квантовой яме с учетом разницы значений диэлектрических проницаемостей ямы и окружающей матрицы. Учет диэлектрического контраста производился в рамках подхода, изложенного в работе [92]. В данном подходе, гамильтониан системы содержит потенциал $U_{e,h}(\rho, z_e, z_h)$, описывающий кулоновское притяжение между электроном и дыркой, а также притяжение к зарядам изображениям. Зависимость потенциала $U_{e,h}(\rho, z_e, z_h)$ от диэлектрических проницаемостей матрицы ϵ_{out} и наноплателета ϵ_{in} задается выражением:

$$U_{e,h} = -\frac{e^2}{\epsilon_{\rm in}} \left[\frac{1}{\sqrt{(\rho_e - \rho_h)^2 + (z_e - z_h)^2}} + \frac{\epsilon_{\rm in} - \epsilon_{\rm out}}{\epsilon_{\rm in} + \epsilon_{\rm out}} \frac{1}{\sqrt{(\rho_e - \rho_h)^2 + (z_e + z_h)^2}} \right] (3.13)$$

Как и в случае расчета энергии связи биэкситона в главе 1, возникает вопрос о том, какое значение диэлектрической проницаемости CdSe должно использоваться при учете кулоновского притяжения электрона и дырки. Данный вопрос неоднократно поднимался ранее [79, 80, 81], а ответ связан с количеством резонансов, дающих вклад в диэлектрический отклик среды. При моделировании было рассмотрено два варианта: (i) экранирование происходит с высокочастотной диэлектрической константой равной $\epsilon_{\infty} = 6$, что оправдано в случае, когда энергии размерного квантования электрона и дырки много больше энергии оптического фонона. (ii) экранирование происходит с фоновой диэлектрической проницаемостью $\epsilon_b = 8.4$, которая учитывает вклад от всех возбуждений в кристалле, кроме экситона. Величина ϵ_{out} варьировалось от $\epsilon_{out} = 2$, соответствующего диэлектрической проницаемости органического растворителя [50], до $\epsilon_{out} = \epsilon_{in}$, что соответствует отсутствию диэлектрического конфайнмента.

Ввиду того, что константа короткодействующего обменного взаимодействия Δ_{exch} для кубической модификации CdSe неизвестна, как и в случае сферических KT CdSe расчет тонкой структуры экситона был произведен с константой короткодействующего обменного взаимодействия для w-CdSe $\Delta_{\text{exch}} = 35.9 \text{ мэB} \cdot \text{нм}^3$. Хорошее согласие с экспериментальными данными при этом было получено при использовании значений диэлектрической проницаемости ϵ_{in} от 6 до 8.4 (см. рис. 3.8). Величина ϵ_{out} при этом равна 2, что соответствует диэлектрической проницаемости органического растворителя [50]. В работе [105] для расчета энергии связи экситона, воспроизводящего реально наблюдаемые энергии связи экситона $\approx 200 - 300 \text{ мэB}$, также использовались данные значения диэлектрических проницаемостей ϵ_{in} и ϵ_{out} .

Используя полученный результат можно оценить влияние диэлектрического конфайнмента на двумерный боровский радиус экситона в наноплателетах CdSe. Запишем волновую функцию относительного движения электрона и дырки в виде:

$$\Psi(\rho_e - \rho_h) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}a_{2D}} \exp\left(-\frac{\rho_e - \rho_h}{a_{2D}}\right)$$
(3.14)

Подставляя данный вид волновой функции относительного движения электрона и дырки в выражение (3.12), получим следующую оценку для двумерного боровского радиуса экситона: $a_{2D} = \sqrt{2\Delta_{\text{exch}}/\pi\Delta E_{\text{AF}}L}$. Рассчитанный таким образом двумерный боровский радиус экситона для всех трех образцов $a_{2D} \approx 2$ нм. Данная оценка оказывается меньше двумерного боровского радиуса экситона в системе без диэлектрического конфайнмента $a_{2D} = a_{\rm ex}/2 = 2.8$ нм для CdSe.

3.5 Краткие итоги

В Главе 3 получены следующие результаты:

- Произведено моделирование спектров PLE и FLN от ансамблей коллоидных квантовых точек CdSe различных кристаллических модификаций. Схожий вид размерной зависимости энергетического расщепления между нижними состояниями тонкой энергетической структуры экситона 1S_e1S_{3/2} в KT обеих кристаллических модификаций предполагает наличие аксиальной анизотропии в KT zb-CdSe. В качестве источника аксиальной анизотропии могут выступать несферичность формы KT, наличие зарядов на поверхности, а также дефекты упаковки вдоль кристаллографического направления [111]. Установлено, что в спектрах PLE не наблюдается пиков, соответствующих вышележащим оптически-активным состояниям тонкой энергетической структуры экситона.
- Исследовано расщепление нижних состояний тонкой энергетической структуры экситона в коллоидных наноплателетах CdSe со структурой цинковой обманки различной толщины. Установлено, что расщепление масштабируется обратно пропорционально толщине наноплателетов и может быть описано как результат короткодействующего обменного взаимодействия электрона и дырки при учете различия диэлектрических проницаемостей наноплателета и окружающей матрицы.

Глава 4

Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции в наноплателетах CdSe

4.1 Введение

Как было показано в предыдущей главе, несмотря на то, что нижнее состояние тонкой энергетической структуры экситона в коллоидных квантовых точках и наноплателетах CdSe является запрещенным по спину для оптической рекомбинации в дипольном приближении, его излучательная рекомбинация наблюдается экспериментально и доминирует в ФЛ при низких температурах. В разрешенной по времени ФЛ это проявляется в наличии при гелиевых температурах компоненты с медленным временем распада, которое ускоряется при повышении температуры или при приложении внешнего магнитного поля [106, 107]. Другим свидетельством излучательной рекомбинации темного экситона является наличие стоксова сдвига в спектрах сужения линии ФЛ (FLN) при резонансном возбуждении [108, 109, 110].

В работах [7, 50, 90, 111] было предложено несколько механизмов активации излучательной рекомбинации темного экситона: (1) внешнее магнитного поле, имеющее ненулевую проекцию на направление, перпендикулярное оси анизотропии квантовой точки; (2) обменное взаимодействие электрона с парамагнитными центрами на поверхности; (3) взаимодействие с акустическими и оптическими фононами; (4) наличие заряженных центров на поверхности, приводящих к подмешиванию возбужденных состояний экситона; (5) понижение симметрии. Кроме этого, методом сильной связи было показано, что конечное время жизни темного экситона может быть вызвано взаимодействием со спин-орбитально отщепленной валентной подзоной и особенностями строения атомарных орбиталей *p*-симметрии [100]. Из всех перечисленных механизмов активации только воздействие внешним магнитным полем позволяет контролируемым образом влиять на время жизни темного экситона.

Помимо влияния на время жизни темного экситона, магнитное поле будет также приводить к зеемановскому расщеплению спиновых подуровней экситона. Анализ зеемановского расщепления экситонных комплексов позволяет получать информацию об их типе (экситон или трион), о типе резидентного носителя в случае трионов, о скорости спиновой релаксации носителей заряда, а также о величине их g-факторов. Ввиду того, что исследование свойств одиночных квантовых точек либо наноплателетов является времязатратным, обычно для анализа магнитооптических свойств используют анализ магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции (МЦПЛ) от ансамбля. Данный метод хорошо подходит для систем с большим неоднородным уширением полосы фотолюминесценции, превышающим обменное и зеемановское расщепления тонкой энергетической структуры. Помимо коллоидных наноструктур, такая ситуация возникает в случае локализации экситонов на глубоких уровнях в объемном кристалле [112], флуктуациях состава в твердом растворе [113], флуктуациях толщины квантовой ямы [114, 115] и др. [8].

Существенное отличие при изучении МЦПЛ в коллоидных наноплателетах и эпитаксиальных квантовых ямах заключается в соотношении энергии зеемановского расщепления и энергии обменного расщепления между темным и светлым экситоном. В эпитаксиальных квантовых ямах величина обменного расщепления обычно не превышает 1 мэВ, что приводит к пересечению, либо антипересечению спиновых подуровней темного и светлого экситона уже в малых магнитных полях [8]. Данный эффект приводит к нетривиальному виду зависимости степени циркулярной поляризации от магнитного поля, который не может быть объяснен равновесной заселенностью спиновых подуровней. В случае же коллоидных наноплателетов величина расщепления $\Delta E_{\rm AF}$ может достигать 6 мэВ, как это было показано в главе 3. В связи с этим, расщепление энергетических подуровней тонкой энергетической структуры экситона оказывается всегда больше энергии зеемановского расщепления $\propto g_{\rm ex} \mu_B B$, что исключает пересечение либо антипересечение состояний светлого и темного экситона. Ввиду того, что при гелиевых температурах заселенными оказываются только спиновые подуровни темного экситона, именно их излучательная рекомбинация и расщепление во внешнем магнитном поле будет определять степень МЦПЛ.

В первой части данной главы будут рассмотрены механизмы активации рекомбинации темного экситона в наноплателетах за счет внешнего магнитном поле, а также за счет обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами. Вторая часть главы посвящена исследованию степени циркулярной поляризации фотолюминесценции коллоидных наноплателетов CdSe с учетом обменного взаимодействия темного экситона с поверхностными парамагнитными центрами. В третьей части главы изучена зависимость степени МЦПЛ от плотности ансамбля коллоидных наноплателетов CdSe с оболочкой CdS.

4.2 Активация рекомбинации темного экситона в поперечном магнитном поле

4.2.1 Активация во внешнем магнитном поле

Первый механизм активации излучательной рекомбинации вызван наличием внешнего магнитного поля, имеющего поперечную компоненту относительно оси анизотропии квантовой точки либо наноплетелета. В случае коллоидных квантовых точек зависимость от угла θ между направлением оси анизотропии и магнитного поля для темпа излучательной рекомбинации темного экситона описывается как [7]:

$$\Gamma_{\pm 2} = \frac{\sqrt{1+\zeta^2+2\zeta\cos\theta}-1-\zeta\cos\theta}{2\sqrt{1+\zeta^2+2\zeta\cos\theta}}\frac{3}{2\tau_0}.$$
(4.1)

где $\zeta = \mu_B g_e B/3\eta$, θ – угол между осью анизотропии в квантовой точке и направлением магнитного поля, τ_0 - время жизни экситонного состояния $F = 0^U$. Данное выражение хорошо описывает кинетики распада ФЛ для одиночных КТ [116], в которых наблюдалось существенное различие зависимости времени жизни темного экситона от величины приложенного магнитного поля.

В коллоидных квантовых точках CdSe расщепление состояний легких и тяжелых дырок составляет 5 – 20 мэВ. В случае коллоидных нанопалетелетов CdSe данное расщепление оказывается на порядок больше. При большом расщеплении состояний легких и тяжелых дырок время жизни τ_0 состояния $F = 0^U$ связано со временем жизни τ_{1L} состояния $F = \pm 1^L$ как $\tau_{1L} = 2\tau_0/3$. Поэтому выражение (4.1) для наноплателетов может быть переписано в следующем виде:

$$\Gamma_B(\theta) = \frac{\sqrt{1+\zeta^2 + 2\zeta\cos\theta} - 1 - \zeta\cos\theta}{\sqrt{1+\zeta^2 + 2\zeta\cos\theta}} \frac{\Gamma_A}{2}.$$
(4.2)

где $\zeta = \mu_{\rm Bg} B / \Delta E_{\rm AF}$, $\Gamma_{\rm A}$ - скорость излучательной рекомбинации светлого экситона $F = \pm 1^L$. В малых магнитных полях, когда энергия зеемановского расщепления много меньше энергии обменного расщепления $\Delta E_{\rm AF}$, выражение (4.2) примет вид:

$$\Gamma_B^*(\theta) = \frac{\left(g_e \mu_B B \sin \theta\right)^2}{4\Delta E_{AF}} \Gamma_A \,. \tag{4.3}$$

Известно, что при осаждении наноплателтов из коллоидного раствора на подложку, они будут иметь две преимущественные ориентации. В одиночных наноплателетах ось анизотропии будет направлена перпендикулярно поверхности подложки, то есть $\theta = 0$ для магнитного поля, направленного по нормали к подложке. Слипшиеся же наноплателеты будут преимущественно располагаться таким образом, что их ось анизотропии направлена перпендикулярно плоскости подложки и $\theta \approx \pi/2$. Таким образом, можно ожидать, что сокращение времени жизни темного



Рис. 4.1: (a) Временная зависимость интенсивности $\Phi \Pi$ в ансамбле коллоидных наноплателетов CdSe толщиной 1.2 нм, измеренная при различных магнитных полях. На вставке символами показаны экспериментальные значения медленного времени распада $\Phi \Pi$ от величины магнитного поля. Красная кривая показывает зависимость времени жизни темного экситона $1/\Gamma_{\rm B}$, вычисленную согласно выражению (4.2) с $\theta = \pi/2$. Экспериментальные данные взяты из работы [117] (b) Временная зависимость интенсивности $\Phi \Pi$ в ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe диаметром 3.4 нм, измеренная при различных магнитных полях. На вставке показана зависимость медленного времени распада $\Phi \Pi$ от магнитного поля.

экситона должно происходить только в вертикально ориентированных слипшихся наноплателетах.

На рисунке 4.1 представлены зависимости скорости распада ФЛ от магнитного поля для ансамбля коллоидных наноплателетов CdSe толщиной 1.2 нм и ансамбля коллоидных сферических KT CdTe диаметром 3.4 нм. Можно видеть, что тогда как в ансамбле сферических KT, имеющих случайную ориентацию оси анизотропии, медленная компонента времени сокращается при B = 15 Tл примерно в 2 раза, в ансамбле наноплателетов медленная компонента времени при B = 15 Tл уменьшается на порядок. Схожее изменение времени жизни наблюдалось в работе [116] для коллоидных KT CdSe/ZnS с углом $\theta = 75^{\circ}$.

Используя значения $\Delta E_{\rm AF}$ и $\Gamma_{\rm A}$ из таблицы 3.1 можно оценить среднюю величину угла θ между осью анизотропии и направлением магнитного поля в образце с наноплателетами CdSe толщиной 1.2 нм. Подгонка экспериментальной зависимости выражением (4.2) с единственным параметром θ показывают, что наблюда-

емая зависимость времени распада ФЛ от магнитного поля соответствует $\theta = \pi/2$, что говорит о преимущественной ориентации оси анизотропии наноплателетов поперек магнитного поля. Тем не менее, высокая степень магнитной циркулярной поляризации ФЛ в исследуемых ансамблях, представленная далее в данной главе, свидетельствует о наличии и горизонтальных наноплателетов. Ввиду отсутствия в больших магнитных полях медленной компоненты в кинетике распада ФЛ, связанной с рекомбинацией экситонов в горизонтальных наноплателетах, можно сделать вывод о наличии процессов переноса возбуждения между вертикальными и горизонтальными наноплателетами. Перенос возбуждения уже ранее наблюдался в ансамблях наноплателетов как одинаковой [118], так и различной толщины [119]. Усиление процесса диполь-дипольного переноса во внешнем магнитном поле наблюдалось ранее для ансамбля коллоидных КТ [120, 121]. Влияние магнитного поля на диполь-дипольный перенос с участием темного экситона будет рассмотрено подробно в главе 5 диссертации.

Другой причиной отсутствия медленной компоненты распада ФЛ могло бы служить увеличение силы осциллятора экситона в горизонтальных наноплателетах за счет уменьшения боровского радиуса экситона в магнитном поле. Однако, как было показано в предыдущей главе, двумерный боровский радиус экситона в исследуемых образцах изначально очень мал $a_{2D} \approx 2$ нм, что исключает данный сценарий сокращения времени жизни.

4.2.2 Активация в обменном поле поверхностных парамагнитных центров

В отсутствие внешнего магнитного поля механизм активации излучательной рекомбинации темного экситона связан с наличием поверхностных парамагнитных центров, которые могут возникнуть из-за неполной пассивации оборванных связей органическими лигандами [122], либо вследствие перераспределения плотности заряда поверхностных атомов Cd при взаимодействии с лигандами [123, 60]. Для случая сферических квантовых точек данный механизм был рассмотрен теоретически в работах [111, 124] и подтвержден экспериментально в работе [109]. Рассмотрим, каким образом этот механизм реализуется в случае наноплателетов.

Будем считать, что поверхностные состояния являются парамагнитными центрами со спином $s_{db} = 1/2$, которые расположены на больших гранях наноплателета. Локализованный в объеме наноплетелета экситон может обменным образом взаимодействовать с поверхностными парамагнитными центрами, если волновая функция электрона либо дырки, имеет конечное значение при $z_{e,h} = L/2$. Гамильтониан обменного взаимодействия будет иметь вид:

$$H_{ss}^{j} = \langle \Phi_{\text{ex}}^{*}(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{h}) | \hat{H}_{e}^{j} | \Phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{h}) \rangle = -\alpha_{j}(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\sigma}^{j}), \qquad (4.4)$$

$$\hat{H}_e^j = -\nu \tilde{\alpha} \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_j) (\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\sigma}^j)$$
(4.5)

Здесь σ^{j} и \mathbf{R}_{j} - вектора матриц Паули и координаты *j*-го поверхностного центра, $\tilde{\alpha}$ - константа короткодействующего обменного взаимодействия, $\alpha_{j} = \tilde{\alpha}\nu \int |\Phi_{\mathrm{ex}}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h})|^{2}\delta(\mathbf{r}_{e}-\mathbf{R}_{j})d\mathbf{r}_{e}d\mathbf{r}_{h}$. При вычислении матричного элемента (4.4) усреднение производится только по координатным переменным. Как было показано в работах [111, 124] для случая сферических квантовых точек, обменное взаимодействие электрона с поверхностными центрами будет приводить к активации излучательной рекомбинации темного экситона $F = \pm 2$. Активация излучательной рекомбинации происходит за счет одновременного переворота спина электрона и спина поверхностного парамагнитного центра с противоположной компонентной проекции спина на ось анизотропии, так называемый «flip-flop» механизм:

$$\hat{V}_{flip-flop} = -\frac{\alpha_j}{2} \left(\hat{\sigma}^e_+ \hat{\sigma}^j_- + \hat{\sigma}^e_- \hat{\sigma}^j_+ \right)$$
(4.6)

В отличие от сферических квантовых точек, для которых можно считать, что взаимодействие со всеми поверхностными центрами равновероятно и $\alpha_j = \nu \tilde{\alpha} |R_e(a)|^2$, где $|R_e(a)|^2$ - квадрат волновой функции электрона на поверхности, в случае наноплателетов взаимодействие возможно лишь с центрами, попадающими в область движения экситона как целого в плоскости наноплателета и $\alpha_j = \nu \tilde{\alpha} |\psi_e(\pm L/2)|^2 |\Psi_{\rm CM}(\rho_j)|^2 = \alpha_{2D} |\Psi_{\rm CM}(\rho_j)|^2$, где $|\Psi_{\rm CM}(\rho_j)|^2$ - квадрат волновой функции экситона в области *j*-го поверхностного центра. Суммарный темп излучательной рекомбинации темного экситона $F = \pm 2$ с учетом всех поверхностных центров для наноплателетов имеет вид:

$$\Gamma_{\pm 2}^{\rm db} = 4\gamma_{\rm ex}^{2D} n_{\rm db}^{\mp}, \quad \gamma_{\rm ex}^{2D} = \left(\frac{\alpha_{2D}}{\Delta E_{\rm AF}}\right)^2 \frac{2\Gamma_A}{S_{\rm loc}}$$
(4.7)

Здесь $n_{\rm db}^{\mp}$ - концентрации поверхностных центров с противоположными проекциями спина на ось анизотропии. Эффективная площадь локализации экситона задается как $S_{\rm loc} = 1/\int |\Psi_{\rm CM}(\rho)|^4 d^2 \rho$ и определяет полное число поверхностных центров, с которыми может взаимодействовать экситон $N_{\rm db} = 2n_{\rm db}S_{\rm loc}$. В случае флуктуирующего поверхностного потенциала, который может приводить к локализации экситона подобно тому, как это происходит в эпитаксиальных квантовых ямах, площадь локализации можно оценить из ширины экситонной линии ФЛ ΔE как $S_{\rm loc} = \hbar^2/(2M\Delta E)$, где M - трансляционная масса движения экситона в плоскости. В случае поляризованного состояния поверхностных центров $n_{\rm db}^- \neq n_{\rm db}^+$ активация рекомбинации темного экситона становится спин-зависимой и полный темп излучательной рекомбинации $\Gamma_{\rm ex}^{\rm db} = (\Gamma_{\pm 2}^{\rm db}N_{\rm ex,+2} + \Gamma_{-2}^{\rm db}N_{\rm ex,-2})/N_{\rm ex}$ будет равен:

$$\Gamma_{\rm ex}^{\rm db} = 2\gamma_{\rm ex}^{2D} n_{\rm db} \left[1 - \rho_{\rm db} \rho_{\rm ex}\right] = \Gamma_{\rm db} \left[1 - \rho_{\rm db} \rho_{\rm ex}\right].$$

$$(4.8)$$

Здесь $\rho_{\rm db} = (n_{\rm db}^- - n_{\rm db}^+)/n_{\rm db}$ и $\rho_{\rm ex} = (N_{\rm ex}^- - N_{\rm ex}^+)/N_{\rm ex}$ - поляризации поверхностных парамагнитных центров и экситона, соответственно.

4.3 Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции темного экситона

4.3.1 Циркулярная поляризация в неоднородном ансамбле

Как было показано в предыдущих главах, наличие встроенного кристаллического поля, либо анизотропии формы КТ, приводит к расщеплению состояний дырки с проекцией углового момента на ось анизотропии $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$. Типичная величина расщепления при этом может достигать десятков мэВ в случае сферических КТ CdSe и сотен мэВ в случае наноплателетов CdSe. Полный угловой момент дырки в этом случае оказывается ориентированным вдоль оси анизотропии. Обменное взаимодействие электрона и дырки приводит к тому, что спин электрона также будет ориентирован вдоль оси анизотропии. В таком случае расщепление спиновых подуровней темного экситона во внешнем магнитном поле будет зависеть от угла θ между направлением магнитного поля и направлением оси анизотропии [107]:

$$\Delta E_{\rm ex}(x) = g_{\rm ex}\mu_B B x, \tag{4.9}$$

где $x = \cos \theta$, $g_{ex} = g_e - 3g_h$ в случае темного экситона, образованного тяжелой дыркой.

Хотя при изучении ансамблей коллоидных квантовых точек и наноплателетов из-за неоднородного уширения линии фотолюминесценции не удается наблюдать напрямую зеемановское расщепление состояний с левой (σ^-) и правой (σ^+) циркулярной поляризацией, получить нужную информацию можно косвенным образом. В условиях термодинамического равновесия будет возникать перераспределение населенностей $N_{\rm ex}^+$ и $N_{\rm ex}^-$ между экситонными спиновыми подуровнями с различным знаком проекции спина на направление магнитного поля. В результате этого поляризация экситона $\rho_{\rm ex} = (N_{\rm ex}^- - N_{\rm ex}^+)/(N_{\rm ex}^- + N_{\rm ex}^+) \neq 0$. Это приведет к различной интенсивности ФЛ для света с циркулярной поляризацией σ^+ и σ^- , то есть возникнет степень циркулярной поляризации:

$$P_{c}(x) = \frac{I_{\sigma^{+}}(x) - I_{\sigma^{-}}(x)}{I_{\sigma^{+}}(x) + I_{\sigma^{-}}(x)} \propto \rho_{\text{ex}}(x) = \tanh \frac{\Delta E_{\text{ex}}(x)}{2k_{B}T}$$
(4.10)

Будем считать, что тонкая энергетическая структура экситонных подуровней такова, что нижним состоянием является темный экситон $F = \pm 2$. В предположении, что активация его излучательной рекомбинации осуществляется за счет подмешивания состояний светлого экситона $F = \pm 1^L$ с сохранением знака проекции углового момента, можно записать выражения для интенсивностей света $I_{\sigma^+}(x), I_{\sigma^-}(x)$ и соответствующей им степени циркулярной поляризации в случае больцмановских населенностей спиновых подуровней [107]:

$$I_{\sigma^{\pm}}(x) = \frac{[1 \mp x]^2 \exp(\Delta E_{\text{ex}}(x)/2k_B T) + [1 \pm x]^2 \exp(-\Delta E_{\text{ex}}(x)/2k_B T)}{\exp(\Delta E_{\text{ex}}(x)/2k_B T) + \exp(-\Delta E_{\text{ex}}(x)/2k_B T)}, \quad (4.11)$$

$$P_c^{\rm eq}(x) = \frac{2x \tanh(\Delta E_{\rm ex}(x)/2k_B T)}{1+x^2}$$
(4.12)

Величина $P_c^{\text{eq}}(x)$ называется равновесной степенью циркулярной поляризации и соответствует термодинамическому равновесию между спиновыми подуровнями, достигаемому на временах, превышающих время спиновой релаксации τ_s . Для определения $P_c^{\text{eq}}(x)$ используется время-разрешенная поляризационная спектроскопия. В случае, когда характерное время жизни экситонов $\tau \gg \tau_s$, то наблюдаемое значение степени циркулярной поляризации при постоянном возбуждении $P_c^{\text{int}}(x)$ будет совпадать с термодинамическим значением $P_c^{\text{int}}(x) = P_c^{\text{eq}}(x)$. В случае $\tau \approx \tau_s$ интегральная степень циркулярной поляризации будет в $\tau/(\tau + \tau_s)$ раз меньше равновесного значения $P_c^{\text{int}}(x) = P_c^{\text{eq}}(x) \cdot \tau/(\tau + \tau_s)$.

Степень циркулярной поляризации ФЛ от ансамбля нанопалетелетов будет дополнительно зависеть от соотношения количества наноплателетов с различной ориентацией оси анизотропии, а также от времени, ввиду различной скорости рекомбинации темного экситона во внешнем магнитном поле:

$$P_{c}^{\mathrm{ens}}(t) = \frac{\int_{0}^{1} f_{\mathrm{or}}(x) \left[I_{\sigma^{+}}(x,t) - I_{\sigma^{-}}(x,t) \right] dx}{\int_{0}^{1} f_{\mathrm{or}}(x) \left[I_{\sigma^{+}}(x,t) + I_{\sigma^{-}}(x,t) \right] dx}$$
(4.13)

где $f_{\rm or}(x)$ - функция, описывающая распределение наноплателетов с различным направлением оси анизотропии относительно направления магнитного поля.

При изучении магнитной циркулярной поляризации от ансамбля наноплателетов с различными временами жизни будет существовать дополнительный механизм, ответственный за различие интегральной и насыщенной степени МЦПЛ. Согласно выражениям (4.2) и (4.9), магнитное поле будет в большей степени ускорять рекомбинацию темного экситона в наноплателетах с наименьшим зеемановским расщеплением спиновых подуровней. Рассмотрим влияние данного эффекта на зависящую от времени степень МЦПЛ в случае бимодального распределения



Рис. 4.2: Зависимости степени МЦПЛ рассчитанные согласно (4.14) для ансамбля наноплателетов с $\tau_s = 1$ нс и $P_c^{\text{eq}}(x_1) = 0.5$ для случая $A(x_2)/A(x_1) = 0$ (черная кривая); $P_c^{\text{eq}}(x_2) = 0.2$ (красная кривая) и $P_c^{\text{eq}}(x_2) = -0.5$ (синяя кривая) для случая $A(x_2)/A(x_1) = 5$, $\tau_1 = 10$ нс и $\tau_2 = 5$ нс.

наноплателетов с $f_{\rm or}(x) = n_1 \delta(x_1 - x) + n_2 \delta(x_2 - x)$, где n_1 и n_2 означают долю наноплателетов с осью анизотропии, направленной поду углом θ_1 ($x_1 = \cos \theta_1$) и θ_2 ($x_2 = \cos \theta_2$) относительно магнитного поля, соответственно. Выражение для зависящей от времени степени циркулярной поляризации в этом случае примет вид:

$$P_{c}^{\text{ens}}(t) = \frac{\left[n_{1}\delta I(x_{1})\exp(-t/\tau_{1}) + n_{2}\delta I(x_{2})\exp(-t/\tau_{2})\right]\left[1 - \exp(-t/\tau_{s})\right]}{n_{1}I(x_{1})\exp(-t/\tau_{1}) + n_{2}I(x_{2})\exp(-t/\tau_{2})} = \left[\frac{P_{c}^{\text{eq}}(x_{1})}{1 + A(x_{2})/A(x_{1})\exp(-t/\tau^{*})} + \frac{P_{c}^{\text{eq}}(x_{2})}{1 + A(x_{1})/A(x_{2})\exp(t/\tau^{*})}\right]\left[1 - \exp(-t/\tau_{s})\right] (4.14)$$

где τ_1 и τ_2 - времена излучательной рекомбинации темного экситона в двух подансамблях, $\tau^* = \tau_2 \tau_1 / (\tau_1 - \tau_2)$, $\delta I(x) = I_{\sigma^+}(x) - I_{\sigma^-}(x)$, $I(x) = I_{\sigma^+}(x) + I_{\sigma^-}(x)$, A(x) = nI(x) - интенсивность сигнала $\Phi \Pi$ в момент времени t = 0, время спиновой релаксации τ_s для обоих подансамблей считается одинаковым.

Выражение (4.14) может быть использовано для описания временной зависимости степени поляризации $P_c^{ens}(t)$ для любого ансамбля, в котором наблюдается двухкомпонентный распад сигнала фотолюминесценции. Из выражения (4.14) можно видеть, что помимо спиновой релаксации, выход $P_c^{ens}(t)$ на равновесное значение будет также определяться «выгоранием» подансамбля с меньшим временем жизни, как это показано на рисунке 4.2. В случае, если знак P_c^{eq} в двух подансамблях противоположен, то можно ожидать, что $P_c^{\text{ens}}(t)$ будет менять знак со временем.

4.3.2 Циркулярная поляризация темного экситона в обменном поле поверхностных парамагнитных центров

Рассмотрим, каким образом поляризация темного экситона $\rho_{\rm ex}$ будет модифицироваться за счет обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами. Ранее было продемонстрировано теоретически [124] и экспериментально для коллоидных KT CdSe [109] существование поляронного состояния поверхностных парамагнитных центров, вызванного процессом их динамической поляризации за счет обменного взаимодействия с темным экситоном $F = \pm 2$. При данном процессе происходит расщепление спиновых подуровней темного экситона под действием обменного поля поверхностных центров, что приводит к понижению интенсивности бесфононной линии ZPL в спектрах FLN. При этом в ансамбле KT не возникает макроскопической циркулярной поляризации ФЛ, так как знак расщепления спиновых подуровней экситона определяется знаком флуктуационного отклонения проекции суммарного спина поверхностных парамагнитных центров на ось анизотропии в каждой квантовой точке в начальный момент процесса динамической поляризации.

Ситуация изменится, если приложить малое внешнее магнитного поля, которое задаст преимущественное направление ориентации спина экситона во всем ансамбле. Если для поверхностных центров существуют внутренние механизмы спиновой релаксации, то внешнее магнитное поле может также привести к термодинамической поляризации спинов поверхностных центров, не требующей взаимодействия с экситоном. В общем случае, когда поляризация спинов поверхностных центров может осуществляться как за счет динамического механизма, так и за счет термодинамического механизма, нужно искать самосогласованное решение для поляризаций $\rho_{\rm db} = (n_{\rm db}^- - n_{\rm db}^+)/(n_{\rm db}^- + n_{\rm db}^+)$ и $\rho_{\rm ex} = (N_{\rm ex}^- - N_{\rm ex}^+)/(N_{\rm ex}^- + N_{\rm ex}^+)$. Будем рассматривать случай продольного магнитного поля, который может быть экспериментально реализован для ансамбля коллоидных нанопалетелетов, имеющих одинаковое направление оси анизотропии [94, 125]. В таком случае поляризация экситона описывается выражением:

$$\rho_{\rm ex} = \tanh\left(\frac{\mathrm{g}_{\rm ex}\mu_B B + 2E_p\rho_{\rm db}}{2k_B T}\right) \tag{4.15}$$

где $E_p = \alpha_{2D} n_{\rm db}$ - энергия обменного взаимодействия экситона при полностью поляризованном состоянии поверхностных парамагнитных центров. Отметим, что E_p может быть как положительной (ферромагнитный тип обменного взаимодействия), так и отрицательной (антиферромагнитный тип обменного взаимодействия). Поляризация поверхностных центров может быть найдена из равновесного решения для кинетического уравнения:

$$\frac{d\rho_{\rm db}}{dt} = - 2\gamma_{\rm ex}N_{\rm ex}(\rho_{\rm db} - \rho_{\rm ex})$$

$$- \gamma_{\rm db}N_{\rm ex}(\rho_{\rm db} - \overline{\rho}_{\rm db}(B)) - \gamma_{\rm db}^{\rm em}(1 - N_{\rm ex})(\rho_{\rm db} - \overline{\rho}_{\rm db}(B)),$$

$$(4.16)$$

где $\gamma_{\rm db}$ - темп спиновой релаксации поверхностных центров в присутствии экситона, $\gamma_{\rm db}^{\rm em}$ - собственный темп спиновой релаксации поверхностных парамагнитных центров в наноплателетах без экситона, $\gamma_{\rm ex}$ - темп «flip-flop» процесса, $\bar{\rho}_{\rm db}(B) = \tanh({\rm g}_{\rm db}\mu_B B/2k_{\rm B}T)$ и ${\rm g}_{\rm db}$ - термодинамическая поляризация и g-фактор поверхностных парамагнитных центров, соответственно. При этом предполагается, что время спиновой релаксации в экситоне много меньше его времени жизни $\tau \ll \tau_s$, так что населенности $N_{\rm ex}^{\pm}$ определяются больцмановским распределением. Для стационарного решения уравнения (4.16) получим:

$$\rho_{\rm db} = \frac{\rho_{\rm ex} + \chi_{\rm eff} \tanh(g_{\rm db}\mu_B B/2k_{\rm B}T)}{1 + \chi_{\rm eff}},\tag{4.17}$$

где $\chi_{\rm eff} = \gamma_{\rm db}/2\gamma_{\rm ex} + \gamma_{\rm db}^{\rm em}/2\gamma_{\rm ex} \cdot (1-N_{\rm ex})/N_{\rm ex}$ определяет преимущественный механизм поляризации спинов поверхностных парамагнитных центров.

На рисунке 4.3 представлена температурная зависимость поляризации экситона $\rho_{\rm ex}$ и поверхностных парамагнитных центров $\rho_{\rm db}$ в зависимости от знака E_p . На



Рис. 4.3: Зависимость поляризации экситона и поверхностных парамагнитных центров в зависимости от соотношения термодинамического и динамического механизмов поляризации в случае ферромагнитного $E_p = 1$ мэВ при В=1 Тл(а) и антиферромагнитного обменного взаимодействия $E_p = -1$ мэВ при В=10 Тл (b).

рисунке 4.3(а) представлен случай ферромагнитного обменного взаимодействия экситона и поверхностных центров с параметрами $E_p = 1$ мэВ, $g_{ex} = g_{db} = 2$, B = 1 Тл. В отличие от работы [109], где динамическая поляризация поверхностных центров без магнитного поля реализуется лишь до критической температуры, в рассматриваемом нами случае ненулевая поляризация ρ_{db} в приложенном магнитном поле существует вплоть до 100 К. Случай антиферромагнитного характера взаимодействия экситона с поверхностными центрами представлен на рисунке 4.3(b) при $E_p = -1$ мэВ, $g_{ex} = g_{db} = 2$, B = 10 Тл. В данном случае существует критическая температура, при которой обменное поле поверхностных центров компенсируется внешним магнитным полем и $\rho_{ex} = 0$.

При $\chi_{\rm eff} \gg 1$ поляризация спинов поверхностных центров определяется термодинамическим распределением по спиновым подуровням, расщепленным во внешнем магнитном поле. При $\chi_{\rm eff} \ll 1$ термодинамическая поляризация спинов поверхностных центров оказывается подавлена, и $\rho_{\rm db}$ определяется динамическим механизмом поляризации, вызванным многочисленными «flip-flop» актами. При доминирующем динамическом механизме $\rho_{\rm db}$ стремится к $\rho_{\rm ex}$ для любого знака E_p , а в случае $E_p < 0$ поляризация $\rho_{\rm ex}$ остается положительной при любой температуре.



Рис. 4.4: Расчетная зависимость равновесной степени циркулярной поляризации $\Phi \Pi$ темного экситона в ансамбле горизонтальных наноплателетов в случае слабой ($\Gamma_0 \gg \Gamma_{db}$) (а) и сильной ($\Gamma_0 \ll \Gamma_{db}$) (b) спин-зависимой рекомбинации. На вставке показана температурная зависимость критического магнитного поля $B_c = 0$.

Рассмотрим теперь, каким образом взаимодействие экситона с поверхностными центрами повлияет на степень циркулярной поляризации фотолюминесценции темного экситона в случае продольного магнитного поля. Продольное магнитное поле не приводит к активации излучательной рекомбинации темного экситона [7], а только к расщеплению его спиновых подуровней. В таком случае активация излучательной рекомбинации может происходить за счет взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами, а также за счет спин-независимых каналов с темпом рекомбинации Γ_0 . Полный темп излучательной рекомбинации различен для состояний темного экситона $F = \pm 2$ и равен:

$$\Gamma_{\pm 2} = \Gamma_0 + \Gamma_{\rm db} (1 \pm \rho_{\rm db}) \tag{4.18}$$

Равновесная степень циркулярной поляризации в этом случае будет иметь вид:

$$P_{c}^{\rm eq}(B) = \frac{N_{+2}\Gamma_{+2} - N_{-2}\Gamma_{-2}}{N_{+2}\Gamma_{+2} + N_{-2}\Gamma_{-2}} = \frac{\rho_{\rm db}\Gamma_{\rm db} - \rho_{\rm ex}(\Gamma_{0} + \Gamma_{\rm db})}{\Gamma_{0} + \Gamma_{\rm db}(1 - \rho_{\rm ex}\rho_{\rm db})}$$
(4.19)

Видно, что влияние обменного взаимодействия экситона с поверхностными центрами на $P_c^{\text{eq}}(B)$ выражается через два эффекта: 1) изменение ρ_{ex} , согласно выражению (4.15); 2) наличие спин-зависимой рекомбинации экситонных состояний F = +2 и F = -2, которая может приводить к $P_c^{eq}(B) = \rho_{db} \cdot \Gamma_{db} / (\Gamma_{db} + \Gamma_0) \neq 0$, даже когда внешнее магнитное поле скомпенсировано обменным полем и $\rho_{ex} = 0$.

Будем считать, что поляризация поверхностных парамагнитных центров $\rho_{\rm db}$ определяется термодинамическим механизмом, то есть $\chi_{\rm eff} \gg 1$. При положительной величине константы обменного взаимодействия ($E_p > 0$) наличие обменного поля и спин-зависимой рекомбинации не приведет к видимому качественному изменению зависимости $P_c^{\rm eq}(B)$. При отрицательной константе обменного взаимодействия $(E_p < 0)$ возникает критическое магнитное поле B_c , при котором $P_c^{
m eq}(B_c) = 0.$ В зависимости от соотношения между темпами излучательной рекомбинации Γ_0 и $\Gamma_{\rm db}$ ожидается различное направление сдвига точки B_c от температуры. Если излучательная рекомбинация определяется спин-независимый темпом $\Gamma_0,$ то степень циркулярной поляризации $\Phi \Pi$ положительна при $ho_{
m ex} < 0$ и будет обращаться в ноль при условии $\rho_{\rm ex} = 0$. Это условие соответствует равенству расщепления спиновых подуровней во внешнем магнитном поле и в обменном поле поверхностных парамагнитных центров. Увеличение температуры приводит в этом случае к деполяризации поверхностных центров и, соответственно, к уменьшению обменного поля. Таким образом, с ростом температуры нужно приложить меньшее внешнее магнитное поле B_c , чтобы получить нулевую циркулярную поляризацию ФЛ (см. рис. 4.4(a)). Если излучательная рекомбинация определяется спин-зависимым темпом Г_{db}, то степень циркулярной поляризации ФЛ будет обращаться в ноль при условии $ho_{\rm ex} =
ho_{\rm db}/(1+\Gamma_0/\Gamma_{\rm db}) > 0$. Величина критического магнитного поля B_c в этом случае больше, чем поле необходимое для $\rho_{\rm ex}=0,$ и с ростом температуры будет увеличиваться (см. рис. 4.4(b)).

4.4 Моделирование экспериментальных зависимостей степени циркулярной поляризации в наноплателетах CdSe

В техническом университете г. Дортмунд Е.В. Шорниковой были проведены экспериментальные исследования циркулярной поляризации фотолюминесценции в трех ансамблях коллоидных наноплателетов CdSe толщиной 1.2 нм [117]. Два ансамбля представляли собой наноплателеты CdSe без оболочки, различающиеся латеральными размерами («CdSe#1»: 8×16 нм² и «CdSe#2»: 5×24 нм²) и химическим протоколом синтеза. Третий ансамбль представлял собой наноплателеты CdSe с латеральными размерами 18×18 нм² и оболочкой из ZnS толщиной 1.4 нм («CdSe/ZnS»). По температурной зависимости кинетики распада ФЛ было установлено, что во всех образцах наблюдается люминесценция, обусловленная рекомбинацией темного экситона $F = \pm 2$, расщепление $\Delta E_{\rm AF} \approx 5$ мэВ в образцах без оболочки и $\Delta E_{\rm AF} \approx 4$ мэ
В в образце с оболочкой ZnS. В образцах без оболочки наблюдалась немонотонная зависимость степени циркулярной поляризации ФЛ от магнитного поля, причем знак степени поляризации в малых полях был противоположен (см. рис. 4.5(a)). В случае образца с оболочкой из ZnS степень циркулярной поляризации всегда отрицательна и монотонно возрастает с увеличением магнитного поля. Таким образом, степень циркулярной поляризации ФЛ темного экситона зависит от наличия внешней оболочки и свойств поверхности наноплателета. Представленное далее моделирование экспериментальных зависимостей было осуществлено на основании изложенной выше модели циркулярной поляризации ФЛ темного экситона в условиях обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами.

Анализ немонотонной МЦПЛ в образцах «CdSe#1» и «CdSe#2» осложняется тем, что в распаде ФЛ существует две компоненты с характерными временами в нулевом магнитном поле $\tau_{\text{Long}} \approx 100$ нс и $\tau_{\text{Mid}} \approx 10$ нс, соответственно. Данные времена соответствуют двум подансамблям, в одном из которых есть нерадиаци-



Рис. 4.5: (а) Зависимость степени циркулярной поляризации от величины магнитного поля в ансамблях наноплателетов CdSe толщиной 1.2 нм без оболочки (красные и синие символы), с оболочкой ZnS (зеленые символы). (с) Зависимость степени циркулярной поляризации для образца CdSe#1, измеренная при различных температурах.(с) Зависимость степени циркулярной поляризации для образца CdSe#2, измеренная при различных температурах. На вставке показана зависимость критического магнитного поля B_c , при котором $P_c^{\text{int}} = 0$. На панелях (d-f) представлены результаты моделирования для равновесной степени поляризации $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$. Данные на панелях (a-c) взяты из работы [117].

онный канал распада. Отметим, что на рисунке 4.1(а) показана зависимость от магнитного поля только для медленной компоненты распада τ_{Long} . Соответствующие равновесные степени циркулярной поляризации P_c^{eq} для данных компонент распада также различны. Выражение (4.14) было использовано нами для моделирования временной зависимости степени циркулярной поляризации в ансамблях наноплателетов «CdSe#1» и «CdSe#2». В данном случае времена жизни $\tau_1 = \tau_{\text{Long}}$ и $\tau_2 = \tau_{\text{Mid}}$, равновесное значение степени циркулярной поляризации в каждом подансамбле определяется соотношением амплитуд компонент $I_{\sigma^{\pm}}$, определяемых из



Рис. 4.6: Временная зависимость суммарной интенсивности ФЛ $I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$ (черные кривые), разностной интенсивности ФЛ $I_{\sigma^-} - I_{\sigma^+}$ (красные кривые), а также соответствующей степени циркулярной поляризации $P_c^{ens}(t)$ (синие кривые). Зелеными кривыми показана зависимость для $P_c^{ens}(t)$, рассчитанной согласно выражению 4.14. Представлены данные для образца «CdSe#1» (а) и «CdSe#2» (b). Использованы экспериментальные данные из работы [117].

трехэкспоненциальной подгонки кинетик распада ФЛ. Сильный начальный рост поляризации в образце «CdSe#1» на рисунке 4.6(a) вызван релаксацией между спиновыми подуровнями темного экситона с характерным временем $\tau_s < 3$ нс. Дальнейший рост степени циркулярной поляризации на временном промежутке в несколько десятков наносекунд, обусловлен спадом интенсивности ФЛ подансамбля наноплателетов с временем жизни τ_{Mid} и меньшей степенью МЦПЛ.

В случае образца «CdSe#2» также наблюдается две компоненты со схожим значением времен жизни τ_{Long} и τ_{Mid} , но знак равновесной поляризации P_c^{eq} для данных компонент в больших магнитных полях оказывается противоположным. На рисунке 4.6(b) можно видеть, что временная зависимость $P_c^{\text{ens}}(t)$ также хорошо воспроизводится с использованием выражения (4.14). Нарастание степени циркулярной поляризации ФЛ происходит на временном промежутке ≈ 30 нс и связано со спадом сигнала ФЛ в подансамбле с временем жизни τ_{Mid} , в котором $P_c^{\text{eq}} > 0$. Противоположный знак P_c^{eq} в двух подансамблях также приводит к тому, что значение критического магнитного поля B_c для равновесной P_c^{eq} и интегральной P_c^{int} степени циркулярной поляризации, наблюдаемых для всего ансамбля, будут различны.

Для качественного описания экспериментальных зависимостей, представленных на рисунке 4.5, было произведено моделирование для равновесной степени циркулярной поляризации $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$ в подансамбле с характерным временем τ_{Long} . Считая, что в данном подансамбле есть горизонтальные ($P_c^{\text{eq,ver}} \neq 0$) и вертикальные ($P_c^{\text{eq,hor}} = 0$) наноплателеты, можно записать выражение для $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$:

$$P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}} = \mathcal{A} \cdot P_c^{\text{eq,hor}}, \qquad (4.20)$$

$$\mathcal{A} = \frac{I_{\text{hor}}}{I_{\text{hor}} + I_{\text{ver}}} = \frac{2n_{\text{hor}}\Gamma_{2,\text{hor}}^{\text{rad}}}{2n_{\text{hor}}\Gamma_{2,\text{hor}}^{\text{rad}} + n_{\text{ver}}\Gamma_{2,\text{ver}}^{\text{rad}}}$$
(4.21)

где $n_{\rm hor}, n_{\rm ver}$ - относительное число горизонтальных и вертикальных наноплателетов в ансамбле, $\Gamma_{2,\rm hor}^{\rm rad} = \Gamma_0 + \Gamma_{\rm db}, \Gamma_{2,\rm ver}^{\rm rad} = \Gamma_0 + \Gamma_{\rm B}(\pi/2)$ - темп излучательной рекомбинации в горизонтальных и вертикальных наноплателетах, соответственно; $P_c^{\rm eq,hor}$ определяется согласно выражению (4.19).

При моделировании экспериментальных зависимостей использовались следующие параметры: $g_e = 1.67$ - электронный g-фактор, $g_{db} = 2$ - g-фактор поверхностных парамагнитных центров, g_h - g-фактор дырки, n_{ver}/n_{hor} - соотношение количества вертикальных и горизонтальных наноплателетов в ансамбле, E_p - энергия обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами, Γ_{db}/Γ_0 отношение темпа спин-зависимой рекомбинации темного экситона за счет взаимодействия с парамагнитными центрами к темпу спин-независимой рекомбинации. Считается, что безызлучательный перенос энергии в ансамбле приводит к тому, что время жизни экситона в вертикальных и горизонтальных наноплателетах одинаково и равно $1/\Gamma_{2,ver}^{rad}$. Для образца с оболочкой из ZnS наблюдаемый линейный рост степени циркулярной поляризации, в предположении наличия только горизонтальных наноплателетов, может быть описан с $g_{ex} = g_e - 3g_h = 0.3$, что соответствует дырочному g-фактору $g_h = 0.45$. При этом считается, что оболочка ZnS исключает взаимодействие экситона с поверхностными парамагнитным центрами, то есть $E_p = 0$.

Для образца «CdSe#1» получить качественное описание экспериментальных зависимостей можно с учетом ферромагнитного типа взаимодействия темного экситона с поверхностными парамагнитными центрами с энергией $E_p = 0.8$ мэВ, приводящей к резкому росту $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$ до -0.5 уже в поле B = 3 Тл. Дырочный g-фактор при этом равен $g_h = -0.1$. С дальнейшим ростом магнитного поля $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}} \rightarrow -0.2$, что связано с уменьшением вклада горизонтальных наноплателетов в суммарный сигнал ФЛ, вызванным безызлучательным переносом энергии в вертикальные наноплателеты. Было использовано соотношение $n_{\text{ver}}/n_{\text{hor}} = 1$. Для получения зависимостей $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$ от магнитного поля при разных температурах, представленных на рисунке 4.5(e), предполагалась преимущественно спин-независимая рекомбинация темного экситона $\Gamma_0 \ge \Gamma_{\text{db}}$.

Для образца «CdSe#2» немонотонность $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$ и величина критического магнитного поля B_c определяются обменным антиферромагнитным взаимодействием темного экситона с поверхностными парамагнитными центрами с $E_p = -0.2$ мэВ. Использовано значение $g_h = -0.05$. Вертикальные наноплателеты в этом случае определяют только величину $P_{c,\tau_{\text{Long}}}^{\text{eq}}$ в больших магнитных полях и $n_{\text{ver}}/n_{\text{hor}} = 0.75$. Для описания роста B_c с температурой необходима сильная спинзависимая рекомбинация с соотношением $\Gamma_{\text{db}} \approx 10\Gamma_0$, то есть в нулевом магнитном поле рекомбинация через взаимодействие с поверхностными парамагнитными центрами является основным механизмом излучательной рекомбинации темного экситона.

4.5 Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции трионов в наноплателетах CdSe с оболочкой CdS

В данном разделе представлен анализ степени циркулярной поляризации в наноплателетах CdSe толщиной 1.2 нм, покрытых с обеих сторон оболочкой CdS толщиной 8.4 нм. Экспериментальные результаты для рекомбинационной динамики и степени циркулярной поляризации ФЛ были получены Е.В. Шорниковой в техническом университете г.Дортмунд, данные по рамановскому рассеянию с переворотом спина были получены В.Ф. Сапегой в ФТИ им.А.Ф.Иоффе.

Для исследования исходный коллоидный раствор с наноплателетами наносился и высушивался на стеклянной пластине, которая помещалась в гелиевый криостат. Также как и в случае наноплателетов CdSe без оболочки в спектрах поглощения наблюдалось большое расщепление ≈ 150 мэВ между пиками, соответствующими экситонным комплексам, образованным тяжелой и легкой дыркой. Данный результат свидетельствует о том, что как и в случае наноплателетов без оболочки реализуется квантование дырки в направлении перпендикулярном плоскости наноплателета. Вследствие большого расщепления состояний дырок спин тяжелой дырки будет фиксирован в направлении оси анизотропии, что должно привести к угловой зависимости зеемановского расщепления, описываемого выражением (4.9), и времени излучательной рекомбинации темного экситона, описываемого выражением (4.1).

Можно видеть, что приложение магнитного поля, а также повышение температуры не приводят к изменению скорости распада ФЛ в данных структурах (см. рис 4.7). Очевидно, что это противоречит предположению об экситонной природе ФЛ. Схожее поведение наблюдалось в случае изучения магнитооптических свойств с сферических KT CdSe с оболочкой из CdS [126]. В работе [126] было показано, что наблюдаемый сигнал ФЛ обусловлен рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. В случае трионной ФЛ знак степени циркулярной поляризации позво-



Рис. 4.7: Временная зависимость интенсивности фотолюминесценции от ансамбля с высокой концентрацией наноплателетов CdSe/CdS, измеренная при различных (а) температурах (b) магнитных полях. На вставке показана зависимость времени распада ФЛ от магнитного поля.

ляет однозначно определить вид резидентного носителя, если существует оценка для g-фактора электрона и дырки. Экспериментально по сигналу неупругого рассеяния света с переворотом спина было установлено, что величина электронного g-фактора в данных образцах равна $g_e = 1.67$. Теоретические оценки g-фактора дырки в двумерной КТ показывают, что $g_h \approx -0.1$ (в то время как в сферической КТ $g_h \approx -1$). Таким образом, расщепление спиновых состояний отрицательно и положительно заряженного триона должно приводить к противоположном знаку степени циркулярной поляризации.

Из рисунка 4.8 видно, что поляризация имеет отрицательный знак, что соответствует резидентному электрону, т.е. триону образованному двумя электронами и дыркой. В таком случае зеемановское расщепление будет целиком определяться gфактором дырки. Моделирование зависимости степени циркулярной поляризации ФЛ от магнитного поля было произведено с использованием выражения (4.14) для бимодального распределения наноплателетов в ансамбле. Так как в случае отрицательно заряженного триона магнитное поле не влияет на время излучательной рекомбинации, то в выражении (4.14) нарастание степени циркулярной поляри-



Рис. 4.8: (a) Схема зеемановских подуровней в случае отрицательно заряженного и положительно заряженного триона. Вертикальные синие и красные линии показывают циркулярно-поляризованные переходы между спиновыми подуровнями триона и резидентного носителя. Черные стрелки показывают спиновую конфигурацию электронов, оранжевые стрелки показывают спиновую конфигурацию тяжелых дырок. Зависимость степени циркулярной поляризации при 15 Тл для ансамбля с низкой (b) и высокой (b) концентрацией нанопалетлетов CdSe/CdS.

зации со временем определяется исключительно процессами релаксации между спиновыми подуровнями в плоских наноплателетах, а максимально достижимое значение степени поляризации зависит от соотношения вертикальных и горизонтальных наноплателетов в ансамбле:

$$P_{c}^{\text{ens}}(t) = \frac{2n_{hor}}{2n_{hor} + n_{ver}} \tanh \frac{g_{\text{hh}} \mu_{B} B}{2kT} [1 - \exp(-t/\tau_{s})]$$
(4.22)

Из результатов моделирования можно сделать заключение о том, что доля плоско лежащих наноплателетов в разбавленном и плотном ансамбле составляет 75% и 20%, соответственно (см. рис. 4.9(a)). При этом для моделирования нам понадобилось использовать зависящий от поля g-фактор дырки, который меняется с $g_h = -0.4$ в магнитных полях 0-4 Тл до $g_h = -0.7$ при дальнейшем увеличении магнитного поля. Изменение g-фактора дырки может быть связано с подмешиванием состояний легких дырок за счет движения в плоскости наноплателета [127].


Рис. 4.9: (a) Зависимость насыщенной степени циркулярной поляризации фотолюминесценции от величины магнитного поля в случае ансамбля наноплателетов CdSe/CdS с высокой плотностью (синий цвет) и низкой плотностью (красный цвет). Точки показывают экспериментальные данные, кривые показывают результат моделирования. (b) Зависимость от величины магнитного поля g-фактора дырки, полученного в результате моделирования.

4.6 Краткие итоги

В Главе 4 получены следующие результаты:

- Проанализированы механизмы активации излучательной рекомбинации темного экситона в коллоидных наноплателетах за счет наличия поперечной компоненты внешнего, либо эффективного внутреннего магнитного поля. Показано, что роль внутреннего магнитного поля может играть обменное взаимодействие экситона с локализованными на поверхности парамагнитными центрами. Показано, что поляризация поверхностных спинов во внешнем магнитном поле создает дополнительный обменный вклад в зеемановское расщепление экситона и делает его излучательную рекомбинацию спинзависимой. Оба эффекта влияют на степень циркулярной поляризации фотолюминесценции.
- В ансамблях квантовых точек либо наноплателетов нарастание во времени степени циркулярной поляризации фотолюминесценции помимо спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями также обусловлено различи-

ем времени жизни и зеемановского расщепления темного экситона в подансамблях.

 Установлено, что в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS сигнал фотолюминесценции обусловлен рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. Из моделирования степени циркулярной поляризации фотолюминесценции в магнитном поле показано наличие преимущественной ориентации наноплателетов CdSe/CdS на подложке в зависимости от плотности ансамбля.

Глава 5

Диполь-дипольный перенос возбуждения с участием темного экситона в ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe

5.1 Введение

Важным фактором, отличающим рекомбинацию одиночных квантовых точек от рекомбинации квантовых точек в ансамбле, является наличие процессов переноса экситонов между КТ. Если концентрация КТ в ансамбле столь велика, что характерное расстояние между центрами соседних КТ сопоставимо с их диаметром (3-10 нм), становится возможным диполь-дипольный перенос возбуждения, впервые описанный Ферстером в работе [128]. Скорость переноса возбуждения по механизму Ферстера описывается следующим выражением [129, 130]:

$$\Gamma_{\rm ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\mu_{\rm d} \mu_{\rm a} \kappa}{R_{\rm da}^6 n^4} \Theta$$
(5.1)

Здесь $\mu_{\rm d}$ и $\mu_{\rm a}$ - дипольные моменты экситона в акцепторных и донорных квантовых точках, соответственно; κ - ориентационный фактор, учитывающий распределление углов между дипольными моментами $\mu_{\rm d}$ и $\mu_{\rm a}$. Для случайного распределения ориентации дипольных моментов $\kappa = \sqrt{2/3}$; $R_{\rm da}$ - расстояние между центрами донорной и акцепторной КТ; n - показатель преломления окружающей матрицы; Θ - интеграл перекрытия спектра поглощения акцепторной KT со спектром излучения донорной KT.

Судить о наличии данного переноса обычно позволяет спектральная зависимость скорости затухания ФЛ [120], а также наличие спектральной диффузии линии время-разрешенной фотолюминесценции [131]. Ранее о наличии таких процессов сообщалось для квантовых точек CdSe [129, 131, 132], CdS [133], PbS [134], CdTe [135, 136, 137, 138]. В основном, исследование процессов переноса возбуждения между КТ в ансамбле проводилось при комнатной температуре [129, 132, 139]. Особый интерес представляет исследование процессов диполь-дипольного переноса энергии при гелиевых температурах, когда преимущественно заселенным оказывается состояние темного экситона. В таком случае, поперечное магнитное поле должно приводить к усилению процесса диполь-дипольного переноса возбуждения за счет подмешивания состояния светлого экситона.

Исследованию влияния магнитного поля на эффективность переноса возбуждения в коллоидных KT CdSe были посвящены работы [120, 121], демонстрирующие, что диполь-дипольный перенос происходит с сохранением спина экситона, а также, что с ростом температуры и магнитного поля происходит усиление переноса возбуждения в ансамбле. Однако данные работы не позволяют сделать вывод о вовлеченности темного экситона в процесс диполь-дипольного переноса между квантовыми точками.

В данной главе приводятся результаты моделирования на основе кинетических уравнений для населенностей состояний светлого и темного экситона процесса диполь-дипольного переноса энергии в плотном ансамбле коллоидных KT CdTe.

111

5.2 Моделирование процесса диполь-дипольного переноса в ансамбле квантовых точек CdTe

5.2.1 Экспериментальные проявления диполь-дипольного переноса энергии

Экспериментальная часть исследования была выполнена Ф. Лиу в техническом университете г.Дортмунд. Была исследована фотолюминесценция коллоидных квантовых точек CdTe диаметром 3.4 и 3.7 нм. Образцы были получены путем многократного осаждения квантовых точек из коллоидного раствора с последующим высушиванием. В полученных образцах наблюдалось неравномерное распределение концентрации квантовых точек по площади. Исследования проводилось при постоянном и импульсном возбуждении в магнитных полях 0-15 Тл и при температурах 4-300 К. Положение максимума спектра фотолюминесценции при импульсной накачке в момент времени t = 0 совпадает в участках образца с различной концентрацией КТ. В случае постоянной накачки наблюдался красноволновый сдвиг максимума спектра ФЛ по сравнению с время-разрешенным спектром в момент t = 0 (см. рис. 5.1(a)). При этом величина сдвига зависела от концентрации КТ в исследуемой области образца. Данный вывод основан на линейной зависимости между величиной сдвига линии фотолюминесценции и ее интенсивностью, как это можно видеть на рисунке 5.1(b). Схожий сдвиг максимума линии ФЛ наблюдался в работах [132, 129, 140], где он объяснялся переносом возбуждения между КТ в ансамбле. Иной причиной для сдвига максимума линии ФЛ во времени могла бы быть разница времен жизни экситона в KT различного размера, однако известно, что в случае невзаимодействующих коллоидных КТ CdTe время жизни не зависит от размера KT и одинаково по всему ансамблю [136].

Исследование зависимости кинетики распада ФЛ во внешнем магнитном поле показало наличие участков роста интенсивности сигнала после окончания возбуждающего импульса в нижнеэнергетической части спектра с характерным временем



Рис. 5.1: (а) Спектральный сдвиг положения максимума спектра $\Phi \Pi$ в участках с различной плотностью КТ (красный и черный цвет). Кривые с символами соответствуют спектрам $\Phi \Pi$ при импульсном возбуждении в момент t = 0, обыкновенные кривые соответствуют спектрам $\Phi \Pi$ при постоянном возбуждении; (b) зависимость величины сдвига максимума линии $\Phi \Pi$ от интенсивности $\Phi \Pi$ в участках с различной плотностью КТ. Точки - экспериментальные данные, красной прямой линией показана линейная интерполяция.

нарастания порядка 10 нс, что много больше длительности лазерного импульса, а также характерного времени жизни светлого экситона ≈ 2 нс. Данный факт указывает на наличие процесса переноса возбуждения между квантовыми точками в ансамбле с участием темного экситона.

5.2.2 Спектрально-зависимая кинетика распада фотолюминесценции при диполь-дипольном переносе энергии

Для объяснения полученных экспериментальных данных было произведено моделирование переноса возбуждения между квантовыми точками различного размера на основании кинетических уравнений для населенностей экситонов в образце со средним диаметром КТ 3.4 нм. Безызлучательный диполь-дипольный перенос энергии может осуществляться при совпадении энергии основного экситонного состояния в квантовых точках маленького размера с энергией первого возбужденного состояния экситона в больших квантовых точках. При этом считается, что



Рис. 5.2: Схематическое изображение возможных процессов переноса в донорных (a) и независимых (b) KT. (c) Схема положения уровней энергии в акцепторных и донорных KT с изображением возможных каналов распада. Голубыми стрелками показаны процессы энергетической релаксации, зелеными стрелками показан процесс диполь-дипольного переноса между KT различного размера, красными стрелками показан излучательный распад светлого (сплошная стрелка) и темного (пунктирная стрелка) экситонов.

экситон в большой квантовой точке также быстро релаксирует в основное энергетическое состояние. В рамках модели предполагается, что после нерезонансного возбуждения ансамбля КТ лазерным импульсом происходит, быстрая равновероятная релаксация экситонов в состояния светлого $F = \pm 1^L$ и темного экситона $F = \pm 2$, что оправдано в случае коллоидных КТ [36]. Таким образом, спектр ФЛ сразу после прихода лазерного импульса отображает количество возбужденных КТ в ансамбле, излучающих на энергии $E: N_0(E) \propto I_0(E) = \exp(-[E - E_0]^2/2\sigma^2)$, где $E_0 = 2.04$ мэВ - энергия пика ФЛ в момент t = 0, $\sigma = 65$ мэВ - среднеквадратичное отклонение.

Если экситон, создаваемый при возбуждении квантовой точки в момент времени t = 0, может в дальнейшем перенестись безызлучательным образом в квантовую точку большего размера, то такая точка называется донором (индекс d). В случае, если вблизи возбуждаемой квантовой точки, нет квантовых точек подходящего размера для безызлучательного переноса, такая КТ называется независимой (индекс i) (см. рис. 5.2(a,b)). Соотношение квантовых точек типа «d» и типа «i» будем описывать феноменологической функцией $f_d(E) = \exp(-[E - E_0 - E_{\mathrm{da}}]^2 / 2\sigma_{\mathrm{d}}^2)$ отображающей вероятность того, что возбужденная лазером квантовая точка с энергией излучения *Е* является донором. Здесь *E*_{da} - характерная энергия между основным и первым возбужденным уровнями энергии экситона. Соответственно, число донорных квантовых точек в момент времени t = 0 равно $N_{\rm d}^0(E) = N_0(E) f_{\rm d}(E)$, а число независимых квантовых точек равно $N_{\rm i}^0(E) = N_0(E)(1 - f_{\rm d}(E))$. Квантовые точки, в которые переносится возбуждение, будем называть акцепторами (индекс а). Считается, что акцепторные КТ не возбуждаются лазерным импульсом, то есть $N_a^0(E) = 0$, а их количество много больше числа возбуждаемых в начальный момент времени квантовых точек. Также не учитываются каскадные процессы с одним и более актами переноса возбуждения, когда КТ может быть одновременно акцептором и донором. Рассматриваемые в рамках модели каналы излучательной рекомбинации и безызлучательного переноса энергии между двумя квантовыми точками различного размера представлены на рисунке 5.2(c).

Запишем следующую систему уравнений для экситонных населенностей в донорных и независимых квантовых точках:

$$\frac{dN_{d,i}^{A}(E,t)}{dt} = -N_{d,i}^{A}(\Gamma_{A} + \gamma_{0} + \gamma_{th} + \Gamma_{ET}^{A}) + N_{d,i}^{F}\gamma_{th} + \frac{1}{2}G_{d}(E,t), \qquad (5.2)$$

$$\frac{dN_{\rm d,i}^{\rm F}(t)}{dt} = -N_{\rm d,i}^{\rm F}(t)(\Gamma_{\rm F} + \gamma_{\rm th} + \Gamma_{\rm ET}^{\rm F}) + N_{\rm d,i}^{\rm A}(t)(\gamma_0 + \gamma_{\rm th}) + \frac{1}{2}G_{\rm i}(E,t).$$
(5.3)

где темпы $\Gamma_{A,F} = \Gamma_{A,F}^{d}$, а также $\gamma_0 = \gamma_0^d$ и $\gamma_{th} = \gamma_{th}^d$ (темп однофононной релаксации описываемый как $\gamma_{th} = \gamma_0 / [\exp(\Delta E_{AF}/k_BT) - 1])$ берутся на энергии донорной КТ малого размера E_d . Γ_{ET}^A и Γ_{ET}^F - это темпы безызлучательного переноса энергии из состояния светлого и темного экситона в донорных КТ, соответственно. Темпы накачки состояний светлого и темного экситона обозначены как $\frac{1}{2}G_{d,i}(E,t)$ и взяты равными друг другу.

Уравнения для населенностей состояний светлого и темного экситона в акцеп-

торных КТ имеют вид:

$$\frac{dN_{\rm a}^{\rm A}(E,t)}{dt} = -N_{\rm a}^{\rm A}(\Gamma_{\rm A} + \gamma_0 + \gamma_{\rm th}) + N_{\rm a}^{\rm F}\gamma_{\rm th} + \frac{1}{2}(N_{\rm d}^{\rm A}\Gamma_{\rm ET}^{\rm A} + N_{\rm d}^{\rm F}\Gamma_{\rm ET}^{\rm F}), \qquad (5.4)$$

$$\frac{dN_{\rm a}^{\rm F}(E,t)}{dt} = -N_{\rm a}^{\rm F}((\Gamma_{\rm F}+\gamma_{\rm th})+N_{\rm a}^{\rm A}(\gamma_{\rm 0}+\gamma_{\rm th}) + \frac{1}{2}(N_{\rm d}^{\rm A}\Gamma_{\rm ET}^{\rm A}+N_{\rm d}^{\rm F}\Gamma_{\rm ET}^{\rm F}).$$
(5.5)

Здесь населенности $N_{\rm a}^{\rm AF}$ и все скорости переходов рассматривается на энергии $E_{\rm a}$, тогда как населенности $N_{\rm d}$:^{AF} берутся на энергии $E_{\rm a} + E_{\rm da}$.

Начальная оценка для темпов излучательной рекомбинации светлого и темного экситона Γ_A и Γ_F , а также темпов релаксации γ_0 и энергии ΔE_{AF} были получены из анализа температурной зависимости кинетики распада ФЛ. Для оценки магнитнополевой зависимости темпов Γ_F и $\Gamma_{ET}^{A,F}$ был использована мультиэкспоненциальная подгонка экспериментальных временных зависимостей кинетики распада ФЛ с использованием следующего выражения:

$$I_{\rm PL}(t) = \int_{-\infty}^{t} I_{\rm pulse}(T) I_{\delta}(t) dT = \sum_{i=0}^{5} \frac{C_i}{\tau_i} \int_{-\infty}^{t} I_{\rm pulse}(T) \exp(-(t-T)/\tau_i) dT = \sum_{i=0}^{5} \frac{A_i}{2\tau_i} \exp(-\frac{t}{\tau_i}) \left[1 + \operatorname{Erf}\left(\frac{t-t_0}{\sqrt{2}\sigma_0} - \frac{\sigma_0}{\sqrt{2}\tau_i}\right) \right],$$
(5.6)

где $\operatorname{Erf}(x)$ - функция ошибок, а $A_i = C_i \exp(1 + \sigma_0^2/2\tau_i^2)$ - весовые коэффициенты перед компонентами распада с различным характерным временем τ . Временная зависимость интенсивности возбуждающего лазерного импульса $I_{\operatorname{pulse}}(t)$ задается как:

$$I_{\rm pulse}(t) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_0^2}\right],$$
(5.7)

где $\sigma_0 = 0.34$ нс.

Получив ожидаемый диапазон изменения характерных времен в исследуемой системе, мы воспроизвели подгонку кривых затухания ФЛ путем совместного решения уравнений населенности для квантовых точек с энергией излучения 1.93 эВ и 2.04 эВ. Результаты моделирования представлены на рисунке 5.3. При этом было получено хорошее согласование для распада ФЛ на энергии 1.93 эВ во всех



Рис. 5.3: Кинетика распада сигнала ФЛ для донорных КТ на энергии $E_d = 2.04$ эВ и акцепторных КТ на энергии $E_a = 1.93$ эВ при различных значениях внешнего магнитного поля. Красными и синими кривыми показаны соответствующие результаты моделирования на основании решения системы уравнений для населенностей в соответствующих КТ. Зеленая кривая на панели (d) показывает результат моделирования для донорных КТ с учетом дополнительного канала распада.

рассматриваемых магнитных полях. На энергии 2.04 эВ в больших магнитных полях наблюдается расхождение с экспериментом, что обусловлено учетом не всех возможных каналов рекомбинации экситонов. Введение дополнительного безызлучательного канала рекомбинации на энергии 2.04 эВ позволяет получить хорошее согласие с экспериментом (см. рис. 5.3(d)).

На рисунке 5.4 представлены зависимости от магнитного поля темпов излучетельной рекомбинации $\Gamma_{\rm F}$ и диполь-дипольного переноса $\Gamma_{\rm ET}^{\rm F}$, полученные из мультиэкспоненциальной подгонки, а также из решения системы уравнений для населенностей экситонных подуровней. В случае темпа излучательной рекомбинации Γ_F наблюдается хорошее согласование значений, полученных обоими способами (см. рис. 5.4(a)). В случае темпа безызлучательного переноса $\Gamma_{\rm ET}^{\rm F}$ решение уравнений для населенностей позволяет определить значения темпа переноса в



Рис. 5.4: Зависимости темпов рекомбинации (а) и безызлучательного переноса (b) темного экситона от магнитного поля. Черными символами показаны значения, полученные из мультиэкспоненциальной подгонки, красными символами - уточненные значения, полученные из кинетических уравнений для населенностей. (c) Зависимость нормированных темпов излучательной рекомбинации (кружки) и диполь-дипольного переноса (треугольники) от магнитного поля.

малых полях, который остается постоянным(см. рис. 5.4(b)). Сравнение нормированных темпов приводится на рисунке 5.4(c). Рост темпа излучательной рекомбинации с магнитным полем описывается как $\Gamma_F(B)/\Gamma_F(0) = 1 + (B/12)^2$, а темпа безызлучтельного переноса как $\Gamma_{\rm ET}^{\rm F}(B)/\Gamma_{\rm ET}^{\rm F}(0) = 1 + (B/12)^2 + (B/24)^4$, что подтверждает вывод о том, что мы наблюдаем рекомбинацию и перенос из состояния темного экситона, так как в поперечном магнитном поле его дипольный момент должен увеличиваться как B^2 согласно выражению (4.1).

С увеличением температуры рост интенсивности ФЛ во времени становится



Рис. 5.5: (a-c) Экспериментальная зависимость кинетики распада $\Phi \Pi$ от температуры в различных магнитных полях, измеренная для KT диаметром 3.8 нм в максимуме времяразрешенной линии $\Phi \Pi$ при t = 0. (d-f) Расчетная зависимость кинетики распада $\Phi \Pi$ в низкоэнергетической части спектра для KT диаметром 3.4 нм, полученная решением системы уравнений для населенностей экситонных подуровней.

более выраженным, что наблюдалось в образцах с квантовыми точками обоих размеров. На рисунке 5.5 приведены результаты эксперимента и модельный расчет кинетики распада ФЛ в магнитном поле при более высоких температурах. Можно видеть, что эффект нарастания интенсивности ФЛ при этом становится более выраженным и согласуется с экспериментальными наблюдениями. Причина данного явления заключается в термическом заселении состояния светлого экситона.

5.2.3 Спектральная диффузия максимума линии фотолюминесценции

В условиях непрерывной накачки стационарное решение с $dN_{\rm (a, d, i)}/dt = 0$ для населенностей в КТ различного типа имеют вид:

$$N_{\rm d,i}^{\rm A}(E) = \frac{1}{2} G \tau_{\rm d,i}^{\rm A} N_{\rm d,i}^{\rm 0}(E) , \qquad (5.8)$$

$$N_{\rm d,i}^{\rm F}(E) = \frac{\tau_{\rm d,i}^{\rm F}}{2} \left[G N_{\rm d,i}^{\rm 0}(E) + \gamma_0 N_{\rm d,i}^{\rm A}(E) \right] , \qquad (5.9)$$

$$N_{\rm a}^{\rm A}(E) = \frac{\tau_{\rm a}^{\rm A}}{2} \left[\Gamma_{\rm ET}^{\rm A} N_{\rm d}^{\rm A}(E_{\rm d}) + \Gamma_{\rm ET}^{\rm F} N_{\rm d}^{\rm F}(E_{\rm d}) \right] , \qquad (5.10)$$

$$N_{\rm a}^{\rm F}(E) \approx 2N_{\rm a}^{\rm A}(E)\frac{\tau_{\rm a}^{\rm F}}{\tau_{\rm a}^{\rm A}}.$$
(5.11)

где $E_{\rm d} = E + E_{\rm da}$.

С учетом того факта, что характерные времена жизни темного $\tau^{\rm F}$ и светлого экситона $\tau^{\rm A}$ различаются на два порядка, можно пренебречь вкладом от светлого экситона в сигнал ФЛ при постоянной накачке. В этом случае выражение, описывающее сдвиг пика ФЛ от ансамбля, можно записать в виде:

$$I_{\rm PL}^{\rm CW}(E) = I(E, t=0) \left[1 - K_{\rm ET} T_{\rm d}(E)\right],$$
 (5.12)

$$T_{\rm d}(E) = f_{\rm d}(E) - f_{\rm d}(E + E_{\rm da}) \frac{N_0(E + E_{\rm da})}{N_0(E)}, \qquad (5.13)$$

где $K_{\rm ET} = \Gamma_{\rm ET}^{\rm F} / (\Gamma_{\rm ET}^{\rm F} + \Gamma_{\rm F})$ - эффективность безызлучательного переноса энергии из состояний темного экситона. Знак функции $T_{\rm d}(E)$ определяет спектральные области, из которых происходит перенос возбуждения $T_{\rm d}(E) > 0$, и области, в которые возбуждение переносится $T_{\rm d}(E) < 0$. Результат моделирования согласно выражению (5.12) представлен на рисунке 5.6(а).

Также можно получить оценку зависимости положения максимума линии ФЛ от эффективности безызлучательного переноса:

$$E_0 - E_m = \Delta(E_m) K_{\text{ET}}, \qquad (5.14)$$

$$\Delta(E) = \frac{\sigma^2}{N_0(E)} \frac{\partial [N_0(E)T_{\rm d}(E)]}{\partial E} \,. \tag{5.15}$$

Зависимость сдвига максимума $\Phi \Pi$ от эффективности безызлучательного переноса от отношения дисперсии функции $f_d(E)$ и спектра I(E) при t = 0 представлена на рисунке 5.6(b). Можно видеть, что для полученных, при моделировании параметрах, величина сдвига практически не меняется при изменении магнитного поля с 0 до 15 T, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.



Рис. 5.6: (а)Моделирование сдвига спектра фотолюминесценции при постоянной накачке. Красная кривая показывает подгонку спектра в момент t = 0 при импульсной нерезонансной накачке с помощью нормального распределения. Синяя кривая представляет функцию $f_d(E)$. Черная кривая показывает экспериментальный спектр ФЛ при постоянном возбуждении. Зеленая кривая показывает результат моделирования согласно выражению (5.12). (b)Зависимость сдвига пика спектра ФЛ при постоянной накачке от эффективности безызлучательного переноса энергии K_{ET} .

Эффективность безызлучательного диполь-дипольного переноса определяется следующим соотношением между ферстеровским радиусом R₀ и расстоянием между точечными диполями $R_{\rm da}$: $K_{\rm ET}(R_{\rm da}) = 1/(1 + (R_{\rm da}/R_0)^6)$. По определению ферстеровского радиуса $K_{\rm ET}(R_0) = 0.5$, что соответствует области образца с малой плотностью KT (см. рис. 5.6(b)). В области образца с высокой плотностью КТ, для которой $K(ET) \approx 0.93$, среднее расстояние между акцептором и донором будет $R_{\rm da}^{\rm dense} \approx 0.65 R_0$. Используя значения среднего расстояния между донорными и акцепторными КТ в двух областях образца с различной площадью, можно оценить соотношение интенсивностей ФЛ для данных областей. В предположении, что KT образуют один слой на поверхности подложки, соотношение интенсивностей ФЛ будет связано со средним расстоянием между КТ как: $I_{\rm dense}/I_{\rm diluted} = \left[R_{\rm da}^{\rm diluted}/R_{\rm da}^{\rm dense} \right]^2 = 2.25$. Данный результат согласуется с экспериментальным соотношением интенсивностей $\Phi \Pi I_{\text{dense}}/I_{\text{diluted}} = 2.5$, представленным на рисунке 5.1(а). В предположении, что в области с высокой плотностью КТ $R_{\rm da}^{\rm dense} \approx d$, где d - средний диаметр КТ в ансамбле, получим следующую оценку для ферстеровского радиуса $R_0 \approx 5$ нм.

5.3 Краткие итоги

В Главе 5 получены следующие результаты:

 Из моделирования кинетик распада фотолюминесценции установлено, что темный экситон доминирует в диполь-дипольном переносе возбуждения между квантовыми точками CdTe. Показано, что с ростом магнитного поля ускоряется как время излучательной рекомбинации, так и время ферстеровского переноса с участием темного экситона, при этом эффективность безызлучательного переноса меняется слабо.

Заключение

В диссертации получены следующие основные результаты:

- Изучены состояния дырки s- и p-симметрии с полным моментом 3/2 (1S_{3/2} и 1P_{3/2}) в сферически симметричных потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса. Построены пробные волновые функции, позволяющие с высокой степенью точности рассчитать энергии размерного квантования, анизотропное расщепление уровней и эффективный g-фактор дырки.
- Изучено анизотропное расщепление состояний дырки 1S_{3/2} и 1P_{3/2} с модулем проекции полного углового момента 3/2 и 1/2 на ось анизотропии в сфероидальных квантовых точках. Показано, что знак расщепления противоположен при всех значения отношения масс легкой и тяжелой дырки β = m_{lh}/m_{hh} в случае потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса. В случае потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы знак расщепления зависит от величины β и одинаков для состояний 1S_{3/2} и 1P_{3/2} в области β ≈ 0.2, характерном для рассматриваемых материалов A₂B₆.
- 3. Показано, что в материалах CdTe, ZnTe, CdSe, ZnSe со структурой цинковой обманки теоретически рассчитанный g-фактор резидентной дырки, локализованной в сферически симметричном потенциале, слабо зависит от конкретного вида потенциала и равен g_h ≈ −1. Для дырки в объемном материале или дырки в локализованном экситоне значение g-фактора определяется параметрами Латтинжера конкретного материала. Для вюрцитного CdSe во всех рассматриваемых случаях g_h ≈ −1.

- Моделирование плотности экситонных состояний показало, что эпитаксиальные квантовые точки CdZnSe в ансамбле с плотностью квантовых точек 10¹⁰ - 10¹¹ см⁻² не могут рассматриваться в качестве полностью изолированных центров локализации экситонов.
- 5. Предложен вид двухчастичных пробных волновых функций электронной и дырочной подсистемы, позволяющий учесть корреляции между одноименно заряженными частицами в биэкситоне и существенно повысить расчетную энергию связи биэкситона, которая хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами. Показано, что тонкая энергетическая структура уровней биэкситона с различным значением суммарного углового момента двух дырок различна для состояний несмешанного (1S²_e1S²_{3/2}, 1S²_e1P²_{3/2}) и смешанного типа (1S²_e1S¹_{3/2}1P¹_{3/2}).
- 6. Показано, что в сферических коллоидных квантовых точках zb-CdSe и w-CdSe основным состоянием тонкой энергетической структуры краевого экситона является темный экситон $F = \pm 2$, который может рекомбинировать как без участия фононов, так и с испусканием от одного до трех оптических фононов. Для квантовых точек zb-CdSe в спектрах возбуждения фотолюминесценции темного экситона $F = \pm 2$ наблюдается пик, соответствующий только нижнему оптически активному состоянию тонкой энергетической структуры краевого экситона.Одинаковый вид зависимости расщепления нижних состояний тонкой энергетической структуры указывает на наличие аксиальной анизотропии в квантовых точках zb-CdSe всех размеров.
- 7. Исследовано расщепление нижних состояний тонкой энергетической структуры экситона в коллоидных наноплателетах CdSe со структурой цинковой обманки различной толщины. Установлено, что расщепление масштабируется обратно пропорционально толщине наноплателетов и является результатом короткодействующего обменного взаимодействия электрона и дырки в

условиях диэлектрического конфайнмента.

- 8. Изучены механизмы активации излучательной рекомбинации и степень циркулярной поляризации фотолюминесценции темного экситона в коллоидных наноплателетах во внешнем магнитном поле и обменном поле поверхностных парамагнитных центров. Показано, что поляризация поверхностных парамагнитных центров во внешнем магнитном поле создает дополнительный обменный вклад в зеемановское расщепление экситона и делает его излучательную рекомбинацию спин-зависимой.
- 9. Установлено, что в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS сигнал фотолюминесценции обусловлен рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. Показано, что моделирование степени циркулярной поляризации фотолюминесценции в магнитном позволяет определить преимущественную ориентацию наноплателетов CdSe/CdS на подложке в зависимости от плотности ансамбля.
- 10. Из моделирования кинетик распада фотолюминесценции установлено, что темный экситон доминирует в диполь-дипольном переносе возбуждения между квантовыми точками CdTe. Показано, что с ростом магнитного поля ускоряется как время излучательной рекомбинации, так и время ферстеровского переноса с участием темного экситона, при этом эффективность безызлучательного переноса меняется слабо.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- [A1] Semina M. A., Golovatenko A. A., Rodina A. V. Ground state of the holes localized in II-VI quantum dots with Gaussian potential profiles // Phys. Rev. B. - 2016. - Vol. 93. - P. 045409.
- [A2] Головатенко А. А., Семина М. А., Родина А. В., Шубина Т. В. Экситоны и биэкситоны в сфероидальных квантовых точках A2B6 // ФТТ. - 2018. - В. 8.
 - С. 1467.
- [A3] Головатенко А. А., Семина М. А., Родина А. В., Шубина Т. В. Биэкситон в A2B6 квантовых точках с различным локализующим потенциалом // ФТТ.
 – 2017. – В. 59, Т. 6. – С. 1192.
- [A4] Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Shubina T. V. Biexciton binding energy in spherical QDs with Γ8 valence band // Semiconductors. – 2018. – Vol. 52, No. 5. – P. 554–557.
- [A5] Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Shubina T. V. Density of states and photoluminescence spectra in the dense arrays of CdSe/ZnSe quantum dots with Gaussian potential profile // Acta Phys. Pol. A - 2016. - Vol. 129. - P. A107-A110.
- [A6] Shubina T. V., Rodina A. V., Semina M. A., Golovatenko A. A., Toropov A. A., Rakhlin M.V., Sedova I.V., Sorokin S.V., Gronin S. V., Sitnikova A. A., Kuritsyn D. I., Sergeev S. M., Krasil'nik Z. F., Ivanov S. V., Spectral selection of excitonic transitions in a dense array of CdSe/ZnSe quantum dots // Phys. Status. Solidi B. - 2016. - Vol. 253, No. 8. - P. 1485-1489.
- [A7] Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Sapega V. F., Kusrayev Y. G., Mitioglu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C. M., Belykh V. V., Kochiev M. V., Sibeldin N. N., Golovatenko A. A., Rodina A. V., Gippius N. A., Kuntzmann A., Jiang Y., Nasilowski M., Dubertret B., Bayer M. Addressing the exciton fine

structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets // Nanoscale. - 2018. - Vol. 10. - P. 646-656.

- [A8] Liu F., Rodina A. V., Yakovlev D. R., Greilich A., Golovatenko A. A., Susha 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. P. 115306.
- [A9] Liu F., Rodina A. V., Yakovlev D. R., A. A. Golovatenko, Greilich A., Vakhtin E. D., Susha A., Rogach A. L., Kusrayev Yu. G. and Bayer M. Förster energy transfer of dark excitons enhanced by a magnetic field in an ensemble of CdTe colloidal nanocrystals // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 92. -P. 125403.
- [A10] Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Feng D., Sapega V. F., Flipo N., Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Mitioglu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C. M., Kusrayev Y. G., Nasilowski M., Dubertret B., Bayer M. Electron and hole g-factors and spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanoplatelets with thick shells // Nano Letters. - 2018. -Vol. 18, No. 1. - P. 373-380.
- [A11] Rodina A.V., Golovatenko A. A., Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Efros Al. L. Dangling bond spins controlling recombination dynamics of excitons in colloidal nanocrystals and nanoplatelets // Semiconductors. - 2018. - Vol.52, No. 5. - P. 572-574.
- [A12] Rodina A.V., Golovatenko A. A., Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Efros Al.
 L. Effect of dangling bond spins on the dark exciton recombination and spin polarization in CdSe colloidal nanostructures // Journal of Electronic Materials.
 2018. Vol.47, №8. P.4338-4344.
- [A13] Родина А.В., Головатенко А.А., Шорникова Е.В., Яковлев Д.Р. Спиновая физика экситонов в коллоидных нанокристаллах // ФТТ 2018. В.8 С.1525.

Я признателен своему научному руководителю Родиной Анне Валерьевне за предоставленную возможность окунуться в мир коллоидной физики, ответственное руководство и постановку интересных задач. Я также благодарю М.А. Семину, Т.В. Шубину, Д.Р. Яковлева и Е.В. Шорникову за совместную работу и ценные советы при написании диссертации. Выражаю благодарность М.О. Нестоклону за критическое прочтение текста диссертации. Я искренне благодарен коллективу лабораторий оптики полупроводников и спиноптроники, а в особенности их заведующим Ю.Г. Кусраеву и М.Х. Байеру, за дружественную и рабочую атмосферы, в которой велась работа над моей диссертационной работой. Наконец, я хочу поблагодарить родителей и жену, которые помогали и поддерживали меня все эти годы.

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] Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy / N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen et al. // *Phys. Rev.* B. - 2000. - Vol. 61, no. 23. - Pp. 16015-16024.
- 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.
- [4] Exciton spin dynamics and photoluminescence polarization of CdSe/CdS dot-inrod nanocrystals in high magnetic fields / B. Siebers, L. Biadala, D. R. Yakovlev et al. // Phys. Rev. B. - 2015. - Vol. 91, no. 15. - P. 155304.
- [5] Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2d colloidal cdse platelets with thicknesses controlled at the atomic level // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, no. 49. Pp. 16504-16505.
- [6] Bright-exciton fine structure and anisotropic exchange in CdSe nanocrystal quantum dots / M. Furis, H. Htoon, M. A. Petruska et al. // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, no. 24. – P. 241313R.

- Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno et al. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, no. 7. – Pp. 4843–4856.
- [8] Ивченко Е. Л. Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции экситонов // ФТТ. 2018. Т. 8. С. 1471.
- [9] Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трёхмерных микрокристаллах полупроводников // Писъма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34, № 6. С. 363–366.
- [10] Эфрос Ал. Л., Эфрос Ал. Л. Межзонное поглощение в полупроводниковом шаре // ФТП. — 1982. — Т. 16, № 7. — С. 1209–1214.
- [11] Магнитопоглощение гексагональных кристаллов CdSe в сильных и слабых полях: квазикубическое приближение / Капустина, А. Б., Петров, Б. В., Родина, А. В., Сейсян, Р. П. // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1207–1217.
- [12] Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. Springer US, 2004.
- [13] Direct observation of the structure of band-edge biexcitons in colloidal semiconductor CdSe quantum dots / S. L. Sewall, A. Franceschetti, R. R. Cooney et al. // Phys. Rev. B. - 2009. - Vol. 80, no. 8. - P. 081310.
- [14] 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.
- [15] 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.

- [16] Many-body pseudopotential theory of excitons in InP and CdSe quantum dots /
 A. Franceschetti, H. Fu, L. Wang, A. Zunger // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60,
 no. 3. Pp. 1819-1829.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Xia J. B. Electronic structures of zero-dimensional quantum wells // Phys. Rev.
 B. 1989. Vol. 40. Pp. 8500-8507.
- [20] Efros A. L., Rodina A. V. Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals // Phys. Rev. B. - 1993. - Vol. 47, no. 15. - P. 10005.
- [21] Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions / A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein et al. // JOSA B. 1993. Vol. 10, no. 1. Pp. 100–107.
- [22] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. Акцепторные уровни в полупроводнике со структурой алмаза // ФТП. — 1971. — Т. 5, № 11. — С. 2191.
- [23] Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — Москва: Наука, 1974.
- [24] Luttinger J. M. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: general theory // Phys. Rev. - 1956. - Vol. 102, no. 4. - Pp. 1030-1041.

- [25] Edmonds A. R. Angular momentum in Quantum mechanics. Princenton: Princenton University Press, 1957.
- [26] Ivchenko E. I. Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. Harrow,
 U.K.: Alpha Science International Ltd., 2005.
- [27] Efros A. L., Rodina A. Confined excitons, trions and biexcitons in semiconductor microcrystals // Solid State Commun. - 1989. - Vol. 72, no. 7. - Pp. 645-649.
- [28] Аверкиев, Н. С., Родина, А. В. Многочастичные примесные комплексы в алмазоподобных полупроводниках // ФТТ. — 1993. — Т. 35, № 4. — С. 1051– 1066.
- [29] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. g-фактор акцепторов в полупроводниках со структурой алмаза // ФТП. — 1973. — Т. 7, № 10. — С. 2013–2016.
- [30] Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of Auger recombination / K. B. Wan, A. P. Lazaro, Y. S. Park et al. // ACS Nano. - 2013. - Vol. 7, no. 4. - Pp. 3411-3419.
- [31] 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.
- [32] Htoon H., Cox P. J., Klimov V. I. Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy // Phys. Rev. Lett. - 2004. - Vol. 93, no. 18.
- [33] Gradated alloyed CdZnSe nanocrystals with high luminescence quantum yields and stability for optoelectronic and biological applications / S. K. Panda, S. G. Hickey, C. Waurisch, A. Eychmüller // J. Mat. Chem. - 2011. - Vol. 21, no. 31. - P. 11550.

- [34] Highly luminescent red emitting CdZnSe/ZnSe quantum dots synthesis and application for quantum dot light emitting diodes / Q. Zhang, C. Nie, C. Chang et al. // Optical Materials Express. - 2017. - Vol. 7, no. 11. - P. 3875.
- [35] Surface passivation of CdSe quantum dots in all inorganic amorphous solid by forming cd1-xZnxSe shell / M. Xia, C. Liu, Z. Zhao et al. // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – P. 42359.
- [36] Quantization of multiparticle auger rates in semiconductor quantum dots /
 V. Klimov, A. Mikhailovsky, D. McBranch et al. // Science. 2000. Vol.
 287, no. 5455. Pp. 1011–1013.
- [37] Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single CdSe core-shell nanocrystals / B. Fisher, J. Caruge, D. Zehnder, M. Bawendi // Phys. Rev. Lett. - 2005. - Vol. 94, no. 8. - Pp. 1-4.
- [38] Entangled photon pairs from radiative cascades in semiconductor quantum dots / N. Akopian, N. H. Lindner, E. Poem et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2006. Vol. 243, no. 15. Pp. 3900-3904.
- [39] Growth and excitonic properties of single fractional monolayer CdSe/ZnSe structures / S. V. Ivanov, A. A. Toropov, T. V. Shubina et al. // J. Appl. Phys.. – 1998. – Vol. 83, no. 6. – Pp. 3168–3171.
- [40] Single zero-dimensional excitons in CdSe/ZnSe nanostructures / T. Kümmell,
 R. Weigand, G. Bacher et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, no. 21. Pp. 3105-3107.
- [41] Zero-dimensional excitonic confinement in locally strained zn1-xCdxSe quantum wells / V. Nikitin, P. A. Crowell, J. A. Gupta et al. // Appl. Phys. Lett.. – 1997. – Vol. 71, no. 9. – Pp. 1213–1215.

- [42] Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 k / K. Sebald, P. Michler, T. Passow et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81, no. 16. Pp. 2920-2922.
- [43] Character of the cd distribution in ultrathin CdSe layers in a ZnSe matrix /
 D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N. N. Ledentsov // Phys. Rev. B. –
 2000. Vol. 61, no. 24. Pp. 16819–16826.
- [44] Evidence for 2d precursors and interdiffusion in the evolution of self-assembled CdSe quantum dots on ZnSe / C. S. Kim, M. Kim, J. K. Furdyna et al. // Phys. Rev. Lett. - 2000. - Vol. 85, no. 5. - Pp. 1124-1127.
- [45] Excitonic states and energy relaxation in low-dimension CdSe/ZnSe structures with isolated ZnCdSe islands / A. Reznitsky, M. Eremenko, I. V. Sedova et al. // Phys. Stat. Sol. (b). - 2015. - Vol. 252, no. 8. - Pp. 1717-1724.
- [46] Room temperature single photon emission from an epitaxially grown quantum dot / O. Fedorych, C. Kruse, A. Ruban et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100, no. 6. P. 061114.
- [47] Michler P. Single semiconductor quantum dots. Berlin: Springer, 2009.
- [48] Single-photon sources of visible light / A. A. Toropov, M. V. Rakhlin,
 K. G. Belyaev et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 917. P. 022001.
- [49] Источники одиночных фотонов видимого диапазона на основе эпитаксиальных полупроводниковых квантовых точек / Торопов А. А., Беляев К. Г., Рахлин М. В. и др. // Материалы XXI Международного Симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника Нижний Новгород, Россия, 13-16 марта. — 2017. — С. 742–743.

- [52] Rodina A. V., Efros A. L. Band-edge biexciton in nanocrystals of semiconductors with a degenerate valence band // Phys. Rev. B. - 2010. - Vol. 82, no. 12. -P. 125324.
- [53] Bir G. L., Pikus G. E. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. New York: Wiley, 1974.
- [54] Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Теоретическая физика. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1989.
- [55] 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.
- [56] Effects of finite spin-orbit splitting on optical properties of spherical semiconductor quantum dots / T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathieu, J. Allègre // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53, no. 11. – Pp. 7287–7298.
- [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] Malyshev A. V., Merkulov I. A., Rodina A. V. Effective mass calculation of the shallow acceptor ground state g-factor for A3B5 semiconductors // Phys. Stat. Sol. (b). - 1998. - Vol. 210, no. 2. - Pp. 865-868.
- [59] Малышев, А. В., Меркулов, И. А. Магнитный момент акцептроного центра в кубических полупроводниках // ФТТ. — 1997. — Т. 39, № 1. — С. 58–60.
- [60] Determination of the exciton binding energy in CdSe quantum dots /
 R. W. Meulenberg, J. R. Lee, A. Wolcott et al. // ACS Nano. 2009. Vol. 3, no. 2. Pp. 325-330.
- [61] Fine structure of biexciton emission in symmetric and asymmetric CdSe/ZnSe single quantum dots / V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, no. 8. Pp. 1780-1783.
- [62] Patton B., Langbein W., Woggon U. Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots // Phys. Rev. B. - 2003. - Vol. 68, no. 12.
- [63] Exciton dephasing and biexciton binding in CdSe/ZnSe islands / H. P. Wagner,
 H.-P. Tranitz, H. Preis et al. // Physical Review B. 1999. Vol. 60, no. 15. Pp. 10640-10643.
- [64] Semiconductors. physics of ii-vi and i-vii compounds, semimagnetic semiconductors // Landoldt-Börnstein Tables / Ed. by L.-B. K.H. Hellewege, 1985.
- [65] Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots / C. Bonati, M. B. Mohamed, D. Tonti et al. // Phys. Rev. B. - 2005. - Vol. 71, no. 20.

- [66] Takagahara T. Biexciton states in semiconductor quantum dots and their nonlinear optical properties // Phys. Rev. B. - 1989. - Vol. 39. - Pp. 10206-10231.
- [67] Rytova N. S. The screened potential of a point charge in a thin film // Moscow University Physics Bulletin. - 1967. - Vol. 3, no. 3. - P. 18.
- [68] *Келдыш, Л. В.* Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов // *Писъма в ЖЭТФ.* — 1979. — Т. 29, № 11. — С. 176–719.
- [69] Bányai L. Asymptotic biexciton "binding energy" in quantum dots // Phys. Rev.
 B. 1989. Vol. 39. Pp. 8022-8024.
- [70] Bryant G. W. Biexciton binding in quantum boxes // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41, no. 2. Pp. 1243-1246.
- [71] Biexcitons in semiconductor quantum dots / Y. Z. Hu, S. W. Koch, M. Lindberg et al. // Phys. Rev. Lett. - 1990. - Vol. 64. - Pp. 1805-1807.
- [72] Ellis B. H., Chakraborty A. Investigation of many-body correlation in biexcitonic systems using electron-hole multicomponent coupled-cluster theory // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, no. 2. Pp. 1291-1298.
- [73] Xie W. Binding energy of biexcitons in quantum dots // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2001. - Vol. 13, no. 13. - Pp. 3149-3156.
- [74] Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [75] Temperature dependence of photoluminescence bands inZn1xCdxSe/ZnSequantum wells with planar CdSe islands / A. Klochikhin, A. Reznitsky, B. D. Don et al. // Phys. Rev. B. - 2004. - Vol. 69, no. 8.
- [76] Shubina T. V., Pozina G., Toropov A. A. Recombination dynamics in arrays of II-VI epitaxial quantum dots with förster resonance energy transfer // Phys. stat. sol. (b). - 2016. - Vol. 254, no. 4. - P. 1600414.

- [77] Chandrasekhar S. Some remarks on the negative hydrogen ion and its absorption coefficient. // The Astrophysical Journal. — 1944. — Vol. 100. — P. 176.
- [78] Madelung O. Semiconductors: data handbook. Berlin: Springer, 2004.
- [79] Rodina A., L. E. A. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures // Писъма в ЖЭТФ — 2016. — Т. 122, № 3. — С. 641– 655.
- [80] Svit K. A., Zhuravlev K. S. Scanning tunneling spectroscopy of free-standing cds nanocrystals fabricated by the langmuir-blodgett method // J. Phys. Chem. C. - 2015. - Vol. 119, no. 33. - Pp. 19496-19504.
- [81] Yoffe A. Low-dimensional systems quantum-size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-2-dimensional systems // Advances in physics. — 1993. — Vol. 42, no. 2. — Pp. 173–266.
- [82] Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals / M. Nirmal,
 B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi et al. // Nature. 1996. Vol. 383, no. 6603. Pp. 802-804.
- [83] 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.
- [84] Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals: A quantum confinement effect / M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard et al. // Phys. Rev. B. - 1996. - Vol. 53, no. 3. - Pp. 1336-1342.
- [85] 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.

- [86] Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots / D. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, M. Bawendi // Phys. Rev. B. - 1996. - Vol. 53, no. 24. -Pp. 16347-16354.
- [87] Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained CdSe quantum dots / F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin et al. // Phys. Rev. B. - 1996. - Vol. 54, no. 24. - Pp. R17312-R17315.
- [88] Fernée M. J., Tamarat P., Lounis B. Spectroscopy of single nanocrystals // Chem. Soc. Rev. - 2014. - Vol. 43, no. 4. - Pp. 1311-1337.
- [89] Гупалов С. В., Ивченко Е. Л. Тонкая структура экситонных уровней в нанокристаллах CdSe // ФТТ. — 2000. — Т. 42, № 11. — С. 1976–1984.
- [90] Goupalov S. Anisotropy-induced exchange splitting of exciton radiative doublet in CdSe nanocrystals // Phys. Rev. B. - 2006. - Vol. 74, no. 11. - P. 113305.
- [91] Doping semiconductor nanocrystals / S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel et al. // Nature. - 2005. - Vol. 436, no. 7047. - Pp. 91-94.
- [92] Excitons in near-surface quantum wells in magnetic fields: Experiment and theory / N. A. Gippius, A. L. Yablonskii, A. B. Dzyubenko et al. // J. Appl. Phys. - 1998. - Vol. 83, no. 10. - Pp. 5410-5417.
- [93] Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets / L. Biadala, F. Liu, M. D. Tessier et al. // Nano Lett. - 2014. --Vol. 14, no. 3. - Pp. 1134-1139.
- [94] Directed emission of CdSe nanoplatelets originating from strongly anisotropic 2d electronic structure / R. Scott, J. Heckmann, A. V. Prudnikau et al. // Nature Nanotechnology. - 2017. - Vol. 12, no. 12. - Pp. 1155-1160.
- [95] Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets / B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet et al. // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - Vol. 134, no. 45. - Pp. 18591-18598.

- [96] Kiselev V. A., Razbirin B. S., Uraltsev I. N. Additional waves and Fabry-Perot interference of photoexcitons (polaritons) in thin II-VI crystals // Phys. Stat. Sol. (b). - 1975. - Vol. 72, no. 1. - Pp. 161-172.
- [97] Kochereshko V.P.; Mikhailov G. U. I. Magnetic field inversion effect on polaritons // Sov. Phys. Solid State. — 1983. — Vol. 25. — P. 439. — [transl. Fiz. Tverd. Tela 25, 769–776 (1983)].
- [98] Biermann A. Phonons and excitons in colloidal CdSe/CdS quantum dots with wurtzite and zincblende crystal structure: PhD thesis. — Berlin, 2017.
- [99] Electronic structure of o-d exciton ground state in CdSe nanocrystals /
 M. Chamarro, M. Dib, C. Gourdon et al. // MRS Proceedings. 1996. Vol. 452.
- [100] Leung K., Pokrant S., Whaley K. B. Exciton fine structure in CdSe nanoclusters // Phys. Rev. B. - 1998. - Vol. 57, no. 19. - Pp. 12291-12301.
- [101] Short-range versus long-range electron-hole exchange interactions in semiconductor quantum dots / A. Franceschetti, L. W. Wang, H. Fu, A. Zunger // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, no. 20. Pp. R13367-R13370.
- [102] Quantitative size-dependent structure and strain determination of CdSe nanoparticles using atomic pair distribution function analysis / A. S. Masadeh, E. S. Božin, C. L. Farrow et al. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, no. 11.
- [103] Lim S. J., Schleife A., Smith A. M. Optical determination of crystal phase in semiconductor nanocrystals // Nature Commun. - 2017. - Vol. 8. - P. 14849.
- [104] 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.

- [105] Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of cdse / R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even et al. // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 89. – P. 035307.
- [106] 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.
- [107] Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T / E. Johnston-Halperin, D. D. Awschalom, S. A. Crooker et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, no. 20. P. 205309.
- [108] Nirmal M., Murray C., Bawendi M. Fluoresence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, no. 4. – Pp. 2293–2300.
- [109] Magnetic polaron on dangling bond spins in cdse colloidal nanocrystals / L. Biadala, E. V. Kozhemyakina, A. V. Rodina et al. // Nature Nanotechnology – 2017. — unpublished.
- [110] Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of cdse nanoplatelets / E. V. Shornikova, L. Biadala, D. R. Yakovlev et al. // Nanoscale. - 2017.
- [111] Rodina A. V., Efros A. L. Radiative recombination from dark excitons in nanocrystals: Activation mechanisms and polarization properties // Phys. Rev. B. - 2016. - Vol. 93. - P. 155427.
- [112] Photoluminescence studies of the 1.911-eV cu-related complex in GaP / H. P. Gislason, B. Monemar, P. J. Dean et al. // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 26, no. 2. Pp. 827-845.

- [113] Exciton mobility edge in CdS1-xSex solid solutions / S. Permogorov,
 A. Reznitsky, S. Verbin, V. Lysenko // Solid State Commun. 1983. Vol. 47,
 no. 1. Pp. 5-9.
- [114] Fine structure splitting in the optical spectra of single GaAs quantum dots. /
 D. Gammon, E. Snow, B. Shanabrook et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76,
 no. 16. Pp. 3005-3008.
- [115] Гупалов С. В., Ивченко Е. Л., Кавокин А. В. Тонкая структура уровней локализованных экситонов в квантовых ямах // ЖЭТФ. — 1998. — Т. 113, № 2. — С. 703–714.
- [116] 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.
- [117] Surface spins of colloidal CdSe nanoplatelets revealed by exciton spin polarization in strong magnetic fields / E. V. Shornikova, A. A. Golovatenko, D. R. Yakovlev et al. // unpublished.
- [118] Stacking in colloidal nanoplatelets: Tuning excitonic properties / B. Guzelturk,
 O. Erdem, M. Olutas et al. // ACS Nano. 2014. Vol. 8, no. 12. Pp. 12524-12533.
- [119] Moreels I. Energy transfer is speeded up in 2d // Nature Materials. 2015. —
 Vol. 14, no. 5. Pp. 464–465.
- [120] 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.

- [121] Temperature- and field-dependent energy transfer in cdse nanocrystal aggregates studied by magneto-photoluminescence spectroscopy / D. E. Blumling, T. Tokumoto, S. McGill, K. L. Knappenberger // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – Pp. 11053–11059.
- [122] Size-dependent properties of CdSe quantum dots / S. Neeleshwar, C. Chen,
 C. Tsai et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, no. 20. P. 201307.
- [123] Size-controlled ex-nihilo ferromagnetism in capped cdse quantum dots /
 M. S. Seehra, P. Dutta, S. Neeleshwar et al. // Adv. Mater. 2008. Vol. 20,
 no. 9. Pp. 1656-1660.
- [124] Rodina A., Efros A. L. Magnetic properties of nonmagnetic nanostructures: dangling bond magnetic polaron in CdSe nanocrystals // Nano Lett. - 2015. --Vol. 15, no. 6. -- Pp. 4214-4222.
- [125] Gao Y., Weidman M. C., Tisdale W. A. Cdse nanoplatelet films with controlled orientation of their transition dipole moment // Nano Lett.. 2017. Vol. 17, no. 6. Pp. 3837-3843.
- [126] Spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanocrystals / F. Liu, L. Biadala, A. V. Rodina et al. // Phys. Rev. B. - 2013. -Vol. 88, no. 3. - P. 035302.
- [127] Kapoor S., Kumar J., Sen P. Magneto-optical analysis of anisotropic CdZnSe quantum dots // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2010. — Vol. 42, no. 9. — Pp. 2380–2385.
- [128] Förster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz // Annalen der Physik. — 1948. — Vol. 437, no. 1-2. — Pp. 55–75.
- [129] Picosecond energy transfer in quantum dot langmuir-blodgett nanoassemblies /
 M. Achermann, M. A. Petruska, S. A. Crooker, V. I. Klimov // J. Phys. Chem.
 B. 2003. Vol. 107, no. 50. Pp. 13782-13787.
- [130] 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.
- [131] Kagan C. R., Murray C. B., Bawendi M. G. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids // Phys. Rev. B. - 1996. - Vol. 54, no. 12. - Pp. 8633-8643.
- [132] Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum-dot assemblies: Towards engineered energy flows in artificial materials / S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, V. I. Klimov // Phys. Rev. Lett.. - 2002. --Vol. 89, no. 18.
- [133] Experimental verification of förster energy transfer between semiconductor quantum dots / D. Kim, S. Okahara, M. Nakayama, Y. Shim // Phys. Rev. B. - 2008. - Vol. 78, no. 15.
- [134] Energy transfer in close-packed PbS nanocrystal films / V. Rinnerbauer, H.-J. Egelhaaf, K. Hingerl et al. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, no. 8.
- [135] Fast energy transfer in layer-by-layer assembled CdTe nanocrystal bilayers / T. Franzl, D. S. Koktysh, T. A. Klar et al. // Appl. Phys. Lett.. 2004. Vol. 84, no. 15. Pp. 2904-2906.
- [136] Temperature-dependent energy transfer in cadmium telluride quantum dot solids / S. F. Wuister, R. Koole, C. de Mello Donega et al. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109, no. 12. - Pp. 5504-5508.

- [137] Continuous-wave pumping of multiexciton bands in the photoluminescence spectrum of a single CdTe-CdSe core-shell colloidal quantum dot / R. Osovsky, D. Cheskis, V. Kloper et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, no. 19. P. 197401.
- [138] Influence of quantum dot concentration on förster resonant energy transfer in monodispersed nanocrystal quantum dot monolayers / M. Lunz, A. L. Bradley, W.-Y. Chen et al. // Phys. Rev. B. - 2010. - Vol. 81. - P. 205316.
- [139] Miyazaki J., Kinoshita S. Site-selective spectroscopic study on the dynamics of exciton hopping in an array of inhomogeneously broadened quantum dots // Phys. Rev. B. - 2012. - Vol. 86, no. 3.
- [140] Subdiffusive exciton transport in quantum dot solids / G. M. Akselrod, F. Prins,
 L. V. Poulikakos et al. // Nano Lett. 2014. Vol. 14, no. 6. Pp. 3556-3562.