

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

---

*на правах рукописи*

**Авдеев Иван Дмитриевич**

**ЭФФЕКТЫ МЕЖДОЛИННОГО СМЕШИВАНИЯ  
В НАНОСТРУКТУРАХ ИЗ ХАЛЬКОГЕНИДОВ  
СВИНЦА**

**Специальность:**

01.04.02 - теоретическая физика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
М. О. Нестоклон

Санкт-Петербург

2021

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>1 Метод сильной связи и симметрия</b>	<b>10</b>
1.1 Метод сильной связи . . . . .	10
1.1.1 Волновые функции: формализм и метод расчета . . . . .	11
1.1.2 Особенности зонной структуры халькогенидов свинца . . . . .	14
1.1.3 Расчет вероятностей оптических переходов . . . . .	16
1.1.4 Учет статических внешних полей . . . . .	19
1.1.5 Преобразование Фурье . . . . .	20
1.2 Расчет экситонов методом конфигурационного взаимодействия . . . . .	23
1.3 Симметричный анализ в методе сильной связи . . . . .	29
1.3.1 Преобразование одночастичных состояний . . . . .	29
1.3.2 Преобразование экситонных состояний . . . . .	32
1.3.3 Приведение состояний к каноническому виду . . . . .	34
1.4 Краткие итоги . . . . .	37
<b>2 Нанопроволоки из PbSe</b>	<b>38</b>
2.1 Введение . . . . .	38
2.2 Метод эффективной массы . . . . .	40
2.2.1 Волновые функции в нанопроволоках, энергетический спектр	41

2.2.2	Симметрия состояний в нанопроволоках . . . . .	43
2.2.3	Обобщение метода эффективной массы для комбинаций долин	45
2.3	Цилиндрические нанопроволоки с осью, направленной вдоль [111] .	48
2.3.1	Микроскопическая структура нанопроволок . . . . .	48
2.3.2	Спектр, долинные расщепления, структура состояний . . . . .	50
2.3.3	Линейные по $k$ спиновые расщепления . . . . .	56
2.4	Ограниченные нанопроволоки [110] . . . . .	57
2.4.1	Микроскопическая структура нанопроволок . . . . .	58
2.4.2	Зависимость долинных расщеплений от формы поверхности	60
2.4.3	Влияние возмущений поверхности . . . . .	64
2.4.4	Симметричный нанопроволок с несимметричной пространственной группой . . . . .	66
2.5	Краткие итоги . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Квантовые точки из PbS</b>	<b>69</b>
3.1	Введение . . . . .	69
3.2	Микроскопическая структура квантовых точек . . . . .	70
3.3	Одночастичные состояния . . . . .	73
3.3.1	Размерное квантование . . . . .	73
3.3.2	Долинные расщепления . . . . .	75
3.4	Тонкая структура экситона . . . . .	77
3.4.1	Детали численной реализации . . . . .	77
3.4.2	Результаты расчета экситонных состояний . . . . .	79
3.4.3	Сравнение с экспериментом . . . . .	85
3.5	Низкотемпературная фотолюминесценция в магнитном поле: модель квантовых точек с дефектами . . . . .	88

3.5.1	Модель квантовых точки с дефектами . . . . .	89
3.6	Краткие итоги . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Модель тонкой структуры экситона в квантовых точках из халькогенидов свинца</b>	<b>98</b>
4.1	Обобщенный метод эффективной массы . . . . .	98
4.1.1	Размерное квантование и явный вид волновых функций . . .	99
4.1.2	Гамильтониан долинного смешивания . . . . .	104
4.1.3	Оптические матричные элементы . . . . .	109
4.2	Кулоновское взаимодействие . . . . .	110
4.2.1	Прямое кулоновское взаимодействие . . . . .	111
4.2.2	Обменное взаимодействие . . . . .	114
4.2.3	Учет анизотропии . . . . .	119
4.2.4	Тонкая структура экситона: формирование сверхъяркого триплета . . . . .	122
4.3	Краткие итоги . . . . .	127
	<b>Заключение</b>	<b>128</b>
	<b>Список литературы</b>	<b>132</b>

# Введение

Недавний всплеск интереса к халькогенидам свинца  $PbX$  ( $X=S, Se, Te$ ) во многом обусловлен активным развитием коллоидных методов синтеза всевозможных наноструктур на их основе [1]. Уникальный набор таких свойств, как узкая ширина запрещенной зоны, легкие массы носителей и большой борковский радиус экситона, позволяет эффективно управлять рабочей длиной волны наноустройств в широком диапазоне инфракрасного спектра за счет эффектов размерного квантования. В настоящее время наноустройства на основе халькогенидов свинца нашли свое применение в качестве инфракрасных детекторов [2], преобразователей солнечной энергии [3; 4] и светодиодов [5–7]. Доступность, простота и дешевизна изготовления делает их также перспективными для реализации новых поколений устройств фотовольтаики [8] и фотоники, где они в том числе могут использоваться в качестве источников одиночных фотонов, то есть квантовых источников света [9].

Несмотря на выдающиеся оптические и электронные свойства, наноструктуры из халькогенидов свинца являются непростыми для моделирования. Основная причина — сложная многодолинная зонная структура этих материалов. Ее экстремумы вблизи запрещенной зоны расположены в  $L$  точках зоны Бриллюэна и образуют четыре неэквивалентные анизотропные долины [10]. В объемном кристалле  $L$  долины независимы, однако в наноструктурах наличие поверхности приводит к возможности междолинного рассеяния и, как следствие, — расщеплению уровней размерного квантования и формированию тонкой структуры экситона. Достаточно подробно междолинное смешивание было исследовано в кремниевых (Si) и кремний-германиевых (SiGe) квантовых ямах, для которых были разработа-

ны как аналитические модели [11; 12], так и проведены более сложные атомистические расчеты [13; 14] и даже эксперименты [15; 16]. При этом, если для кремниевых квантовых ям долинное расщепление возможно можно описать простой феноменологической моделью без учета спина [12], то для халькогенидов свинца такой подход не применим. Это обусловлено сильным спин-орбитальным взаимодействием, которое формирует дисперсию зон в окрестностях  $L$  долин и требует использования крайне ресурсоемких, современных методов расчета из первых принципов [17] для аккуратного расчета их зонной структуры.

Междолинное смешивание исследовалось также в наноструктурах из халькогенидов свинца с помощью метода сильной связи [18; 19] и псевдопотенциала [20; 21]. Несмотря на безусловную значимость этих работ, к их недостаткам можно отнести сравнительно низкую точность ранних параметризаций и ограниченный набор рассмотренных наноструктур, при всем имеющемся разнообразии в эксперименте [22–24]. Развитие метода сильной связи, в частности недавняя параметризация [25] модели с учетом большого количества орбиталей [26], сделали возможным систематическое исследование эффектов междолинного смешивания в наноструктурах из халькогенидов свинца, которым и посвящена диссертационная работа.

Целью работы является теоретическое исследование эффектов, связанных с междолинным рассеянием электронов и дырок в нанопроволоках и квантовых точках из халькогенидов свинца, а также разработка общих аналитических и численных методов, применимых для исследования наносистем из других многодолинных полупроводниковых материалов.

Научная новизна и практическая значимость работы состоит в том, что в ней впервые систематически исследована зависимость долинных расщеплений от размера, формы поверхности и точечной симметрии в нанопроволоках и квантовых точках из халькогенидов свинца. Изучено влияние поверхностных дефектов, пассивации и релаксации поверхности на величину долинных расщеплений. Впервые на основе метода эффективной массы построена аналитическая модель тонкой

структуры экситона в квантовых точках из халькогенидов свинца с кубической симметрией. Эта модель учитывает долинное расщепление уровней размерного квантования, внутри- и междолинное кулоновское взаимодействие и анизотропию оптических переходов. Она позволила установить ключевую роль междолинного обменного взаимодействия в формировании спектров экситонного поглощения, в которых доминирует один «сверхъяркий», оптически активный триплет, отщепленный вверх по энергии на десятки мэВ. Наличие такого триплетного состояния приводит к асимметричному уширению пика люминесценции квантовых точек и большому Стоксову сдвигу, которые наблюдаются экспериментально. Предложенная модель квантовых точек с поверхностными дефектами позволяет объяснить наблюдаемые в эксперименте  $g$ -факторы и анизотропные расщепления спектров.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Величина долинных расщеплений в нанопроволоках из халькогенидов свинца контролируется формой их поперечного сечения, устойчива к небольшим возмущениям поверхности и может достигать сотен мэВ.
2. В нанопроволоках из халькогенидов свинца при отсутствии центра инверсии могут наблюдаться гигантские, вплоть до единиц эВ·Å, линейные по волновому вектору спиновые расщепления подзон размерного квантования.
3. Тонкая структура экситона в квантовых точках из халькогенидов свинца определяется обменным кулоновским взаимодействием, формирующим «сверхъяркий», симметричный по долинному индексу триплет, и междолинным смешиванием, которое снимает вырождение экситонных состояний и перераспределяет силу осциллятора между разрешенными по симметрии переходами.
4. Учёт поверхностных дефектов позволяет объяснить экспериментальные данные по  $g$ -факторам и анизотропным расщеплениям спектров низкотемпературной магнитофотолюминесценции квантовых точек из сульфида свинца.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены на XIII и XIV Российских конференциях по физике полупроводников (Екатеринбург, 2017; Новосибирск 2019), на международном симпозиуме «Nanostructures: Physics and Technology» (Санкт-Петербург, 2016), на международной зимней школе ФТИ им А.Ф. Иоффе (Зеленогорск, 2016, 2017), на международной молодежной конференции «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2015), тезисы докладов были приняты на конференции PNCSPA (Санкт-Петербург, 2020) и Faraday Discussions (York, UK, 2020). Результаты работы неоднократно обсуждались на низкоразмерном и чайном семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе, на рабочих семинарах в университете Дортмунда в Германии, институте физики Ханоя во Вьетнаме и в лаборатории Оптики спина им. И. Н. Уральцева в СПбГУ.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 9 работ в рецензируемых журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она содержит 142 страницы текста, включая 33 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 137 наименований.

Во Введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, и кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава диссертации посвящена описанию метода сильной связи, используемого в работе для расчета одно- и двухчастичных состояний в наноструктурах из халькогенидов свинца. В ней изложен основной формализм метода сильной связи, способ учета внешних полей, схема расчета преобразования Фурье, а также описаны особенности зонной структуры халькогенидов свинца. Во второй части главы описана процедура расчета кулоновских матричных элементов. Третья часть посвящена симметричному анализу состояний в рамках метода сильной связи.

Вторая глава посвящена нанопроволокам из селенида свинца. В начале главы

приведен краткий обзор литературы. Во втором разделе изложена обобщенная модель нанопроволок в рамках метода эффективной массы, проанализирована симметрия состояний и структура долинных расщеплений. В третьем разделе приведены результаты расчета электронной структуры состояний в цилиндрических нанопроволоках с осью, направленной вдоль [111]. В последнем разделе главы приведены результаты расчета электронной структуры ограниченных нанопроволок с осью, направленной вдоль [110]. Исследована зависимость долинных расщеплений от формы сечения нанопроволок, проанализировано влияние поверхностных дефектов, пассивации и релаксации поверхности на долинные расщепления.

Третья глава посвящена квантовым точкам из сульфида свинца. В начале главы приведен краткий обзор литературы. Во втором разделе описана микроскопическая структура моделируемых квантовых точек, симметрия и форма ее поверхности. В третьем разделе представлены результаты расчета одночастичных состояний и долинных расщеплений в зависимости от размера и формы квантовых точек. Четвертый раздел посвящен расчету экситонных состояний и сопоставлению результатов расчета с экспериментом. Последний раздел главы посвящен моделированию тонкой структуры экситона в магнитном поле.

В четвертой главе приведен подробный вывод модели тонкой структуры экситона в квантовых точках из халькогенидов свинца в рамках метода эффективной массы и теории представлений групп.

В заключении обобщены основные результаты работы.

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

# Глава 1

## Метод сильной связи и симметрия

Первая глава диссертации посвящена описанию метода сильной связи, который используется для расчета одно- и двухчастичных состояний в наноструктурах из халькогенидов свинца. В первой части главы изложены формализм метода сильной связи, особенности зонной структуры PbS и PbSe, используемая для них параметризация, способ учета внешних полей и схема расчета преобразования Фурье. Вторая часть главы посвящена расчету кулоновских матричных элементов в методе сильной связи. В ней описан метод конфигурационного взаимодействия и необходимые для его использования приближения. В третьей части главы приведены выражения, позволяющие рассчитать преобразование волновых функций электронов, дырок и экситонов при операциях симметрии. Также представлена оригинальная процедура, позволяющая привести базис неприводимого представления к каноническому виду.

### 1.1 Метод сильной связи

Метод сильной связи является широко распространенным эмпирическим методом моделирования полупроводниковых наноструктур [12; 27–29]. Его основным преимуществом является то, что он, с одной стороны, не требует значительных вычислительных ресурсов и позволяет рассчитывать сравнительно большие наноструктуры [30], а, с другой, — аккуратно воспроизводит зонную структуру халь-

когенидов свинца [25], рассчитанную методом функции Грина с экранированным кулоновским потенциалом (GW) [17]. Аналитические модели в рамках метода эффективной массы [10; 31; 32] не учитывают микроскопическое строение наноструктур и, соответственно, не подходят для расчета междолинного смешивания. Расчеты из первых принципов являются крайне ресурсоемкими и ограничены в применении к совсем небольшим системам [33; 34].

### 1.1.1 Волновые функции: формализм и метод расчета

Метод сильной связи является приближением одночастичного уравнения Шредингера для электрона в кристалле и основан на представлении волновой функции в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Впервые он был описан в работе Блоха [35], однако его практическое использование стало возможно после работы Слэтера и Костера [36], где они предложили компактную параметризацию гамильтониана. Дальнейшее развитие метод получил после работы Жанку и соавторов [26]. Они показали, что вариант с использованием большого числа орбиталей  $sp^3d^5s^*$  и учетом только ближайших соседей позволяет описать зонную структуру широкого класса кубических полупроводников. Разработанная ими модель лежит в основе многих современных реализаций [25; 37; 38].

В методе сильной связи волновые функции  $\Psi^s(\mathbf{r})$  электронов в наноструктурах представляются в виде линейной комбинации ортогонализированных атомных левдиновских орбиталей [39]

$$\Psi^s(\mathbf{r}) = \sum_{n\mu} C_{n\mu}^s \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n\mu}), \quad (1.1)$$

где индекс  $n$  пробегает по элементарным ячейкам, индекс  $\mu$  указывает на тип орбитали, спин, сорт атома и номер подрешетки. Например, в  $sp^3d^5s^*$  варианте метода сильной связи на каждом атоме используется 10 (с учетом спина — 20) базисных орбиталей, обладающих симметрией:  $s, p = \{x, y, z\}, d = \{yz, xz, xy, x^2 - y^2, z^2\}, s^*$ . Для обозначения орбиталей в диссертации используется индекс  $\mu$ , который включает в себя спин, так как зачастую в полупроводниках, особенно с сильным спин-

орбитальным взаимодействием, явно разделить спиновую и орбитальные части волновых функций невозможно. Для краткости, индекс  $\mu$  может также включать в себя сорт атомов и/или номер подрешетки, в результате чего координаты атомов принимают вид  $\mathbf{r}_{n\mu}$ , где  $\mu$  в данном случае описывает положение атома в элементарной ячейке. Более подробно индекс  $\mu$  или оба индекса  $n\mu$  можно явно раскрывать для конкретных задач, где это необходимо или позволяет упростить выражения, например для преобразования Фурье 1.1.5, анализа симметрии 1.3.1 или расчета кулоновского взаимодействия 1.2.

Уравнение Шредингера в методе сильной связи  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  с учетом разложения волновых функций (1.1) по левдиновским орбиталям и их ортогональности принимает вид задачи на собственные значения

$$\sum_{n'\mu'} H_{n\mu, n'\mu'} C_{n'\mu'}^s = E_s C_{n\mu}^s, \quad (1.2)$$

где  $H_{n\mu, n'\mu'} = \langle \phi_{n\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n\mu}) | \hat{H} | \phi_{n'\mu'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'\mu'}) \rangle$  — это интегралы перекрытия, а  $C_{n\mu}^s$  — коэффициенты разложения метода сильной связи. Эмпирическим методом является потому, что интегралы перекрытия  $H_{n\mu, n'\mu'}$  в нем не вычисляются, а подбираются для наилучшего согласия дисперсии и других параметров зонной структуры (эффективные массы, энергии в симметричных точках зоны Бриллюэна), измеренных экспериментально или рассчитанных из первых принципов. Проблема с подбором интегралов перекрытия в том, что их слишком много даже для ограниченного набора базисных орбиталей. Для ее решения Слэтер и Костер [36] предложили компактную схему параметризации интегралов перекрытия. Если предположить, что периодический потенциал кристаллической решетки является суммой сферически симметричных потенциалов, локализованных вблизи ядер, то интегралы перекрытия удобнее вычислять в системе координат, одна из осей которой направлена вдоль химической связи. В этом случае интегралы перекрытия при произвольной ориентации химических связей сводятся к небольшому числу величин — эмпирических параметров сильной связи, зависящих от проекции углового момента и длины химической связи. Проекция углового момента  $m$  на ось химической

связи обычно обозначаются греческими буквами:  $\sigma$  — это 0,  $\pi$  —  $\pm 1$ , и так далее. Например, в  $sp^3$  модели кристалла со структурой алмаза независимых параметров всего четыре:  $(ss\sigma)$ ,  $(sp\sigma)$ ,  $(pp\sigma)$ ,  $(pp\pi)$ . В нулевом приближении материальные параметры сильной связи могут быть получены путем подгонки зонной структуры свободного электрона [26]. Более подробно процедура построения интегралов перекрытия  $H_{n\mu, n'\mu}$  изложена в работе [40], учет спин-орбитального взаимодействия обычно производится в соответствии с работой [41].

Наиболее часто используется приближение с учетом только ближайших соседей, в котором все  $H_{n\mu, n'\mu} = 0$ , если атомы  $\mathbf{r}_{n\mu}$  и  $\mathbf{r}_{n'\mu'}$  не соединены химической связью. Оно основано на предположении, что левдиновские орбитали затухают достаточно быстро, что их хвостами на атомах второй координационной сферы можно пренебречь. Помимо значительного сокращения числа эмпирических параметров, приближение учета только ближайших соседей позволяет не вводить дополнительных параметров для описания интерфейсов [42], а матрица гамильтониана становится сильно разреженной. При размерности матрицы гамильтониана  $\dim H = 20N_a \times 20N_a$  в ней будет всего около  $20N_a \times 20N_{nb}$  ненулевых элементов, где  $N_a$  — это число атомов рассматриваемой наноструктуры, а  $N_{nb}$  — это максимальное число ближайших соседей у атомов. В кристаллах со структурой цинковой обманки  $N_{nb} = 4$ , со структурой поваренной соли  $N_{nb} = 6$ , у графена  $N_{nb} = 3$ . Для нахождения собственных векторов и собственных чисел разреженной матрицы в диссертации используется алгоритм Ланцоша с толстым перезапуском [43; 44], который позволяет за линейное время  $\mathcal{O}(m)$  находить небольшое число  $m$  состояний вблизи запрещенной зоны.

Волновая функция периодических структур, таких как объемный кристалл, двухмерная квантовая яма или нанопроволока, согласно теореме Блоха имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{ec}}}} \sum_{n\mu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n\mu}} C_{\mu\mathbf{k}}^s \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n\mu}) \quad (1.3)$$

и отличается от волновых функций в конечных структурах (1.1) наличием фазовых множителей и индексом коэффициентов разложения  $C_{\mu\mathbf{k}}^s$ , которые здесь

являются коэффициентами разложения по Блоховским волнам. В качестве нормировки используется число  $N_{\text{ec}}$  элементарных ячеек периодической структуры, либо нормировочный множитель опускается. Стоит отметить, что фазовый множитель можно также задавать не для каждого конкретного атома, а для всей элементарной ячейки  $e^{i\mathbf{k}r_n}$ , что приведет к дополнительным фазовым множителям коэффициентов  $C$ , то есть эти подходы эквивалентны. В результате уравнение Шредингера  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  для периодических структур также принимает вид задачи на собственные значения для каждой точки  $\mathbf{k}$  зоны Бриллюэна

$$\sum_{n'\mu'} e^{i\mathbf{k}(r_{n'\mu'} - r_{0\mu})} H_{0\mu, n'\mu'} C_{\mu'\mathbf{k}} \equiv \sum_{\mu'} H_{\mu, \mu'}(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^s C_{\mu\mathbf{k}}, \quad (1.4)$$

где суммирование по  $n'\mu'$  ведется по ближайшим соседям. Размерность матрицы  $H_{\mu, \mu'}(\mathbf{k})$  соответствует количеству зон и равна  $20N_a \times 20N_a$ , где в данном случае  $N_a$  — количество атомов в элементарной ячейке.

Для дальнейшего изложения удобно также ввести кет нотацию для базисных орбиталей  $|n\mu\rangle$ , Блоховских волн  $|\mu\mathbf{k}\rangle$  и состояний в конечных  $|s\rangle$  и периодических  $|s\mathbf{k}\rangle$  структурах

$$\langle \mathbf{r} | n\mu \rangle = \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n\mu}), \quad (1.5a)$$

$$|\mu\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{ec}}}} \sum_n e^{i\mathbf{k}r_{n\mu}} |n\mu\rangle, \quad (1.5b)$$

$$|s\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu\mathbf{k}}^s |\mu\mathbf{k}\rangle, \quad |s\rangle = \sum_{n\mu} C_{n\mu}^s |n\mu\rangle. \quad (1.5c)$$

### 1.1.2 Особенности зонной структуры халькогенидов свинца

PbX, X=S, Se обладают гранецентрированной кубической решеткой со структурой поваренной соли и пространственной группой  $O_h^5$  (#225 [45]). На Рис. 1.1 слева показаны элементарная ячейка PbX, кристаллографические оси и базисные векторы трансляций

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2}(1, 0, 1), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2}(1, 1, 0), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a_0}{2}(0, 1, 1), \quad (1.6)$$

где  $a_0$  — постоянная решетки. Соответствующие им векторы обратной решетки

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0} (1, -1, 1), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0} (1, 1, -1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a_0} (-1, 1, 1). \quad (1.7)$$

Волновые векторы  $L$  долин зафиксированы в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_0 &= \frac{\pi}{a_0} (1, 1, 1), & \mathbf{k}_1 &= \frac{\pi}{a_0} (-1, -1, 1), \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{\pi}{a_0} (1, -1, -1), & \mathbf{k}_3 &= \frac{\pi}{a_0} (-1, 1, -1). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Волновые векторы  $K$  и  $\Sigma$  точек, отмеченных на Рис. 1.1, имеют вид

$$\mathbf{k}_K = \frac{3\pi}{2a_0} (1, 1, 0), \quad \mathbf{k}_\Sigma = \frac{4\pi}{5a_0} (1, 1, 0). \quad (1.9)$$

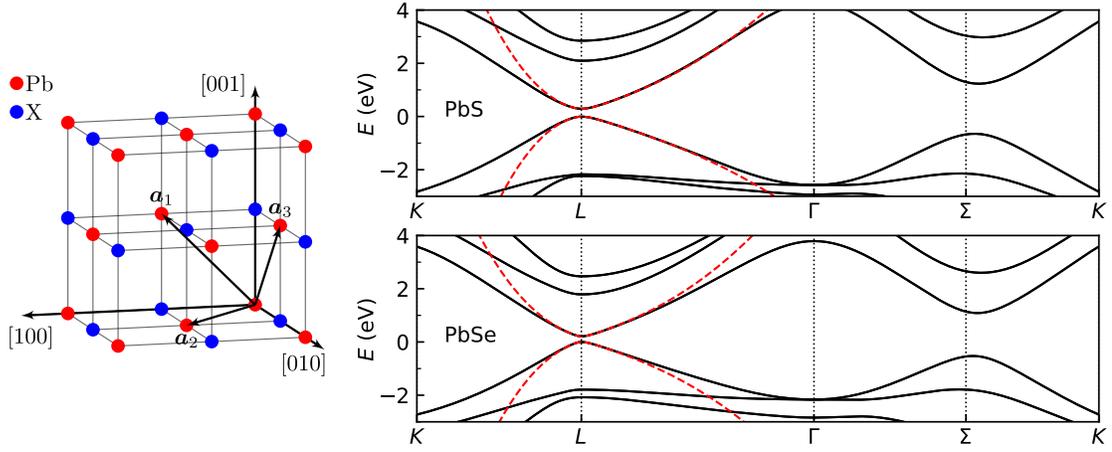


Рис. 1.1: Слева: элементарная ячейка  $\text{PbX}$  и векторы  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ . Справа: зонная структура  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$ , рассчитанная методом сильной связи (черные линии), и ее подгонка вблизи  $L$  точки в рамках анизотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели (красные штрихованные линии).

В диссертации для  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  используется  $sp^3d^5s^*$  вариант метода сильной связи с учетом только ближайших соседей [26] с параметрами из работы [25]. Расчет зонной структуры с ними показан на Рис. 1.1 справа. Эти параметры были получены путем подгонки зонной структуры к GW расчету [17] и эффективных масс в  $L$  точках к экспериментальным значениям [46]. Расчеты наноструктур с этими параметрами показывают хорошее согласие с экспериментом [A4; 47] и не требуют дополнительной пассивации поверхности. Из-за ярко выраженного ионного

характера PbS и PbSe в них не возникает оборванных связей [18], а поверхностные состояния лежат далеко за пределами запрещенной зоны [19].

Постоянные решетки  $a_0$  в используемой параметризации метода сильной связи равны  $5.9\text{\AA}$  для PbS и  $6.1\text{\AA}$  для PbSe, ширины запрещенных зон  $E_g = 0.294$  эВ для PbS и  $E_g = 0.213$  эВ для PbSe. Большая константа спин-орбитального взаимодействия на атомах свинца  $\Delta = 2.38$  эВ отражает их релятивистский характер. Также на Рис. 1.1 красными прерывистыми линиями показан расчет зонной структуры в рамках четырехзонной анизотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели (2.2) с параметрами для PbS:

$$\frac{m_0}{m_t^-} = 6.72, \quad \frac{m_0}{m_l^-} = 1.81, \quad \frac{m_0}{m_t^+} = 6.01, \quad \frac{m_0}{m_l^+} = 2.24, \quad P_t = 0.26, \quad P_l = 0.28, \quad (1.10a)$$

и для PbSe:

$$\frac{m_0}{m_t^-} = 6.01, \quad \frac{m_0}{m_l^-} = 1.90, \quad \frac{m_0}{m_t^+} = 7.24, \quad \frac{m_0}{m_l^+} = 1.57, \quad P_t = 0.27, \quad P_l = 0.22. \quad (1.10b)$$

Здесь отношения масс — безразмерные величины,  $m_0$  — масса электрона, параметры  $P_t, P_l$  приведены в атомных единицах Хартри  $\hbar = |e| = m_0 = 1$ .

### 1.1.3 Расчет вероятностей оптических переходов

В диссертации рассматриваются только прямые оптические переходы (без участия фононов) и электромагнитное поле фотонов считается слабым. В результате взаимодействие электрона со светом описывается линейным по векторному потенциалу оператором

$$\hat{H}_{EM} = \frac{e}{2m_0c} (\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}). \quad (1.11)$$

Векторный потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  это заданная функция, слабо зависящая от координаты (длинноволновое приближение), поэтому для расчета вероятностей оптических переходов ключевым является вычисление матричных элементов оператора импульса  $\hat{\mathbf{p}} = m_0\hat{\mathbf{v}}$  или оператора скорости  $\hat{\mathbf{v}}$ .

Классическая схема [48; 49] расчета матричных элементов  $\hat{\mathbf{v}}$  в методе сильной связи состоит в использовании коммутатора

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}]. \quad (1.12)$$

и приближения

$$\langle n'\mu' | \hat{\mathbf{r}} | n\mu \rangle = \mathbf{r}_{n\mu} \delta_{n'n} \delta_{\mu'\mu} \quad \text{или} \quad \hat{\mathbf{r}} = \sum_{n\mu} \mathbf{r}_{n\mu} |n\mu\rangle \langle n\mu|, \quad (1.13)$$

которое следует из формального равенства  $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{k}) = \frac{m_0}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \hat{H}(\mathbf{k})$ , где  $\hat{H}(\mathbf{k})$  определен в уравнении (1.4). В результате матричный элемент оператора скорости принимает вид

$$\mathbf{v}_{s's} = \langle s' | \hat{\mathbf{v}} | s \rangle = \frac{i}{\hbar} \sum_{n\mu, n'\mu'} H_{n\mu, n'\mu'} (\mathbf{r}_{n'\mu'} - \mathbf{r}_{n\mu}) C_{n\mu}^{s'}{}^* C_{n'\mu'}^s. \quad (1.14)$$

Аналогичную выкладку для периодических структур можно получить в базисе блоховских волн  $|\mu\mathbf{k}\rangle$  с коэффициентами  $C_{\mu\mathbf{k}}$ . Данный подход к вычислению дипольных и оптических матричных элементов обладает калибровочной инвариантностью и не требует использования дополнительных подгоночных параметров.

Стоит отметить, что в работе [50] была предложена схема, позволяющая обобщить оператор координаты для учета недиагональных матричных элементов  $\mathbf{d}_{\mu'\mu}$  внутри атомов  $\langle n'\mu' | \hat{\mathbf{r}} | n\mu \rangle = (\mathbf{r}_{n\mu} \delta_{\mu'\mu} + \mathbf{d}_{\mu'\mu}) \delta_{n'n}$ . Однако в более поздней работе [51] было показано, что, помимо дополнительных подгоночных параметров, учет  $\mathbf{d}_{\mu'\mu}$  приводит к нарушению калибровочной инвариантности, и поэтому обычно не используется.

Для расчета сечения оптического поглощения используется золотое правило Ферми [52]. Для нанокристаллов оно записывается в виде [A6]

$$\sigma(\omega) = \sum_{ai} \frac{4\pi^2 \hbar^2 e^2 \mathcal{F}(\omega)^2}{3 \hbar c n_{\text{out}}(\omega)} \frac{|\mathbf{v}_{ai}|^2}{E_a - E_i} g_\gamma(E_a - E_i - \hbar\omega), \quad (1.15)$$

где индексы  $a$  и  $i$  нумеруют состояния из зоны проводимости и валентной зоны,  $\mathcal{F} = 3\varepsilon_{\text{out}}/(\varepsilon_{\text{in}} + 2\varepsilon_{\text{out}})$  — фактор локального поля сферы из диэлектрика  $\varepsilon_{\text{in}}$ , помещенной в диэлектрическую среду  $\varepsilon_{\text{out}}$  [53], который связывает амплитуду векторного потенциала внутри и снаружи сферы  $\mathbf{A}_{\text{in}} = \mathcal{F} \mathbf{A}_{\text{out}}$ . Функция  $g_\gamma$  — это гауссиан с уширением  $\gamma$ , заменяющий  $\delta$ -функцию и моделирующий однородное уширение.

## Учет диэлектрического контраста

В работах [A5; A6] были исследованы оптические свойства сферических Si и SiGe нанокристаллов, встроенных в диэлектрическую матрицу SiO<sub>2</sub>. В этой системе туннельные хвосты волновых функций нанокристалла проникают в матрицу и могут вносить значительный вклад в суммарное оптическое поглощение. Между нанокристаллом и матрицей имеется значительный диэлектрический контраст, который приводит к изменению диэлектрической проницаемости от  $\varepsilon_{\text{in}}$  до  $\varepsilon_{\text{out}}$  на масштабе длины химической связи на интерфейсе [54].

Диэлектрический контраст приводит к неоднородности векторного потенциала электромагнитной волны вблизи границы нанокристалла. Ее можно учесть в выражении (1.11), заменив матричный элемент  $\hat{H}_{EM}$  на

$$\langle a | \hat{H}_{EM} | i \rangle = \frac{e}{2m_0c} \sum_{n\mu, n'\mu'} C_{n\mu}^a * (\mathbf{p}_{n\mu, n'\mu'} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{n'\mu'}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_{n\mu}) \mathbf{p}_{n\mu, n'\mu'}) C_{n'\mu'}^i. \quad (1.16)$$

В методе сильной связи с учетом только ближайших соседей это позволяет перейти от  $\mathcal{F}\mathbf{v}_{ai}$  в выражении (1.15) к

$$\mathcal{F}\mathbf{v}_{ai}^{\text{NC}} + \mathbf{v}_{ai}^{\text{M}} + \frac{1 + \mathcal{F}}{2} \mathbf{v}_{ai}^{\text{I}} \quad (1.17)$$

путем разделения суммы (1.16) на три части: i)  $\mathbf{r}_{n\mu}, \mathbf{r}_{n'\mu'}$  лежат внутри нанокристалла, ii)  $\mathbf{r}_{n\mu}, \mathbf{r}_{n'\mu'}$  — вне нанокристалла (внутри диэлектрической матрицы), iii)  $\mathbf{r}_{n'\mu'}$  лежит внутри, а  $\mathbf{r}_{n\mu}$  — вне нанокристалла или наоборот. Каждое из этих слагаемых описывает оптические переходы внутри нанокристалла  $\mathbf{v}_{ai}^{\text{NC}}$ , внутри диэлектрической матрицы  $\mathbf{v}_{ai}^{\text{M}}$  и на интерфейсе  $\mathbf{v}_{ai}^{\text{I}}$ . Перегруппировав слагаемые

$$\left( \mathcal{F}\mathbf{v}^{\text{NC}} + \frac{1 + \mathcal{F}}{4} \mathbf{v}^{\text{I}} \right) + \left( \mathbf{v}^{\text{M}} + \frac{1 + \mathcal{F}}{4} \mathbf{v}^{\text{I}} \right), \quad (1.18)$$

это позволяет вычислить сечение поглощения в виде суммы трех слагаемых

$$\sigma = \sigma^{\text{NC}} + \sigma^{\text{M}} + \sigma^{\text{IF}}. \quad (1.19)$$

Здесь  $\sigma^{\text{NC}} \propto |\mathcal{F}\mathbf{v}^{\text{NC}} + \tilde{\mathcal{F}}\mathbf{v}^{\text{I}}/2|^2$  описывает оптическое поглощение внутри нанокристалла,  $\sigma^{\text{M}} \propto |\mathbf{v}^{\text{M}} + \tilde{\mathcal{F}}\mathbf{v}^{\text{I}}/2|^2$  — внутри диэлектрической матрицы, а  $\sigma^{\text{IF}}$  — их интерференцию.

Расчет спектров оптического поглощения Si нанокристаллов, встроенных в матрицу SiO<sub>2</sub>, с матричными элементами вида (1.17) показал хорошее согласие с экспериментом [A5]. Группировка слагаемых (1.19) показала важность диэлектрической матрицы SiO<sub>2</sub> в оптическом поглощении SiGe нанокристаллов с низким содержанием Ge [A6].

#### 1.1.4 Учет статических внешних полей

Для учета статических электрического и магнитного полей в диссертации используется стандартный подход, подробно описанный в работе [49]. Он состоит в модификации гамильтониана сильной связи следующим образом: i) учитывается зеемановское расщепление спиновых состояний электрона  $g_0\mu_B\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}/2$ , ii) учитывается электростатический потенциал вблизи каждого атома  $\Phi(\mathbf{r}_{n\mu})$ , сводящийся к энергетическому сдвигу диагональных матричных элементов

$$H_{n\mu,n\mu} \rightarrow H_{n\mu,n\mu} - e\Phi(\mathbf{r}_{n\mu}), \quad (1.20)$$

где  $e$  — это элементарный заряд, и iii) изменение фаз интегралов перекрытия

$$H_{n\mu,n'\mu'} \rightarrow H_{n\mu,n'\mu'} \exp \left[ -\frac{ie}{2\hbar c} (\mathbf{r}_{n\mu} - \mathbf{r}_{n'\mu'}) (\mathbf{A}(\mathbf{r}_{n\mu}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_{n'\mu'})) \right]. \quad (1.21)$$

Для учета статического магнитного поля векторный потенциал удобно связать с магнитным полем  $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ , удовлетворяющим калибровке  $\nabla \mathbf{A} = 0$ .

Добавление фазовых множителей не меняет сложность численного расчета состояний в квантовых точках и нанопроволоках, ось которых направлена вдоль магнитного поля. В случае периодических структур учет статического магнитного поля в общем случае является довольно трудной задачей, так как фазы (1.21) приводят к нарушению трансляционной инвариантности гамильтониана и требуют использования представлений магнитных групп трансляций для классификации электронных и дырочных состояний [55].

### 1.1.5 Преобразование Фурье

Еще одной задачей в методе сильной связи является анализ долиной структуры состояний с помощью преобразования Фурье. Его вычисление не является принципиально сложным, однако содержит ряд нюансов, которые изложены ниже.

Преобразование Фурье осуществляет отображение волновых функций в зону Бриллюэна объемного кристалла, которая задается векторами обратной решетки (1.7). Так как явный вид левдиновских орбиталей неизвестен, то преобразование Фурье вычисляется не для всей волновой функции, а независимо для каждой подрешетки примитивной ячейки и каждой базисной орбитали с учетом спина. В этом подразделе номер подрешетки примитивной ячейки и тип орбитали обозначаются индексом  $\mu$ . Используя индекс  $\mu$  волновую функцию метода сильной связи можно представить в виде суммы сверток  $\Psi^s(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \int d\mathbf{r}' \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}')$  левдиновских орбиталей  $\phi_{\mu}$  и решеточных функций (без учета нормировки)

$$\langle \mathbf{r} | s; \mu \mathbf{k} \rangle = \Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}) = \sum_N \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{Nn\mu}} C_{n\mu\mathbf{k}}^s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Nn\mu}), \quad (1.22)$$

для каждой из которых можно вычислить Фурье образ.

В решеточной функции  $\Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\mathbf{r})$  вместо одного индекса используются два составных индекса  $N = (N_1, N_2, N_3)$ , пробегающего по сверхъячейкам периодической наноструктуры, и  $n = (n_1, n_2, n_3)$ , пробегающего по примитивным ячейкам внутри сверхъячейки. Такая схема индексов достаточно громоздка, однако максимально точно описывает координаты атомов наноструктуры

$$\mathbf{r}_{Nn\mu} \equiv \mathbf{r}_N + \mathbf{r}_n + \boldsymbol{\tau}_{\mu} = \sum_{i=1}^3 (N_i \mathbf{A}_i + n_i \mathbf{a}_i) + \boldsymbol{\tau}_{\mu}, \quad (1.23)$$

где  $\mathbf{A}_i = \sum_{i'} \alpha_{ii'} \mathbf{a}_{i'}$  — векторы трансляций сверхъячейки,  $\mathbf{a}_i$  — векторы трансляций примитивной ячейки (1.6), формирующие решетку Браве, и  $\boldsymbol{\tau}_{\mu}$  — базисный вектор подрешетки  $\mu$ . Связь векторов трансляций сверхъячейки  $\mathbf{A}_i$  с векторами  $\mathbf{a}_i$  осуществляется целочисленной матрицей  $\hat{\alpha}$ , то есть векторы  $\mathbf{A}_i$  являются узлами решетки Браве. На практике направления  $\mathbf{A}_i$  удобно выбирать вдоль кристаллографических осей  $\mathbf{A}_1 \parallel [100]$ ,  $\mathbf{A}_2 \parallel [010]$  и  $\mathbf{A}_3 \parallel [001]$ . При рассмотрении

нанопроволок  $\mathbf{A}_3$  обычно выбирается вдоль их оси,  $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2$  — в перпендикулярных направлениях.

Стоит отметить, что формализм сверхъядчейки является стандартным для моделирования твердых растворов [56; 57]. В таких кристаллах часть атомов одного химического элемента случайным образом заменяется на атомы другого, что нарушает их трансляционную инвариантность. Использование сверхъядчейки позволяет рассмотреть квазипериодическую структуру с достаточно большим периодом трансляции, и затем усреднить результат по ее различным конфигурациям. Также концепция сверхъядчейки существенно упрощает конструирование наноструктур, так как позволяет пронумеровать все атомы внутри достаточно большого параллелепипеда и за линейное по числу атомов время построить массивы, содержащие координаты атомов и номера их ближайших соседей. После того, как массивы координат и номеров ближайших соседей для атомов записаны, наноструктуру можно буквально «вырезать» из сверхъядчейки, просто удалив часть атомов.

Фурье образ решеточной функции  $\mathcal{F}[\Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\mathbf{r})](\boldsymbol{\varkappa}) \equiv \Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\boldsymbol{\varkappa})$  равен

$$\Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\boldsymbol{\varkappa}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}-\boldsymbol{\varkappa})\boldsymbol{\tau}_\mu} \sum_N \sum_{n\mu} e^{i(\mathbf{k}-\boldsymbol{\varkappa})\mathbf{r}_{Nn}} C_{n\mu\mathbf{k}}^s. \quad (1.24)$$

Это периодическая функция  $\boldsymbol{\varkappa}$ , период которой задается векторами обратной решетки  $\mathbf{b}_i$  (1.7). Для численного расчета  $\Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\boldsymbol{\varkappa})$  существует два разных подхода.

В случае периодических нанопроволок Фурье образ (1.24) является плавной функцией в направлениях, перпендикулярных к их оси, и определен в семействе эквивалентных плоскостей. Действительно, сумма по индексу  $N \in \mathbb{Z}$  в уравнении (1.24) приводит к  $\sum_N e^{i(\mathbf{k}-\boldsymbol{\varkappa})\mathbf{r}_{Nn}} = \sum_N e^{i(\mathbf{k}-\boldsymbol{\varkappa})(N\mathbf{t}+\mathbf{r}_n)} \propto \delta_{(\mathbf{k}-\boldsymbol{\varkappa})\cdot\mathbf{t},0} e^{i(\mathbf{k}-\boldsymbol{\varkappa})\mathbf{r}_n}$ , то есть на вектор  $\boldsymbol{\varkappa}$  накладывается ограничение  $(\mathbf{k} - \boldsymbol{\varkappa}) \cdot \mathbf{t} = 2\pi q, q \in \mathbb{Z}$ . Это означает, что Фурье образ  $\Phi_{\mu\mathbf{k}}^s(\boldsymbol{\varkappa})$  определен в семействе плоскостей, проходящих через точку  $\mathbf{k}$ , перпендикулярных к оси нанопроволоки и расположенных на расстоянии  $2\pi/|\mathbf{t}|$  друг от друга. Эти плоскости, проходящие через  $L$  долины и перпендикулярные осям  $[111]$  и  $[110]$ , показаны на Рис. 1.2 в виде сечений зоны Бриллюэна. Расстояния между плоскостями задаются векторами  $\mathbf{b}_k = 2\pi\mathbf{t}/|\mathbf{t}|^2$ , где

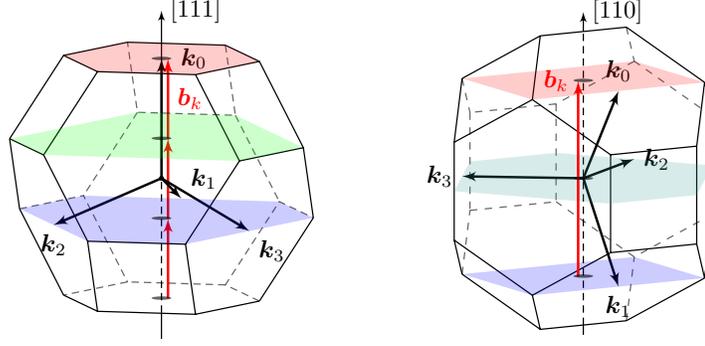


Рис. 1.2: Эквивалентные сечения зоны Бриллюэна, проходящие через волновые векторы  $L$  долин  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  и перпендикулярные осям  $[111]$  (слева) и  $[110]$  (справа). Изображенные здесь зоны Бриллюэна ориентированы так, что оси  $[111]$  (слева) и  $[110]$  (справа) направлены вверх. Красными стрелками показаны векторы обратной решетки нанопроволок  $\mathbf{b}_k$ , задающие их одномерные зоны Бриллюэна.

$\mathbf{t} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \parallel [111]$  или  $\mathbf{a}_2 \parallel [110]$ , см. (1.6). Для визуализации двумерного Фурье образа вместо  $\mathbf{x}$  можно ввести вектор  $\boldsymbol{\kappa} \perp \mathbf{t}$ , вместо  $\mathbf{k}$  — его проекцию  $k_z$  на ось  $\parallel \mathbf{t}$  и определить локальную плотность состояний в обратном пространстве

$$n_{k_z}^s(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_{\mu} |F_{\mu k_z}^s(\boldsymbol{\kappa})|^2, \quad (1.25)$$

где

$$F_{\mu k_z}^s(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_{n\mu} e^{-i\mathbf{x}\mathbf{r}_{n\mu} + ik_z z_{n\mu}} C_{n\mu k_z}^s. \quad (1.26)$$

Расчет  $n_{k_z}^s(\boldsymbol{\kappa})$  позволяет определить долю состояний, локализованных вблизи той или иной долины, и различить разные уровни размерного квантования [58]. Такой способ вычисления преобразования Фурье был использован в работах [A2; A3] и более подробно обсуждается в главе 2.

Другой подход к вычислению Фурье образа основан на формальном рассмотрении наноструктур, даже одиночных квантовых точек, как полностью периодических. Не умаляя общности, можно считать, что все пространство заполнено невзаимодействующими между собой наноструктурами, которые полностью локализованы внутри достаточно большой сверхъячейки. Тогда Фурье образ  $\mathcal{F}[\Phi_{\mu}^s(\mathbf{r})](\mathbf{k})$  (1.24) становится решеточной функцией на сетке  $\mathbf{x}_q = \sum q_j \mathbf{B}_j$ , где  $\mathbf{B}_j$  — векторы обратной решетки сверхъячейки  $\mathbf{B}_j \mathbf{A}_i = 2\pi \delta_{ij}$ . Плотность сетки  $\mathbf{x}_q$  является

параметром и определяется размером сверхъячейки  $\mathbf{A}_i$ , который ограничен снизу размером рассматриваемой наноструктуры. Предел  $|\mathbf{A}_i| \rightarrow \infty$  соответствует непрерывному преобразованию Фурье.

Преимущество дискретного преобразования Фурье состоит, во-первых, в том, что его вычисление значительно проще, а, во-вторых, — оно обратимо [59]. К недостаткам можно отнести ограниченную разрешающую способность, так как размер сверхъячейки, как правило, выбирается наименьшим. Дискретное преобразование Фурье использовалось в работе [А6] для анализа локальной плотности состояний в обратном пространстве в SiGe нанокристаллах, внедренных в матрицу SiO<sub>2</sub>. Оно позволило установить, что при низком содержании Ge в твердом растворе SiGe существенный вклад в прямые оптические переходы вблизи края поглощения вносят электронные состояния матрицы SiO<sub>2</sub>, локализованные вблизи  $\Gamma$  точки.

## 1.2 Расчет экситонов методом конфигурационного взаимодействия

Для расчета кулоновского взаимодействия предполагается, что одночастичные состояния — собственные функции гамильтониана метода сильной связи — являются решениями уравнения Хартри-Фока [60]. Это позволяет использовать метод конфигурационного взаимодействия [61] для расчета матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов и дырок.

В методе Хартри-Фока основное состояние наноструктуры, содержащей  $N$  электронов, имеет вид слэтеровского определителя [62]

$$|0\rangle \equiv \Psi_{\text{HF}} = \hat{A}[\chi_1(\mathbf{r}_1) \dots \chi_N(\mathbf{r}_N)] = \hat{A}\Pi_0 \equiv \det \Pi_0. \quad (1.27)$$

Его удобно представлять в виде произведения Хартри,  $\Pi_0$ , и антисимметризирующего оператора  $\hat{A}$ , являющегося суммой операторов перестановок

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[ \hat{1} - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \dots \right]. \quad (1.28)$$

Индексы одночастичных волновых функций метода сильной связи  $\chi_p(\mathbf{r}_p) \equiv \langle \mathbf{r}_p | p \rangle$  неявно содержат спин. Применительно к другим системам (атомы, молекулы) в литературе они также известны как спиновые орбитали [63]. Здесь и далее, когда речь идет про кулоновское взаимодействие, для обозначения одночастичных состояний из обеих зон используются индексы  $p, q, r, s$ , для состояний из валентной зоны — индексы  $i, j$ , а для состояний из зоны проводимости —  $a, b$ . Индексы  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  используются для обозначения левдиновских орбиталей и  $\alpha, \beta$  — для явного обозначения спина.

Метод конфигурационного взаимодействия [61] состоит в представлении возбужденного состояния системы в виде линейной комбинации однократно возбужденных определителей

$$|X\rangle = \sum a_{ia}^X |ia\rangle . \quad (1.29)$$

Они отличаются от основного состояния  $|0\rangle$  тем, что в них одна волновая функция электрона из валентной зоны  $\chi_i(i)$  заменена на волновую функцию электрона в зоне проводимости  $\chi_a(i)$

$$|ia\rangle = \hat{A}[\chi_1(1) \dots \chi_a(i) \dots \chi_N(N)] \equiv \det \Pi_{ia} . \quad (1.30)$$

Коэффициенты разложения  $a_{ia}^X$  для каждого экситонного состояния  $|X\rangle$  находятся как собственные векторы гамильтониана конфигурационного взаимодействия

$$\langle ia | \hat{H} | jb \rangle = [E_{HF} + \epsilon_a - \epsilon_i] \delta_{ij} \delta_{ab} - \langle ja || ib \rangle , \quad (1.31)$$

в который входят энергии одночастичных состояний  $\epsilon_i, \epsilon_a$  и кулоновские матричные элементы. Не умаляя общности, энергия основного состояния  $E_{HF} \equiv E_0$  может быть выбрана равной нулю. Для прямого и обменного кулоновских интегралов на спиновых орбиталях общепринятым [63] является обозначение  $\langle ja || ib \rangle$ , которое расшифровывается как

$$\langle pq || rs \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_p^\dagger(\mathbf{x}_1) \chi_q^\dagger(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{\varepsilon(\mathbf{r}_{12}) |\mathbf{r}_{12}|} [\chi_r(\mathbf{x}_1) \chi_s(\mathbf{x}_2) - \chi_r(\mathbf{x}_2) \chi_s(\mathbf{x}_1)] . \quad (1.32)$$

Здесь  $\varepsilon(\mathbf{r}_{12})$  — диэлектрическая функция, зависящая от расстояния между электронами  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , а  $\int d\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \alpha)$ , означает интегрирование по пространственной координате  $\mathbf{r}$  и суммирование по спиновому индексу  $\alpha$ . Эти интегралы — описывают кулоновское отталкивание и обменное взаимодействие двух электронов, поэтому общий знак при множителе  $e^2$  — «+». Это особенность метода конфигурационного взаимодействия. В гамильтониан (1.31) они входят со знаком «−», что соответствует притяжению электрона и дырки.

Энергии  $\epsilon_i$  и  $\epsilon_a$  являются собственными числами гамильтониана метода сильной связи. Расчет кулоновских матричных элементов требует использования приближений, так как явный вид левдиновских орбиталей неизвестен.

Во-первых, интегралы (1.32) удобно переписать, используя разложение одночастичных волновых функции по базисным орбиталям  $\chi_p = \sum C_{n\mu}^p \phi_{n\mu}$

$$\langle pq||rs\rangle = \sum_{n\mu, m\nu, k\lambda, l\sigma} [C_{n\mu}^{p*} C_{m\nu}^{q*} C_{k\lambda}^r C_{l\sigma}^s - C_{n\mu}^{p*} C_{m\nu}^{q*} C_{l\sigma}^r C_{k\lambda}^s] \langle n\mu, m\nu|k\lambda, l\sigma\rangle. \quad (1.33)$$

Здесь  $\langle n\mu, m\nu|k\lambda, l\sigma\rangle$  — это интегралы между орбиталями  $\phi$

$$\langle n\mu, m\nu|k\lambda, l\sigma\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_{n\mu}^*(\mathbf{x}_1) \phi_{m\nu}^*(\mathbf{x}_2) \frac{e^2}{\varepsilon(\mathbf{r}_{12})r_{12}} \phi_{k\lambda}(\mathbf{x}_1) \phi_{l\sigma}(\mathbf{x}_2). \quad (1.34)$$

Во-вторых, общепринятыми приближениями [30; 64] являются пренебрежение трех- и четырехцентровыми интегралами (когда орбитали локализованы вблизи трех или четырех различных атомов) и предположение, что функция  $1/\varepsilon(\mathbf{r})r$  является плавной на масштабе локализации атомных орбиталей, даже если они расположены на соседних атомах. Это позволяет вынести потенциал взаимодействия из под знака интеграла (1.34) и упростить двухцентровые интегралы ( $\mathbf{r}_{n\mu} \neq \mathbf{r}_{m\nu}$ )

$$\langle n\mu, m\nu|k\lambda, l\sigma\rangle = V_{n\mu, m\nu} \delta_{n\mu, k\lambda} \delta_{m\nu, l\sigma}, \quad V_{n\mu, m\nu} = \frac{e^2}{\varepsilon(\mathbf{r}_{n\mu} - \mathbf{r}_{m\nu})|\mathbf{r}_{n\mu} - \mathbf{r}_{m\nu}|}, \quad (1.35)$$

в силу ортогональности левдиновских орбиталей  $\phi$ .

Выбор приближения для диэлектрической функции не является универсальным и может зависеть как о материала, так и от типа рассматриваемой системы

[21; 65]. Для квантовых точек из PbS, рассмотренных в главе 3, в качестве диэлектрической функции используется постоянное значение  $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_\infty^{\text{bulk}} = 19.2$ . Оно соответствует высокочастотной диэлектрической проницаемости PbS при низких температурах и взято из работы [66]. Более подробное обоснование этого приближения приведено в разделе 3.4.1.

Постоянное значение  $\varepsilon$  означает, что кулоновское взаимодействие электронов и дырок, локализованных на соседних атомах, оказывается полностью экранировано. Это объясняется с помощью модели Ресты [67], являющейся обобщением модели Томаса — Ферми для полупроводников. В модели Ресты диэлектрическая проницаемость полупроводника  $\varepsilon(\mathbf{r}) \equiv \varepsilon(r)$  меняется от 1 до  $\varepsilon_\infty$  на длине  $R_s$ , которая находится из условия

$$\frac{\sinh(qR_s)}{qR_s} = \varepsilon_\infty, \quad q = \sqrt{\frac{4k_F e^2 m_0}{\pi \hbar^2}}. \quad (1.36)$$

Сюда входят постоянная Планка, масса и заряд электрона, и волновой вектор Ферми —  $k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}$ . Концентрация электронов  $n_0 = N_{\text{val.el.}}/V_0$  вычисляется как отношение числа всех валентных электронов  $N_{\text{val.el.}}$  с внешних оболочек атомов в примитивной ячейке объемного кристалла к ее объему  $V_0$ . Например, в PbS на атоме свинца на внешней оболочке находятся четыре  $6s^2 6p^2$  электрона и шесть  $3s^2 3p^4$  — на внешней оболочке атома серы, суммарно  $N_{\text{val.el.}} = 10$ . Объем примитивной ячейки PbS  $V_0 = a_0^3/4$ , где  $a_0 = 5.9 \text{ \AA}$  — постоянная решетки в используемой параметризации метода сильной связи, см. раздел 1.1.2. Решение уравнения (1.36) дает значение  $R_s \approx 2.56 \text{ \AA}$ , то есть кулоновское взаимодействие в PbS оказывается полностью экранированным на масштабе длины химической связи.

Наибольшую сложность представляет собой оценка одноцентровых (внутриатомных) интегралов ( $\mathbf{r}_{n\mu} = \mathbf{r}_{m\nu}$ ), для которых в литературе также принято обозначение  $\omega(\mu, \nu, \lambda, \sigma)$  [30]. В них кулоновский потенциал не экранирован и его нельзя считать плавным. Для оценки влияния таких интегралов на величину и характер обменного расщепления распространен подход, основанный на приближении левдиновских орбиталей слэтеровскими орбиталями или гауссианами [68], причем

в некоторых случаях ими можно вовсе пренебречь [64]. Важным преимуществом слэтеровских орбиталей перед гауссианами является то, что они более похожи на «настоящие» атомные орбитали [69]. Также для них известно множество аналитических выражений. Например, в работе [70] приведены формулы для интегралов перекрытия между слэтеровскими орбиталями, через которые также выражаются интегралы операторов кинетической энергии и градиента. В работе [71] приведены аналитические выражения для одно- и двухцентровых кулоновских интегралов.

Более подробно процедура расчета внутриатомных кулоновских интегралов изложена в работе [69], где была разработана и реализована простая численная схема для реконструкции левдиновских орбиталей в виде линейной комбинации нормированных слэтеровских  $\langle \mathbf{r} | nlm; \zeta \rangle \propto r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}$ . Она состоит в оптимизации параметров экранирования  $\zeta$  путем подгонки оптических матричных элементов в симметричных точках зоны Бриллюэна и учитывает неортогональность  $\langle \mathbf{r} | nlm; \zeta \rangle$ . Главное квантовое число  $n$  соответствует периоду химического элемента (для  $s^*$  орбиталей — на один больше, так как эта орбиталь описывает возбужденное состояние атома). Угловой момент  $l$  соответствует типу орбитали —  $l = 0, 1, 2$  для  $s, p, d$ . Однако для грубой оценки внутриатомных кулоновских интегралов учет не ортогональности орбиталей не требуется, а константы  $\zeta$  можно рассчитать по правилам Слэтера [72]. Для атомов свинца Pb они равны  $\zeta_{\text{Pb}} = 1.35, 1.35, 0.24, 0.34$  для  $s, p, d, s^*$  орбиталей, а для атомов серы S:  $\zeta_{\text{S}} = 1.82, 1.82, 0.33, 0.47$ . Оценка внутриатомных кулоновских интегралов дает следующие значения (в эВ): для атомов Pb —  $\omega_s = 5.1, \omega_p = 5.6, \omega_d = 1.0, \omega_{s^*} = 1.1$ , для атомов S —  $\omega_s = 12.8, \omega_p = 13.8, \omega_d = 2.5, \omega_{s^*} = 2.6$ , где  $\omega_s = (s, s | s, s)$ ,  $\omega_p = (p, p | p, p)$ , и так далее. По порядку величины они похожи на оценку из работы [60].

Численные расчеты квантовых точек из PbS показали, что вклад внутриатомных кулоновских интегралов в обменное расщепление и энергию связи экситона является незначительным. Это во многом объясняется слабым перекрытием электронных и дырочных волновых функций в квантовых точках на одном атоме. В

объемном кристалле в  $L$  долинах перекрытие полностью отсутствует: дно зоны проводимости в PbS образовано  $p$  орбиталями на атомах Pb и  $s, d, s^*$  на атомах S, потолок валентной зоны —  $s, d, s^*$  орбиталями на атомах Pb и  $p$  на S. Аналогичная структура наблюдается в PbSe. Учет внутриатомных интегралов качественно не меняет тонкую структуру экситона и распределение сил осцилляторов в квантовых точках, поэтому в диссертации ими пренебрегается.

С учетом вышеизложенного, кулоновские интегралы между базисными атомными орбиталями в халькогенидах свинца (1.34) принимают вид

$$\langle n\mu, m\nu | k\lambda, l\sigma \rangle = V_{n\mu, m\nu} \delta_{n\mu, k\lambda} \delta_{m\nu, l\sigma}, \quad V = \begin{cases} \frac{e^2}{\epsilon_\infty |\mathbf{r}_{n\mu} - \mathbf{r}_{m\nu}|} & , \mathbf{r}_{n\mu} \neq \mathbf{r}_{m\nu} , \\ 0 & , \mathbf{r}_{n\mu} = \mathbf{r}_{m\nu} . \end{cases} \quad (1.37)$$

Следовательно, упрощаются интегралы (1.33)

$$\langle pq || rs \rangle = \sum_{n\mu, m\nu} [C_{n\mu}^{p*} C_{m\nu}^{q*} C_{n\mu}^r C_{m\nu}^s - C_{n\mu}^{p*} C_{m\nu}^{q*} C_{m\nu}^r C_{n\mu}^s] V_{n\mu, m\nu}, \quad (1.38)$$

где первое и второе слагаемые описывают прямое и обменное кулоновское взаимодействие. Наконец, используя (1.38), гамильтониан конфигурационного взаимодействия (1.31) принимает вид

$$\langle ia | \hat{H} | jb \rangle = [\epsilon_a - \epsilon_i] \delta_{ij} \delta_{ab} - J_{ia; jb} + K_{ia; jb}, \quad (1.39)$$

где  $J$  описывает прямое кулоновское взаимодействие

$$J_{ia; jb} = \sum_{n\mu, m\nu} V_{n\mu, m\nu} C_{n\mu}^{j*} C_{n\mu}^i C_{m\nu}^a C_{m\nu}^b, \quad (1.40)$$

и  $K$  — обменное

$$K_{ia; jb} = \sum_{n\mu, m\nu} V_{n\mu, m\nu} C_{n\mu}^{j*} C_{n\mu}^b C_{m\nu}^a C_{m\nu}^i. \quad (1.41)$$

Для реализации программы, осуществляющей их расчет, удобнее индексом  $n$  нумеровать атомы, а индексом  $\mu$  — атомные орбитали (с учетом спина, сорта атома и номера подрешетки). Тогда потенциал  $V_{n\mu, m\nu}$ , зависящий от расстояния между атомами, сводится к  $V_{n, m}$ , и суммирование по индексам  $n, m$  и  $\mu, \nu$  факторизуется.

Для расчета сил осцилляторов  $F_X$  экситонных состояний  $|X\rangle = \sum a_{ia}^X |ia\rangle$  с энергией  $E_X$

$$F_X = \frac{2}{m_0 E_X} \left| \sum_{ia} a_{ia}^X \mathbf{p}_{ia} \right|^2, \quad (1.42)$$

оптические матричные элементы

$$\langle 0 | \hat{\mathbf{p}} | X \rangle = \sum_{ia} a_{ia}^X \mathbf{p}_{ia} \quad (1.43)$$

выражаются через одночастичные  $\mathbf{p}_{ia} = \langle i | \hat{\mathbf{p}}_1 | a \rangle$  [62; 63], см. раздел 1.1.3.

## 1.3 Симметричный анализ в методе сильной связи

В последней части главы изложен формализм, использующийся в диссертации для симметричного анализа в рамках метода сильной связи. Первая часть раздела посвящена поворотной симметрии одночастичных состояний, вторая — поворотной симметрии двухчастичных (экситонных) состояний. В третьей части изложена оригинальная процедура приведения состояний к каноническому виду.

### 1.3.1 Преобразование одночастичных состояний

В данном разделе получены компактные выражения для преобразования волновых функций метода сильной связи (1.3) при операциях симметрии  $g\Psi$ , подходящие для численной реализации.

Здесь удобно использовать несколько иной, по сравнению с разделом 1.1.5, набор индексов  $Nm\sigma$  для описания волновых функций. Индекс  $N$  нумерует сверхъядейки,  $m$  — атомы внутри сверхъядеек,  $\sigma$  — базисные орбитали на каждом атоме. В результате волновая функция (без учета нормировки) принимает вид

$$\Psi_{\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}) = \sum_{Nm\sigma} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{Nm}} C_{m\sigma\mathbf{k}}^s \phi_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Nm}). \quad (1.44)$$

В ней единственное, что зависит от координаты  $\mathbf{r}$ , это орбитали  $\phi(\mathbf{r})$ , которые и определяют закон преобразования волновой функции.

В общем виде преобразование симметрии  $g = (R|\boldsymbol{\tau})$  задается поворотом —  $R$  и трансляцией —  $\boldsymbol{\tau}$ . Поворотная симметрия орбиталей по определению [36] задается матрицей  $R\phi_\sigma = \phi_{\sigma'}D_{\sigma'\sigma}(R)$ , явный вид которой зависит от порядка следования орбиталей. В диссертации порядок орбиталей зафиксирован в виде  $(\uparrow, \downarrow) \otimes (s, x, y, z, yz, xz, xy, x^2 - y^2, z^2, s^*)$ . Соответственно, матрица поворота  $D(R)$  имеет вид прямого произведения  $D_{1/2}(R) \otimes D_{\text{orb}}(R)$ , где  $D_{1/2}(R)$  — матрица поворота спина [73]. Орбитальная часть  $D_{\text{orb}}(R)$  выражается через  $D$ -функции Вигнера  $D_0, D_1, D_2$  с полным угловым моментом 0, 1, 2 с помощью матриц  $T_0 = 1$ ,

$$T_1 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad T_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.45)$$

которые связывают вещественные орбитали метода сильной связи со сферическими гармониками  $(Y_{1,1}, Y_{1,0}, Y_{1,-1})T_1 = (x, y, z)$  и  $(Y_{2,2}, \dots, Y_{2,-2})T_2 = (yz, xz, xy, x^2 - y^2, z^2)$ , и блочно-диагональной матрицы  $T = \text{diag}(1, T_1, T_2, 1)$ . В результате матрица поворота орбиталей принимает вид

$$D(R) = D_{\frac{1}{2}}(R) \otimes T^{-1} \text{diag}(1, D_1(R), D_2(R), 1) T. \quad (1.46)$$

Далее необходимо учесть трансляцию на вектор  $\boldsymbol{\tau}$ . Для этого удобно представить  $(g^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Nm})$  в виде  $R^{-1}(\mathbf{r} - g\mathbf{r}_{Nm})$  и учесть  $\mathbf{k}\mathbf{r} = (R\mathbf{k})(g\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau})$ . Тогда

$$g\Psi_{\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}) = e^{-i(R\mathbf{k})\boldsymbol{\tau}} \sum_{Nm\sigma'\sigma} e^{i(R\mathbf{k})(g\mathbf{r}_{Nm})} C_{m\sigma\mathbf{k}}^s \phi_{\sigma'}(\mathbf{r} - g\mathbf{r}_{Nm}) D_{\sigma'\sigma}(R). \quad (1.47)$$

При операциях симметрии атомы переходят в себя  $g\mathbf{r}_{Nm} = \mathbf{r}_{N'} + \mathbf{r}_{N'_m m'}$ , где  $\mathbf{r}_{N'}$  определяет преобразование координат сверхъядер, а  $\mathbf{r}_{N'_m m'} = \mathbf{r}_{N'_m} + \mathbf{r}_{m'}$  — атомов внутри сверхъядер. Индекс  $N'_m = 0, \pm 1$  — описывает возможный переход атома  $m$  в другую сверхъядерку при операции симметрии  $g$ . Преобразование индексов  $m = 1, \dots, M$  удобно задать с помощью  $m' \equiv p_m$  или матрицы перестановки

$$(p_1 \ p_2 \ \dots \ p_M) = (1 \ 2 \ \dots \ M) P(g). \quad (1.48)$$

Вместо индексов  $N'_m$  можно ввести фазовые множители  $\varphi_m = \exp(i R \mathbf{k} \mathbf{r}_{N'_m})$ . Определив  $\tilde{P}_{m'/m} \equiv P_{m'/m} \varphi_m$ , окончательно получаем

$$g \Psi_{\mathbf{k}}^s(\mathbf{r}) = e^{-i(R\mathbf{k})\tau} \sum_{N'm'\sigma'} e^{i(R\mathbf{k})\mathbf{r}_{N'm'}} \phi_{\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{N'm'}) \sum_{m\sigma} \tilde{P}_{m'/m}(g) D_{\sigma'\sigma}(R) C_{m\sigma\mathbf{k}}^s. \quad (1.49)$$

Это выражение является самым общим видом преобразования волновой функции в методе сильной связи при операциях симметрии.

Для операций симметрии из группы волнового вектора  $g\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}$  закон преобразования коэффициентов сильной связи приобретает совсем компактный вид

$$g C = e^{-i\mathbf{k}\tau} (\tilde{P} \otimes D) C, \quad (1.50)$$

который был использован в работах для классификаций состояний в нанопроволоках и квантовых точках из халькогенидов свинца по симметрии. Если  $g$  является элементом пространственной группы кристалла и  $g\mathbf{k} \neq \mathbf{k} + \mathbf{b}$ , где  $\mathbf{b}$  — это вектор обратной решетки, то выражение (1.50) определяет закон преобразования состояний звезды волнового вектора.

### Алгоритм вычисления матрицы перестановок $P$

Для наноструктур с большим количеством атомов наиболее ресурсоемким является вычисление матрицы перестановок  $P(g)$ . Поэтому в диссертации был разработан эффективный метод ее вычисления за линейно-логарифмическое время.

Для расчета  $P(g)$  каждому из  $N_a$  атомов наноструктуры сопоставляется номер подрешетки примитивной ячейки  $n'$ , сорт атома  $a$  и три целых числа  $n_1, n_2, n_3$ , описывающих положение примитивной ячейки в пространстве  $\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ . Соответственно, координата атома  $\mathbf{R}$  описывается пятью целыми числами  $\{n_1, n_2, n_3, n', a\}$ . Зная границы, в которых изменяются числа  $0 \leq n_i < N_i$ ,  $0 \leq n' < N'$  и  $0 \leq a < A$ , из них можно составить номер:

$$\mathcal{N} = A(N'(N_2 N_3 n_1 + N_3 n_2 + n_3) + n') + a, \quad (1.51)$$

который отображает координаты атомов в уникальный набор целых чисел  $\{\mathbf{R}\} \rightarrow \{\mathcal{N}\}$ . Например, для PbS  $N' = 2, A = 2$ , так как в нем две подрешетки и два

сорта атома, а для алмаза  $N' = 2$  и  $A = 1$ . Аналогичный набор  $\{\tilde{\mathcal{N}}\}$  можно составить для атомов после преобразования  $g\mathbf{R}$ . Если наборы  $\{\tilde{\mathcal{N}}\}$  и  $\{\mathcal{N}\}$  совпадают, то преобразование  $g$  является операцией симметрии. Явный учет сорта атомов  $a$  гарантирует совпадение химических элементов до и после преобразования, в то время как учет индекса подрешетки  $n'$  гарантирует совпадение координат.

Используя два набора  $\{\mathcal{N}\}$  (исходные атомы) и  $\{\tilde{\mathcal{N}}\}$ , можно составить матрицу перестановок, используя два набора индексов  $I = \{i_1, i_2, \dots, i_{N_a}\}$  и  $\tilde{I} = \{\tilde{i}_1, \tilde{i}_2, \dots, \tilde{i}_{N_a}\}$ , осуществляющих сортировку номеров по возрастанию  $N_{i_1} < N_{i_2} < \dots < N_{i_{N_a}}$  и  $\tilde{N}_{\tilde{i}_1} < \tilde{N}_{\tilde{i}_2} < \dots < \tilde{N}_{\tilde{i}_{N_a}}$ . Преобразование симметрии и наборы номеров вычисляются за линейное по числу атомов  $N_a$  время, таким образом сложность вычисления матрицы перестановки ограничена сложностью сортировки и составляет  $\mathcal{O}(N_a \log N_a)$ .

### 1.3.2 Преобразование экситонных состояний

При сопоставлении расчета тонкой структуры экситона методом сильной связи с  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  моделью [A7] возникает задача классификации экситонных состояний по симметрии. В литературе [74; 75] этот вопрос рассмотрен не достаточно подробно, а в квантовой химии такой задачи, как правило, не возникает [62; 63]. Поэтому здесь приведены и доказаны основные выкладки, позволяющие установить закон преобразования экситонных состояний при операциях симметрии.

При расчете экситонных состояний методом конфигурационного взаимодействия неявно предполагается, что основное состояние наноструктуры является инвариантом относительно ее пространственной группы  $G$ . Это означает, что в произведение Хартри  $\Pi_0 = \chi_1(1) \dots \chi_N(N)$  входит полный базис (в общем случае приводимого) представления  $D$  группы  $G$ . Математически это выражается в виде

$$\begin{aligned} \langle 0|g|0\rangle &= \int d1 \dots dN \chi_1^*(1) \dots \chi_N^*(N) \sum_{k,i} \epsilon_{k_1 \dots k_N} \chi_{i_1}(k_1) D_{i_1 1} \dots \chi_{i_N}(k_N) D_{i_N N} = \\ &= \det D(g) = 1, \quad \forall g \in G, \quad (1.52) \end{aligned}$$

в силу унитарности матрицы преобразования  $D$ . Здесь использованы свойства антисимметризирующего оператора  $\hat{A}$  [62]: он эрмитов  $\langle \hat{A}\Pi | \hat{A}\Pi \rangle = \langle \Pi | \hat{A}\hat{A}\Pi \rangle$ , действует на аргументы функций и имеет место равенство  $\hat{A}^2 = N!\hat{A} = \det$ . Определитель удобнее представлять через полностью антисимметричный тензор  $\epsilon_{k_1 \dots k_N}$  [76].

Преобразование состояний с одним лишним электроном в зоне проводимости  $|a\rangle = \hat{A}\Pi_a$  вычисляется просто. Произведение Хартри в этом случае имеет вид

$$\Pi_a = \chi_1(1) \dots \chi_N(N) \chi_a(N+1). \quad (1.53)$$

Используя выражение вида (1.52) для  $\langle b|g|a\rangle$ , можно получить

$$g|a\rangle = \sum_b |b\rangle F_{ba}(g), \quad (1.54)$$

где матрица  $F(g)$  определяет закон преобразования электронных состояний зоны проводимости  $g\chi_a = \chi_b F_{ba}(g)$ . То есть состояния с одним лишним электроном преобразуются так же, как соответствующие одночастичные.

Немного сложнее выводится закон преобразования «дырочных» состояний  $|\bar{i}\rangle$ , в которых отсутствует один электрон в валентной зоне. Они определяются как

$$|\bar{i}\rangle = (-1)^{N-i} \hat{A} [\chi_1(1) \dots \chi_{i-1}(i-1) \chi_{i+1}(i) \dots \chi_N(N-1)], \quad (1.55)$$

причем выбор фазы  $(-1)^{N-i}$  не случаен и следует непосредственно из записи основного состояния через состояние вакуума в терминах вторичного квантования

$$|0\rangle = \hat{a}_N^\dagger \dots \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{i-1}^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (1.56)$$

и, соответственно,

$$|\bar{i}\rangle = \hat{a}_i |0\rangle = (-1)^{N-i} \hat{a}_N^\dagger \dots \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{i-1}^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger |\text{vac}\rangle. \quad (1.57)$$

Отметим, что согласно теореме Вика [77] основное состояние можно представить в виде усреднения по вакууму с полевым оператором  $\hat{\Psi} = \sum_j \chi_j \hat{a}_j$

$$\det[\chi_1(1) \dots \chi_N(N)] = \langle \text{vac} | \hat{\Psi}(1) \dots \hat{\Psi}(N) \hat{a}_N^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger | \text{vac} \rangle. \quad (1.58)$$

Для вычисления матричного элемента  $\langle \bar{j}|g|\bar{i} \rangle$ ,  $g \in G$  удобно записать определитель  $\det \Pi_{\bar{i}}$ , используя полностью антисимметричный тензор размерности  $N$  с одним фиксированным аргументом  $\epsilon_{k_1 \dots k_{i-1} i k_{i+1} \dots k_N}$ , который затем заменить на  $\sum_{k_i} \epsilon_{k_1 \dots k_{i-1} k_i k_{i+1} \dots k_N} \delta_{k_i i}$ , а в качестве дельта символа использовать  $\delta_{k_i i} = \sum_j D_{k_i j} D_{ij}^*$ . В результате получается

$$\langle \bar{i}|g|\bar{j} \rangle = \langle \Pi_{\bar{i}} |g| \det \Pi_{\bar{j}} \rangle = D_{ij}^*(g), \quad (1.59)$$

где  $D(g)$  – матрица преобразования состояний электронов в валентной зоне, то есть дырочные состояния преобразуются по сопряженному представлению отсутствующих электронов [75].

Похожие рассуждения позволяют установить закон преобразования однократно возбужденных определителей (электрон-дырочных пар)

$$g |ia \rangle = \sum_{bj} |jb \rangle D_{ji}^*(g) F_{ba}(g). \quad (1.60)$$

Здесь  $D(g), F(g)$  – матрицы преобразования электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости. При этом знак здесь тоже фиксирован, так как

$$|ia \rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |0 \rangle = (\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i) \hat{a}_N^\dagger \dots \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{i-1}^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger |\text{vac} \rangle = \hat{a}_N^\dagger \dots \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_{i-1}^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger |\text{vac} \rangle. \quad (1.61)$$

### 1.3.3 Приведение состояний к каноническому виду

В последнем разделе данной главы описана процедура поиска унитарной матрицы, связывающей два эквивалентных неприводимых представления конечной группы. Эта задача возникает, например, при извлечении из численного расчета оптических матричных элементов для заданных по симметрии оптических переходов. При численной диагонализации гамильтониана вырожденные по энергии состояния, как правило, оказываются случайным образом перемешаны, то есть их матрицы поворотов определены с точностью до неизвестной унитарной матрицы.

Постановка задачи выглядит следующим образом: имеется конечная группа  $G$  и набор функций  $\mathcal{E} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_d)$ , образующих базис неприводимого представления группы  $G$  размерности  $N$  и преобразующихся по матрицам  $T: g\mathcal{E} = \mathcal{E}T(g)$ . Необходимо найти такую унитарную матрицу  $V$ , которая преобразует этот набор так  $\mathcal{E}' = \mathcal{E}V$ , чтобы он преобразовывался по матрицам  $D: g\mathcal{E}' = \mathcal{E}'D(g)$ . Например, в качестве матриц  $D$  могут быть использованы матрицы преобразований канонических базисных функций, приведенных в таблицах Костера [78].

Используя матрицы  $T$  и  $D$ , можно составить матрицу  $\tilde{V}$  в виде суммы по группе

$$\tilde{V} = \sum_{g \in G} T(g)UD(g^{-1}), \quad (1.62)$$

где  $U$  — квадратная матрица размерности  $d$ . Матрица  $V^{-1}\tilde{V}$  коммутирует со всеми матрицами  $D(g)$

$$\begin{aligned} D(g)V^{-1}\tilde{V} &= D(g)V^{-1} \sum_{g' \in G} VD(g')V^{-1}UD(g'^{-1}) = \sum_{g' \in G} D(gg')V^{-1}UD(g'^{-1}g^{-1}g) = \\ &= \left( \sum_{g' \in G} D(gg')V^{-1}UD((gg')^{-1}) \right) D(g) = V^{-1}\tilde{V}D(g). \end{aligned} \quad (1.63)$$

По лемме Шура [75] она пропорциональна единичной  $V^{-1}\tilde{V} = c\mathbf{1}$ . Ее след равен

$$\mathrm{Tr}(V^{-1}\tilde{V}) = \sum_{g \in G} \mathrm{Tr}(D(g)V^{-1}UD(g^{-1})) = N \mathrm{Tr}(V^{-1}U) = cd. \quad (1.64)$$

Соответственно, матрица  $\tilde{V}$  пропорциональна искомой матрице  $V$

$$\tilde{V} = V \frac{N}{d} \mathrm{Tr}(V^{-1}U). \quad (1.65)$$

Последний шаг — показать, что всегда можно выбрать матрицу  $U$  так, чтобы след  $\mathrm{Tr}(V^{-1}U)$  был отличен от нуля. Для этого достаточно рассмотреть матрицу  $U$  с одним ненулевым элементом. Так как искомая матрица  $V$  унитарная, то у ее обратной матрицы имеется как минимум один ненулевой элемент, например,  $V_{ik}^{-1} \neq 0$ . Тогда, если матрица  $U_{jl} = \delta_{jk}\delta_{il}$ , то

$$\mathrm{Tr}(V^{-1}U) = \sum_{j,l} V_{lj}^{-1} \delta_{jk} \delta_{il} = V_{ik}^{-1} \neq 0, \quad (1.66)$$

и в качестве  $V$  можно выбрать одну из матриц

$$V_n = \frac{\tilde{V}}{\det(\tilde{V})^{\frac{1}{d}}}, \quad (1.67)$$

определенных с точностью до фазы  $\varepsilon_d^n = e^{\frac{2\pi i}{d}n}$ ,  $n = 0, 1, \dots, d-1$  — корни  $z^d = 1$ . Численно матрицу  $U$  можно найти перебором. Стоит отметить, что такой способ построения матрицы  $V$  с минимальными изменениями применим и для проективных представлений. Для спинорных представлений можно пользоваться методом двойной группы [78] или просто рассмотреть набор всех различных матриц, которые можно получить из произведений матриц генераторов.

Важное замечание — описанный выше способ построения матрицы  $V$  применим только в том случае, если матрицы  $T$  и  $D$  образуют эквивалентные неприводимые представления конечной группы  $G$ . Если представление  $T$  приводимое, но разбивается на сумму неэквивалентных неприводимых  $T = T_1 \oplus T_2 \oplus \dots$ , то процедуру можно модифицировать, используя в качестве промежуточного этапа проекторы  $P_1, P_2, \dots$  на соответствующие инвариантные подпространства  $P_i = \frac{d}{N} \sum_{g \in G} \chi_i(g) T(g)$  [74].

Когда приводимое представление содержит два или более эквивалентных  $T = T_1 \oplus T_1 \dots$ , то данная процедура в общем случае не применима, так как не выполняется условие леммы Шура. В методе сильной связи обычно это проблем не вызывает, так как в нем эквивалентные неприводимые представления, как правило, соответствуют разным уровням энергии. Напротив, в  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории, особенно в многодолинных халькогенидах свинца, состояния оказываются сильно вырождены, что может приводить к невозможности построения матриц  $V$  (1.67). Именно такая ситуация реализуется в нанопроволоках из PbSe с осью, направленной вдоль [111], которые рассмотрены в первой части главы 2. В таких нанопроволоках группа состояний из долин, расположенных под углом к оси [111], вырождена по энергии и образует базис представления  $2\Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6$  группы  $D_3$ , что делает невозможным однозначно связать комбинацию долинных состояний с конкретным представлением  $\Gamma_4$  и тем самым однозначно построить гамильтониан междолин-

ного смешивания по методу инвариантов [79]. При этом в квантовых точках из PbS с симметрией  $T_d$  такой проблемы не возникает. В них состояния долинных мультиплетов основного уровня размерного квантования в обеих зонах образуют базис представления  $\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$  [A7], что позволяет найти соответствующие комбинации долинных состояний. Подробнее симметризация долинных состояний рассмотрена в главе 4.

## 1.4 Краткие итоги

В главе 1 получены следующие конкретные результаты:

- Предложен способ расчета оптических матричных элементов с учетом диэлектрического контраста на интерфейсе между нанокристаллом и диэлектрической матрицей в рамках метода сильной связи.
- Разработан быстрый способ расчета преобразования волновых функций в методе сильной связи при поворотах и процедура, позволяющая привести базис неприводимого представления точечной группы к каноническому виду.

## Глава 2

# Нанопроволоки из PbSe

Вторая глава посвящена нанопроволокам из селенида свинца PbSe. В начале главы приведен краткий обзор современного состояния исследований нанопроволок из халькогенидов свинца и потенциала их практического применения. Во втором разделе изложена обобщенная модель эффективной массы, учитывающая комбинации долинных состояний. В третьем разделе описана электронная структура состояний в цилиндрических нанопроволоках с осью направленной вдоль [111]. В четвертом разделе приведены результаты расчета ограниченных нанопроволок с осью — вдоль [110]. В нем описана зависимость долинных расщеплений от формы сечения нанопроволок, а также проанализировано влияние поверхностных дефектов, пассивации и релаксации поверхности.

### 2.1 Введение

Нанопроволоки из халькогенидов свинца являются перспективной платформой для нового поколения устройств фотовольтаики, так как в них наблюдаются эффективные процессы многоэкситонной генерации [80–83] и подавленный темп Оже-рекомбинации [84–86]. Сами нанопроволоки могут быть синтезированы различными методами коллоидной химии [87–90]. Помимо этого, нанопроволоки из PbX могут использоваться в качестве устройств оптоэлектроники, таких как фотодетекторы или светодиоды [2; 91], и в качестве компонентов интегральных схем [92;

93].

Особенно активно развивались методы синтеза нанопроволок из халькогенидов свинца в начале 2000-х и первой половине 2010-х годов [22; 87; 90; 94–96]. В это время было показано, что из халькогенидов свинца можно создавать множество различных одномерных наноструктур, начиная от сложных разветвленных, собранных из отдельных нанокристаллов всевозможной формы [22], заканчивая высококачественными однородными нанопроволоками и наностолбиками [94; 95]. Был продемонстрирован рост нанопроволок с диаметром всего несколько нанометров [97], а также показана возможность контролировать их форму сечения и направление оси роста [98].

Теоретически электронная структура нанопроволок из халькогенидов свинца исследовалась в основном в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории [99–101], которая хорошо описывает уровни размерного квантования и дисперсию подзон, однако не позволяет количественно исследовать более тонкие эффекты, например, долинные расщепления. Также имеется небольшое число работ с использованием атомистических эмпирических [19] расчетов из первых принципов [33; 34; 102], однако долинные расщепления в них систематически не изучались.

В нанопроволоках имеется два основных механизма формирования тонкой структуры уровней размерного квантования. Первый механизм — это анизотропное расщепление, которое возникает из-за анизотропии массы в  $L$  долинах [99]. Второй — это междолинное смешивание на границе нанопроволок [14; 18], приводящее к долинному расщеплению уровней. При этом анизотропное расщепление определяется направлением оси нанопроволоки, а междолинное смешивание — ее точечной симметрией и формой поверхности (сечения).

В главе рассмотрены два направления оси, несколько точечных симметрий и различные типы поверхности нанопроволок. В первой части главы описаны цилиндрические нанопроволоки с осью направленной вдоль [111] [A1; A2]. Во второй части — ограниченные с осью — вдоль [110] [A3].

## 2.2 Метод эффективной массы

В этом разделе, следуя работам [A1; A2; 99; 100], изложена  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модель нанопроволок из халькогенидов свинца. Обсуждается размерное квантование, структура спектра и квантовые числа в цилиндрических нанопроволоках. Ось нанопроволок считается направленной вдоль одной из  $L$  долин  $\parallel [111]$ . В конце раздела  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модель обобщена для учета долинного индекса состояний, а также проанализирована структура долинных расщеплений.

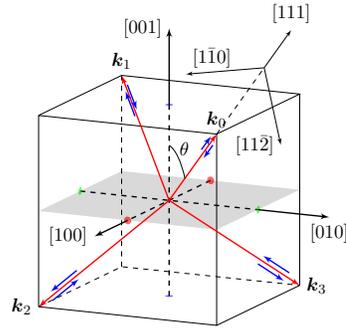


Рис. 2.1: Волновые векторы  $L$  долин  $\mathbf{k}_\nu$  (красные стрелки), ориентация базисных спиноров  $\uparrow_\nu, \downarrow_\nu$  (синие стрелки) и система координат в долине  $L_0$ .

Для халькогенидов свинца наиболее распространенной является четырехзонная (с учетом спина)  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модель, предложенная в работе [10]. Она достаточно хорошо описывает дисперсию зон вблизи  $L$  точек зоны Бриллюэна, см. Рис. 1.1. Гамильтониан этой модели, записанный в базисе «спин-долина»

$$\mathcal{E} = (|L^-\rangle |\uparrow\rangle, |L^-\rangle |\downarrow\rangle, |L^+\rangle |\uparrow\rangle, |L^+\rangle |\downarrow\rangle), \quad (2.1)$$

имеет вид

$$\hat{H}_{\text{aniso}} = \begin{pmatrix} \frac{E_g}{2} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_l^-} + \frac{\hat{p}_\perp^2}{2m_t^-} & \frac{P_l}{m_0} \hat{p}_z \sigma_z + \frac{P_t}{m_0} \hat{p}_\perp \boldsymbol{\sigma}_\perp \\ \frac{P_l}{m_0} \hat{p}_z \sigma_z + \frac{P_t}{m_0} \hat{p}_\perp \boldsymbol{\sigma}_\perp & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hat{p}_z^2}{2m_l^+} - \frac{\hat{p}_\perp^2}{2m_t^+} \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Здесь  $|L^-\rangle$  и  $|L^+\rangle$  — это блоховские функции в зоне проводимости (нечетная) и в валентной зоне (четная). Оператор импульса (волновой вектор)  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \equiv \hbar\mathbf{k}$ ,  $\hat{\mathbf{p}}_\perp = (\hat{p}_x, \hat{p}_y)$  и матрицы Паули  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  записаны в координатах  $L$  долин, как показано на Рис. 2.1.  $m_0$  — это масса электрона,  $m_{l(t)}^\mp$  — эффективные массы,

учитывающие взаимодействие с далекими зонами,  $P_{l(t)}$  — межзонные матричные элементы оператора импульса. Ось  $z$  считается направленной вдоль рассматриваемой  $L$  долины, от волнового вектора которой отсчитывается вектор  $\mathbf{k}$ , см. Рис 2.1. В этом гамильтониане учитывается анизотропия зонной структуры, что значительно усложняет расчет уровней размерного квантования.

Гораздо более простой вид гамильтониан принимает если усреднить параметры  $m$  и  $P$  по углам [103] и, следуя работам [100; 101], записать его в атомной системе единиц  $\hbar = m_0 = |e| = 1$ :

$$\hat{H}_{\text{iso}} = \begin{pmatrix} \left(\frac{E_g}{2} - \alpha_c \Delta\right) & -iP(\boldsymbol{\sigma} \nabla) \\ -iP(\boldsymbol{\sigma} \nabla) & -\left(\frac{E_g}{2} - \alpha_v \Delta\right) \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Параметры  $6/\alpha_{c(v)} = 2/m_t^{c(v)} + 1/m_l^{c(v)}$  описывают эффективные массы,  $3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2$ . В нанопроволоках размерное квантование осуществляется в поперечных к их оси направлениях. Поэтому, если ось направлена вдоль  $L$  долины, то в точке экстремума,  $k_z = 0$ , анизотропный гамильтониан  $H_{\text{aniso}}$  сводится к изотропному  $H_{\text{iso}}$ , но с другими параметрами. Если ось нанопроволоки направлена под углом  $\theta$  к рассматриваемой  $L$  долине, см. Рис. 2.1, то гамильтониан  $H_{\text{aniso}}$  можно представить в виде  $H_{\text{iso}}(\theta) + \delta H$ , где  $\delta H$  — это малая поправка, а  $H_{\text{iso}}(\theta)$  — это гамильтониан вида (2.3), параметры которого  $\alpha_c(\theta), \alpha_v(\theta), P(\theta)$  зависят от угла  $\theta$  [99]. В диссертации  $\delta H$  пренебрегается. Для расчета анизотропного расщепления учитывается только перенормировка параметров [A1; A2].

### 2.2.1 Волновые функции в нанопроволоках, энергетический спектр

Волновые функции в цилиндрических нанопроволоках выбираются в виде собственных функций оператора углового момента  $\hat{J}_z$  с собственным числом  $m$  [99; 100]. В точке  $k_z = 0$ , записанные в базисе (2.1), они имеют вид биспиноров [A2]

$$\hat{\mu}_{\uparrow m} = \begin{pmatrix} u_m(\rho)e^{i(m-1/2)\varphi} \\ 0 \\ 0 \\ iv_m(\rho)e^{i(m+1/2)\varphi} \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu}_{\downarrow m} = \begin{pmatrix} 0 \\ u_m(\rho)e^{-i(m-1/2)\varphi} \\ iv_m(\rho)e^{-i(m+1/2)\varphi} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Радиальные функции  $u_m(\rho)$ ,  $v_m(\rho)$  выражаются через обычные и модифицированные функции Бесселя первого рода

$$\begin{aligned} u_m(\rho) &= N_m (J_{m-1/2}(k_+\rho) + c I_{m-1/2}(k_-\rho)) , \\ v_m(\rho) &= N_m (g J_{m+1/2}(k_+\rho) + c G I_{m+1/2}(k_-\rho)) , \end{aligned} \quad (2.5)$$

$c = -J_{m-1/2}(k_+R)/I_{m-1/2}(k_-R)$ ,  $N_m$  — нормировочная константа. Граничное условие — равенство нулю всех компонент  $u$  и  $v$  при  $\rho = R$ , приводит к дисперсионному уравнению

$$g J_{m+1/2}(k_+R) I_{m-1/2}(k_-R) - G J_{m-1/2}(k_+R) I_{m+1/2}(k_-R) = 0 . \quad (2.6)$$

Остальные константы, входящие в него:

$$\begin{aligned} g &= \frac{P k_+}{\alpha_v k_+^2 + E + E_g/2} , & G &= \frac{P k_-}{\alpha_v k_-^2 - E - E_g/2} , & k_{\pm} &= \sqrt{\Sigma \pm \Lambda} , \\ \Sigma &= \sqrt{\Lambda^2 + \frac{4E^2 - E_g^2}{4\alpha_v \alpha_c}} , & \Lambda &= \frac{E(\alpha_v - \alpha_c) - P^2 - (\alpha_v + \alpha_c)E_g/2}{2\alpha_v \alpha_c} . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Корни уравнения (2.6),  $E_{m,n}$ , удобно нумеровать следующим образом: каждому значению  $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots$  присваивается номер  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ , знак которого соответствует знаку  $E_{m,n}$ .

Пример расчета энергетического спектра нанопроволоки из PbSe диаметром  $D \approx 3$  нм, ось которой направлена вдоль [111] приведен в таблице 2.1. В ней представлены два набора энергий  $E_{L_0}$  и  $E_{L_{123}}$ , соответствующих уровням размерного квантования состояний из долины  $L_0$ , расположенной вдоль оси нанопроволоки, и остальных долин  $L_{1,2,3}$ , расположенных под углом. Параметры для расчета были получены подгонкой зонной структуры метода сильной связи вблизи  $L$  точки с последующим усреднением по углам [99], см. раздел 1.1.2. Значения не усредненных параметров приведены в (1.10а) в атомных единицах, а значения усредненных параметров равны:  $P^l = 3.89$  эВ·Å,  $\alpha_c^l = 22.91$  эВ·Å<sup>2</sup>,  $\alpha_v^l = 27.57$  эВ·Å<sup>2</sup> для долины  $L_0$  и  $P^i = 3.59$  эВ·Å,  $\alpha_c^i = 15.93$  эВ·Å<sup>2</sup>,  $\alpha_v^i = 17.98$  эВ·Å<sup>2</sup> для долин  $L_{123}$ , ширина запрещенной зоны  $E_g = 0.213$  эВ. Как видно из таблицы 2.1 и приведенной рядом с ней схемы, уровни размерного в нанопроволоках квантования расположены

Таблица 2.1: Энергии нескольких первых уровней размерного квантования при  $k_z = 0$  в цилиндрической нанопроволоке из PbSe с диаметром  $D \approx 3$  нм. Энергии приведены для двух наборов параметров, соответствующих долине  $L_0$ , направленной вдоль оси нанопроволоки  $[111]$ , и долинам  $L_{1,2,3}$ . Состояния классифицированы по симметрии в соответствии с неприводимыми представлениями группы  $D_{3d}$ . Справа для наглядности изображены приведенные в таблице уровни энергии  $E_{L_0}$ ,  $E_{L_{123}}$  с сохранением масштаба.

$E_{L_0}$ , эВ	$S_{L_0}$	$E_{L_{123}}$ , эВ	$S_{L_{123}}$	n	m
3.45	$\Gamma_4^-$	2.55	$\Gamma_{5,6}^- \oplus 2\Gamma_4^-$	2	1/2
3.04	$\Gamma_{5,6}^-$	2.27	$\Gamma_{5,6}^- \oplus 2\Gamma_4^-$	1	-3/2
2.99	$\Gamma_4^-$	2.21	$\Gamma_{5,6}^- \oplus 2\Gamma_4^-$	1	5/2
1.81	$\Gamma_4^+$	1.39	$\Gamma_{5,6}^+ \oplus 2\Gamma_4^+$	1	-1/2
1.77	$\Gamma_{5,6}^+$	1.34	$\Gamma_{5,6}^+ \oplus 2\Gamma_4^+$	1	3/2
0.81	$\Gamma_4^-$	0.65	$\Gamma_{5,6}^- \oplus 2\Gamma_4^-$	1	1/2
-0.94	$\Gamma_4^+$	-0.71	$\Gamma_{5,6}^+ \oplus 2\Gamma_4^+$	-1	-1/2
-2.08	$\Gamma_{5,6}^-$	-1.48	$\Gamma_{5,6}^- \oplus 2\Gamma_4^-$	-1	-3/2
-2.12	$\Gamma_4^-$	-1.53	$\Gamma_{5,6}^- \oplus 2\Gamma_4^-$	-1	1/2
-3.55	$\Gamma_4^+$	-2.46	$\Gamma_{5,6}^+ \oplus 2\Gamma_4^+$	-1	-5/2
-3.59	$\Gamma_{5,6}^+$	-2.51	$\Gamma_{5,6}^+ \oplus 2\Gamma_4^+$	-1	3/2
-4.09	$\Gamma_4^+$	-2.83	$\Gamma_{5,6}^+ \oplus 2\Gamma_4^+$	-2	-1/2

группами: сначала идет основной уровень размерного квантования, затем — пара близко лежащих по энергии уровней, потом — тройка, и так далее. Анизотропное расщепление основного уровня в данной нанопроволоке составляет 160 мэВ в зоне проводимости и 230 мэВ в валентной зоне.

## 2.2.2 Симметрия состояний в нанопроволоках

Для анализа симметрии состояний необходимо учитывать симметрию блоховских функций в зоне проводимости  $|L^- \rangle$  и валентной зоне  $|L^+ \rangle$ . Для этого волновые функции удобнее представить в виде кет векторов

$$|\uparrow(\downarrow), m\rangle = \mathcal{E} \hat{\mu}_{\uparrow(\downarrow)m}, \quad (2.8)$$

собственных функций оператора полного углового момента  $\hat{J}_z = -i\partial_\phi + \sigma_z/2$

$$\hat{J}_z |\uparrow(\downarrow), m\rangle = \pm m |\uparrow(\downarrow), m\rangle, \quad 2m \in \mathbb{Z}. \quad (2.9)$$

Четность состояний  $|\uparrow(\downarrow), m\rangle$  определяется четностью блоховских функций и множителем  $e^{im\varphi}$ . Оператор пространственной инверсии  $\hat{i}$  в цилиндрических координатах эквивалентен замене  $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$  и  $z \rightarrow -z$ . Биспиноры  $\hat{\mu}_{\uparrow(\downarrow)m}$  в точке  $k_z = 0$  от  $z$  не зависят, поэтому четность состояний определяется

$$\hat{i} |\uparrow(\downarrow), m\rangle = (-1)^{m+1/2} |\uparrow(\downarrow), m\rangle . \quad (2.10)$$

Оператор инверсии времени  $\hat{T}$  переводит блоховские функции в себя  $\hat{T} |L^\pm\rangle \equiv |L^\pm\rangle$ , так как волновые векторы  $L$  долин  $\mathbf{k}_\mu$  и  $-\mathbf{k}_\mu$  связаны векторами обратной решетки 1.1.2. На биспиноры  $\hat{\mu}$  действие оператора  $\hat{T}$  сводится к комплексному сопряжению  $\hat{K}_0$  и затем умножению на матрицу  $(\mathbb{1}_2 \otimes -i\sigma_y)$ . В результате преобразование функций (2.8) при инверсии времени принимает вид

$$\hat{T} (|\uparrow, m\rangle, |\downarrow, m\rangle) = (|\uparrow, m\rangle, |\downarrow, m\rangle) (-i\sigma_y) , \quad (2.11)$$

то есть  $|\uparrow, m\rangle$  и  $|\downarrow, m\rangle$  обладают одной энергией и преобразуются как спиноры.

Помимо четности и инверсии времени, можно также рассмотреть операцию зарядового сопряжения, которая задается оператором [104]

$$\hat{C} = \gamma^2 \hat{K}_0 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ -\sigma_y & 0 \end{pmatrix} \hat{K}_0 , \quad (2.12)$$

действующим на биспиноры. В общем случае, когда  $\alpha_c \neq \alpha_v$ , гамильтониан (2.3) не обладает такой симметрией. Однако, если  $\alpha_c = \alpha_v$ , то справедливо соотношение  $\hat{H}_C = -\gamma^2 \hat{H}^* \gamma^2 = -\hat{H}$  и

$$\hat{C} |\uparrow(\downarrow), m, n\rangle = \text{sign}(n) (-1)^{m-1/2} |\uparrow(\downarrow), -m, -n\rangle , \quad (2.13)$$

что объясняет симметрию квантовых чисел  $m, n$  в Таблице 2.1. При этом плавное изменение параметров  $\alpha_c, \alpha_v$  от  $\alpha_c = \alpha_v$  к своим реальным значениям не меняет структуру уровней, хоть нарушает симметрию зон.

Волновые функции  $|\uparrow, m\rangle, |\downarrow, m\rangle$  в цилиндрических нанопроволоках обладают поворотной симметрией  $D_{\infty h}$ . В реальных нанопроволоках точечная симметрия ограничена точечной симметрией кристалла, сохраняющей направление ее

оси. В нанопроволоках с осью вдоль  $[111]$  максимально возможной симметрией является группа  $D_{3d} = D_3 \times C_i$ , в которой имеется три (шесть с учетом четности) спинорных представления: двумерное  $\Gamma_4^\pm$  и пара сопряженных одномерных  $\Gamma_5^\pm \oplus \Gamma_6^\pm \equiv \Gamma_{5,6}^\pm$  [78]. Отметим, что сопряженные представления  $\Gamma_5^\pm$  и  $\Gamma_6^\pm$  связаны инверсией времени, поэтому соответствуют одному уровню энергии и обозначаются также  $\Gamma_{5,6}^\pm \equiv \Gamma_5^\pm \oplus \Gamma_6^\pm$ . Соответственно, в нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$  или  $D_3$  может реализовываться только один из этих двух вариантов. Без учета долинного индекса точечная симметрия биспиноров характеризуется следующим образом: если  $2m \bmod 3 = 0$ , то пара состояний  $\{|\uparrow, m\rangle, |\downarrow, m\rangle\}$  преобразуется по представлению  $\Gamma_{5,6}^\pm$ , в остальных случаях — по  $\Gamma_4^\pm$ . Четность определена в 2.10.

При понижении симметрии до  $C_{2h}$  остается только одна пара сопряженных одномерных спинорных представлений  $\Gamma_3^\pm \oplus \Gamma_4^\pm \equiv \Gamma_{3,4}^\pm$ . Однако в этом случае из-за сдвига положения центра инверсии меняется четность двух из четырех базисных блоховских функций в  $L$  долинах. Более подробный анализ требует явного задания атомистической структуры нанопроволок и рассмотрен в следующем разделе 2.3.

### 2.2.3 Обобщение метода эффективной массы для комбинаций долин

Для учета долинного индекса при операциях симметрии необходимо рассмотреть звезду волнового вектора  $S_{L_{0123}} = \{\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3\}$  и установить закон преобразования волновых векторов и соответствующих блоховских функций  $|L_\nu^\pm\rangle$ . Волновые векторы  $L$  долин в диссертации заданы в (1.8) таким образом, что долина  $\mathbf{k}_0$  направлена вдоль оси  $[111]$ , а остальные три  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  — связаны поворотом  $C_3$  вокруг нее.

Обобщенный базис [A2] блоховских функций в  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели задается

$$\mathcal{E}_\nu = (|L_\nu^c\rangle |\uparrow\rangle, |L_\nu^c\rangle |\downarrow\rangle, |L_\nu^v\rangle |\uparrow\rangle, |L_\nu^v\rangle |\downarrow\rangle) . \quad (2.14)$$

В нем базисные спиноры  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  удобно выбрать ориентированными вдоль оси нанопроволоки. Также в нем вместо  $|L^\pm\rangle$  используется  $|L^{c(v)}\rangle$ , так как четность

блеховских функций зависит от положения центра инверсии в пространстве. Естественным образом обобщаются и волновые функции

$$|\nu, \uparrow(\downarrow), m\rangle = \mathcal{E}_\nu \hat{\mu}_{\uparrow(\downarrow), m}. \quad (2.15)$$

В результате такого определения они преобразуются по долинному индексу так же, как и волновые векторы  $L$  долин. При этом, очевидно, долины, расположенные под разным углом к оси нанопроволоки, не могут переходить друг в друга при операциях ее точечной симметрии, а поворотная симметрия биспиноров не зависит явно параметров  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели. Это позволяет установить долинную структуру состояний и проанализировать структуру долинных расщеплений в нанопроволоках.

Если ось нанопроволоки направлена вдоль  $[111]$ , то долина  $\mathbf{k}_0$  — инвариант, а долины  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  преобразуются по матрицам перестановок  $g\mathbf{k}_\nu = \mathbf{k}_{\nu'} T_{\nu'\nu}(g)$

$$T(C_{3z}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad T(C_{2x}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Оси  $z \parallel [111]$  и  $x \parallel [\bar{1}10]$ . Таким образом, звезда  $S_{L_{0123}}$  в них разбивается на две:  $S_{L_0}$  и  $S_{L_{123}}$ , состояния из которых расщеплены в меру анизотропии массы, см. таблицу 2.1. Набор матриц  $T$  образует приводимое представление  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$  группы  $D_3$ , что, учитывая симметрию биспиноров основного уровня размерного квантования  $\Gamma_4$ , приводит к расщеплению состояний звезды  $S_{L_{123}}$  на три уровня  $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_3) \otimes \Gamma_4 = \Gamma_{5,6} \oplus 2\Gamma_4$  за счет междолинного смешивания.

В нанопроволоках с симметрией  $C_{2h}$  единственный нетривиальный элемент симметрии — это поворот  $C_{2x'}$  вокруг оси  $x' \parallel [0\bar{1}1]$ , соответствующий выбору их микроскопической структуры, подробнее описанной в разделе 2.3. Поворот  $C_{2x'}$  в них переставляет местами долины  $L_1, L_3$ , тем самым звезда  $S_{L_{123}}$  разбивается на  $S_{L_2}$  и  $S_{L_{13}}$ , в последней из которых меняется четность блеховских функций. Четность блеховских функций непосредственно связана с четностью фазовых множителей  $e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}$  в узлах решетки и меняется для долин  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3$  (1.8), так как в нанопроволоках с симметрией  $C_{2h}$  центр инверсии расположен в точке  $a_0(2, 1, 1)/4$ . Это

приводит к тому, что междолинное смешивание в таких нанопроволоках устроено иначе: вместо смешивания всех со всеми, междолинное рассеяние возможно только между парами долинных состояний, обладающих одинаковой четностью.

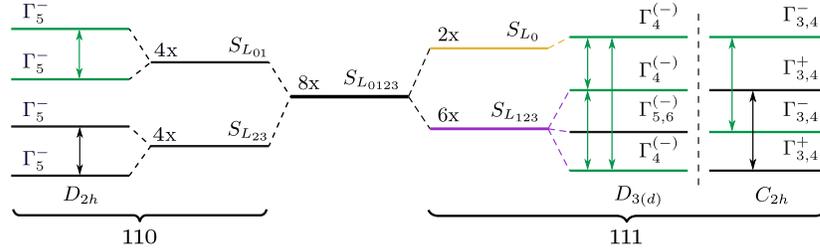


Рис. 2.2: Схема расщепления долинного мультиплета основного уровня размерного квантования электрона в нанопроволоках с осью, направленной вдоль  $[110]$  (слева) и  $[111]$  (справа), демонстрирующая последовательный учет анизотропии массы и междолинного смешивания.

Если ось нанопроволок направлена вдоль  $[110]$ , то столь подробный симметричный анализ оказывается избыточен. Максимальная симметрия в этом направлении ограничена группой  $D_{2h}$ , в которой имеется только одно спинорное представление  $\Gamma_5^\pm$ . Кроме того, пары долин  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  проецируются в неэквивалентные точки одномерной зоны Бриллюэна, поэтому долинное смешивание в них устроено значительно проще.

Схема долинных расщеплений в соответствии с изложенным выше симметричным анализом приведена на Рис. 2.2. В нанопроволоках с осью, направленной вдоль  $[111]$ , 8-ми кратно вырожденный долинный мультиплет основного уровня размерного квантования расщепляется на долинный синглет и триплет за счет анизотропии массы, вырождение которых полностью снимается междолинным смешиванием. При этом характер (и величина) долинных расщепления зависят от микроскопической симметрии нанопроволок и могут существенно отличаться. В случае, если ось нанопроволок направлена вдоль  $[110]$ , то анизотропия массы расщепляет состояния на два квадруплета, которые затем попарно расщепляются за счет междолинного смешивания.

## 2.3 Цилиндрические нанопроволоки с осью, направленной вдоль [111]

### 2.3.1 Микроскопическая структура нанопроволок

Микроскопическая структура нанопроволок определяется атомной структурой их элементарной ячейки. В работе [25] для квантовых точек из халькогенидов свинца было обнаружено, что с понижением симметрии величина долинных расщеплений в них уменьшается. Поэтому в работе [A2] были исследованы нанопроволоки с различной точечной симметрией:  $D_{3d}$ ,  $D_3$  и  $C_{2h}$ , элементарные ячейки которых показаны на Рис. 2.3. Форма нанопроволок была выбрана цилиндрической, что предполагает наилучшее согласие с  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теорией.

В численном расчете нанопроволока задается как набор атомов идеального объемного кристалла, лежащих внутри цилиндрической поверхности диаметра  $D$ , а ее симметрия определяется исключительно положением оси в пространстве. При этом атомная структура поверхности таких нанопроволок устроена сложным образом и изменяется скачкообразно с увеличением  $D$ . Как показано на вставках на Рис. 2.3а), 2.3б) и 2.3с), реальный размер нанопроволок определяется не диаметром цилиндра, а размером атомной структуры, попадающим внутрь цилиндрической поверхности. Отклонение формы нанопроволок от цилиндрической при определении их диаметра не учитывается.

В направлении [111] симметрия нанопроволок ограничена группой  $D_{3d}$ , являющейся также группой волнового вектора долины  $\mathbf{k}_0$ . В диссертации рассмотрены три типа нанопроволок с точечной симметрией  $D_{3d}$ ,  $D_3$  и  $C_{2h}$ , атомная структура которых вблизи их оси показана на Рис. 2.3. Здесь изображены элементарные ячейки минимально возможного диаметра и на вставках в плоскости (111) схематически показаны границы соответствующих цилиндрических областей. Элементарные ячейки нанопроволок содержат шесть атомных плоскостей (111), а их

трансляционная симметрия задается вектором

$$\mathbf{t} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 = a_0(1, 1, 1). \quad (2.17)$$

Ось нанопроволок с симметрией  $D_{3d}$  проходит через катион, расположенный в точке  $(0, 0, 0)$ , в котором также выбирается их центр инверсии. Оси нанопроволок с симметрией  $D_3$  и  $C_{2h}$  выбраны проходящими через точки  $a_0(2, 1, 0)/6$  (между атомов) и  $a_0(2, 1, 1)/4$  (через центр химической связи). Центр инверсии в группе  $C_{2h}$  расположен между двух катионов,  $a_0(2, 1, 1)/4$ , а пространственная группа  $D_3$  является не симморфной, так как в ней ось третьего порядка — винтовая и повороты  $C_3$  сопровождаются трансляцией на вектор  $2\mathbf{t}/3$ .

Смещение центра инверсии в  $C_{2h}$  нанопроволоках относительно точки  $(0, 0, 0)$  (атом Pb) приводит к тому, что в них блоховские функции в долинах  $L_1$  и  $L_3$  меняют свою четность. Четность блоховской функции связана с четностью блоховской амплитуды и четностью решеточной функции  $e^{i\mathbf{k}r_n}$ , задающей фазовые множители на атомах. Явное вычисление показывает, если центр инверсии расположен в точке  $a_0(2, 1, 1)/4$ , то эта функция при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3$  является нечетной (четность блоховских функций меняется), а при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0, \mathbf{k}_2$  — четной (четность блоховских функций не меняется). Это приводит к тому, что долины в  $L_{0,2}$  и  $L_{1,3}$  них смешиваются попарно, что значительно упрощает анализ междолинного смешивания.

В обратном пространстве структура нанопроволок задается вектором

$$\mathbf{b}_k = \frac{2\pi}{3a_0}(1, 1, 1), \quad (2.18)$$

длина которого  $b_k = 2\pi/|t| = 2\pi/a_0\sqrt{3}$  в три раза короче вектора обратной решетки объемного кристалла. Этот вектор задает расстояние и направление между эквивалентными плоскостями в обратном пространстве, при этом, строго говоря, не является одномерной зоной Бриллюэна. В самом деле,  $L$  долины в  $[111]$  нанопроволоках попадают в эквивалентные плоскости, изображенные цветными сечениями зоны Бриллюэна на Рис. 2.3d), однако состояния в них обладают разной энергией из-за анизотропии массы. Это приводит к тому, что, во-первых, в таких нанопро-

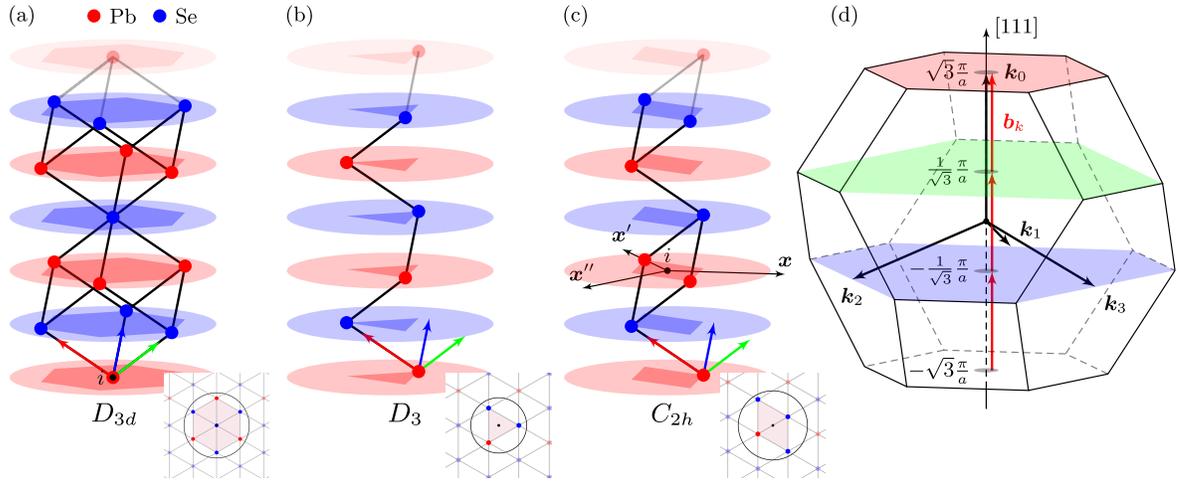


Рис. 2.3: Атомная структура элементарных ячеек нанопроволок с симметрией  $D_{3d}$  (a),  $D_3$  (b) и  $C_{2h}$  (c). Центр инверсии (при наличии) отмечен точкой  $i$ , маленькие цветные R,G,B стрелки показывают кристаллографические оси  $x, y, z$ . Три вспомогательные оси  $x \parallel [\bar{1}10]$ ,  $x' \parallel [0\bar{1}1]$ ,  $x'' \parallel [10\bar{1}]$  показаны в элементарной ячейке с симметрией  $C_{2h}$  (c). (Являются осями  $C_2$  в группах  $D_{3d}, D_3$ , в группе  $C_{2h}$  ось  $C_2$  —  $x'$ .) На вставках показан срез объемного кристалла в плоскости (111) и цилиндрическая поверхность, содержащая нанопроволоку. Справа изображена зона Бриллюэна PbSe, три ее эквивалентных сечения, векторы  $\mathbf{b}_k$  (красные стрелки) и  $L$  долины  $\mathbf{k}_\nu$ .

волоках состояния из всех четырех  $L$  долин могут смешиваться между собой, а, во-вторых, к тому, что энергия чистых долинных состояний определяется не только проекцией волнового вектора  $k_z$  на ось нанопроволоки, но и его поперечными компонентами  $\mathbf{k}_\perp$ , для анализа которых необходимо преобразование Фурье. В результате тонкая структура уровней размерного квантования в них определяется двумя конкурирующими вкладами: долинным и анизотропным расщеплениями.

### 2.3.2 Спектр, долинные расщепления, структура состояний

Для исследования долинных расщеплений в цилиндрических нанопроволоках из PbSe в работах [A1; A2] был сделан расчет долинных мультиплетов нескольких первых уровней размерного квантования в широком диапазоне диаметров методом сильной связи. На Рис. 2.4 показаны энергии состояний долинных мульти-

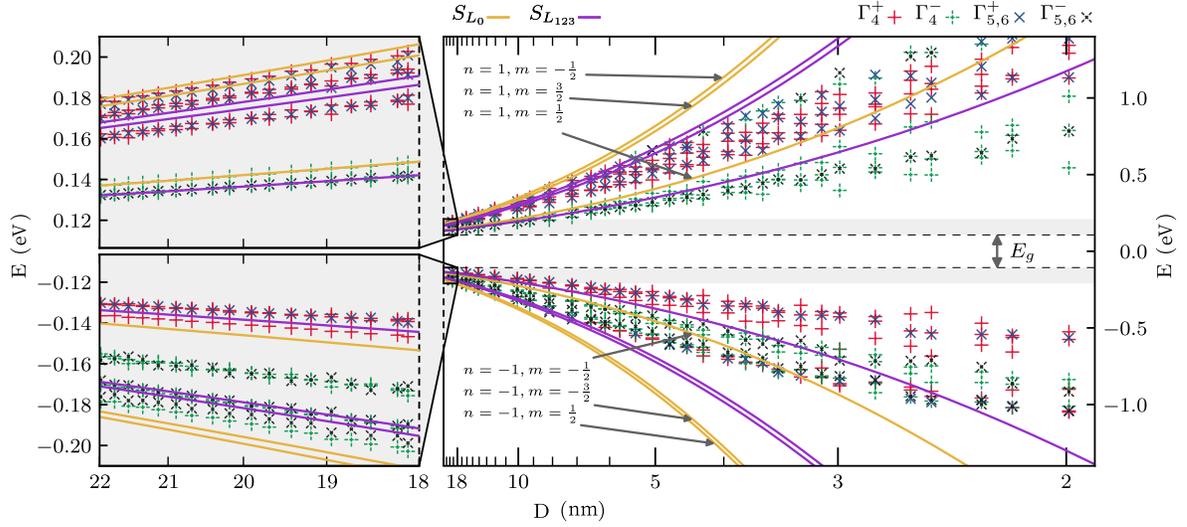


Рис. 2.4: Энергии состояний долинных мультиплетов первых трех уровней размерного квантования в каждой зоне в нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$ , построенные как функция диаметра нанопроволок  $D$  с обратной шкалой. Результаты расчета методом сильной связи показаны символами  $+$  и  $\times$ , соответствующими неприводимым представлениям  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_{5,6}$ , цветом символов показана четность. Расчет тех же уровней в рамках анизотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели показан сплошными желтыми (долина  $L_0$ ) и фиолетовыми (долины  $L_{0,1,2}$ ) линиями. Границы запрещенной зоны объемного кристалла PbSe показаны черными штрихованными линиями, слева показаны увеличенные участки основного графика.

плетов первых трех уровней размерного квантования (всего  $3 \times 8 = 24$  состояния) в каждой зоне в нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$ . Энергетические уровни здесь двукратно вырождены по спину и классифицированы в соответствии с неприводимыми представлениями группы  $D_{3d}$ . Симметрия состояний, обозначенная на рисунке цветными символами  $+$ ,  $\times$ , позволяет однозначно выделить в численном расчете состояния, относящиеся к основному уровню размерного квантования ( $n = 1, m = 1/2$ ), так как второй и третий уровни размерного квантования ( $n = 1, m = -1/2, 3/2$ ), как следует из таблицы 2.1, обладают противоположной четностью. Как видно, долинные и анизотропные расщепления в нанопроволоках сравнительно малого диаметра сопоставимы и вместе могут даже превышать расстояние между соседними уровнями размерного квантования. (В нанопроволоках с пониженной симметрией, в том числе  $D_3$  и  $C_{2h}$ , они всегда меньше.) Это

особенно хорошо заметно при  $D \lesssim 4$  нм. При больших диаметрах наоборот, долинное расщепление практически отсутствует, и расщепление полностью определяется анизотропией массы, что подтверждается хорошим согласием с расчетом в рамках анизотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели 2.2. Рассчитанные в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  уровни размерного квантования показаны на Рис. 2.4 сплошными линиями. Для расчета методом эффективной массы были использованы параметры, оптимизированные для наилучшего согласия с методом сильной связи, см. Рис. 1.1 раздела 1.1.2.

Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия на атомах Pb в методе сильной связи невозможно разделить спиновую и орбитальную части волновых функций, как, например, в SiGe [14]. Кроме того, невозможно применить процедуру, описанную в 1.3.3, так как состояния из наклоненных долин  $L_{1,2,3}$  образуют базис приводимого представления, содержащего два эквивалентных неприводимых представления  $\Gamma_4 D_{3d}$ . Поэтому точно установить долинную структуру состояний, преобразующихся по неприводимому представлению  $\Gamma_4$  невозможно. Для дальнейшего анализа необходимо преобразование Фурье.

Преобразование Фурье позволяет рассчитать распределение состояний по  $L$  долинам и тем самым явно вычислить величину междолинного смешивания. Для расчета величины междолинного смешивания в работе [A2] было использовано непрерывное преобразование Фурье и рассчитана локальная плотность состояний в обратном пространстве  $n_{k_z}^s(\boldsymbol{\kappa})$ , (1.25), в плоскости (111), проходящей через долину  $\mathbf{k}_0$ . Подробнее способ расчета преобразования Фурье и  $n_{k_z}^s(\boldsymbol{\kappa})$  изложен в разделе 1.1.5.

Так как волновые векторы  $L$  долин  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_{1,2,3}$  лежат в эквивалентных плоскостях, то для анализа долинной структуры состояний в обратном пространстве достаточно рассмотреть только одну из этих плоскостей. В самом деле, трансляциями на векторы обратной решетки (1.7) сечения зоны Бриллюэна, изображенные на Рис. 2.3, можно расположить таким образом, что из них формируется паттерн, показанный на Рис. 2.5. Этот паттерн состоит из неравносторонних шестиуголь-

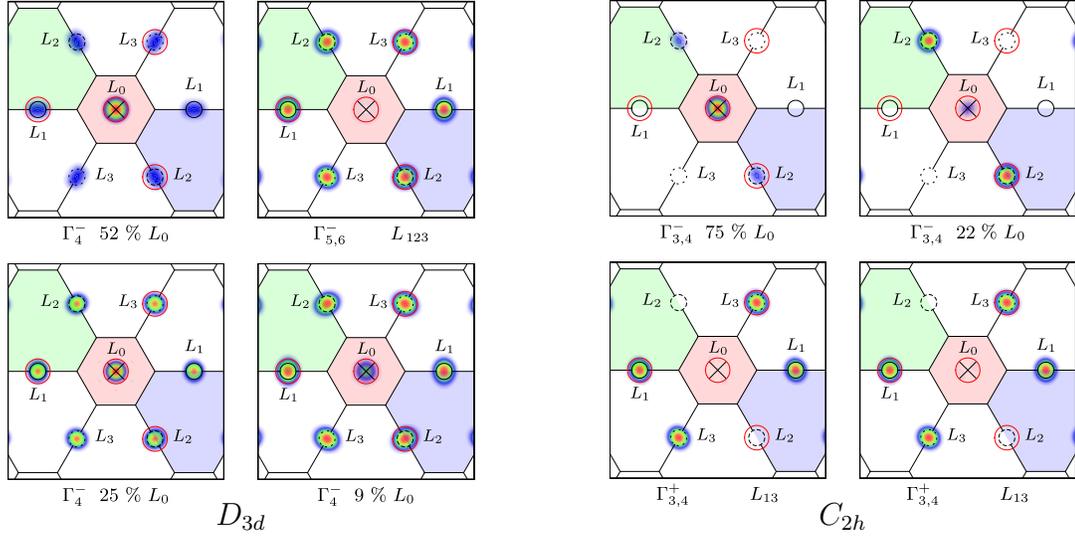


Рис. 2.5: Усредненная по спину локальная плотность состояний в обратном пространстве. Расчет приведен для состояний долинного мультиплета основного уровня размерного квантования в зоне проводимости в нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$  (слева) и  $C_{2h}$  (справа), диаметр которых  $D = 3$  нм. Плоскость (111) проходит через точку  $\mathbf{k}_0$ , проекции волновых векторов  $L$  долин на ней отмечены « $\times$ » и « $\circ$ ». Для каждой пары состояний указаны симметрия, долинная композиция или доля плотности, локализованная вблизи долины  $L_0$ .

ников, на гранях которых расположены проекции долин  $L_{1,2,3}$ , а долина  $L_0$  проецируется в центр правильных шестиугольников. Цвет шестиугольников выбран в соответствии с Рис. 2.3 для наглядности.

В качестве примера на Рис. 2.5 показаны усредненные по спину локальные плотности в обратном пространстве  $n_{k_z}^s(\boldsymbol{\kappa})$  для пар состояний долинного мультиплета основного уровня размерного квантования в зоне проводимости в нанопроволоках с диаметром  $D = 3$  нм и симметрией  $D_{3d}$  (слева) и  $C_{2h}$  (справа). В нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$  пара состояний  $\Gamma_{5,6}^-$  ожидаемо не смешивается с состояниями  $\Gamma_4^-$ , о чем свидетельствует их практически нулевая локальная плотность вблизи долины  $L_0$  (имеется небольшое  $< 1\%$  подмешивание за счет соседних уровней размерного квантования). Остальные пары состояний  $\Gamma_4^-$  заметно смешиваются между собой, что видно по распределению их плотности по долинам. За счет анизотропии массы состояния из долины  $L_0$  расположены выше по

энергии, поэтому без учета междолинного смешивания ожидалось бы увидеть пару состояний, локализованных полностью вблизи долины  $L_0$ . Вместо этого на Рис. 2.5 (слева) наблюдается одна пара состояний, локализованных в основном вблизи  $L_0$ , и три пары состояний, локализованных в основном вблизи  $L_{1,2,3}$ , что демонстрирует эффект междолинного смешивания. Локальная плотность в обратном пространстве состояний в нанопроволоках с симметрией  $D_3$  устроена схожим образом и здесь не приведена. В нанопроволоках с симметрией  $C_{2h}$ , Рис. 2.5 (справа), помимо анизотропного расщепления, состояния из долин  $L_{1,3}$  обладают противоположной четностью, в результате в обратном пространстве отчетливо видны две пары долинных состояний с разной четностью, которые не смешиваются между собой. При этом для двух пар состояний из долин  $L_{0,2}$  справедливы те же рассуждения, что и для нанопроволок с симметрией  $D_{3d}$ .

Расчет плотности состояний в обратном пространстве позволяет не только установить долинную композицию состояний, но и явно вычислить величину междолинного смешивания как долю состояния, локализованную вблизи продольной долины  $L_0$ . Эта величина, как и само долинное расщепление, сильно осциллирует с изменением диаметра нанопроволоки, так как их реальный размер и структура поверхности меняется дискретным образом при изменении диаметра цилиндра, см. вставки на Рис. 2.3. Похожие осцилляции долинного расщепления наблюдались также Si и SiGe квантовых ямах [13; 14] и в сферических квантовых точках из PbS [25].

Результаты расчета долинного и анизотропного расщеплений и величина междолинного смешивания в экстремумах зон приведены на левой части Рис. 2.6. На каждом из графиков (а), (b) и (с) показаны энергии  $E$  состояний долинного мультиплета основного уровня размерного квантования относительно их среднего значения  $\langle E \rangle$  в цилиндрических нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$ ,  $D_3$  и  $C_{2h}$  в диапазоне диаметров от 2 до 7 нм. Диаметр нанопроволок, как и микроскопическая структура их поверхности, меняется дискретным образом, поэтому уровни

энергии изображены на графиках точками, соединенными линиями для наглядности. Цветом точек показана величина междолинного смешивания, определенная как доля состояний в обратном пространстве, локализованная вблизи долины  $L_0$ . Наиболее ярко корреляция междолинного смешивания и величины долинного расщепления наблюдается в нанопроволоках с симметрией  $C_{2h}$ , так как в них из-за смены четности блоховских функций долины смешиваются попарно.

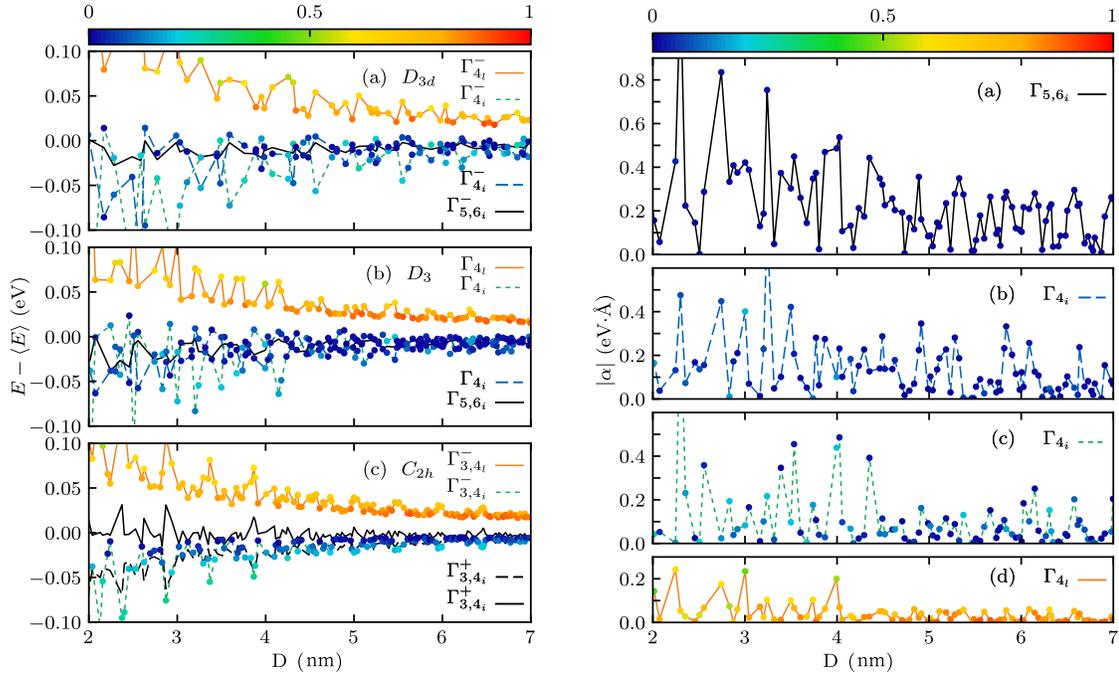


Рис. 2.6: Слева: долинные и анизотропные расщепления состояний долинного мультиплета основного уровня размерного квантования в зоне проводимости в нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$  (a),  $D_3$  (b) и  $C_{2h}$  (c) как функции их диаметра. Справа: константы  $\alpha_k$  линейного по волновому вектору (числу  $k_z$ ) спинового расщепления дублетов основного долинного мультиплета в нанопроволоках с симметрией  $D_3$ . Доля состояний, локализованная вблизи долины  $L_0$ , на каждом графике изображена цветом точек, точки соединены линиями для наглядности.

Как видно, энергии состояний основного долинного мультиплета достаточно сильно осциллируют. Осцилляции вызваны долинным расщеплением, их амплитуда достигает сотен мэВ и пропорциональна величине междолинного смешивания, характеризуемой долей состояний вблизи долины  $L_0$ . Максимальная амплитуда наблюдается в нанопроволоках с симметрией  $D_{3d}$ , а в нанопроволоках с симмет-

рией  $D_3$  и  $C_{2h}$  она несколько подавлена. Верхняя по энергии пара состояний локализована преимущественно вблизи продольной долины  $L_0$  и отщеплена за счет анизотропии массы.

### 2.3.3 Линейные по $k$ спиновые расщепления

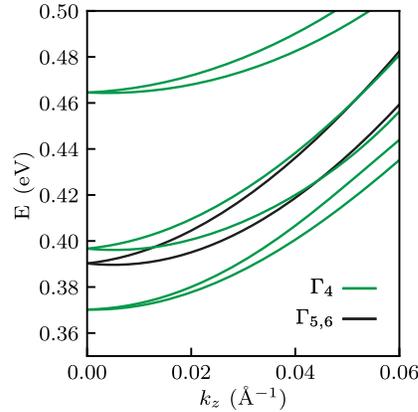


Рис. 2.7: Спиновые расщепления состояний долинного мультиплета основного уровня размерного квантования в зоне проводимости в нанопроволоке с симметрией  $D_3$  и диаметром 4 нм. Классификация состояний приведена в соответствии с их симметрией в точке экстремума  $k_z = 0$  относительно группы  $D_3$ .

При отсутствии центра инверсии в нанопроволоках симметрия  $E_{\uparrow}(k_z) = E_{\downarrow}(k_z)$  может нарушаться. Феноменологически расщепление вблизи точки экстремума  $k_z = 0$  должно быть линейно и описываться выражением

$$\Delta E = E_{\uparrow}(k_z) - E_{\downarrow}(k_z) = \alpha^{(1)}k_z + \alpha^{(2)}k_z^2 + \dots \quad (2.19)$$

Возникает вопрос, чему равны константы  $\alpha$  в разложении.

Для ответа на него в работе [A2] были рассчитаны константы  $\alpha_S^{(1)}$  для каждого дублета  $S = \Gamma_4, \Gamma_{5,6}$  спиновых состояний долинного мультиплета основного уровня размерного квантования в нанопроволоках с симметрией  $D_3$ . Результаты расчета для состояний из зоны проводимости приведены на правой части Рис. 2.6. Каждый из графиков (a)–(d) соответствует одной паре состояний, а константы линейного расщепления  $\alpha_S(D)$  показаны точками. Цвет точек, как и на левой части

Рис. 2.6, показывает долю состояний, локализованных вблизи долины  $L_0$ . В отличие от долинных расщеплений, такой явной корреляции между величиной  $\alpha_S(D)$  и междолинным смешиванием не наблюдается, однако константы  $\alpha_S(D)$  минимальны для состояний из продольной долины (график d) и достигают величины  $1 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  для пары состояний  $\Gamma_{5,6}$ , полностью локализованных вблизи долин  $L_{1,2,3}$ . Такие большие значения расщепления объясняются релятивистской природой атомов свинца, константа спин-орбитального расщепления на которых  $\Delta_{\text{Pb}} = 2.38 \text{ эВ}$  (на атомах селена  $\Delta_{\text{Se}} = 0.42 \text{ эВ}$ ). Осцилляции спиновых расщеплений связаны с изменениями микроскопической структуры поверхности нанопроволок.

Для иллюстрации спинового расщепления на Рис. 2.7 показана дисперсия состояний основного долинного мультиплета в зоне проводимости в нанопроволоке с диаметром  $D = 4 \text{ нм}$  вблизи точки экстремума. Помимо спиновых расщеплений здесь также видно, что верхняя по энергии пара состояний обладает большей эффективной массой. Это связано с тем, что оно локализовано в основном вблизи продольной долины  $L_0$ , которая обладает более тяжелой массой вдоль оси нанопроволоки  $[111]$  и более легкой — в поперечных направлениях.

## 2.4 Ограниченные нанопроволоки $[110]$

В последнем разделе данной главы рассмотрены ограниченные нанопроволоки, ось которых направлена вдоль  $[110]$  [A3]. Выбор направления  $[110]$  обусловлен тем, что в них пары  $L$  долин проецируются в неэквивалентные точки одномерной зоны Бриллюэна, в результате чего структура междолинного смешивания в них устроена значительно проще, чем в случае  $[111]$  или  $[001]$  нанопроволок. Кроме того, согласно теоретическим [105; 106] и экспериментальным [22] данным, именно ограниченная форма является наиболее реалистичной для большинства наноструктур из халькогенидов свинца. Поэтому важным является вопрос зависимости долинного расщепления от формы сечения нанопроволок, а также влияние релаксации, пассивации и поверхностных дефектов.

### 2.4.1 Микроскопическая структура нанопроволок

В направлении  $[110]$  вектор трансляции нанопроволок совпадает с вектором прямой решетки (1.6)

$$\mathbf{t} = \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2}(1, 1, 0), \quad (2.20)$$

а вектор обратной решетки и длина одномерной зоны Бриллюэна равны

$$\mathbf{b}_k = \frac{2\pi}{a_0}(1, 1, 0), \quad |\mathbf{b}_k| = b_k = \frac{4\pi}{\sqrt{2}a_0}. \quad (2.21)$$

Проекции волновых векторов  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1$  (1.8) на ось  $[110]$  равны  $b_k/2$  и  $-b_k/2$ . Векторы  $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  — перпендикулярны к оси  $[110]$  и проецируются в 0 ( $\Gamma$  точка). Это приводит к тому, что дисперсия в таких нанопроволоках имеет два экстремума [19], а долинное смешивание в каждом из них описывается гамильтонианом  $2 \times 2$

$$H_{\text{VM}} = \begin{pmatrix} E_\mu & M_{\mu,\nu} \\ M_{\mu,\nu}^* & E_\mu \end{pmatrix}, \quad \mu, \nu = 0, 1 \text{ или } 2, 3. \quad (2.22)$$

Здесь  $E_\mu = E_\nu$ , так как долины  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1$  расположены под одинаковым углом к оси  $[110]$ , а  $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  — ей перпендикулярны.  $M_{\mu,\nu}$  описывает матричный элемент междолинного смешивания и связан с величиной долинного расщепления  $\Delta E_{\mu,\nu} = 2|M_{\mu,\nu}|$ .

В работе [A3] для задания геометрии нанопроволок использовано четыре целых числа  $N, M, dN_1, dN_2$ . Размер элементарной ячейки нанопроволоки задается числом атомных плоскостей  $(2N + 2 + dN_1) \times (2N + 1 + dN_2)$  вдоль кристаллографических направлений  $[\bar{1}10]$  и  $[001]$ . Форма сечения контролируется числом  $M$ ,  $0 \leq M \leq N$ , атомных плоскостей, которые «срезаются» вдоль направлений  $[1\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}11]$  с углов получающегося прямоугольника. Схематически построение элементарной ячейки нанопроволоки с  $N = 2$  показано на Рис. 2.8 слева. Красная, фиолетовая и синяя области на рисунке соответствуют микроскопической структуре элементарных ячеек с  $M = 0$ ,  $M = 1$  и  $M = N = 2$ . В результате такого построения форма сечения нанопроволок меняется от прямоугольной ( $M = 0$ ) до ромбической ( $M = N$ ), при этом, в отличие от цилиндрических, структура

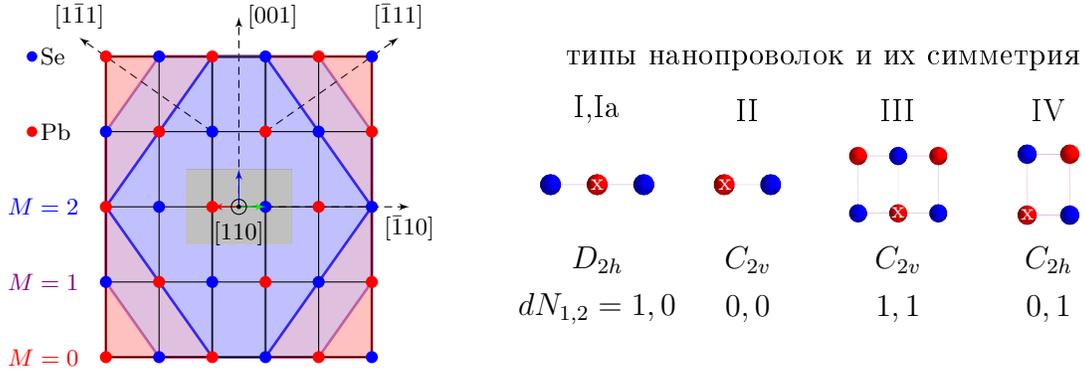


Рис. 2.8: Слева: вид вдоль направления  $[110]$  на элементарную ячейку нанопроволоки II-го типа с параметром  $N = 2$ . Форма элементарных ячеек с параметрами  $M = 0, 1, 2$  схематически обозначена красным, фиолетовым и синим многоугольниками. Серая область в центре выделяет центральную ячейку нанопроволоки — нанопроволоки минимального размера с заданной симметрией. Красная, зеленая и синяя стрелки показывают направление кристаллографических осей  $xyz$ . Справа: четыре типа центральных ячеек нанопроволок, их симметрия, параметры  $dN$  и точка  $\times$ , указывающая на катион, расположенный в начале кристаллографических координат.

их поверхности четко определена и ограничена комбинацией атомных плоскостей  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  (прямоугольное сечение) и  $\{111\}$  (ромбическое сечение). Не смотря на то, что грани  $\{110\}$  и  $\{100\}$  у халькогенидов свинца являются химически более стабильными [105; 106], полярные грани  $\{111\}$  также присутствуют в реальных структурах, где они могут быть пассивированы различными лигандами [24; 34; 107]. Этот же факт позволяет пренебречь возникающим встроенным электрическим полем в расчете.

Для исследования эффекта понижения симметрии [25] в диссертации рассмотрены четыре типа нанопроволок: один с симметрией  $D_{2h}$  (I и Ia — с катионом и анионом в центре), два — с  $C_{2v}$  (II, III) и один — с  $C_{2h}$  (IV). Симметрия нанопроволоки задается числами  $dN_1, dN_2 = 0, 1$  дополнительных атомных слоев элементарной (центральной) ячейки вдоль направлений  $[\bar{1}10]$  и  $[001]$ , как показано на Рис. 2.8 справа. Первый тип нанопроволок обладает максимально возможной в направлении  $[110]$  симметрией, но содержит разное число катионов и анионов. На-

нопроволоки с симметрией  $C_{2v}$  отличаются друг от друга размером и ориентацией поворотной оси  $C_2$ , а пространственная группа нанопроволок IV типа с точечной симметрией  $C_{2h}$  является несимморфной, что приводит к дополнительному вырождению состояний для одной из пары долин. Более подробно этот случай рассмотрен в подразделе 2.4.4.

## 2.4.2 Зависимость долинных расщеплений от формы поверхности

В каждом из двух экстремумов, долины  $L_{0,1}$  и  $L_{2,3}$ , нанопроволок с осью  $[110]$  нет анизотропного расщепления, поэтому уровни размерного квантования достаточно хорошо определены. Как и в случае  $[111]$  нанопроволок 2.3, в диссертации рассматривается только основной уровень размерного квантования в точках экстремума.

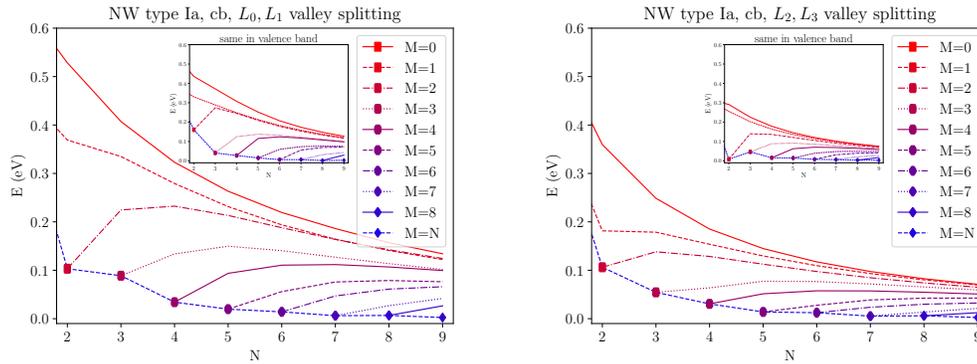


Рис. 2.9: Энергия долинных расщеплений основного мультиплета в зоне проводимости, образованного состояниями из долин  $L_0, L_1$  (слева) и  $L_2, L_3$  (справа), в нанопроволоках типа Ia как функция формы сечения нанопроволоки (параметра  $M$ ) и ее размера (параметр  $N$ ). Линии соединяют значения расщеплений в нанопроволоках с фиксированным параметром  $M$ , каждая такая линия начинается при  $N = M$  и ее начало обозначено соответствующим маркером. Для удобства восприятия каждая линия имеет уникальную комбинацию пунктира и цвета. На вставках показаны те же расщепления, но для валентной зоны.

Величина расщеплений состояний долинных мультиплетов  $L_0, L_1$  основного уровня размерного квантования в нанопроволоках с симметрией  $D_{2h}$ , центриро-

ванных на анионе (тип Ia), изображена на Рис. 2.9 слева. На основном графике показаны величины расщеплений в зоне проводимости, на вставке — в валентной зоне. Величины расщеплений показаны ломаными линиями разного цвета и стиля, которые соответствуют фиксированному  $M$ , и построены как функция числа  $N$ . Начало каждой линии в точке  $N = M$  (так как  $M \leq N$ ) отмечено маркером, дополнительно показаны две линии  $M = 0$  (сплошная красная) и  $M = N$  (прерывистая синяя), которые соединяют маркеры. Такая сложная схема построения графиков показывает две вещи: i) зависимость долинного расщепления от поперечного размера сечения нанопроволоки, которое определяется числом  $N$  и ii) зависимость долинного расщепления от формы сечения, задающейся числом  $M$  — для каждого заданного  $N$ . Справа на Рис. 2.9 изображено то же самое, но для мультиплетов из долин  $L_2, L_3$ . Видно, что характер зависимости долинного расщепления от размера и формы нанопроволок (чисел  $N, M$ ) для этих двух мультиплетов одинаков. Диапазон представленных на Рис. 2.9 значений параметра  $2 \leq N \leq 9$  соответствует диапазону размеров сечения прямоугольных нанопроволок в пределах от  $13 \times 12 \text{ \AA}$  до  $43 \times 55 \text{ \AA}$  вдоль осей  $[\bar{1}10]$  и  $[001]$ .

Схожую зависимость расщеплений от размера и формы сечения нанопроволоки этих двух долинных мультиплетов можно объяснить тем, что в матричном элементе  $M_{\mu,\nu} = \langle \Psi_\mu | \hat{H}_{\text{VM}} | \Psi_\nu \rangle$ , который пропорционален сумме интегралов по примитивным ячейкам  $\sum_n e^{-i(\mathbf{k}_\mu - \mathbf{k}_\nu)\mathbf{r}_n} |\Psi(\mathbf{r}_n)|^2 \langle u_\mu | \hat{H}_{\text{VM}} | u_\nu \rangle$  [25], а разности фаз  $e^{-i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1)\mathbf{r}_n}$  и  $e^{-i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3)\mathbf{r}_n}$  одинаковы в узлах решетки Браве.

Максимальные значения долинного расщепления  $\Delta E = 2|M|^2$  достигаются в прямоугольных нанопроволоках, ограниченных гранями  $\{110\}$  и  $\{100\}$ , и затухают как  $1/N^2$  с увеличением их размера, в то время как ширина запрещенной зоны зависит от  $N$  как  $\approx 1/N$ , что хорошо согласуется с результатами, полученными для цилиндрических нанопроволок, представленных на Рис. 2.4 и 2.6. Интересен также тот факт, что при заданном  $N$  нанопроволоки с ромбической формой сечения (большие  $M$ ) обладают большей шириной запрещенной зоны, чем прямоугольные

(малые  $M$ ), так как их элементарная ячейка содержит меньше атомов и их эффективный диаметр меньше. При этом величина долинного расщепления в них меньше, чем в прямоугольных, что говорит о значительном подавлении междолинного рассеяния на гранях  $\{111\}$  и, наоборот, об эффективности междолинного рассеяния на гранях  $\{100\}$ .

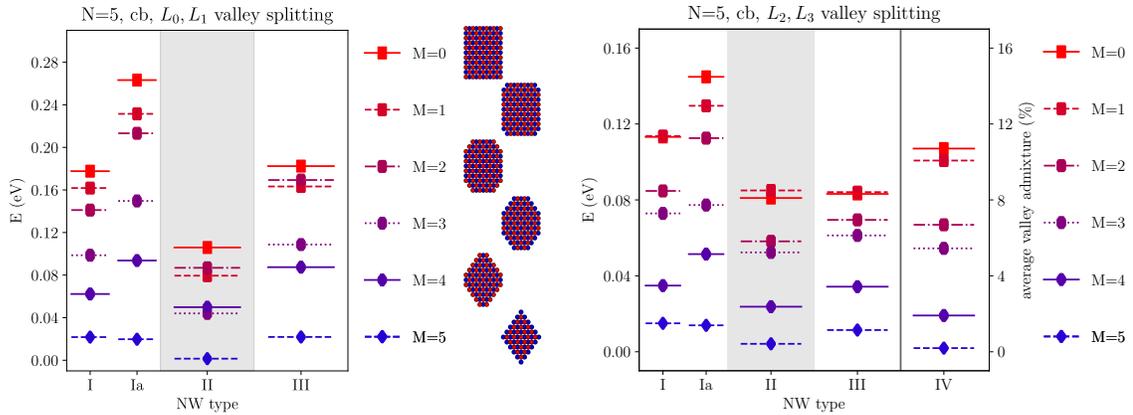


Рис. 2.10: Расщепления долинных мультиплетов  $L_0, L_1$  (слева) и  $L_2, L_3$  (справа) основного уровня размерного квантования в зоне проводимости нанопроволок типа I, II и III с параметром  $N = 5$  как функция формы сечения  $M = 0, 1, \dots, 5$ . Элементарные ячейки соответствующих нанопроволок (тип I) для наглядности показаны между графиками. Для нанопроволок типа IV на правом графике вместо энергии долинного расщепления показано относительное подмешивание долинных состояний  $(\Delta\rho_2 + \Delta\rho_3)/2$  (правая шкала в %).

На Рис. 2.10 показана зависимость долинного расщепления не только от формы, но и от типа центральной ячейки. Слева показаны величины расщепления состояний основного долинного мультиплета  $L_0, L_1$  в зоне проводимости, справа — состояний мультиплета  $L_2, L_3$ . Здесь приведены результаты расчета нанопроволок с  $N = 5$ , соответствующему размеру их поперечного сечения  $25 \times 30 \text{ \AA}$ . Основной результат состоит в том, что характер долинных расщеплений во всех типах рассмотренных нанопроволок очень похож: максимальные значения долинного расщепления достигаются в прямоугольных нанопроволоках, а минимальные — в ромбических. При этом абсолютный максимум достигается в наиболее симметричных нанопроволоках с точечной группой  $D_{2h}$ , особенно если они центрированы

на катионе. Существенная разница в величине долинных расщеплений мультиплетов  $L_0, L_1$  и  $L_2, L_3$  объясняется тем, что долины  $L_0, L_1$  расположены под углом к оси [110], в то время как  $L_2, L_3$  ей перпендикулярны и, соответственно, обладают большей эффективной массой в поперечных направлениях.

Рассмотрим теперь подробнее нанопроволоки IV типа. В них состояния долинного мультиплета  $L_2, L_3$  расщепляются из-за взаимодействия с соседними уровнями размерного квантования. Дело в том, что центр инверсии в них расположен между атомов, см. Рис. 2.8. Это приводит к тому, что блоховские функции в долинах  $L_2$  и  $L_3$  имеют разную четность, и состояния в них не могут смешиваться напрямую. Поэтому вместо величины долинного расщепления на Рис 2.10 в правой колонке правого графика изображена усредненная по двум дублетам доля подмешивания состояний соседнего уровня размерного квантования из другой долины. Доля подмешивания для каждого из дублетов вычисляется как

$$\Delta\rho_{2(3)} = \frac{\rho_{2(3)}}{\rho_2 + \rho_3}, \quad (2.23)$$

где  $\rho_2, \rho_3$  — доля состояния, локализованная вблизи соответствующей долины  $L_2, L_3$ . Величина подмешивания имеет точно такую же зависимость от формы сечения и размера нанопроволок, как долинные расщепления в случае других рассмотренных типов нанопроволок I, Ia, II и III.

Для демонстрации того, что к основному уровню размерного квантования подмешивается именно соседний уровень, на Рис. 2.11 показан расчет локальной плотности состояний в обратном пространстве для нескольких таких дублетов. На Рис. 2.11a) показано подмешивание долины  $L_3$  к  $L_2$  в прямоугольной нанопроволоке с  $N = 5, M = 0$ , На Рис. 2.11b) показано подмешивание  $L_2$  к  $L_3$  в той же нанопроволоке: видно, что состояния вблизи долины  $L_2$  имеют два максимума вместо одного, что свидетельствует о смешивании разных уровней размерного квантования. На Рис. 2.11c) показан тот же расчет, но в ромбической нанопроволоке  $N = M = 5$ , где междолинное смешивание практически отсутствует.

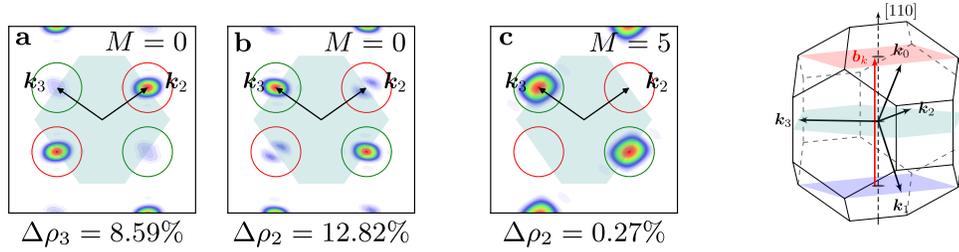


Рис. 2.11: Локальная плотность в обратном пространстве состояний основного долинного мультиплета  $L_2, L_3$  в зоне проводимости в нанопроволоках типа IV с параметром  $N = 5$  и  $M = 0, N$ . (a) Подмешивание долины  $L_2$  к  $L_3$  в прямоугольной нанопроволоке с  $M = 0$ , (b) подмешивание долины  $L_3$  к  $L_2$  и (c) — то же, но в ромбической нанопроволоке с  $M = 5$ . Красными и зелеными кругами выделена область интегрирования для доли  $\rho_2, \rho_3$  состояний вблизи долин  $L_2$  и  $L_3$ .

### 2.4.3 Влияние возмущений поверхности

С практической точки зрения важным является вопрос устойчивости величины долинного расщепления к возмущениям поверхности, так как в эксперименте естественно ожидать, что поверхность нанопроволок не будет идеальной. Для ответа на него в работе [А3] было рассмотрено три основных механизма нарушения структуры поверхности нанопроволок: пассивация полярных граней  $\{111\}$ , протяженные поверхностные дефекты (атомные дефекты элементарных ячеек) и релаксация поверхностных атомов к теоретическим положениям равновесия.

Результаты расчета приведены на Рис. 2.12. В качестве примера здесь показаны изменения долинных расщеплений мультиплета  $L_0, L_1$  при возмущении поверхности только для нанопроволок типа Ia с  $N = 5$  в зоне проводимости, так как в валентной зоне и в других рассмотренных в этом разделе нанопроволоках наблюдается схожая тенденция.

В самой левой колонке с индексом (0) (идеальная нанопроволока) приведены те же энергии, что на Рис. 2.10. Во второй колонке (S) приведены долинные расщепления с учетом смещения трех слоев поверхностных атомов к положениям равновесия. Плавные линии, соединяющие колонки (0) и (S), показывают изменение величины долинных расщеплений при плавном смещении атомов. Геометрия

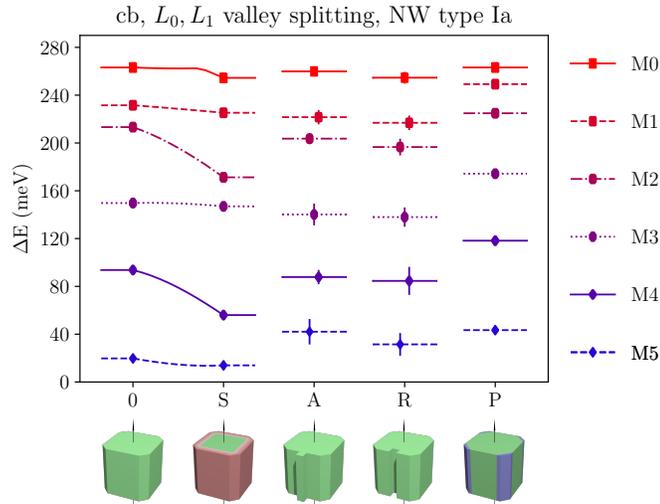


Рис. 2.12: Влияние сдвига (S) поверхностных атомов к равновесному положению (при плавном включении релаксации), (A/R) добавления/удаления одного атома на поверхность элементарной ячейки, (P) пассивации полярных граней  $\{111\}$  на поверхности нанопроволоки. В левой колонке (0) приведены величины расщеплений в идеальной нанопроволоке. Иллюстрация соответствующего возмущения поверхности приведена внизу каждой колонки. Все данные приведены для долиного расщепления в зоне проводимости в нанопроволоках типа Ia с центром на анионе и параметром  $N = 5$ .

равновесных положений атомов была задана в соответствии с работами [106; 108], изменение параметров перекрытия в гамильтониане сильной связи было учтено в соответствии с квадратичным законом Харрисона [26; 109]. Третья (A) и четвертая (R) колонки показывают величины долинных расщеплений, усредненные по всем конфигурациям дефекта при добавлении и удалении одного атома с поверхности элементарной ячейки нанопроволоки, вертикальными линиями показан разброс значений. Такой дефект элементарной ячейки соответствует протяженному атомному дефекту поверхности нанопроволоки и моделирует неидеальность ее атомной структуры. В правой колонке (P) приведен расчет долинных расщеплений с учетом пассивации полярных граней  $\{111\}$ . Пассивация была учтена путем смягчения потенциала на границе — к граням  $\{111\}$  был добавлен дополнительный атомный слой того же материала, но со сдвигом энергий орбиталей на  $\pm 4$  эВ

[25; 110] в зависимости знака энергии.

Устойчивость долинных расщеплений к незначительным возмущениям поверхности и поверхностным дефектам позволяет сделать вывод о том, что долинные расщепления в нанопроволоках и других наноструктурах из халькогенидов свинца зависят в основном от формы поверхности, которую можно контролировать в эксперименте. Вторым немаловажным фактором, влияющим на величину долинных расщеплений, — это точечная симметрия.

#### 2.4.4 Симметричный нанопроволок с несимморфной пространственной группой

Симметричный анализ нанопроволок с точечными группами  $D_{2h}$  (I, Ia) и  $C_{2v}$  (II, III) тривиален, так как в каждой из этих групп имеется только одно двумерное спинорное представление  $\Gamma_5^{(\pm)}$ , базис которого образуют электронные и дырочные состояния в точке экстремума.

Более сложно устроена симметрия нанопроволок IV типа с точечной группой  $C_{2h}$ . В них пространственная группа является несимморфной и центр инверсии расположен между атомов, см. Рис. 2.8. Это приводит к тому, что в них долинный мультиплет  $L_0, L_1$  оказывается четырехкратно вырожден, а состояния из мультиплета  $L_2, L_3$  смешиваются с соседними уровнями размерного квантования из-за смены четности блоховской функции в долине  $L_2$ .

В группе  $C_{2h}$  имеется два класса проективных представлений:  $K_0$ , содержащий в себе одномерные векторные  $\Gamma_{1,2}^{\pm}$  и спинорные  $\Gamma_{3,4}^{\pm}$  представления, и  $K_1$ , содержащий одно двумерное представление  $P^{(1)}$  [75]. Пространственная группа нанопроволоках IV типа задается факторгруппой по подгруппе трансляций

$$\left\{ e, a = \left( C_2^z, \frac{\mathbf{t}}{2} \right), b = (\sigma_h^z, \mathbf{0}), ab = \left( i, \frac{\mathbf{t}}{2} \right) \right\}, \quad (2.24)$$

где ось  $z \parallel [110]$ ,  $\mathbf{t} = \mathbf{a}_2$  и центр инверсии  $i$  расположен в точке  $a_0(-1, 1, 2)/8$  в кристаллографической системе координат (катион, расположенный в точке  $(0, 0, 0)$  показан на Рис. 2.8 символом  $\times$ ). Долины  $L_2, L_3$  проецируются в  $\Gamma$  точку одно-

мерной зоны Бриллюэна, поэтому состояния в них принадлежат классу  $K_0$  и могут быть классифицированы в соответствии с таблицами Костера [78]. Состояния из долин  $L_0, L_1$  принадлежат к классу  $K_1$  и, соответственно, преобразуются по двухмерному представлению  $P^{(1)}$ . При  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  или  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$  (1.8) факторсистема

$$\omega_{\mathbf{k}}(g_1, g_2) = e^{i(\mathbf{k} - R_1^{-1}\mathbf{k})\boldsymbol{\tau}_2} \quad (2.25)$$

принимает стандартный для класса  $K_1$  вид [75]

$$\omega_{\mathbf{k}_{0(1)}}(a^k b^p, a^{k'} b^{p'}) = (-1)^{pk'} , \quad (2.26)$$

где  $a, b$  — элементы симметрии (2.24), а  $p, p'$  и  $k, k'$  — целые числа. Так как все несобственные векторы трансляций  $\boldsymbol{\tau} \parallel [110]$ , то факторсистема зависит только от проекции  $\mathbf{k}$  на ось нанопроволоки.

Симметрия к инверсии времени проверяется с помощью критерия Херринга [111], который записывается в виде условия

$$\frac{1}{h} \sum_{g \in G/T} \chi(g^2) = \begin{cases} K^2, & (a) \\ 0, & (b) \\ -K^2, & (c) \end{cases} \quad (2.27)$$

и позволяет установить связь между  $\psi$  и  $\hat{T}\psi$ . Здесь  $\hat{T}$  — оператор инверсии времени, величина  $K^2$  определяется соотношением  $\hat{T}^2 = K^2$  и равна  $-1$  для спиноров [75]. Всего имеется три варианта связи  $\psi$  и  $\hat{T}\psi$ : (а) они линейно зависимы, (б) они линейно независимы и преобразуются по сопряженным или (с) эквивалентным представлениям. В случаях (б) и (с) инверсия времени приводит к дополнительному вырождению состояний. Так как факторсистема в долинах  $L_0, L_1$  имеет стандартный вид (2.26), то сумму по группе (2.27) можно вычислить явно, используя стандартный вид матриц генераторов  $a = \sigma_z, b = \sigma_x$  представления  $P^{(1)}$  [75]

$$\frac{2 + \text{Tr}(\sigma_z^2) + \text{Tr}(\sigma_x^2) - \text{Tr}(\sigma_y^2)}{4} = 1 = -K^2 . \quad (2.28)$$

Таким образом, в нанопроволоках типа IV реализуется случай (с), то есть долин-ные мультиплеты  $L_0, L_1$  оказываются вырождены.

## 2.5 Краткие итоги

В главе 2 получены следующие конкретные результаты:

- Показано, что в нанопроволоках без центра инверсии могут наблюдаться гигантские, линейные по волновому вектору спиновые расщепления, константы которых достигают единиц эВ·Å.
- Показано, что долинные расщепления в нанопроволоках из селенида свинца могут достигать сотен мэВ, зависят от точечной симметрии и контролируются формой поверхности нанопроволок. Также показано, что долинные расщепления устойчивы к небольшим возмущениям поверхности нанопроволок.

# Глава 3

## Квантовые точки из PbS

Третья глава посвящена моделированию квантовых точек из сульфида свинца PbS методом сильной связи. В первой части главы приведен краткий обзор современного состояния исследования квантовых точек из PbX, X=S, Se, Te. Во втором разделе описана микроскопическая структура моделируемых квантовых точек с огранкой. В третьем разделе представлены результаты расчета электронных и дырочных состояний и долинных расщеплений в зависимости от размера и формы квантовых точек. Четвертый раздел посвящен расчету экситонных состояний. В нем описаны используемые применительно к квантовым точкам приближения, а также проанализирован относительный вклад обменного кулоновского взаимодействия и междолинного смешивания в тонкую структуру экситона, также представлено сравнение с экспериментом. Последний раздел посвящен моделированию тонкой структуры экситона в магнитном поле, в нем представлена модель квантовых точек с дефектами.

### 3.1 Введение

Квантовые точки (КТ) из халькогенидов свинца обладают энергией пика фотолюминесценции, перестраиваемой в широком диапазоне инфракрасной области спектра. Это делает их крайне перспективными для целого ряда практических приложений, начиная от визуализации биологических тканей [112; 113] до созда-

ния классических и квантовых источников света, работающих на телекоммуникационных длинах волн [9; 114].

При этом на сегодняшний день имеется ряд фундаментальных вопросов, касающихся тонкой структуры основного экситонного состояния в КТ из РbX. Например, активно обсуждается причина гигантского Стоксова сдвига [34; 115–117], их равновесная форма поверхности [106; 118] и роль точечных дефектов [119]. Также стоит отметить серию работ Алекса Цунгера и соавторов [20; 21], в которых была исследована тонкая структура экситона в сферических КТ из РbSe методом псевдопотенциала, и работу Канга и Вайза [103], где был рассчитан энергетический спектр и константы кулоновского взаимодействия в КТ из РbX в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории.

В диссертации подробно исследуются эти и другие вопросы, касающиеся тонкой структуры экситона в квантовых точках из халькогенидов свинца. Одним из важнейших результатов является систематический расчет с использованием современного варианта метода сильной связи [25] величин энергии размерного квантования и долинного расщепления в зависимости от формы и размера квантовых точек, а также уровней тонкой структуры экситона. Другой важный результат, полученный в диссертации и описанию которого посвящена глава 4, — это модель тонкой структуры экситона в КТ из РbX. Она построена в рамках метода эффективной массы с использованием теории представлений групп и учитывает междолинное смешивание, а также внутри- и междолинный обмен. Эта модель позволила рассчитать константы кулоновского взаимодействия и объяснить наблюдающуюся в расчете и эксперименте необычную структуру экситонных спектров.

## 3.2 Микроскопическая структура квантовых точек

В диссертации рассмотрены ограниченные квантовые точки с реалистичными формами поверхности [24; 120–123]: куб, усеченный куб, кубоктаэдр, усеченный октаэдр и октаэдр, как показано на Рис. 3.1. Поверхность таких КТ ограничена атом-

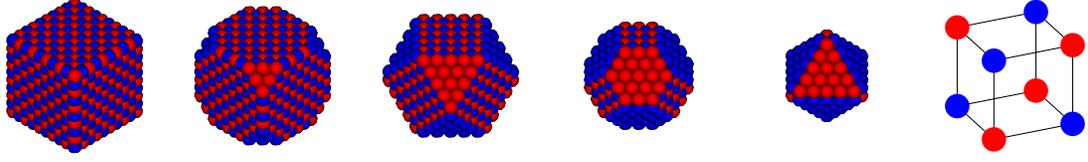


Рис. 3.1: Микроскопическая структура квантовых точек из PbS с параметром  $N = 4$  и  $M = -4, -2, 0, 2, 4$  (слева направо). Справа показана центральная ячейка квантовой точки, соответствующая  $N = 0$  и обладающая симметрией  $T_d$ .

ными плоскостями с низкими индексами Миллера  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$ . Как показано в литературе [106; 118], эти грани, за исключением  $\{111\}$ , образуют наиболее стабильные и энергетически выгодные конфигурации поверхности халькогенидов свинца. В вакууме грани  $\{111\}$  полярны и не стабильны [106] и, как следствие, подвергаются реконструкции. Однако они встречаются в реалистичных системах, где могут быть пассивированы или стабилизированы, например, пассивирующими лигандами в коллоидных растворах [24; 107] или в квантовых точках со структурой ядро/оболочка [114; 124]. Более того, как было показано в работах [A4; 125], в КТ из PbX со структурой ядро/оболочка PbX/CdX именно грани  $\{111\}$  могут обладать идеальным, эпитаксиальным интерфейсом с согласованными постоянными решетки.

В диссертации исследованы квантовые точки с переменной формой поверхности, меняющейся от кубической до октаэдрической с промежуточной формой в виде кубоктаэдра, как показано на Рис. 3.1. Микроскопическая структура КТ задается как набор атомов идеального кристалла, ограниченный атомными плоскостями  $\{001\}$  и  $\{111\}$ , которые расположены на фиксированном друг от друга расстоянии вдоль каждого из направлений  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Расстояния между атомными плоскостями равны

$$d_{\{001\}}(N, M) = a_0 \left( N + \frac{1}{2} \right), \quad d_{\{111\}}(N, M) = a_0 \frac{2N - M}{\sqrt{3}} \quad (3.1)$$

и задаются двумя целыми числами  $N$  и  $M$ ,  $N \geq 0$ ,  $|M| \leq N$ , которые определяют размер и форму поверхности КТ. Процесс построения квантовой точки можно

также описать следующим образом: i) подготавливается куб, состоящий из  $2N + 2$  атомных плоскостей  $\{001\}$ , ii) вдоль его вершин «срезается»  $N + M$  атомных плоскостей  $\{111\}$ . Число  $N$  задает линейный размер куба (квантовой точки) и определяет число атомных слоев  $\{001\}$ , которые добавляются к ядру КТ, состоящей из двух атомных слоев и показанной на Рис. 3.1 справа. Число  $M$  определяет форму поверхности КТ: если  $M = -N$ , то срезается 0 атомных слоев, то есть КТ является кубом. При  $M = 0$  срезается ровно  $N$  атомных слоев и форма КТ является куб-октаэдром, при  $M = N$  — октаэдром. Эти и промежуточные формы КТ показаны на Рис. 3.1 слева. Вместо чисел  $N, M$  удобнее перейти к

$$\eta = \frac{M}{N}, \quad D_{\text{eff}} = \left( \frac{6V_{\text{QD}}}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.2)$$

которые описывают форму и размер КТ. Параметр  $\eta = -1$  соответствует кубической форме КТ,  $\eta = 0$  — кубоктаэдрической, а  $\eta = 1$  — октаэдрической. Остальные значения соответствуют промежуточным формам — усеченному кубу и усеченному октаэдру. Эффективный диаметр  $D_{\text{eff}}$  определен через объем КТ  $V_{\text{QD}}$ , который сложным образом зависит от  $N, M$  и прямо пропорционален числу атомов в КТ.

Указанная выше процедура построения квантовых точек приводит к тому, что их точечная симметрия ограничена точечной симметрией центральной ячейки, которая обладает группой  $T_d$ . Форма поверхности обладает кубической симметрией. Отметим, что такой же тип центральной ячейки был рассмотрен ранее в работе [25], но для сферических КТ. Для исследования междолинного смешивания одного типа центральной ячейки достаточно, так как долинские расщепления контролируются в основном формой поверхности, как было продемонстрировано в разделе 2.4.2. Кроме того, симметрия  $T_d$  гарантирует электронейтральность КТ, тем самым позволяя исключить эффекты влияния встроенного электрического поля. При этом группа  $T_d$  изоморфна группе  $O$  и отличается от точечной группы объемного кристалла только отсутствием инверсии  $O_h = O \times C_i = T_d \times C_i$ . Это позволяет получить максимум информации из симметричного анализа и обобщить полученные результаты на случай группы  $O_h$ .

## 3.3 Одночастичные состояния

В данном разделе описаны результаты расчета одночастичных состояний и долинных расщеплений в ограниченных КТ и PbS методом сильной связи.

### 3.3.1 Размерное квантование

При расчете электронных и дырочных состояний в квантовых точках не учитывались эффекты пассивации и деформации поверхности. Во-первых, как было показано в разделе 2.3 для ограниченных нанопроволок, пассивация или релаксация полярных граней слабо влияет на структуру и величину долинных расщеплений. Во-вторых, в расчете предполагается [A4], что КТ из PbS встроены в диэлектрическую матрицу CdS, которая, с одной стороны, стабилизирует полярные грани  $\{111\}$ , а, с другой, с хорошей точностью моделируется вакуумом, так как ширина запрещенной зоны объемного кристалла CdS почти вдвое больше ширины размерно квантованной запрещенной зоны даже в небольших КТ из PbS. Кроме того, в расчете пренебрегается упругими деформациями в КТ из PbS, которые могут быть вызваны рассогласованием постоянных решетки PbS и CdS, и возможным нарушением симметрии КТ. Как было показано в работе [124], подобные деформации незначительно влияют на симметрию ядра из PbS в оболочке из CdS.

В квантовых точках из PbS с симметрией  $T_d$  состояния долинного мультиплета основного уровня размерного квантования образуют базис приводимого представления  $\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$  и расщеплены на два дублета  $\Gamma_6, \Gamma_7$  и один квадруплет  $\Gamma_8$ , как показано на Рис. 3.4а. Это следует непосредственно из симметричного анализа, приведенного в разделе 4.1.2. Более простое рассмотрение сводится к произведению представления  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_5$  группы  $T_d$ , по которому преобразуются волновые векторы  $L$  долин (1.8), и одному из спинорных —  $\Gamma_6$  или  $\Gamma_7$ , так как в каждой долине только два спина. В численном расчете выделить четырехкратно вырожденный уровень  $\Gamma_8$  очень просто, в то время как для классификации дублетов необходим дополнительный симметричный анализ. Поэтому наиболее естественно

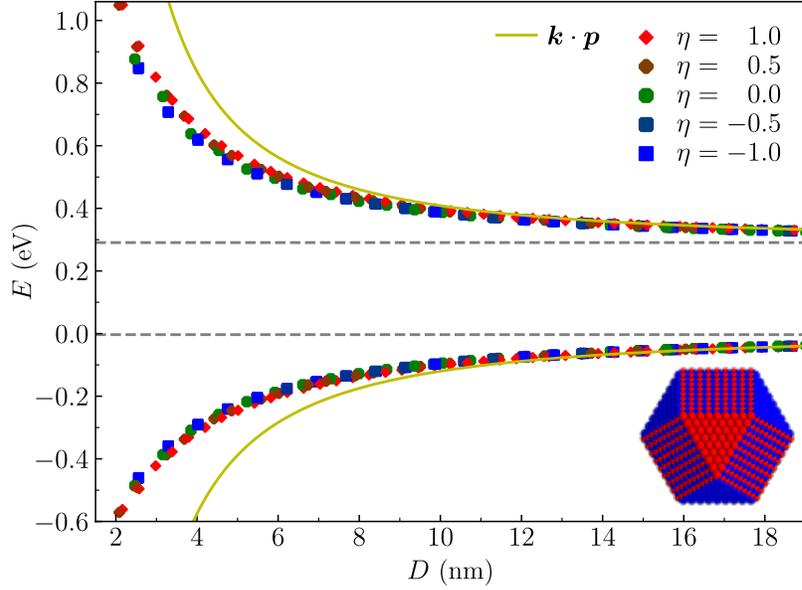


Рис. 3.2: Энергии основного уровня размерного квантования в ограниченных квантовых точках из PbS как функция их эффективного диаметра. Цветными точками показан расчет методом сильной связи для значений параметра  $\eta = -1, -0.5, 0, 0.5, 1$ , см. (3.2). Сплошными линиями показан расчет для сферических квантовых точек в рамках изотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели [103]. Справа снизу изображена кубоктаэдрическая квантовая точка, задающейся параметрами  $N = 8$  и  $M = 0$  ( $D_{\text{eff}} \simeq 5.9$  нм,  $\eta = 0$ ).

в расчете ассоциировать энергии размерного квантования  $E^{c(v)}$  с энергией квадруплета  $E_8$ , так как величина долинных расщеплений в КТ из PbS значительно меньше. Это не единственный способ определения, однако он позволяет не вводить дополнительных параметров для описания размерного квантования и долинного расщепления.

Результаты расчета энергий размерного квантования  $E^{c(v)} \equiv E_8^{c(v)}$  в ограниченных КТ из PbS показаны на Рис. 3.2 в зависимости от их эффективного диаметра. Точками, форма и цвет которых соответствует определенному параметру  $\eta$  (форме КТ), показан расчет методом сильной связи, сплошными желтыми линиями — аналогичный расчет для сферических КТ в рамках изотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели [103]. Параметры  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели приведены в разделе 1.1.2 в (4.18) в атомных единицах. Как видно из Рис. 3.2, энергия уровней размерного квантования в методе сильной

связи неожиданно хорошо совпадает с  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теорией и практически не зависит от формы квантовой точки.

### 3.3.2 Долинные расщепления

По аналогии с энергией размерного квантования, долинные расщепления удобно ассоциировать с разностями энергий дублетов  $E_6, E_7$  и квадруплета  $E_8$

$$E_{78} = E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8}, \quad E_{86} = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6}. \quad (3.3)$$

Состояния, преобразующиеся по представлению  $\Gamma_8$ , четырехкратно вырождены и лежат вдали от соседних уровней размерного квантования, поэтому легко выделяются в численном расчете. Для классификации дублетов по симметрии достаточно рассмотреть зеркальный поворот  $S_{4z}$  вокруг кристаллографической оси  $z \parallel [001]$ , так как характеры представлений  $\Gamma_6, \Gamma_7$  группы  $T_d$  для него отличаются знаком  $\chi_{\Gamma_6}(S_4) = -\chi_{\Gamma_7}(S_4) = \sqrt{2}$ . Знак долинных расщеплений выбран для удобства визуализации на Рис 3.3.

Результаты расчета долинных расщеплений  $E_{78}$  и  $E_{86}$  приведены на Рис. 3.3 для октаэдрических ( $\eta = 1$ ), кубоктаэдрических ( $\eta = 0$ ) и кубических ( $\eta = -1$ ) квантовых точек из PbS как функция эффективного диаметра  $D_{\text{eff}}$ . Чтобы не перегружать график, долинные расщепления в КТ с промежуточными формами  $-1 < \eta < 1$  не показаны, однако в них зависимость долинных расщеплений от  $D_{\text{eff}}$  устроена схожим образом и по модулю не превышает расщепления в кубических КТ. Видно, долинные расщепления  $E_{78}, E_{86}$  сильно зависят от формы поверхности и, за исключением кубических КТ, осциллируют с изменением диаметра. Такие осцилляции связаны с изменением размера КТ на целое число атомных слоев при изменении параметра  $N$ . В КТ с промежуточными формами (усеченный куб, усеченный октаэдр) они тоже есть, но не так явно выражены. Полное отсутствие осцилляций в кубических КТ можно объяснить феноменологически. Действительно,  $\forall \mu, \nu$  фазовый множитель  $\exp(i(k_{\mu,z} - k_{\nu,z})a_0) = 1$ , где  $k_{\mu,z}$  — проекции волновых векторов  $L$  долин (1.8) на ось  $[001]$ , а постоянная ре-

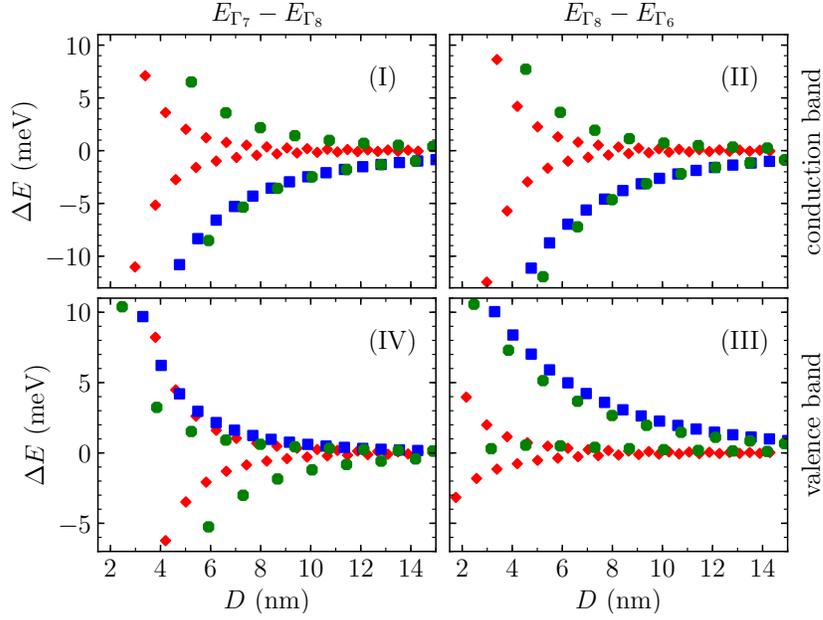


Рис. 3.3: Долинные расщепления  $E_{78}$  (слева) и  $E_{86}$  (справа) в валентной зоне (снизу) и в зоне проводимости (сверху) в квантовых точках из PbS как функция их эффективного диаметра. Красными, зелеными и синими точками, в соответствии с Рис. 3.2, показаны расщепления в октаэдрических ( $\eta = 1$ ), кубоктаэдрических ( $\eta = 0$ ) и кубических квантовых точек ( $\eta = -1$ ).

сетки  $a_0 = d_{\{001\}}(N + 1, M) - d_{\{001\}}(N, M)$  соответствует изменению линейного размера КТ вдоль  $[001]$  при увеличении числа  $N$  на 1. Это означает, что при изменении  $N$  фаза матричного элемента междолинного рассеяния в кубических КТ не меняется.

Долинные расщепления достигают максимальных значений в кубических КТ, поверхность которых состоит из граней  $\{001\}$ . В октаэдрических КТ долинные расщепления, наоборот, подавлены, так как их поверхность состоит из граней  $\{111\}$ , перпендикулярных  $L$  долинам. Аналогичный результат был получен в разделе 2.4.2 для нанопроволок. Более подробный аналитический анализ долинного расщепления, как, например, в работах [14; 25; 126], здесь затруднен, так как требует аккуратного учета микроскопии и по сложности не сильно отличается от диагонализации гамильтониана сильной связи.

Величины долинных расщеплений в квантовых точках из PbS достигают де-

сятков мэВ и затухают с ростом диаметра как  $\sim 1/D^2 \div 1/D^3$ , в то время как энергия размерного квантования  $E^{c(v)}(D)$  зависит от диаметра как  $\sim 1/D$ . Это довольно важный с практической точки зрения результат, свидетельствующий о том, энергию пика люминесценции и тонкую структуру экситона в них можно контролировать независимо.

## 3.4 Тонкая структура экситона

Вторым наиболее значимым механизмом формирования тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS является дальнедействующее обменное кулоновское взаимодействие. В этом разделе изложены детали его расчета в методе сильной связи и представлены результаты расчета.

### 3.4.1 Детали численной реализации

Для учета кулоновского взаимодействия электронов и дырок в методе сильной связи используется метод конфигурационного взаимодействия, основной формализм которого изложен в разделе 1.2 первой главы. Ниже приведены детали расчета, касающиеся непосредственно квантовых точек из PbS.

В диссертации для расчета матричных элементов кулоновского взаимодействия в КТ  $\langle pq||rs \rangle$ , см. (1.33) и (1.35), используется приближение независимой от координат диэлектрической функции  $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon_\infty^{\text{bulk}} \equiv \varepsilon_\infty = 19.2$ . Значение  $\varepsilon_\infty = 19.2$  взято из работы [66] и соответствует экспериментальной интерполяции показателя преломления в области высокочастотного (сантиметрового) излучения до нулевой длины волны при температуре 77°К. Такой подход использовался в работе [21] для расчета обменного расщепления в сферических КТ из PbSe методом псевдопотенциала, а его обоснование приведено в работе [127]. В ней показано, что изменение зарядовой плотности внутри квантовой точки при внесении в нее точечного заряда практически совпадает с аналогичным откликом в объемном кристалле. Использование приближения не зависящей от координат экраниров-

ки также приводит к хорошему согласию константы обменного взаимодействия, рассчитанной в рамках методов сильной связи и  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории возмущений [103]. Отметим, что в литературе [128; 129] приводятся и другие значения  $\epsilon_\infty$ , варьирующиеся от 17 до 19.5, которые также близки к 20 (в действительности более высокая точность не нужна). В общем случае, особенно в расчетах из первых принципов, выбор диэлектрической функции  $\epsilon(\mathbf{r})$  в полупроводниках является сложной задачей, которая активно обсуждается в литературе [130].

При расчете вероятностей оптических переходов в КТ со структурой ядро/оболочка из PbS эффекты диэлектрического контраста не учитываются, несмотря на большую величину  $\epsilon \approx 20$  в PbS. Учет диэлектрического контраста при расчете оптических переходов в КТ важен в случае, если i) КТ встроена в диэлектрическую матрицу и при этом важна роль туннельных хвостов волновых функций [A5; A6], ii) необходимо вычислить абсолютную величину сечения поглощения или времени жизни iii) имеется сильная асимметрия зон или КТ заряжена, и необходимо учитывать эффекты зарядов изображений. В КТ из PbS ни один из этих случаев не реализуется: i) в КТ со структурой ядро/оболочка PbS/CdS, которые более подробно описаны в разделе 3.4.3, оболочка из широкозонной матрицы CdS практически не влияет на состояния внутри нанокристалла, ii) в эксперименте и в расчетах основное внимание уделено тонкой структуре экситона и форме линии люминесценции 3.4.3, а не абсолютным значениям сечения поглощения, iii) зонная структура в PbS вблизи  $L$  долины в достаточной степени симметрична и состояния в КТ локализованы вдали от поверхности, поэтому эффектами, связанными диэлектрическим контрастом и зарядами изображениями, в расчете можно пренебречь [131].

Кроме того, результаты расчета показывают, что энергии экситонных уровней, получающиеся в результате диагонализации гамильтониана конфигурационного взаимодействия  $\langle ia | \hat{H} | jb \rangle = [\epsilon_a - \epsilon_i] \delta_{ij} \delta_{ab} - \langle ja || ib \rangle$ , (1.31), быстро сходятся по числу использованных в расчете базисных однократно возбужденных определи-

телей  $|ia\rangle$  (1.30), то есть по числу электронных и дырочных состояний. Настолько быстро, что достаточно учитывать только первые 8 состояний в каждой из зон, относящиеся к основному уровню размерного квантования. Такая хорошая сходимость обусловлена слабой энергией связи экситона в PbS, из-за чего в КТ реализуется режим сильного размерного квантования и кулоновское взаимодействие можно считать небольшим возмущением. В результате гамильтониан конфигурационного взаимодействия в КТ из PbS имеет размерность  $\dim H_{\text{CI}} = 64 \times 64$  (8 одночастичных состояний в каждой зоне), и его диагонализация не представляет собой технических трудностей. В то же время детальный анализ матрицы такой размерности несколько затруднителен, поэтому для интерпретации результатов расчета в КТ из PbS здесь используется эффективная модель тонкой структуры, вывод которой приведен в главе 4.

### 3.4.2 Результаты расчета экситонных состояний

В методе эффективной массы [103] основной вклад в расщепление тонкой структуры экситона в КТ из PbS вносит дальнедействующее обменное кулоновское взаимодействие, которое описывается одной константой  $K$ , уравнение (4.65), и определяет величину расщепления светлых и темных экситонных уровней, как показано на схеме 3.4b. В методе сильной связи, который автоматически учитывает анизотропию массы, геометрию формы поверхности и долинное расщепление, тонкая структура основного экситона устроена значительно сложнее. В КТ с симметрией  $T_d$  экситонные состояния преобразуются как прямое произведение электронных и дырочных представлений  $(\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8) \times (\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8) = 3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 5\Gamma_3 \oplus 8\Gamma_4 \oplus 8\Gamma_5$ , что в сумме дает 27 энергетических уровней, среди которых имеется 8 оптически активных триплетов  $\Gamma_5$ , при этом вырождение всех этих уровней полностью снято. Поэтому в методе сильной связи невозможно, в отличие от долинного расщепления, непосредственно ассоциировать энергии или разности энергий этих уровней с одной константой  $K$ .

Для расчета константы  $K$  необходима аналитическая модель тонкой структуры

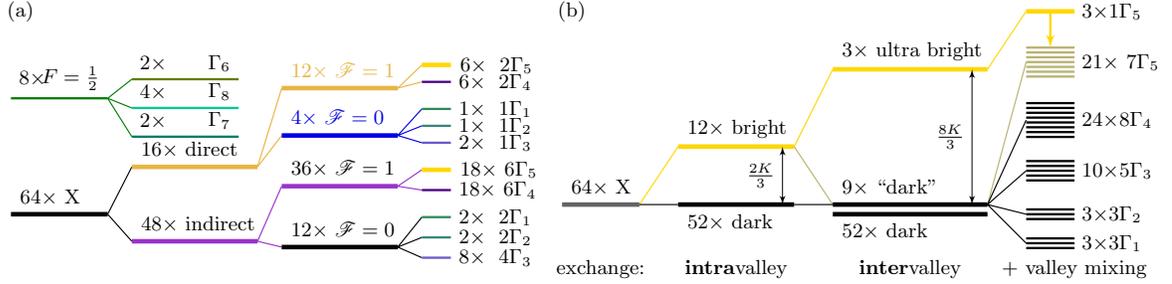


Рис. 3.4: (а) Схема формирования тонкой структуры основного экситонного состояния в квантовых точках из PbS с точечной симметрией  $T_d$  на основе классификации состояний по угловому моменту  $J$ . 64 экситонных уровня условно разделяются на 16 прямых (электрон и дырка локализованы в одной  $L$  долине) и 48 непрямых (электрон и дырка в разных  $L$  долинах) состояниях. В рамках изотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели без учета долинного смешивания эти состояния расщепляются на состояния с  $J = 0, 1$ . Учет долинного смешивания полностью снимает вырождение и приводит к расщеплению состояний на уровни с симметрией  $3\Gamma_1 \oplus 3\Gamma_2 \oplus 5\Gamma_3 \oplus 8\Gamma_4 \oplus 8\Gamma_5$ , где два из восьми оптически активных уровней  $\Gamma_5$  (выделены желтым цветом) образованы прямыми экситонными состояниями, то есть когда электрон и дырка локализованы вблизи одной  $L$  долины. На вставке слева сверху показана схема расщепления одночастичных состояний за счет междолинного смешивания. (б) Такая же схема, полученная при последовательном учете внутридолинного и междолинного обменного взаимодействия и междолинного смешивания на границе квантовых точек. Внутридолинное обменное взаимодействие отщепляет 4 триплета  $\Gamma_5$  на величину  $2K/3$ , где  $K$  — константа обменного взаимодействия. Междолинное обменное взаимодействие в рамках изотропной модели приводит к формированию «сверхъяркого», симметричного по долинному индексу триплета, отщепленного на величину  $8K/3$ , так как ему переходит вся сила осциллятора остальных состояний, в результате чего остальные триплеты  $\Gamma_5$  оказываются «темными» (дипольный матричный элемент равен нулю). Последующий учет междолинного смешивания приводит снятию вырождения и перераспределению силы осциллятора («просветлению») между всеми триплетами с симметрией  $\Gamma_5$ , при этом наибольшая сила осциллятора, как правило, остается у верхнего по энергии триплета.

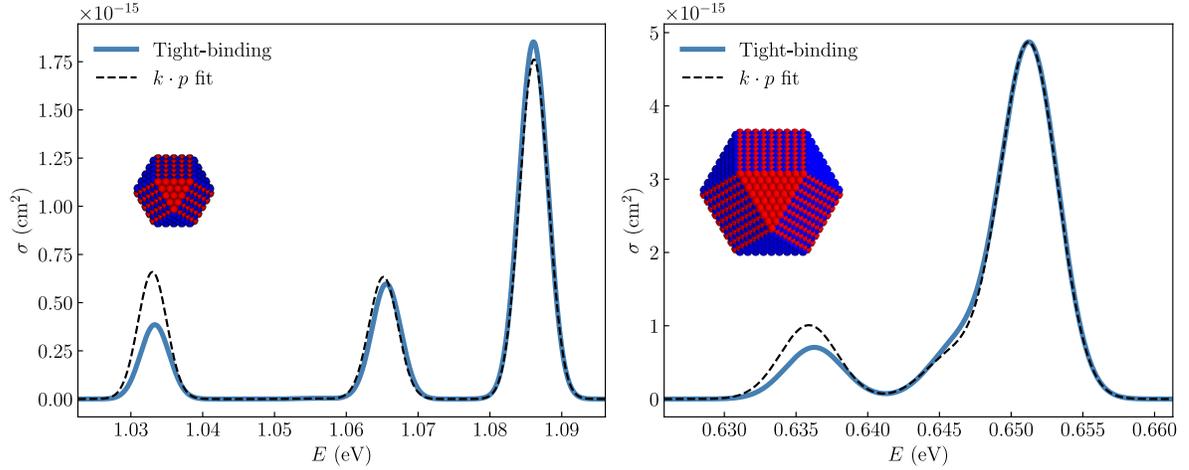


Рис. 3.5: Сечения поглощения  $\sigma_\gamma(E)$  с уширением  $\gamma = 2$  мэВ, построенные для двух кубоктаэдрических квантовых точек с  $D_{\text{eff}} = 3.2$  нм (слева) и  $D_{\text{eff}} = 5.9$  (справа). Сплошной синей линией показан расчет методом сильной связи, прерывистой черной — расчет в рамках расширенной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели. Квантовые точки изображены на вставках с соблюдением масштаба. Параметры  $(N, M)$  этих точек равны соответственно  $(4, 0)$  и  $(8, 0)$ .

экситона, которая изложена в главе 4. Модель содержит в себе девять параметров: шесть энергий одночастичных уровней  $E_6, E_7, E_8$  (по три в каждой из зон), константы прямого  $J$  и дальнедействующего обменного  $K$  кулоновского взаимодействия и параметр анизотропии  $\eta_P$ . Параметр  $\eta_P$  (4.92) феноменологически учитывает анизотропию  $P_{cv}$  в  $L$  долинах, однако расчет показывает, что наилучшим приближением для всего набора рассмотренных КТ является полностью изотропное,  $\eta_P = 1/3$ . По своему построению модель экситона не учитывает отклонение формы поверхности КТ от сферической, микроскопическую структуру КТ, а также кулоновское взаимодействие на соседних атомах (на масштабе постоянной решетки). Соответственно, точно воспроизвести энергии всех 27 уровней экситона она не может. Не смотря на это, как показано в работе [A7], согласие результатов расчета может быть очень хорошим. Этот факт позволил извлечь константы  $J$  и  $K$  непосредственно из атомистического расчета путем подгонки нормированного

сечения поглощения

$$\sigma_\gamma(E) \propto \sum_X F_X g_\gamma(E - E_X). \quad (3.4)$$

Здесь  $F_X, E_X$  — это силы осциллятора и энергии экситонных уровней, а  $g_\gamma$  — гауссиан с уширением  $\gamma = 2$  мэВ. Небольшое уширение было выбрано эмпирически для разрешения нескольких пиков поглощения и сглаживания более тонких деталей структуры уровней. Пример таких спектров  $\sigma_\gamma(E)$ , рассчитанных методом сильной связи и в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели, приведен на Рис. 3.5 для двух кубоктаэдрических КТ с диаметром  $D_{\text{eff}} = 3.2$  нм (слева) и  $D_{\text{eff}} = 5.9$  (справа). Как видно, согласие амплитуды пиков не идеальное. В то же время положение пиков и форма кривых с хорошей точностью совпадают. Похожее согласие спектров наблюдается и для остальных рассмотренных в диссертации КТ.

Для более подробного сравнения спектров поглощения кубоктаэдрической КТ с  $D_{\text{eff}} \approx 3.2$  нм, изображенных на Рис. 3.5 слева, в таблице 3.1 приведены результаты расчета энергий экситонных уровней и сил осцилляторов в рамках метода сильной связи и  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели с оптимизированными параметрами кулоновского взаимодействия  $J$  и  $K$ . В первой и второй колонках таблицы 3.1 приведены энергии экситонных уровней относительно энергии  $E = 0.00$  наиболее яркого, обладающего максимальной силой осциллятора триплета. В третьей и четвертой колонках приведены нормированные на 1 силы осцилляторов  $f_X$  соответствующих уровней, которые определяются как

$$f_X = \frac{F_X}{\sum_{X'} F_{X'}}, \quad F_X = \frac{1}{E_X} \sum_{Y: E_Y = E_X} \sum_{\lambda=x,y,z} \left| \sum_{ia} a_{ia}^Y \langle i|v_\lambda|a \rangle \right|^2. \quad (3.5)$$

Индекс  $Y$  пробегает по всем состояниям каждого спинового триплета и  $\lambda$  — по всем поляризациям. Как видно из таблицы 3.1, расщепления энергетических уровней и их силы осцилляторов практически совпадают. При этом сила осциллятора экситона по состояниям распределена не равномерно: среди восьми оптически активных (по симметрии) триплетов  $\Gamma_5$  наибольшей «ярким» является один, на который приходится больше половины суммарной силы осциллятора тонкой структуры. В

Symmetry	TB, meV	$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , meV	$f_i$ , TB	$f_i, \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$
$\Gamma_1$	-44.16	-44.30		
	-31.36	-31.90		
	-2.73	-2.14		
$\Gamma_2$	-53.45	-54.25		
	-22.08	-22.36		
	-2.69	-2.57		
$\Gamma_3$	-31.03	-31.66		
	-25.19	-24.87		
	-21.60	-21.90		
	-3.30	-2.72		
$\Gamma_4$	-2.86	-2.57		
	-44.13	-44.41		
	-31.53	-32.03		
	-30.87	-31.74		
	-25.21	-24.96		
	-21.59	-22.01		
	-3.40	-2.84		
$\Gamma_5$	-2.74	-2.57		
	-2.69	-2.35		
	-52.74	-53.03	0.135	0.213
	-30.98	-31.62	0.001	0.001
	-25.14	-24.83	0.001	0.001
	-22.08	-22.15	0.002	0.001
	-20.48	-20.84	0.208	0.203
	-3.31	-2.72	0.003	0.001
	-2.74	-2.39	0.001	0.000
	0.00	0.23	0.649	0.580

Таблица 3.1: Энергии экситонных уровней и нормированные силы осцилляторов в кубоктаэдрической квантовой точке ( $N = 4, M = 0, D_{\text{eff}} \approx 3.2$  нм), рассчитанные методом сильной связи и в рамках эффективной модели 4 с оптимизированными параметрами  $J = 59.8$  и  $K = 1.91$  (мэВ). Энергии (мэВ) долинных расщеплений:  $E_7^c - E_8^c = -29.2$ ,  $E_8^c - E_6^c = 19.5$ ,  $E_7^v - E_8^v = 0.3$ ,  $E_8^v - E_6^v = -22.4$ .

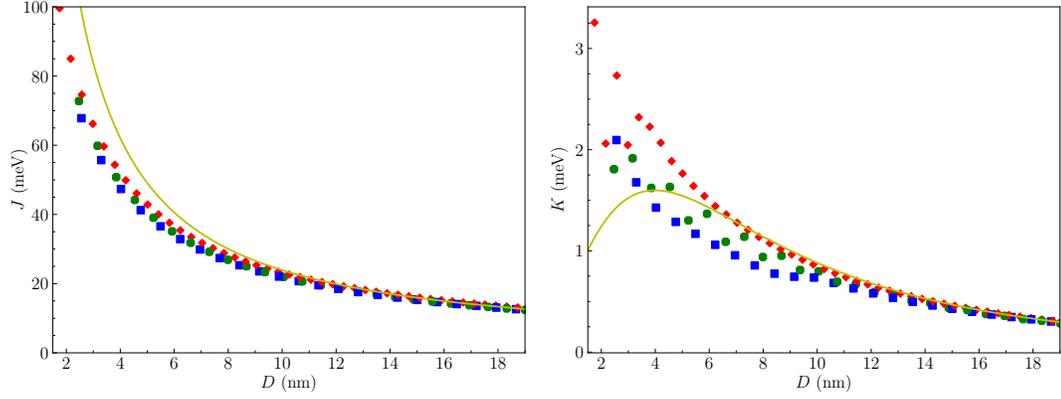


Рис. 3.6: Константы прямого  $J$  (слева) и обменного  $K$  (справа) кулоновского взаимодействия в квантовых точках из PbS, рассчитанные методом сильной связи и в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории. Расчет методом сильной связи показан символами, форма и цвет которых соответствует Рис. 3.3 и отображает форму квантовых точек. Расчет в рамках метода эффективной массы показан сплошными желтым линиями.

работе [A7] такой триплет был назван «сверхъярким», так как он доминирует в спектрах оптического поглощения КТ и проявляется в спектрах фотолюминесценции уже при комнатной температуре. Причиной его формирования является междолинное обменное кулоновское взаимодействие, в то время как сила осциллятора остальных триплетов  $\Gamma_8$  обусловлена междолинным смешиванием состояний. С ростом размера КТ роль междолинного смешивания уменьшается, что проявляется в меньших амплитудах побочных пиков в КТ большего размера на Рис. 3.5. Формирование «сверхъяркого» триплета, роль обмена и долинного расщепления объясняются в разделе 4.2.4 в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели.

Для подгонки спектров константы  $J$  и  $K$  в нулевом приближении были рассчитаны по формулам (4.53) и (4.65), затем их значения были оптимизированы методом наименьших квадратов. Отметим, что константу  $J$  с достаточной точностью можно также вычислить как сдвиг средней энергии экситона до и после учета кулоновского взаимодействия. Результаты расчета констант прямого  $J$  и обменного  $K$  кулоновского взаимодействия методом сильной связи и в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории приведены на Рис. 3.6 как функция эффективного диаметра КТ из PbS. Форма и цвет символов соответствуют Рис. 3.2 и 3.3 и отображают форму КТ.

Аналитические кривые (желтые линии) рассчитаны в соответствии с (4.65), (4.53) с параметрами (4.18), которые приведены в атомных единицах и получены путем подгонки зонной структуры вблизи  $L$  долин, см. раздел 1.1.2. Как видно, величины  $J$  и  $K$  в методе сильной связи и  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  теории очень похожи, особенно в диапазоне диаметров от 10 до 20 нм, где они практически совпадают. Кроме того, параметры кулоновского взаимодействия слабо зависят от формы поверхности квантовых точек, так же как и энергии уровней размерного квантования  $E_8$ , см. Рис. 3.2. Небольшие осцилляции константы обменного расщепления  $K$  и ее зависимость от формы поверхности связаны с микроскопической структурой квантовых точек.

### 3.4.3 Сравнение с экспериментом

Тонкая структура экситона не может быть измерена на массиве квантовых точек из PbS из-за слишком большого неоднородного уширения [132]. Поэтому в работе [A4] результаты расчета были сопоставлены с экспериментом по фотолюминесценции (ФЛ) одиночных квантовых точек PbS/CdS со структурой ядро/оболочка.

В эксперименте исследовались спектры ФЛ одиночных квантовых точек со структурой ядро/оболочка PbS/CdS с размером ядра порядка 3 нм, в диапазоне температур от 4° до 250°К. Один из наиболее значимых результатов этой работы приведен на Рис. 3.7, где показана температурная зависимость спектров ФЛ трех разных КТ из PbS. Также здесь приведен пример электронных микрофотографий двух КТ в высоком разрешении. Как было отмечено ранее в разделе 3.3.1, широкозонная матрица CdS ( $E_g \approx 2.5$  эВ) практически не влияет на спектр ядра из PbS и поэтому не учитывается в расчете, так как наблюдаемая энергия пика люминесценции составляет порядка 1 эВ.

В эксперименте [A4] КТ со структурой ядро/оболочка были получены методами коллоидной химии в два этапа: сначала выращивались КТ из PbS, затем формировались их оболочки из CdS путем реакции ионного обмена. Размер ядер по мере роста оболочки контролировался по положению ансамблевого пика фотолюминесценции. Реакция ионного обмена прекращалась при достижении энергией

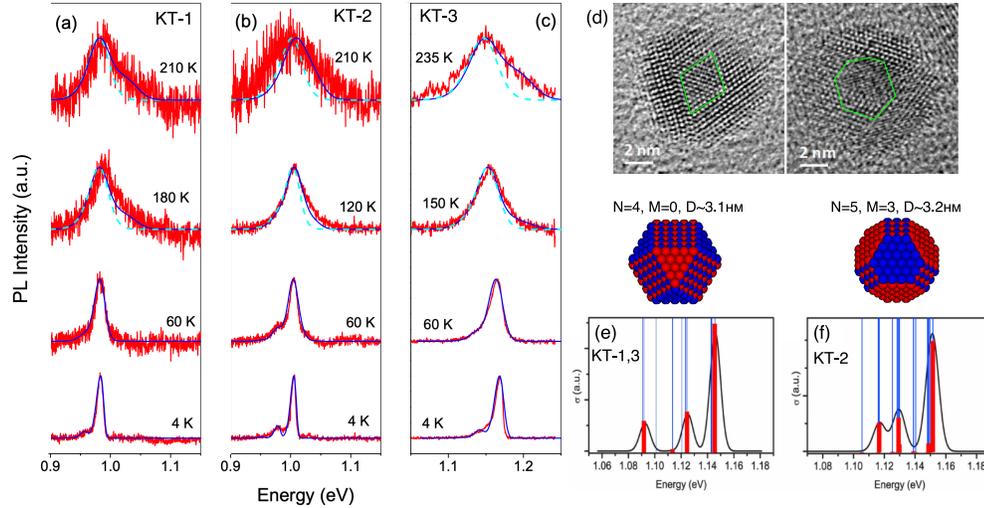


Рис. 3.7: (a,b,c) Температурная зависимость спектров фотолюминесценции трех разных квантовых точек из PbS. Красными линиями показаны экспериментальные спектры, светло-синими — результат моделирования с учетом экситон-фононного взаимодействия и без учета тонкой структуры экситона (симметричное уширение), сплошными синими линиями — то же, но с учетом тонкой структуры экситона (асимметричное уширение за счет заселения «сверхъяркого» триплетного уровня, лежащего выше по энергии). (d) Пример микрофотографии одиночных квантовых точек из PbS в оболочке CdS. Приблизительные границы ядра из PbS выделены зеленым цветом. (e) КТ с  $D \approx 3.16$  нм и  $\eta = 0$ , моделирующая КТ-1,3. Уровни тонкой структуры экситона показаны тонкими вертикальными линиями, сила осцилляторов наиболее ярких триплетов показана красными линиями. Для наглядности черной линией показан спектр поглощения с фиктивным уширением  $\gamma = 4$  мэВ. (f) То же для КТ с  $D \approx 3.25$  нм и  $\eta = 0.6$ , моделирующей КТ-2.

пика порядка 1 эВ, в результате чего размер ядер из PbS составлял от 2 до 3 нм, а толщина оболочки из CdS — около 3 нм. Для исследования спектров ФЛ квантовые точки возбуждались титан-сапфировым лазером на длине волны 840 нм (1.48 эВ), значительно большей энергии пика ФЛ (1 ÷ 1.2 эВ). При низких температурах за счет быстрой релаксации фотовозбужденных носителей ФЛ происходит от нижнего по энергии оптически активного спинового триплета, а ширина линии составляет от 8 до 25 мэВ. Форма пика при низкой температуре имеет вид нулевой фонной линии с боковой полосой и описывается феноменологической моделью с учетом трех фоннных мод. Такая модель достаточно хорошо описывает спектры ФЛ квантовых точек при низких температурах, однако с ростом температуры

форма спектра становится асимметричной: справа от пика люминесценции появляется плечо, которое эта модель описать не может.

Появление плеча в спектре ФЛ с ростом температуры обусловлено наличием тонкой структуры экситонных состояний. Для того, чтобы это показать, были выбраны две модельные КТ с параметрами  $N = 4, M = 0$  (КТ-1,3) и  $N = 5, M = 3$  (КТ-2), в которых положение пика люминесценции похоже на наблюдающееся в эксперименте. Расщепление тонкой структуры экситона, то есть расстояние между верхним и нижним по энергии оптически активными триплетами, составляет в них несколько десятков мэВ. Это соответствует сдвигу дополнительного гауссиана, необходимого для описания наблюдающегося плеча в спектрах люминесценции, относительно основного пика. Эти две модельные КТ использовались для подгонки экспериментальных спектров, показанных на Рис. 3.7а,b,c). Тонкая структура и силы осцилляторов экситонных уровней, а также микроскопическая структура и форма поверхности модельных КТ изображены на Рис. 3.7e,f). Тот факт, что для описания трех экспериментальных спектров использовались две модельные КТ обусловлен тем, что в эксперименте нет доступа к точной микроскопической структуре КТ и они, вероятнее всего, не идеальны.

Результаты расчета спектров фотолюминесценции модельных КТ с учетом теплового уширения и коэффициентов заселенности  $\propto e^{-E/kT}$  состояний тонкой структуры экситона приведены на Рис. 3.7а,b,c). Сплошными синими линиями показан расчет с учетом тонкой структуры экситона, прерывистыми светло-синими линиями — без нее. Экспериментальные спектры показаны красными линиями. Видно, что модельные спектры с учетом тонкой структуры экситона значительно лучше описывают эксперимент при температурах выше 100°К. Особенно хорошо это заметно для КТ-1 и КТ-3, показанных на Рис. 3.7а,c). При низких температурах форма спектра определяется экситон-фононным взаимодействием.

### 3.5 Низкотемпературная фотолюминесценция в магнитном поле: модель квантовых точек с дефектами

Помимо эксперимента по температурной зависимости фотолюминесценции, в диссертации также был проанализирован эксперимент по низкотемпературной фотолюминесценции квантовых точек из PbS в магнитном поле [A9].

В эксперименте исследовалась низкотемпературная (4°K) фотолюминесценция одиночных квантовых точек в линейных  $S$ ,  $P$  и циркулярных  $\sigma^\pm$  поляризациях в диапазоне магнитных полей  $B$  от 0 до 8.5 Т. В линейных  $S$  и  $P$  поляризациях наблюдалось анизотропное расщепление пиков  $\Delta E_{XY}$  порядка десятых долей мэВ, которое слабо зависит от магнитного поля, а в циркулярных поляризациях — зеемановское расщепление. Примеры экспериментальных спектров в линейной и циркулярной поляризациях приведены на Рис. 3.8 для трех разных КТ. Также здесь приведены значения угла поворота  $S$  поляризации в плоскости  $XY$ , при котором анизотропное расщепление максимально. Разброс значений углов поворота свидетельствует о случайной ориентации КТ и их излучающих диполей в пространстве. При этом малые значения анизотропного расщепления свидетельствуют о том, что форма КТ близка к кубической.

На Рис. 3.10 приведены экспериментальные данные для 10 КТ PbS/CdS со структурой ядро/оболочка и результаты численного моделирования энергии пика ФЛ  $E_{PL}$ , анизотропного расщепления  $\Delta E_{XY}$  и  $g$ -факторов для 14 модельных КТ из PbS. В данной выборке  $g$ -фактор неравномерно возрастает с ростом энергии пика (при уменьшении размера КТ), в то время как анизотропное расщепление четкой зависимости от энергии пика не имеет. Результаты численного моделирования показывают, что наблюдаемые в эксперименте величины  $\Delta E_{XY}$  и  $g$  скорее зависят от энергии пика  $E_{PL}$  случайным образом и обусловлены в основном формой поверхности КТ и структурой поверхностных дефектов.

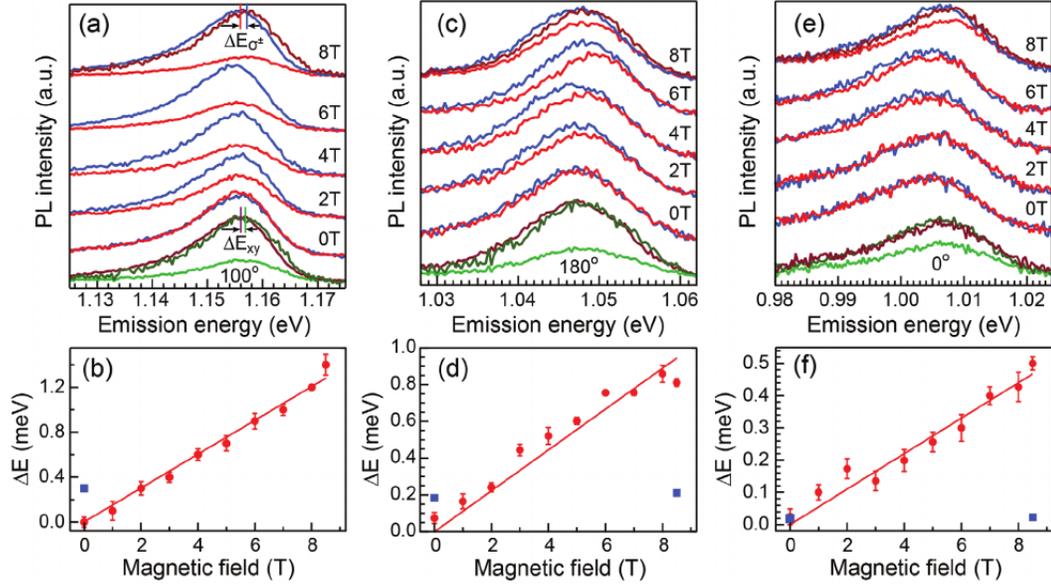


Рис. 3.8: а,с,е) Экспериментальные спектры фотолюминесценции квантовых точек из РbS в магнитном поле. Спектры в циркулярной поляризации  $\sigma^\pm$  показаны красными и синими линиями для разных значений магнитного поля, спектры в линейной  $S, P$  поляризации показаны светло-зелеными и коричневыми линиями в нулевом магнитном поле. b,d,f) Расщепление пиков циркулярной поляризации  $\Delta E_{\sigma^\pm}$  и линейное приближение с  $g$ -факторами 2.44, 1.88 и 0.95 показаны красными точками. Анизотропные расщепления  $\Delta E_{XY} \approx 335, 184(211)$  и  $19(23)$  мкэВ при  $B = 0$  ( $B = 8.5$  T) показаны синими точками

### 3.5.1 Модель квантовых точки с дефектами

Для моделирования наблюдаемых в эксперименте энергий пиков люминесценции  $E_{PL}$ ,  $g$ -факторов и анизотропного расщепления  $\Delta E_{XY}$  в работе [A9] были рассмотрены квантовые точки с поверхностными дефектами. Как и для описания температурной зависимости фотолюминесценции 3.4.3, роль оболочки из CdS и возможного наличия упругих деформаций при моделировании не учитывалась.

На первом этапе был сделан расчет  $g$ -факторов идеальных КТ с кубической симметрией, подробно описанных в разделе 3.2. Так как в эксперименте исследуется низкотемпературная ФЛ, а расщепления между оптически активными триплетами составляет десятки мэВ 3.4, то в фотолюминесценции участвуют только нижние по энергии экситонные уровни как схематически показано на Рис. 3.9.

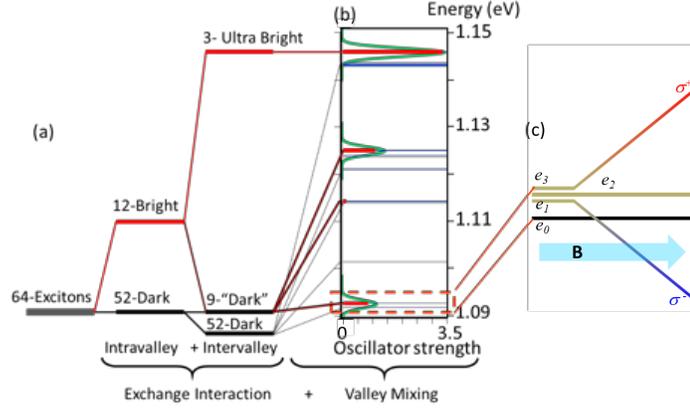


Рис. 3.9: а) Схема расщепления основного 64-хкратно вырожденного экситонного состояния в квантовых точках из PbS. б) Распределение силы осциллятора по уровням тонкой структуры экситона и нормированный спектр поглощения. в) Расщепление нижнего по энергии оптически активного спинового триплета, формирующего структуру спектра низкотемпературной фотолюминесценции.

В КТ с симметрией  $T_d$  анизотропное расщепление отсутствует, диполи и  $g$ -фактор полностью изотропны, поэтому достаточно рассмотреть магнитное поле, направленное вдоль оси  $z \parallel [001]$ . Вероятность испускания фотона с заданной поляризацией  $e_\lambda$  определяется силой осциллятора

$$F_X^\lambda \propto \left| \sum_{ia} C_{ia}^{X*} \mathbf{p}_{ai} e_\lambda \right|^2, \quad (3.6)$$

где  $C_{ia}^X$  — это коэффициенты разложения экситонного состояния  $X$  в методе конфигурационного взаимодействия, см. раздел 1.2, и  $\mathbf{p}_{ai} = \langle ia | \hat{\mathbf{p}} | 0 \rangle \equiv \langle a | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle$  — матричный элемент оператора импульса. Спектр фотолюминесценции  $\sigma_\lambda$  пропорционален

$$\sigma_\lambda(\mathbf{B}, E) \propto \sum_X F_X^\lambda(\mathbf{B}) g_\gamma(E - E_X(\mathbf{B})) e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (3.7)$$

где  $g_\gamma$  — гауссиан, описывающий однородное уширение  $\gamma$ , а  $E_X(\mathbf{B})$  — уровни энергии экситонных состояний в магнитном поле. Учет тепловых коэффициентов заселения  $\exp(-E/kT)$  приводит к тому, что в расчете достаточно учитывать только четыре нижних по энергии уровня, как схематически показано на Рис. 3.9. Однородное уширение в КТ из PbS  $\gamma \approx 16 \pm 8$  мэВ [A4] намного больше зеема-

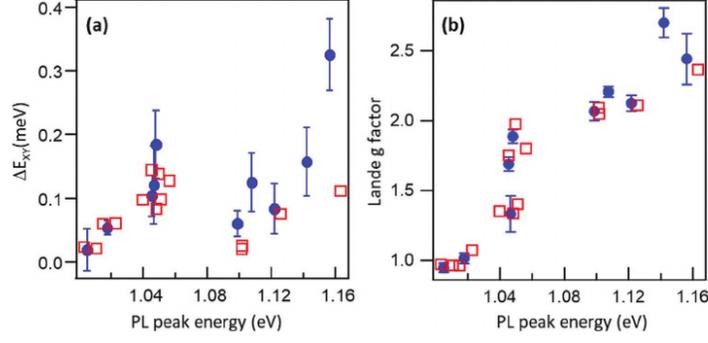


Рис. 3.10: Анизотропные расщепления,  $g$ -факторы и энергии пиков люминесценции  $E_{PL}$  одиночных квантовых точек из PbS. Синие сплошные точки со шкалой погрешности — экспериментальные данные, красные полые точки — результат численного моделирования методом сильной связи.

новского расщепления, поэтому разностью заселенности нижних уровней можно пренебречь, и положение пика люминесценции вычисляется как усредненное по силе осциллятора значение

$$E_{\lambda}(\mathbf{B}) = \frac{\sum_X F_X(\mathbf{B}) E_X(\mathbf{B})}{\sum_X F_X(\mathbf{B})}, \quad (3.8)$$

а  $g$ -фактор в направлении  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{B}$  определить как

$$g(\mathbf{n}) = \lim_{B \rightarrow 0^+} \frac{E_+(\mathbf{B}) - E_-(\mathbf{B})}{\mu_B B}. \quad (3.9)$$

Результаты расчета  $g$  факторов идеальных кубических, кубоктаэдрических и октаэдрических КТ приведены на Рис. 3.11. Для сравнения здесь же приведены экспериментальные данные ансамблевых измерений коллоидных КТ из PbS из работы [133]. Расчет показывает, что  $g$ -факторы нижних по энергии экситонных состояний крайне чувствительны к форме квантовых точек и к числу атомных слоев, вплоть до того, что КТ с четным или нечетным числом атомных слоев  $N$  демонстрируют разную зависимость  $g$ -факторов от размера и, соответственно, энергии пика люминесценции. Это обусловлено тем, что структура нижнего по энергии спинового триплета полностью определяется междолинным смешиванием. Поэтому естественно ожидать схожие с долинным расщеплением 3.3.2 осцилляции  $g$ -факторов. В частности, данные из работы [133] очень похожи на  $g$  факторы октаэдрических КТ с нечетным числом  $N$ .

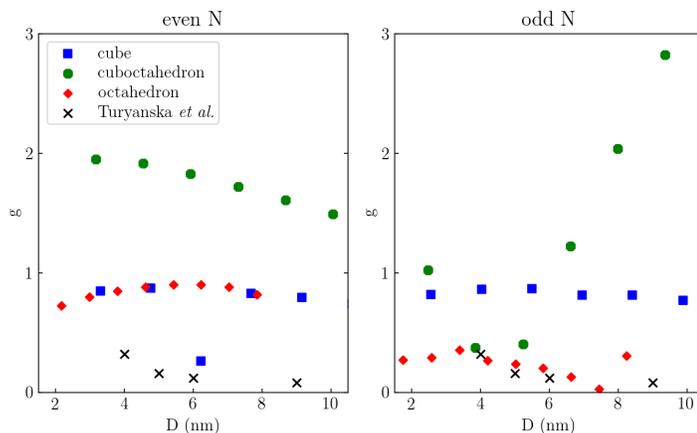


Рис. 3.11:  $g$ -фактор нижнего по энергии оптически активного триплета в идеальных КТ с (а) четным и (б) нечетным числом  $N$  как функция эффективного диаметра. Красными, зелеными и синими символами показаны октаэдрические, кубоктаэдрические и кубические КТ. На графиках также приведены  $\times$  результаты ансамблевых измерений  $g$ -факторов из работы [133].

Второй этап — моделирование анизотропных расщеплений  $\Delta E_{XY}$  и  $g$ -факторов в реальных КТ. Анизотропные расщепления являются прямым следствием нарушения кубической симметрии КТ, поэтому для их учета в расчете требуется понижение симметрии. Так как анизотропные расщепления небольшие, и микрофотографии исследуемых КТ [A4] показывают скорее незначительные отклонения от формы от ограниченных с кубической симметрией КТ, то в работе [A9] была выдвинута гипотеза, что  $\Delta E_{XY}$  обусловлено наличием поверхностных дефектов в виде лишних/отсутствующих атомов, возникающих в результате реакции ионного обмена Pb и Cd. Более сильная анизотропия формы КТ была исключена из рассмотрения. В отличие от CdSe [134] где анизотропное расщеплений порядка  $1 \div 3$  мэВ обусловлено анизотропией формы КТ, здесь это вероятнее всего не так. Расчеты показывают, что даже один удаленный или добавленный слой атомов к одной из граней КТ приводит к гораздо большим анизотропным расщеплениям, чем наблюдаются в эксперименте.

Для моделирования КТ поверхностными дефектами не использовались дополнительные параметры и не учитывались упругие деформации. Такое приближе-

ние безусловно является достаточно грубым и не претендует на возможность реконструкции реальной атомной структуры КТ в эксперименте, однако позволяет оценить масштаб вызываемых поверхностными дефектами анизотропных расщеплений, исследовать разброс  $g$ -факторов и энергий пика люминесценции.

В качестве базовых (без дефектов) КТ использованы идеальные КТ с кубической симметрией  $T_d$ , форма и размер которых задается двумя целыми числами  $N, M$ , как описано в разделе 3.2. Для систематизации поверхностных дефектов в численном расчете использовались три дополнительных целых числа:  $S$  — семя генератора псевдослучайных чисел (алгоритм «Вихрь Мерсена», стандартный ГПСЧ для библиотеки `numpy` [135]),  $K$  — количество отсутствующих ( $K > 0$ ) или лишних ( $K < 0$ ) атомов на поверхности КТ, и  $I$  — порядковый номер случайной выборки поверхностных атомов, которая задает конфигурацию дефекта. (Семя и номер выборки характеризует внутреннее состояние ГПСЧ). Такой способ построения позволяет, с одной стороны, сгенерировать достаточно большую выборку КТ с поверхностными дефектами, а, с другой, — обеспечивает воспроизводимость результатов, так как порядок атомов при построении КТ фиксирован. Всего для моделирования экспериментальных данных было рассмотрено несколько десятков тысяч КТ с различными формами, размерами и разными конфигурациями дефектов.

Из-за случайности конфигураций поверхностных дефектов изотропные спиновые триплеты в них расщеплены, и их дипольные моменты направлены тоже случайным образом. Это моделирует случайность ориентации КТ в пространстве, поэтому магнитное поле достаточно зафиксировать направленным вдоль оси  $[001]$ . При этом первые четыре экситонных уровня в таких КТ не обязательно являются спиновыми синглетом и триплетом. Из-за наличия дефекта и междолинного смешивания порядок этих уровней может быть любым: они могут оказаться набором синглетов и дублетов или темного триплета. Считается, что такие КТ практически не излучают и, соответственно, не видны в эксперименте. В диссертации они

не рассматриваются.

Анализ выборки модельных КТ с дефектами на возможность совпадения энергии пика  $E_{PL}$ ,  $g$ -фактора и анизотропного расщепления  $\Delta E_{XY}$  с экспериментальными данными в работе [A9] был проведен в два этапа. На первом этапе КТ проверялись по критерию похожести четырех нижних по энергии экситонных состояний  $e_0, e_1, e_2, e_3$  на пару синглет-триплет: одно состояние  $e_0$  должно быть темным, а дипольные моменты остальных  $e_1, e_2, e_3$  должны быть с хорошей точностью ортогональны и иметь схожие силы осцилляторов. На этом этапе было рассмотрено несколько десятков тысяч КТ с разными конфигурациями дефектов в диапазоне диаметров от 2.5 до 3.5 нм, что соответствует диапазону наблюдаемых в эксперименте пиков люминесценции. Отметим, что точная ортогональность и равенство сил осцилляторов в КТ со случайными дефектами не достигается.

На втором этапе среди КТ с похожими на синглет-триплет нижними уровнями были рассчитаны энергии пика  $E_{PL}$ ,  $g$ -факторы и анизотропное расщепление  $\Delta E_{XY}$ . В качестве анизотропного расщепления в соответствии с экспериментом использовалась максимально возможная разность энергий пика в  $S$  и  $P$  поляризациях в нулевом магнитном поле

$$\Delta E_{XY} = \max_{\varphi} |E_{x'}(0) - E_{y'}(0)| . \quad (3.10)$$

Здесь  $\varphi$  – угол поворота между осями  $x$  и  $x'$  в плоскости  $(x, y) \equiv (001)$ , а  $E_{\lambda}(\mathbf{B})$  определено в (3.8). Для расчета  $g$ -фактора использовалось выражение (3.9). В результате было отобрано 14 КТ, в которых одновременно  $E_{PL}$ ,  $\Delta E_{XY}$  и  $g$ -фактор очень близки к экспериментальным. Результаты расчета вместе с экспериментальными данными приведены на Рис. 3.10. Для каждой из этих КТ был проведен анализ эволюции четырех нижних по энергии экситонных состояний и наблюдаемых пиков люминесценции в магнитном поле, пример которого показан на Рис. 3.12.

На Рис. 3.12а изображена одна из таких КТ, имеющая форму усеченного куба ( $\eta = -0.5$ ) с энергией пика люминесценции  $E_{PL} = 1.05$  эВ и поверхностным дефектом из  $K = 34$  отсутствующих атомов. Здесь же показаны кристаллографические

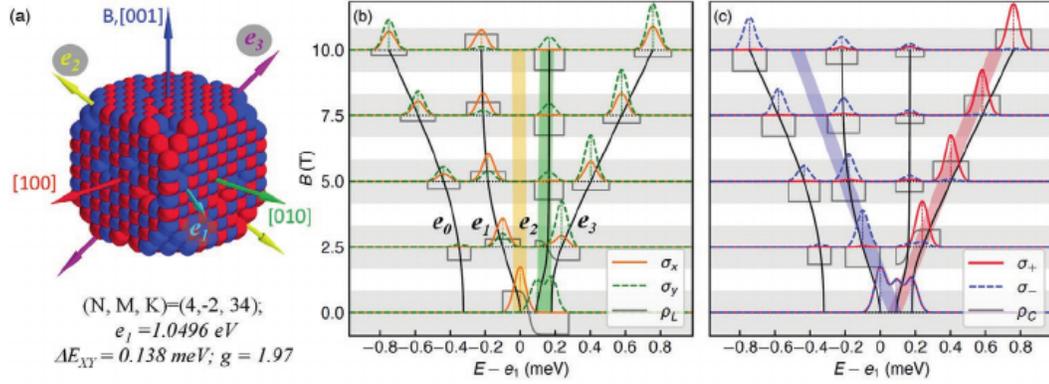


Рис. 3.12: Эволюция нижних экситонных состояний в модельной квантовой точке (а) с формой усеченного куба ( $\eta = -0.5$ ) и поверхностным дефектом из  $K = 34$  отсутствующих атомов. Кристаллографические оси и оси диполей  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  изображены цветными стрелками. Эволюция состояний и положений видимых пиков люминесценции в магнитном поле в линейных (b) и циркулярных (c) поляризациях. Положения пиков в линейных поляризациях показаны широкими желтой и зеленой линиями, аналогичные пики в циркулярных поляризациях показаны красной и синей линиями. Спектры  $\sigma_{x(y)}$  и  $\sigma_{\pm}$  построены с небольшим уширением  $\gamma = 0.02$  мэВ. Серыми линиями показаны  $\rho_L, \rho_C$  — степени линейной и циркулярной поляризации соответствующих спектров, границы их значений  $\pm 1$  обозначены светло серыми областями.

оси  $[100], [010], [001] \parallel \mathbf{B}$  и векторы дипольных моментов триплетных состояний  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ . Дипольный момент  $\mathbf{e}_1$  лежит практически в плоскости  $(001)$  и выбран в качестве оси  $x$  линейной поляризации  $\sigma_x$ . На Рис. 3.12b показана эволюция нижних экситонных состояний в магнитном поле. Уровни энергии показаны черными линиями, сплошными желтыми и прерывистыми зелеными линиями изображены нормированные спектры (3.7) в линейной  $S$  и  $P$  поляризации  $\sigma_x(E)$  и  $\sigma_y(E)$  при  $B = 0, 2.5, 5, 7.5$  и  $10$  Т. Для визуализации сил осцилляторов соответствующих уровней спектры  $\sigma_{\lambda}(E)$  построены относительно энергии диполя  $\mathbf{e}_1$  с небольшим уширением  $\gamma = 0.02$  мэВ. Широкие желтая и зеленая линии показывают положение видимых пиков люминесценции (3.8)  $x$  и  $y$  поляризациях. Степень линейной поляризации  $\rho_L = (\sigma_x - \sigma_y)/(\sigma_x + \sigma_y)$  показана тонкой серой линией, область ее значений от  $-1$  до  $+1$  — широкими серыми областями. На Рис. 3.12c изображено то же самое для циркулярных поляризаций  $\sigma_+, \sigma_-$ .

На Рис. 3.12 оба диполя  $e_2, e_3$  направлены под углом к оси  $[001] \parallel \mathbf{B}$  и имеют ненулевые проекции в плоскости  $(001)$ . Соответственно, они оба вносят вклад в люминесценцию в линейных  $S$  и  $P$  поляризациях, наблюдаемых в эксперименте. Эволюция энергий в магнитном поле показывает, что структура нижнего излучающего триплета устроена сложным образом: в ней имеются антипересечения темного и светлого состояний (между  $e_0$  и  $e_1$  при  $B = 4$  Т на Рис. 3.12), а констант анизотропного расщепления несколько  $\Delta E_{XY}, \Delta E_{XZ}, \Delta E_{YZ}, \Delta E_{XS}$ . Однако, из-за большого однородного уширения ( $16 \pm 8$  мэВ [A4]) наблюдение таких тонких эффектов является трудной задачей и на сегодняшний день не реализовано в эксперименте. Остальные 13 модельных КТ имеют схожую структуру нижних по энергии экситонных уровней и анизотропных расщеплений.

Результаты расчета показывают, что в КТ из PbS взаимодействие экситонов с магнитным полем является нетривиальным и во многом определяется междолинным смешиванием и микроскопической структурой их поверхности. Нижние по энергии экситонные состояния, как правило, являются темным синглетом и оптически активным триплетом, уровни которых расщепляются в магнитном поле в соответствии с проекциями углового момента. В рассмотренной выборке модельных КТ с поверхностными дефектами величина анизотропного расщепления прямо пропорциональна размеру дефекта и достигает не более единиц мэВ. Также в выборке наблюдался сравнительно небольшой разброс энергий пиков люминесценции относительно своих положений в идеальных КТ. В то же время разброс  $g$ -факторов в ней довольно значительный (от 0 до 10), что говорит о важной роли поверхностных дефектов в его формировании.

### 3.6 Краткие итоги

В главе 3 получены следующие конкретные результаты:

- Сделан расчет энергий размерного квантования, долинных расщеплений и констант кулоновского взаимодействия в ограненных квантовых точках из

PbS. Показано, что в них, как и в нанопроволоках, долиное расщепление сильно зависит от формы поверхности, при этом остальные величины с хорошей точностью могут быть рассчитаны в рамках изотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели.

- Показано, что анизотропные расщепления и разброс  $g$ -факторов, наблюдаемые в эксперименте по низкотемпературной фотолюминесценции квантовых точек из PbS в магнитном поле, могут быть обусловлены поверхностными атомными дефектами.

## Глава 4

# Модель тонкой структуры экситона в квантовых точках из халькогенидов свинца

Последняя глава диссертации посвящена построению модели тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS, обладающих кубической симметрией. Здесь подробно рассмотрены размерное квантование и симметрия состояний, а также приведен расчет матричных элементов внутри- и междолинного кулоновского взаимодействия и оптических переходов. В первой части главы описана используемая  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модель [103], явный вид волновых функций и их симметризация, вычислен матричный элемент оператора импульса. Во второй части представлен расчет кулоновских матричных элементов с учетом многодолинности PbS и объяснена причина формирования «сверхъяркого» триплета.

В этой главе, если не оговорено иначе, используется атомная система единиц Хартри, в которой постоянная Планка, элементарный заряд и масса электрона равны  $\hbar = e = m_0 = 1$ .

### 4.1 Обобщенный метод эффективной массы

В основе модели тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS и других халькогенидов свинца лежит 4-х зонная изотропная  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модель [103], описанная в разделе 2.2 для нанопроволок. В этой главе волновые функции удобнее пред-

ставлять в виде спиноров

$$|\Psi\rangle = \hat{u} |L^-\rangle + \hat{v} |L^+\rangle, \quad (4.1)$$

где  $|L^-\rangle, |L^+\rangle$  — блоховские функции в зоне проводимости (нечетная) и валентной зоне (четная) в  $L$  долине, а  $\hat{u}, \hat{v}$  — комбинации плавных огибающих и спиноров, являющиеся решениями изотропного  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  гамильтониана

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{E_g}{2} - \alpha_c \Delta\right) & -iP(\boldsymbol{\sigma} \nabla) \\ -iP(\boldsymbol{\sigma} \nabla) & -\left(\frac{E_g}{2} - \alpha_v \Delta\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{u} \\ \hat{v} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \hat{u} \\ \hat{v} \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Стоит отметить, что в квантовых точках из PbS с кубической или сферической симметрией учет анизотропии массы, в отличие от нанопроволок, не приводит к дополнительному расщеплению основного уровня размерного квантования и, как показано в работе [103], им можно пренебречь.

#### 4.1.1 Размерное квантование и явный вид волновых функций

Основная цель данного раздела — представить явно волновые функции в квантовых точках из PbS, необходимые для расчета кулоновского взаимодействия, в компактном виде (4.1). Также здесь, следуя работам [103] и [A7], изложены основные выкладки для расчета уровней размерного квантования.

##### Размерное квантование в сферических КТ

В рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории КТ из PbS с кубической симметрией  $T_d$  моделируются идеальными сферами с радиусом  $R = D/2$ . Как показано в разделе 3.3.1, это приближение достаточно хорошо согласуется с расчетом методом сильной связи даже для ограниченных КТ.

В сферических КТ решения удобно искать в виде собственных функций оператора полного углового момента  $\hat{\mathbf{J}}$ , которые являются комбинациями обычных  $j_l$  и модифицированных  $i_l$  сферических функций Бесселя первого рода и шаровых спиноров  $\hat{\Omega}_{J,M}^l$  [73]. Четность шаровых спиноров  $(-1)^l$  задается орбитальным

квантовым числом, связанным с полным угловым моментом как  $l = J \pm 1/2$ . Оно должно отличаться на 1 для спиноров  $\hat{u}$  и  $\hat{v}$ , так как блоховские функции в разных зонах имеют разную четность.

С учетом этого набор решений уравнения (4.2), который соответствует четности  $(-1)^{J+1/2}$  волновой функции (4.1), можно представить в виде

$$\begin{cases} \hat{u}_M(\mathbf{r}) = A j_{J-1/2}(k_+ r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J-1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \\ \hat{v}_M(\mathbf{r}) = B j_{J+1/2}(k_+ r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J+1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \end{cases} \quad (4.3)$$

где, используя соотношение

$$(\boldsymbol{\sigma} \nabla) j_{J\pm 1/2}(k_+ r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J\pm 1/2} = \mp k_+ j_{J\mp 1/2}(k_+ r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J\mp 1/2} \quad (4.4)$$

и первую пару уравнений (4.2), можно найти связь  $A$  и  $B$

$$B = i \frac{E_g + 2\alpha_c k_+^2 - 2E}{2P k_+} A \equiv i \rho_+(E) A. \quad (4.5)$$

Вторая пара уравнений (4.2) приводит к  $k_+ = \sqrt{\Sigma(E) + \Lambda(E)}$  где  $\Sigma, \Lambda$  определены в уравнении (2.7) главы 2.

Второй набор линейно независимых решений (4.2) с четностью волновой функции  $(-1)^{J+1/2}$  выражается через модифицированные функции Бесселя

$$\begin{cases} \hat{u}_M(\mathbf{r}) = C i_{J-1/2}(k_- r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J-1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \\ \hat{v}_M(\mathbf{r}) = D i_{J+1/2}(k_- r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J+1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \end{cases} \quad (4.6)$$

где, используя соотношение

$$(\boldsymbol{\sigma} \nabla) i_{J\pm 1/2}(k_- r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J\pm 1/2} = -k_- i_{J\mp 1/2}(k_- r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J\mp 1/2} \quad (4.7)$$

и первую пару уравнений (4.2), можно найти связь  $C$  и  $D$

$$D = i \frac{E_g - 2\alpha_c k_-^2 - 2E}{2P k_-} C \equiv i \rho_-(E) C. \quad (4.8)$$

Вторая пара уравнений (4.2) приводит к  $k_- = \sqrt{\Sigma(E) - \Lambda(E)}$ .

Аналогичным образом строятся линейно независимые решения (4.2) с четностью волновых функций (спиноров  $\hat{v}$ )  $(-1)^{J-1/2}$

$$\begin{cases} \hat{u}_M(\mathbf{r}) = A j_{J+1/2}(k_+ r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J+1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \\ \hat{v}_M(\mathbf{r}) = B j_{J-1/2}(k_+ r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J-1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \end{cases} \quad B = -i \rho_+(E) A, \quad (4.9a)$$

$$\begin{cases} \hat{u}_M(\mathbf{r}) = C i_{J+1/2}(k-r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J+1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \\ \hat{v}_M(\mathbf{r}) = D i_{J-1/2}(k-r) \hat{\Omega}_{J,M}^{J-1/2} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \end{cases} \quad D = i \rho_-(E) C, \quad (4.9b)$$

куда входят те же  $\rho_{\pm}$  и  $k_{\pm}$ , что и в соотношения (4.5) и (4.8).

С учетом граничного условия, равенства нулю всех компонент спиноров  $\hat{u}, \hat{v}$  на поверхности сферы радиуса  $R$ , комбинация функций (4.3) и (4.6) приводит к дисперсионному уравнению

$$i_{l+1}(k-R)j_l(k+R)\rho_-(E) - i_l(k-R)j_{l+1}(k+R)\rho_+(E) = 0, \quad (4.10a)$$

где  $l = J - 1/2$  — это орбитальный угловой момент спинора  $\hat{u}$  в зоне проводимости, а  $l + 1$  — орбитальный момент спинора  $\hat{v}$  в валентной зоне. Из второй пары функций (4.9) получается уравнение

$$i_l(k-R)j_{l+1}(k+R)\rho_-(E) + i_{l+1}(k-R)j_l(k+R)\rho_+(E) = 0, \quad (4.10b)$$

где  $l = J - 1/2$  — это орбитальный момент спинора  $\hat{v}$  в валентной зоне, а  $l + 1$  — спинора  $\hat{u}$  в зоне проводимости. Структура корней этих уравнений является достаточно сложной, так как корни каждого из них определяют разные уровни энергии размерного квантования в КТ из PbS в обеих зонах. Кратность вырождения корней без учета долинного индекса и анизотропии массы составляет  $2J + 1$ , так как проекция полного углового момента в них явно не входит. Учет анизотропии массы приводит к частичному снятию вырождения по индексу  $M$  при  $J \geq 3/2$  [103], однако в диссертации эти эффекты не рассматриваются.

Основные уровни энергии размерного квантования соответствуют полному угловому моменту  $J = 1/2$  и являются двукратно вырожденными по индексу  $M = \pm 1/2$  из-за крамерсова вырождения. При  $l = 0$  ( $l = J - 1/2$  и  $J = 1/2$ ) первое из уравнений (4.10a) позволяет найти основной уровень размерного квантования в зоне проводимости, а второе (4.10b) — в валентной зоне.

В работе [103] те же уравнения выражены в несколько ином виде

$$\varrho_{\pm}(k)j_{l+1}(kR)i_l(\lambda_{\pm}(k)R) - \mu_{\pm}(k)j_l(kR)i_{l+1}(\lambda_{\pm}(k)R) = 0, \quad (4.11a)$$

$$\varrho_{\pm}(k)j_l(kR)i_{l+1}(\lambda_{\pm}(k)R) + \mu_{\pm}(k)j_{l+1}(kR)i_l(\lambda_{\pm}(k)R) = 0, \quad (4.11b)$$

где  $\varrho_{\pm}, \mu_{\pm}, \lambda_{\pm}$  — функции волнового числа  $k > 0$  и энергии

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left( (\alpha_c - \alpha_v)k^2 \pm \sqrt{(E_g + (\alpha_c + \alpha_v)k^2)^2 + 4P^2k^2} \right), \quad (4.12)$$

соответствующей ветке дисперсии объемного кристалла в зоне проводимости «+» или в валентной зоне «-». Остальные величины, входящие в уравнения (4.11) выражаются согласно

$$\lambda_{\pm}(k) = \sqrt{k^2 - 2\Lambda(E_{\pm}(k))}, \quad \varrho \equiv \rho_+, \quad \mu \equiv \rho_-, \quad (4.13)$$

где  $\Lambda, \rho_{\pm}$  определены в уравнениях (2.7), (4.5) и (4.8).

### Явный вид волновых функций основных состояний

Для построения модели тонкой структуры экситона в КТ из PbS учитываются только основные уровни размерного квантования с энергией  $E_c(R), E_v(R)$  в каждой из зон. Их волновые функции удобно записывать в виде спиноров

$$\hat{\psi}_{\pm 1/2}^v(\mathbf{r}) = B \left[ z_1^v(r) \hat{\Omega}_{1/2, \mp 1/2}^1 \langle \mathbf{r} | L^- \rangle - iz_0^v(r) \hat{\Omega}_{1/2, \mp 1/2}^0 \langle \mathbf{r} | L^+ \rangle \right], \quad (4.14a)$$

$$\hat{\psi}_{\pm 1/2}^c(\mathbf{r}) = A \left[ z_0^c(r) \hat{\Omega}_{1/2, \pm 1/2}^0 \langle \mathbf{r} | L^- \rangle + iz_1^c(r) \hat{\Omega}_{1/2, \pm 1/2}^1 \langle \mathbf{r} | L^+ \rangle \right]. \quad (4.14b)$$

Здесь  $\langle \mathbf{r} | L^{\mp} \rangle$  — это координатное представление Блоховских функций в  $L$  долине,  $z_{0/1}^{c/v}$  — плавные огибающие

$$z_0^c(r) = j_0(k_+^c r) - \frac{j_0(k_+^c R)}{i_0(k_-^c R)} i_0(k_-^c r), \quad (4.15a)$$

$$z_1^c(r) = \rho_+^c j_1(k_+^c r) - \rho_-^c \frac{j_0(k_+^c R)}{i_0(k_-^c R)} i_1(k_-^c r), \quad (4.15b)$$

$$z_0^v(r) = \rho_+^v j_0(k_+^v r) + \rho_-^v \frac{j_1(k_+^v R)}{i_1(k_-^v R)} i_0(k_-^v r), \quad (4.15c)$$

$$z_1^v(r) = j_1(k_+^v r) - \frac{j_1(k_+^v R)}{i_1(k_-^v R)} i_1(k_-^v r), \quad (4.15d)$$

где  $k_{\pm}^{c/v} = \sqrt{\Sigma(E_{c/v}) \pm \Lambda(E_{c/v})}$  и  $\rho_{\pm}^{c/v} = \rho_{\pm}(E_{c/v})$ , см. (2.7), (4.5) и (4.8). Нормировочные константы  $A, B$  находятся из условия

$$\int_0^R \left[ \left( z_0^{c/v}(r) \right)^2 + \left( z_1^{c/v}(r) \right)^2 \right] r^2 dr = 1. \quad (4.16)$$

Шаровые спиноры  $\hat{\Omega}_{JM}^l$  при  $J = 1/2$  имеют вид [73]

$$\hat{\Omega}_{1/2,1/2}^0 = \begin{pmatrix} Y_{0,0} \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \uparrow, \quad \hat{\Omega}_{1/2,-1/2}^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{0,0} \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \uparrow, \quad (4.17a)$$

$$\hat{\Omega}_{1/2,1/2}^1 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,0} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,1} \end{pmatrix}, \quad \hat{\Omega}_{1/2,-1/2}^1 = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,-1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,0} \end{pmatrix}. \quad (4.17b)$$

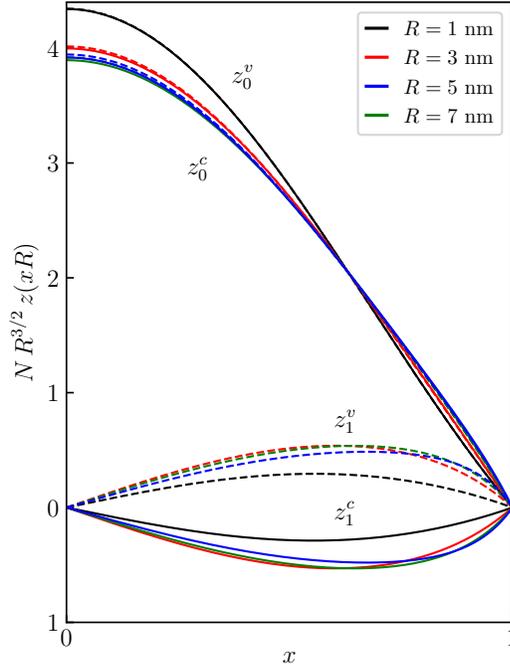


Рис. 4.1: Плавные огибающие  $z_{0/1}^{c/v}$ , построенные с учетом нормировки, как функция безразмерного параметра  $x = r/R$  для разных значений радиуса квантовых точек  $R$ . Функции зоны проводимости  $z_0^c, z_1^c$  показаны сплошными линиями, валентной зоны  $z_0^v, z_1^v$  — штрихованными.

Для визуализации плавных огибающих  $z(r)$  удобно вместо  $r \in [0, R]$  использовать безразмерную величину  $x = r/R \in [0, 1]$  и изображать их с учетом нормировки  $N = A, B$ . Это соответствует переходу от функций  $N z_{0(1)}^{c(v)}(r)$  к  $N R^{3/2} z_{0(1)}^{c(v)}(xR)$ ,

графики которых изображены на Рис. 4.1 для значений  $R = 1$  нм, 3 нм, 5 нм и 7 нм. Для расчета использовались усредненные по углам  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  параметры из раздела 1.1.2. В атомных единицах значения этих параметров равны

$$\alpha_c = 2.5407, \quad \alpha_v = 2.3773, \quad P = 0.2694, \quad E_g = 0.0108. \quad (4.18)$$

Небольшая разность функций  $z_{0(1)}^c$  и  $z_{0(1)}^v$  обусловлена асимметрией зон  $\alpha_c \neq \alpha_v$ .

### 4.1.2 Гамильтониан долинного смешивания

Для учета междолинного смешивания в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории необходимо использовать базис блоховских волн во всех четырех  $L$  долинах, см. раздел 2.2.3.

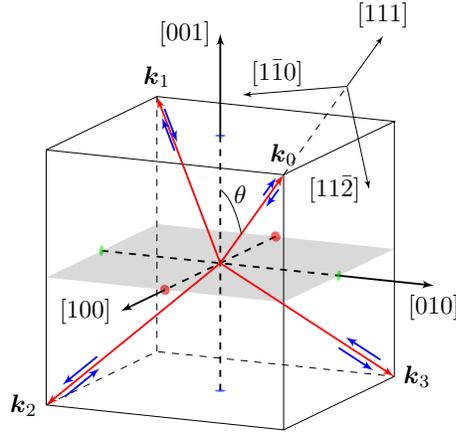


Рис. 4.2: Волновые векторы  $L$  долин  $\mathbf{k}_\nu$  (красные стрелки) и ориентация псевдоспиноров  $\uparrow_\nu, \downarrow_\nu$  (синие стрелки) в кристаллографической системе координат. Оси  $[1\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}]$  и  $[111]$  задают систему координат в долине  $L_0$ .

В каждой из  $L$  долин волновые функции  $\hat{\psi}_{\pm 1/2}$  основного уровня размерного квантования (4.14) преобразуются при поворотах как спиноры  $\uparrow, \downarrow$  с учетом их четности. Поэтому здесь и далее они называются псевдоспинорами и для них используется сокращенная кет нотация  $|\uparrow(\downarrow)\rangle = |\psi_{\pm 1/2}\rangle$ . Используя ее, с учетом долинного индекса  $\nu$  состояния долинного мультиплетта основного уровня размерного квантования можно записать в виде

$$\mathcal{E}^{c(v)} = \left( \mathcal{E}_0^{c(v)}, \mathcal{E}_1^{c(v)}, \mathcal{E}_2^{c(v)}, \mathcal{E}_3^{c(v)} \right), \quad (4.19)$$

где  $\mathcal{E}_\nu^{c(v)} = (|\nu, \uparrow_\nu\rangle, |\nu, \downarrow_\nu\rangle)$  обозначает пару псевдоспиноров (4.14) с блоховскими функциями  $|\nu^\pm\rangle$  в долине  $L_\nu$ . Проекции углового момента (псевдоспины)  $\uparrow_\nu, \downarrow_\nu$  здесь зависят от долинного индекса  $\nu$ , так как наиболее естественный способ выбора оператора углового момента  $J_z$  в каждой из  $L$  долин — вдоль ее волнового вектора  $\mathbf{k}_\nu$ , см. (1.8) и Рис. 4.2.

Для того, чтобы построить гамильтониан междолинного смешивания, необходимо найти такие комбинации долинных состояний (4.19), которые преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы рассматриваемой квантовой точки. Ниже приведены комбинации псевдоспиноров, образующих базис неприводимых представлений  $\Gamma_6, \Gamma_7$  и  $\Gamma_8$  группы  $T_d$ , соответствующей симметрии КТ, рассмотренных в главе 3. При этом полученный результат применим и для максимально возможной симметрии КТ — группы  $O_h = T_d \times C_i$ .

### Симметризация многодолинного базиса

Первый этап для построения симметричных комбинаций долинных состояний — это задание закона преобразования волновых векторов  $L$  долин  $\mathbf{k}_\nu$  (1.8) и псевдоспиноров  $\mathcal{E}_\nu$ . В группе  $T_d$  наиболее удобно это сделать через зеркальный поворот  $S_{4z}$  вокруг кристаллографической оси  $[001]$  волнового вектора  $\mathbf{k}_0$

$$\mathbf{k}_1 = S_{4z}^2 \mathbf{k}_0, \quad \mathbf{k}_2 = S_{4z}^3 \mathbf{k}_0, \quad \mathbf{k}_3 = S_{4z} \mathbf{k}_0. \quad (4.20)$$

Аналогично задается связь псевдоспиноров

$$\mathcal{E}_1^{c(v)} = S_{4z}^2 \mathcal{E}_0^{c(v)}, \quad \mathcal{E}_2^{c(v)} = S_{4z}^3 \mathcal{E}_0^{c(v)}, \quad \mathcal{E}_3^{c(v)} = S_{4z} \mathcal{E}_0^{c(v)} \quad (4.21)$$

и систем координат  $\mathbf{n}_{x\nu}, \mathbf{n}_{y\nu}, \mathbf{n}_{z\nu}$  в каждой из  $L$  долин. В долине  $L_0$  координатные оси зафиксированы в виде

$$\mathbf{n}_{x0} \parallel [1\bar{1}0], \quad \mathbf{n}_{y0} \parallel [11\bar{2}], \quad \mathbf{n}_{z0} \parallel [111], \quad (4.22)$$

как показано на Рис.4.2. Такой способ выбора систем координат приводит к тому, что в долинах  $L_2$  и  $L_3$  координатные оси образуют левую тройку, однако он хорошо согласуется с выбором волновых векторов  $L$  долин (4.20) и псевдоспиноров (4.21).

Далее необходимо установить закон преобразования псевдоспиноров  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_\nu$  при операциях симметрии группы  $T_d$ . Эта группа содержит два генератора: зеркальный поворот  $S_{4z}$  и поворот  $C_3$  вокруг кристаллографической оси  $[111]$ . Согласно определению (4.21), при зеркальном повороте  $S_{4z}$  псевдоспиноры преобразуются как  $S_4 \boldsymbol{\mathcal{E}}^{c(v)} = \boldsymbol{\mathcal{E}}^{c(v)} T(S_4)$ , где матрица  $T(S_4)$  одинакова для обеих зон и равна

$$T(S_4) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \mathbb{1}_2. \quad (4.23)$$

Знак « $-$ » соответствует повороту псевдоспиноров на угол  $2\pi = S_4^4$  [75].

Немного сложнее выглядит закон преобразования псевдоспиноров при повороте  $C_3$ . Во первых, в этом случае матрица поворота зависит от четности псевдоспиноров (индекса зоны)  $C_3 \boldsymbol{\mathcal{E}}^{c(v)} = \boldsymbol{\mathcal{E}}^{c(v)} T^{c(v)}(C_3)$ . Во вторых, необходимо аккуратно рассматривать каждое из преобразований вида  $g \boldsymbol{\mathcal{E}}_\nu = \boldsymbol{\mathcal{E}}_\mu T_{\nu \rightarrow \mu}(g)$ .

Проще всего такое преобразование выглядит для долины  $L_0$ , где пара псевдоспиноров  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_0^{c(v)}$  преобразуется как пара спиноров ( $\uparrow, \downarrow$ )

$$C_3 \boldsymbol{\mathcal{E}}_0^{c(v)} = \boldsymbol{\mathcal{E}}_0^{c(v)} D_{1/2}(2\pi/3, [111]), \quad (4.24)$$

где  $D_{1/2}(\omega, \mathbf{n}) = \cos(\omega/2) - i \mathbf{n} \boldsymbol{\sigma} \sin(\omega/2)$  это матрица поворота спина на угол  $\omega$  против часовой стрелки вокруг оси  $\mathbf{n}$ :  $g(\uparrow, \downarrow) = (\uparrow, \downarrow) D_{1/2}(g)$ .

Для вычисления остальных преобразований  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_\nu^{c(v)} \rightarrow \boldsymbol{\mathcal{E}}_\mu^{c(v)}$  повороты  $C_3$  и  $S_{4z}$  необходимо выразить в координатных осях соответствующей долины  $\nu$ . Например, преобразования  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_1^{c(v)} \rightarrow \boldsymbol{\mathcal{E}}_2^{c(v)}$  имеют вид

$$\begin{aligned} S_4 \boldsymbol{\mathcal{E}}_1^{c(v)} &= \mp \tilde{\boldsymbol{\mathcal{E}}}_2^{c(v)} D_{1/2}(6\pi/4, \tilde{\mathbf{n}}_{[001]}) \equiv \boldsymbol{\mathcal{E}}_2^{c(v)}, \\ C_3 \boldsymbol{\mathcal{E}}_1^{c(v)} &= \tilde{\boldsymbol{\mathcal{E}}}_2^{c(v)} D_{1/2}(2\pi/3, \tilde{\mathbf{n}}_{[111]}) = \boldsymbol{\mathcal{E}}_2^{c(v)} T_{1 \rightarrow 2}^{c(v)}(C_3), \end{aligned} \quad (4.25)$$

где знак « $\mp$ » соответствует четности псевдоспиноров и поворотные оси

$$\tilde{\mathbf{n}}_{[001]} = \left(0, -\sqrt{2/3}, \sqrt{1/3}\right), \quad \tilde{\mathbf{n}}_{[111]} = \left(0, -2\sqrt{2/3}, 1/2\right). \quad (4.26)$$

выражены в координатах долины  $L_1$

$$\mathbf{n}_{x1} \parallel [\bar{1}10], \quad \mathbf{n}_{y1} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{2}], \quad \mathbf{n}_{z1} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]. \quad (4.27)$$

Выражения (4.25) означают буквально следующее: при повороте  $S_{4z}$  псевдоспиноры  $\mathcal{E}_1^{c(v)}$  переходят в  $\mathcal{E}_2^{c(v)}$  по определению. При повороте  $C_3$  они также переходят в  $\mathcal{E}_2^{c(v)}$ , но в виде линейных комбинаций, то есть оказываются связаны унитарной матрицей  $T_{1 \rightarrow 2}^{c(v)}(C_3)$ , так как повороты не коммутируют. В системе координат долины  $L_1$  оба преобразования (4.25) можно рассматривать как повороты неизвестных псевдоспиноров  $\tilde{\mathcal{E}}_1^{c(v)}$  с перестановкой долинного индекса, от которого зависят только блоховские функции  $|\nu^\mp\rangle$ . В результате блок матрицы  $T^{c(v)}(C_3)$  принимает вид

$$T_{1 \rightarrow 2}^{c(v)}(C_3) \equiv \mathcal{E}_2^{c(v)\dagger} C_3 \mathcal{E}_1^{c(v)} = \mp D_{1/2}^\dagger(\tilde{S}_4) D_{1/2}(\tilde{C}_3) = \begin{pmatrix} 0 & \mp i\varphi \\ \mp i\varphi^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.28)$$

где  $\varphi = (1 + i\sqrt{3})/2$  и явный вид  $\tilde{S}_4, \tilde{C}_3$  приведен в (4.25). Аналогичное вычисление остальных блоков приводит к следующему виду полной матрицы преобразования долинных мультиплетов (4.19)  $C_3 \mathcal{E}^{c(v)} = \mathcal{E}^{c(v)} T^{c(v)}(C_3)$

$$T^{c(v)}(C_3) = \begin{pmatrix} \varphi^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varphi & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pm i\varphi^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pm i\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mp i\varphi & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mp i\varphi^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varphi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varphi^* & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.29)$$

Несложно убедиться, что матрицы (4.23) и (4.29) являются генераторами приводимого представления  $\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$  группы  $T_d$ .

Зная явный вид матриц генераторов (4.23) и (4.29), численно задачу о поиске конфигураций долинных состояний, образующих базисы неприводимых представлений  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ , можно считать решенной. В матричном виде решение можно записать через симметризирующие матрицы

$$\mathcal{E}^{c(v)} S^{c(v)} = \left( \mathcal{E}_6^{c(v)}, \mathcal{E}_7^{c(v)}, \mathcal{E}_8^{c(v)} \right), \quad (4.30)$$

а сами матрицы  $S^c, S^v$  составить из собственных векторов проекторов на инвариантные подпространства, которые, в свою очередь, вычисляются суммированием

по группе  $P_i = \frac{d}{N} \sum_{g \in G} \chi_i(g) T(g)$  [74]. Более компактная форма записи  $S^{c(v)}$  получается, если представить их в виде произведения:

$$S^{c(v)} = S_s^{c(v)} \cdot S_c^{c(v)}, \quad (4.31)$$

где матрицы  $S_s^{c(v)}$  переориентируют псевдоспиноры вдоль оси [001], а матрицы  $S_c^{c(v)}$  окончательно симметризуют базис, приводя его к каноническому виду для представлений  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_8$  группы  $T_d$  [78; 79]. Матрицы  $S_s^{c(v)}$  блочно-диагональные

$$S_s^{c(v)} = \text{diag} \{D_0^s, D_1^s, \mp D_2^s, \mp D_3^s\}, \quad (4.32)$$

с блоками

$$\begin{aligned} D_0^s &= \begin{pmatrix} c_c e^{-i\frac{\pi}{8}} & -i s_c e^{i\frac{\pi}{8}} \\ -i s_c e^{-i\frac{\pi}{8}} & c_c e^{i\frac{\pi}{8}} \end{pmatrix}, \quad D_1^s = \begin{pmatrix} -i c_c e^{-i\frac{\pi}{8}} & s_c e^{i\frac{\pi}{8}} \\ -s_c e^{-i\frac{\pi}{8}} & i c_c e^{i\frac{\pi}{8}} \end{pmatrix}, \\ D_2^s &= \begin{pmatrix} c_c e^{i\frac{\pi}{8}} & -i s_c e^{-i\frac{\pi}{8}} \\ -i s_c e^{i\frac{\pi}{8}} & c_c e^{-i\frac{\pi}{8}} \end{pmatrix}, \quad D_3^s = \begin{pmatrix} i c_c e^{i\frac{\pi}{8}} & -s_c e^{-i\frac{\pi}{8}} \\ s_c e^{i\frac{\pi}{8}} & -i c_c e^{-i\frac{\pi}{8}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Здесь  $c_c = \sqrt{\sqrt{3} + 1} / \sqrt{2\sqrt{3}}$  и  $s_c = \sqrt{\sqrt{3} - 1} / \sqrt{2\sqrt{3}}$ . Явный вид  $S_c^{c(v)}$ :

$$S_c^c = \frac{1}{2\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & \sqrt{2}e_- & \sqrt{6} & 0 & e_- & 0 & \sqrt{3}e_+ & 2 \\ \sqrt{2}e_+ & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{6} & 2 & -\sqrt{3}e_- & 0 & -e_+ \\ \sqrt{2} & -\sqrt{2}e_- & \sqrt{6} & 0 & -e_- & 0 & -\sqrt{3}e_+ & 2 \\ -\sqrt{2}e_+ & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{6} & 2 & \sqrt{3}e_- & 0 & e_+ \\ -\sqrt{2} & \sqrt{2}e_+ & \sqrt{6} & 0 & e_+ & 0 & \sqrt{3}e_- & -2 \\ \sqrt{2}e_- & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{6} & -2 & -\sqrt{3}e_+ & 0 & -e_- \\ -\sqrt{2} & -\sqrt{2}e_+ & \sqrt{6} & 0 & -e_+ & 0 & -\sqrt{3}e_- & -2 \\ -\sqrt{2}e_- & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{6} & -2 & \sqrt{3}e_+ & 0 & e_- \end{pmatrix}, \quad (4.34)$$

$$S_c^v = \frac{1}{2\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{6} & 0 & \sqrt{2} & \sqrt{2}e_- & -\sqrt{3}e_+ & 2 & e_- & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & \sqrt{2}e_+ & -\sqrt{2} & 0 & -e_+ & 2 & \sqrt{3}e_- \\ \sqrt{6} & 0 & \sqrt{2} & -\sqrt{2}e_- & \sqrt{3}e_+ & 2 & -e_- & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & -\sqrt{2}e_+ & -\sqrt{2} & 0 & e_+ & 2 & -\sqrt{3}e_- \\ \sqrt{6} & 0 & -\sqrt{2} & \sqrt{2}e_+ & -\sqrt{3}e_- & -2 & e_+ & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & \sqrt{2}e_- & \sqrt{2} & 0 & -e_- & -2 & \sqrt{3}e_+ \\ \sqrt{6} & 0 & -\sqrt{2} & -\sqrt{2}e_+ & \sqrt{3}e_- & -2 & -e_+ & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & -\sqrt{2}e_- & \sqrt{2} & 0 & e_- & -2 & -\sqrt{3}e_+ \end{pmatrix}. \quad (4.35)$$

Здесь  $e_+ = 1 + i$ ,  $e_- = 1 - i$ .

## Гамильтониан междолинного смешивания

В базисе состояний  $(\mathcal{E}_6, \mathcal{E}_7, \mathcal{E}_8)$ , образующих базисы неприводимых представлений  $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$  группы  $T_d$ , гамильтониан междолинного смешивания  $\hat{H}_{\text{VM}}$  диагонален, а на диагонали стоят энергии долинных расщеплений  $E_{78}, E_{86}$  (3.3). В этом базисе форма записи у полного одночастичного  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  гамильтониана еще проще. С учетом размерного квантования  $\hat{H}_{\text{KW}} \equiv E_8 \mathbb{1}_8$  (4.2) и долинного расщепления  $\hat{H}_{\text{VM}}$  — это диагональная матрица  $\text{diag}\{\mathbb{1}_2 E_6, \mathbb{1}_2 E_7, \mathbb{1}_4 E_8\}$ . Соответственно, в исходном базисе  $\mathcal{E} = (\mathcal{E}_6, \mathcal{E}_7, \mathcal{E}_8) S^\dagger$  (4.19) с учетом индекса зоны полный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{\text{KW}}^{c(v)} + \hat{H}_{\text{VM}}^{c(v)} \equiv \hat{H}_1^{c(v)} = S^{c(v)} \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 E_6^{c(v)} & & \\ & \mathbb{1}_2 E_7^{c(v)} & \\ & & \mathbb{1}_4 E_8^{c(v)} \end{pmatrix} S^{c(v)\dagger}, \quad (4.36)$$

где  $S^c, S^v$  — симметризирующие матрицы (4.31).

Явный вид симметризирующих матриц  $S$  позволяет записать эффективный гамильтониан в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  метода с учетом междолинного смешивания и использовать энергии  $E_6, E_7, E_8$  непосредственно из расчета методом сильной связи. Это открывает возможность для гораздо более детального анализа результатов расчета тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS.

### 4.1.3 Оптические матричные элементы

Для расчета оптических переходов необходим явный вид матричных элементов оператора импульса. Из закона сохранения импульса при взаимодействии со светом следует диагональность оператора импульса по долинному индексу. Так как точечная симметрия в каждой из  $L$  долин —  $D_{3d}$ , относительно которой псевдоспиноры  $\mathcal{E}_\nu^{c(v)}$  (4.19) преобразуются по представлению  $\Gamma_4^\mp$ , то единственный допустимый по симметрии вид матриц оператора импульса это

$$\hat{p}'_x = p_\perp \sigma'_x, \quad \hat{p}'_y = p_\perp \sigma'_y, \quad \hat{p}'_z = p_\parallel \sigma'_z, \quad (4.37)$$

где  $p_\perp$  и  $p_\parallel$  являются комбинацией матричных элементов на плавных огибающих и на блоховских функциях  $P_t$  и  $P_l$ , см (2.2).

Эти матрицы записаны в осях  $x', y', z'$  — координатной системе соответствующей  $L$  долины. Важно, что фаза матричных элементов (4.37) фиксирована, так как псевдоспиноры выбираются в  $L$  долинах согласовано. В кристаллографической системе координат матрица оператора импульса принимает вид

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_\nu^{c\dagger} \hat{\boldsymbol{p}} \boldsymbol{\mathcal{E}}_\mu^v = \delta_{\mu\nu} [p_\perp (\sigma_x \boldsymbol{n}_{\nu x} + \sigma_y \boldsymbol{n}_{\nu y}) + p_\parallel \sigma_z \boldsymbol{n}_{\nu z}] \quad (4.38)$$

где  $\boldsymbol{n}_{\nu\lambda}$ ,  $\lambda = x, y, z$  — координатные оси долины  $L_\nu$ , связанные с координатами в долине  $L_0$  (4.22) поворотами  $S_{4z}$ .

Анизотропию  $p_\perp$  и  $p_\parallel$  можно рассматривать как дополнительный параметр  $\eta_P$ , моделирующий анизотропию массы и плавных огибающих в каждой долине. При этом в результате сравнения с расчетом методом сильной связи наилучшим оказалось приближение  $p_\perp = p_\parallel$ , что подтверждает применимость изотропной  $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}$  модели для расчета оптических переходов. Подробнее параметр анизотропии  $\eta_P$  рассмотрен в разделе 4.2.3.

## 4.2 Кулоновское взаимодействие

Данный раздел посвящен кулоновскому взаимодействию. Помимо краткого изложения основных выкладок, позволяющих вычислить константы прямого и обменного кулоновского взаимодействия, здесь также подробно описаны приближения, используемые при выводе, и обсуждается влияние анизотропии.

Для расчета кулоновского взаимодействия необходимо явно учесть долинный индекс волновых и блоховских функций (4.14)

$$\hat{\psi}_{\mu u}^v(\boldsymbol{r}) = B \left[ z_1^v(r) \hat{\Omega}_{\mu}^1{}_{1/2,u}(o_r) \langle \boldsymbol{r} | \mu^- \rangle - i z_0^v \hat{\Omega}_{\mu}^0{}_{1/2,u}(o_r) \langle \boldsymbol{r} | \mu^+ \rangle \right], \quad (4.39a)$$

$$\hat{\psi}_{\nu w}^c(\boldsymbol{r}) = A \left[ z_0^c(r) \hat{\Omega}_{\nu}^0{}_{1/2,w}(o_r) \langle \boldsymbol{r} | \nu^- \rangle + i z_1^c \hat{\Omega}_{\nu}^1{}_{1/2,w}(o_r) \langle \boldsymbol{r} | \nu^+ \rangle \right], \quad (4.39b)$$

где  $\langle \boldsymbol{r} | \mu^- \rangle$  и  $\langle \boldsymbol{r} | \mu^+ \rangle$  — координатное представление блоховских функций в зоне проводимости и в валентной зоне в долине  $L_\mu$ ,  $o_r = \boldsymbol{r}/r$ . Долинный индекс  $\mu$  шаровых спиноров  $\hat{\Omega}_{\mu}^l{}_{1/2,u}$  указывает на систему координат, зафиксированную в

долине  $L_\mu$ , индексы  $u, w = \pm 1/2$  определяют проекцию углового момента  $1/2$  на соответствующую ось  $z$ . Спин обозначается индексами  $\alpha, \beta$ .

Как и в методе сильной связи для расчета кулоновского взаимодействия используется метод конфигурационного взаимодействия

$$\langle jb | \hat{H} | ia \rangle = [\epsilon_a - \epsilon_i] \delta_{ji} \delta_{ba} - \langle ib || ja \rangle, \quad (4.40)$$

где  $\epsilon_i, \epsilon_a$  — энергии электронов в валентной зоне и зоне проводимости, а кулоновские интегралы  $\langle pq || rs \rangle = \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle$  и

$$\begin{aligned} \langle pq | rs \rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_p^*(\mathbf{r}_1, \alpha) \psi_q^*(\mathbf{r}_2, \beta) \frac{1}{\epsilon r_{12}} \psi_r(\mathbf{r}_1, \alpha) \psi_s(\mathbf{r}_2, \beta) \\ &\equiv \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{\epsilon r_{12}} \hat{\psi}_p^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_r(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_q^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_s(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (4.41)$$

В первой строчке суммирование по спиновым индексам обозначено явно. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  используется постоянной. Для расчета двухчастичных интегралов (4.41) используется электрон-электронное представление [75] и следующая схема индексов:

$$i = (\mu, u), \quad j = (\mu', u'), \quad a = (\nu, w), \quad b = (\nu', w'), \quad (4.42)$$

где  $i, j$  обозначают состояния в валентной зоне и  $a, b$  — в зоне проводимости.

### 4.2.1 Прямое кулоновское взаимодействие

Матричный элемент прямого кулоновского взаимодействия на функциях (4.39) записывается в виде

$$\langle ib | ja \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{\epsilon r_{12}} \hat{\psi}_{\mu u}^{v\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\mu' u'}^v(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\nu' w'}^{c\dagger}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\nu w}^c(\mathbf{r}_2) \equiv - \langle jb | V_{\text{dir}} | ia \rangle. \quad (4.43)$$

Для его вычисления используется разложение  $1/r$  в интеграл Фурье

$$\frac{1}{r_{12}} = \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\pi^2 k^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} \quad (4.44)$$

и приближение для произведений блоховских функций в виде нулевого члена (с нулевым волновым вектором) их разложения в ряд Фурье [136]

$$\langle \mu^m | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \nu^n \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{mn}, \quad (4.45)$$

где  $m, n = c, v \equiv \mp$  — индексы зоны и  $\mu, \nu = 0, 1, 2, 3$  — долинные индексы.

Использование данного приближения предполагает, что размер квантовой точки значительно больше размера постоянной решетки и что огибающие достаточно плавные, так как в пределах примитивной ячейки блоховские функции не ортогональны. Если размер КТ сравним с постоянной решетки (единицы нм), то для учета неортогональности блоховских функций можно дополнить выражение (4.45) следующими членами разложения в ряд Фурье. В диссертации такие поправки не учитываются, так как они приводят к достаточно громоздким выражениям с большим числом подгоночных параметров. Кроме того, результаты расчета показывают, что это приближение является достаточно хорошим, особенно в диапазоне диаметров КТ от  $\sim 6$  нм.

С помощью преобразования Фурье (4.44) интеграл (4.43) сводится к

$$\begin{aligned} \langle ib|ja \rangle &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 k^2} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\mu u}^{v\dagger}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\psi}_{\mu' w'}^v(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\nu' w'}^{c\dagger}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\psi}_{\nu w}^c(\mathbf{r}) = \\ &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 k^2} I_{\mu u, \mu' w'}^{vv}(\mathbf{k}) I_{\nu' w', \nu w}^{cc}(-\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.46)$$

где, с учетом (4.45), интегралы  $I(\pm\mathbf{k})$  принимают вид

$$I_{\mu u, \mu' w'}^{vv}(\mathbf{k}) = \delta_{\mu\mu'} B^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left( z_1^v z_1^v \hat{\Omega}_{1/2, u}^{1\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, w'}^1 + z_0^v z_0^v \hat{\Omega}_{1/2, u}^{0\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, w'}^0 \right), \quad (4.47)$$

$$I_{\nu' w', \nu w}^{cc}(-\mathbf{k}) = \delta_{\nu'\nu} A^2 \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left( z_0^c z_0^c \hat{\Omega}_{1/2, w'}^{0\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, w}^0 + z_1^c z_1^c \hat{\Omega}_{1/2, w'}^{1\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, w}^1 \right). \quad (4.48)$$

Сюда входят матрицы по индексам псевдоспина  $u, u'$  и  $w, w'$ , которые состоят из скалярных произведений шаровых спиноров (4.17)

$$\hat{\Omega}_{1/2, u}^{0\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, u'}^0 = \hat{\Omega}_{1/2, u}^{1\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, u'}^1 = \frac{1}{4\pi} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.49)$$

Отметим, что во вторую матрицу входят выражения вида  $|Y_{1,0}|^2 + 2|Y_{1,1}|^2 = \text{const}$ .

Для усреднения по углу воспользуемся разложением плоской волны [137]

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{l,m}^*(g_\lambda^{-1} o_{\mathbf{k}}) Y_{l,m}(g_\lambda^{-1} o_{\mathbf{r}}), \quad o_{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{n}}{n}, \quad (4.50)$$

и свойством  $(g^{-1}\mathbf{k})(g^{-1}\mathbf{r}) = \mathbf{k}\mathbf{r} = \mathbf{r}\mathbf{k}$ . В результате

$$\int d\mathbf{r} e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\Omega}_{1/2,u}^{l\dagger} \hat{\Omega}_{1/2,u'}^l = \delta_{uu'} j_0(kr), \quad l = 0, 1, \quad (4.51)$$

и окончательно матричный элемент (4.43) принимает вид

$$\begin{aligned} \langle ib|ja\rangle &= -\langle jb|V_{\text{dir}}|ia\rangle = -\langle \mu'u', \nu'w'|V_{\text{dir}}|\mu u, \nu w\rangle = \\ &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 k^2} I_{\mu u, \mu'u'}^{vv}(\mathbf{k}) I_{\nu'w', \nu w}^{cc}(-\mathbf{k}) = \delta_{\mu'\mu} \delta_{u'u} \delta_{\nu'\nu} \delta_{w'w} J_{\text{dir}}, \end{aligned} \quad (4.52)$$

где  $J_{\text{dir}} \equiv J(R) \equiv E_B$  — это энергия связи экситона или константа прямого кулоновского взаимодействия

$$J_{\text{dir}} = \frac{2e^2}{\pi\varepsilon} \int_0^\infty dk I_0^{vv}(k) I_0^{cc}(k), \quad (4.53)$$

в которой

$$I_0^{vv}(k) = B^2 \int_0^R dr r^2 j_0(kr) (|z_0^v(r)|^2 + |z_1^v(r)|^2), \quad (4.54a)$$

$$I_0^{cc}(k) = A^2 \int_0^R dr r^2 j_0(kr) (|z_0^c(r)|^2 + |z_1^c(r)|^2). \quad (4.54b)$$

Отметим, что в главе 2 для обозначения прямого кулоновского взаимодействия используется обозначение  $J$ . В этой главе —  $J_{\text{dir}}$  чтобы не возникало путаницы с оператором полного углового момента  $\hat{\mathbf{J}}$ .

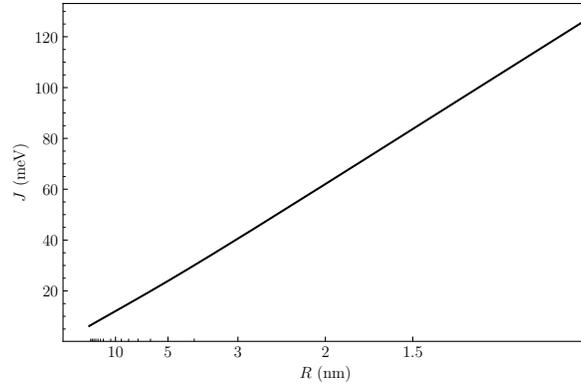


Рис. 4.3: Константа прямого кулоновского взаимодействия  $J_{\text{dir}}(R)$  (4.53), построенная как функция радиуса  $R$  квантовой точки с обратной шкалой.

В базисе из 64-х однократно возбужденных определителей  $\{|ia\rangle\} = \{|\mu u, \nu w\rangle\}$ , образованных всевозможными комбинациями состояний долинных мультиплетов

$\mu, \nu = 0, 1, 2, 3$ ,  $u, w = \pm 1/2$ , матрица (4.52) является диагональной  $J_{\text{dir}} \mathbb{1}_{64}$ . Таким образом, учет прямого кулоновского взаимодействия в гамильтониане конфигурационного взаимодействия (4.52) приводит к сдвигу экситонных уровней на величину  $J_{\text{dir}}$ . Величина  $J_{\text{dir}}(R)$ , рассчитанная с параметрами из (4.18), значительно меньше энергий основных уровней размерного квантования и приведена на Рис. 4.3 и 3.6.

## 4.2.2 Обменное взаимодействие

Матричный элемент обменного взаимодействия на функциях (4.39)

$$\langle ib|aj\rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{\varepsilon r_{12}} \hat{\psi}_{\mu u}^{v\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\nu w}^c(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\nu' w'}^{c\dagger}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{\mu' u'}^v(\mathbf{r}_2) \equiv \langle jb|V_{\text{exch}}|ia\rangle \quad (4.55)$$

вычисляется аналогично. С помощью разложения  $1/r$  в интеграл Фурье (4.44)

$$\begin{aligned} \langle ib|aj\rangle &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 k^2} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\mu u}^{v\dagger}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\psi}_{\nu w}^c(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\nu' w'}^{c\dagger}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\psi}_{\mu' u'}^v(\mathbf{r}) = \\ &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 k^2} I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{k}) I_{\nu' w', \mu' u'}^{cv}(-\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4.56)$$

и учитывая (4.45), интегралы  $I(\pm\mathbf{k})$  преобразуются к виду

$$I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{k}) = \delta_{\mu\nu} AB \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left( z_1^v z_0^c \hat{\Omega}_{1/2, u}^{1\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, w}^0 - z_0^v z_1^c \hat{\Omega}_{1/2, u}^{0\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, w}^1 \right), \quad (4.57)$$

$$I_{\nu' w', \mu' u'}^{cv}(-\mathbf{k}) = \delta_{\nu'\mu'} AB \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left( z_0^c z_1^v \hat{\Omega}_{1/2, w'}^{0\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, u'}^1 - z_1^c z_0^v \hat{\Omega}_{1/2, w'}^{1\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, u'}^0 \right). \quad (4.58)$$

Отметим, что (4.55) является по сути матричным элементом дальнедействующего кулоновского взаимодействия. Короткодействующий обмен в диссертации не рассматривается, так как с хорошей точностью им в квантовых точках из PbS можно пренебречь [103].

Матрицы по индексам псевдоспина  $u, u'$  и  $w, w'$  из произведений шаровых спинов здесь тоже одинаковые, но устроены сложнее

$$\left( \hat{\Omega}_{1/2, \lambda}^{1\dagger} \hat{\Omega}_{1/2, \lambda}^0 \right) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,0}^* & \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,1}^* \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,-1}^* & \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,0}^* \end{pmatrix}_{uw} \equiv \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \hat{K}_{uw}^\lambda(o_r), \quad (4.59)$$

где матрица  $\hat{K}_{uw}^\lambda(o_{\mathbf{r}}) = \hat{K}_{uw}(g_\lambda^{-1}o_{\mathbf{r}})$  и  $o_{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ . Аналогично

$$\left( \hat{\Omega}_{1/2,u}^{0\dagger} \hat{\Omega}_{1/2,w}^1 \right)_\lambda = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,0} & -\sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,1} & \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1,0} \end{pmatrix}_{uw} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \hat{K}_{uw}^\lambda \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right). \quad (4.60)$$

В результате интегралы  $I(\pm\mathbf{k})$  принимают достаточно компактный вид

$$I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{k}) = \delta_{\mu\nu} \frac{AB}{2\sqrt{\pi}} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} [z_1^v(r)z_0^c(r) - z_0^v(r)z_1^c(r)] \hat{K}_{uw}^\mu \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right), \quad (4.61a)$$

$$I_{\nu'w', \mu'u'}^{cv}(-\mathbf{k}) = \delta_{\nu'\mu'} \frac{AB}{2\sqrt{\pi}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} [z_1^v(r)z_0^c(r) - z_0^v(r)z_1^c(r)] \hat{K}_{w'u'}^{\nu'} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right). \quad (4.61b)$$

Далее, используя (4.50) и усреднив по углам  $o_{\mathbf{r}}$ , получаем

$$I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{k}) = 2\sqrt{\pi}i \delta_{\mu\nu} I_1^{cv}(k) \hat{K}_{uw}^\mu \left( \frac{\mathbf{k}}{k} \right), \quad (4.62a)$$

$$I_{\nu'w', \mu'u'}^{cv}(-\mathbf{k}) = -2\sqrt{\pi}i \delta_{\nu'\mu'} I_1^{cv}(k) \hat{K}_{w'u'}^{\nu'} \left( \frac{\mathbf{k}}{k} \right), \quad (4.62b)$$

где

$$I_1^{cv}(k) = AB \int_0^R dr r^2 [z_1^v(r)z_0^c(r) - z_0^v(r)z_1^c(r)] j_1(kr). \quad (4.63)$$

С учетом этого матричный элемент обменного взаимодействия принимает вид

$$\begin{aligned} \langle ib|aj \rangle &= \langle jb|V_{\text{exch}}|ia \rangle = \langle \mu'u', \nu'w'|V_{\text{exch}}|\mu u, \nu w \rangle = \\ &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 k^2} I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{k}) I_{\nu'w', \mu'u'}^{cv}(-\mathbf{k}) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'} \Xi_{u'w', uw}^{\mu'\mu} K, \end{aligned} \quad (4.64)$$

где  $K \equiv K(R)$  — константа обменного взаимодействия

$$K = \frac{2e^2}{\pi\varepsilon} \int_0^\infty dk |I_1^{cv}(k)|^2, \quad (4.65)$$

а  $\Xi$  — матрица, содержащая информацию о взаимной ориентации  $L$  долин

$$\Xi_{u'w', uw}^{\mu'\mu} = \int do \hat{K}_{uw}^\mu(o) \hat{K}_{w'u'}^{\mu'}(o). \quad (4.66)$$

Подробный анализ структуры матрицы  $\Xi$  для случаев  $\mu = \mu'$  (внутридолинный обмен) и  $\mu \neq \mu'$  (междолинный обмен) будет приведен ниже.

График константы дальнегодействующего обменного взаимодействия  $K$  (4.65), рассчитанной с параметрами (4.18), приведен на Рис. 4.4 как функция  $R$  с обратной шкалой и на Рис. (3.6) вместе с результатом расчета методом сильной связи.

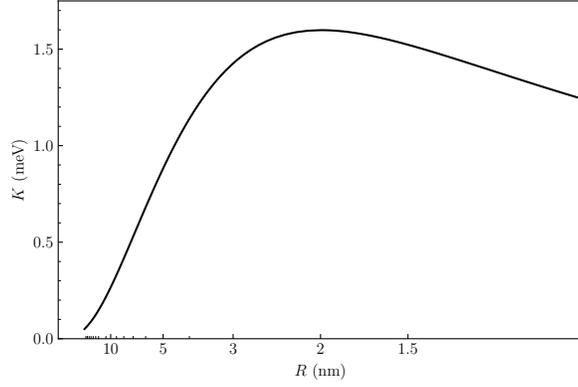


Рис. 4.4: Константа обменного кулоновского взаимодействия  $K(R)$  (4.65), построенная как функция радиуса  $R$  квантовой точки с обратной шкалой.

Во-первых,  $K > 0$ , то есть основное состояние экситона — темное. Во-вторых, в диапазоне значений радиуса  $R$  квантовых точек от 3 нм до 10 нм зависимость  $K$  от  $1/R$  почти линейная. Линейная интерполяция перестает быть приближением, когда  $R$  приближается к величине боровского радиуса экситона в PbS  $a_B \approx 18$  нм, то есть когда экситон начинает квантоваться как целое. Так как в диапазоне  $R$  от 3 нм до  $10 \div 20$  нм величина обменного расщепления затухает медленнее долинного ( $\propto 1/R^{2\div 3}$ ), то его роль в формировании тонкой структуры экситона усиливается по мере роста  $R$ . Наоборот, в квантовых точках небольшого размера (несколько нм) основной вклад вносит именно долинное расщепление.

### Внутридолинный обмен

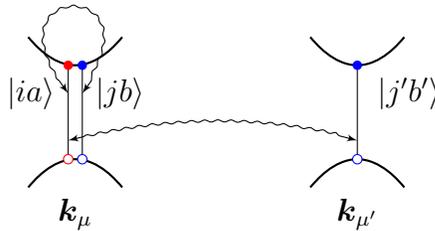


Рис. 4.5: Схематическое изображение внутри- (4.67) и междолинных (4.73) матричных элементов обменного взаимодействия между электрон-дырочными парами  $|ia\rangle$ ,  $|jb\rangle$  и  $|j'b'\rangle$  из долин  $\mathbf{k}_\mu$  и  $\mathbf{k}_{\mu'}$ .

Матричные элементы (4.55) относятся к внутривалинному обмену, когда обе электрон-дырочные пары  $|ia\rangle, |jb\rangle$  образованы состояниями из одной долины, как схематически показано на Рис. 4.5. В выражении (4.64) это означает равенство долинных индексов  $\mu' = \mu$  у матрицы  $\Xi$ . В этом случае после усреднения по углу в ней остается шесть ненулевых элементов

$$\Xi_{u'w',uw}^{\mu\mu} \equiv \Xi_{u'w',uw}^0 = \int do \hat{K}_{uw}(o) \hat{K}_{w'u'}(o), \quad \begin{cases} \Xi_{\uparrow\uparrow,\uparrow\uparrow} = \Xi_{\downarrow\downarrow,\downarrow\downarrow} = \frac{1}{3}, \\ \Xi_{\uparrow\uparrow,\downarrow\downarrow} = \Xi_{\downarrow\downarrow,\uparrow\uparrow} = -\frac{1}{3}, \\ \Xi_{\uparrow\downarrow,\uparrow\downarrow} = \Xi_{\downarrow\uparrow,\downarrow\uparrow} = \frac{2}{3}. \end{cases} \quad (4.67)$$

Интегрирование по углам здесь тривиально из-за того, что сферические гармоники  $Y_{lm}$  в матрицах  $\hat{K}$  ориентированы согласованно. Стрелки  $\uparrow, \downarrow$  обозначают проекции  $M = \pm 1/2$  полного углового момента  $J$  на ось соответствующей  $L$  долины.

Матрицу  $\Xi^0$  можно выразить через матрицы Паули

$$\Xi_{u'w',uw}^0 \equiv \Xi_{u'w',uw}^{ee} = \frac{\delta_{u'u} \delta_{w'w}}{2} - \frac{\sigma_{u'u}^* \sigma_{w'w}}{6} \equiv \frac{\mathbb{1}}{2} - \frac{\sigma^* \sigma}{6}. \quad (4.68)$$

Эта форма записи соответствует электрон-электронному представлению  $\Xi^0 \equiv \Xi^{ee}$ . Для перехода к более привычному электрон-дырочному  $\Xi^{he}$  (индекс дырки на первом месте) необходимо вычислить матричные элементы вида (4.41) заменив в них волновые функции валентной зоны на сопряженные  $\hat{\psi}^v \rightarrow \hat{\psi}^{v*}$ . Используя явный вид функций  $\hat{\psi}_{\mu u}^v$  (4.39a), легко убедиться, что сопряженные функции выражаются через них самих

$$\hat{K} \hat{\psi}_{\mu,1/2}^v = -\hat{\psi}_{\mu,-1/2}^v, \quad \hat{K} \hat{\psi}_{\mu,-1/2}^v = \hat{\psi}_{\mu,1/2}^v, \quad (4.69)$$

или, заменив формально индексы  $u \rightarrow Ku$  [75],

$$\hat{K} \hat{\psi}_{\mu u}^v = (-1)^{u+1/2} \hat{\psi}_{\mu Ku}^v. \quad (4.70)$$

Использование этого правила преобразует матрицу  $\Xi^{he}$  к виду

$$\Xi_{u'w',uw}^{he} = (-1)^{u+u'} \frac{\sigma_{Ku'Ku}^* \sigma_{w'w}}{6} + \frac{\delta_{u'u} \delta_{w'w}}{2} = \frac{\delta_{u'u} \delta_{w'w}}{2} + \frac{\sigma_{u'u} \sigma_{w'w}}{6} \equiv \frac{\mathbb{1}}{2} + \frac{\sigma \sigma}{6}. \quad (4.71)$$

Таким образом, внутривалинный обмен можно представить в виде

$$\langle \lambda Ku', \lambda w' | V_{\text{exch}} | \lambda Ku, \lambda w \rangle \equiv \langle \lambda u'_h, \lambda w'_e | V_{\text{exch}}^{he} | \lambda u_h, \lambda w_e \rangle = \left[ \frac{\mathbb{1}}{2} + \frac{\sigma_h \sigma_e}{6} \right] K, \quad (4.72)$$

где  $K$  — константа обменного взаимодействия (4.65). Легко убедиться, что собственные числа матрицы  $\Xi^{he}$  равны  $(0, 2/3, 2/3, 2/3)$ , что соответствует величине обменного расщепления  $\Delta E_{\text{exch}} = 2K/3$  между псевдоспиновыми синглетами и триплетами в каждой из четырех  $L$  долин. Именно такой результат был получен в работе [103] для квантовых точек из PbS и PbSe.

### Междолинный обмен

В случае междолинного обмена долинные индексы  $\mu', \mu$  могут быть произвольными, см. схему 4.5, соответственно, матрица  $\Xi$  имеет самый общий вид

$$\Xi_{u'w',uw}^{\mu'\mu} = \int d\mathbf{o} \hat{K}_{uw} (g_{\mu}^{-1} \mathbf{o}_{\mathbf{k}}) \hat{K}_{w'u'} (g_{\mu'}^{-1} \mathbf{o}_{\mathbf{k}}) . \quad (4.73)$$

Для корректного усреднения по углам здесь важно выбрать операции симметрии  $g_{\mu}^{-1}$  согласованно с выбором базисных функций долинных мультиплетов (4.19). Наиболее естественный способ это сделать — проводить интегрирование в системе координат долины  $L_0$  (4.22), выбрав в качестве  $g_{\mu}$  соответствующую степень (4.20) зеркального поворота  $S_{4z}$  вокруг кристаллографической оси [001]. Отметим, что матрицы  $\hat{K}$  (4.60), входящие в (4.73), являются скалярными произведениями базисных спиноров, поэтому поворотов по спиновому индексу здесь не возникает.

В результате усреднения по углам матрицу  $\Xi^{\mu'\mu}$  можно представить в виде

$$\Xi_{u'w',uw}^{\mu'\mu} = \pm_{\mu'} \pm_{\mu} \sum_{\lambda'\eta'\lambda\eta} (D_{\mu'}^{s*})_{u'\lambda'} (D_{\mu'}^s)_{w'\eta'} \tilde{\Xi}_{\lambda'\eta',\lambda\eta}^0 (D_{\mu}^s)_{u\lambda} (D_{\mu}^{s*})_{w\eta} , \quad (4.74)$$

где знак  $\pm_{\mu}$  отражает степень зеркального поворота  $S_{4z}$  (4.21) (степень инверсии) и равен «+» для  $\mu = 0, 1$  и «-» для  $\mu = 2, 3$ , матрицы  $D_{\mu}^s$  определены в (4.33), и  $\tilde{\Xi}^0$  определена в (4.67). С учетом выбранных преобразований матрицы  $\Xi$  приобретают следующий вид

$$\begin{aligned} \Xi^{00} &= \Xi^{11} = \Xi^{22} = \Xi^{33} = \tilde{\Xi}^0 , \\ \Xi^{10} &= \Xi^{01} = \Xi^{32} = \Xi^{23} \equiv \tilde{\Xi}^l , \\ \Xi^{20} &= \Xi^{31} = \Xi^{12} = \Xi^{03} \equiv \tilde{\Xi}^t , \\ \Xi^{30} &= \Xi^{21} = \Xi^{13} = \Xi^{02} \equiv \tilde{\Xi}^{t\dagger} , \end{aligned} \quad (4.75)$$

которые, в свою очередь, удобно представить в виде  $4 \times 4$  матриц, используя индекс  $\gamma = 0, l, t$  и комбинированный псевдоспиновый индекс  $l$ , пробегающий значения

$$l = \{\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\}. \quad (4.76)$$

Явный вид таких блоков:

$$\tilde{\Xi}_{\ell'\ell}^\gamma = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} q_{0\gamma} & q_{1\gamma}^* & q_{1\gamma} & -q_{0\gamma} \\ -q_{1\gamma}^* & q_{2\gamma} & q_{3\gamma} & q_{1\gamma}^* \\ -q_{1\gamma} & q_{3\gamma} & q_{2\gamma} & q_{1\gamma} \\ -q_{0\gamma} & -q_{1\gamma}^* & -q_{1\gamma} & q_{0\gamma} \end{pmatrix}, \quad (4.77)$$

а константы  $q_{i\gamma}$

$$\begin{aligned} q_{00} &= 3, & q_{0l} &= -1, & q_{0t} &= -1, \\ q_{10} &= 0, & q_{1l} &= -2\sqrt{2}i, & q_{1t} &= 2\sqrt{2}i e^{i\pi/6}, \\ q_{20} &= 6, & q_{2l} &= -2, & q_{2t} &= -4 e^{-i\pi/3}, \\ q_{30} &= 0, & q_{3l} &= -4, & q_{3t} &= 2. \end{aligned} \quad (4.78)$$

### 4.2.3 Учет анизотропии

Полученный выше результат можно обобщить, проведя частичный учет анизотропии  $p_\perp$  и  $p_\parallel$  (4.37). Полный учет анизотропии является довольно сложной задачей, так как требует аккуратного рассмотрения не только анизотропии массы, но и отклонения формы квантовых точек от сферических. Однако учет анизотропии  $p_\perp \neq p_\parallel$  позволяет ввести дополнительный параметр, который не нарушает кубическую симметрию гамильтониана обменного взаимодействия (4.64) и может рассматриваться как одна из анизотропных поправок.

Для этого необходимо рассмотреть одночастичный гамильтониан объемного кристалла (4.2) и учесть  $P_l \neq P_t$

$$\hat{H}_1^\mu = \begin{pmatrix} \frac{E_g}{2} + \alpha_c \boldsymbol{\kappa}^2 & 0 & P_l \kappa_\mu^z & P_t \kappa_\mu^- \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \alpha_c \boldsymbol{\kappa}^2 & P_t \kappa_\mu^+ & -P_l \kappa_\mu^z \\ P_l \kappa_\mu^z & P_t \kappa_\mu^- & -\frac{E_g}{2} - \alpha_v \boldsymbol{\kappa}^2 & 0 \\ P_t \kappa_\mu^+ & -P_l \kappa_\mu^z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \alpha_v \boldsymbol{\kappa}^2 \end{pmatrix}. \quad (4.79)$$

Здесь  $\boldsymbol{\kappa}_\mu$  отсчитывается от волновых векторов соответствующих  $L$  долин  $\boldsymbol{\kappa}_\mu$  (4.20) в соответствующей системе координат и  $\kappa_\mu^\pm = \kappa_\mu^x \pm i\kappa_\mu^y$ , а также  $\hbar = m_0 = 1$  (атомная система единиц). По аналогии с (4.39), волновые функции объемного кристалла можно записать в виде спиноров

$$\hat{\psi}_{\mu u}^v(\mathbf{r}) = e^{i\boldsymbol{\kappa}_\mu \mathbf{r}} \left[ \hat{Q}_{\mu,u}^1 \langle \mathbf{r} | \mu^- \rangle - \hat{Q}_{\mu,u}^0 \langle \mathbf{r} | \mu^+ \rangle \right], \quad E_\kappa^v = -\frac{E_g}{2} - \alpha_v \boldsymbol{\kappa}^2 - \frac{\boldsymbol{\kappa} \mathbf{P}}{E_g}, \quad (4.80a)$$

$$\hat{\psi}_{\nu w}^c(\mathbf{r}) = e^{i\boldsymbol{\kappa}_\nu \mathbf{r}} \left[ \hat{Q}_{\nu,w}^0 \langle \mathbf{r} | \nu^- \rangle + \hat{Q}_{\nu,w}^1 \langle \mathbf{r} | \nu^+ \rangle \right], \quad E_\kappa^c = \frac{E_g}{2} + \alpha_c \boldsymbol{\kappa}^2 + \frac{\boldsymbol{\kappa} \mathbf{P}}{E_g}, \quad (4.80b)$$

где  $\mathbf{P} = (P_t, P_t, P_l)$ , а вместо шаровых спиноров

$$\hat{Q}_{\lambda,1/2}^0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Q}_{\lambda,-1/2}^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{Q}_{\lambda,1/2}^1 = \frac{1}{E_g} \begin{pmatrix} P_l k_\lambda^z \\ P_t k_\lambda^+ \end{pmatrix}, \quad \hat{Q}_{\lambda,-1/2}^1 = \frac{1}{E_g} \begin{pmatrix} P_t k_\lambda^- \\ -P_l k_\lambda^z \end{pmatrix}. \quad (4.81)$$

Здесь долинный индекс  $\lambda$  имеет тот же смысл, что и у шаровых спиноров в уравнении (4.39). При этом если  $P_t = P_l$ , то величины  $\hat{Q}_u^l \propto \hat{\Omega}_{1/2,u}^l$ .

Используя изложенный выше формализм, матричный элемент обменного взаимодействия сводится к

$$\langle jb | V_{\text{exch}} | ia \rangle = \langle ib | aj \rangle = \int d\mathbf{K} \frac{1}{2\varepsilon\pi^2 K^2} I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{K}) I_{\nu' w', \mu' u'}^{cv}(-\mathbf{K}), \quad (4.82)$$

где

$$I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{K}) = \delta_{\mu\nu} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{K} - \boldsymbol{\kappa}_\mu + \boldsymbol{\kappa}_\nu) \hat{K}_{\mu u, \nu w}^b \quad (4.83)$$

и матрица  $\hat{K}$  введена по аналогии с (4.59)

$$\hat{K}_{\mu u, \nu w}^b = \frac{1}{E_g} \begin{pmatrix} w=1/2 & w=-1/2 \\ P_l K_\mu^z & P_t K_\mu^- \\ P_t K_\mu^+ & -P_l K_\mu^z \end{pmatrix} \begin{matrix} u=1/2 \\ u=-1/2 \end{matrix}, \quad \mathbf{K}_\mu = \boldsymbol{\kappa}_\mu - \boldsymbol{\kappa}_\nu. \quad (4.84)$$

Аналогично вычисляется второй интеграл

$$I_{\nu' w', \mu' u'}^{cv}(-\mathbf{K}) = \delta_{\nu'\mu'} (2\pi)^3 \delta(-\mathbf{K} - \boldsymbol{\kappa}_{\nu'} + \boldsymbol{\kappa}_{\mu'}) \hat{K}_{\nu' w', \mu' u'}^b, \quad (4.85)$$

где

$$\hat{K}_{\nu' w', \mu' u'}^b = \frac{1}{E_g} \begin{pmatrix} u'=1/2 & u'=-1/2 \\ P_l K_{\nu'}^z & P_t K_{\nu'}^- \\ P_t K_{\nu'}^+ & -P_l K_{\nu'}^z \end{pmatrix} \begin{matrix} w'=1/2 \\ w'=-1/2 \end{matrix}, \quad \mathbf{K}_{\nu'} = \boldsymbol{\kappa}_{\mu'} - \boldsymbol{\kappa}_{\nu'}. \quad (4.86)$$

В выражениях выше  $\mathbf{K}_\lambda = (K_\lambda^x, K_\lambda^y, K_\lambda^z)$  — компоненты вектора  $\mathbf{K}$  в системе координат долины  $L_\lambda$ .

Комбинируя выражения (4.83) и (4.85), матричный элемент (4.82) сводится к

$$\begin{aligned} \langle jb|V_{\text{exch}}|ia\rangle &= \langle \mu'u', \nu'w'|V_{\text{exch}}|\mu u, \nu w\rangle = \int d\mathbf{K} \frac{1}{2\pi^2 K^2} I_{\mu u, \nu w}^{vc}(\mathbf{K}) I_{\nu'w', \mu'u'}^{cv}(-\mathbf{K}) = \\ &= \frac{4\pi}{V} \delta_{\mu'\nu'} \delta_{\mu\nu} \delta_{\boldsymbol{\kappa}_\mu - \boldsymbol{\kappa}_\nu, \boldsymbol{\kappa}_{\mu'} - \boldsymbol{\kappa}_{\nu'}} \frac{P^2}{E_g} C_{\mathbf{K}}^{\mu'\mu}, \quad \mathbf{K} = \boldsymbol{\kappa}_\mu - \boldsymbol{\kappa}_\nu = \boldsymbol{\kappa}_{\mu'} - \boldsymbol{\kappa}_{\nu'}, \end{aligned} \quad (4.87)$$

где  $(2\pi)^3 \delta(\boldsymbol{\kappa}_\mu - \boldsymbol{\kappa}_\nu - \boldsymbol{\kappa}_{\mu'} + \boldsymbol{\kappa}_{\nu'})$  формально заменено на  $V^{-1} \delta_{\boldsymbol{\kappa}_\mu - \boldsymbol{\kappa}_\nu, \boldsymbol{\kappa}_{\mu'} - \boldsymbol{\kappa}_{\nu'}}$  ( $V$  — объем кристалла). Матрица  $C$ , записанная в виде матрицы  $4 \times 4$  с индексами  $l, l' = \{\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\}$  (4.76) имеет вид

$$C_{\mathbf{K}}^{\mu'\mu} = \frac{1}{P^2 K^2} \begin{pmatrix} P_l P_l K_\nu^z K_\mu^z & P_l P_t K_\nu^z K_\mu^- & P_l P_t K_\nu^z K_\mu^+ & -P_l P_l K_\nu^z K_\mu^z \\ P_t P_l K_\nu^+ K_\mu^z & P_t P_t K_\nu^+ K_\mu^- & P_t P_t K_\nu^+ K_\mu^+ & -P_l P_t K_\nu^+ K_\mu^z \\ P_t P_l K_\nu^- K_\mu^z & P_t P_t K_\nu^- K_\mu^- & P_t P_t K_\nu^- K_\mu^+ & -P_l P_t K_\nu^- K_\mu^z \\ -P_l P_l K_\nu^z K_\mu^z & -P_l P_t K_\nu^z K_\mu^- & -P_l P_t K_\nu^z K_\mu^+ & P_l P_l K_\nu^z K_\mu^z \end{pmatrix}. \quad (4.88)$$

Последний шаг здесь — это усреднение матрицы  $C_{\mathbf{K}}^{\mu'\mu}$  по углам вектора  $\mathbf{K}$ . В изотропном случае  $P_t = P_l$  усреднение приводит в точности к

$$C^{\mu'\mu} = \langle C_{\mathbf{K}}^{\mu'\mu} \rangle = \Xi^{\mu'\mu}, \quad (4.89)$$

где блоки  $\Xi^{\mu'\mu}$  для каждой пары долин приведены в (4.74). Соответственно, учет анизотропии  $P_t \neq P_l$  сводится к поэлементному умножению матриц

$$C_{l'l}^{\mu'\mu} = \langle C_{l'l\mathbf{K}}^{\mu'\mu} \rangle = A_{l'l} \Xi_{l'l}^{\mu'\mu}, \quad (4.90)$$

где матрица  $A$  описывает анизотропию импульса

$$A = \frac{1}{P^2} \begin{pmatrix} P_l^2 & P_l P_t & P_l P_t & P_l^2 \\ P_l P_t & P_t^2 & P_t^2 & P_l P_t \\ P_l P_t & P_t^2 & P_t^2 & P_l P_t \\ P_l^2 & P_l P_t & P_l P_t & P_l^2 \end{pmatrix}. \quad (4.91)$$

Поэлементное умножение на матрицу  $A$  блоков внутри- и междолинного обменного взаимодействия (4.64) не нарушают кубическую симметрию гамильтониана,

поэтому может рассматриваться как одна из поправок, учитывающих анизотропию. Так как абсолютное значение сечения поглощения в диссертации не исследуется, то вместо  $P_t, P_l$  можно ввести параметр

$$\eta_P = \frac{2P_t^2 - P_l^2}{2P_t^2 + P_l^2}, \quad (4.92)$$

описывающий анизотропию  $\mathbf{P}$  и равный  $1/3$  в изотропном случае. С учетом такой анизотропии матрицу внутримолекулярного обменного взаимодействия (4.71) можно представить в виде

$$\Xi^0 = -\frac{1 - \eta_P}{4}(\sigma_x^* \otimes \sigma_x + \sigma_y^* \otimes \sigma_y) - \frac{\eta_P}{2}(\sigma_z^* \otimes \sigma_z) + \frac{\mathbb{1}}{2}. \quad (4.93)$$

В объемном кристалле PbS параметр  $\eta_P^{\text{TB}} = 0.16$  в  $L$  долинах можно извлечь непосредственно из метода сильной связи [25] с помощью процедуры, описанной в разделе 1.3.3. Аналогичное значение в рамках  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  теории  $\eta^{\text{KW}} = 0.59$  с параметрами из работы [103] заметно отличается. Для квантовых точек  $\eta_P$  является подгоночным параметром, так как помимо анизотропии межзонного матричного элемента  $\mathbf{P}$ , имеется анизотропия массы и плавных огибающих.

Кроме того,  $\eta_P$  достаточно сильно влияет на форму спектров и распределение оптической активности по состояниям тонкой структуры экситона. При этом наилучшее согласие  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели с расчетами методом сильной связи, см. главу 3, достигается в изотропном приближении  $\eta_P = 1/3$ .

#### 4.2.4 Тонкая структура экситона: формирование сверхъяркого триплета

Используя выражения, полученные в разделах 4.1.2 и 4.2, полный гамильтониан (4.40), описывающий тонкую структуру экситона в квантовых точках из PbS принимает вид

$$\hat{H}_X = \hat{H}_{\text{KW}}^{vc} + \hat{H}_{\text{VM}}^{vc} - \hat{V}_{\text{dir}} + \hat{V}_{\text{exch}}, \quad (4.94)$$

где  $\hat{H}_{\text{VM}}^{vc} + \hat{H}_{\text{VM}}^{vc} = \mathbb{1}_8 \otimes \hat{H}_1^c - \hat{H}_1^v \otimes \mathbb{1}_8$  описывает разность энергий электронов и дырок с учетом долинного расщепления (4.36),  $\hat{V}_{\text{dir}} = \mathbb{1}_{64} J_{\text{dir}}$  описывает прямое кулоновское взаимодействие (4.52) и  $\hat{V}_{\text{exch}}$  — дальнедействующее обменное (4.64).

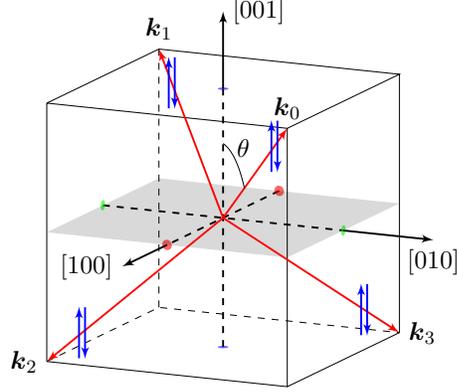


Рис. 4.6: Волновые векторы  $L$  долин  $\mathbf{k}_\nu$  (красные стрелки), псевдоспины  $\uparrow_\nu, \downarrow_\nu$  (синие стрелки), ориентированные вдоль кристаллографической оси  $z$ .

Гамильтониан  $\hat{H}_X$  имеет размерность  $64 \times 64$  и довольно сложную структуру, которую в общем виде проанализировать трудно. Однако его структура становится прозрачной, если исключить из рассмотрения долинное расщепление и анизотропию, см. разделы 4.2.3 и 4.1.3. В этом случае можно изначально использовать единую кристаллографическую систему координат и в каждой из  $L$  долин выбрать псевдоспиноры  $\mathcal{E}_\nu^{c(v)} = (|\nu, \uparrow\rangle, |\nu, \downarrow\rangle)$  основного долинного мультиплета (4.19) в качестве собственных функций  $\hat{J}_z$ , как показано на Рис. 4.6.

В таком базисе все блоки матрицы  $\Xi$  (4.74) будут иметь вид (4.68)

$$\Xi^{\mu'\mu} \equiv \Xi^0 = \frac{\mathbb{1}}{2} - \frac{\boldsymbol{\sigma}^* \boldsymbol{\sigma}}{6}, \quad (4.95)$$

а матричные элементы оператора импульса

$$\mathcal{E}_\nu^{c\dagger} \hat{\mathbf{p}} \mathcal{E}_\mu^v = \delta_{\mu\nu} p(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z). \quad (4.96)$$

С учетом этого полный гамильтониан обменного взаимодействия (4.64) можно записать в виде матрицы по долинным индексам

$$\langle \mu', \nu' | V_{\text{exch}} | \mu, \nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'} \Xi^0 K. \quad (4.97)$$

$\delta$  символы разделяют пространство однократно возбужденных определителей  $\{|ia\rangle\}$  на два независимых: не прямые возбуждения, когда дырка и электрон локализованы в разных долинах  $\mu \neq \nu$ , и прямые  $\mu = \nu$ , которые схематически

изображены на Рис. 4.5. Непрямые возбуждения  $\mu \neq \nu$  в силу (4.96) являются темными и расщепляются в рамках данной модели только за счет междолинного смешивания  $\hat{H}_{\text{VM}}^{vc}$ . В подпространстве прямых возбуждений (прямых экситонов)  $\mu = \nu$  матрица (4.97) принимает вид

$$\langle \mu', \mu' | V_{\text{exch}} | \mu, \mu \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \otimes \Xi^0. \quad (4.98)$$

Матрица из единиц произвольной размерности  $N \times N$  обладает следующим свойством: один из ее собственных векторов состоит полностью из единиц  $(1, 1, \dots, 1)$  и соответствует собственному числу  $N$ , а все остальные  $N-1$  обладают нулевой суммой. Для доказательства достаточно предъявить такие собственные векторы, например,  $\mathbf{v}_k = (z_k, z_k^2, \dots, z_k^N)$ , где  $z_k = \exp(i2\pi k/N)$  и  $k = 0, 1, \dots, N-1$ . Очевидно, что  $\sum_{m=1}^N z_k^m = N\delta_{k0}$  и  $\mathbf{v}_l^\dagger \mathbf{v}_k = \sum_{m=1}^N (z_l^* z_k)^m = N\delta_{lk}$ . В случае  $N = 4$  собственные векторы можно выбрать вещественными  $(1, -1, 1, -1)$ ,  $(1, -1, -1, 1)$ ,  $(1, 1, -1, -1)$  и  $(1, 1, 1, 1)$ .

В результате собственные числа матрицы (4.98) можно также записать в виде прямого произведения  $(4, 0, 0, 0) \otimes (0, 1, 1, 1) \cdot 2K/3$ , где  $2K/3$  — величина внутридолинного обменного расщепления, см (4.68) и (4.72). Это означает, что с учетом междолинного обменного взаимодействия имеется ровно один симметричный по долинному индексу триплет, отщепленный на величину  $\Delta E = 8K/3$  от вырожденного набора экситонных состояний. Более того, только этот триплет оказывается оптически активным, так как остальные триплеты либо соответствуют непрямым экситонам, либо собственным векторам матрицы из единиц с нулевой суммой. Действительно, сила осциллятора экситонного состояния  $|X\rangle = \sum_{ia} a_{ia}^X |ia\rangle$  вычисляется как  $F_X \propto |\sum_{ia} a_{ia}^X \mathbf{p}_{ia}|^2$  и в силу выбора  $\uparrow, \downarrow$   $z$  матричные элементы  $\mathbf{p}_{ia} \equiv \delta_{\mu\nu} \mathbf{p}_{uv}$  (4.96) не зависят от долинного индекса, см. выражение (1.42), Рис. 4.6 и связь индексов (4.42),

Этот отщепленный, симметричный по долинному индексу триплет в работе [A7] был назван «сверхъярким», так как за счет междолинного обменного взаимо-

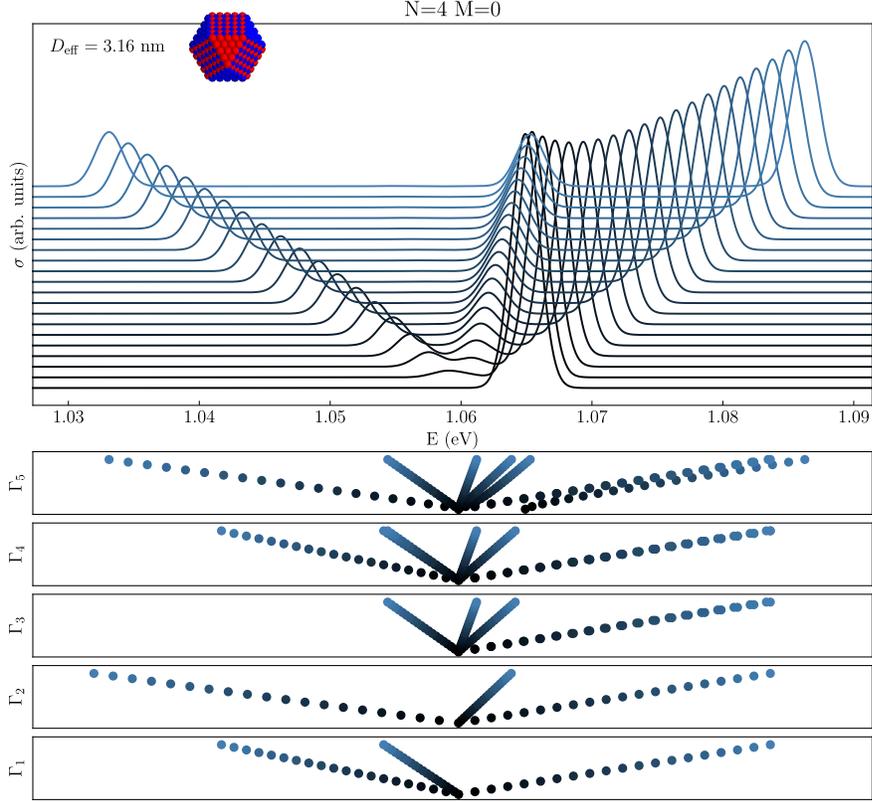


Рис. 4.7: Эволюция спектров поглощения кубоктаэдрической квантовой точки ( $N = 4$ ,  $M = 0$ ) при плавном включении долинного расщепления. Нижняя черная кривая на верхнем графике показывает форму спектра без учета долинного расщепления ( $x = 0$ ), верхняя синяя — соответствует полному учету ( $x = 1$ ) долинных расщеплений. Точками на графиках ниже показана эволюция всех 27 энергетических уровней, разбитых на группы по их симметрии.

действия ему переходит вся сила осциллятора остальных псевдоспиновых триплетов в  $L$  долинах. В самом деле, без учета междолинных вкладов  $\mu' \neq \mu$  матрица (4.98) имеет вид  $\langle \mu', \mu' | V_{\text{exch}}^{\text{intra}} | \mu, \mu \rangle = \mathbb{1}_4 \otimes \Xi^0$  и обладает собственными числами  $(1, 1, 1, 1) \otimes (0, 1, 1, 1) \cdot 2K/3$ , что соответствует четырем (по числу  $L$  долин) оптически активным триплетам с одинаковой силой осциллятора. Учет долинных расщеплений или анизотропии в гамильтониане (4.94) тоже перераспределяет силу осциллятора, но уже между всеми восьмью триплетами  $\Gamma_5$ , содержащимся в произведении представлений  $(\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8) \otimes (\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8)$  группы  $T_d$ . Такая схема формирования тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS приведена на

Рис. 3.4 справа.

Ненулевая сила осциллятора остальных семи триплетов  $\Gamma_5$  может быть интерпретирована как перераспределение силы осциллятора «сверхъяркого» триплета за счет междолинного смешивания состояний, как схематически показано на Рис. 3.4b. Для иллюстрации перераспределения силы осциллятора на Рис. 4.7 изображена эволюция спектра оптического поглощения и энергии экситонных уровней с заданной симметрией при плавном «включении» долинного расщепления в кубоктаэдрической КТ из PbS с  $D \approx 3.2$  нм, результат расчета тонкой структуры экситона которой приведен в таблице 3.1.

Для плавного «включения» долинного расщепления часть гамильтониана (4.94), описывающая долинное расщепление  $\hat{H}_{VM}^{vc}$ , может быть заменена на  $x\hat{H}_{VM}^{vc}$ . При  $x = 0$  долинных расщеплений нет, а при  $x = 1$  они полностью учитываются. Стоит отметить, что аналогичная замена в гамильтониане метода сильной связи затруднена. В нем, с одной стороны, оптические матричные элементы могут быть рассчитаны только с учетом долинного расщепления и только для переходов между одночастичными состояниями — собственными функциями с заданной симметрией. С другой стороны, искусственное усиление кулоновского взаимодействия физически не корректно, так как приводит к нарушению режима сильного размерного квантования.

Из Рис. 4.7 видно, что при плавном «включении» долинного расщепления амплитуда побочных пиков поглощения увеличивается, а расстояние между нижним и верхним по энергии пиками изменяется от единиц до нескольких десятков мэВ. Верхняя (синяя) кривая поглощения, соответствующая полному учету долинных расщеплений, содержит один главный пик и два побочных, что говорит о доминирующей роли «сверхъяркого» триплета даже с учетом междолинного смешивания. Кроме того, роль «сверхъяркого» триплета усиливается по мере увеличения размера КТ, так как константа обменного кулоновского взаимодействия (4.4) затухает медленнее, чем долинное расщепление.

## 4.3 Краткие итоги

В главе 4 получены следующие конкретные результаты:

- Построена модель тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS с учетом внутри- и междолинного кулоновского взаимодействия и долинных расщеплений, которые в ней являются внешними параметрами.
- Показано, что в квантовых точках из PbX междолинное дальнедействующее обменное кулоновское взаимодействие приводит к формированию «сверхъяркого», симметричного по долинному индексу оптически активного триплета, который отщеплен вверх по энергии и доминирует в спектрах оптического поглощения.

# Заключение

В диссертации получены следующие конкретные результаты:

1. Предложен способ расчета оптических матричных элементов с учетом диэлектрического контраста на интерфейсе между нанокристаллом и диэлектрической матрицей в рамках метода сильной связи.
2. Разработан быстрый способ расчета преобразования волновых функций в методе сильной связи при поворотах и процедура, позволяющая привести базис неприводимого представления точечной группы к каноническому виду.
3. Показано, что в нанопроволоках без центра инверсии могут наблюдаться гигантские, линейные по волновому вектору спиновые расщепления, константы которых достигают единиц эВ·Å.
4. Показано, что долинные расщепления в нанопроволоках из селенида свинца могут достигать сотен мэВ, зависят от точечной симметрии и контролируются формой поверхности нанопроволок. Также показано, что долинные расщепления устойчивы к небольшим возмущениям поверхности нанопроволок.
5. Сделан расчет энергий размерного квантования, долинных расщеплений и констант кулоновского взаимодействия в ограниченных квантовых точках из PbS. Показано, что в них, как и в нанопроволоках, долинное расщепление сильно зависит от формы поверхности, при этом остальные величины с хорошей точностью могут быть рассчитаны в рамках изотропной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели.

6. Показано, что анизотропные расщепления и разброс  $g$ -факторов, наблюдаемые в эксперименте по низкотемпературной фотолюминесценции квантовых точек из PbS в магнитном поле, могут быть обусловлены поверхностными атомными дефектами.
7. Построена модель тонкой структуры экситона в квантовых точках из PbS с учетом внутри- и междолинного кулоновского взаимодействия и долинных расщеплений, которые в ней являются внешними параметрами.
8. Показано, что в квантовых точках из PbX междолинное дальнедействующее обменное кулоновское взаимодействие приводит к формированию «сверхъяркого», симметричного по долинному индексу оптически активного триплета, который отщеплен вверх по энергии и доминирует в спектрах оптического поглощения.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- [A1] *Avdeev I. D., Nestoklon M. O.* Electronic Structure of PbSe Nanowires // J. Phys.: Conf. Ser. — 2016. — Vol. 769. — P. 012074.
- [A2] Valley and spin splittings in PbSe nanowires / I. D. Avdeev, A. N. Poddubny, S. V. Goupalov, M. O. Nestoklon // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96, issue 8. — P. 085310.
- [A3] *Avdeev I. D.* Shape effect on the valley splitting in lead selenide nanowires // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 99, issue 19. — P. 195303.
- [A4] Intrinsic Exciton Photophysics of PbS Quantum Dots Revealed by Low-Temperature Single Nanocrystal Spectroscopy / Z. Hu, Y. Kim, S. Krishnamurthy, I. D. Avdeev, M. O. Nestoklon, A. Singh, A. V. Malko, S. V. Goupalov, et al. // Nano Lett. — 2019. — Vol. 19, no. 12. — P. 8519.
- [A5] Tight-binding calculations of the optical properties of Si nanocrystals in a SiO<sub>2</sub> matrix / M. O. Nestoklon, I. D. Avdeev, A. V. Belolipetskiy, I. Sychugov, F. Pevere, J. Linnros, I. N. Yassievich // Faraday Discussions. — 2020. — Vol. 222. — P. 258.
- [A6] Absorption of Si, Ge, and SiGe alloy nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrix / I. D. Avdeev, A. V. Belolipetskiy, N. N. Ha, M. O. Nestoklon, I. N. Yassievich // J. Appl. Phys. — 2020. — Vol. 127, no. 11. — P. 114301.
- [A7] *Avdeev I. D., Nestoklon M. O., Goupalov S. V.* Exciton Fine Structure in Lead Chalcogenide Quantum Dots: Valley Mixing and Crucial Role of Intervalley Electron–Hole Exchange // Nano Lett. — 2020. — Vol. 20, no. 12. — P. 8897.
- [A8] *Nestoklon M., Avdeev I. D., Goupalov S. V.* Theory of excitonic states in lead salt quantum dots // Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVII. Vol. 11288 / ed. by M. Razeghi, J. S. Lewis, G. A. Khodaparast, P. Khalili. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 2020. — P. 144.
- [A9] Interplay of Bright Triplet and Dark Excitons Revealed by Magneto-Photoluminescence of Individual PbS/CdS Quantum Dots / Y. Kim, Z. Hu, I. D. Avdeev, A. Singh, A. Singh, V. Chandrasekaran, M. O. Nestoklon, S. V. Goupalov, et al. // Small. — 2021. — Vol. 17, no. 13. — P. 2006977.

Я благодарен своему научному руководителю М. О. Нестоклону за возможность погрузиться в современную область знаний на стыке физики и программирования, связанную с исследованием фундаментальных вопросов полупроводниковых наносистем. Работа под его руководством была для меня полезной и интересной.

Я признателен участникам Низкоразмерного и Чайного семинаров ФТИ. Обсуждение на них работ, вошедших в диссертацию, принесло мне большую пользу.

Также я благодарен Е. Л. Ивченко, Н. С. Аверкиеву, Л. Е. Голубу и всем остальным сотрудникам сектора теории квантовых когерентных явлений в твердом теле за ценные замечания и полезные обсуждения.

- [1] *Зимин С. П., Горлачев Е. С.* Наноструктурированные халькогениды свинца. — Ярославль: ЯрГУ : Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, 2011. — ISBN 978-5-8397-0861-7.
- [2] Colloidal Quantum-Dot Photodetectors Exploiting Multiexciton Generation / V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E. H. Sargent // *Science*. — 2009. — Vol. 324, no. 5934. — P. 1542.
- [3] *Sargent E. H.* Infrared photovoltaics made by solution processing // *Nat. Photon*. — 2009. — Vol. 3. — P. 325.
- [4] Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell / O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard // *Science*. — 2011. — Vol. 334, no. 6062. — P. 1530.
- [5] Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers / J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulovič, M. G. Bawendi // *Nat. Photon*. — 2008. — Vol. 2. — P. 247.
- [6] Bright Infrared Quantum-Dot Light-Emitting Diodes through Inter-Dot Spacing Control / L. Sun, J. J. Choi, D. Stachnik, A. C. Bartnik, B.-R. Hyun, G. G. Malliaras, T. H. and Frank W. Wise // *Nat. Nanotechnol*. — 2012. — Vol. 7. — P. 369.
- [7] Efficient near-infrared light-emitting diodes based on quantum dots in layered perovskite / L. Gao, L. N. Quan, F. P. G. de Arquer, Y. Zhao, R. Munir, A. Proppe, R. Quintero-Bermudez, C. Zou, et al. // *Nat. Photon*. — 2020. — Vol. 14, no. 4. — P. 227.
- [8] Bilayer PbS Quantum Dots for High-Performance Photodetectors / Z. Ren, J. Sun, H. Li, P. Mao, Y. Wei, X. Zhong, J. Hu, S. Yang, J. Wang // *Adv. Mater*. — 2017. — Vol. 29, no. 33. — P. 1702055.
- [9] Single Photon Counting from Individual Nanocrystals in the Infrared / R. E. Correa, E. A. Dauler, G. Nair, S. H. Pan, D. Rosenberg, A. J. Kerman, R. J. Molnar, X. Hu, et al. // *Nano Lett*. — 2012. — Vol. 12, no. 6. — P. 2953.
- [10] *Dimmock J. O., Wright G. B.* Band Edge Structure of PbS, PbSe, and PbTe // *Phys. Rev*. — 1964. — Vol. 135, 3A. — A821.
- [11] *Ohkawa F.* Electric break-through in an inversion layer: Exactly solvable model // *Solid State Communications*. — 1978. — Vol. 26, no. 2. — P. 69. — ISSN 0038-1098.
- [12] Valley splitting in low-density quantum-confined heterostructures studied using tight-binding models / T. B. Boykin, G. Klimeck, M. Friesen, S. N. Copper-smith, P. von Allmen, F. Oyafuso, S. Lee // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70, issue 16. — P. 165325.

- [13] Valley splitting in strained silicon quantum wells / T. B. Boykin, G. Klimeck, M. A. Eriksson, M. Friesen, S. N. Coppersmith, P. von Allmen, F. Oyafuso, S. Lee // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 84, no. 1. — P. 115.
- [14] *Nestoklon M. O., Golub L. E., Ivchenko E. L.* Spin and valley-orbit splittings in SiGe/Si heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2006. — T. 73, № 23. — C. 235334.
- [15] Controllable valley splitting in silicon quantum devices / S. Goswami, K. A. Slinker, M. Friesen, L. M. McGuire, J. L. Truitt, C. Tahan, L. J. Klein, J. O. Chu, et al. // *Nature Physics.* — 2006. — Vol. 3, no. 1. — P. 41.
- [16] Engineered valley-orbit splittings in quantum-confined nanostructures in silicon / R. Rahman, J. Verduijn, N. Kharche, G. P. Lansbergen, G. Klimeck, L. C. L. Hollenberg, S. Rogge // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83, issue 19. — P. 195323.
- [17] Quasiparticle self-consistent *GW* calculations for PbS, PbSe, and PbTe: Band structure and pressure coefficients / A. Svane, N. E. Christensen, M. Cardona, A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde, T. Kotani // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81, issue 24. — P. 245120.
- [18] *Allan G., Delerue C.* Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, no. 24. — P. 245321.
- [19] *Paul A., Klimeck G.* Atomistic study of electronic structure of PbSe nanowires // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98, no. 21. — P. 212105.
- [20] The Peculiar Electronic Structure of PbSe Quantum Dots / J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudiy, A. Zunger // *Nano Lett.* — 2006. — Vol. 6, no. 12. — P. 2728.
- [21] *An J. M., Franceschetti A., Zunger A.* The Excitonic Exchange Splitting and Radiative Lifetime in PbSe Quantum Dots // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7, no. 7. — P. 2129.
- [22] Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles / K.-S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — Vol. 127, no. 19. — P. 7140.
- [23] Phosphine-Free Synthesis from 1D Pb(OH)Cl Nanowires to 0D and 1D PbSe Nanocrystals / H. Shen, J. Li, H. Shang, J. Niu, W. Xu, H. Wang, F. Guo, L. S. Li // *ACS Applied Materials & Interfaces.* — 2013. — Vol. 5, no. 20. — P. 10331.
- [24] Hydroxylation of the surface of PbS nanocrystals passivated with oleic acid / D. Zherebetsky, M. Scheele, Y. Zhang, N. Bronstein, C. Thompson, D. Britt, M. Salmeron, P. Alivisatos, L.-W. Wang // *Science.* — 2014. — ISSN 0036-8075.
- [25] *Poddubny A. N., Nestoklon M. O., Goupalov S. V.* Anomalous suppression of valley splittings in lead salt nanocrystals without inversion center // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, issue 3. — P. 035324.

- [26] Empirical *spds*\* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters / J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57, no. 11. — P. 6493.
- [27] Tight-binding analysis of Si and GaAs ultrathin bodies with subatomic wavefunction resolution / Y. P. Tan, M. Povolotskyi, T. Kubis, T. B. Boykin, G. Klimeck // Phys. Rev. B. — 2015. — Vol. 92, issue 8. — P. 085301.
- [28] Automated construction of symmetrized Wannier-like tight-binding models from ab initio calculations / D. Gresch, Q. Wu, G. W. Winkler, R. Häuselmann, M. Troyer, A. A. Soluyanov // Phys. Rev. Materials. — 2018. — Vol. 2, issue 10. — P. 103805.
- [29] *Lihm J.-M., Park C.-H.* Reliable methods for seamless stitching of tight-binding models based on maximally localized Wannier functions // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 99, issue 12. — P. 125117.
- [30] *Rózański P. T., Zieliński M.* Linear scaling approach for atomistic calculation of excitonic properties of 10-million-atom nanostructures // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 94, issue 4. — P. 045440.
- [31] *Kang I., Wise F. W.* Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // J. Opt. Soc. Am. B. — 1997. — Vol. 14, no. 7. — P. 1632.
- [32] *YU P., Cardona M.* Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. — 4th ed. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. — ISBN 978-3-642-00709-5.
- [33] Quantum confinement and spin-orbit interactions in PbSe and PbTe nanowires: First-principles calculation / E. O. Wrasse, R. J. Baierle, T. M. Schmidt, A. Fazio // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84, no. 24.
- [34] Origins of the Stokes Shift in PbS Quantum Dots: Impact of Polydispersity, Ligands, and Defects / Y. Liu, D. Kim, O. P. Morris, D. Zhitomirsky, J. C. Grossman // ACS Nano. — 2018. — Vol. 12, no. 3. — P. 2838.
- [35] *Bloch F.* On the quantum mechanics of electrons in crystal lattices // Z. Physik. — 1929. — Vol. 52, no. 7/8. — P. 555.
- [36] *Slater J. C., Koster G. F.* Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 94, no. 6. — P. 1498.
- [37] Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys / Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, X. Blase // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79, issue 24. — P. 245201.
- [38] *Belolipetskiy A. V., Nestoklon M. O., Yassievich I. N.* Simulation of Electron and Hole States in Si Nanocrystals in a SiO<sub>2</sub> Matrix: Choice of Parameters of the Empirical Tight-Binding Method // Semiconductors. — 2018. — Vol. 52, no. 10. — P. 1264.

- [39] *Löwdin P.-O.* On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals // J. Chem. Phys. — 1950. — Vol. 18, no. 3. — P. 365.
- [40] *Podolskiy A. V., Vogl P.* Compact expression for the angular dependence of tight-binding Hamiltonian matrix elements // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69, issue 23. — P. 233101.
- [41] *D. J. Chadi.* Spin-Orbit Splitting in Crystalline and Compositionally Disordered Semiconductors // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 16, no. 2. — P. 790.
- [42] Intrinsic interface states in InAs–AlSb heterostructures / F. Raouafi, R. Benchamekh, M. O. Nestoklon, J.-M. Jancu, P. Voisin // J. Phys.: Condens. Matter. — 2016. — Vol. 28, no. 4. — P. 045001.
- [43] *Wu K., Simon H.* Thick-Restart Lanczos Method for Large Symmetric Eigenvalue Problems // SIAM J. Matrix Anal. Appl. — 2000. — Vol. 22, issue 2. — P. 602.
- [44] Deflated and Restarted Symmetric Lanczos Methods for Eigenvalues and Linear Equations with Multiple Right-Hand Sides / A. M. Abdel-Rehim, R. B. Morgan, D. A. Nicely, W. Wilcox // SIAM Journal on Scientific Computing. — 2010. — Vol. 32, no. 1. — P. 129.
- [45] *Hahn T.* International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry. — 5th. — Springer, 2005. — ISBN 0-7923-6590-9.
- [46] *Preier H.* Recent Advances in Lead-Chalcogenide Diode Lasers // Appl. Phys. A: Materials Sci. and Processing. — 1979. — Vol. 20, issue 3. — P. 189.
- [47] Role of Valley Anisotropy in Optical Absorption of Monodisperse PbS Nanocrystals / A. N. Poddubny, V. M. Litvyak, M. O. Nestoklon, R. V. Cherbunin, V. V. Golubkov, P. A. Onushchenko, A. N. Babkina, A. A. Onushchenko, S. V. Goupalov // J. Phys. Chem. C. — 2017. — Vol. 121. — P. 27766.
- [48] *Lew Yan Voon L. C., Ram-Mohan L. R.* Tight-binding representation of the optical matrix elements: Theory and applications // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 47, issue 23. — P. 15500.
- [49] *Graf M., Vogl P.* Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 51, issue 8. — P. 4940.
- [50] *Pedersen T. G., Pedersen K., Brun Kriestensen T.* Optical matrix elements in tight-binding calculations // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 63, issue 20. — P. 201101.
- [51] *Boykin T. B., Vogl P.* Dielectric response of molecules in empirical tight-binding theory // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 65, issue 3. — P. 035202.
- [52] *Лифшиц Е. М., Ландау Л. Д.* Теория поля. Т. 2 / под ред. Л. П. Питаевский. — Москва : Физико-математическая литература, 2001. — (Теоретическая физика). — ISBN 5-9221-0056-4.

- [53] *Лифшиц Е. М., Ландау Л. Д.* Электродинамика сплошных сред. Т. 8 / под ред. Л. П. Питаевский. — Москва : Физико-математическая литература, 2005. — (Теоретическая физика). — ISBN 5-9221-0123-4.
- [54] *Delerue C., Lannoo M.* Nanostructures. Theory and Modelling. — Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2004.
- [55] *Zak J.* Magnetic Translation Group // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 134, 6A. — A1602.
- [56] Approximate bandstructures of semiconductor alloys from tight-binding supercell calculations / Т. В. Boykin, N. Kharche, G. Klimeck, M. Korkusinski // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2007. — Vol. 19, no. 3. — P. 036203.
- [57] *Nestoklon M. O., Benchamekh R., Voisin P.* Virtual crystal description of III-V semiconductor alloys in the tight binding approach // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2016. — Vol. 28, no. 30. — P. 305801.
- [58] Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm Si nanocrystals / P. Hapala, K. Kůsová, I. Pelant, P. Jelínek // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, issue 19. — P. 195420.
- [59] International Tables for Crystallography, Volume B: Reciprocal space / ed. by U. Shmueli. — International Union of Crystallography, 2006. — ISBN 978-0-7923-6592-1.
- [60] Theory of excitonic exchange splitting and optical Stokes shift in silicon nanocrystallites: Application to porous silicon / E. Martin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50, issue 24. — P. 18258.
- [61] Toward a systematic molecular orbital theory for excited states / J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, no. 1. — P. 135.
- [62] *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. — Wiley, 2007. — ISBN 0470011874.
- [63] *Szabo A., Ostlund N. S.* Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. — 2nd ed. — Mineola, New York : Dover publications inc., 1996. — ISBN 0-486-69186-1.
- [64] *Schulz S., Schumacher S., Czycholl G.* Tight-binding model for semiconductor quantum dots with a wurtzite crystal structure: From one-particle properties to Coulomb correlations and optical spectra // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73, issue 24. — P. 245327.
- [65] Many-body pseudopotential theory of excitons in InP and CdSe quantum dots / A. Franceschetti, H. Fu, L. W. Wang, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 60, no. 3. — P. 1819.

- [66] *Zemel J. N., Jensen J. D., Schoolar R. B.* Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, 1A. — A330.
- [67] *Resta R.* Thomas-Fermi dielectric screening in semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1977. — Vol. 16, no. 6. — P. 2717.
- [68] Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions / *S. Lee, L. Jönsson, J. W. Wilkins, G. W. Bryant, G. Klimeck* // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, issue 19. — P. 195318.
- [69] Microscopic electronic wave function and interactions between quasiparticles in empirical tight-binding theory / *R. Benchamekh, F. Raouafi, J. Even, F. B. C. Larbi, P. Voisin, J.-M. Jancu* // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91, no. 4.
- [70] *Silver D. M., Ruedenberg K.* Overlap Integrals over Slater-Type Atomic Orbitals // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 49, no. 10. — P. 4301.
- [71] *Lesiuk M., Moszynski R.* Reexamination of the calculation of two-center, two-electron integrals over Slater-type orbitals. I. Coulomb and hybrid integrals // *Phys. Rev. E.* — 2014. — Vol. 90, no. 6.
- [72] *Slater J. C.* Atomic Shielding Constants // *Phys. Rev.* — 1930. — Vol. 36, no. 1. — P. 57.
- [73] *D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii.* Quantum theory of angular momentum. — World Scientific, 1988. — ISBN 978-9971-5-0107-5.
- [74] *Любарский Г. Я.* Теория групп и ее применение в физике. — Москва : государственное издательство физико-математической литературы, 1958.
- [75] *Bir G., Pikus G.* Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors. — New York : Wiley, 1974.
- [76] *Riley K. F.* Mathematical methods for physics and engineering. — Cambridge : Cambridge University Press, 2006. — ISBN 978-0-521-86153-3.
- [77] *Wick G. C.* The Evaluation of the Collision Matrix // *Phys. Rev.* — 1950. — Vol. 80, no. 2. — P. 268.
- [78] The Properties of the Thirty-Two Point Groups / *G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz.* — M.I.T. Press, Cambridge, 1963.
- [79] *Ivchenko E. L., Pikus G. E.* Superlattices and other heterostructures: Symmetry and optical phenomena. — 1st ed. — Springer-Verlag, 2005.
- [80] Enhanced Multiple Exciton Generation in Quasi-One-Dimensional Semiconductors / *P. D. Cunningham, J. E. Boercker, E. E. Foos, M. P. Lumb, A. R. Smith, J. G. Tischler, J. S. Melinger* // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11, no. 8. — P. 3476.

- [81] Ultrafast supercontinuum spectroscopy of multiple exciton states in lead chalcogenide nanorods and nanocrystals / F. Gesuele, M. Y. Sfeir, W.-K. Koh, C. B. Murray, T. F. Heinz, C. W. Wong // Conference on Lasers and Electro-Optics 2012. — Optical Society of America, 2012. — QM2G.2.
- [82] Aspect Ratio Dependence of Auger Recombination and Carrier Multiplication in PbSe Nanorods / L. A. Padilha, J. T. Stewart, R. L. Sandberg, W. K. Bae, W.-K. Koh, J. M. Pietryga, V. I. Klimov // Nano Lett. — 2013. — Vol. 13, no. 3. — P. 1092.
- [83] Multiple-exciton generation in lead selenide nanorod solar cells with external quantum efficiencies exceeding 120% / N. J. L. K. Davis, M. L. Böhm, M. Tabachnyk, F. Wisnivesky-Rocca-Rivarola, T. C. Jellicoe, C. Ducati, B. Ehrler, N. C. Greenham // Nat. Commun. — 2015. — Vol. 6. — P. 8259.
- [84] Effect of Zero- to One-Dimensional Transformation on Multiparticle Auger Recombination in Semiconductor Quantum Rods / H. Htoon, J. A. Hollingsworth, R. Dickerson, V. I. Klimov // Phys. Rev. Lett. — 2003. — T. 91, вып. 22. — С. 227401.
- [85] Aspect Ratio Dependence of Auger Recombination and Carrier Multiplication in PbSe Nanorods / L. A. Padilha, J. T. Stewart, R. L. Sandberg, W. K. Bae, W.-K. Koh, J. M. Pietryga, V. I. Klimov // Nano Lett. — 2013. — T. 13, № 3. — С. 1092.
- [86] Cooling and Auger Recombination of Charges in PbSe Nanorods: Crossover from Cubic to Bimolecular Decay / M. Aerts, F. C. M. Spoor, F. C. Grozema, A. J. Houtepen, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles // Nano Lett. — 2013. — Vol. 13, no. 9. — P. 4380.
- [87] Synthesis and Characterization of PbSe Quantum Wires, Multipods, Quantum Rods, and Cubes / E. Lifshitz, M. Bashouti, V. Kloper, A. Kigel, M. S. Eisen, S. Berger // Nano Lett. — 2003. — Vol. 3, no. 6. — P. 857.
- [88] Synthesis of Colloidal PbSe/PbS Core-Shell Nanowires and PbS/Au Nanowire-Nanocrystal Heterostructures / D. V. Talapin, H. Yu, E. V. Shevchenko, A. Lobo, C. B. Murray // J. Phys. Chem. C. — 2007. — Vol. 111, no. 38. — P. 14049.
- [89] A Single-Source Precursor Route to Unusual PbSe Nanostructures by a Solution-Liquid-Solid Method / J. Akhtar, M. Akhtar, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery // J. Am. Chem. Soc. — 2012. — Vol. 134, no. 5. — P. 2485.
- [90] Synthesis and Optical Properties of PbSe Nanorods with Controlled Diameter and Length / D. Placencia, J. E. Boercker, E. E. Foos, J. G. Tischler // J. Phys. Chem. Lett. — 2015. — Vol. 6, no. 17. — P. 3360.

- [91] Two-photon absorption and multi-exciton generation in lead salt quantum dots / L. A. Padilha, G. Nootz, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. V. Stryland, L. Levina, V. Sukhovatkin, E. H. Sargent // *Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XIV* / ed. by J.-J. Song, K.-T. Tsen, M. Betz, A. Y. Elezzabi. — SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2010.
- [92] *Talapin D. V., Murray C. B.* PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors // *Science*. — 2005. — Vol. 310, no. 5745. — P. 86. — ISSN 0036-8075.
- [93] Ambipolar and Unipolar PbSe Nanowire Field-Effect Transistors / D. K. Kim, T. R. Vemulkar, S. J. Oh, W.-K. Koh, C. B. Murray, C. R. Kagan // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5, no. 4. — P. 3230.
- [94] Synthesis of Monodisperse PbSe Nanorods: A Case for Oriented Attachment / W.-k. Koh, A. C. Bartnik, F. W. Wise, C. B. Murray // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 132, no. 11. — P. 3909.
- [95] Far-Infrared Absorption of PbSe Nanorods / B.-R. Hyun, A. C. Bartnik, W.-k. Koh, N. I. Agladze, J. P. Wrubel, A. J. Sievers, C. B. Murray, F. W. Wise // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11, no. 7. — P. 2786.
- [96] Control of PbSe Nanorod Aspect Ratio by Limiting Phosphine Hydrolysis / J. E. Boercker, E. E. Foos, D. Placencia, J. G. Tischler // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 135, no. 40. — P. 15071.
- [97] *Graham R., Yu D.* High Carrier Mobility in Single Ultrathin Colloidal Lead Selenide Nanowire Field Effect Transistors // *Nano Lett.* — 2012. — Vol. 12, no. 8. — P. 4360.
- [98] Three Synthetic Routes to Single-Crystalline PbS Nanowires with Controlled Growth Direction and Their Electrical Transport Properties / S. Y. Jang, Y. M. Song, H. S. Kim, Y. J. Cho, Y. S. Seo, G. B. Jung, C.-W. Lee, J. Park, et al. // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, no. 4. — P. 2391.
- [99] Electronic states and optical properties of PbSe nanorods and nanowires / A. C. Bartnik, A. L. Efros, W.-K. Koh, C. B. Murray, F. W. Wise // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82, issue 19. — P. 195313.
- [100] *Goupalov S. V.* Comment on “Electronic structure and optical properties of quantum-confined lead salt nanowires” // *Phys. Rev. B*. — 2011. — T. 84, вып. 3. — C. 037303.
- [101] *S. V. Goupalov.* Finite-Height Effect on Electron Energy Structure of Lead Salts Nanorods // *J. Phys. Chem. C*. — 2013. — Vol. 117. — P. 6476.
- [102] First-principles study of group III impurity doped PbSe: Bulk and nanowire / E. O. Wrasse, R. J. Baierle, A. Fazzio, T. M. Schmidt // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 87, issue 8. — P. 085428.

- [103] *Kang I., Wise F. W.* Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 1997. — Vol. 14, no. 7. — P. 1632.
- [104] *Лифшиц Е. М., Ландау Л. Д.* Квантовая электродинамика. Т. 4 / под ред. Л. П. Питаевский. — Москва : Физико-математическая литература, 2001. — (Теоретическая физика). — ISBN 5-9221-0058-0.
- [105] Density Functional Theory Modeling of PbSe Nanoclusters: Effect of Surface Passivation on Shape and Composition / *M. Argeri, A. Fraccarollo, F. Grassi, L. Marchese, M. Cossi* // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — Vol. 115, no. 23. — P. 11382.
- [106] *Deringer V. L., Dronskowski R.* Stabilities and Reconstructions of Clean PbS and PbSe Surfaces: DFT Results and the Role of Dispersion Forces // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — Vol. 120, no. 16. — P. 8813.
- [107] Ab initio calculation of halide ligand passivation on PbSe quantum dot facets / *B. Wang, H. Xia, Z. Zhang, J. Yang, R. Patterson, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer* // *RSC Adv.* — 2016. — Vol. 6, issue 106. — P. 104699.
- [108] The geometric and electronic properties of the PbS, PbSe and PbTe (001) surfaces / *J.-x. Ma, Y. Jia, Y.-l. Song, E.-j. Liang, L.-k. Wu, F. Wang, X.-c. Wang, X. Hu* // *Surface Science.* — 2004. — Vol. 551, no. 1. — P. 91. — ISSN 0039-6028.
- [109] *Harrison W.* Electronic structure and the properties of solids : the physics of the chemical bond. — New York : Dover Publications, 1989. — ISBN 0-486-66021-4.
- [110] *Poddubny A. N., Dohnalová K.* Direct band gap silicon quantum dots achieved via electronegative capping // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90, issue 24. — P. 245439.
- [111] *Herring C.* Effect of Time-Reversal Symmetry on Energy Bands of Crystals // *Phys. Rev.* — 1937. — Vol. 52, issue 4. — P. 361.
- [112] Selection of Quantum Dot Wavelengths for Biomedical Assays and Imaging / *Y. T. Lim, S. Kim, A. Nakayama, N. E. Stott, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni* // *Molecular Imaging.* — 2003. — Vol. 2, no. 1. — P. 50.
- [113] Ultrastable and Biocompatible NIR-II Quantum Dots for Functional Bioimaging / *A. Zebibula, N. Alifu, L. Xia, C. Sun, X. Yu, D. Xue, L. Liu, G. Li, J. Qian* // *Advanced Functional Materials.* — 2017. — Vol. 28, no. 9. — P. 1703451.
- [114] High-Performance Shortwave-Infrared Light-Emitting Devices Using Core-Shell (PbS-CdS) Colloidal Quantum Dots / *G. J. Supran, K. W. Song, G. W. Hwang, R. E. Correa, J. Scherer, E. A. Dauler, Y. Shirasaki, M. G. Bawendi, V. Bulović* // *Adv. Mater.* — 2015. — Vol. 27, no. 8. — P. 1437.

- [115] Anomalous Size-Dependent Decay of Low-Energy Luminescence from PbS Quantum Dots in Colloidal Solution / E. V. Ushakova, A. P. Litvin, P. S. Parfenov, A. V. Fedorov, M. Artemyev, A. V. Prudnikau, I. D. Rukhlenko, A. V. Baranov // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6, no. 10. — P. 8913.
- [116] PbS Nanocrystal Emission Is Governed by Multiple Emissive States / J. R. Caram, S. N. Bertram, H. Utzat, W. R. Hess, J. A. Carr, T. S. Bischof, A. P. Beyler, M. W. B. Wilson, M. G. Bawendi // *Nano Lett.* — 2016. — Vol. 16, no. 10. — P. 6070.
- [117] Luminescent properties of fluorine phosphate glasses doped with PbSe and PbS quantum dots / E. Kolobkova, Z. Lipatova, A. Abdrshin, N. Nikonorov // *Optical Materials*. — 2017. — Vol. 65. — P. 124.
- [118] Predicting Nanocrystal Shape through Consideration of Surface-Ligand Interactions / C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, R. G. Hennig // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6, no. 3. — P. 2118.
- [119] The role of point defects in PbS, PbSe and PbTe: a first principles study / W.-F. Li, C.-M. Fang, M. Dijkstra, M. A. van Huis // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2015. — Vol. 27, no. 35. — P. 355801.
- [120] *Warner J. H., Cao H.* Shape control of PbS nanocrystals using multiple surfactants // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19, no. 30. — P. 305605.
- [121] Controlled synthesis of high quality PbSe and PbTe nanocrystals with one-pot method and their self-assemblies / J. Niu, H. Shen, X. Li, W. Xu, H. Wang, L. S. Li // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2012. — Vol. 406. — P. 38.
- [122] Shape-Controlled Synthesis of PbS Nanocrystals via a Simple One-Step Process / Y. Wang, A. Tang, K. Li, C. Yang, M. Wang, H. Ye, Y. Hou, F. Teng // *Langmuir*. — 2012. — Vol. 28, no. 47. — P. 16436.
- [123] Facet Control for Trap-State Suppression in Colloidal Quantum Dot Solids / Y. Xia, W. Chen, P. Zhang, S. Liu, K. Wang, X. Yang, H. Tang, L. Lian, et al. // *Advanced Functional Materials*. — 2020. — Vol. 30, no. 22. — P. 2000594.
- [124] Mapping Charge Distribution in Single PbS Core – CdS Arm Nano-Multipod Heterostructures by Off-Axis Electron Holography / R. Chalasani, A. Pekin, A. Rabkin, R. E. Abutbul, O. Diéguez, Y. Kauffmann, Y. Golan, A. Kohn // *Nano Lett.* — 2017. — Vol. 17, no. 5. — P. 2778.
- [125] Giant PbSe/CdSe/CdSe Quantum Dots: Crystal-Structure-Defined Ultrastable Near-Infrared Photoluminescence from Single Nanocrystals / C. J. Hanson, N. F. Hartmann, A. Singh, X. Ma, W. J. I. DeBenedetti, J. L. Casson, J. K. Grey, Y. J. Chabal, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2017. — Vol. 139, no. 32. — P. 11081.

- [126] Giant spin splittings in GaSb/AlSb L-valley quantum wells / J.-M. Jancu, R. Scholz, G. C. La Rocca, E. A. de Andrada e Silva, P. Voisin // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, issue 12. — P. 121306.
- [127] *Caroixà X., Wang L.-W.* Microscopic Dielectric Response Functions in Semiconductor Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94, no. 23.
- [128] *Burstein E., Perkowitz S., Brodsky M. H.* The dielectric properties of the cubic IV-VI compound semiconductors // *Le Journal de Physique Colloques.* — 1968. — Vol. 29, no. C4. — P. C4-78–C4-83.
- [129] *Dixon J. R., Riedl H. R.* Optical Dispersion of Lead Sulfide in the Infrared // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1283.
- [130] *Torche A., Bester G.* First-principles many-body theory for charged and neutral excitations: Trion fine structure splitting in transition metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100, no. 20.
- [131] Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe / R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J.-M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. L. Efros, P. Voisin // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89, no. 3.
- [132] *Sychugov I., Valenta J., Linnros J.* Probing silicon quantum dots by single-dot techniques // *Nanotechnology.* — 2017. — Vol. 28, no. 7. — P. 072002.
- [133] Photoluminescence of PbS nanocrystals at high magnetic fields up to 30 T / L. Turyanska, J. H. Blokland, U. Elfurawi, O. Makarovsky, P. C. M. Christianen, A. Patané // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82, no. 19.
- [134] Linearly polarized ‘fine structure’ of the bright exciton state in individual CdSe nanocrystal quantum dots / H. Htoon, M. Furis, S. A. Crooker, S. Jeong, V. I. Klimov // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, no. 3. — P. 035328.
- [135] Array programming with NumPy / C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, et al. // *Nature.* — 2020. — Vol. 585, no. 7825. — P. 357.
- [136] *Luttinger J. M., Kohn W.* Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 97, no. 4. — P. 869.
- [137] *Лифшиц Е. М., Ландау Л. Д.* Квантовая механика. Т. 3 / под ред. Л. П. Питаевского. — Москва : Физико-математическая литература, 2004. — (Теоретическая физика). — ISBN 5-9221-0530-2.