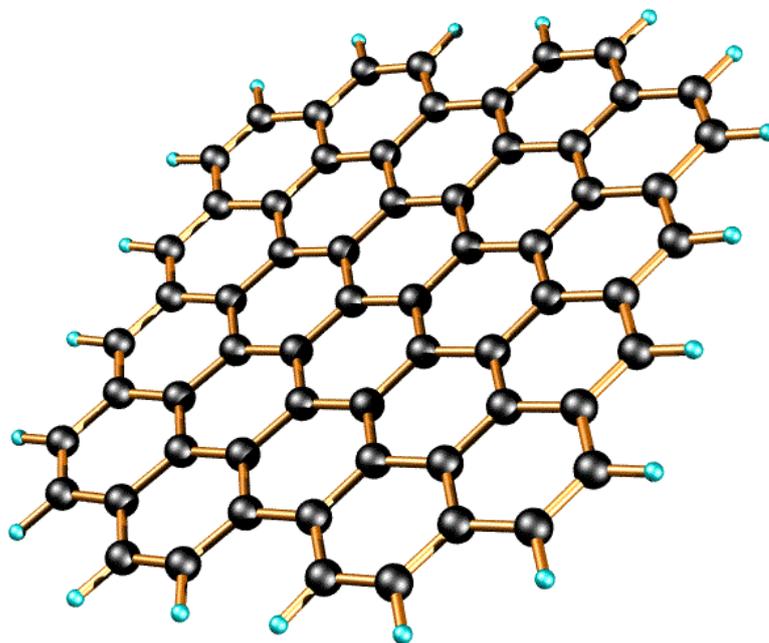


**А.В. Федоров, А.В. Баранов, В.Г. Маслов, А.О.
Орлова, Е.В. Ушакова, М.Ю. Леонов, В.Г. Голубев**

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2014

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИК И ОПТИКИ»**

**А.В. Федоров, А.В. Баранов, В.Г. Маслов, А.О. Орлова,
Е.В. Ушакова, М.Ю. Леонов, В.Г. Голубев**

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2014

Федоров А.В., Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Ушакова Е.В., Леонов М.Ю., Голубев В.Г. Физика наноструктур. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2014. – 130 с. Рис. 62. Библ. 135.

Настоящий учебный курс является базовым для магистерской программы «Физика наноструктур». В пособии изложены основы современных физических моделей, применимых для описания таких наноструктур как полупроводниковые квантовые ямы, квантовые нити, квантовые точки, углеродные нанотрубки, графен и металлические наночастицы. В нем дано описание основных физических эффектов и явлений, характерных для систем с пониженной размерностью.

Учебное пособие предназначено для обучения магистров по направлению 200700 Фотоника и оптоинформатика для изучения дисциплины «Физика наноструктур». Материал может быть рекомендован для студентов старших курсов физико-технических специальностей, а также при подготовке магистров и аспирантов, специализирующихся в области физики наноструктур и нанотехнологиях.

Рекомендовано УМО вузов Российской Федерации по образованию в области приборостроения и оптоэлектроники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки магистратуры 12.04.03 (200700) «Фотоника и оптоинформатика». Протокол заседания Президиума УМО № 2 от 09.04.2014.



© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014.

© Федоров А.В., Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Ушакова Е.В., Леонов М.Ю., Голубев В.Г., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Нанообъекты и нанотехнология	6
ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР	17
§1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия	17
§1.2. Газофазная эпитаксия	20
§1.3. Нанолитография	23
§1.4. Синтез коллоидных наночастиц	24
§1.5. Синтез фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена	25
§1.6. Самоорганизация наночастиц	29
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР	35
§2.1. Электронная микроскопия	35
§2.2. Сканирующая зондовая микроскопия	37
§2.3. Рентгеновский анализ	40
§2.4. Оптическая спектроскопия	42
ГЛАВА 3. НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА В НАНОСТРУКТУРАХ	44
§3.1. Принцип размерного квантования	44
§3.2. Квантовые ямы	46
§3.3. Квантовые нити	52
§3.4. Квантовые точки	56
ГЛАВА 4. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В НАНОСТРУКТУРАХ	64
§4.1. Размерное квантование колебательной подсистемы	64
§4.2. Акустические фононы	64
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОЕ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	68
§5.1. Кулоновское взаимодействие и плазмоны в наноструктурах	68
§5.2. Двухчастичная модель энергетических уровней электронной подсистемы полупроводниковой квантовой точки в режиме сильного конфайнмента	70
§5.3. Конфигурационное взаимодействие электрон-дырочных пар	71
§5.4. Матричные элементы кулоновского взаимодействия	73
§5.5. Матричные элементы кулоновского взаимодействия с учетом кр-смешивания энергетических зон	80
§5.6. Гибридизация состояний электрон-дырочных пар	85
ГЛАВА 6. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРАХ	87
§6.1. Релаксация носителей заряда с участием фононов	87
§6.2. Двухфононная релаксация	91
§6.3. Релаксация за счет когерентного взаимодействия с продольными оптическими фононами	93
§6.4. Релаксация на распадающихся LO фононах	95

§6.5.	Релаксация носителей заряда с участием дефектов	98
§6.6.	Оже релаксация	100
ГЛАВА 7. СУПЕРСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ		103
§7.1.	Одномерные суперструктуры	103
§7.2.	Двумерные суперструктуры	108
§7.2.1.	Экситонные зоны двумерных суперкристаллов	112
§7.2.2.	Суперкристаллы с квадратной и прямоугольной решетками	114
§7.2.3.	Суперкристаллы с гексагональной и центрированной прямоугольной решетками	117
§7.2.4.	Сложные суперкристаллы	119
Список литературы		122

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Физика наноструктур» относится к профессиональному циклу дисциплин.

Необходимыми условиями для освоения дисциплины являются: знание курсов общей физики, физических основ нанотехнологий фотоники и оптоинформатики, математических методов компьютерных технологий в научных исследованиях, методов обработки информации в фотонике, практического использования наноструктур, физики конденсированных сред.

Для освоения данной дисциплины необходимы знания, полученные в рамках общего курса физики, курсов теоретической механики, электродинамики, квантовой механики, физики твердого тела и оптики полупроводников, диэлектриков, металлов, а также математических дисциплин — линейной алгебры, анализа, теории функций комплексного переменного.

В данном курсе изложен круг вопросов, составляющих основы современных физических моделей, применимых для описания таких наноструктур как полупроводниковые квантовые ямы, квантовые нити, квантовые точки, углеродные нанотрубки, графен и металлические наночастицы. В дано описание основных физических эффектов и явлений, характерных для систем с пониженной размерностью.

При подготовке данного учебного пособия использовалась имеющаяся учебная и научная литература, которая, может быть рекомендована студентам для самостоятельного углубленного изучения тех или иных вопросов. Список рекомендованной литературы приведен в конце данного пособия.

НАНООБЪЕКТЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Интерес к наноструктурам обусловлен тем, что они являются основой практически всех современных приборов и устройств электроники, фотоники и оптоинформатики. Наноструктуры широко применяются в повседневной жизни (рис. А.1 и А.2); достаточно вспомнить бытовую технику, аудио и видео системы, мобильные телефоны и компьютеры, а также в большинстве областей человеческой деятельности, начиная от производства и кончая медициной и образованием.



Рис. А.1. Процессоры - 45 нм технология [А.1].

Приемники и излучатели.

Метки и сенсоры.

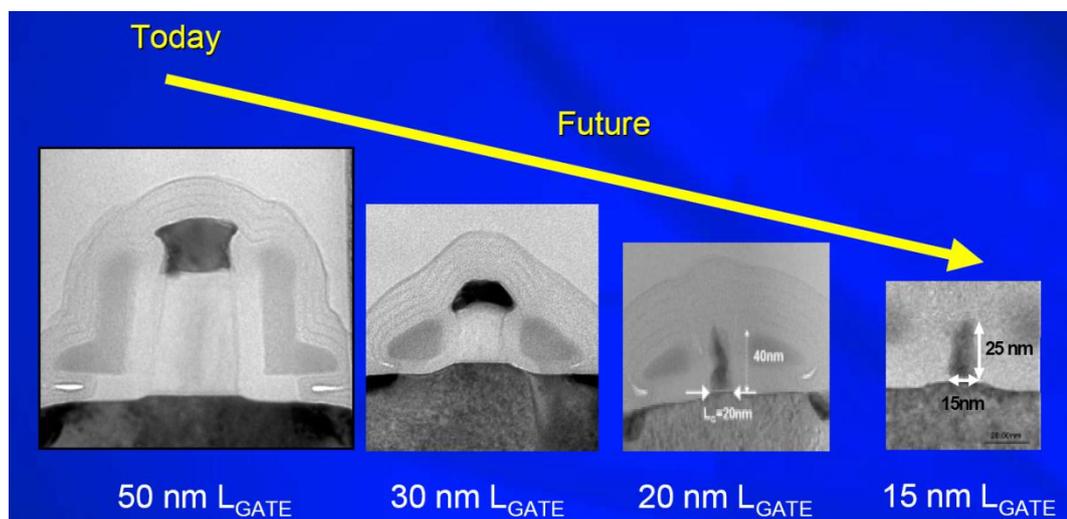


Рис. А.2. Транзисторы фирмы Intel [А.1].

Можно сделать вывод, что уровнем проникновения наноструктур в жизнь человека, определяется ее качество. В связи с этим, первостепенное значение приобретают технологии создания наноструктур различного типа, их развитие и совершенствование. Нанотехнологии включают в себя производство и применение физических, химических и биологических систем с масштабами от единичных атомов и молекул до субмикронных размеров, а также больших интегрированных систем, образованных наноструктурами. Научные и технологические исследования в области

нанотехнологий должны привести к революционным изменениям в материаловедении и производстве, наноэлектронике, медицине и здравоохранении, энергетике, биотехнологиях, информационных технологиях и национальной безопасности.

Свойства материалов в нанометровом масштабе могут сильно отличаться от свойств материалов большого размера (объемных материалов). Когда размер материала уменьшается, то вначале его свойства не меняются, затем при уменьшении размера возникают небольшие изменения свойств и, наконец, когда размер становится меньше 100 нм могут возникнуть драматические изменения свойств материала [А.2-А.4].

Если материал пространственно ограничен в одном, двух или трех измерениях, то возникает квантовая яма, нить или точка (нанокристалл). Определение «квантовая» в терминах квантовая яма, нить и точка показывает, что в этих объектах имеет место эффект размерного квантования. Эффект размерного квантования связан с тем, что пространственное ограничение движения электронов, дырок, экситонов, колебаний решетки и других волн и частиц приводит к сильной перестройке их энергетического спектра и модификации взаимодействия волн и частиц друг с другом и внешними полями. В результате физические свойства наноструктур существенно отличаются от свойств объемных материалов. На рис. А.3 – А.5 представлены примеры изображений реальных наноструктур, полученные с помощью электронного микроскопа.

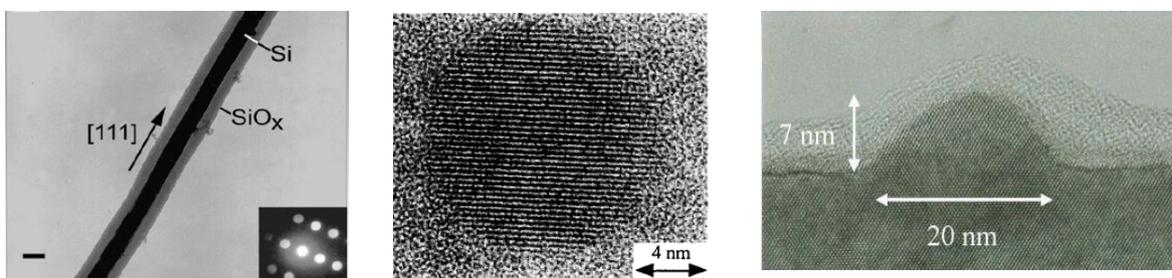


Рис. А.3. Квантовая нить [А.1].

Квантовая точка CdSe в SiO₂.

Квантовая точка InAs в GaAs.

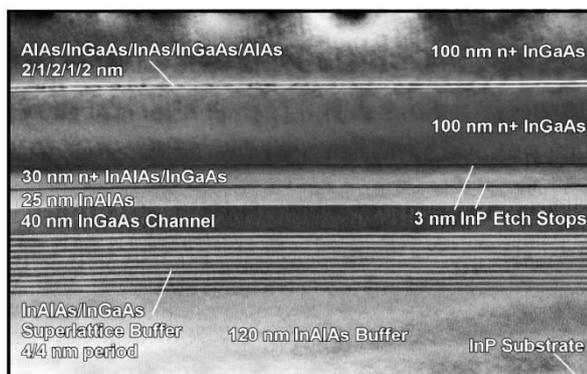


Рис. А.4. Сложная наноструктура, состоящая из многих квантовых ям.

Существуют еще, по крайней мере, три элементарных нанобъекта, привлекающие внимание исследователей и разработчиков. Речь идет о фуллеренах, углеродных нанотрубках и графене.

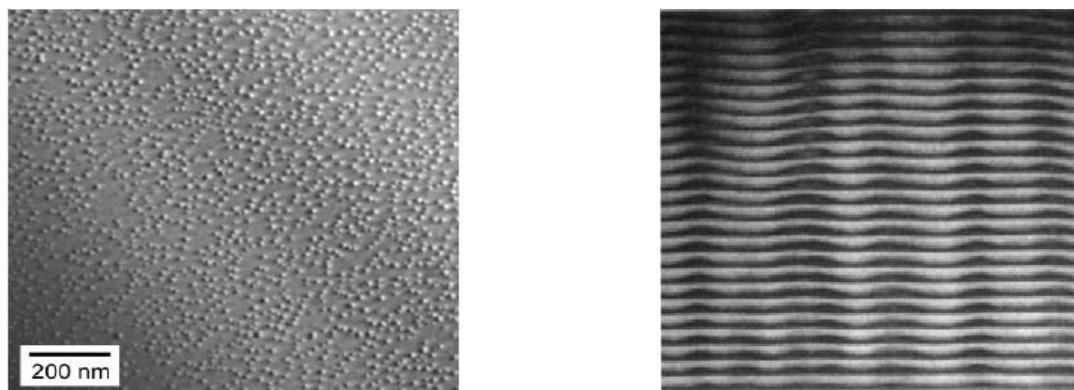


Рис. А.5. Двухмерные и трехмерные массивы квантовых точек.

Фуллерены, бакиболы или **букиболы** — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие формы — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трехкоординированных атомов углерода [А.5]. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Ричарду Бакминстеру Фуллеру, чьи геодезические конструкции построены по этому принципу. Первоначально данный класс соединений был ограничен лишь структурами, включающими только пяти- и шестиугольные грани. Заметим, что для существования такого замкнутого многогранника, построенного из n вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани, согласно теореме Эйлера для многогранников, утверждающей справедливость равенства $|n| - |e| + |f| = 2$ (где $|n|$, $|e|$ и $|f|$ соответственно количество вершин, ребер и граней), необходимым условием является наличие ровно 12 пятиугольных граней и $n/2 - 10$ шестиугольных граней.

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов — фуллерен C_{60} , в котором углеродные атомы образуют усеченный икосаэдр, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч (рис. А.6). Так как каждый атом углерода фуллерена C_{60} принадлежит одновременно двум шести- и одному пятиугольнику, то все атомы в C_{60} эквивалентны, что подтверждается спектром ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изотопа ^{13}C — он содержит всего одну линию. Однако не все связи C-C имеют одинаковую длину. Связь C=C, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 1.39 Å, а связь C-C, общая для шести- и

пятиугольника, длиннее и равна 1.44 Å. Кроме того, связь первого типа двойная, а второго — одинарная, что существенно для химии фуллерена C₆₀.

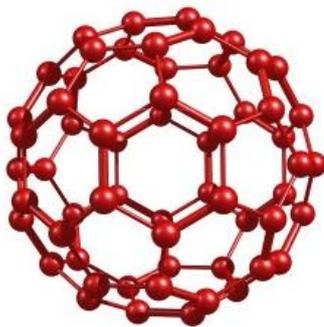


Рис. А.6. Схематическое изображение молекулы фуллерен C₆₀ [А.6].

Следующим по распространённости является фуллерен C₇₀, отличающийся от фуллерена C₆₀ вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C₆₀, в результате чего молекула C₇₀ оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби.

Так называемые высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (до 400), образуются в значительно меньших количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Среди наиболее изученных высших фуллеренов можно выделить C_n, n=74, 76, 78, 80, 82 и 84.

Углеродные нанотрубки (тубулены)— это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [А.5].

Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. А.7). Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики. Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n), указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Углеродные нанотрубки бывают однослойными (одностенными) и многослойными (многостенными). Структура однослойных нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины.

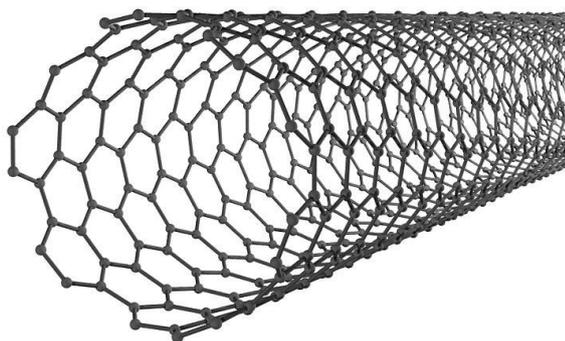


Рис. А.7. Схематическое изображение однослойной углеродной нанотрубки.

Прежде всего, это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы. Особое место среди однослойных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью (10, 10). В нанотрубках такого типа две из С-С-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической структурой.

Многослойные нанотрубки (рис. А.8) отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций.

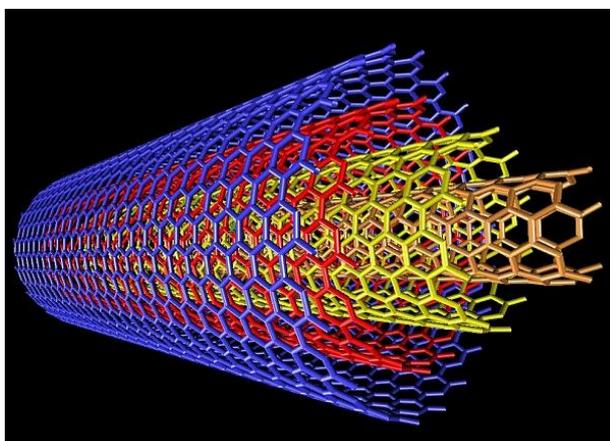


Рис. А.8. Схематическое изображение многослойной углеродной нанотрубки.

Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Структура типа «русской матрёшки» (russian dolls) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Следующая разновидность напоминает свиток (scroll). Для всех этих структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0.34 нм, присущее расстоянию

между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры многослойных нанотрубок в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многослойных нанотрубок является структура типа «русской матрёшки», в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера.

Графен (*graphene*) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку (рис. А.9) [А.5].

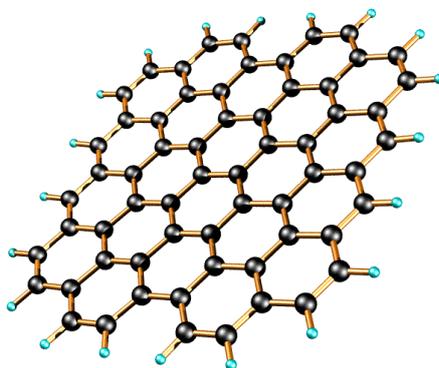


Рис. А.9. Схематическое изображение графена.

Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и хорошей теплопроводностью (~ 1 ТПа и $\sim 5 \times 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно). Высокая подвижность носителей заряда делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Основной из существующих в настоящее время способов получения графена, в условиях научных лабораторий основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоёв графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Этот метод не предполагает использования в масштабном производстве, поскольку это ручная процедура. Другой известный способ — метод термического разложения подложки карбида кремния гораздо ближе к промышленному производству. Поскольку графен впервые был получен только в 2004 году, он ещё недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес.

Из-за особенностей энергетического спектра носителей графен проявляет специфические, в отличие от других двумерных систем, электрофизические свойства. За «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» А.К. Гейму и К.С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

В настоящее время различают два класса миниатюрных систем [А.7]: **MEMS** - microelectromechanical systems, **NEMS** - nanoelectromechanical systems. Аббревиатурой MEMS обозначают приборы, имеющие характерные размеры в области от 1 мм до 100 нм, и являющиеся комбинацией электрических и механических компонент. Аббревиатурой NEMS обозначают приборы, имеющие характерные размеры меньше 100 нм, и являющиеся комбинацией электрических и механических компонент. Если MEMS/NEMS относятся к оптическим приложениям, то используются аббревиатуры MOEMS/NOEMS (micro/nano-optoelectromechanical systems). Если MEMS/NEMS относятся к электронным приложениям, то используются аббревиатуры radiofrequency-MEMS/NEMS или RF-MEMS/RF-NEMS. Если MEMS/ NEMS относятся к биологическим приложениям, то используются аббревиатуры BioMEMS/BioNEMS.

На рис. А.10 схематически изображена иерархия размеров MEMS и NEMS в сравнении с человеческим волосом, эритроцитом, молекулой ДНК и атомом углерода. На рис. А.11 и А.12 представлена динамика сегментов рынка MEMS и NEMS по ряду позиций в долларах США. Видно, что наблюдается устойчивый рост продаж. Вполне обоснованно можно предположить, что этот тренд сохранится в среднесрочной и долгосрочной перспективе.



Рис. А.10. Иерархия размеров MEMS и NEMS в сравнении с человеческим волосом, эритроцитом, молекулой ДНК и атомом углерода [А.7].

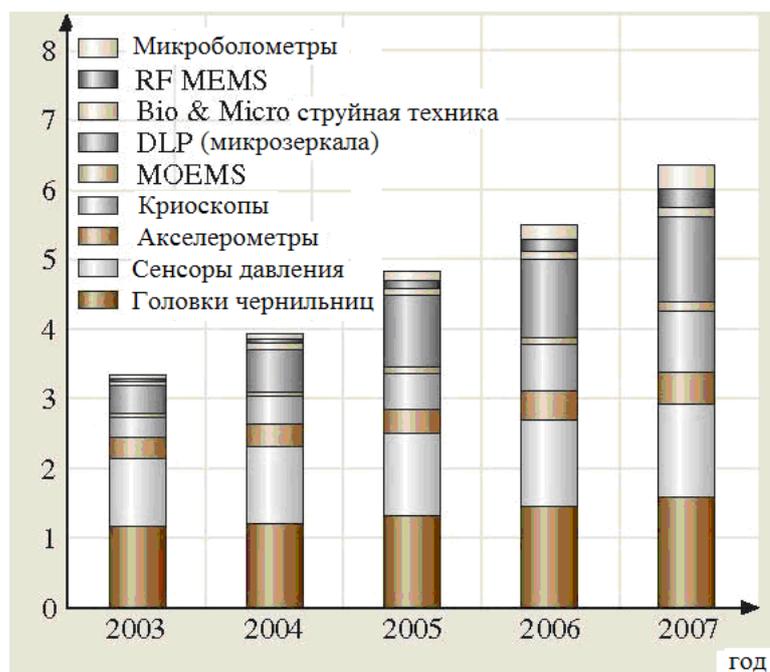


Рис. А.11. Динамика сегмента мирового рынка MEMS в долларах США. По оси ординат отложены миллиарды долларов [А.7].

MEMS. Различные микро/наноструктуры или микро/нанокомпоненты используются в микроинструментах и других промышленных приложениях, например, массивах микрозеркал. Наибольшее число MEMS приложений:

измерители ускорения (около 90 миллионов единиц установлено в транспортных средствах);

кремниевые пьезорезистивные датчики давления для измерения абсолютной величины давления в двигателях и для однократных датчиков давления крови (около 30 миллионов единиц и около 25 миллионов единиц, соответственно);

емкостные датчики давления для измерения давления в шинах (около 37 миллионов единиц в 2005 году);

головки струйных принтеров для струйных принтеров (около 500 миллионов единиц в 2004 году);

цифровые массивы микрозеркал (выручка около \$700 миллионов в 2004 году).

Кроме того приложения MEMS включают химические датчики, биодатчики и газоанализаторы, микрорезонаторы, инфракрасные детекторы и многое другое.

NEMS. Микрокантилеверы с интегрированными острыми нанотипами для сканирующей туннельной микроскопии (STM) и атомно-силовой микроскопии (AFM), AFM типы для нанолитографии, квантовые нити, углеродные нанотрубки, квантовые точки, транзисторы на квантовых точках, датчики на нанотрубках, процессоры, чипы памяти, винчестеры и т.п.



Рис. А.12. Динамика сегмента мирового рынка NEMS в долларах США. По оси ординат отложены миллиарды долларов [А.7].

BioMEMS/BioNEMS используются для химического и биохимического анализа в медицинской диагностике (например, ДНК, РНК, протеинов, токсинов).

Для того чтобы понять какое внимание нанотехнологиям уделяется в различных странах мира представляет интерес анализ затрат на исследования и разработки в этой области. На рис. А.13 показана динамика государственных затрат на нанотехнологии в США, Европе, Японии и других странах, а также по программам: «Национальная нанотехнологическая инициатива США» (NNI) и «Рамочные программы исследований и разработок» (Евросоюз).

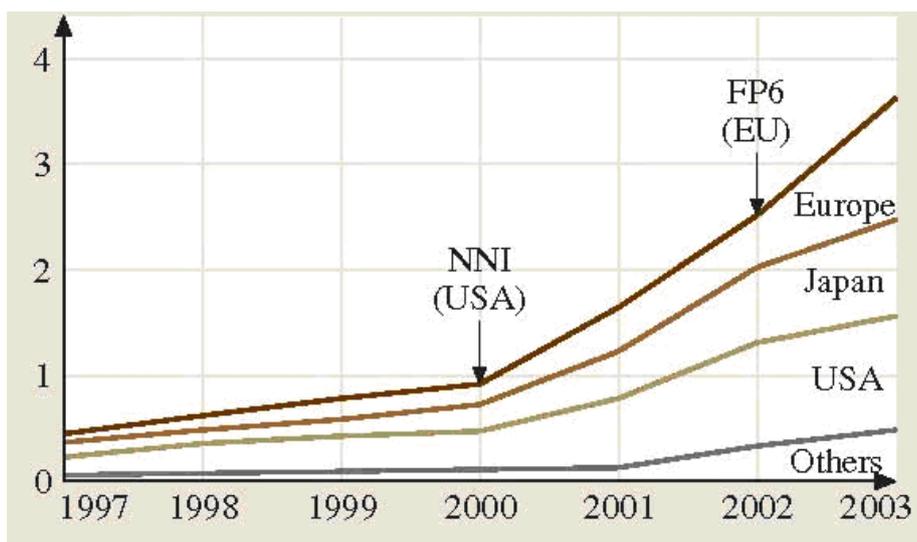


Рис. А.13. Государственные затраты на исследования и разработки по нанотехнологиям в Европе, Японии, США и других странах, а также по программам «Национальная нанотехнологическая инициатива США» (NNI) и «Шестая рамочная программа исследований и разработок» (FP6, Евросоюз). По оси ординат отложены миллиарды долларов США [А.7].

На рис. А.14 и А.15 дано распределение затрат на исследования и разработки по нанотехнологиям между государственными и частными структурами.

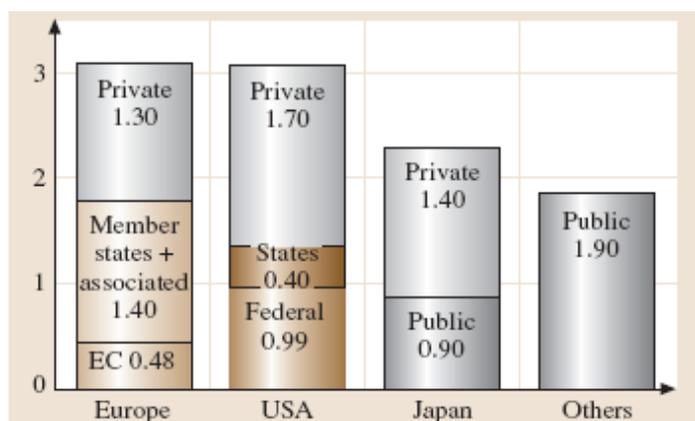


Рис. А.14. Структура затрат на исследования и разработки по нанотехнологиям в 2004 году. Private – частные компании, Public – государство, Member states+associated – бюджеты стран членов Евросоюза и ассоциированных стран, EC – Еврокомиссия, States – бюджеты штатов США, Federal – федеральный бюджет США. По оси ординат отложены миллиарды долларов США [А.7].

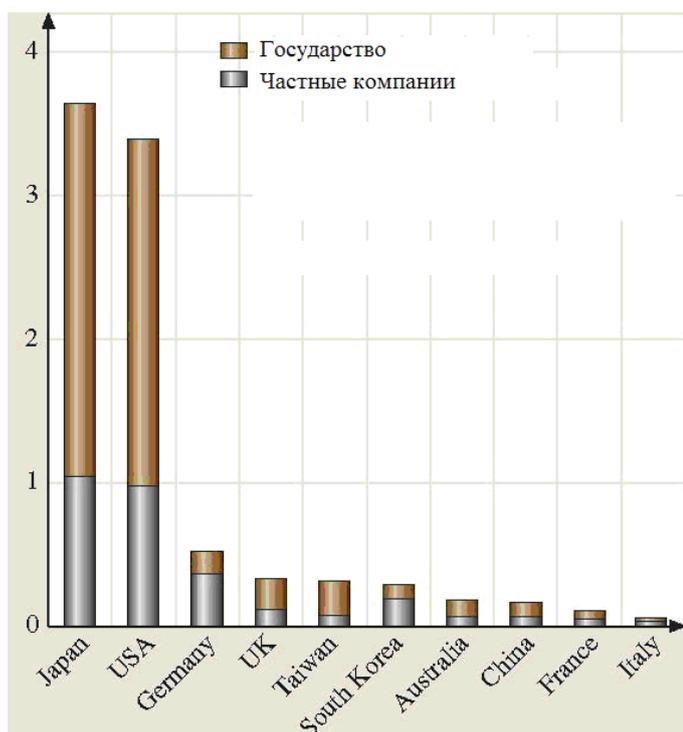


Рис. А.15. Распределение затрат на исследования и разработки по нанотехнологиям в 2004 году между государством и частным сектором в ведущих в этой области странах. По оси ординат отложены миллиарды долларов США [7].

Важными параметрами, характеризующими активность различных стран в области нанотехнологий, являются международные публикации и патенты, а также стартап-компании. На рис. А.16 для примера приведено распределение публикационной и патентной активности различных стран и

регионов за период с 1997 по 1999 годы, а на рис. А.17 показано распределение стартап-компаний с 1997 по 2002 годы.

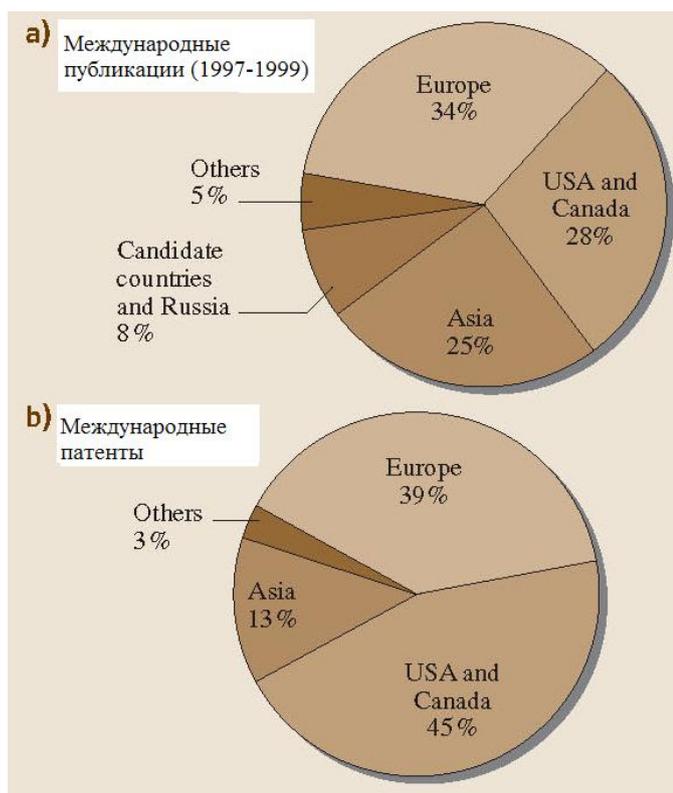


Рис. А.16. Распределение публикационной и патентной активности в области нанотехнологий в различных странах и регионах за период с 1997 по 1999 годы [А.7].

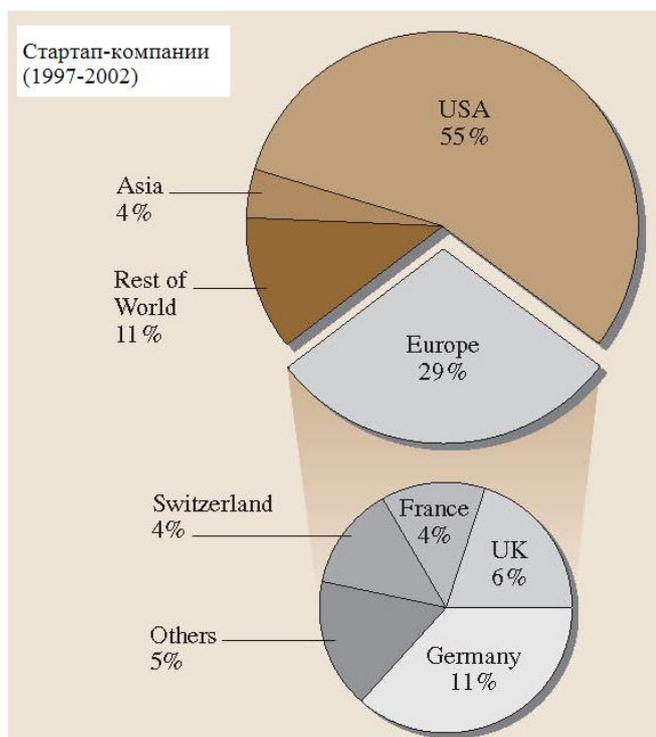


Рис. А.17. Распределение стартап-компаний в области нанотехнологий в различных странах и регионах с 1997 по 2002 годы [А.7].

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР

Нанотехнологии стали востребованы после того, как появились технологии и инструменты, позволяющие манипулировать веществом на наноскопическом уровне, а также осуществлять контроль и диагностику нанообъектов [1.1].

Важнейшим направлением в нанотехнологии является постоянное совершенствование методов нанопроизводства. В нанотехнологиях применяются два принципиально разных подхода к обработке вещества и созданию наноизделий и наноструктур: технологии «сверху-вниз» (top-down) и «снизу-вверх» (bottom-up).

Подход «сверху-вниз» - обработка вещества с последовательным уменьшением размеров до требуемых (нанометровых) размеров (рис. 1.1). Наноструктура создается в объемном материале. К технологиям, которые используют подход «сверху-вниз» можно отнести фотолитографию и рентгенолитографию. Если в результате применения этих методов получают нанообъекты, то они могут быть названы нанолитографией.



Рис. 1.1. Схематическое изображение подход «сверху-вниз» - обработки вещества с последовательным уменьшением размеров до нанометровых размеров [1].

Подход «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Этот подход также осуществляется с помощью самосборки или некоторой последовательности химических реакций. Примерами технологий изготовления наноструктур с использованием подхода «снизу-вверх» являются молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ - Molecular Beam Epitaxy), различные методы осаждения из газовой фазы (VD - Vapour Deposition), включая осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (МОСVD – Metalorganic Chemical Vapour Deposition), металлоорганический синтез коллоидных нанокристаллов, методы самоорганизации и т.д.

§1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ) представляет собой усовершенствованную разновидность метода термического напыления материалов в условиях сверхвысокого вакуума [1.1.1, 1.1.2]. Идею метода МВЕ можно пояснить с помощью блок-схемы технологической установки,

изображенной на рис. 1.1.1. Потoki атомов или молекул создаются в зоне генерации (I) за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, помещенных в эффузионные ячейки (источники). Эффузионная ячейка – это цилиндрический либо конический тигель, на выходе которого имеется круглое отверстие (диафрагма). Для изготовления тиглей часто используют пиролитический графит высокой чистоты или нитрид бора BN. Потoki атомов (молекул) направляются на подложку, проходят зону смешивания (II), и осаждаются на ней в зоне роста (III), образуя пленку из вещества требуемого состава.

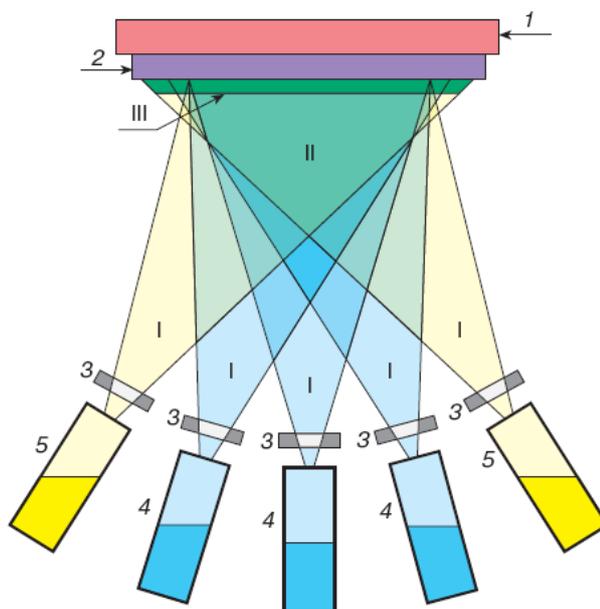


Рис. 1.1.1. Схема МВЕ установки: 1 – подложка, 2 – растущая пленка, 3 – заслонки, 4 – эффузионные ячейки основных компонентов, 5 – эффузионные ячейки легирующих примесей; I – зона генерации молекулярных пучков, II – зона смешивания пучков, III – зона кристаллизации на подложке (зона роста).

Зону роста можно разделить на три области, первая из которых представляет собой подложку или очередной выросший моноатомный слой материала. Вторая область – газовая смесь компонентов гетероструктуры в приповерхностной области. Третья область – переходной слой, геометрия которого и протекающие в нем процессы сильно зависят от выбора условий роста. Составом выращиваемой пленки и наличием легирующих примесей определяется количество эффузионных ячеек, используемых в МВЕ установке. Так для выращивания чистых элементарных полупроводников кремния Si и германия Ge, требуется лишь одна ячейка. Если необходим легированный элементарный полупроводник, то нужно добавить, по крайней мере, еще одну ячейку. Очевидно, что для получения пленок сложных полупроводников, например, двойных и тройных соединений требуется ячейка для каждого компонента пленки. Температура эффузионной ячейки определяет величину потока частиц, поступающих на подложку, и поэтому

тщательно контролируется. Управление составом выращиваемого материала и концентрацией легирующих примесей осуществляется с помощью заслонок, которые перекрывают тот или иной поток частиц. Если при выращивании структуры нужно резко менять концентрацию одной и той же примеси, то используют несколько эффузионных ячеек с легирующим веществом, нагретых до различных температур. Однородность состава пленки по площади и ее кристаллическая структура определяется однородностью молекулярных пучков. Для повышения однородности, во многих случаях, подложка с растущей пленкой постоянно вращается.

Метод МВЕ позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. В установках МВЕ имеется возможность исследовать качество пленок «in situ» (то есть прямо в ростовой камере во время роста). Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарно гладкой поверхностью. На рис. 1.1.2 приведено изображение реальной МВЕ установки.



Рис. 1.1.2. Установка молекулярно-лучевой эпитаксии российского производства (STE3N3).

Метод МВЕ используется для изготовления квантовых точек, квантовых нитей, квантовых ям, сверхрешеток, плоских волноводов, псевдоаморфных пленок и различных наноструктур для полупроводниковых приборов, например, транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, зеркал и т.п.

Основное преимущество МВЕ метода — возможность создания уникальных наноструктур с очень высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов. К недостаткам метода можно отнести высокую цену оборудования и исходных материалов, малую скорость роста, сложность поддержания высокого вакуума.

§1.2. Газофазная эпитаксия

Остановимся на одном из наиболее распространенных VD методов изготовления наноструктур, а именно на технологии MOCVD. В методе MOCVD осуществляется эпитаксиальный рост материалов путем осаждения на подложку продуктов термического разложения (пиролиза) молекул органических газов, содержащих необходимые химические элементы, называется методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы. В отличие от МВЕ при MOCVD рост происходит не в вакууме, а в присутствии газа при умеренных давлениях. При комнатных температурах металлоорганические соединения находятся в жидком или даже твердом состоянии. Поскольку эти вещества, как правило, имеют высокое давление паров, их можно легко доставить в зону химической реакции путем продувки газа носителя через жидкости или над твердыми телами, играющими роль источников. В качестве газа носителя используют водород или инертные газы (гелий, аргон). Идею метода MOCVD можно проиллюстрировать с помощью рисунка, схематически изображающего реактор, в котором происходит эпитаксиальный рост структуры (рис. 1.2.1).

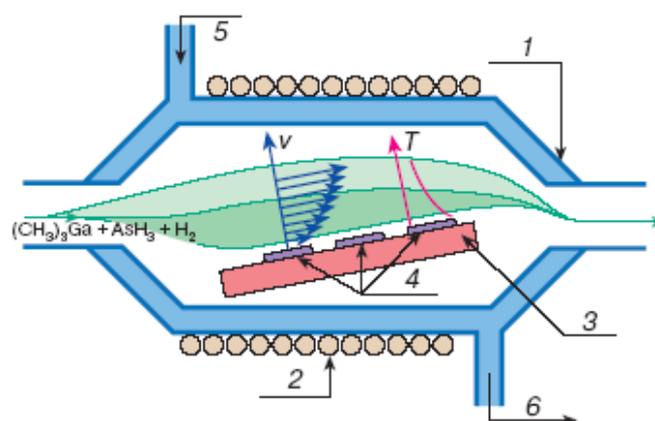


Рис. 1.2.1. Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для MOCVD: 1 – кварцевый корпус, 2 – катушка высокочастотного генератора для нагревания подложки, 3 – блок нагревания, 4 – подложки, 5 – водяное охлаждение (впуск), 6 – водяное охлаждение (выпуск). Схематически показано распределение скоростей v и температуры T в газовом потоке в диффузионном слое вблизи подложки.

Кристаллизация материала на нагретой подложке, расположенной в реакторе с холодными стенками, осуществляется при пропускании над ней однородной газовой смеси реагентов с газом-носителем. В результате пиролиза, при котором газообразные соединения разлагаются на компоненты на горячей поверхности, образуется стабильное твердое полупроводниковое соединение. Температура пиролиза составляет 600-800⁰С. Подложка и растущая пленка обычно нагреваются высокочастотным генератором с частотой 450 кГц. Пиролиз происходит в открытом реакторе при атмосферном или пониженном давлении (~70 мм рт. ст.). Снижая давление газовой смеси при выращивании соединений можно управлять градиентом

изменения состава основных компонент и примесей в гетероструктуре. При пониженных давлениях выращивание ведется при больших, чем при атмосферном давлении скоростях газового потока, что позволяет получать более однородные слои.

Методом MOCVD могут быть последовательно выращены многослойные, многокомпонентные эпитаксиальные структуры в едином ростовом цикле, поскольку к реактору можно подключить несколько источников различных материалов и изменять состав газовой смеси в реакторе. Скорость, с которой можно обеспечить нужное изменение, зависит от геометрии реактора и величины полного потока газа через реактор. При высоких скоростях потока изменение состава можно осуществлять достаточно быстро и, следовательно, можно получать гетеропереходы с резкой гетерограницей. Методом MOCVD можно выращивать структуры достаточно высокого качества с толщиной отдельных слоев, составляющих всего 5-6 межатомных расстояний. На рис. 1.2.2 представлено изображение промышленной установки MOCVD.



Рис. 1.2.2. Промышленная MOCVD установка фирмы AIXTRON.

Достоинством технологии MOCVD является возможность получать структуры большой площади с высокой скоростью роста, удовлетворяющие требованиям массового промышленного производства. Современные MOCVD установки оснащаются горизонтальными «планетарными реакторами» (рис. 1.2.3), позволяющими работать одновременно с большим числом подложек, вращающимися в процессе роста гетероструктур. Это приводит к высокой однородности слоев по отношению к составу основных компонентов и легированию.

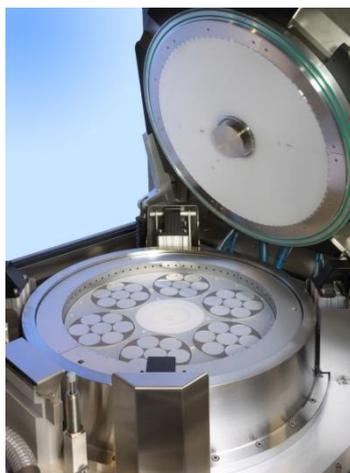


Рис. 1.2.3. Планетарный реактор для MOCVD установка фирмы AIXTRON.

Следует подчеркнуть, что MOCVD метод является лишь одной, хотя и широко используемой, разновидностью производства наноструктур путем осаждения из газообразной фазы (VP - Vapour Deposition). VP методы можно разделить на два больших класса: химическое (CVD – Chemical Vapour Deposition) и физическое (PVD – Physical Vapour Deposition) осаждение из газообразной фазы [1.2.1,1.2.2].

При физическом осаждении (PVD) материал покрытия переходит из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала. Энергия, распределение и плотность потока частиц определяются методом нанесения, параметрами процесса и формой источника частиц.

Испарение осуществляется за счет резистивного сопротивления, индукционного нагрева, электронно-лучевых пучков, низковольтной дуги, полого катода, катодной или анодной дуги, лазерного луча. Процессы могут проходить с дополнительной ионизацией или без нее, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него. Распыление бывает диодное или магнетронное, при постоянном токе или токе высокой частоты, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него, с дополнительной модификацией магнитного поля (несбалансированной или с замкнутым полем) или без нее.

Для нанесения слоев на подложку в подавляющем большинстве случаев применяется один из трех методов ионного осаждения. К ним относятся: испарение электронным пучком, испарение электрической дугой, распыление (магнетронное) ионной бомбардировкой. Процессы осаждения протекают в среде инертного газа в присутствии реакционного газа (например, азота и/или ацетилена) при отрицательном напряжении смещения на подложке.

§1.3. Нанолитография

Нанолитография [1.3.1-1.3.4] является естественным развитием методов, используемых на протяжении многих лет в микроэлектронике для производства различных приборов и устройств, в том числе и больших интегральных схем. Традиционно рисунок будущих приборов и схем создается с помощью фотолитографии следующим образом. На первом этапе каким-либо образом изготавливают увеличенное изображение (маску) прибора. Затем это изображение с уменьшением переносится на полупроводниковую пластинку, которая покрыта фоточувствительным слоем (резистом), то есть фотографируется с уменьшением. На рис. 1.3.1 дано схематическое изображение проекционной системы для процесса фотолитографии, а на рис. 1.3.2 представлено изображение реальной проекционной системы, используемой при производстве процессоров и элементов компьютерной памяти.

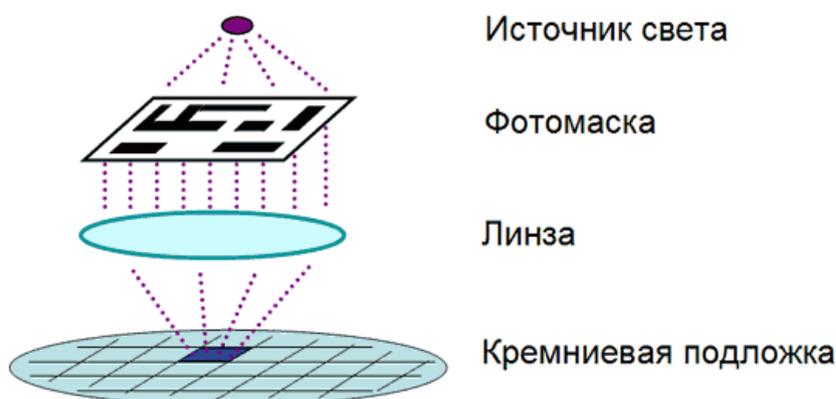


Рис. 1.3.1. Схематическое изображение проекционной системы для процесса фотолитографии.



Рис. 1.3.2. Объектив Starlith®1700i, Carl Zeiss SMT [1.3.2], используемый в промышленной фотолитографической установке TWINSCAN XT:1700i фирмы ASML.

Фоторезист это сложная полимерная светочувствительная композиция. Фоторезист, у которого растворимость освещенного участка уменьшается, называется негативным, а фоторезист, растворимость которого после облучения возрастает, - позитивным.

После обработки освещенного фоторезиста в специальном составе, удаляющем растворимые участки, образуется рельефное изображение, которое должно быть устойчивым к воздействию технологических факторов, в частности кислот, с помощью которых стравливается полупроводниковая структура.

§1.4. Синтез коллоидных наночастиц

Кроме MBE и PVD и CVD технологий, основанных на подходе «снизу-вверх», крайне важным являются использующие тот же подход методы изготовления коллоидных квантовых точек [1.4.1, 1.4.2]. Коллоидные квантовые точки представляют особый интерес, поскольку являются нанообъектами, которые не связаны жестко с какой-либо матрицей или подложкой. В результате открывается возможность манипуляции этими квантовыми точками при создании композитных материалов или наноустройств. Они могут быть встроены в разнообразные матрицы, высажены на различные поверхности, соединены с другими наночастицами или молекулами, а также использованы в качестве «строительных блоков» при создании наноприборов и изготовлении наноструктур, базирующемся на процессах самоорганизации и фотоиндуцированной и шаблонной наносборки упорядоченных структур с заданными оптическими параметрами.

Основным базовым методом изготовления коллоидных квантовых точек является металлоорганический синтез, в результате которого получают гидрофобные нанокристаллы. Существуют способы модификации поверхности квантовых точек, позволяющие сделать их гидрофильными. На рис. 1.4.1 схематически показана квантовая точка типа ядро/оболочка. Именно такие структуры представляют наибольший интерес для приложений, поскольку обладают наибольшим (до 90%)

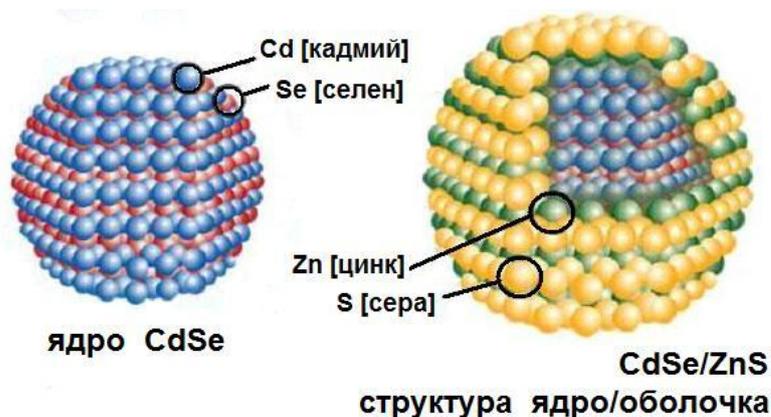


Рис. 1.4.1. Структура типа ядро/оболочка на примере квантовой точки CdSe/ZnS

§1.5. Синтез фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена

Синтез фуллеренов

Первые фуллерены выделяли из конденсированных паров графита, получаемых при лазерном облучении твёрдых графитовых образцов. Фактически, это были следы вещества. Следующий важный шаг был сделан в 1990 году В. Кретчмером, Лэмбом, Д. Хаффманом и др., разработавшими метод получения граммовых количеств фуллеренов путём сжигания графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях [1.5.1]. В процессе эрозии анода на стенках камеры оседала сажа, содержащая некоторое количество фуллеренов. Довольно скоро удалось подобрать оптимальные параметры испарения электродов (давление, состав атмосферы, ток, диаметр электродов), при которых достигается наибольший выход фуллеренов, составляющий в среднем 3-12 % материала анода, что, в конечном счёте, определяет высокую стоимость фуллеренов.

На первых порах все попытки экспериментаторов найти более дешёвые и производительные способы получения граммовых количеств фуллеренов (сжигание углеводородов в пламени [1.5.2], химический синтез [1.5.3] и др.) к успеху не привели и метод «дуго» долгое время оставался наиболее продуктивным (производительность около 1 г/час) [1.5.4]. Впоследствии, фирме Мицубиси удалось наладить промышленное производство фуллеренов методом сжигания углеводородов, но такие фуллерены содержат кислород и поэтому дуговой метод по-прежнему остается единственным подходящим методом получения чистых фуллеренов.

Механизм образования фуллеренов в дуге до сих пор остаётся неясным, поскольку процессы, идущие в области горения дуги, термодинамически неустойчивы, что сильно усложняет их теоретическое рассмотрение. Неопровержимо удалось установить только то, что фуллерен собирается из отдельных атомов углерода (или фрагментов C_2). Для доказательства в качестве анодного электрода использовался графит ^{13}C высокой степени очистки, другой электрод был из обычного графита ^{12}C . После экстракции фуллеренов было показано методом ЯМР, что атомы ^{12}C и ^{13}C расположены на поверхности фуллерена хаотично. Это указывает на распад материала графита до отдельных атомов или фрагментов атомного уровня и их последующую сборку в молекулу фуллерена. Данное обстоятельство заставило отказаться от наглядной картины образования фуллеренов в результате сворачивания атомных графитовых слоёв в замкнутые сферы.

Сравнительно быстрое увеличение общего количества установок для получения фуллеренов и постоянная работа по улучшению методов их очистки привели к существенному снижению стоимости C_{60} за последние 17 лет — с 10000\$ до 10-15\$ за грамм [1.5.5], что подвело к рубежу их реального промышленного использования.

К сожалению, несмотря на оптимизацию метода Хаффмана — Кретчмера (ХК), повысить выход фуллеренов более 10-20 % от общей массы

сожжённого графита не удаётся. Если учесть относительно высокую стоимость начального продукта — графита, становится ясно, что этот метод имеет принципиальные ограничения. Многие исследователи полагают, что снизить стоимость фуллеренов, получаемых методом ХК, ниже нескольких долларов за грамм не удастся. Поэтому усилия ряда исследовательских групп направлены на поиск альтернативных методов получения фуллеренов. Наибольших успехов в этой области достигла фирма Мицубиси, которой, как уже говорилось выше, удалось наладить промышленный выпуск фуллеренов методом сжигания углеводородов в пламени. Стоимость таких фуллеренов составляет около 5\$/грамм (2005 год), что никак не повлияло на стоимость электродуговых фуллеренов.

Необходимо отметить, что высокую стоимость фуллеренов определяет не только их низкий выход при сжигании графита, но и сложность выделения, очистки и разделения фуллеренов различных масс из углеродной сажи. Обычный подход состоит в следующем: сажу, полученную при сжигании графита, смешивают с толуолом или другим органическим растворителем (способным эффективно растворять фуллерены), затем смесь фильтруют или отгоняют на центрифуге, а оставшийся раствор выпаривают. После удаления растворителя остается тёмный мелкокристаллический осадок — смесь фуллеренов, называемый обычно фуллеритом. В состав фуллерита входят различные кристаллические образования: мелкие кристаллы из молекул C_{60} и C_{70} и кристаллы C_{60}/C_{70} , являются твёрдыми растворами. Кроме того, в фуллерите всегда содержится небольшое количество высших фуллеренов (до 3 %). Разделение смеси фуллеренов на индивидуальные молекулярные фракции производят с помощью жидкостной хроматографии на колонках и жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД). Последняя используется главным образом для анализа чистоты выделенных фуллеренов, так как аналитическая чувствительность метода ЖХВД очень высока (до 0,01 %). Наконец, последний этап — удаление остатков растворителя из твёрдого образца фуллерена. Оно осуществляется путём выдерживания образца при температуре 150—250 °С в условиях динамического вакуума (около 0.1 торр).

Синтез углеродных нанотрубок

В настоящее время наиболее распространённой технологией изготовления углеродных нанотрубок является метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 торр. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Наибольшее количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около 100 А/см². В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15-25 В, ток разряда несколько

десятков ампер, расстояние между концами графитовых электродов 1-2 мм. В процессе синтеза около 90 % массы анода осаждается на катоде. Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру. Её можно обнаружить, рассматривая осадок на катоде невооружённым глазом. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60 %. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая (после добавления воды) подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1 : 4 при температуре 750 °С в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно лёгкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм. Технология получения нанотрубок довольно сложна, поэтому в настоящее время нанотрубки — дорогой материал: один грамм стоит несколько сот долларов США.

Согласно публикации в журнале NanoLetters [1.5.6], физикам из нескольких китайских исследовательских центров удалось доработать технологию, которой пользовались учёные по всему миру — технологию химического осаждения атомов углерода из газовой фазы. Им удалось синтезировать углеродные нанотрубки длиной до 18.5 сантиметров. Цуньшен Ванг (Xueshen Wang) и его коллеги использовали смесь веществ, которые многим известны отнюдь не в качестве химреактивов: свои рекордные нанотрубки китайцы вырастили в атмосфере паров спирта и воды. Правда, эти вещества находились в несколько нестандартных по алкогольным меркам пропорциях: 4 части спирта на 1 часть воды. Кроме того, китайские учёные использовали водород, продуваемый через специальный реактор, а также сверхтонкий порошок железа и молибдена — это были зерна для затравки реакции. Также им пригодилась плёнка из обычных, меньшей длины, нанотрубок, — для эффективного удаления «мусора» в виде растущих в неправильных направлениях углеродных цилиндров вкуче с аморфным и потому неинтересным углеродом [1.5.6].

Синтез графена

Кусочки графена получают при механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит или киш-графит [1.5.7]. Сначала плоские куски графита помещают между липкими лентами (скотч) и

расщепляют раз за разом, создавая достаточно тонкие слои (среди многих плёнок могут попадаться однослойные и двухслойные, которые и представляют интерес). После отшелушивания скотч с тонкими плёнками графита прижимают к подложке окисленного кремния. При этом трудно получить плёнку определённого размера и формы в фиксированных частях подложки (горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм) [1.5.8]. Найденные с помощью оптического микроскопа (они слабо видны при толщине диэлектрика 300 нм) плёнки подготавливают для измерений. Толщину можно определить с помощью атомно-силового микроскопа (она может варьироваться в пределах 1 нм для графена) или используя комбинационное рассеяние. Используя стандартную электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму плёнки для электрофизических измерений.

Кусочки графена также можно приготовить из графита, используя химические методы [1.5.9]. Сначала микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0.54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита [1.5.10].

В статьях [1.5.11, 1.5.12] описан ещё один химический метод получения графена, встроенного в полимерную матрицу. Следует упомянуть ещё два метода: радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PCVD) [1.5.13], рост при высоком давлении и температуре [1.5.14]. Из этих методов только последний можно использовать для получения плёнок большой площади.

Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то, как показано в работе [1.5.15], можно добиться того, что кусочки графита с поверхности, среди которых могут оказаться плёнки атомарной толщины, под действием электрического поля могут перемещаться на подложку окисленного кремния. Для предотвращения пробоя (между электродами прикладывали напряжение от 1 до 13 кВ) между электродами также помещали тонкую пластину слюды.

Существует также несколько сообщений [1.5.16,1.5.17], посвящённых получению графена, выращенного на подложках карбида кремния SiC(0001). Графитовая плёнка формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC (этот метод получения графена гораздо ближе к промышленному производству), причём качество выращенной плёнки зависит от того, какая стабилизация у кристалла: C-стабилизированная или Si-стабилизированная поверхность — в первом случае качество плёнок выше. В работах [1.5.18,1.5.19] та же группа исследователей показала, что, несмотря на то, что толщина слоя графита составляет больше одного монослоя, в проводимости участвует только один слой в непосредственной близости от

подложки, поскольку на границе SiC-C из-за разности работ выхода двух материалов образуется нескомпенсированный заряд. Свойства такой плёнки оказались эквивалентны свойствам графена.

§ 1.6. Самоорганизация наночастиц

Одними из наиболее перспективных технологий создания наноструктур считаются методы, основанные на процессах самоорганизации нанокристаллов на различных поверхностях. Самоорганизация металлических, полупроводниковых и диэлектрических наночастиц дает уникальные возможности для формирования ансамблей с высокой степенью упорядочения, которые часто обладают новыми неожиданными свойствами и являются потенциальными рабочими элементами различных устройств [1.6.1-1.6.3]. В этом направлении открываются возможности создания нового поколения наноструктурированных устройств, многоуровневая иерархическая архитектура которых основывается на способности нанокристаллов образовывать упорядоченные ансамбли в результате термодинамически индуцированных процессов самоорганизации. Важно отметить очевидный факт - использование технологий, основывающихся на процессах самоорганизации, не требует привлечения больших инвестиций в инфраструктуру производства.

Среди различных типов элементарных «строительных блоков» нанометрового масштаба, используемых для создания самоорганизованных упорядоченных структур, полупроводниковые квантовые точки и стержни представляются очень перспективными [1.6.2-1.6.7], что обусловлено несколькими факторами. Во-первых, меняя размер, форму, тип поверхностных покрытий и заряд на поверхности нанокристаллов можно контролировать процесс самоорганизации и фабриковать упорядоченные структуры различного типа. Во-вторых, размерная зависимость оптических, электрических и магнитных свойств нанокристаллов позволяет целенаправленно управлять ими, открывая возможности манипуляции параметрами создаваемых ансамблей с улучшенными оптическими свойствами [1.6.2] при конструировании элементов систем фотоники [1.6.3] и оптоэлектроники [1.6.4], хранения информации [1.6.5] и устройств сбора и концентрации световой энергии [1.6.4]. Высокие квантовый выход люминесценции, экстинкция и фотостабильность полупроводниковых нанокристаллов предоставляют возможность использования всего арсенала оптических методов для изучения и контроля как самих процессов самоорганизации, так и параметров самоорганизованных суперструктур.

В настоящее время наблюдается резкая интенсификация экспериментальных и теоретических исследований процессов самоорганизации полупроводниковых нанокристаллов и свойств упорядоченных ансамблей [1.6.6-1.6.10], тем более что высокотемпературный металлоорганический синтез квантовых точек и квантовых стержней полупроводников A₂B₆, покрытых слоем молекул и растворимых в органических растворителях, хорошо отработан [1.6.11]. В

экспериментах обычно используются коллоидные растворы нанокристаллов в органических растворителях, где самоорганизация определяется совместным действием ван-дер-ваальсовых, диполь-дипольных, гравитационных и капиллярных сил, а также сил поверхностного натяжения в условиях равновесных или неравновесных процессов роста ансамблей нанокристаллов. Была продемонстрирована принципиальная возможность самоорганизации нанокристаллов на межфазных границах разделов жидкость/воздух, жидкость/жидкость и жидкость/твердое тело в дендритоподобные структуры [1.6.6], двумерные гексагональные решетки [1.6.7], плотные сферические кластеры с размерами 0.2-2.0 мкм [1.6.8] и коллоидные микрокристаллы, образованные плотноупакованными нанокристаллами [1.6.9-1.6.10]. Однако, трудности в контроле движущих сил процессов самоорганизации коллоидных нанокристаллов в органических растворах и отсутствие адекватных моделей процессов, устанавливающих корреляции между морфологией структур и их оптическими свойствами, не позволили еще решить проблему создания упорядоченных структур с воспроизводимой морфологией и оптическими свойствами.

В пионерских работах авторов данной пособия, выполненных в сотрудничестве с исследовательскими группами Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (Россия), Реймского университета (Франция) и Тринити Колледж (Ирландия), показано, что уникальные возможности для контролируемого формирования одно- двух- и трехмерных упорядоченных ансамблей полупроводниковых нанокристаллов возникают при испарении коллоидного водного раствора нанокристаллов на модифицированных полярных поверхностях [1.6.12, 1.6.13-1.6.16]. Для получения растворимых в воде нанокристаллов авторы данного пособия разработали уникальные методы модификации их поверхности слоем молекул [1.6.17] в результате чего оказывается возможным получать как положительно, так и отрицательно заряженные нанокристаллы. Результаты первых исследований показали, что электростатические силы между нанокристаллами, так и между нанокристаллами и полярной поверхностью, возникающие в водных растворах, дают дополнительные возможности контроля процессов самоорганизации нанокристаллов в упорядоченные структуры различного типа с заданными свойствами. Существенным является то, что параметры электростатических сил можно варьировать, меняя размер и форму нанокристаллов, поверхностные покрытия, величину и знак заряда на поверхностях нанокристаллов и подложек, а также ионность растворителя. Некоторые примеры получаемых суперструктур приведены на рис. 1.6.1.

Первые результаты изучения морфологии и оптических свойств получаемых самоорганизованных структур показывают два главных направления их потенциального применения: солнечная энергетика и фотоника и оптоинформатика.

Сбор и концентрация световой энергии, в особенности солнечной энергии, является исключительно важной научной и практической задачей

поиска альтернативных энергетических источников, которая приобрела особую остроту в последнее время в связи с ограниченными запасами углеводородного сырья, а также проблемами загрязнения окружающей среды и глобального потепления. Доля солнечной энергии в мировом потреблении в последующие десятилетия будет радикально возрастать, обеспечивая сохранение достаточно высокого жизненного уровня и защиту планеты от экологических катастроф.

Имеющиеся в настоящее время солнечные батареи, основанные на стандартных солнечных элементах (например, элементах из монокристаллического или аморфного кремния), чрезвычайно дороги в производстве и обладают относительно низким коэффициентом полезного действия.

Большинство современных видов применяемых солнечных батарей имеют КПД немногим больше 20%. Из-за высокой цены и низкого КПД доля обычных солнечных батарей на рынке альтернативных источников энергии пока еще достаточно мала. В то же время, оценки показывают, что только увеличение эффективности солнечных элементов до 40-60% при уменьшении себестоимости в 2 раза реально позволит отказаться от строительства теплоэлектростанций.

В этом смысле крайне перспективным для создания солнечных элементов и солнечных батарей является использование различных наноструктурированных материалов, поскольку ряд прогнозных оценок показывает, что их внедрение может повысить КПД до 70-90% и существенно удешевить производство.

Среди разнообразных наноматериалов, которые могут быть использованы в солнечной энергетике особый интерес представляют коллоидные кристаллы. Их производство существенно проще, поскольку синтез коллоидных нанокристаллов не требует оборудования дорогих сверхчистых помещений. Предварительные результаты, показали, что самоорганизованные дендритные наноструктуры, образованные из CdSe/ZnS и CdTe нанокристаллов, обладают свойствами сбора, переноса и концентрации световой энергии. Поскольку энергия фундаментального оптического перехода нанокристаллов зависит от их размера, области поглощения и люминесценции нанокристаллов CdSe/ZnS и CdTe с диаметрами 2-6 нм простирается практически на всю видимую часть спектра. В то же время, установлено [1.6.18], что контактирующие или близко расположенные нанокристаллы разного размера характеризуются эффективным безызлучательным переносом энергии от частицы меньшего размера к частице с большего размера.

Таким образом, внутрискруктурный перенос энергии является характерным свойством самоорганизованных структур плотноупакованных нанокристаллов разных размеров, что было подтверждено экспериментально [1.6.19]. Более того, появляется возможность использовать контролируемую самоорганизацию полупроводниковых нанокристаллов для создания иерархических структур с морфологией, которая может предоставить

возможность каскадного переноса поглощенной световой энергии вдоль структур [1.6.20] или от периферийных областей структуры к ее центру в нанокристаллических дендритах.

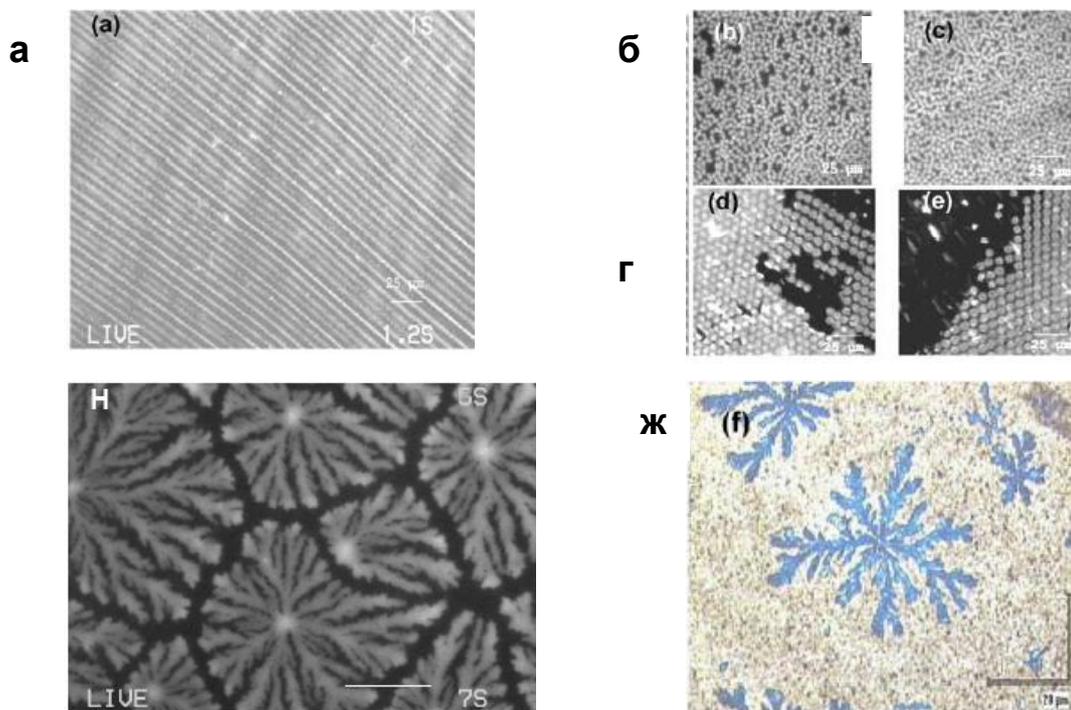


Рис. 1.6.1. Типы упорядоченных структур формируемых в процессе самоорганизации полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS и CdTe при испарении коллоидного водного раствора на модифицированной поверхности слайда. Люминесцентные изображения нанопроволок (а), перколяционных сеток (б) и (в), а также регулярных гексагональных структур (г) и (д), образованных плотными сферами или гексагонами микронных размеров, получаемых из CdSe/ZnS квантовых точек и стержней при изменении условий самоорганизации, размера и формы нанокристаллов. (е) Люминесцентное изображение дендритов с внутрискруктурным переносом энергии фотовозбуждения. Дендриты, заполняющие основную часть площади слайда светопоглощающим слоем, получены в результате контролируемой самоорганизации CdSe/ZnS квантовых точек. (ж) Фотография дендрита, сформированного из гибридных нанокристаллов (CdTe квантовые точки, поверхность которых покрыта слоем молекул фталоцианинового красителя), иллюстрирует возможность изменения оптических параметров элементарных «строительных блоков» нанометрового масштаба, используемых для создания самоорганизованных структур.

Именно такие дендриты, формируемые [1.6.13, 1.6.15] в результате процесса самоорганизации полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS и CdTe при испарении коллоидного водного раствора на модифицированной поверхности слайда, показаны на рис. 1.6.1е и 1.6.1ж. Дендритоподобные люминесцирующие наноструктуры могут успешно конкурировать с дендримерными структурами на основе органических молекул, активно разрабатываемыми и исследуемыми в последнее время для применений в качестве искусственных систем сбора солнечной энергии [1.6.21]. Основным преимуществом нанокристаллических дендритных структур перед

органическими являются существенно большая ширина полосы поглощения с аномально высоким коэффициентом экстинкции.

Следовательно, дендритные наноструктуры могут служить основой для создания дешевых и простых в производстве нанокристаллических суперструктур для приборов, подобных солнечным ячейкам с широкой полосой поглощения света и высоким КПД или оптическим антеннам, собирающим и транспортирующим собранную энергию, например, в центры химической реакции.

Второе направление использования самоорганизованных наноструктур не менее актуально. Двух и трехмерные периодические двухкомпонентные диэлектрические структуры с большим контрастом показателя преломления между компонентами, так называемые фотонные кристаллы, находят все большее применение при конструировании элементов управления параметрами света в устройствах фотоники и оптоинформатики [1.6.22]. Уникальные оптические свойства фотонных кристаллов делают их чрезвычайно перспективными для использования в высокоэффективных изделиях оптической связи и обработки информации с высокой степенью помехозащищенности. Примерами таких изделий являются фотонно-кристаллические волокна, светоделители, разветвители, мультиплексоры и демultipлексоры, приборы управления световым лучом и даже фотонные интегральные схемы. Особый интерес вызывает возможность создания на основе фотонных кристаллов эффективных оптических фильтров, полоса пропускания которых определяется размерами нанокристаллических блоков, образующих фотонный кристалл, и их пространственным периодом.

Для приготовления фотонных кристаллов с периодом структур, сравнимым с длиной волны управляемого излучения, используются различные технологии, такие как эпитаксиальное и электрохимическое осаждение, масочная или интерференционная фотолитография с последующим химическим или электрохимическим травлением, а также создание самоорганизованных двух и трехмерных структур из коллоидных нано и микросфер [1.6.23]. В каждом из этих методов имеются трудности, связанные с достижением высокого контраста показателя преломления между компонентами периодических структур фотонного кристалла и требуемой величиной периода, определяющих положение и глубину фотонной запрещенной зоны фотонного кристалла [1.6.24]. Важно отметить, что использование процессов самоорганизации коллоидных нанокристаллов для приготовления фотонных кристаллов предоставляет по сравнению с другими методами ряд преимуществ, основными из которых являются простота вариации размеров микрочастиц и низкая стоимость производства.

Предварительные исследования, показывают, что регулярные гексагональные структуры, образованные плотными сферами или гексагонами микронных размеров, могут быть получены в процессе двухступенчатой самоорганизации CdSe/ZnS нанокристаллов (Рис. 1.6.1г и 1.6.1д). Такие ансамбли на основе микросфер, состоящих из плотноупакованных нанокристаллов полупроводниковых соединений A_2B_6 ,

в частности CdSe, представляют особый интерес. Величины показателя преломления CdSe (2.55 и 2.75 для 1 и 0.75 мкм, соответственно [1.6.25]) существенно превышают соответствующие значения (1.0-1.5) для материалов, обычно заполняющих пространство между микросферами, позволяя формирование глубокой щели в фотонной зонной структуре фотонного кристалла. Кроме того, в отличие от большинства материалов с большим показателем преломления, коллоидные ансамбли на основе CdSe оптически прозрачны в важной для оптических коммуникаций ближней инфракрасной области спектра (1-2 мкм).

Таким образом, самоорганизованные периодические гексагональные структуры, образованные из коллоидных нанокристаллов, являются перспективными фотонно-кристаллическими материалами для устройств фотоники и оптоинформатики.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

Стремительное развитие нанотехнологий обеспечивается разработкой, совершенствованием и производством соответствующей измерительной и диагностической аппаратуры. Среди всего многообразия измерительно-диагностических систем, используемых в нанотехнологической области, следует выделить наиболее важные группы: электронные микроскопы, зондовые атомно-силовые и туннельные микроскопы, системы широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния, микрорамановские спектрометры, люминесцентные конфокальные микроскопы и микроскопы для измерения кинетики люминесценции. Подробное изложение методов исследования различных наноструктур дано в учебно-методическом пособии к дисциплине "Специальные методы измерения физических величин".

§ 2.1. Электронная микроскопия

Электронный микроскоп — прибор, позволяющий получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, благодаря использованию вместо светового потока пучка электронов с энергиями 30÷200 кэВ и более. Разрешающая способность электронного микроскопа в 1000÷10000 раз превосходит разрешение светового микроскопа и для лучших современных приборов может составлять несколько ангстрем. Для получения изображения в электронном микроскопе используются специальные магнитные линзы, управляющие движением электронов в колонне прибора при помощи магнитного поля.

Именно электронные микроскопы позволяют получить наиболее детальную информацию о геометрических параметрах нанообъектов, наноструктур и наноприборов. Недостатком электронной микроскопии является то, что в результате проведения измерений исследуемые образцы, как правило, разрушаются.

В настоящее время существуют следующие виды электронных микроскопов:

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, TEM – англ.).

Растровый электронный микроскоп (РЭМ, SEM – англ.).

Растровый просвечивающий электронный микроскоп (РПЭМ, STEM – англ.).

Растровый туннельный микроскоп.

Среди задач, для которых используются электронные микроскопы, можно отметить следующие: квалификация материалов; подготовка материалов и образцов; создание нанопрототипов; нанометрология; тестирование и снятие характеристик устройств; исследования микроструктуры металлов; криминалистическая экспертиза.

На рис. 2.1.1. показан один из лучших растровых электронных микроскопов высокого разрешения JSM-7500F фирмы JEOL с возможностью анализа углеродных наноматериалов и диэлектрических композитов на их основе. В его конструкции реализована возможность исследования объектов

без напыления проводящих покрытий на поверхность образца. Она основана на возможности работы микроскопа в низковольтном режиме «Gentle Beam» (торможение электронов перед образцом и снижение энергии первичного пучка до 100 эВ). В JSM-7500F используется особый электростатический фильтр внутри объективной линзы (r-фильтр) для фильтрации по энергии регистрируемых электронов. С помощью этого фильтра обеспечивается формирование сигнала изображения с управляемой пропорцией долей отражённых и вторичных электронов. Микроскоп может быть укомплектован системой энергодисперсионного микроанализа производства фирмы JEOL. В этом случае аббревиатура модели JSM-7500FA.



2.1.1. Растровый электронный микроскоп сверхвысокого разрешения JSM-7500F фирмы JEOL.

На рис. 2.1.2 в качестве примера показан автоэмиссионный просвечивающий электронный микроскоп LIBRA®200FE фирмы Carl Zeiss.



Рис. 2.1.2. Просвечивающий электронный микроскоп LIBRA®200FE фирмы Carl Zeiss.

Прибор оснащен энергетическим ОМЕГА-фильтром и предназначен для проведения работ и научных исследований в естественных, биологических науках; материаловедении и многих др.

§2.2. Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, STM – scanning tunneling microscope) – вариант сканирующего зондового микроскопа, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением. В СТМ острая металлическая игла подводится к образцу на расстояние нескольких ангстрем. При подаче на иглу относительно образца небольшого потенциала возникает туннельный ток. Величина этого тока экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Типичные значения 1—1000 пА при расстояниях около 1 Å. Сканирующий туннельный микроскоп первый из класса сканирующих зондовых микроскопов, атомно-силовой и сканирующий ближнепольный оптический были разработаны позднее.

В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца (рис. 2.2.1), туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и показания следящей системы меняются в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится карта высот. Другая методика предполагает движение иглы на фиксированной высоте над поверхностью образца. В этом случае фиксируется изменение величины туннельного тока и на основе данной информации идет построение топографии поверхности.

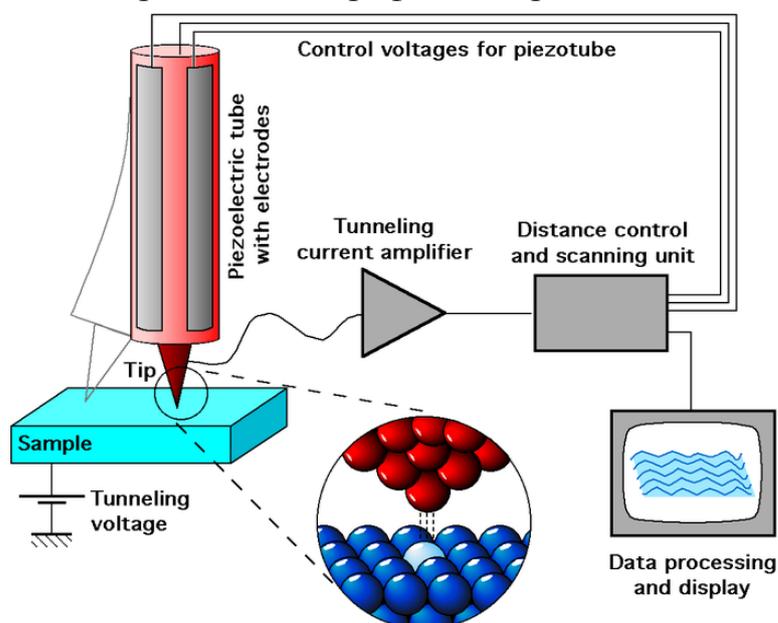


Рис. 2.21. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа.

Регистрирующая система фиксирует значение функции, зависящей от величины тока между иглой и образцом, либо перемещения иглы по оси Z. Обычно регистрируемое значение обрабатывается системой отрицательной

обратной связи, которая управляет положением образца или зонда по одной из координат (Z). Ограничения на использование метода накладываются, во-первых, условием проводимости образца (поверхностное сопротивление должно быть не больше 20 МОм/см^2), во-вторых, условием «глубина канавки должна быть меньше её ширины», потому что в противном случае может наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей. Но это только основные ограничения. На самом деле их намного больше. Например, технология заточки иглы не может гарантировать одного острия на конце иглы, а это может приводить к параллельному сканированию двух разновысотных участков. Кроме ситуации глубокого вакуума, во всех остальных случаях мы имеем на поверхности осаждённые из воздуха частицы, газы и т. д. Технология грубого сближения также оказывает колоссальное влияние на действительность полученных результатов. Если при подводе иглы к образцу мы не смогли избежать удара иглы о поверхность, то считать иглу состоящей из одного атома на кончике пирамиды будет большим преувеличением.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ, AFM — atomic-force microscope) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии зонда кантилевера с поверхностью исследуемого образца (рис. 2.2.2). Кантилевер представляет собой массивное прямоугольное основание, размерами примерно $1.5 \times 3.5 \times 0.5 \text{ мм}$, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером), шириной порядка 0.03 мм и длиной от 0.1 до 0.5 мм . Одна из сторон балки является зеркальной (иногда для усиления отражённого лазерного сигнала на неё напыляют тонкий слой металла, например, алюминия), что позволяет использовать оптическую систему контроля изгиба кантилевера. На противоположной стороне балки на свободном конце находится игла, взаимодействующая с измеряемым образцом (рис. 2.2.3).

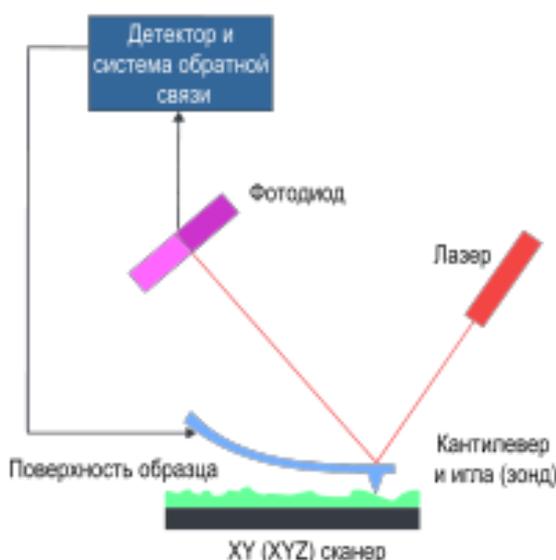


Рис. 2.2.2. Схема работы атомно-силового микроскопа.

Форма иглы может значительно изменяться в зависимости от способа изготовления. Радиус острия иглы промышленных кантилеверов находится в пределах 5—90 нм, лабораторных — от 1 нм.

Обычно под взаимодействием понимается притяжение или отталкивание зонда кантилевера, вызванное силами Ван-дер-Ваальса. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности.

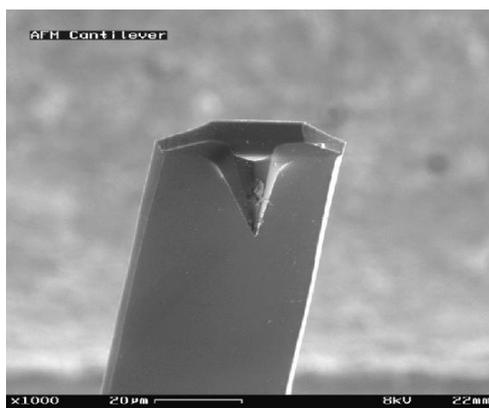


Рис. 2.2.3. Изображение кантилевера, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (увеличение 1000×).

В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Кроме того, АСМ способен измерять рельеф образца, погружённого в жидкость, что позволяет работать с органическими молекулами, включая ДНК. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от радиуса кривизны кончика зонда. Разрешение достигает атомарного по вертикали и существенно превышает его по горизонтали.

Атомно-силовой микроскоп представляет собой систему образец + игла (кантилевер). На малых расстояниях между двумя атомами, один на подложке, другой на острие, при расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, емкостные или туннельные сенсоры. Добавив к этой системе устройство развёртки по осям X и Y, получают сканирующий АСМ.

В сравнении с растровым электронным микроскопом (РЭМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется

вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение, чем РЭМ. Так было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрон². Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает РЭМ. Для получения АСМ-изображения, требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством.

§2.3. Рентгеновский анализ

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР, SAXS - Small-angle X-ray scattering) является широко известным аналитическим методом для анализа наноструктур. Он применяется как в научных исследованиях материалов, так и в рутинной характеристике материалов в течение процесса производства или обработки. МУРР представляет собой метод, в котором упруго рассеянное рентгеновское излучение (длина волны от 0.1 до 0.2 нм) от образца с неоднородностями в нанометровой области, регистрируется под малыми углами (типично $0.1 - 10^\circ$) к направлению возбуждающего излучения. Этот угловой диапазон содержит информацию о форме и размере неоднородностей, характеристических размерах частично упорядоченных материалов, размерах пор и другие данные. МУРР способен дать структурную информацию о неоднородностях (например, квантовых точках) с размерами от 5 до 25 нм и об областях упорядоченности частично упорядоченных систем вплоть до 150 нм.

В МУРР приборе монохроматический рентгеновский пучок направляется на образец, в котором он частично рассеивается, в то время как его большая часть проходит через образец без взаимодействия с образцом. Рассеянное рентгеновское излучение образует диаграмму рассеяния, которая затем регистрируется детектором, обычно представляющим собой

двухмерный плоский рентгеновский приемник, расположенный за образцом перпендикулярно направлению возбуждающего пучка. Диаграмма рассеяния содержит информацию о структуре исследуемого образца. Основная проблема МУРР приборов – отделение слабого сигнала рассеяния от сильного сигнала возбуждающего излучения. Чем меньше угол рассеяния, тем сложнее решить эту проблему.

Сформулируем типичные задачи, решаемые методами рентгеноструктурного анализа. С его помощью могут исследоваться:

- Размер частиц взвешенных нанопорошков.
- Катализаторы (определение поверхности на единицу объёма).
- Аморфные твёрдые тела.
- Сплавы.
- Форма частиц.
- Внутренняя структура частиц.
- Отношение величины поверхности к объёму, пористость.
- Молекулярный вес, число агрегации.
- Степень кристалличности.
- Распределение частиц по размерам.
- Самоорганизующиеся ПАВ-системы.
- Микроэмульсии.
- Липидные мембраны.
- Молекулярные объекты (белки, вирусы, комплексы ДНК и т.д.).
- Полимеры.
- Волокна.

Метод МУРР точный, экономичный, не деструктивный и обычно нуждается в минимальной пробоподготовке. Более того, МУРР позволяет исследовать взаимодействия между молекулами в режиме реального времени. Эти взаимодействия приводят к самосборке и к изменению структуры в макромасштабе, на этом часто основаны свойства материала или биологические процессы.

На рис. 2.3.1 показана современная рентгеновская система для анализа наноструктур SAXSess mc² фирмы Anton Paar. Она совмещает в себе возможности исследования мало и широкоугольного рентгеновского рассеяния.



Рис. 2.3.1. Рентгеновская система для анализа наноструктур SAXSess mc² фирмы Anton Paar.

§2.4. Оптическая спектроскопия

Важнейшей проблемой nanoиндустрии на этапах научного исследования, а также опытного и промышленного производства является развитие относительно дешевых неразрушающих экспресс-методов контроля с пространственным разрешением нанометрового масштаба (единицы и десятки нм) следующих параметров наноструктур: размер, форма и взаимное расположение в пространстве, а также химический состав, внутренняя структура и наличие локальных механических напряжений. Аналогичным пространственным разрешением должны обладать и методы контроля элементной структуры современных интегральных схем и интегральных схем ближайшего будущего. Аналитическое оборудование, с помощью которого осуществляются новые методы контроля, должно достаточно легко совмещаться с технологическими линиями изготовления наноструктур.

Этим условиям удовлетворяет современная ближнепольная сканирующая оптическая спектроскопия, использующая в качестве светоподводящих элементов сверхтонкие оптические или металлические зонды, которые позволяют получить необходимое нанометровое пространственное разрешение. Уникальные возможности этого нового метода контроля нанообъектов были продемонстрированы в исследовательских центрах фирм, производящих наноструктуры. Были зарегистрированы и проанализированы рамановские сигналы, что позволило получить информацию о локальном химическом составе и механических напряжениях наноструктур. В связи с этим существует настоятельная потребность в разработке и последующем коммерческом производстве наноспектрометров ближнего поля с высокой чувствительностью для Раман- и люминесцентной спектроскопии единичных нанообъектов с пространственным разрешением около 50 нм. Такие наноспектрометры основаны на эффекте усиления электромагнитного излучения (включая

сигнал рамановский сигнал) вблизи металлического острия (TERS – Tip Enhanced Raman Spectroscopy).

Пример рамановского спектрометра LabRAM HR фирмы HORIBA, обладающего возможностью регистрации TERS сигналов, представлен на рис. 2.4.1.



Рис. 2.4.1. Спектрометр LabRAM HR фирмы HORIBA, сконфигурированный для получения TERS сигналов.

ГЛАВА 3. НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА В НАНОСТРУКТУРАХ

§3.1. Принцип размерного квантования

Если твердотельный материал пространственно ограничен в одном, двух или трех измерениях до масштабов от десятков до единиц нанометров (рис. 3.1.1), то получающиеся объекты представляют собой квантовые ямы, квантовые нити или квантовые точки (нанокристаллы).

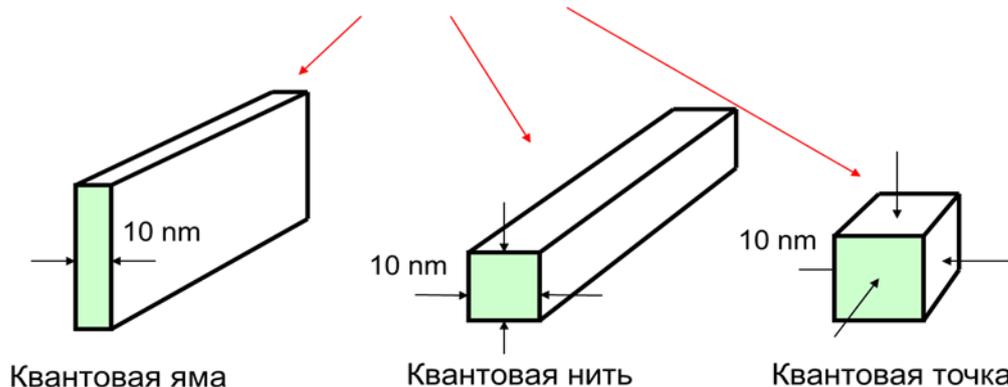


Рис. 3.1.1. Схематическое изображение трех основных элементарных наноструктур.

Благодаря пространственному ограничению движения носителей заряда в этих структурах возникает эффект размерного квантования, заключающийся в том, что непрерывный энергетический зонный спектр носителей расщепляется (рис. 3.1.2) на подзоны размерного квантования (ямы и нити) или дискретные уровни размерного квантования (нанокристаллы).

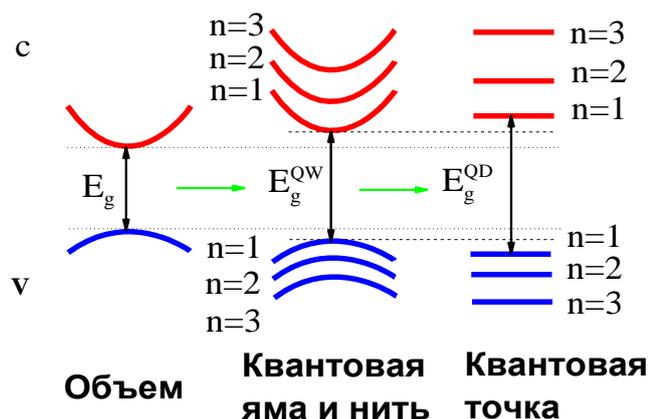


Рис. 3.1.2. Схематическое изображение трансформации энергетического зонного спектра носителей заряда.

Эффект размерного квантования можно пояснить на простом примере движения частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Рассмотрим одномерное движение частицы с массой m в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (рис. 3.1.3). Пусть ширина ямы равна $2a$. Выберем начало координат в центре ямы. Движение частицы в этом случае описывается одномерным уравнением Шредингера

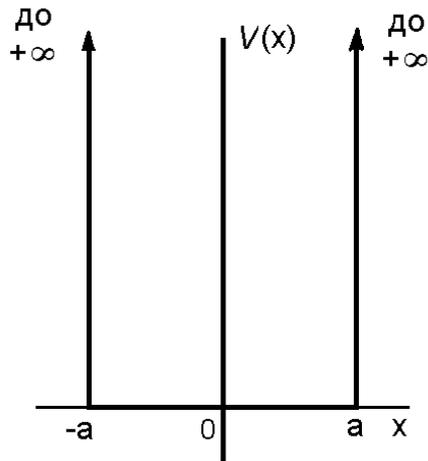


Рис. 3.1.3. Потенциальная яма шириной $2a$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + V(x)u = Eu \quad (3.1.1)$$

Внутри ямы потенциал V равен нулю, поэтому уравнение Шредингера сводится к

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = Eu. \quad (3.1.2)$$

Из курса квантовой механики следует, что волновые функции и энергетически спектр частицы в этом случае имеют вид

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} \sin\left(\frac{\pi n x}{2a}\right), & n \text{ четное} \\ \cos\left(\frac{\pi n x}{2a}\right), & n \text{ нечетное} \end{cases} \quad (3.1.3)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad (3.1.4)$$

где n целое число. Из (3.1.4) видно, энергетический спектр частицы представляет собой набор дискретных уровней, энергия которых обратно пропорциональна квадрату ширины потенциальной ямы. В этом и заключается эффект размерного квантования.

§3.2. Квантовые ямы

В настоящее время сложилась устойчивая терминология низкоразмерной физики полупроводников. Перечислим и кратко охарактеризуем различные гетероструктуры и сверхрешетки, указывая в скобках соответствующий термин и сокращение на английском языке.

Систематику удобно начать с одиночного гетероперехода между двумя композиционными материалами - полупроводниками А и В (*single heterojunction*). Один или оба композиционных материала могут быть твердыми растворами, например, $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ или $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Приведем примеры гетеропар А/В: $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, InAs/AlSb , $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$, $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$, ZnSe/BeTe , ZnSe/GaAs , $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ и т.д. Здесь индексы $x, 1-x$ или $y, 1-y$ означают долю атомов определенного сорта в узлах кристаллической решетки или какой-либо из подрешеток. По определению, в гетеропереходах типа I запрещенная зона E_g одного из композиционных материалов лежит внутри запрещенной зоны другого материала. В этом случае потенциальные ямы для электронов или дырок расположены в одном и том же слое, например, внутри слоя GaAs в гетероструктуре $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ с $x < 0.4$. Пусть материал А характеризуется меньшей запрещенной зоной, т.е. $E_g^A < E_g^B$. Тогда высота потенциального барьера на интерфейсе А/В составляет $V_c = E_c^B - E_c^A$ для электронов и $V_h = E_v^A - E_v^B$ для дырок, где E_c^j, E_v^j - энергетическое положение дна зоны проводимости c и потолка валентной зоны v в материале $j = A, B$. Сумма $V_c + V_h$ равна разности $E_g^B - E_g^A$. В широко применяемой гетеросистеме $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ отношение потенциальных барьеров V_c/V_h составляет 1.5.

В структурах типа II дно зоны проводимости E_c ниже в одном, а потолок валентной зоны E_v выше в другом материале, как в случае $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ с $x > 0.4$, InAs/AlSb или ZnSe/BeTe . Для указанных гетеропар запрещенные зоны E_g^A и E_g^B перекрываются. Имеются также гетеропереходы типа II (например, InAs/GaSb), у которых запрещенные зоны не перекрываются и дно зоны проводимости в одном материале лежит ниже потолка валентной зоны в другом материале. К типу III относят гетеропереходы, в которых один из слоев является бесщелевым, как в случае пары HgTe/CdTe .

Двойной гетеропереход В/А/В (*double heterojunction*) типа I представляет собой структуру с одиночной квантовой ямой, если $E_g^A < E_g^B$ (*single quantum well*) (SQW), (Рис. 3.2.1a), или структуру с одиночным барьером, если $E_g^A > E_g^B$ (Рис. 3.2.1b). В широком смысле квантовой ямой называют систему, в которой движение свободного носителя, электрона или дырки, ограничено в одном из направлений.

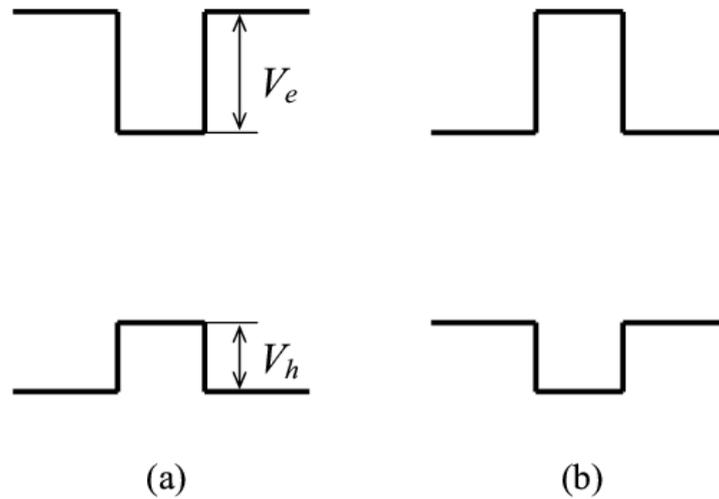


Рис. 3.2.1 Зонная схема структуры с одиночной квантовой ямой (а) и одиночным барьером (б). $V_{e,h}$ - высота потенциального барьера (или разрыв зон) на интерфейсе в зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

В результате возникает пространственное квантование и энергетический спектр по одному из квантовых чисел из непрерывного становится дискретным. Ясно, что двойная гетероструктура типа II является структурой с одиночной квантовой ямой для одного сорта частиц, скажем, для электронов, и структурой с одиночным барьером для носителя заряда противоположного знака. Наряду с прямоугольными квантовыми ямами, представленными на Рис. 3.2.1, можно выращивать ямы другого профиля, в частности параболического или треугольного.

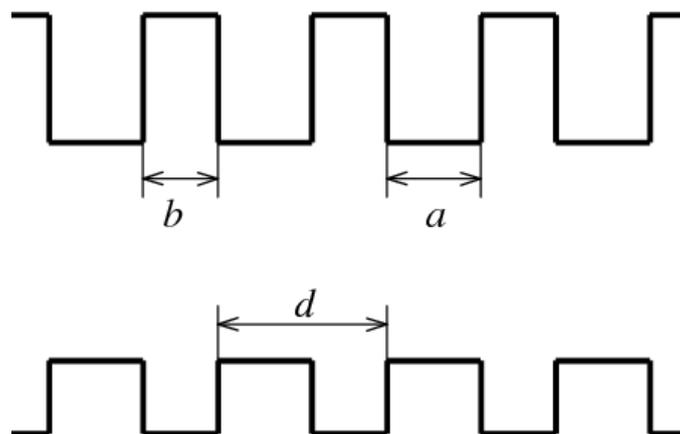


Рис. 3.2.2. Зонная схема периодической структуры с квантовыми ямами (если барьеры широкие) или сверхрешетки (если барьеры тонкие).

Естественным развитием однобарьерной структуры являются двух- (*double-*) и трехбарьерные (*triple-barrier*) структуры. Аналогично от одиночной квантовой ямы естественно перейти к структуре с двумя (*double QWs*) или тремя (*triple QWs*) квантовыми ямами и структурам с целым набором изолированных квантовых ям (*multiple quantum wells (MQWs)*), Рис. 3.2.2).

Даже если в такой структуре барьеры практически непроницаемы, двухчастичные электронные возбуждения, экситоны, в различных ямах могут быть связаны через электромагнитное поле, и присутствие многих ям существенно влияет на оптические свойства структуры. По мере того как барьеры становятся тоньше, туннелирование носителей из одной ямы в другую становится заметнее. Таким образом, с уменьшением толщины b квазидвумерные состояния ($2D$ -состояния), или состояния в подзонах (*subband*) размерного квантования изолированных ям, трансформируются в трехмерные минизонные (*miniband*) состояния. В результате периодическая структура изолированных квантовых ям, или толстобарьерная сверхрешетка, превращается в тонкобарьерную сверхрешетку, или просто сверхрешетку (*superlattice* (SL)). Формирование минизон становится актуальным, когда период сверхрешетки $d = a + b$ становится меньше длины свободного пробега носителя заряда в направлении оси роста структуры (в дальнейшем ось z). Эта длина может зависеть от сорта носителя, в частности, из-за различия эффективных масс электрона и дырки. Поэтому одна и та же периодическая структура с квантовыми ямами может быть одновременно как сверхрешеткой для более легких носителей, обычно это электроны, так и структурой с набором изолированных ям для другого сорта носителей, например тяжелых дырок. Последние также могут перемещаться вдоль оси роста, однако это движение носит не когерентный характер, а представляет собой цепочку некогерентных туннельных прыжков между соседними ямами.

Строго говоря, по определению сверхрешетки толщины слоев a и b должны существенно превышать постоянную кристаллической решетки a_0 . В этом случае для описания электронных состояний можно использовать метод эффективной массы или, в более широком смысле, метод плавных огибающих. Тем не менее, полезно в поле зрения физики низкоразмерных систем в качестве предельного случая включить «ультратонкую» сверхрешетку $A_m B_n$, например $(\text{GaAs})_m (\text{AlAs})_n$ с $m, n = 2 - 4$ и даже полупроводниковое соединение типа $(\text{GaAs})_1 (\text{AlAs})_1$, т.е. GaAlAs_2 .

Аналогично приведенной выше классификации гетероструктур по взаимному выстраиванию запрещенных зон E_g^A и E_g^B каждая сверхрешетка принадлежит к одному из трех типов, соответственно типу I, II и III. Сверхрешетки, состоящие из чередующихся слоев различных материалов, называются композиционными. Первоначально для создания квантовых ям и сверхрешеток подбирались гетеропары с практически одинаковыми постоянными решетки, например пара $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$. Структуры с рассогласованием постоянной решетки $\Delta a_0/a_0$, не превышающим 0.01, называются согласованными, или ненапряженными. Совершенствование технологии роста позволило получить бездислокационные сверхрешетки и при заметном рассогласовании постоянных решетки. В таких многослойных структурах, по крайней мере, один из слоев, А или В, должен быть достаточно тонким, чтобы согласование кристаллических решеток происходило за счет внутреннего напряжения, сжатия одного из слоев и, возможно, растяжения другого. Структуры с квантовыми ямами и

сверхрешетки с $\Delta a_0/a_0 \geq 0.01$ называются напряженными. В композиционных спиновых сверхрешетках один или оба слоя А и В содержат магнитные примеси или ионы. Примером служит гетероструктура CdTe/CdMnTe.

Наряду с композиционными сверхрешетками, образованными периодическим изменением состава, сверхрешетки могут создаваться модулированным легированием донорной и/или акцепторной примесью. Такие сверхрешетки, в частности сверхрешетка *n*-GaAs/*p*-GaAs или *nipi*-структура, называются легированными.

В настоящее время разработаны изощренные методы компьютерного расчета квантовых состояний в наноструктурах, основанные на микроскопических моделях псевдопотенциала или сильной связи. Мы будем исходить из приближенного метода эффективной массы (в случае простых зон) или эффективного гамильтониана (для вырожденных зон или в многозонной модели), более наглядного и позволяющего получать аналитические результаты. В приближенных подходах огибающая волновой функции электрона внутри каждого слоя многослойной структуры записывается в виде суперпозиции линейно независимых объемных решений, а для сшивки на гетерограницах вводятся граничные условия для этой огибающей и ее производной по нормальной координате.

Расчеты электронных состояний в полупроводниковых наноструктурах, выполняемые в методе эффективной массы, выглядят часто как практические занятия по квантовой механике. Мы начнем с простейшей структуры с одиночной квантовой ямой А с толщиной *a*, заключенной между полу-бесконечными барьерами В. В случае простой зоны проводимости, изотропной и параболической, огибающая записывается в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i \mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{r}) \varphi(z). \quad (3.2.1)$$

Здесь *z* - главная ось структуры, \mathbf{k}_{\parallel} - двумерный волновой вектор с компонентами k_x и k_y , он описывает движение электрона в плоскости интерфейсов (*x*,*y*), *S* - площадь образца в этой плоскости. Зависящая от *z* огибающая $\varphi(z)$ удовлетворяет следующему уравнению Шредингера:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_A} \varphi(z) &= E \varphi(z), \\ -\frac{\hbar^2}{2m_B} \frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} + \left(\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_B} + V_e \right) \varphi(z) &= E \varphi(z), \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

где $m_{A,B}$ - эффективная масса электрона в материале А или В.

При конечной высоте барьера V_e имеются два вида решений уравнения (3.2.2). Если величина $E - V_e - \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_B$ положительна, решения в пределах каждого слоя являются линейными комбинациями двух плоских волн и энергетический спектр в этой области энергий непрерывен даже при фиксированной величине $2D$ -волнового вектора \mathbf{k}_{\parallel} . В области энергий с отрицательными значениями $E - V_e - \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_B$, которая рассматривается в дальнейшем, внутри ямы функция $\varphi(z)$ есть линейная комбинация плоских волн $\exp(\pm i k z)$, а в левом и правом барьерах она экспоненциально спадает как $\exp(\pm \kappa z)$ соответственно. Здесь

$$k = \sqrt{\frac{2m_A E}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_B (V_e - E)}{\hbar^2} + k_{\parallel}^2}. \quad (3.2.3)$$

В этом случае возникают размерно-квантованные электронные состояния, которые нумеруются дискретным индексом ν ($\nu = 1, 2, \dots$), и для электронов в зоне проводимости обозначаются составным индексом $e\nu$. Энергетический спектр этих состояний представляет собой набор ветвей $E_{e\nu k_{\parallel}}$, называемых подзонами, которые сдвинуты вертикально относительно друг друга. Полная энергия электрона складывается из энергии размерного квантования $E_z \equiv E_{e\nu 0}$ и кинетической энергии $E_{xy k_{\parallel}} \equiv E_{e\nu k_{\parallel}} - E_{e\nu 0}$ при свободном движении электрона в плоскости (x, y) .

Рассматриваемая система В/А/В симметрична к операции отражения $z \rightarrow -z$, если за начало отсчета координаты выбрать середину квантовой ямы. Поэтому совокупность собственных решений уравнения Шредингера разбивается на подгруппы четных и нечетных решений, так что $\varphi(-z) = \pm \varphi(z)$. Огибающая $\varphi(z)$ для четных размерно-квантованных состояний записывается в виде

$$\varphi(z) = \begin{cases} C \cos(kz), & |z| \leq a/2, \\ D \exp[-\kappa(|z| - a/2)], & |z| \geq a/2. \end{cases} \quad (3.2.4)$$

Коэффициенты C и D находятся из условия нормировки

$$\int dz \varphi^2(z) = 1 \quad (3.2.5)$$

и граничных условий, связывающих огибающие φ_A , φ_B и их производные $(d\varphi/dz)_A$, $(d\varphi/dz)_B$ по обе стороны гетерограницы между материалами А и В. Чаще других используются граничные условия

$$\varphi_A = \varphi_B, \quad \frac{1}{m_A} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_A = \frac{1}{m_B} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_B. \quad (3.2.6)$$

Они обеспечивают непрерывность огибающей функции $\varphi(z)$ и потока частиц через интерфейс. Для решения (3.2.4) эти граничные условия приводят к системе двух линейных однородных уравнений для коэффициентов C и D

$$C \cos \frac{ka}{2} = D, \quad \frac{k}{m_A} C \sin \frac{ka}{2} = \frac{\kappa}{m_B} D. \quad (3.2.7)$$

Отсюда простые выкладки приводят к трансцендентному уравнению для энергии четных решений

$$\operatorname{tg} \frac{ka}{2} = \eta = \frac{m_A \kappa}{m_B k}. \quad (3.2.8)$$

Для нечетных решений огибающая $\varphi(z)$ имеет вид

$$\varphi(z) = \begin{cases} C \sin(kz), & |z| \leq a/2, \\ D \operatorname{sign}(z) \exp[-\kappa(|z| - a/2)], & |z| \geq a/2, \end{cases} \quad (3.2.9)$$

а энергия удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = -\eta. \quad (3.2.10)$$

Коэффициент C находится из нормировочного условия (3.2.5) и может быть представлен как

$$C = \sqrt{\frac{2}{a} \left[1 + \frac{2}{(1+\eta^2)a} \left(\frac{\eta}{k} + \frac{1}{\kappa} \right) \right]^{-1}} \quad (3.2.11)$$

для решений произвольной четности. Известно, что в симметричной одномерной потенциальной яме всегда имеется хотя бы одно размерно-квантованное состояние. Поэтому при конечной высоте барьеров энергетический спектр электрона состоит из конечного числа подзон

размерного квантования $e\nu$ ($\nu = 1, \dots, N$) и континуума (электронные состояния с $E - \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_B > V_e$). При совпадающих эффективных массах m_A и m_B дисперсия $E_{e\nu k_{\parallel}}$ параболическая, как в однородных композиционных материалах. При относительно небольшом различии масс m_A и m_B дисперсия подзон почти параболическая.

В пределе бесконечно высоких барьеров, $V_e \rightarrow \infty$, размерно-квантованные значения волнового вектора

$$k = \sqrt{2m_A E / \hbar^2 - k_{\parallel}^2} \equiv \sqrt{2m_A E_z}$$

и энергии E принимают значения

$$k = \frac{\nu\pi}{a}, \quad E(k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\left(\frac{\nu\pi}{a} \right)^2 + k_{\parallel}^2 \right), \quad (3.2.12)$$

где $\nu=1,3,\dots, 2n+1,\dots$ для четных решений и $\nu=2,4,\dots, 2n,\dots$ для нечетных.

§3.3. Квантовые нити

Большинство способов изготовления квантовых нитей основывается на том, что в системе с двумерным электронным газом (квантовая яма) тем или иным способом ограничивается движение носителей заряда в еще одном направлении. Для этого есть несколько способов.

Наиболее очевидный из них – это непосредственное «вырезание» узкой полоски с помощью литографической техники (рис. 3.3.1а). При этом для получения электронных нитей шириной в сотни ангстрем, где квантование энергий электронов будет заметным, необязательно делать полоски именно такой ширины, что требует литографической техники сверхвысокого разрешения. Дело в том, что на боковых гранях вытравленной полоски, как и на свободной поверхности полупроводника, образуются поверхностные состояния, создающие, как правило, слой обеднения. Этот слой вызывает сужение проводящего канала, в результате чего квантовые эффекты можно наблюдать и в полосках большей ширины – порядка десятой доли микрона.

Можно поступить иначе. Поверхность полупроводниковой структуры покрывают металлическим слоем, создающим с полупроводником контакт Шотки и имеющим узкую щель (рис. 3.3.2б). Если гетерограница находится достаточно близко от поверхности, в слое обеднения, то двумерные электроны на границе будут отсутствовать всюду, кроме узкой области под щелью. Такой тип одномерной структуры обладает дополнительным

преимуществом: меняя напряжение на затворе, мы можем управлять эффективной шириной квантовой нити и концентрацией носителей в ней.

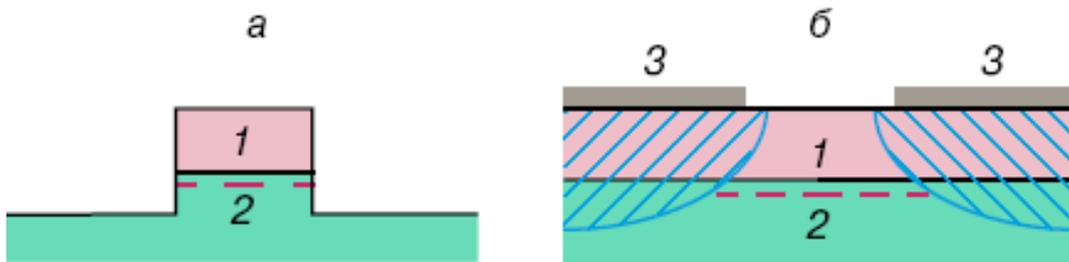


Рис. 3.3.1 Полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми нитями, полученные с помощью субмикронной литографии за счет вытравливания узкой полоски из самой структуры (а) или щели в затворе Шотки (б): 1 – полупроводник с широкой запрещенной зоной (например, AlGaAs), 2 – полупроводник с узкой запрещенной зоной (например, GaAs), 3 – металлический затвор. Образующийся вблизи гетерограницы узкий электронный канал показан штриховой линией. Заштрихованы области обеднения электронами.

Все основные свойства квантовых нитей определяются законом дисперсии, т.е. зависимостью энергии электронных состояний от импульса

$$E_i(p_z) = E_i + \frac{p_z^2}{2m^*}, \quad (3.3.1)$$

где m^* - эффективная масса электронов (дырок), E_i – дискретные значения энергии ($i=1,2,\dots$), связанные с эффектом размерного квантования, p_z – импульс носителя заряда в направлении его свободного движения. Выражение $E_i(p_z)$ описывает i -тую подзону размерного квантования. В связи с этим интересно сравнить между собой объемные материалы с законом дисперсии

$$E(\mathbf{p}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m^*}$$

и квантовые нити (3.3.1). Несмотря на внешнюю похожесть приведенных формул, разное число измерений, по которым электроны (дырки) могут свободно двигаться, вызовет качественную разницу почти во всех свойствах.

Важнейшей характеристикой электронной системы наряду с ее законом дисперсии является плотность состояний, т.е. число состояний в единичном интервале энергии. Поскольку электроны подчиняются принципу Паули, то плотность состояний определит то максимальное число электронов, которое может разместиться в данном интервале энергий, а распределение электронов по энергиям определит все их остальные свойства.

Основной вопрос здесь заключается в следующем: насколько должны отличаться импульсы двух электронов, чтобы они могли считаться принадлежащими к различным квантовым состояниям и не подчиняться принципу Паули? Пусть размер образца вдоль оси z равен L_z . Из соотношений неопределенности квантовой механики следует, что при этом неопределенность импульса p_z будет равна $2\pi\hbar/L_z$ и, следовательно, различными могут считаться состояния со значениями импульса, различающимися на $2\pi\hbar/L_z$. Аналогичные рассуждения относятся и к другим направлениям, в которых электроны двигаются как свободные.

Теперь мы можем вычислить важную промежуточную характеристику системы $G(E)$ – полное число состояний, имеющих энергию, меньшую, чем E . В трехмерном случае

$$G(E) = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3} = V_p(E) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3},$$

где V – объем образца, $V_p(E)$ – объем импульсного пространства, т.е. области в осях p_x, p_y, p_z , для которой энергия меньше, чем E . Легко понять, что эта область представляет собой шар радиусом $\sqrt{2m^*E}$ и объемом $(4\pi/3)(2m^*E)^{3/2}$, так что окончательно в трехмерном случае

$$G(E) = \sqrt{2}(m^*E)^{3/2} \frac{V}{3\pi^2\hbar^3}.$$

Очевидно, что $G(E)$ образовалось суммированием всех состояний с энергиями от 0 до E . При этом интересующая нас плотность состояний вблизи заданной энергии будет определяться производной $G(E)$ по энергии. Кроме того, обычно интересуются плотностью состояний не на весь образец, а на единицу объема и учитывают то, что в каждом состоянии могут находиться два электрона с противоположными спинами. Это дает окончательную формулу для трехмерной плотности состояний:

$$g_3(E) = \frac{2}{V} \frac{dG}{dE} = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}. \quad (3.3.2)$$

Аналогичный расчет для квантовой нити приводит к следующему выражению

$$g_1(E) = \frac{2}{L_z} \sum_i \frac{dG_i}{dE} = \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar} \sum_i \frac{1}{\sqrt{E - E_i}}. \quad (3.3.3)$$

Здесь суммирование проводится по подзонам размерного квантования.

На рис. 3.3.2 схематично показаны плотности состояний для объемного материала и квантовой нити. Видно, что они качественно различаются. В объемном полупроводнике плотность состояний монотонно растет с увеличением энергии, а в квантовых нитях в плотности состояний возникают сингулярности каждый раз, когда мы приближаемся к экстремуму очередной подзоны размерного квантования.

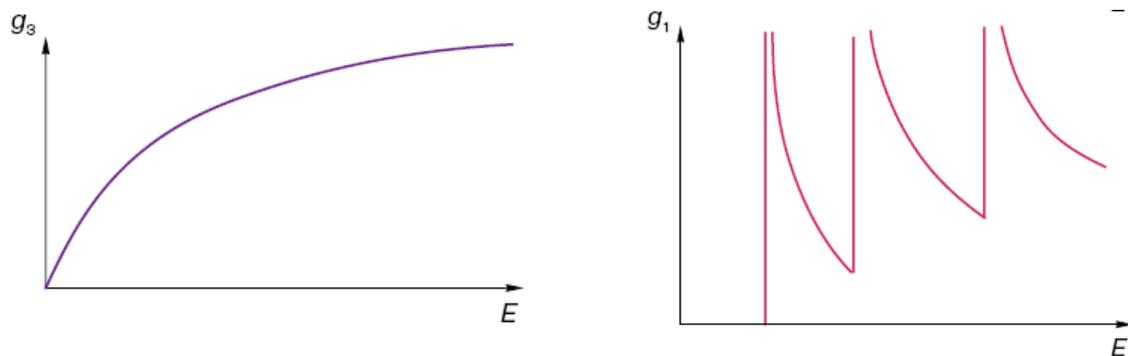


Рис. 3.3.2 Плотность состояний в объемном полупроводнике (левая панель) и в квантовой нити (правая панель).

Эффект размерного квантования можно пояснить на простом примере движения частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.

Для того, чтобы получить явный вид дискретных значений энергии, связанных с эффектом размерного квантования, и огибающие волновые функции носителей заряда в квантовых нитях рассмотрим типичную квантовомеханическую задачу.

Пусти имеется частица движущаяся в двумерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

$$V(x, y) = \begin{cases} 0, & -a < x < a \\ 0, & -b < y < b \\ \infty, & |x| \geq a, \quad |y| \geq b \end{cases} \quad (3.3.4)$$

тогда внутри потенциальной ямы уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x, y) = E\psi(x, y) \quad (3.3.5)$$

Решение этой задачи является простым обобщением результата, полученного в §3.3 (3.1.3, 3.1.4). Используя эти формулы получаем собственные значения и собственные функции задачи о трехмерном движении частицы в двумерной прямоугольной потенциальной яме

$$E_{n_x, n_y, q} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_x^2}{8ma^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_y^2}{8mb^2} \quad (3.3.6)$$

$$\psi_{n_x, n_y, q}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iqz} u_{n_x}(x) u_{n_y}(y) \quad (3.3.7)$$

§3.4. Квантовые точки

Квантовая точка в форме прямоугольного параллелепипеда

Наиболее простые по форме волновые функции и энергетический спектр имеет квантовая точка в форме прямоугольного параллелепипеда с непроницаемыми границами. Предположим, что потенциальная яма, моделирующая такую точку, занимает область пространства

$$\text{QD} = \begin{bmatrix} 0 \leq x \leq L_x \\ 0 \leq y \leq L_y \\ 0 \leq z \leq L_z \end{bmatrix},$$

где L_u - длина ребра параллелепипеда в u -м направлении. Тогда потенциал $V(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \in \text{QD}, \\ \infty, & \mathbf{r} \notin \text{QD}. \end{cases} \quad (3.4.1)$$

При этом вне ямы QD связанные состояния носителей заряда отсутствуют. Внутри потенциальной ямы уравнение Шредингера, записанное в декартовых координатах,

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z),$$

решается разделением переменных. Для этого следует положить

$$\psi(x, y, z) = \mathcal{X}(x)\mathcal{Y}(y)\mathcal{Z}(z).$$

Далее легко показать, что функции

$$\mathcal{X}, \mathcal{Y} \text{ и } \mathcal{Z}$$

удовлетворяют уравнениям типа гармонического осциллятора

$$\frac{d^2 \mathcal{F}}{du^2} + k_u^2 \mathcal{F} = 0, \quad \mathcal{F} = \mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}, \quad u = x, y, z, \quad (3.4.2)$$

в которых постоянные k_u определяют полную энергию частицы

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2).$$

Общее решение уравнений (3.4.2) имеет вид

$$\mathcal{F}(u) = A_u \sin(k_u u) + B_u \cos(k_u u). \quad (3.4.3)$$

Условие обращения в нуль функции ψ на границах потенциальной ямы $u=0$ и $u=L_u$ дает $B_u=0$ и $k_u=\pi n_u/L_u$, где квантовые числа n_u принимают целые значения. Константы A_u определяют так, чтобы функции $\mathcal{F}(u)$

были нормированы на единицу, т.е.

$$\int_0^{L_u} \mathcal{F}(u) du = 1.$$

В результате волновая функция и энергетический спектр носителей заряда в квантовой точке могут быть представлены следующими выражениями:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{\pi n_x}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L_z} z\right), \quad (3.4.4)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$

В случае, когда глубина потенциальной ямы QD является конечной, аналитическое решение задачи отсутствует.

Из (3.4.4) прямо следует, что трехмерное пространственное ограничение движения носителей заряда в квантовой точке приводит к расщеплению их непрерывного энергетического спектра

$$E_{c(v)}(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_{c(v)}^*$$

на дискретные уровни размерного квантования

$$E_{n_x n_y n_z}^{c(v)}$$

При этом оказывается, что энергия дискретных уровней обратно пропорциональна квадрату характерного размера квантовой точки. В частности, для кубической квантовой точки с длиной ребра L ,

$$E_{n_x n_y n_z} \propto L^{-2}.$$

Как мы увидим в дальнейшем, эта особенность энергетического спектра имеет место и для других типов квантовых точек. При

$$L_x \neq L_y \neq L_z,$$

уровни в спектре невырождены. В противном случае часть уровней оказываются вырожденными. Если в квантовой точке за начало отсчета энергии электронов принять потолок валентной зоны, то электронный спектр будет иметь следующий вид:

$$\mathcal{E}_{n_x n_y n_z}^{(c)} = E_g + E_{n_x n_y n_z},$$

$$\mathcal{E}_{n'_x n'_y n'_z}^{(v)} = -E_{n'_x n'_y n'_z},$$

где E_g - ширина запрещенной зоны в объемном материале.

Цилиндрическая квантовая точка

Цилиндрически симметричная (цилиндрическая) квантовая точка часто используется для моделирования полупроводниковых нанокристаллов, выращенных методом самоорганизации. Данный метод позволяет получать нанокристаллы в форме призм с почти круглыми основаниями. Как и в

случае с квантовой точкой в форме прямоугольного параллелепипеда, волновые функции и энергетический спектр цилиндрической квантовой точки могут быть найдены аналитически лишь в предположении о наличии бесконечно высокого потенциального барьера для носителей заряда. Если его принять, то потенциал $V(\mathbf{r})$ определится выражением (3.4.1), в котором

$$\text{QD} = \begin{bmatrix} 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ 0 \leq \varphi < 2\pi \\ 0 \leq z \leq h \end{bmatrix},$$

где ρ_0 и h - соответственно радиус основания и высота квантовой точки. Внутри квантовой точки уравнение Шредингера в цилиндрических координатах принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(\rho, \varphi, z) = E \psi(\rho, \varphi, z). \quad (3.4.5)$$

Для определения волновых функций и спектра носителей подставим в (3.4.5)

$$\psi(\rho, \varphi, z)$$

в виде произведения

$$\mathcal{R}(\rho)\Phi(\varphi)\mathcal{Z}(z).$$

Тогда для разделившихся переменных получим следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\mathcal{R}}{d\rho} \right) + \left[(\kappa^2 - \mu^2) \rho - \frac{\lambda^2}{\rho} \right] \mathcal{R} = 0, \quad (3.4.6)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \lambda^2\Phi = 0, \quad (3.4.7)$$

$$\frac{d^2\mathcal{Z}}{dz^2} + \mu^2\mathcal{Z} = 0, \quad (3.4.8)$$

где

$$\kappa^2 = 2m^*E/\hbar^2.$$

Заменой

$$\rho = u/\sqrt{\kappa^2 - \mu^2}$$

уравнение (3.4.6) преобразуется к виду

$$\frac{d^2\mathcal{R}}{d\rho^2} + \frac{1}{u} \frac{d\mathcal{R}}{d\rho} + \left(1 - \frac{\lambda^2}{u^2}\right) \mathcal{R} = 0.$$

Ограниченным в нуле решением данного уравнения является цилиндрическая функция Бесселя $J_\lambda(u)$. Вводя постоянную

$$\zeta^2 = \rho_0^2(\kappa^2 - \mu^2),$$

используя условие

$$\mathcal{R}(\rho_0) = 0$$

и условие нормировки

$$\int_0^{\rho_0} \mathcal{R}^2 \rho d\rho = 1,$$

получим интересующее нас решение уравнения (3.4.6)

$$\mathcal{R}_{n\lambda}(\rho) = \frac{\sqrt{2}}{\rho_0} \frac{J_\lambda(\zeta_{n\lambda}\rho/\rho_0)}{J_{\lambda+1}(\zeta_{n\lambda})},$$

где $\zeta_{n\lambda}$ - n -й корень функции Бесселя λ -го порядка [$J_\lambda(\zeta_{n\lambda})=0$]. Решение уравнения (3.4.7) удобно представить в комплексной форме

$$\Phi_0 \exp(i\lambda\varphi),$$

а решение уравнения (3.4.8) - в виде (3.4.3). Тогда очевидные условия

$$\Phi(2\pi) \text{ и } \mathcal{Z}(0) = \mathcal{Z}(h) = 0$$

дают

$$\lambda = l \in N, B_z = 0 \text{ и } \mu = \pi m/h,$$

$m=1,2,3,\dots$ В результате нормированные составляющие волновой функции ψ принимают вид

$$\Phi_l(\varphi) = \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad \mathcal{Z}_m(z) = \sqrt{\frac{2}{h}} \sin\left(\frac{\pi m}{h} z\right).$$

Поэтому окончательно для волновой функции и энергетического спектра носителей заряда в цилиндрической квантовой точке имеем:

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(\rho, \varphi, z) &= \sqrt{\frac{2}{\pi h \rho_0^2}} \frac{J_l(\zeta_{nl}\rho/\rho_0)}{J_{l+1}(\zeta_{nl})} \sin\left(\frac{\pi m}{h} z\right) e^{il\varphi}, \\ E_{nlm} &= \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\zeta_{nl}^2}{\rho_0^2} + \frac{\pi^2 m^2}{h^2} \right). \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

Волновая функция ψ_{nlm} нормирована в следующем смысле:

$$\int_{\text{QD}} \psi_{n'l'm'}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (3.4.10)$$

Поскольку

$$J_{-l}(u) = (-1)^l J_l(u),$$

то все состояния (3.4.9) с $l \neq 0$ дважды вырождены по энергии.

Сферическая квантовая точка

Сферическая квантовая точка моделируется сферически симметричной потенциальной ямой. Выбор зависимости потенциала от расстояния до центра точки определяется условиями конкретной задачи и, отчасти, произволен. Благодаря сферической симметрии задачи переменные в уравнении Шредингера разделяются для всех потенциалов вида $V(|\mathbf{r}|)$. Прежде всего, предположим, что потенциальная яма $V(|\mathbf{r}|)$ обладает бесконечно высокими стенками. Это предположение оправдано, например, в случае, когда полупроводниковая квантовая точка находится в диэлектрике или жидкости. Будем также считать, что квантовая точка представляет собой сферу радиуса R . Тогда потенциальная яма, создаваемая квантовой точкой, принимает вид

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \leq R, \\ \infty, & r > R. \end{cases} \quad (3.4.11)$$

Записанное в сферических координатах уравнение Шредингера внутри квантовой точки имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{I}^2}{r^2} \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi), \quad (3.4.12)$$

где

$$\hat{I}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

есть квадрат оператора углового момента, собственными функциями которого являются сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \phi)$,

$$\hat{I}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (3.4.13)$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi},$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l,$$

$P_l^m(\cos\theta)$ - полиномы Лежандра. В силу (3.4.13), уравнение (3.4.12) допускает разделение радиальной и угловых переменных. Полагая

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \mathcal{R}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi),$$

для радиальной части волновой функции получаем

$$\frac{d^2 \mathcal{R}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\mathcal{R}}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \mathcal{R} = 0,$$

где

$$k^2 = 2m^* E / \hbar^2.$$

Легко убедиться, что конечным в нуле решением данного уравнения является функция

$$\mathcal{R}_l(r) = C_l j_l(kr),$$

$j_l(u) = (\pi/2u)^{1/2} J_{l+1/2}(u)$ - сферическая функция Бесселя. Постоянная C_l определяется условием нормировки, а условие

$$\mathcal{R}_l(R) = 0$$

определяет спектр энергии носителей. В результате для волновых функций и энергетического спектра носителей заряда можем записать следующие выражения:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3} \frac{j_l(\xi_{nl}r/R)}{j_{l+1}(\xi_{nl})}} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (3.4.14)$$

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\xi_{nl}^2}{R^2},$$

где n , l и m - главное квантовое число, угловой момент и его проекция, соответственно, $\xi_{nl} = k_{nl}R$ - n -й корень функции Бесселя l -го порядка [$j_l(\xi_{nl})=0$].

Так как $j_0(x) = \sin x/x$, то $\xi_{n0} = \pi n$. При $l \neq 0$ аналитическое выражение для ξ_{nl} отсутствует.

Видно, что энергия дискретных уровней обратно пропорциональна квадрату радиуса квантовой точки. Кроме того, поскольку энергия носителей заряда в квантовой точке не зависит от квантового числа m , все состояния с $l \neq 0$ вырождены по энергии с кратностью $2l+1$.

ГЛАВА 4. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В НАНОСТРУКТУРАХ

§4.1. Размерное квантование колебательной подсистемы

Ясно, что трехмерное пространственное ограничение модифицирует не только электронные состояния квантовой точки, но и колебания ее решетки, т. е. акустические и оптические фононы (рис. 4.1). Рассмотрим эту проблему на примере изолированного нанокристалла, полагая, что он обладает свободной либо жестко закрепленной границей. В этом случае решеточные колебания квантовой точки не взаимодействуют с окружающей ее средой. Для описания фононного спектра нанокристалла мы воспользуемся моделью изотропного упругого континуума, в рамках которой удастся получить ряд полезных аналитических результатов, качественно характеризующих и более реалистические с физической точки зрения системы.

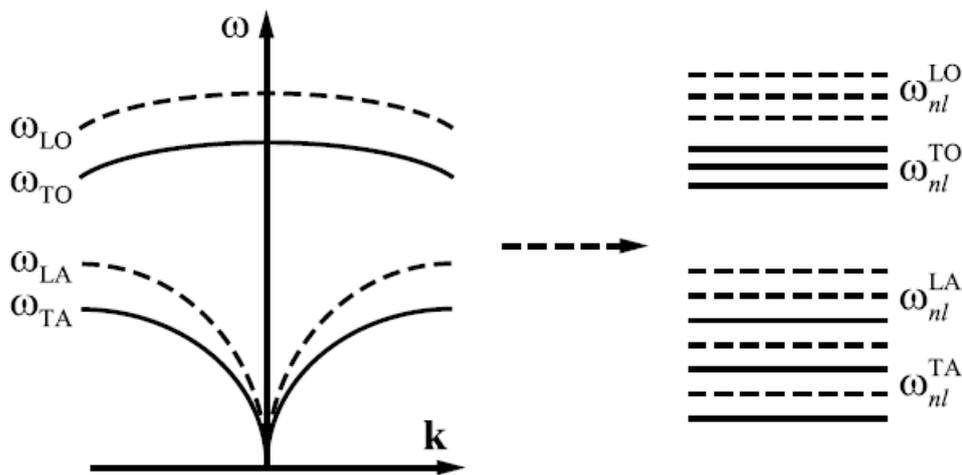


Рис. 4.1. Трансформация непрерывного энергетического спектра продольных и поперечных акустических и оптических фононов объемного полупроводника со структурой цинковой обманки в дискретный спектр колебательных состояний сферической квантовой точки.

§4.2. Акустические фононы

Рассмотрение начнем с акустических фононов, представляющих собой звуковые волны. Для их описания воспользуемся упрощенной моделью, в которой полупроводниковый кристалл заменяется изотропным упругим континуумом, т. е. будем пренебрегать атомарной структурой твердых тел. Амплитуды колебаний \mathbf{u} изотропного упругого континуума описываются следующим хорошо известным векторным уравнением

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = v_L^2 \text{grad div } \mathbf{u} - v_T^2 \text{rot rot } \mathbf{u}, \quad (4.2.1)$$

где

$$v_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho} \text{ и } v_T = \sqrt{\mu/\rho}$$

скорости продольных и поперечных волн, ρ — плотность массы, а λ и μ — упругие постоянные материала.

Предположим, что изолированная квантовая точка имеет сферическую форму. Если поверхность S нанокристалла свободна, то нормальная компонента тензора механических напряжений T на границе обращается в нуль

$$\mathfrak{T} \cdot \mathbf{n}|_{\mathbf{r} \in S} = 0, \quad (4.2.2)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор нормали к S .

Если же поверхность S жестко закреплена, то в нуль обращается вектор механических смещений

$$\mathbf{u}|_{\mathbf{r} \in S} = 0. \quad (4.2.3)$$

В обоих случаях собственными функциями уравнения (4.2.1) являются чисто поперечные колебательные моды частоты ω , которые часто называют торсионными:

$$\mathbf{u}^T(\mathbf{r}) = r_{lm} \mathbf{M}_{lm}(k^T \mathbf{r}), \quad (4.2.4)$$

и смешанные продольно-поперечные колебательные (сфероидальные) моды

$$\mathbf{u}^M(\mathbf{r}) = p_{lm} \mathbf{L}_{lm}(k^L \mathbf{r}) + q_{lm} \mathbf{N}_{lm}(k^T \mathbf{r}), \quad (4.2.5)$$

где $k_T = \omega = v_T$; $k_L = \omega = v_L$, коэффициенты p_{lm} , q_{lm} и r_{lm} определяются граничными условиями и условием нормировки; \mathbf{L}_{lm} , \mathbf{M}_{lm} , \mathbf{N}_{lm} — векторные сферические гармоники, которые выражаются через функции

$$\Phi_{lm}(k\mathbf{r}) = j_l(kr) Y_{lm}(\vartheta, \varphi):$$

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{lm}(k\mathbf{r}) &= \frac{1}{k} \text{grad } \Phi_{lm}(k\mathbf{r}), \\ \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) &= \text{rot}[\mathbf{r}\Phi_{lm}(k\mathbf{r})] = \frac{1}{k} \text{rot } \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}), \\ \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) &= \frac{1}{k} \text{rot } \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

Легко показать, что угловым моментом $l = 0$ могут обладать только сфероидальные моды, которые в этом случае являются чисто продольными. Оба граничных условия (4.2.2) и (4.2.3) приводят к размерному квантованию энергетического спектра акустических фононов (рис. 4.1.1). Для торсионных

колебаний (4.2.4) уравнение на собственные значения в случае свободной поверхности квантовой точки (4.2.2) имеет вид

$$\frac{dj_l(k^T R)}{dR} = \frac{j_l(k^T R)}{R}, \quad (4.2.7)$$

а в случае жестко закрепленной поверхности (4.2.3) частоты размерноквантованных акустических фононов равны

$$\omega_{nl}^T = \frac{v_T \xi_{nl}}{R}, \quad (4.2.8)$$

где ξ_{nl} — n -й корень уравнения

$$j_l(\xi_{nl}) = 0.$$

Для сфероидальных колебаний уравнение на собственные значения существенно сложнее:

$$\alpha_{lm} \delta_{lm} - \beta_{lm} \gamma_{lm} = 0, \quad (4.2.9)$$

где величины α , β , γ и δ в случае свободной поверхности квантовой точки определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \alpha_{lm} &= -\lambda k^L j_l(k^L R) + \frac{2\mu}{k^L} \frac{d^2 j_l(k^L R)}{dR^2}, \\ \beta_{lm} &= l(l+1) \frac{2\mu}{k^T} \frac{d}{dR} \left(\frac{j_l(k^T R)}{R} \right), \\ \gamma_{lm} &= \sqrt{l(l+1)} \frac{\mu}{k^L R} \left(2 \frac{d j_l(k^L R)}{dR} - \frac{j_l(k^L R)}{R} \right), \\ \delta_{lm} &= \sqrt{l(l+1)} \frac{\mu}{k^T} \left(\frac{d^2 j_l(k^T R)}{dR^2} - (l^2 + l - 2) \frac{j_l(k^T R)}{R} \right), \end{aligned}$$

а для жестко закрепленной поверхности

$$\begin{aligned} \alpha_{lm} &= \frac{1}{k^L} \frac{d j_l(k^L R)}{dR}, \\ \beta_{lm} &= l(l+1) \frac{j_l(k^T R)}{k^T R}, \\ \gamma_{lm} &= \sqrt{l(l+1)} \frac{j_l(k^L R)}{k^L R}, \\ \delta_{lm} &= \sqrt{l(l+1)} \frac{1}{k^T R} \frac{d}{dR} \left[R j_l(k^T R) \right]. \end{aligned}$$

В случае чисто продольных акустических колебаний ($l = 0$) уравнение (4.2.9) заметно упрощается и для граничных условий (4.2.2) и (4.2.3) принимает формы

$$(\lambda + 2\mu)k^L R j_0(k^L R) = 4\mu j_1(k^L R) \quad (4.2.10)$$

и

$$j_1(k^L R) = 0, \quad (4.2.11)$$

соответственно.

Из (4.2.11), например, следует, что частоты продольных акустических фононов в изолированной квантовой точке с жестко закрепленной поверхностью даются выражением

$$\omega_{n0}^L = \frac{v_L \xi_{n1}}{R}. \quad (4.2.12)$$

Проведенный анализ задачи об акустических фононах изолированной квантовой точки показывает, что их энергии, в отличие от энергий электронов, дырок и экситонов, растут с уменьшением размера нанокристалла в соответствии с пропорцией $1=R$.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОЕ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§5.1. Кулоновское взаимодействие и плазмоны в наноструктурах

Рассмотрим пару полупроводниковых нанокристаллов, электронные подсистемы которых связаны кулоновским взаимодействием. Динамика квантовых переходов такой системы описывается системой уравнений для приведенной матрицы плотности. Кулоновская связь между электронными подсистемами нанокристаллов учитывается посредством скорости переноса энергии γ_{DA} , которая может быть представлена следующим выражением

$$\gamma_{DA} = \frac{2}{\hbar^2} |\langle 0D, jA | V_C | iD, 0A \rangle|^2 \frac{\Gamma_{DA}}{\Gamma_{DA}^2 + \Delta_{DA}^2}, \quad (5.1.1)$$

где V_C - экранированный кулоновский потенциал

$$V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}_D, \mathbf{r}_A) = \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r} + \mathbf{r}_D - \mathbf{r}_A|}, \quad (5.1.2)$$

\mathbf{r}_D и \mathbf{r}_A - радиусы векторы электронов, отсчитываемые от центра соответствующего нанокристалла, \mathbf{r} - вектор, направленный от центра квантовой точки акцептора к центру квантовой точки донора, ε - эффективная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon = \frac{(\varepsilon_D + 2\varepsilon_M)(\varepsilon_A + 2\varepsilon_M)}{9\varepsilon_M}, \quad (5.1.3)$$

ε_D , ε_A и ε_M - высокочастотные диэлектрические проницаемости донора, акцептора и матрицы,

$$\Gamma_{DA} = \gamma_{iD, 0D}^{(0)} + \gamma_{jA, 0A}^{(0)} \quad (5.1.4)$$

скорость дефазировки межточечного перехода с переносом энергии,

$$\Delta_{DA} = \omega_{iD} - \omega_{jA} \quad (5.1.5)$$

расстройка между частотами межзонных переходов квантовой точки донора и квантовой точки акцепторов.

Мы ограничимся рассмотрением сферических квантовых точек с радиусами R_D и R_A в режиме сильного конфайнмента. Будем считать, что

нанокристаллы внедрены в диэлектрическую матрицу, так что для них можно использовать модель с бесконечно высокими потенциальными стенками. Такой подход адекватно описывает электронную структуру полупроводниковых квантовых точек, выращенных в органике или жидкостях методом «hotinjection», а также в стеклянных матрицах.

Для описания состояний квантовых точек будем использовать простую двухзонную модель (c – зона проводимости, v – валентная зона). В этом случае энергии и волновые функции электрон-дырочных пар даются следующими выражениями

$$\hbar\omega_{i\alpha} = E_g^{(\alpha)} + E_{n_\alpha l_\alpha m_\alpha}^{(c)} + E_{n'_\alpha l'_\alpha m'_\alpha}^{(v)} = E_g^{(\alpha)} + \frac{\hbar^2 \xi_{n_\alpha l_\alpha}^2}{2m_c^{(\alpha)} R_\alpha^2} + \frac{\hbar^2 \xi_{n'_\alpha l'_\alpha}^2}{2m_v^{(\alpha)} R_\alpha^2} \quad (5.1.6)$$

$$\begin{aligned} |i\alpha\rangle &= |c, n_\alpha, l_\alpha, m_\alpha\rangle |v, n'_\alpha, l'_\alpha, m'_\alpha\rangle \\ &= u_{ac}(\mathbf{r}_\alpha) R_{n_\alpha l_\alpha}(r_\alpha) Y_{l_\alpha, m_\alpha}(\theta_\alpha, \phi_\alpha) \\ &\quad \times u_{av}^*(\mathbf{r}_\alpha) R_{n'_\alpha l'_\alpha}^*(r_\alpha) Y_{l'_\alpha, m'_\alpha}^*(\theta_\alpha, \phi_\alpha) \end{aligned} \quad (5.1.7)$$

где

$$R_{n_\alpha l_\alpha}(r_\alpha) Y_{l_\alpha, m_\alpha}(\theta_\alpha, \phi_\alpha)$$

$u_{ac}(\mathbf{r}_\alpha), u_{av}(\mathbf{r}_\alpha)$ - бловские амплитуды.

Матричный элемент экранированного кулоновского потенциала для нанокристаллов сферической формы дается выражением

$$M_{DA} \equiv \langle 0D, jA | V_C | iD, 0A \rangle = \frac{e^2}{\epsilon r^3} |\mathbf{r}_{vc}^{(D)}| |\mathbf{r}_{cv}^{(A)}| \bar{\chi}, \quad (5.1.8)$$

где

$$\bar{\chi} = I_1 \sin \theta_D \sin \theta_A \cos \phi + (I_1 - I_2) \cos \theta_D \cos \theta_A, \quad (5.1.9)$$

$|\mathbf{r}_{vc}^{(\alpha)}|$ - матричный элемент оператора координаты, связан с параметром Кейна $P^{(\alpha)}$ следующим образом

$$|\mathbf{r}_{vc}^{(\alpha)}| = \frac{P^{(\alpha)}}{E_g^{(\alpha)}}.$$

B (5.1.9)

$$I_l = \frac{2}{\pi} \sum_{l_1=0}^{l_D+l'_D} \sum_{l_2=0}^{l_A+l'_A} \mathfrak{e}_{D,l_1}^{(+)} \mathfrak{e}_{A,l_2}^{(-)} \int_0^{R_D} \int_0^{R_A} dr_D dr_A r_D^2 r_A^2 \mathfrak{R}_D \mathfrak{R}_A Q_{l_1,l_2}^l \quad (5.1.10)$$

мультипольные амплитуды с

$$\mathfrak{e}_{\alpha k}^{(\pm)} = (\pm i)^k (2k+1) \sqrt{\frac{2l_\alpha+1}{2l'_\alpha+1}} C_{l'_\alpha,0,k0}^{l'_\alpha} C_{l'_\alpha m'_\alpha, k0}^{l'_\alpha m'_\alpha}, \quad (5.1.11)$$

$$Q_{l_1,l_2}^l = 2^{l-3} \pi^{3/2} \left(\frac{r_D}{r}\right)^{l_1} \left(\frac{r_A}{r}\right)^{l_2} \Gamma \left[\begin{matrix} (2l+l_1+l_2+1)/2 \\ l_1+3/2, l_2+3/2, 1-(l_1+l_2)/2 \end{matrix} \right] \times F_4 \left(\frac{l_1+l_2}{2}, \frac{2l+l_1+l_2+1}{2}; l_1+\frac{3}{2}, l_2+\frac{3}{2}; \frac{r_D^2}{r^2}, \frac{r_A^2}{r^2} \right), \quad (5.1.12)$$

$$\Gamma \left[\begin{matrix} a \\ b, c, d \end{matrix} \right] = \frac{\Gamma(a)}{\Gamma(b)\Gamma(c)\Gamma(d)},$$

$C_{l'_\alpha m'_\alpha, k0}^{l'_\alpha}$ - коэффициент Клебша-Гордона, $\Gamma(a)$ - гамма-функция,

$$F_4(a, b; c, c'; x; y)$$

функция Аппеля,

$$\mathfrak{R}_\alpha = R_{n'_\alpha l'_\alpha}^*(r_\alpha) R_{n_\alpha l_\alpha}(r_\alpha) \quad (5.1.13)$$

радиальная часть огибающей волновой функции электрон-дырочной пары. В этих выражениях индексы без штрихов обозначают начальное состояние, а со штрихами – конечное состояние.

Если предположить, что нанокристаллы сделаны из одного материала, (5.1.8) можно упростить

$$M_{DA} = \frac{\bar{\chi}}{\epsilon r^3} \left(\frac{eP}{E_g} \right)^2. \quad (5.1.14)$$

§5.2. Двухчастичная модель энергетических уровней электронной подсистемы полупроводниковой квантовой точки в режиме сильного конфайнмента

В ряде случаев, вместо одночастичного описания электронного спектра квантовых точек, удобно использовать многочастичный подход, в частности,

наиболее простое двухчастичное представление, а именно, представление электрон-дырочных пар. Такое представление является естественным для исследования конфигурационного взаимодействия, обусловленного кулоновской связью между частицами образующими электрон-дырочные пары, и приводящим к переносу энергии из зоны проводимости в валентную зону. В этом подходе основным состоянием электронной подсистемы квантовой точки является вакуум электрон-дырочных пар, т.е. валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости полностью пуста. Под действием возбуждающих фотонов с достаточно высокой энергией рождаются электрон-дырочные пары. В наиболее общем случае энергия и волновые функции этих пар имеют вид:

$$E_{\chi} = E_{\alpha;\beta} = E_{\alpha} - E_{\beta}, \quad (5.2.1)$$

$$\psi_{\chi}(\mathbf{r}) = \psi_{\alpha;\beta}(\mathbf{r}) = \psi_{\alpha}(\mathbf{r})\psi_{\beta}^*(\mathbf{r}), \quad (5.2.2)$$

где χ - составное квантовое число, описывающее состояние электрон-дырочной пары. В нашем случае $\chi = \alpha;\beta = c, n_{\alpha}l_{\alpha}m_{\alpha}; v, n_{\beta}l_{\beta}m_{\beta}$, где $v = hh, hl, hs$. Таким образом, в рамках четырехзонной модели полупроводника существует три типа электрон-дырочных пар.

§5.3. Конфигурационное взаимодействие электрон-дырочных пар

Как уже упоминалось выше, имеющаяся в настоящее время модель Оже релаксации носителей заряда в квантовых точках представляется не вполне убедительной. Это связано с тем, что, сам по себе, Оже процесс не приводит к релаксации энергии электронной подсистемы квантовых точек. Он лишь перераспределяет эту энергию между электронными и дырочными состояниями, т.е. благодаря Оже процессу может осуществляться перенос энергии из зоны проводимости в валентную зону. Для реальной релаксации нужны механизмы, которые будут приводить к переходу энергии от электронной подсистемы к другим элементарным возбуждениям, например, фононам. Таким образом, крайне важным является наличие процессов, которые обеспечивают передачу энергии от электронной подсистемы квантовых точек к фононам, электромагнитному полю или возбуждениям матрицы.

Для реального обмена энергией между электронами и дырками квантовой точки необходимо выполнение закона сохранения энергии

$$E_{c,i} - E_{c,f} = E_{v,i} - E_{v',f}, \quad (5.3.1)$$

где индексом c обозначена зона проводимости, индексами v и v' валентные зоны ($v, v' = hh, hl, hs$), а индексами i и f начальные и конечные состояния. Закон сохранения (5.3.1) соответствует процессу, при котором электрон зоны проводимости переходит из возбужденного состояния на дно зоны

проводимости, возбуждая при этом электрон валентной зоны из глубокого состояния в состояние вблизи потолка валентной зоны. Очевидно, что при этом в полной мере должен проявляться эффект бутылочного горла, поскольку соотношение (5.3.1) может выполняться лишь для определенных состояний квантовой точки. Действительно, рассмотрим в качестве примера сферическую квантовую точку из кубической модификации CdSe и воспользуемся для оценок одночастичным энергетическим спектром электронной подсистемы. Предположим, что в начальном состоянии в зоне проводимости имеется электрон с энергией

$$E_{c,11} = \frac{\hbar^2 \xi_{11}^2}{2m_c R^2}, \quad (5.3.2)$$

а в зоне тяжелых дырок имеется дырка с энергией

$$E_{hh,10} = -E_g - \frac{\hbar^2 \xi_{10}^2}{2m_{hh} R^2}. \quad (5.3.3)$$

В (5.3.3) за начало отсчета энергии дырок выбран потолок валентной зоны объемного материала. В результате кулоновского взаимодействия электрон зоны проводимости переходит в конечное состояние с энергией

$$E_{c,10} = \frac{\hbar^2 \xi_{10}^2}{2m_c R^2}, \quad (5.3.4)$$

а дырка в валентной зоне в некоторое состояние

$$E_{hh,x} = -E_g - \frac{\hbar^2 \xi_x^2}{2m_{hh} R^2}. \quad (5.3.5)$$

Используя (5.3.1), получаем

$$\xi_x = \sqrt{\frac{m_{hh}}{m_c} (\xi_{11}^2 - \pi^2) + \pi^2}. \quad (5.3.6)$$

Подставив в (5.3.6) $m_c = 0.11m_0$ и $m_{hh} = 1.14m_0$, а также значение $\xi_{11} = 4.49$, получаем, что $\xi_x = 10.81$. Наиболее близким к этой величине является следующий корень сферической функции Бесселя:

$$\xi_{31} = 10.9. \quad (5.3.7)$$

Таким образом, мы нашли конечное состояние дырки, которое наиболее близко по энергии для того, чтобы между электрон-дырочными парами возникла существенная связь благодаря кулоновскому взаимодействию. В то же время, из (5.3.7) следует, что точный резонанс между электрон-дырочными состояниями отсутствует и отстройка от резонанса равна

$$\Delta = \frac{\hbar^2}{2R^2} \left(\frac{\xi_{31}^2 - \xi_{10}^2}{m_{hh}} - \frac{\xi_{11}^2 - \xi_{10}^2}{m_c} \right) = \frac{66}{R^2} \text{ [мэВ]}. \quad (5.3.8)$$

В (5.3.8) радиус квантовой точки задается в нанометрах. Очевидно, реальный Оже переход рассмотренного выше типа невозможен, поскольку для выполнения закона сохранения энергии (5.3.1) энергетическая отстройка должна быть компенсирована за счет взаимодействия с какими-либо другими элементарными возбуждениями квантовой точки, либо ее величина должна быть порядка энергетической ширины уровней электронов и дырок, участвующих в процессе.

Для описания перераспределения энергии электронной подсистемы по состояниям электронов и дырок, на наш взгляд, более плодотворным является подход, основанный на рассмотрении конфигурационного взаимодействия между многочастичными состояниями квантовых точек, в результате которого происходит гибридизация этих состояний и не требуется реального перехода. Для развития этого подхода необходимо иметь информацию об электрон-электронном взаимодействии, приводящем к гибридизации многочастичных состояний, и о самих гибридных состояниях. В качестве первого приближения для построения теории такого типа можно использовать двухчастичные состояния электрон-дырочных пар или экситонов. Электрон-электронное взаимодействие будет смешивать эти состояния и приведет к тому, что электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны окажутся связанными друг с другом. Лишь после всестороннего анализа предлагаемой упрощенной модели конфигурационного взаимодействия, оценки влияния этого взаимодействия на релаксацию энергии и на оптические спектры квантовых точек, можно переходить к построению строгой теории многочастичных взаимодействий в квазиульмерных системах.

§5.4. Матричные элементы кулоновского взаимодействия

Для анализа гибридизации состояний электрон-дырочных пар благодаря конфигурационному взаимодействию, которое может приводить к переносу энергии между зоной проводимости и валентной зоной квантовой точки, необходимо вычислить матричные элементы кулоновского взаимодействия.

Нас интересуют матричные элементы связывающие состояние электрона зоны проводимости с более низким по энергии состоянием в этой же зоне и состоянием дырки валентной зоны с более высоким по энергии состоянием в зоне v . Существует два типа таких переходов: прямой (Рис. 5.4.1) и обменный (Рис. 5.4.2).

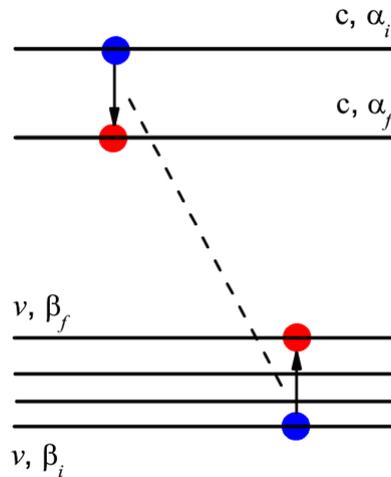


Рис. 5.4.1. Энергетическая схема, иллюстрирующая прямой переход, в результате которого электрон зоны проводимости попадает из состояния c, α_i в состояние c, α_f , а электрон (дырка) валентной зоны попадает из состояния $v, \beta_i(v, \beta_f)$ в состояние $v, \beta_f(v, \beta_i)$.

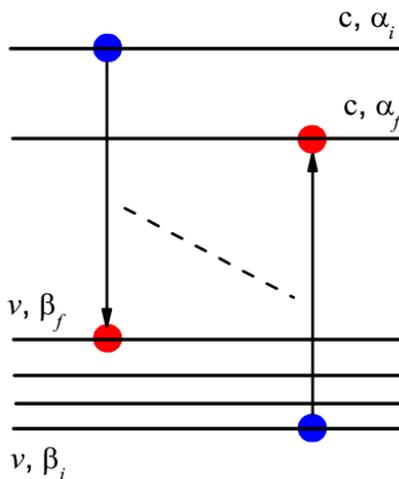


Рис. 5.4.1. Энергетическая схема, иллюстрирующая обменный переход, в результате которого электрон зоны проводимости попадает из состояния c, α_i в состояние валентной зоны v, β_f (происходит аннигиляция электрон-дырочной пары), а электрон валентной зоны попадает из состояния v, β_i в состояние c, α_f (происходит генерация электрон дырочной пары).

Эти процессы могут быть представлены фейнмановскими диаграммами, изображенными на Рис. 5.4.3.

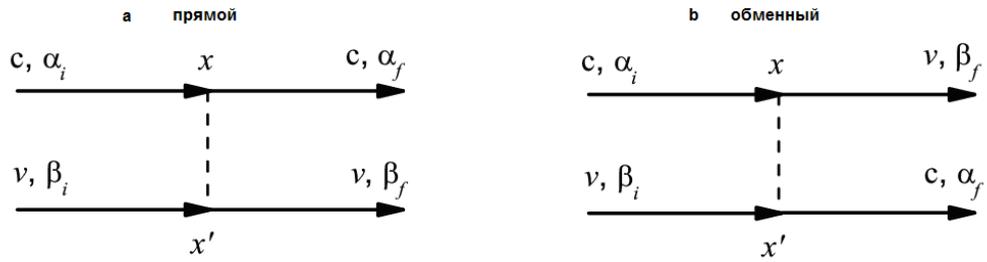


Рис. 5.4.3. а – прямой переход, б – обменный переход.

Представим кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в следующем виде:

$$V(r) = \frac{a}{|\mathbf{r}|} = 4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (5.4.1)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v$ расстояние между заряженными частицами, $a = e^2 / \varepsilon$, ε - высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала квантовой точки.

Согласно правилам диаграммной техники матричный элемент прямого перехода можно представить как

$${}^d M_{c,2,1}^{v,4,3} = \int d\mathbf{r}_c d\mathbf{r}_v \psi_{c,2}^*(\mathbf{r}_c) \psi_{v,4}^*(\mathbf{r}_v) V(r) \psi_{c,1}(\mathbf{r}_c) \psi_{v,3}(\mathbf{r}_v), \quad (5.4.2)$$

а обменного как

$${}^e M_{c,2,1}^{v,4,3} = \int d\mathbf{r}_c d\mathbf{r}_v \psi_{c,2}^*(\mathbf{r}_c) \psi_{v,4}^*(\mathbf{r}_v) V(r) \psi_{c,1}(\mathbf{r}_c) \psi_{v,3}(\mathbf{r}_v). \quad (5.4.3)$$

В (5.4.2) и (5.4.3) для упрощения записи квантовых чисел введены индексы 1,2,3,4, которым соответствуют наборы главных квантовых чисел, угловых моментов и их проекций.

Переходя от интегрирования по объему квантовой точки к интегрированию по элементарной ячейке и суммированию по элементарным ячейкам, представим выражения (5.4.2) и (5.4.3) в виде

$$\begin{aligned}
{}^d M_{c,2,1}^{v,4,3} &= 4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \int d\mathbf{r}_c d\mathbf{r}_v \psi_{c,2}^*(\mathbf{r}_c) \psi_{v,4}^*(\mathbf{r}_v) \psi_{c,1}(\mathbf{r}_c) \psi_{v,3}(\mathbf{r}_v) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v)} = \\
&4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v})} \int d\mathbf{r}'_c d\mathbf{r}'_v \Phi_{c,2}^*(\mathbf{r}'_c + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \mu_c^*(\mathbf{r}'_c) \Phi_{v,4}^*(\mathbf{r}'_v + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) \mu_v^*(\mathbf{r}'_v) \times \\
&e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}'_c - \mathbf{r}'_v)} \Phi_{c,1}(\mathbf{r}'_c + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \mu_c(\mathbf{r}'_c) \Phi_{v,3}(\mathbf{r}'_v + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) \mu_v(\mathbf{r}'_v) \approx \\
&4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{V^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v})} \Phi_{c,2}^*(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \Phi_{v,4}^*(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) \Phi_{c,1}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \Phi_{v,3}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}), \quad (5.4.4)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^e M_{c,2,1}^{v,4,3} &= 4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \int d\mathbf{r}_c d\mathbf{r}_v \psi_{c,2}(\mathbf{r}_c) \psi_{v,4}(\mathbf{r}_v) \psi_{c,1}(\mathbf{r}_c) \psi_{v,3}(\mathbf{r}_v) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v)} = \\
&4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v})} \int d\mathbf{r}'_c d\mathbf{r}'_v \Phi_{c,2}(\mathbf{r}'_c + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \mu_c(\mathbf{r}'_c) \Phi_{v,4}(\mathbf{r}'_v + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) \mu_v(\mathbf{r}'_v) \times \\
&e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}'_c - \mathbf{r}'_v)} \Phi_{c,1}(\mathbf{r}'_c + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \mu_c(\mathbf{r}'_c) \Phi_{v,3}(\mathbf{r}'_v + \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) \mu_v(\mathbf{r}'_v) \approx \\
&4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{V^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v})} \Phi_{c,2}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \Phi_{v,4}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) \Phi_{c,1}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}) \Phi_{v,3}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}) (\mathbf{q}\mathbf{r}_{c,v}) (\mathbf{q}\mathbf{r}_{v,c}), \quad (5.4.5)
\end{aligned}$$

где

$$\mathbf{r}_{c,v} = \frac{1}{V_c} \int d\mathbf{r} u_c^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} u_v(\mathbf{r}), \quad (5.4.6)$$

V_c - объем элементарной ячейки. В (5.4.4) и (5.4.5) была использована периодичность блоховских амплитуд. В (5.4.4) и (5.4.5) мы пренебрегли в аргументах огибающих волновых функций координатами $\mathbf{r}'_c, \mathbf{r}'_v$ по сравнению с $\mathbf{r}_{\mathbf{k}_c}, \mathbf{r}_{\mathbf{k}_v}$ и, кроме того, в интегралах по элементарной ячейке мы ограничились в разложении экспонент низжайшими членами по $\mathbf{q}\mathbf{r}'$, дающими отличный от нуля вклад. Переходя в (5.4.4) и (5.4.5) от суммирования по элементарным ячейкам к интегрированию, представим матричные элементы прямого и обменного взаимодействия следующим образом

$${}^d M_{c,2,1}^{v,4,3} = 4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} A_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}^{c,c}(\mathbf{q}\mathbf{R}) A_{n_4 l_4 m_4, n_3 l_3 m_3}^{v,v}(\mathbf{q}\mathbf{R}), \quad (5.4.7)$$

$${}^e M_{c,2,1}^{v,4,3} = 4\pi a \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} (\mathbf{q}\mathbf{r}_{c,v}) (\mathbf{q}\mathbf{r}_{v,c}) A_{n_2 l_2 m_2, n_3 l_3 m_3}^{e,v}(qR) A_{n_4 l_4 m_4, n_1 l_1 m_1}^{v,c}(qR), \quad (5.4.8)$$

где

$$\begin{aligned} A_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}^{c,c}(qR) &= \int d\mathbf{r}'_c \Phi_{n_2 l_2 m_2}^*(\mathbf{r}'_c) \Phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}'_c) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'_c}, \\ A_{n_4 l_4 m_4, n_3 l_3 m_3}^{v,v}(qR) &= \int d\mathbf{r}'_v \Phi_{n_4 l_4 m_4}^*(\mathbf{r}'_v) \Phi_{n_3 l_3 m_3}(\mathbf{r}'_v) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'_v}, \end{aligned} \quad (5.4.9)$$

$$\begin{aligned} A_{n_4 l_4 m_4, n_1 l_1 m_1}^{v,c}(qR) &= \int d\mathbf{r}'_c \Phi_{n_4 l_4 m_4}^*(\mathbf{r}'_c) \Phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}'_c) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'_c}, \\ A_{n_2 l_2 m_2, n_3 l_3 m_3}^{c,v}(qR) &= \int d\mathbf{r}'_v \Phi_{n_2 l_2 m_2}^*(\mathbf{r}'_v) \Phi_{n_3 l_3 m_3}(\mathbf{r}'_v) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'_v}. \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

При вычислении выражений (5.4.9) и (5.4.10) при интегрировании по \mathbf{r} выбираем \mathbf{q} за ось z и используем огибающие волновые функции сферических квантовых точек:

$$\begin{aligned} A_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}^{c,c(v,v)}(qR) &= \int d\mathbf{r} \Phi_{n_2 l_2 m_2}^*(\mathbf{r}) \Phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}) e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \\ &= \frac{2}{R_0^3} \int dr r^2 \frac{j_{l_2}(k_{n_2 l_2} r) j_{l_1}(k_{n_1 l_1} r)}{j_{l_2+1}(\xi_{n_2 l_2}) j_{l_1+1}(\xi_{n_1 l_1})} \int d\Omega_r Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_r) Y_{l_1 m_1}(\Omega_r) e^{\pm i q r \cos \theta_r}. \end{aligned} \quad (5.4.11)$$

Воспользуемся представлением

$$e^{\pm i q r \cos \theta} = \sqrt{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (\pm i)^l \sqrt{2l+1} j_l(qr) Y_{l0}(\Omega). \quad (5.4.12)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int d\Omega_r Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_r) Y_{l_1 m_1}(\Omega_r) e^{\pm i q r \cos \theta_r} &= \sqrt{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (\pm i)^l \sqrt{2l+1} j_l(qr) \\ \int d\Omega_r Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_r) Y_{l_0}(\Omega_r) Y_{l_1 m_1}(\Omega_r) &= \sqrt{\frac{2l_1+1}{2l_2+1}} \sum_{l=0}^{\infty} (\pm i)^l (2l+1) C_{l_1 0, l_0}^{l_2 0} C_{l_1 m_1, l_0}^{l_2 m_2} j_l(qr). \end{aligned} \quad (5.4.13)$$

В результате получаем

$$A_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}^{c,c(v,v)}(qR_0) = \sqrt{\frac{2l_1+1}{2l_2+1}} \sum_{l=0}^{\infty} (\pm i)^l (2l+1) T_{l_1 m_1, l 0}^{l_2 m_2} I_{n_2 l_2, n_1 l_1}^l(qR), \quad (5.4.14)$$

$$A_{n_4 l_4 m_4, n_1 l_1 m_1}^{v,c(c,v)}(qR_0) = \sqrt{\frac{2l_1+1}{2l_4+1}} \sum_{l=0}^{\infty} (\pm i)^l (2l+1) T_{l_1 m_1, l 0}^{l_4 m_4} I_{n_4 l_4, n_1 l_1}^l(qR), \quad (5.4.15)$$

где

$$T_{l_1 m_1, l 0}^{l_2 m_2} = C_{l_1 0, l 0}^{l_2 0} C_{l_1 m_1, l 0}^{l_2 m_2}, \quad I_{n_2 l_2, n_1 l_1}^l(qR) = 2 \int_0^1 dx x^2 \frac{j_{l_2}(\xi_{n_2 l_2} x) j_{l_1}(\xi_{n_1 l_1} x) j_l(qR_0 x)}{j_{l_2+1}(\xi_{n_2 l_2}) j_{l_1+1}(\xi_{n_1 l_1})}. \quad (5.4.16)$$

Окончательно получаем матричный элемент прямого взаимодействия

$$M_{c,2,1}^{v,4,3} = \frac{2a}{\pi} \int dq A_{n_2 l_2 m_2, n_1 l_1 m_1}^{c,c}(qR) A_{n_4 l_4 m_4, n_3 l_3 m_3}^{v,v}(qR) \quad (5.4.17)$$

и обменного взаимодействия

$$M_{c,2,1}^{v,4,3} = \frac{2a}{3\pi} |\mathbf{r}_{c,v}|^2 \int dq q^2 A_{n_2 l_2 m_2, n_3 l_3 m_3}^{c,v}(qR) A_{n_4 l_4 m_4, n_1 l_1 m_1}^{v,c}(qR). \quad (5.4.18)$$

Используя выражения (5.4.17) и (5.4.18) можно построить связанные состояния электрон-дырочных пар.

В качестве иллюстрации приведем пример матричного элемента кулоновского взаимодействия для конкретных состояний электрон-дырочных пар в случае прямого перехода: $c, 11m_1 \rightarrow c, 100$ и $hh, 31m_2 \rightarrow hh, 100$.

$${}^d M_c^{hh} = \frac{2a}{\pi} \int dq A_{100, 11m_1}^{c,c}(qR) A_{100, 31m_2}^{hh, hh}(qR),$$

$$A_{100,1m_1}^{c,c}(qR_0) = \sqrt{3} \sum_{l=0}^{\infty} (i)^l (2l+1) T_{1m_1,l0}^{00} I_{10,11}^l(qR),$$

$$A_{100,3m_2}^{hh,hh}(qR_0) = \sqrt{3} \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l (2l+1) T_{1m_2,l0}^{00} I_{10,31}^l(qR),$$

$$T_{1m_1,l0}^{00} = C_{10,l0}^{00} C_{1m_1,l0}^{00} = \frac{\delta_{l,1} \delta_{m_1,0}}{3}, \quad I_{10,11}^l(qR) = 2 \int_0^1 dx x^2 \frac{j_0(\xi_{10}x) j_1(\xi_{11}x) j_l(qRx)}{j_1(\xi_{10}) j_2(\xi_{11})},$$

$$T_{1m_2,l0}^{00} = C_{10,l0}^{00} C_{1m_2,l0}^{00} = \frac{\delta_{l,1} \delta_{m_2,0}}{3}, \quad I_{10,31}^l(qR_0) = 2 \int_0^1 dx x^2 \frac{j_0(\xi_{10}x) j_1(\xi_{31}x) j_l(qRx)}{j_1(\xi_{10}) j_2(\xi_{31})},$$

$$A_{100,1m_1}^{c,c}(qR) = \sqrt{3} i I_{10,11}^1(qR) \delta_{m_1,0},$$

$$A_{100,3m_2}^{hh,hh}(qR) = -\sqrt{3} i I_{10,31}^1(qR) \delta_{m_2,0},$$

$${}^d M_c^{hh} = \delta_{m_1,0} \delta_{m_2,0} \frac{6a}{\pi} \int dq I_{10,11}^1(qR) I_{10,31}^1(qR),$$

$$I_{10,11}^1(qR) = \frac{2\pi\xi_{11}}{\sin(\xi_{11})} \left\{ \frac{4\pi \sin(\xi_{11}) \sin(qR)}{8\pi(qR\xi_{11})^2} + \frac{1}{8\pi(qR\xi_{11})^2} (\pi^2 - (qR)^2 - \xi_{11}^2) \right. \\ \left. [\text{Si}(\xi_{11} - qR - \pi) - \text{Si}(\xi_{11} + qR - \pi) - \text{Si}(\xi_{11} - qR + \pi) + \text{Si}(\xi_{11} + qR + \pi)] \right\},$$

$$I_{10,31}^1(qR) = \frac{2\pi\xi_{31}}{\sin(\xi_{31})} \left\{ \frac{4\pi \sin(\xi_{31}) \sin(qR)}{8\pi(qR\xi_{31})^2} + \frac{1}{8\pi(qR\xi_{31})^2} (\pi^2 - (qR)^2 - \xi_{31}^2) \right. \\ \left. [\text{Si}(\xi_{31} - qR - \pi) - \text{Si}(\xi_{31} + qR - \pi) - \text{Si}(\xi_{31} - qR + \pi) + \text{Si}(\xi_{31} + qR + \pi)] \right\},$$

$${}^d M_e^v = \delta_{m_1,0} \delta_{m_2,0} \frac{6e^2}{\pi\epsilon R} D,$$

$$D = \int_0^{\infty} dz I_{10,11}^1(z) I_{10,31}^1(z),$$

$${}^d M_e^v = \delta_{m_1,0} \delta_{m_2,0} \frac{11.6746}{\varepsilon R} \text{ [мэВ]}. \quad (5.4.18)$$

В (5.4.18) радиус квантовой точки в нанометрах.

§5.5. Матричные элементы кулоновского взаимодействия с учетом кр-смешивания энергетических зон

Использование параболической двухзонной модели для описания энергетического спектра квантовых точек приводит к достаточно простым выражениям для размерно-квантованного энергетического спектра и собственных функций. Однако это приближение не учитывает особенности строения кристаллической решетки материала квантовых точек, поэтому адекватное определение положения энергетических уровней и выражений собственных функций одноэлектронных состояний возможно только в рамках более реалистичной модели зонной структуры.

Наиболее продуктивным подходом для описания зонной структуры объемных полупроводников, позволяющим учитывать вырождение состояний валентной зоны и свойства симметрии блоховских орбиталей вблизи экстремумов зон, является $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метод. Обобщение $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метода, позволяющее рассчитывать энергетический спектр и собственные функции одноэлектронных состояний, впервые представлено в работах. Идея этого подхода состоит в разложении оператора кинетической энергии электрона в квантовой точке на три слагаемых

$$T = |\mathbf{P}|^2 / 2m_0 = \frac{1}{2m_0} (|\mathbf{P}_B|^2 + |\mathbf{P}_e|^2 + 2\mathbf{P}_B \cdot \mathbf{P}_e).$$

Первое слагаемое в скобках относится к пространству блоховских орбиталей, второе — к пространству огибающих, а член $\mathbf{P}_B \cdot \mathbf{P}_e / m_0$ является аналогом $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ возмущения. Отличие состоит лишь в том, что квазиимпульс \mathbf{P}_e является оператором, действующим в пространстве огибающих. Это позволяет применить к исследованию энергетического спектра квантовых точек формализм, развитый для объемных полупроводников в работах Кейна, Латтинжера и Кона.

Анализ энергетического спектра узкозонных и широкозонных полупроводников показал, что в квантовых точках смешивание состояний

зоны проводимости и валентной зоны приводит к существенному изменению положения размерно-квантованных состояний даже при достаточно большой величине запрещенной зоны. Это происходит вследствие того, что зависимость «взаимодействия» зон имеет вид квадратного корня от отношения характерных энергетических параметров $\sqrt{\Delta E_{e,h} / (E_g + \Delta E_{e,h})}$, где E_g — ширина запрещенной зоны, $\Delta E_{e,h}$ — энергия размерного квантования. Поэтому энергетические уровни и одноэлектронные волновые функции следует искать в рамках модели, использующей гамильтониан Латтинжера 8×8 .

Учет корреляций движения электронов в методе конфигурационного взаимодействия достигается представлением полной волновой функции в виде линейной комбинации конечного числа слейтеровских детерминантов. При надлежащем выборе вакуума электрон-дырочных пар, в нижайшем порядке теории возмущений, задача о нахождении многоэлектронной волновой функции сводится к вычислению матричных элементов вида

$$M = \iint d^3 r_e d\chi_e d^3 r_h d\chi_h \psi_2^*(\mathbf{r}_e, \chi_e) \psi_4^*(\mathbf{r}_h, \chi_h) \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \psi_1(\mathbf{r}_e, \chi_e) \psi_3(\mathbf{r}_h, \chi_h), \quad (5.5.1)$$

$$M_{ex} = \iint d^3 r_e d\chi_e d^3 r_h d\chi_h \psi_2^*(\mathbf{r}_h, \chi_h) \psi_4^*(\mathbf{r}_e, \chi_e) \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \psi_1(\mathbf{r}_e, \chi_e) \psi_3(\mathbf{r}_h, \chi_h),$$

где $d\chi_{e,h}$ обозначает суммирование по спиновым переменным.

В сферических нанокристаллах состояния электронов и дырок характеризуется четностью (\pm), полным угловым моментом $j = J + L$, где L — угловой момент огибающей, а также проекцией полного углового момента $m = j_z$. Волновые функции этих состояний имеют вид линейных комбинаций произведений огибающих и блоховских функций

$$\begin{aligned} \psi_{j,m}^{\pm}(\mathbf{r}) = & R_{c,j}^{\pm}(r) \sum_{\mu=-1/2}^{1/2} \Omega_{c,\mu}^{\pm} u_{\mu}^c + \sum_{i=1,2} R_{hi,j}^{\pm}(r) \sum_{\mu=-3/2}^{3/2} \Omega_{hi,\mu}^{\pm} u_{3/2,\mu}^v \\ & + R_{s,j}^{\pm}(r) \sum_{\mu=-1/2}^{1/2} \Omega_{s,\mu}^{\pm} u_{1/2,\mu}^v \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

Блоховские функции зоны проводимости и валентной зоны $u_{J,J_z}^{c,v}$ имеют следующий вид:

$$u_{1/2}^c = S \uparrow, \quad u_{-1/2}^c = S \downarrow,$$

$$u_{3/2,-3/2}^v = \frac{i}{\sqrt{2}}(X - iY) \downarrow, \quad u_{3/2,3/2}^v = \frac{1}{2}(X + iY) \uparrow,$$

$$u_{3/2,1/2}^v = \frac{i}{\sqrt{6}}[(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow], \quad u_{3/2,-1/2}^v = \frac{1}{\sqrt{6}}[(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow]$$

$$u_{1/2,1/2}^v = \frac{1}{\sqrt{3}}[(X + iY) \downarrow + Z \uparrow], \quad u_{1/2,-1/2}^v = \frac{i}{\sqrt{3}}[-(X - iY) \uparrow + Z \downarrow],$$

где J — полный угловой момент блоховской функции в окрестности центра зоны Бриллюэна ($1/2$ — зона проводимости, $3/2$ — подзоны тяжелых и легких дырок, $1/2$ — подзона, отщепленная за счет спин-орбитального взаимодействия). Здесь фазы волновых функций дырок выбраны так, чтобы функции u_{J,J_z}^v при инверсии времени обращались в $u_{J,-J_z}^v$. Сферические спиноры Ω_c , Ω_s и Ω_{hi} могут быть записаны в виде векторов-столбцов. Элементы этих векторов представляют собой произведения сферических гармоник $Y_{LM}(\theta, \phi)$ на модифицированные коэффициенты Клебша–Гордана, полученные с учетом выбора фаз блоховских волновых функций и сферических гармоник. Радиальные части волновых функций имеют вид линейных комбинаций сферических функций Бесселя от произведений координаты на корень дисперсионного уравнения. Их можно представить следующим образом

$$R_{c,j}^{\pm}(r) = \sum_k D_{c,k}^{\pm} j_{j \mp 1/2}(kr), \quad R_{s,j}^{\pm}(r) = \sum_k D_{s,k}^{\pm} j_{j \pm 1/2}(kr),$$

$$R_{h1,j}^{\pm}(r) = \sum_k D_{h1,k}^{\pm} j_{j \mp 1/2}(kr), \quad R_{h2,j}^{\pm}(r) = \sum_k D_{h2,k}^{\pm} j_{j \mp 3/2}(kr),$$
(5.5.3)

где суммирование ведется по корням дисперсионных уравнений: k_c , k_h , k_- , k_+ . Явный вид Ω , $D_{\xi,k}^{\pm}$ и радиальных функций приведен в работе.

Используя Фурье-преобразование кулоновского потенциала, можно представить прямой и обменный матричные элементы следующим образом

$$M = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \iint d^3 r_e d\chi_e d^3 r_h d\chi_h e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)} \psi_2^*(e) \psi_4^*(h) \psi_1(e) \psi_3(h),$$

$$M_{ex} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \iint d^3 r_e d\chi_e d^3 r_h d\chi_h e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)} \psi_2^*(h) \psi_4^*(e) \psi_1(e) \psi_3(h).$$
(5.5.4)

Ограничимся рассмотрением матричного элемента M . Выражая радиус-вектор носителя заряда в виде суммы координат центра элементарной ячейки и электрона (дырки) относительно центра, и применяя приближение медленно меняющейся огибающей, можно разделить переменные интегрирования в пространстве блоховских орбиталей и огибающих

волновых функций. Это позволяет представить матричный элемент в виде сумм произведений соответствующих интегралов:

$$M = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{1}{q} \sum A_{\xi e, \zeta e} A_{\nu h, \eta h}, \quad (5.5.5)$$

где функция A имеет вид

$$A_{\xi e, \zeta e} = a_{\xi \zeta}(e) \int d^3 r'_e e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'_e} u_{\mu_{2,4}}^{\xi*}(r'_e) u_{\mu_{1,3}}^{\zeta}(r'_e),$$

$$a_{\xi \zeta}(e) = \int d^3 r_e e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_e} R_{\xi, j_{2,4}}^*(r_e) \Omega_{\xi, \mu_{2,4}}^*(\theta_e, \phi_e) R_{\zeta, j_{1,3}}(r_e) \Omega_{\zeta, \mu_{1,3}}(\theta_e, \phi_e),$$

где индексы ξ, ν, ζ, η пробегают все подзоны ($c, h1, h2, s$), смешивание которых учитывается в данной модели энергетического спектра, $\mathbf{r}_{e,h}$ — радиус-вектор элементарных ячеек (в пространстве огибающих), $\mathbf{r}'_{e,h}$ — радиус-вектор электрона (дырки) относительно центра элементарной ячейки (пространство блоховских орбиталей). Суммирование в (5.5.5) ведется по подзонам, проекциям углового момента блоховских функций и спиновым переменным.

В пространстве блоховских функций справедливо длинноволновое приближение ($\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h} \ll 1$), что позволяет разложить экспоненты $\exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h}]$ в ряд Тейлора

$$\exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h}] = 1 + i\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h} - \frac{(\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h})^2}{2!} - \dots$$

и ограничиться интегралами от первых ненулевых членов. Таким образом, в разложении (5.5.5) возникнут три типа интегралов на блоховских функциях: 1) интегралы от 1, вклад которых равен символу Кронекера $\delta_{\xi \zeta}$, в силу ортонормированности блоховских функций; 2) интегралы от членов линейных по $\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h}$, которые пропорциональны величине матричного элемента координаты $r_{cv} = P/E_g$, где $P = \hbar^2 \langle S | \partial / \partial z | Z \rangle / m_0$ — параметр Кейна; 3) интегралы от членов $(\mathbf{q}\mathbf{r}'_{e,h})^2$ на блоховских функциях различных подзон дырочных состояний, которые можно выразить через обобщенные параметры Латтинжера для модели 8×8 . Оценка этих выражений показывает, что наибольший вклад будут вносить произведения интегралов первого типа, и матричный элемент можно представить в виде суммы 16 слагаемых следующего вида

$$M_{\xi\eta} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \sum_{\mu_1} \sum_{\mu_3} a_{\xi\xi}(e) a_{\eta\eta}^*(h). \quad (5.5.6)$$

Для взятия интеграла по пространству огибающих будем следовать процедуре, разработанной нами ранее для двухзонной модели энергетического спектра квантовых точек. Разложим $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{e,h}}$ по сферическим гармоникам и поменяем порядок интегрирования по $\mathbf{r}_{e,h}$ и \mathbf{q} . Тогда интегралы по угловым компонентам \mathbf{q} и $\mathbf{r}_{e,h}$ можно выразить через коэффициенты Клебша–Гордана, а интегралы от радиальных частей можно представить в виде суммы членов следующего вида

$$\int_0^R dr_e dr_h r_e^2 r_h^2 j_{L_2}(kr_e) j_{L_1}(kr_e) j_{L_4}(kr_h) j_{L_3}(kr_h) Q_{l_1 l_2}(r_e, r_h), \quad (5.5.7)$$

где L_i — угловые моменты огибающих,

$$Q_{l_1 l_2}(r_e, r_h) = \int_0^\infty dq j_{l_1}(qr_e) j_{l_2}(qr_h).$$

Вычисление интегралов (5.5.7) можно значительно упростить, используя представление $Q_{l_1 l_2}$ в виде гипергеометрических функций Гаусса ${}_2F_1(a, b, c, z)$

$$Q_{l_1 l_2} = \frac{\pi}{4} r_e^{-l_2-1} r_h^{l_2} \Gamma \left[\begin{matrix} (l_1 + l_2 + 1)/2 \\ (l_1 - l_2)/2 + 1, l_2 + 3/2 \end{matrix} \right] {}_2F_1 \left(\frac{l_2 + l_1 + 1}{2}, \frac{l_2 - l_1}{2}, l_2 + \frac{3}{2}, \frac{r_h^2}{r_e^2} \right), \quad [0 < r_h < r_e]$$

$$Q_{l_1 l_2} = \frac{\pi}{4} r_e^{l_1} r_h^{-l_1-1} \Gamma \left[\begin{matrix} (l_1 + l_2 + 1)/2 \\ (l_2 - l_1)/2 + 1, l_1 + 3/2 \end{matrix} \right] {}_2F_1 \left(\frac{l_1 + l_2 + 1}{2}, \frac{l_1 - l_2}{2}, l_1 + \frac{3}{2}, \frac{r_e^2}{r_h^2} \right), \quad [0 < r_e < r_h]$$

Здесь

$$\Gamma \left[\begin{matrix} a \\ b, c, d \end{matrix} \right] = \frac{\Gamma(a)}{\Gamma(b)\Gamma(c)\Gamma(d)}.$$

Полученные результаты позволяют не только вычислить двухчастичный матричный элемент кулоновского взаимодействия в сферических квантовых точках, но и проанализировать правила отбора соответствующих переходов. Появляется возможность для решения целого класса задач, в которых существенную роль играют двухчастичные процессы, таких как оже-подобная рекомбинация с участием фононов, биэкситонные эффекты и резонансный перенос энергии между нанокристаллами.

§5.6. Гибридизация состояний электрон-дырочных пар

Предположим, что энергии электрон-дырочных пар $E_i = E_{c,\alpha_i} - E_{v,\beta_i}$ и $E_f = E_{c,\alpha_f} - E_{v,\beta_f}$ в состояниях $|i\rangle = (c, \alpha_i; v, \beta_i) = \psi_{c,1}(\mathbf{r}_c)\psi_{v,3}(\mathbf{r}_v)$ и $|f\rangle = (v, \alpha_f; v, \beta_f) = \psi_{c,2}(\mathbf{r}_c)\psi_{v,4}(\mathbf{r}_v)$ близки, т.е. соответствующие состояния почти вырождены

$$\Delta = E_i - E_f = E_{c,\alpha_i} - E_{v,\beta_i} - (E_{c,\alpha_f} - E_{v,\beta_f}),$$

$$\Delta = \frac{\hbar^2 \xi_{\alpha_i}^2}{2m_c R^2} + \frac{\hbar^2 \xi_{\beta_i}^2}{2m_v R^2} - \frac{\hbar^2 \xi_{\alpha_f}^2}{2m_c R^2} - \frac{\hbar^2 \xi_{\beta_f}^2}{2m_v R^2} \ll E_i, E_f. \quad (5.6.1)$$

Кулоновское взаимодействие между этими парами приводит к расщеплению вырожденных состояний, которое описывается следующим гамильтонианом

$$H = \begin{vmatrix} E_i & V_{if} \\ V_{if}^* & E_f \end{vmatrix}, \quad (5.6.2)$$

где V_{if} матричный элемент кулоновского взаимодействия. В дальнейшем будем пренебрегать обменным взаимодействием. В результате диагонализации гамильтониана (5.6.1) получаем следующие собственные энергии

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2} \left(E_i + E_f \pm \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{if}|^2} \right) \quad (5.6.2)$$

и собственные функции

$$|\varepsilon_{1,2}\rangle = c_{1,2}|i\rangle \pm c_{2,1}|f\rangle, \quad (5.6.3)$$

где

$$c_1 = (\Delta + \delta) / \Lambda, \quad c_2 = 2V_{if} / \Lambda, \quad (5.6.4)$$

$$\Lambda = \sqrt{(\Delta + \delta)^2 + 4|V_{if}|^2}, \quad (5.6.5)$$

$$\delta = \sqrt{\Delta^2 + 4|V_{if}|^2}. \quad (5.6.6)$$

На Рис. 5.6.1 показана зависимость коэффициентов c_1 и c_2 от относительной отстройки от резонанса $\Delta/(2|V_{if}|)$.

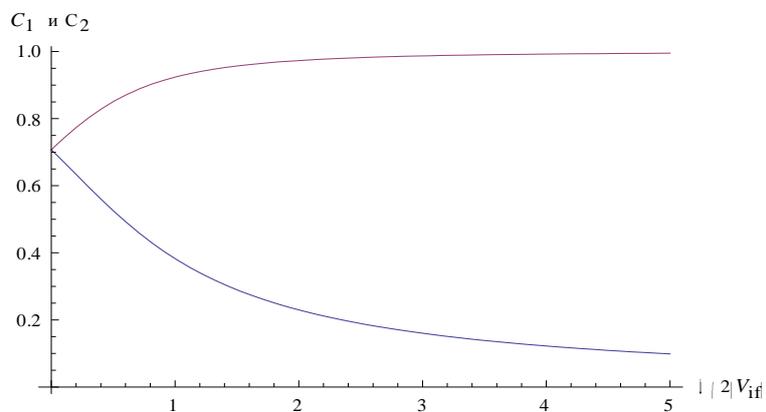


Рис. 5.6.1. Зависимость коэффициентов c_1 и c_2 от относительной расстройки от резонанса $\Delta/(2|V_{if}|)$.

Видно, что при точном резонансе $\Delta=0$ имеет место максимальная гибридизация состояний электрон-дырочных пар $c_{1(2)} = 1/\sqrt{2}$. Даже при $\Delta \leq 5|V_{if}|$ смешивание состояний остается значительным.

ГЛАВА 6. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРАХ

§6.1. Релаксация носителей заряда с участием фононов

Впервые замедление скорости релаксации в квантовых точках при уменьшении их размера было теоретически предсказано в работах [6.1.1,6.1.2], в которых была рассмотрена релаксация с участием акустических фононов. Проведенный в работах анализ показал, что основной причиной по которой релаксация замедляется с уменьшением размера квантовой точки является невозможность одновременно удовлетворить законам сохранения энергии и импульса в процессе рассеяния электрона на акустическом фононе. Чтобы понять данный вывод, рассмотрим квантовую точку в виде прямоугольного параллелепипеда с ребрами $L_x = L_y \gg L_z$, и предположим, что для находящихся в квантовой точке электронов ее границы являются непроницаемыми потенциальными барьерами.

Поскольку размер квантовой точки в направлении осей x и y намного превышает ее размер в направлении оси z , то энергия, связанная с движением электрона в направлениях x и y , будет намного меньше энергии, связанной с движением электрона вдоль оси z ($E_{n_x, n_y} \ll E_{n_z}$). Для простоты ограничимся рассмотрением перехода между двумя уровнями $i = (n_x, n_y)$ и $f = (n'_x, n'_y)$ первой подзоны ($n_z = n'_z = 1$). Согласно золотому правилу Ферми, скорость такого перехода с испусканием акустического фонона равняется

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \alpha_q^2 |\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \psi_i \rangle|^2 (N_q + 1) \delta(E_f - E_i + E_q), \quad (6.1.1)$$

где q - волновой вектор фонона, $\alpha_q^2 = D^2 E_q / (2\rho c_s^2 L^3)$, D - деформационный потенциал, $E_q = \hbar c_s q$ - энергия фонона, ρ - плотность кристалла, c_s - продольная скорость звука, L^3 - нормировочный объем, $N_q = (\exp(E_q / k_B T) - 1)^{-1}$ - функция распределения Бозе-Эйнштейна, T - температура кристаллической решетки. Входящий в (6.1.1) квадрат матричного элемента факторизуется

$$\begin{aligned} M(\mathbf{q}) &= |\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \psi_i \rangle|^2 = M_x(q_x) M_y(q_y) M_z(q_z) = \\ &= |\langle \mathcal{X}_{n_x} | e^{iq_x x} | \mathcal{X}_{n'_x} \rangle|^2 |\langle \mathcal{Y}_{n_y} | e^{iq_y y} | \mathcal{Y}_{n'_y} \rangle|^2 |\langle \mathcal{Z}_1 | e^{iq_z z} | \mathcal{Z}_1 \rangle|^2. \end{aligned}$$

Легко показать, что $M_x(q_x)$ имеет следующий вид

$$\begin{aligned} M_x(q_x) &= \frac{1}{4} \left(\frac{\sin(Q + K + K')}{Q + K + K'} + \frac{\sin(Q + K - K')}{Q + K - K'} \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{\sin(Q - K + K')}{Q - K + K'} \pm \frac{\sin(Q - K - K')}{Q - K - K'} \right)^2, \end{aligned}$$

где $Q = q_x L_x / 2$, $K = \pi n_x / 2$, $K' = \pi n'_x / 2$. Верхний знак соответствует случаю, когда индексы n_x и n'_x оба четные или нечетные, а нижний - случаю, когда один из них четный, а другой нечетный.

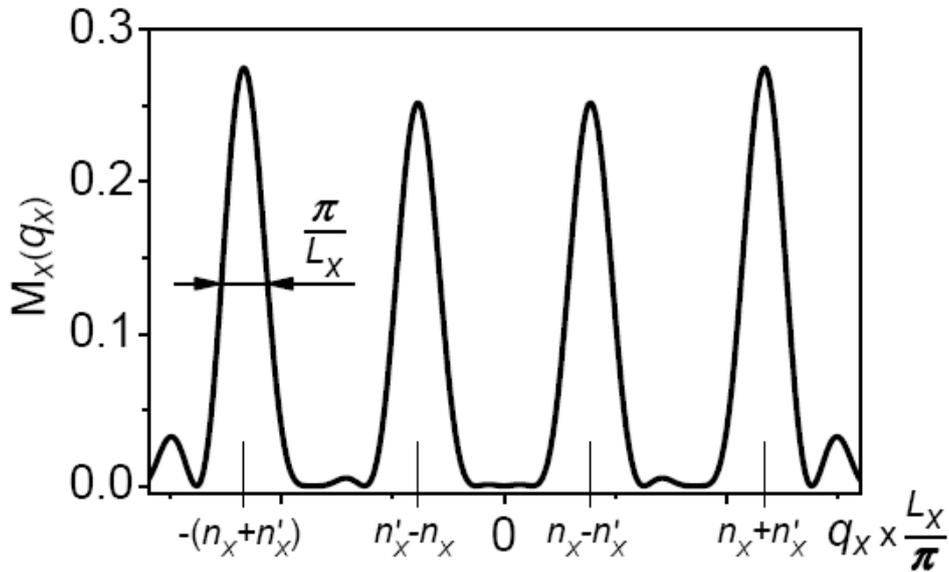


Рис. 6.1.1. Зависимость матричного элемента $M_x(q_x)$ от проекции волнового вектора продольного акустического фонона на ось x .

Видно, что зависимость $M_x(q_x)$ в общем случае состоит из четырех пиков при $q_x = \pi(\pm n_x \pm n'_x) / L_x$ (рис. 6.1.1), каждый из которых имеет конечную ширину π / L_x . Следовательно, можно считать, что в процессе релаксации электрона с испусканием акустического фонона допустимыми значениями проекции импульса фонона на ось x являются те, для которых $M_x(q_x) \approx 1$. Если ограничиться рассмотрением электронов с энергиями меньше чем E_{112} , то $\pi n_x / L_x, \pi n_y / L_y < 2\pi / L_z$ и область значений q , где $M(q) \approx 1$, оказывается вытянута вдоль оси q_z значительно сильнее, чем вдоль осей q_x и q_y . Таким образом, разрешенные значения вектора q могут быть схематически представлены в обратном пространстве областью ширины $K_x = \pi(n_x + n'_x) / L_x$, $K_y = \pi(n_y + n'_y) / L_y$ и высоты $K_z \approx 3\pi / 2L_z$ (рис. 6.1.2).

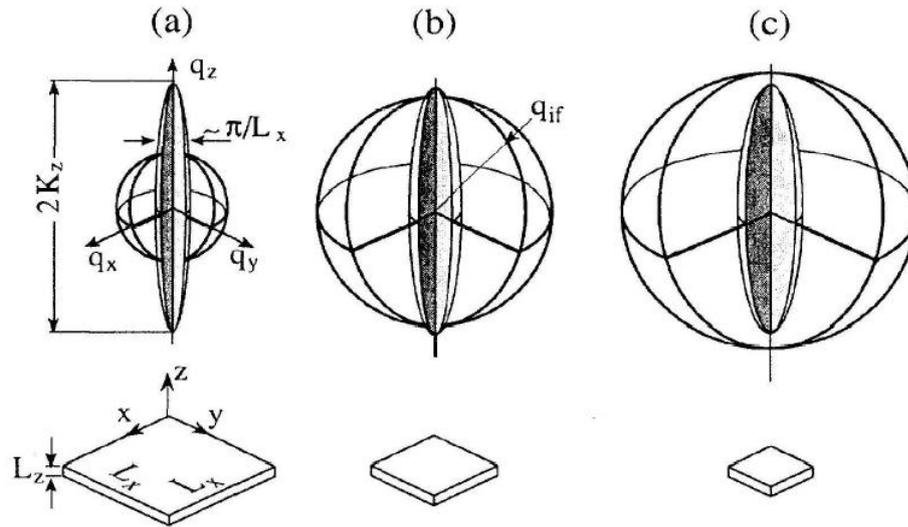


Рис. 6.1.2. Схематическое изображение в q -пространстве изоэнергетической сферы радиуса q_{if} , а также области, соответствующей закону сохранения импульса для перехода между уровнями квантовой точки с измерениями $L_x \times L_y \times L_z$. q_{if} изменяется как L_x^{-2} , поперечный размер области $M \approx 1$ меняется как L_x^{-1} , $K_z = \text{const}(L_x)$. (a) Большие L_x : область $M \approx 1$ пересекает сферу; (b) меньшие L_x : граничная ситуация, $q_{if} \approx 3\pi/2L_z$; (c) маленькие L_x : сфера пересекает область лишь исчезающе малых M .

С другой стороны, величина импульса испущенного фонона может быть найдена из закона сохранения энергии. Согласно этому закону, энергия фонона равняется

$$E_{if} = E_i - E_f = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{n_x^2 - n_x'^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2 - n_y'^2}{L_y^2} \right).$$

Поэтому $q_{if} = E_{if}/(\hbar c_s)$ и, следовательно, разрешенные законом сохранения энергии значения вектора q должны лежать на сфере радиуса q_{if} . Если эта сфера пересекает область $M \approx 1$ (рис. 6.1.2a), то имеет место релаксация как в двумерном электронном газе. По мере уменьшения размера квантовой точки L_x (рис. 6.1.2b), величина K_x растет пропорционально L_x^{-1} , в то время как q_{if} растет быстрее, поскольку $E_{if} \propto L_x^{-2}$. Пограничная ситуация имеет место в случае, когда $q_{if} \approx K_z$ (рис. 6.1.2b). При дальнейшем уменьшении L_x (рис. 6.1.2c), сфера радиуса q_{if} становится настолько большой, что уже не пересекает область $M \approx 1$, величина $M(q)$ резко уменьшается, и релаксация замедляется.

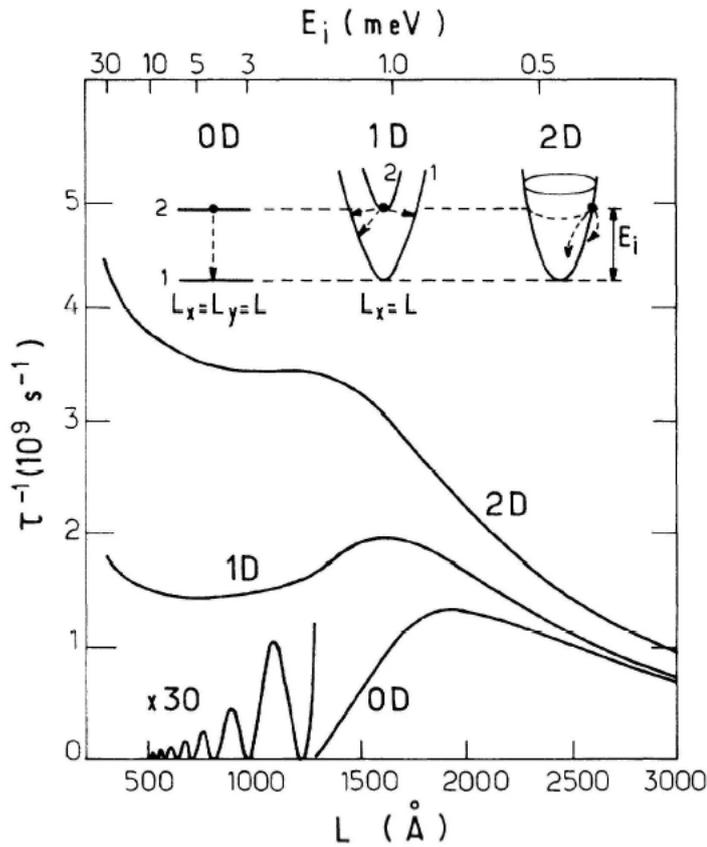


Рисунок 6.1.3. Скорость испускания LA фононов в нульмерном (0D), одномерном (1D) и двумерном (2D) электронных газах. Нижний масштаб обозначает размер квантовой точки ($L_x=L_y=L$) и определяет начальную энергию электрона E_i (верхний масштаб). $T=4$ К.

Пороговое значение волнового вектора q_{if} позволяет оценить энергетическое расстояние между электронными уровнями, при котором наступает замедление релаксации с испусканием продольных акустических фононов. Для обычных материалов и квантовых точек высоты $L_z=10$ нм критическая энергия

$$E_c = \hbar c_s K_z = \frac{3\pi \hbar c_s}{2L_z}$$

составляет порядка 1-2 мэВ. Выполненный в работе [6.1.2] численный расчет показал, что в случае, когда расстояние между электронными уровнями превосходит 2 мэВ, скорость потери энергии электронами оказывается меньше, чем 10^8 мэВ/с. Как видно из рис. 6.1.3, существенное замедление релаксации начинается для квантовых точек, размер которых меньше 130 нм. Для сравнения на том же рисунке приведены результаты расчета скорости релаксации электронов из первой подзоны в основную в квантовой проволоке (1D) и квантовой яме (2D). Видно, что при энергиях $E_i > 2$ мэВ скорость релаксации с испусканием LA фононов в двумерном и одномерном электронном газе более чем на порядок превышает скорость релаксации электронов в квантовой точке.

§6.2. Двухфононная релаксация

Различные двухфононные процессы, приводящие к электронной релаксации, скорость которой сравнима со скоростью релаксации при испускании одного фонона, были впервые рассмотрены в работе [8]. Такими процессами являются испускание продольного оптического фонона с поглощением продольного акустического, испускание двух фононов - продольного оптического и продольного акустического (LO±LA-процессы) и испускание двух продольных акустических фононов. Для сравнения, в работе [6.2.1] был также рассмотрен процесс релаксации электрона с испусканием одного продольного оптического фонона. Скорость этого процесса определяется формулой (6.1.1) с константой фрелиховского взаимодействия

$$\alpha_q^2 = 2\pi e^2 \hbar \omega_{LO} (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0) / (q^2 L^3).$$

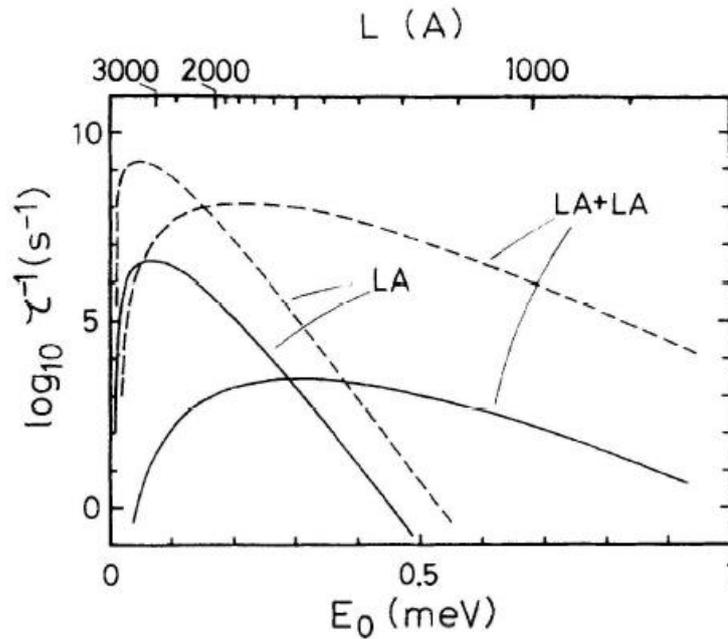


Рис. 6.2.1. Скорость электронной релаксации как функция разности энергий начального и конечного состояния электрона $E_0 = E_i - E_f$. Сплошные линии - $T=0$ К, штриховые линии - $T=300$ К. Диаметр квантовой точки, соответствующий E_0 , показан на верхнем масштабе.

Вклад двухфононных LO±LA -процессов в скорость электронной релаксации может быть вычислен во втором порядке теории возмущений по формуле

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \sum_k \left| \sum_s' \left(\frac{M_q^{is} M_k^{sf}}{E_i - E_s - \hbar\omega_q} + \frac{M_k^{is} M_q^{sf}}{E_i - E_s \mp \hbar\omega_k} \right) \right|^2 \times (N_q + 1) \left(N_k + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_q \pm \hbar\omega_k),$$

где

$$M_{\mathbf{q}}^{if} = \alpha_{\mathbf{q}} |\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \psi_i \rangle|;$$

верхний (нижний) знак соответствует процессу LO+LA (LO-LA); величины, отмеченные индексами q и k , соответствуют LO и LA фоновым модам. Штрих у знака суммы означает, что при суммировании по промежуточным состояниям не учитываются начальное и конечное состояния электрона. Скорость релаксации с испусканием двух LA фононов определяется аналогично:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \left| \sum_s' \left(\frac{M_{\mathbf{k}}^{is} M_{\mathbf{k}'}^{sf}}{E_i - E_s - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} + \frac{M_{\mathbf{k}'}^{is} M_{\mathbf{k}}^{sf}}{E_i - E_s - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}} \right) \right|^2 \times (N_{\mathbf{k}} + 1)(N_{\mathbf{k}'} + 1) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}) .$$

Чтобы упростить вычисление матричных элементов $M_{\mathbf{q}}^{if}$, все расчеты в работе [6.2.1] проводились для квантовой точки, конфайнмент которой моделировался изотропным параболическим потенциалом $\propto x^2 + y^2 + z^2$. При этом диаметр квантовой точки определялся равенством $L = 2\sqrt{\langle g | x^2 + y^2 + z^2 | g \rangle}$, а для LA и LO фононов использовались дисперсионные зависимости соответствующих объемных мод GaAs. В результате вычислений были обнаружены три релаксационных окна, в пределах которых время жизни электрона в возбужденном состоянии не превышает время излучательной рекомбинации электронов и дырок $\tau_{\text{rad}} \sim 1$ нс. Первое окно (рис. 6.2.1), обусловленное испусканием одиночного LA фонона, открывается при небольших энергетических расстояниях между электронными уровнями ($E_0 < 1$ мэВ) и оказывается чрезвычайно узким ($\Delta E_0 \approx 0.1$ мэВ при $T=300$ К). Второе окно (рис. 6.2.2) возникает за счет комбинированного двухфононного LO \pm LA механизма вблизи энергии LO фонона и имеет значительно большую ширину ($|E_0 - \hbar\omega_{Lo}| \leq 3$ мэВ при $T=0$ К и $|E_0 - \hbar\omega_{Lo}| \leq 6$ мэВ при $T=300$ К). Наконец, третье окно, в пределах которого возможна эффективная релаксация, соответствует испусканию одного LO фонона (рис. 6.2.2а). Как показал расчет, максимальная скорость релаксации в пределах этого окна превышает 10^{15} с $^{-1}$. Справедливость такого результата, однако, вызывает сомнение, поскольку выражение (6.1.1) не учитывает ни конечное время жизни оптического фонона, ни расщепление возбужденного электронного состояния благодаря возникающему в системе колебательному резонансу. В любом случае, ничтожная ширина открывающегося релаксационного окна (w_{if} уменьшается до 10^8 с $^{-1}$ при отстройке от максимума всего на $\Delta E_0 = -0.05$ мэВ) не позволяет надеяться, что преимущества, связанные с данным механизмом, могут быть реализованы на практике.

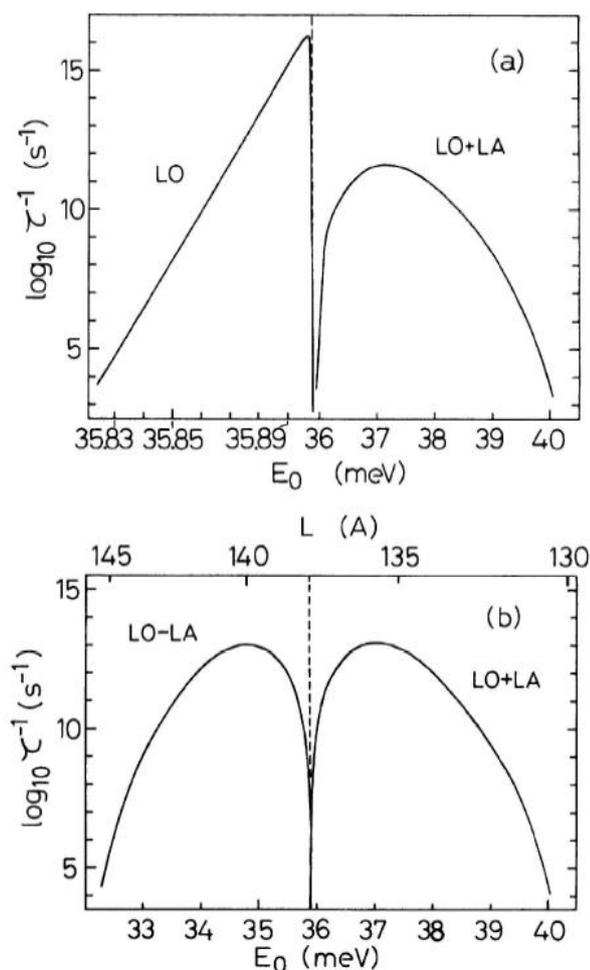


Рис. 6.2.2. Скорость электронной релаксации вблизи энергии LO фонона. (a) $T=0$ К; (b) $T=300$ К. На (b) LO пик не показан, поскольку он имеет почти такой же вид, как и на (a). Диаметр квантовой точки показан на верхнем масштабе.

Релаксация с испусканием одновременно двух LA фононов имеет место в пределах более широкого диапазона энергий, чем аналогичный однофононный процесс (рис. 6.2.2). Однако даже при температуре 300 К скорость такой релаксации остается на порядок меньше скорости релаксации с испусканием одного фонона.

§6.3. Релаксация за счет когерентного взаимодействия с продольными оптическими фононами

В процессе релаксации электрона с участием LO фонона необходимо, чтобы энергия электронного перехода почти в точности равнялась энергии LO фонона. Как было показано в работе [6.2.1], из-за слабой дисперсии LO фононов, релаксация с их участием оказывается возможной в интервале энергий, сравнимом с шириной электронных уровней. Поэтому при расчете скорости релаксации с испусканием LO фононов необходимо учитывать конечную ширину электронных уровней, а также эффекты когерентности,

подобные тем, которые возникают в атоме, взаимодействующем с монохроматической электромагнитной волной.

Самосогласованное уширение электронных уровней и эффекты когерентности, возникающие при взаимодействии электронной подсистемы квантовой точки с бездисперсными ЛО фононами, были проанализированы в работах [6.3.1,6.3.2]. Чтобы избежать трудностей, связанных с непосредственным вычислением временной эволюции электронной подсистемы квантовой точки, авторы с помощью метода функций Грина нашли плотность электронных состояний $D(E)$, а затем использовали ее для анализа скорости электронной релаксации. Для определения зависимости $D(E)$ было составлено и численно решено уравнение Дайсона, учитывающее во всех порядках теории возмущений взаимодействие электронной подсистемы квантовой точки с ЛО и ЛА фононными модами. Ради простоты квантовая точка моделировалась изотропным параболическим потенциалом. В результате численного расчета было обнаружено, что при любых расстояниях ΔE между электронными уровнями они остаются достаточно узкими (ширина пиков плотности состояний на полувысоте не превышает 0.1 мэВ), что свидетельствует о большом времени жизни электронов и, следовательно, слабой релаксации. Вблизи ЛО резонанса, однако, вместо предсказываемого расчетом по теории возмущений уширения (из-за ЛО±ЛА-процессов), верхний электронный уровень расщепляется на два, и между ним и основным состоянием возникают так называемые осцилляции Раби. В процессе осцилляций электрон не релаксирует, но непрерывно совершает переходы между основным и возбужденным состоянием. Если в момент времени, когда электрон окажется в основном состоянии зоны проводимости, в основном состоянии валентной зоны будет находиться дырка, то электрон может рекомбинировать с ней. И хотя релаксация в обычном смысле (т.е. необратимая) при таком перескоке электрона может и не произойти, тем не менее, авторы полагают, что период осцилляций Раби можно приближенно считать равным времени «обобщенной» электронной релаксации. При уходе от точного резонанса амплитуда осцилляций становится меньше единицы, и скорость обобщенной релаксации уменьшается. Как показал расчет, описанный механизм релаксации оказывается достаточно эффективным в пределах нескольких десятков миллиэлектронвольт вблизи энергии ЛО фонона.

Необходимо отметить, что анализ, проведенный в работах [6.3.1,6.3.2] справедлив для случая, когда время фазовой релаксации электронов и фононов равно бесконечности. В случае, если время фазовой релаксации электронов и/или фононов меньше или сравнимо с временем перескока электрона из возбужденного состояния в основное ($\tau_{\text{флор}} \sim 1$ пс), то осцилляции Раби становятся затухающими и когерентная релаксация прекращается. Как известно, при температурах порядка 10 К фазовая релаксация фононов происходит за времена намного большие, чем $\tau_{\text{флор}}$ [6.3.3]. Вместе с тем, время фазовой релаксации электронов чувствительно к электрон-электронному и

электрон-дырочному взаимодействиям и может меняться в широком диапазоне. В частности, большое количество электронов и дырок, способных разрушить электрон-фононную когерентность, рождается при оптическом возбуждении квантовых точек [6.3.4].

§6.4. Релаксация на распадающихся LO фононах

Еще один механизм электронной релаксации в квантовых точках возникает благодаря возможности ангармонического распада связанного продольного оптического фонона на два объемных акустических. В рамках феноменологического подхода, развитого в [6.4.1], указанный процесс распада был проанализирован в работе [6.4.2]. В результате было найдено среднее время жизни LO фононов в сферической квантовой точке с непроницаемыми границами (рис. 6.4.1) и учтено влияние распада на процесс электронной релаксации.

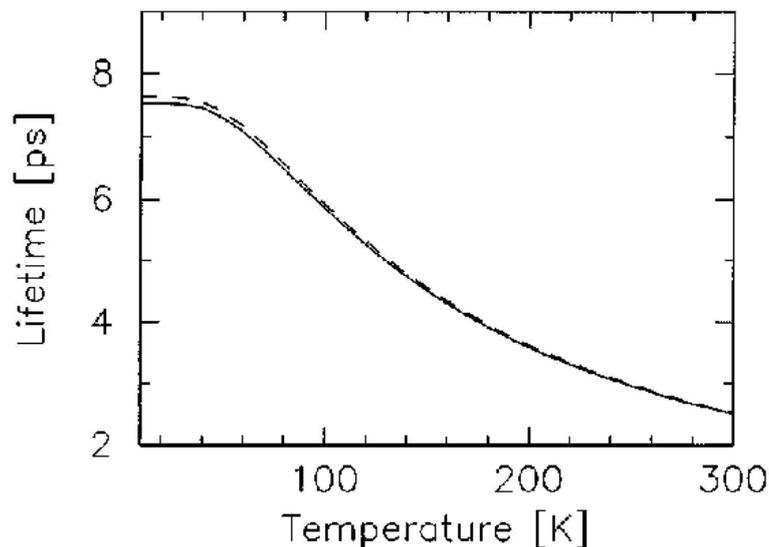


Рис. 6.4.1. Зависимость от температуры времени жизни фононной моды с нулевым угловым моментом в сферической квантовой точке радиусом 8 нм. Сплошная (штриховая) линия соответствует первой (второй) колебательной моде.

Понять, каким образом конечное время жизни LO фононов связано со скоростью релаксации электронной подсистемы квантовой точки, можно на следующей простой модели [6.4.2]. Рассмотрим квантовую точку, содержащую один электрон, который может находиться в двух состояниях $|e\rangle$ и $|g\rangle$ с энергиями E_e и E_g , и одну фононную моду с энергией $\hbar\Omega_{LO}$. В отсутствие электрон-фононного взаимодействия энергия такой системы может принимать значения

$$E_1 = E_e \equiv E_0 + \Delta$$

и

$$E_2 = E_g + \hbar\omega_{LO} \equiv E_0 - \Delta,$$

где

$$2\Delta = E_1 - E_2$$

- отстройка уровней по энергии. При наличии электрон-фононного взаимодействия \hat{V} , характеризуемого матричным элементом $V_{eg} = \langle g | \hat{V} | e \rangle$, энергия уровней $|1\rangle = |e, 0\rangle$ и $|2\rangle = |g, 1\rangle$ меняется

$$E_{\pm} = E_0 \pm \sqrt{\Delta^2 + |V_{eg}|^2} \equiv E_0 \pm \hbar\Omega_R.$$

Если в начальный момент времени система находилась в состоянии $|1\rangle$, то вероятность для нее остаться в этом состоянии в момент времени t равна

$$P(t) = 1 - \frac{|V_{eg}|^2}{\Delta^2 + |V_{eg}|^2} \sin^2(\Omega_R t),$$

где

$$\Omega_R = \sqrt{\Delta^2 + |V_{eg}|^2} / \hbar$$

- частота Раби. На рис. 6.4.2а схематически показаны колебания функции $P(t)$, известные как осцилляции Раби. Если $\Delta=0$, то $P(t)$ может обращаться в нуль. В противном случае функция $P(t)$ колеблется между единицей и значением

$$P_{min} = \Delta^2 / (\Delta^2 + |V_{eg}|^2).$$

Зависимость минимального значения функции $P(t)$ от величины отстройки уровней 2Δ показана на рис. 6.4.2b.

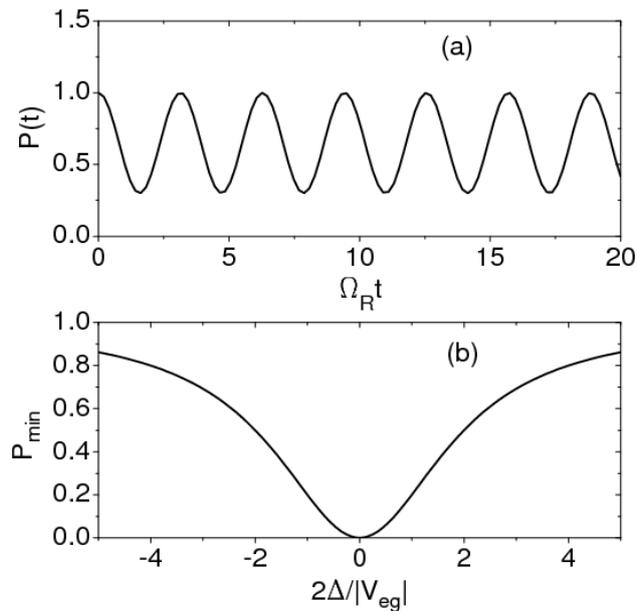


Рис. 6.4.2. (а) Осцилляции вероятности $P(t)$ обнаружить двухуровневую систему в начальном состоянии; (б) зависимость минимума функции $P(t)$ от отстройки уровней 2Δ .

Учтем теперь затухание фоновой моды за счет ее распада на два объемных акустических фонона. Очевидно, что в этом случае функция $P(t)$ также будет затухающей. Приближенно можно считать, что максимальное значение функции $P(t)$ умножается на коэффициент P_{\min} каждый раз по истечении промежутка времени, равного времени жизни фонона τ_{ph} . Поэтому, если $\Delta=0$, то время жизни электрона в возбужденном состоянии равняется времени жизни фонона. В нерезонансном случае релаксацию электрона разумно считать завершенной, если максимальное значение функции $P(t)$ меньше чем $1/e$. При этом время жизни электрона можно оценить по формуле $\tau_e = N\tau_{ph}$, где N определяется из условия $(P_{\min})^N \propto 1/e$. Эта формула дает следующий результат:

$$\tau_e \sim \frac{\tau_{ph}}{\ln(1 + |V_{eg}|^2/\Delta^2)}. \quad (6.4.1)$$

Оценка показала, что энергия взаимодействия между электроном и наиболее эффективной фоновой модой в квантовых точках радиусом 10-25 нм составляет около 2-3.5 мэВ. Как следует из (6.4.1), электронная релаксация со скоростями, превышающими $10\tau_{ph}^{-1}$, при этом возможна в пределах релаксационного окна, ширина которого составляет десятки миллиэлектронвольт вблизи энергии LO фонона.

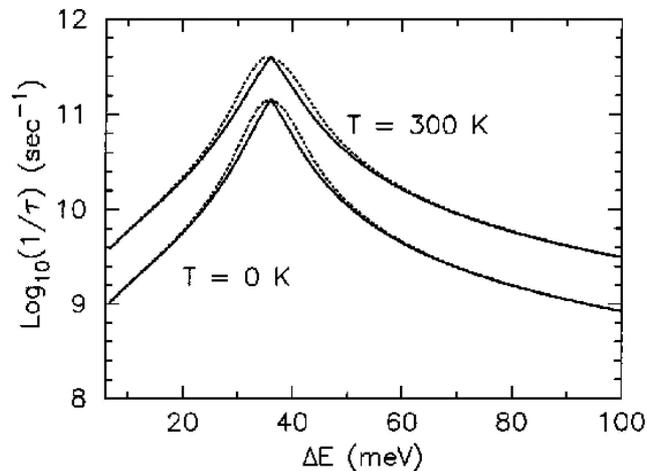


Рис. 6.4.3. Скорости релаксации электрона из первого возбужденного состояния в основное как функция расстояния между электронными уровнями ΔE . Сплошные линии - слегка заниженное значение, штриховые линии - слегка завышенное значение, полученное путем аппроксимации зависимости $P(t)$ функцией $\exp(-t/\tau_e)$.

Более строгая теория релаксации носителей заряда с рассеянием на связанных LO фононах была построена в работе [6.4.3]. Авторы использовали подход Вигнера-Вейскопфа, в рамках которого ими было найдено аналитическое выражение для вероятности перехода электрона в основное состояние, и получена формула, определяющая (с небольшой недооценкой) время электронной релаксации,

$$\tau_e = \frac{1}{\Gamma_{ph} - \sqrt{2[(X^2 + Y^2)^{1/2} - X]}}$$

где

$$X = V^2 + (\Delta^2 - \Gamma_{ph}^2)/4,$$

$$Y = \Gamma_{ph}\Delta/2,$$

$$\Gamma_{ph} = \tau_{ph}^{-1},$$

V - энергия взаимодействия электронов со всеми ЛО фононными модами. Результаты численного расчета скорости релаксации электрона из первого возбужденного состояния в основное показаны на рис. 6.4.3. Видно, что при температуре 300 К релаксация носителей заряда будет эффективной для расстояний между электронными уровнями от 15 до 65 мэВ. Таким образом, учет конечного времени жизни ЛО фононов в квантовой точке приводит к эффективному механизму релаксации и позволяет объяснить отсутствие эффекта бутылочного горла в достаточно широком диапазоне энергий. Между тем, следует отметить, что справедливость использовавшегося в работах [6.4.2, 6.4.3] предположения о сильном конфайнменте оптической фононной моды внутри квантовой точки в общем случае вызывает сомнение. Из соображений общего характера понятно, что в случае, когда квантовые точки находятся в твердотельной матрице, сильный конфайнмент должен отсутствовать.

§6.5. Релаксация с участием дефектов

Суть другого механизма релаксации, предложенного в работе [6.5.1], заключается в испускании электроном поперечных акустических фононов в процессе туннелирования из квантовой точки на дефект и обратно. Вычисления показали, что взаимодействие электрона с дефектом, расстояние от которого до квантовой точки не превышает 10 нм, может приводить к релаксации со скоростью превышающей 10^{10} с^{-1} . При расчете скорости релаксации в работе [6.5.1] использовалось полуклассическое описание решетки, которое является справедливым, когда температура системы, выраженная в энергетических единицах, превышает высоту потенциального барьера при переходе из квантовой точки на дефект. Поскольку большинство экспериментов с квантовыми точками проводятся при криогенных температурах, где полуклассическое приближение неприменимо, был необходим квантовомеханический расчет аналогичного механизма релаксации для случая низких температур. Такой расчет был выполнен в работе [6.5.2], в которой было рассмотрено взаимодействие сферической квантовой точки, обладающей двумя электронными состояниями (основным S_0 и возбужденным S_1), с точечным дефектом, обладающим одним состоянием (T).

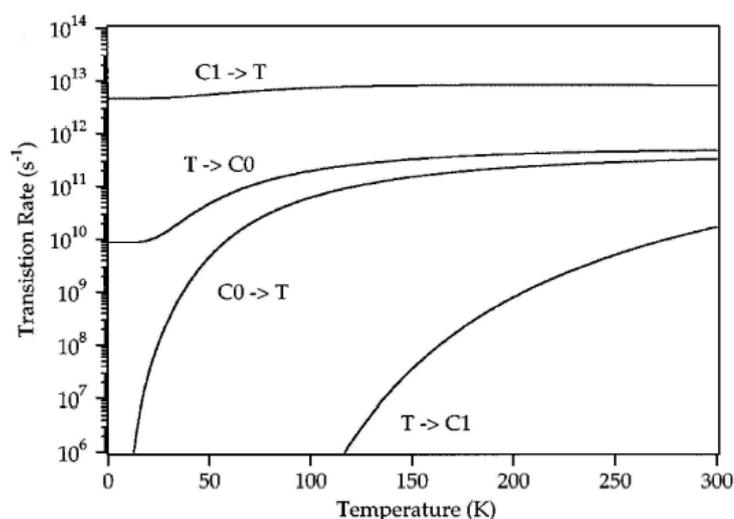


Рис. 6.5.1. Скорости туннелирования электрона между квантовой точкой радиусом 5 нм и дефектом, расположенном от нее на расстоянии 20 нм.

При низких температурах, когда энергии электрона недостаточно для активации перехода на дефект, чтобы попасть на него электрон туннелирует. Скорость туннелирования электрона при переходах между состояниями $C_1 \rightarrow T$ и $T \rightarrow C_0$ была найдена в первом порядке теории возмущений. Как показал расчет, при температуре 0 К, в случае, когда расстояние между дефектом и квантовой точкой составляет 10 нм, скорости переходов $C_1 \rightarrow T$ и $T \rightarrow C_0$ составляют соответственно 10^{13} и 10^{10} с⁻¹ (рис. 6.5.1). Скорости обратных переходов требуют притока энергии в систему и поэтому оказываются «замороженными». При увеличении в два раза расстояния от квантовой точки до дефекта скорость перехода $T \rightarrow C_0$ уменьшается до 10^5 с⁻¹.

Дальнейшее исследование механизма многофононного испускания с участием дефектов было проведено в работе [6.5.3]. Для нахождения скорости релаксации электрона через промежуточное состояние на дефекте авторы воспользовались теорией решеточной релаксации и учли взаимодействие электронной подсистемы квантовой точки с продольными оптическими и акустическими фононами. Выполненный ими расчет показал, что взаимодействие между квантовой точкой и дефектом, в спектре которого существуют уровни, располагающиеся между электронными уровнями квантовой точки, приводит к открытию канала релаксации шириной порядка нескольких десятков миллиэлектронвольт (рис. 6.5.2).

Таким образом, можно сделать вывод, что при сравнительно небольших расстояниях между точечным дефектом и квантовой точкой, скорость релаксации электронов посредством многофононного испускания с переходом на дефект может быть достаточной для полного исчезновения эффекта бутылочного горла.

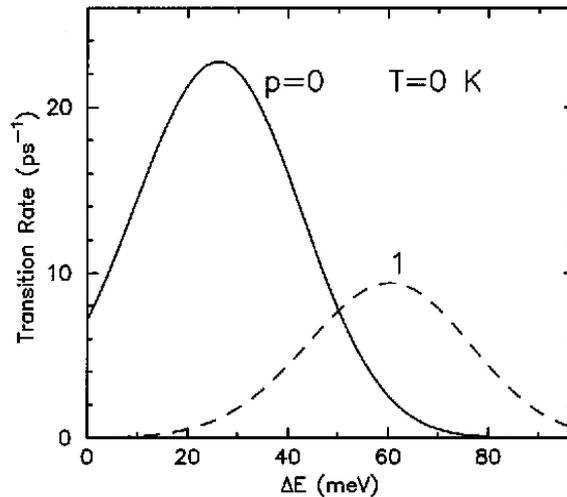


Рис. 6.5.2. Зависимость скорости перехода электрона с дефекта в основное состояние квантовой точки от расстояния между уровнями, участвующими в переходе. Сплошная и штриховая линии соответствуют процессам без участия и с участием одного LO фона. Расстояние между поверхностью квантовой точки и дефектом равно 1.5 нм.

Однако и этот механизм релаксации не универсален. Для объяснения отсутствия ослабления люминесценции в экспериментах с квантовыми точками без дефектов [6.5.4] он не применим.

§6.6. Оже релаксация

Как показал эксперимент [6.6.1, 6.6.2], при высоких плотностях электронно-дырочной плазмы кулоновское взаимодействие внутри нее существенно влияет на скорость релаксации горячих носителей заряда в объемном GaAs. Поскольку полупроводниковые гетероструктуры часто содержат легированные слои, двумерная плотность плазмы в которых составляет порядка 10^{12} см^{-2} , то кулоновское взаимодействие с такой плазмой может служить физической основой еще одного механизма релаксации электронной подсистемы квантовых точек, встроенных в полупроводниковые гетероструктуры. Это так называемый Оже механизм, при котором возбужденный электрон релаксирует в основное состояние, отдавая свою энергию электронно-дырочной плазме, находящейся в легированном слое или подложке, на которой выращена гетероструктура.

В объемных полупроводниках и квантовых ямах Оже механизм исследовался несколькими теоретическими группами [6.6.2-6.6.6]. Взаимодействие двумерной электронно-дырочной плазмы с электроном, находящимся в квантовой точке, было впервые исследовано в работе [6.3.4]. В этой работе одномерное удержание плазмы моделировалось квантовой ямой шириной 10 нм, дополнительные ограничения по двум направлениям в квантовой точке обеспечивались одинаковыми квантовыми ямами с бесконечно высокими стенками, а обмен носителями заряда между системами с разными размерностями не учитывался. В результате расчета были получены зависимости скорости релаксации электронов от поперечного

размера квантовых точек для случаев динамически экранированного, статически экранированного и неэкранированного кулоновского взаимодействий. У всех зависимостей был обнаружен максимум, по порядку величины равный 10^{12} - 10^{13} с^{-1} , а ширины соответствующих релаксационных окон составляли десятки миллиэлектронвольт (рис. 6.6.1). Также в работе [6.3.4] были получены теоретические зависимости скорости релаксации от концентрации электронно-дырочных пар (при 0 К) и температуры. Было показано, что эффективное рассеяние энергии носителей заряда квантовой точки на электронно-дырочной плазме имеет место в достаточно широком диапазоне концентраций ($n \sim 10^9$ - 10^{12} см^{-2}) и температур ($T \sim 0$ -100 К).

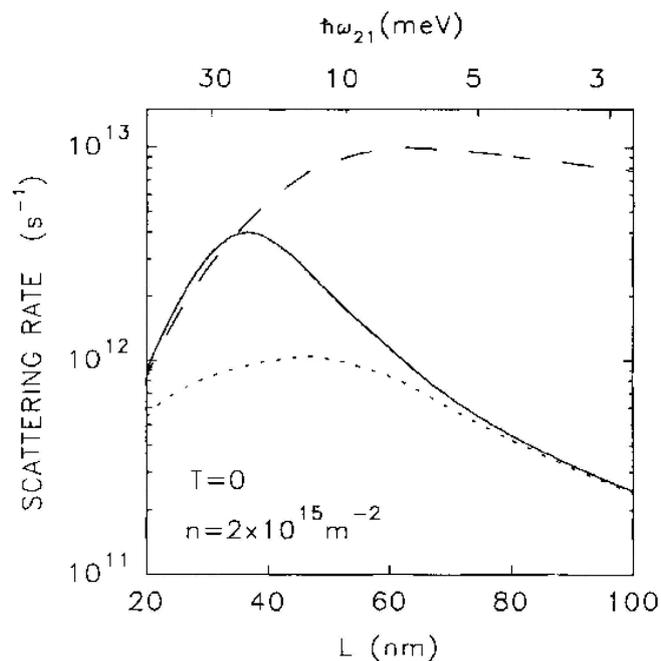


Рис. 6.6.1. Скорость Оже релаксации как функция размера квантовой точки. Сплошная, пунктирная и штриховая линии соответствуют динамически экранированному, статически экранированному и неэкранированному взаимодействиям. На верхнем масштабе показано расстояние между энергетическими уровнями, участвующими в переходе.

Более универсальный механизм Оже релаксации был предложен в работе [6.6.7]. Суть его заключается в передаче большей части энергии возбужденных электронов, находящихся в зоне проводимости квантовой точки, дыркам, которые затем, благодаря плотному энергетическому спектру валентной зоны, быстро релаксируют в основное состояние. Расчет показал, что время релаксации электрона из первого возбужденного состояния сферической CdSe квантовой точки почти не меняется при увеличении ее радиуса от 2 до 4 нм и составляет примерно 2 пс. Кроме того, было обнаружено, что за счет смешения состояний легких и тяжелых дырок процесс Оже релаксации многократно ускоряется и может протекать значительно быстрее, чем излучательная рекомбинация.

Таким образом, несмотря на высокую эффективность, механизмы Оже релаксации [6.3.4,26], так же как и механизмы, рассматривавшиеся до этого,

по-видимому, не в состоянии объяснить наличие интенсивной люминесценции во всех экспериментах без исключения. В частности, такое объяснение оказывается несостоятельным при отсутствии плотной электронно-дырочной плазмы [6.6.8]. Кроме того, как отмечено в работе [6.6.7], даже при наличии таковой, скорость релаксации посредством предложенного в работе механизма оказывается очень чувствительной к параметрам энергетических зон (таким, как m_e/m_{hh} и m_{lh}/m_{hh}), уменьшаясь порой на несколько порядков, при изменении хотя бы одного из них менее чем в два раза.

ГЛАВА 7. СУПЕРСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ

§7.1. Одномерные суперструктуры

Одномерные суперструктуры (цепочки и кольца) [7.1.1, 7.1.2], состоящие из полупроводниковых квантовых точек, привлекают все возрастающее внимание исследователей, поскольку такие системы представляют интерес для ряда прикладных задач, связанных с созданием эффективных люминесцентных маркеров и сенсоров [7.1.3, 7.1.4], низкопороговых лазеров [7.1.5], клеточных автоматов [7.1.6], квантовых компьютеров [7.1.7-7.1.9] и элементов солнечной энергетики. Кроме того, ансамбли квантовых точек являются хорошими модельными объектами для изучения различных физических эффектов, присущих низкоразмерным системам.

Так как предполагается, что квантовые точки, образующие цепочки и кольца, расположены достаточно близко друг к другу, то несомненный интерес представляет исследование безызлучательного переноса энергии в этих структурах. Из-за малого расстояния между квантовыми точками электростатическое взаимодействие между их электронными подсистемами является важным фактором, определяющим электронные и оптические свойства ансамблей квантовых точек. Это взаимодействие может приводить как к некогерентному, так и когерентному переносу энергии между квантовыми точками, как это имеет место для атомных и молекулярных систем. Наличие или отсутствие когерентных эффектов при переносе энергии от квантовой точки-донора к квантовой точке-акцептору определяется соотношением между скоростью переноса энергии γ_{DA} и скоростью дефазировки Γ_{DA} этого перехода. Если $\Gamma_{DA} \gg \gamma_{DA}$, тогда имеет место некогерентный перенос энергии; в обратном случае когерентные эффекты могут давать вклад в перенос энергии между квантовыми точками.

Отметим, что существуют два режима некогерентного переноса энергии, которые отличаются друг от друга в зависимости от соотношения между γ_{DA} и скоростью внутризонной релаксации γ_A в квантовой точке-акцепторе. Если $\gamma_{DA} \ll \gamma_A$, тогда все электрон-дырочные пары, возбужденные в квантовой точке-акцепторе вследствие переноса энергии будут быстро релаксировать в нижайшее энергетическое состояние и перенос энергии будет необратимым. С другой стороны, если $\gamma_{DA} \geq \gamma_A$, то некоторые из электрон-дырочных пар акцептора отдадут свою энергию донору вследствие обратного переноса энергии. Таким образом, в этом случае перенос энергии будет обратимым.

Среди всего многообразия возможных конфигураций цепочек и колец, которые можно построить из квантовых точек, мы ограничимся двумя наиболее простыми, а именно, прямолинейной цепочкой (рис. 7.1.1) и круговым кольцом (рис. 7.1.2).

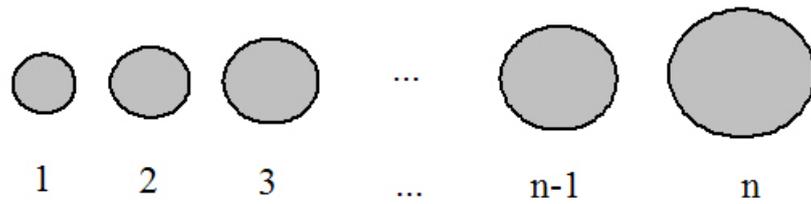


Рис. 7.1.1. Схематическое изображение прямолинейной цепочки из n полупроводниковых квантовых точек сферической формы. Радиус квантовых точек возрастает с их номером.

Будем считать, что квантовые точки, образующие наноструктуры рис. 7.1.1 и 7.1.2, обладают сферической формой. Предположим, что реализуется некогерентный режим безызлучательного переноса энергии, причем перенос имеет место лишь между ближайшими соседями. Если перенос необратимый, то он идет от квантовых точек меньшего радиуса к квантовым точкам большего радиуса. В противном случае необходимо учитывать возможность переноса энергии от квантовых точек большего размера к квантовым точкам меньшего размера. Рассмотрим ситуацию, при которой свет резонансно возбуждает только точку с минимальным радиусом. В нашем случае – это квантовая точка с номером 1. Именно она является донором энергии для всех остальных квантовых точек.

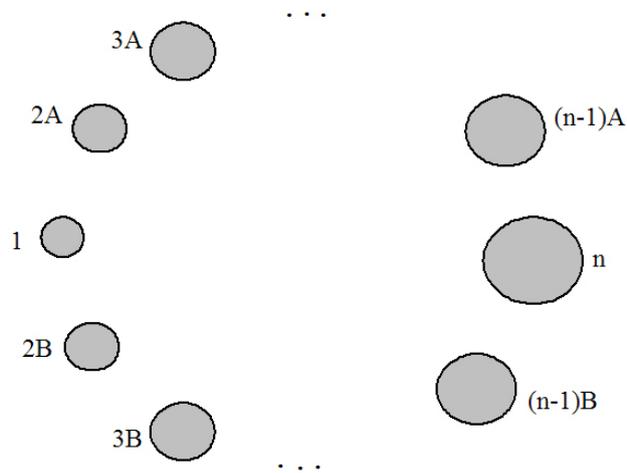


Рис. 7.1.2. Схематическое изображение кругового кольца из $2n-2$ полупроводниковых квантовых точек сферической формы. Радиус квантовых точек возрастает с их номером.

Проведем анализ стационарной населенности в системах, изображенных на рис. 7.1.1 и 7.1.2. Рассмотрим энергетическую диаграмму (рис. 7.1.3), соответствующую рис. 7.1.1. Для описания стационарных населенностей воспользуемся уравнениями баланса, предполагая, что скорость возбуждения донора равна G и перенос необратимый

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_1 &= G - \gamma_1^{(1)} \rho_1 - \gamma_{DA}^{(1)} \rho_1, \\
\dot{\rho}_2 &= \gamma_{DA}^{(1)} \rho_1 - \gamma_1^{(2)} \rho_2 - \gamma_{DA}^{(2)} \rho_2, \\
\dot{\rho}_3 &= \gamma_{DA}^{(2)} \rho_2 - \gamma_1^{(3)} \rho_3 - \gamma_{DA}^{(3)} \rho_3, \\
&\vdots \\
\dot{\rho}_{n-1} &= \gamma_{DA}^{(n-2)} \rho_{n-2} - \gamma_1^{(n-1)} \rho_{n-1} - \gamma_{DA}^{(n-1)} \rho_{n-1}, \\
\dot{\rho}_n &= \gamma_{DA}^{(n-1)} \rho_{n-1} - \gamma_1^{(n)} \rho_n.
\end{aligned} \tag{7.1.1}$$

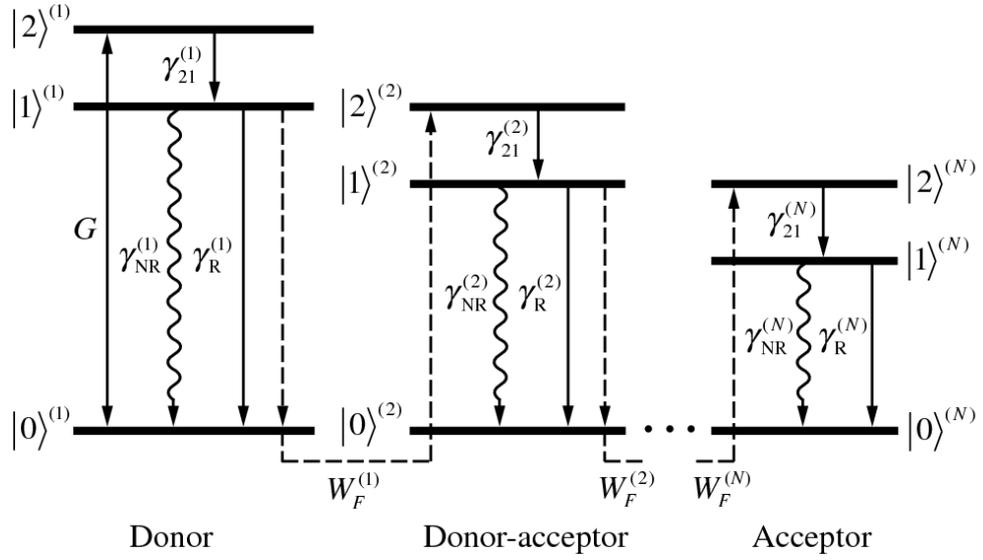


Рис. 7.1.3. Энергетическая диаграмма, процесс переноса энергии. $\gamma_{21}^{(i)}$ - скорость внутризонной релаксации энергии в i -ой квантовой точке. Остальные обозначения определены в тексте.

В (7.1.1) $\gamma_1^{(i)} = \gamma_{NR}^{(i)} + \gamma_R^{(i)}$ - полная скорость релаксации населенности состояния i -ой квантовой точки, участвующего в процессе переноса, $\gamma_{NR}^{(i)}$ - скорость безызлучательной релаксации, $\gamma_R^{(i)}$ - скорость излучательной релаксации, $\gamma_{DA}^{(i)}$ - скорость переноса энергии от i -ой квантовой точки к $i+1$ -ой. В стационарном состоянии решения (7.1.1) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)}}, \quad \rho_2 = \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)}} \frac{\gamma_{DA}^{(1)}}{\gamma_{DA}^{(2)} + \gamma_1^{(2)}}, \quad \rho_3 = \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)}} \frac{\gamma_{DA}^{(1)}}{\gamma_{DA}^{(2)} + \gamma_1^{(2)}} \frac{\gamma_{DA}^{(2)}}{\gamma_{DA}^{(3)} + \gamma_1^{(3)}}, \dots \\
\rho_n &= \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)}} \frac{\gamma_{DA}^{(1)}}{\gamma_{DA}^{(2)} + \gamma_1^{(2)}} \times \dots \times \frac{\gamma_{DA}^{(n-2)}}{\gamma_{DA}^{(n-1)} + \gamma_1^{(n-1)}} \frac{\gamma_{DA}^{(n-1)}}{\gamma_1^{(n)}}.
\end{aligned} \tag{7.1.2}$$

В случае кольца квантовых точек (рис. 7.1.2) система уравнений баланса более сложная, поскольку учитывает разветвление потока переносимой энергии:

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_1 &= G - \gamma_1^{(1)} \rho_1 - \gamma_{DA}^{(1A)} \rho_1 - \gamma_{DA}^{(1B)} \rho_1, \\
\dot{\rho}_{2A} &= \gamma_{DA}^{(1A)} \rho_1 - \gamma_1^{(2A)} \rho_{2A} - \gamma_{DA}^{(2A)} \rho_{2A}, \\
\dot{\rho}_{2B} &= \gamma_{DA}^{(1B)} \rho_1 - \gamma_1^{(2B)} \rho_{2B} - \gamma_{DA}^{(2B)} \rho_{2B}, \\
\dot{\rho}_{3A} &= \gamma_{DA}^{(2A)} \rho_{2A} - \gamma_1^{(3A)} \rho_{3A} - \gamma_{DA}^{(3A)} \rho_{3A}, \\
\dot{\rho}_{3B} &= \gamma_{DA}^{(2B)} \rho_{2B} - \gamma_1^{(3B)} \rho_{3B} - \gamma_{DA}^{(3B)} \rho_{3B}, \\
&\vdots \\
\dot{\rho}_{(n-1)A} &= \gamma_{DA}^{((n-2)A)} \rho_{(n-2)A} - \gamma_1^{((n-1)A)} \rho_{(n-1)A} - \gamma_{DA}^{((n-1)A)} \rho_{(n-1)A}, \\
\dot{\rho}_{(n-1)B} &= \gamma_{DA}^{((n-2)B)} \rho_{(n-2)B} - \gamma_1^{((n-1)B)} \rho_{(n-1)B} - \gamma_{DA}^{((n-1)B)} \rho_{(n-1)B}, \\
\dot{\rho}_n &= \gamma_{DA}^{((n-1)A)} \rho_{(n-1)A} + \gamma_{DA}^{((n-1)B)} \rho_{(n-1)B} - \gamma_1^{(n)} \rho_n.
\end{aligned} \tag{7.1.3}$$

Ее решение определяется следующими рекуррентными соотношениями:

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1A)} + \gamma_{DA}^{(1B)} + \gamma_1^{(1)}}, \\
\rho_{2A} &= \frac{\gamma_{DA}^{(1A)}}{\gamma_{DA}^{(2A)} + \gamma_1^{(2A)}} \rho_1, \quad \rho_{2B} = \frac{\gamma_{DA}^{(1B)}}{\gamma_{DA}^{(2B)} + \gamma_1^{(2B)}} \rho_1, \\
\rho_{3A} &= \frac{\gamma_{DA}^{(2A)}}{\gamma_{DA}^{(3A)} + \gamma_1^{(3A)}} \rho_{2A}, \quad \rho_{3B} = \frac{\gamma_{DA}^{(2B)}}{\gamma_{DA}^{(3B)} + \gamma_1^{(3B)}} \rho_{2B}, \\
&\vdots \\
\rho_{(n-1)A} &= \frac{\gamma_{DA}^{((n-2)A)}}{\gamma_{DA}^{((n-1)A)} + \gamma_1^{((n-1)A)}} \rho_{(n-2)A}, \quad \rho_{(n-1)B} = \frac{\gamma_{DA}^{((n-2)B)}}{\gamma_{DA}^{((n-1)B)} + \gamma_1^{((n-1)B)}} \rho_{(n-2)B}, \\
\rho_n &= \frac{\gamma_{DA}^{((n-1)A)}}{\gamma_1^{(n)}} \rho_{(n-1)A} + \frac{\gamma_{DA}^{((n-1)B)}}{\gamma_1^{(n)}} \rho_{(n-1)B}.
\end{aligned} \tag{7.1.4}$$

Проведем простейший анализ полученного результата. Пусть наша цепочка состоит из 2 точек. Тогда

$$\rho_1 = \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)}}, \quad \rho_2 = \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)}} \frac{\gamma_{DA}^{(1)}}{\gamma_1^{(2)}}. \tag{7.1.5}$$

Рассмотрим случай $\gamma_1^{(1)}, \gamma_1^{(2)} \gg \gamma_{DA}^{(1)}$, когда релаксация в квантовых точках доминирует. Видно, что населенность в акцепторе будет существенно меньше, чем в доноре. Параметр малости равен $\gamma_{DA}^{(1)} / \gamma_1^{(2)}$

$$\rho_1 = \frac{G}{\gamma_1^{(1)}}, \quad \rho_2 = \frac{G}{\gamma_1^{(1)}} \frac{\gamma_{DA}^{(1)}}{\gamma_1^{(2)}}. \quad (7.1.6)$$

Рассмотрим обратный случай $\gamma_1^{(1)}, \gamma_1^{(2)} \ll \gamma_{DA}^{(1)}$, когда перенос доминирует

$$\rho_1 = \frac{G}{\gamma_{DA}^{(1)}}, \quad \rho_2 = \frac{G}{\gamma_1^{(2)}}. \quad (7.1.7)$$

Видно, что населенность в акцепторе существенно выше, чем в доноре.

Используя систему решений (7.1.2), можно грубо оценить длину эффективного распространения возбуждения. Предположим, что скорости релаксации и скорости переноса всех точек одинаковы:

$$\gamma_1^{(i)} = \gamma_1, \quad \gamma_{DA}^{(i)} = \gamma_0.$$

Тогда можно выбрать следующий критерий. Если населенность в n -ой квантовой точке равна населенности в первой, то перенос энергии на n квантовых точек является эффективным. Из (7.1.2) получаем

$$\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_1 + \gamma_0} \right)^{n-2} \frac{\gamma_0}{\gamma_1} = 1. \quad (7.1.8)$$

Отсюда следует, что

$$n = 2 + \frac{\ln(\gamma_0 / \gamma_1)}{\ln(1 + \gamma_1 / \gamma_0)} \quad (7.1.9)$$

номер квантовой точки, в которой населенность равна населенности первой. Можно выбрать другой критерий эффективности переноса энергии.

Несомненный интерес представляет и случай нестационарного фотовозбуждения. Наметим способ анализа этой ситуации для цепочки квантовых точек. Как и прежде кинетика населенности описывается системой уравнений (7.1.2), но скорость возбуждения донора $G(t)$ импульсом света является функцией времени t . Полагая, что достаточно короткий импульс приходит в момент времени $t=0$ и $G(t)$ имеет следующий вид $G(t)=G_0\delta(t)$, можно получить простое аналитическое решение системы (7.2) в виде

$$\rho_1 = G_0 e^{-(\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)})t},$$

$$\rho_2 = G_0 \frac{\gamma_{DA}^{(1)}}{\gamma_{DA}^{(2)} - \gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(2)} - \gamma_1^{(1)}} \left[e^{-(\gamma_{DA}^{(1)} + \gamma_1^{(1)})t} - e^{-(\gamma_{DA}^{(2)} + \gamma_1^{(2)})t} \right], \quad (7.1.10)$$

$$\vdots$$

Эти результаты можно использовать для описания различных оптических эффектов в цепочках и кольцах, построенных из полупроводниковых квантовых точек. Предложенная нами модель допускает обобщение и на другие режимы переноса энергии. Важно отметить, что ключевым параметром, определяющим эффективность безызлучательного транспорта энергии фотовозбуждений является скорость переноса энергии γ_{DA} между двумя квантовыми точками.

§7.2. Двумерные суперструктуры

Полупроводниковые нанокристаллы представляют собой многообещающие строительные блоки для создания различных нанобъектов. В частности, они могут быть использованы для конструирования упорядоченных (периодических) наноструктур. В таких наноструктурах возникают новые квазичастицы, подобные экситонам в молекулярных кристаллах, обладающие зонным энергетическим спектром. Несмотря на то, что возможность создания одно-, двух- и трехмерных периодических ансамблей квантовых точек [7.2.1-7.2.3] продемонстрирована довольно давно, теоретическое описание этих объектов находится в начальной стадии развития. Известно лишь несколько попыток теоретического исследования коллективных возбуждений электронной подсистемы. В этих работах для описания экситонных зонных состояний в упорядоченных ансамблях квантовых точек применяют модель Кронига-Пенни [7.2.4-7.2.7], а также приближение слабой связи [7.2.8-7.2.11]. Однако на наш взгляд наиболее перспективными методами анализа коллективных возбуждений в упорядоченных массивах квантовых точек являются методы, развитые для молекулярных кристаллов. В их основе лежит предположение, что нам известны волновые функции φ_i и соответствующие энергии E_i для изолированной квантовой точки:

$$H\varphi_i = E_i\varphi_i, \quad (7.2.1)$$

где i – набор квантовых чисел, характеризующих состояние (возможно вырожденное).

Рассмотрим двумерный (плоский) кристалл, образованный одинаковыми квантовыми точками, ориентация кристаллографических осей которых совпадает. Известно, что существует пять двумерных решеток Браве: косоугольная (рис. 7.2.1), квадратная, гексагональная, прямоугольная, центрированная прямоугольная (рис. 7.2.2).

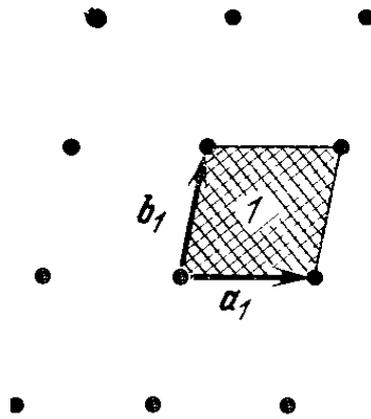


Рис. 7.2.1. Косоугольная двумерная решетка Браве.

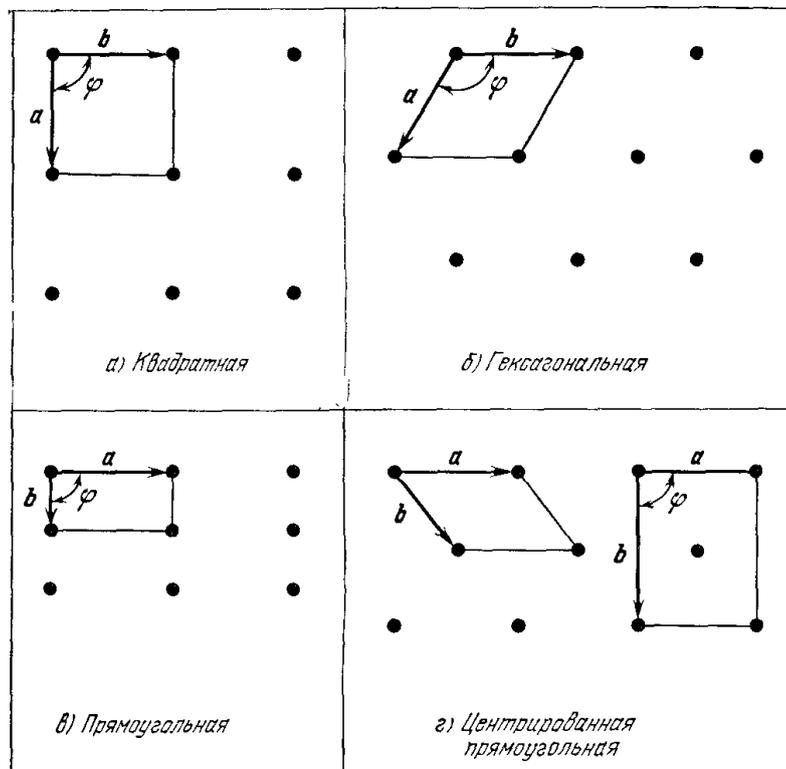


Рис. 7.2.2. Двумерная решетка Браве.

Параметры этих решеток приведены в таблице 7.2.1. Допустим, что в элементарной ячейке кристалла, образованного квантовыми точками, содержится одна квантовая точка. Если \mathbf{n} - целочисленный вектор решетки

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b}, \quad (7.2.2)$$

где n_i - целые числа ($i=1,2$), а \mathbf{a} и \mathbf{b} - базисные орты, то оператор Гамильтониана кристалла можно представить как

$$H = \sum_{\mathbf{n}} H_{\mathbf{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} V_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}, \quad (7.2.3)$$

где $V_{\mathbf{n},\mathbf{m}}$ - оператор кулоновского взаимодействия квантовых точек, в двойной сумме отсутствуют слагаемые с $\mathbf{n} = \mathbf{m}$. В операторе (7.2.3) учтено лишь мгновенное кулоновское взаимодействие между зарядами, образующими кристалл.

Таблица 7.2.1. Параметры двумерных решеток Браве.

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b, \varphi \neq 90$	2
Квадратная	Квадрат; $a = b, \varphi = 90$	$4mm$
Гексагональная	60° -ный ромб; $a = b, \varphi = 120$	$6mm$
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b, \varphi = 90$	$1mm$
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b, \varphi = 90$	$2mm$

Обозначение mm указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

Волновую функцию основного состояния кристалла можно представить в виде антисимметризованного по всем электронам произведения волновых функций отдельных квантовых точек, находящихся в основном состоянии. Однако обменные члены межточечного взаимодействия в нижайших состояниях точечного возбуждения, и тем более в основном состоянии кристалла, малы. Поэтому в дальнейшем обменные эффекты учитывать не будем. В этом приближении волновая функция основного состояния кристалла может быть представлена в следующем виде

$$\Psi_0 = \prod_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}^{(0)}, \quad (7.2.4)$$

где $\psi_{\mathbf{n}}^{(0)}$ - детерминанты Слейтера, построенные из одночастичных волновых функций квантовой точки, которые соответствуют полностью заполненным валентным зонам v и пустым зонам проводимости c

$$\psi_{\mathbf{n}}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{v_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \varphi_{v_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}2}) & \dots & \varphi_{v_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \\ \varphi_{v_2}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \varphi_{v_2}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}2}) & \dots & \varphi_{v_2}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_{v_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \varphi_{v_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}2}) & \dots & \varphi_{v_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \end{vmatrix}, \quad (7.2.5)$$

N – число электронов в квантовой точке. Используя (7.2.5), можно вычислить энергию основного состояния кристалла

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = N_{QD} E_0^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \int d\tau \psi_{\mathbf{n}}^{(0)*} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)*} V_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \psi_{\mathbf{n}}^{(0)} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)}, \quad (7.2.6)$$

где N_{QD} – число квантовых точек, $E_0^{(0)}$ – энергия основного состояния квантовой точки, знак $\int d\tau$ означает сумму взаимодействий между электронами точки \mathbf{n} и точки \mathbf{m} , а также интегрирование по координатам электронов.

Волновая функция кристалла, отвечающая одной возбужденной квантовой точке, например \mathbf{n} , имеет следующий вид:

$$\Psi_{\mathbf{n}}^{(f)} = \psi_{\mathbf{n}}^{(f)} \prod_{\mathbf{m} \neq \mathbf{n}} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)}, \quad (7.2.7)$$

где $\psi_{\mathbf{n}}^{(f)}$ – детерминант Слейтера, в котором один электрон из валентной зоны из состояния vi_f переведен в зону проводимости в состояние cj_f

$$\psi_{\mathbf{n}}^{(f)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{vi_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \cdot & \varphi_{vi_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f-1}) & \varphi_{vi_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f}) & \varphi_{vi_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f+1}) & \cdot & \varphi_{vi_1}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_{vi_{f-1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \cdot & \varphi_{vi_{f-1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f-1}) & \varphi_{vi_{f-1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f}) & \varphi_{vi_{f-1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f+1}) & \cdot & \varphi_{vi_{f-1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \\ \varphi_{cj_f}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \cdot & \varphi_{cj_f}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f-1}) & \varphi_{cj_f}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f}) & \varphi_{cj_f}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f+1}) & \cdot & \varphi_{cj_f}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \\ \varphi_{vi_{f+1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \cdot & \varphi_{vi_{f+1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f-1}) & \varphi_{vi_{f+1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f}) & \varphi_{vi_{f+1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f+1}) & \cdot & \varphi_{vi_{f+1}}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_{vi_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}1}) & \cdot & \varphi_{vi_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f-1}) & \varphi_{vi_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f}) & \varphi_{vi_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}f+1}) & \cdot & \varphi_{vi_N}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}N}) \end{vmatrix}. \quad (7.2.8)$$

Если бы межточечного взаимодействия не было, то энергия кристалла, соответствующая функции (7.2.7), была бы равна

$$E_f = (N_{QD} - 1) E_0^{(0)} + E_f^{(0)}. \quad (7.2.9)$$

Следует подчеркнуть, что состояние кристалла, к которому относится волновая функция (7.2.7), N кратно вырождено, поскольку энергия кристалла не зависит от того, какая квантовая точка находится в возбужденном состоянии. Межточечное взаимодействие снимает это вырождение.

Чтобы найти энергию кристалла в первом приближении по межточечному взаимодействию, необходимо построить правильные линейные комбинации волновых функций (7.2.7), которые диагонализуют оператор межточечного взаимодействия.

Поскольку искомые линейные комбинации должны быть собственными функциями оператора трансляции, их можно представить следующим образом:

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}^{(f)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} u_{\alpha\beta}^{(f)}(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{n}\beta}^{(f)}, \quad (7.2.10)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор возбуждения кристалла, f – обозначает уровень энергии квантовой точки, который может быть вырожденным с кратностью σ , индексы α и β – нумеруют вырожденные состояния, коэффициенты $u_{\alpha\beta}^{(f)}(\mathbf{k})$ являются элементами унитарной матрицы

$$\sum_{\alpha} u_{\alpha\beta}^{(f)}(\mathbf{k}) u_{\alpha\gamma}^{(f)*}(\mathbf{k}) = \delta_{\beta\gamma}, \quad \sum_{\alpha} u_{\gamma\alpha}^{(f)*}(\mathbf{k}) u_{\beta\alpha}^{(f)}(\mathbf{k}) = \delta_{\beta\gamma}. \quad (7.2.11)$$

Матричные элементы $u_{\alpha\beta}^{(f)}(\mathbf{k})$ удовлетворяют следующей системе уравнений

$$\sum_{\alpha=1}^{\sigma} (L_{\beta\alpha}^{(f)}(\mathbf{k}) - E_f^{(\gamma)}(\mathbf{k}) \delta_{\beta\alpha}) u_{\gamma\alpha}^{(f)}(\mathbf{k}) = 0, \quad (7.2.12)$$

где

$$\begin{aligned} L_{\beta\alpha}^{(f)}(\mathbf{k}) &= E_f \delta_{\beta\alpha} + M_{\beta\alpha}^f(\mathbf{k}), \\ E_f &= E_f^{(0)} - E_0^{(0)} + D_{\beta}^f, \quad M_{\beta\alpha}^f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} M_{\mathbf{m}\mathbf{m}}^{\beta\alpha} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})}, \\ D_{\beta}^f &= \sum_{\mathbf{m}} \left(\langle \psi_{\mathbf{n}\beta}^{(f)} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)} | V_{\mathbf{m}\mathbf{n}} | \psi_{\mathbf{n}\beta}^{(f)} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)} \rangle - \langle \psi_{\mathbf{n}}^{(0)} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)} | V_{\mathbf{m}\mathbf{n}} | \psi_{\mathbf{n}}^{(0)} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)} \rangle \right), \\ M_{\mathbf{m}\mathbf{m}}^{\beta\alpha} &= \langle \psi_{\mathbf{n}\beta}^{(f)} \psi_{\mathbf{m}}^{(0)} | V_{\mathbf{m}\mathbf{n}} | \psi_{\mathbf{n}}^{(0)} \psi_{\mathbf{m}\alpha}^{(f)} \rangle. \end{aligned} \quad (7.2.13)$$

Условием разрешимости (7.2.12) является равенство нулю определителя

$$\left| L_{\beta\alpha}^{(f)}(\mathbf{k}) - E_f(\mathbf{k}) \delta_{\beta\alpha} \right| = 0. \quad (7.2.14)$$

Выражение (7.2.14) представляет собой уравнение степени σ относительно $E_f(\mathbf{k})$. Его корни определяют σ экситонных зон.

7.2.1. Экситонные зоны двумерных суперкристаллов

Изложенная выше теория может применяться для изучения экситонов в суперкристаллах на основе квантовых точек и иллюстрации возможности конструирования их дисперсии путем вариации расположения и свойств квантовых точек.

В первом приближении связь электрически нейтральных квантовых точек расположенных в узлах \mathbf{n} и \mathbf{m} двумерной простой решетки

обусловлена диполь - дипольным взаимодействием их электронов. Если положения электронов в системе отсчета суперкристалла дается радиус векторами \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_m , которые отсчитываются от центров квантовых точек, тогда оператор диполь - дипольного взаимодействия можно записать как

$$\hat{V}_{nm} = \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m) - 3(\mathbf{e}_{nm} \cdot \mathbf{r}_n)(\mathbf{e}_{nm} \cdot \mathbf{r}_m)}{|\mathbf{m} - \mathbf{n}|^3}, \quad (7.2.1.1)$$

где e заряд свободного электрона

$$\mathbf{e}_{nm} = (\mathbf{m} - \mathbf{n}) / |\mathbf{m} - \mathbf{n}|,$$

ε эффективная диэлектрическая проницаемость, которая учитывает экранирование потенциала взаимодействия квантовыми точками, подложкой и окружающей средой. В случае сферических квантовых точек с высокочастотной проницаемостью ε_{QD} , внедренных в матрицу с высокочастотной проницаемостью ε_h , мы имеем

$$\varepsilon = (\varepsilon_{QD} + 2\varepsilon_h)^2 / (9\varepsilon_h).$$

Для вычисления матричных элементов, входящих в (7) необходимо, во-первых, выразить радиус-вектор электрона $\mathbf{r}_n \equiv (x, y, z)$ через радиус $\mathbf{R}_n \equiv (X, Y, Z)$ того же электрона в кристаллографической системе координат. Это можно сделать, вращая кристаллографическую систему точки \mathbf{n} на определенный угол ψ_n вокруг единичного вектора $\mathbf{u}(\vartheta_n, \varphi_n)$, чье направление определяется полярным углом ϑ_n и азимутальным углом φ_n . Такое преобразование координат описывается тензором вращения $\Theta(\vartheta_n, \varphi_n, \psi_n)$ через преобразование $\mathbf{r}_n = \Theta(\vartheta_n, \varphi_n, \psi_n)\mathbf{R}_n$.

Рассмотрим нижайшие по энергии дипольно-разрешенные состояния квантовых точек. Оптические переходы с участием этих состояний обладают минимальными скоростями дефазировки, что способствует образованию когерентных экситонных состояний суперкристалла. Мы ограничим наше рассмотрение трехзонной моделью валентной зоны, для которой система (7) может быть решена аналитически. Предположим, что волновая функция $|S\rangle$ зоны проводимости полностью симметрична в центре зоны Бриллюэна, тогда как валентная зона трехкратно вырождена и описывается волновыми функциями $|X\rangle$, $|Y\rangle$ и $|Z\rangle$ с симметриями соответствующих координат кристаллографической системы. Если мы пренебрежем спином электрона, эта ситуация соответствует $\mu_v = 3$ и $\mu_c = 1$. В случае, когда кристаллографические оси всех квантовых точек ориентированы одинаково в

пространстве, энергии экситонных зон не зависят от углов ϑ , φ и ψ . Согласно (7.2.14) эти энергии имеют вид

$$E_\gamma(\mathbf{k}) = \Delta E + CE_\gamma, \quad \gamma = 1, 2, 3, \quad (7.2.1.2)$$

где $C = 2e^2 \langle S|Z|Z \rangle^2 / (\epsilon a^3)$, $\langle S|Z|Z \rangle = \langle S|Y|Y \rangle = \langle S|X|X \rangle$ матричный элемент электронной координаты, E_γ безразмерная функция, представляющая зависимость экситонной энергии от волнового вектора. В дальнейшем, для краткости, будем называть E_γ экситонной зонной энергией.

Вычисления показывают, экситонные энергии для четырех решеток Браве с плоскостью зеркального отражения $x=0$ и $y=0$ даются следующими выражениями

$$E_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \frac{\eta a^3}{(n_x^2 + n_y^2)^{3/2}} \cos k_x n_x \cos k_y n_y \quad (7.2.1.3a)$$

и

$$E_{2,3} = -\frac{E_1}{2} \pm \frac{3}{2} \sqrt{A^2 + B^2}, \quad (7.2.1.3b)$$

где $\eta = 1 + (1 - \delta_{n_x,0})(1 - \delta_{n_y,0})$, δ_{ij} символ Кронекера,

$$A = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \frac{\eta a^3 (n_x^2 - n_y^2)}{(n_x^2 + n_y^2)^{5/2}} \cos k_x n_x \cos k_y n_y \quad (7.2.1.4a)$$

и

$$B = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \frac{4a^3 n_x n_y}{(n_x^2 + n_y^2)^{5/2}} \sin k_x n_x \sin k_y n_y \quad (7.2.1.4b)$$

Здесь суммирование выполняется по координатам всех квантовых точек в первом квадранте двумерной декартовой системы, включая точки, лежащие на координатных осях, но исключая точку в начале координат.

Теперь применим полученные выражения для демонстрации возможности конструирования экситонных зон в суперкристаллах на основе квантовых точек.

7.2.2 Суперкристаллы с квадратной и прямоугольной решетками

Положение квантовых точек в квадратной решетке задается набором векторов $\mathbf{n} = a(l\hat{x} + m\hat{y})$, где l и m целые числа, а \hat{x} и \hat{y} единичные вектора. Соответствующие экситонные энергетические зоны, вычисленные по (7.2.1.3) и (7.2.1.4), показаны на рисунках 7.2.3(а)-(с). Видно, что абсолютные максимумы первой, второй и третьей зон расположены в точках Γ , X и M , в

то время как их абсолютные минимумы находятся в точках М, Г, Х. Вторая и третья зоны касаются друг друга в точках Г и М, и пересекают первую зону вдоль кривых $A^2 + B^2 = E_1^2$, определяющих дважды вырожденные состояния. Экситонные энергии в точках симметрии обратного пространства и поведение энергетических зон вдоль линий симметрии Δ , Z и Σ суммируются в таблице 7.2.2.

Видно, что абсолютные максимумы первой, второй и третьей зон расположены в точках Г, Х и М, в то время как их абсолютные минимумы находятся в точках М, Г, Х. Вторая и третья зоны касаются друг друга в точках Г и М, и пересекают первую зону вдоль кривых $A^2 + B^2 = E_1^2$, определяющих дважды вырожденные состояния. Экситонные энергии в точках симметрии обратного пространства и поведение энергетических зон вдоль линий симметрии Δ , Z и Σ суммируются в таблице 7.2.2.

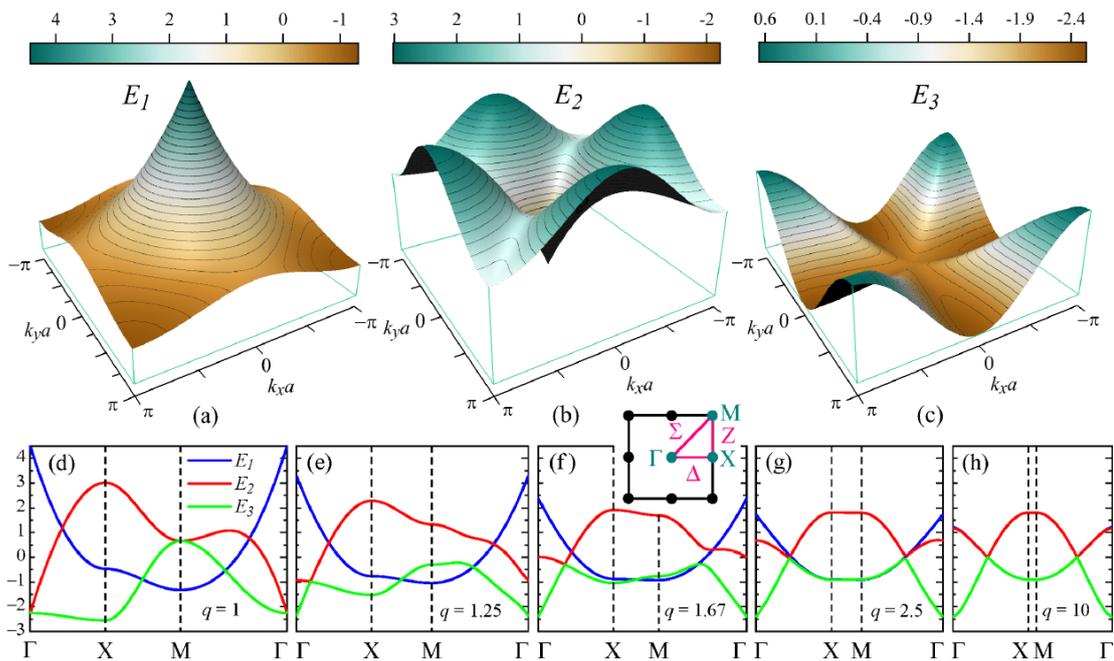


Рис. 7.2.3 – Энергетические зоны экситонов (a) E_1 , (b) E_2 , (c) E_3 в первой зоне Бриллюэна в двумерном суперкристалле с квадратной решеткой Браве. [(d)-(h)] Модификация экситонных зон при трансформации (d) квадратной решетки в [(e)-(h)] прямоугольные решетки с $q=1.25, 1.67, 10$ [$q=b/a$]. Синие, красные и зеленые кривые соответствуют первой, второй и третьей зонам соответственно. Вставка в (f) показывает точки симметрии и линии симметрии в обратном пространстве.

В отличие от первой зоны, которая имеет 4 простые седловые точки в точках Х, 4 простые седловые точки второй зоны лежат на линии Σ благодаря наличию локального минимума в точке М. Эти четыре точки особенно интересны, поскольку они соответствуют бесконечной плотности состояний, которая расходится при подходе к ее энергии E_c как $-\ln|E - E_c|$.

Третья зона имеет только одну седловую точку 3-го порядка в центре зоны Брлюллиэна.

Отличительными особенностями экситонного энергетического спектра (рисунок 7.2.3) являются острый пик и острый провал в точке Γ первой и второй зон. Можно видеть из (7.2.1.3) и (7.2.1.4), что $\nabla_{\mathbf{k}} E_1|_{\mathbf{k}=0} = \nabla_{\mathbf{k}} E_2|_{\mathbf{k}=0} = 0$, т.е. групповая скорость экситона вблизи пика и провала обращается в нуль.

Эти особенности являются типичными для спектров двумерных периодических систем и проявляются, например, как конус Дирака в электронном спектре графена. Групповая скорость также обращается в нуль на границе зоны Бриллюэна, где $\nabla_{\mathbf{k}} E_{\gamma} = 0$ для всех трех энергетических зон.

Таблица 7.2.2 – Поведение зонных энергий экситонов вблизи точек симметрии и вдоль линий симметрии в первой зоне Бриллюэна двумерного суперкристалла с квадратной решеткой Браве. Числа это величины E_{γ} в соответствующих точках.

Стрелки , , и  показывают монотонный рост, монотонное уменьшение и рост вслед за уменьшением, соответственно

	Γ	X	M	Δ	Z	Σ
E_1	absolute maximum 4.52	1st-order saddle point -0.47	absolute minimum -1.32			
E_2	absolute minimum -2.26	absolute maximum 3.02	local minimum 0.66			
E_3	3rd-order saddle point -2.26	absolute minimum -2.55	absolute maximum 0.66			

Зонная структура и связанные с ней свойства суперкристаллов могут конструироваться путем изменения размеров элементарной ячейки или расположения квантовых точек. В первом случае топология экситонных зон остается неизменной, в то время как энергии масштабируются как $1/a^3$. Простейший путь модификации периодического расположения квантовых точек во втором случае это понижение симметрии квадратной решетки путем растяжения или сжатия ее элементарной ячейки вдоль одного из примитивных векторов. Результирующая трансформация тогда будет описываться фактором $q = b/a$. Рисунки 7.2.3(d)-(h) показывают как экситонный энергетический спектр модифицируется когда q возрастает от 1 до 10. Можно видеть, что даже слабое растяжение $q=1.25$ квадратной решетки снимает вырождение второй и третьей зон в точках Γ и M. В то же время, вблизи центра зоны Бриллюэна возникает новый тип вырождения. Это связано с антипересечением второй и третьей зон в точках, где $A=B=0$ и $E_2=E_3=-E_1/2$.

Когда фактор растяжения возрастает (рисунки 7.2.3(e)-(g)), энергетические зоны E_1 , E_2 , E_3 испытывают ряд изменений. Наименьшая модификация имеет место в первой зоне, чья энергетическая ширина просто уменьшается, тогда как зонная топология сохраняется. Изменения второй и третьей зон более драматические. Область антипересечения зон 2 и 3 сдвигается от точки Γ и проявляется вдоль Σ направления (что ясно видно для $q \geq 1.25$), в то время как энергии вырожденных состояний постепенно стремятся к нулю. Это существенно изменяет топологию двух зон. В

частности, точка Γ становится локальным максимумом для второй зоны и абсолютным минимумом для третьей зоны. В тоже время, точки X становятся локальными минимумами для третьей зоны и седловые точки 1-го порядка появляются в точках M обеих энергетических зон.

Для экстремально большого фактора растяжения ($q \gg 1$), как видно из рисунка 7.2.3(h), взаимодействие между различными рядами квантовых точек становится пренебрежимо малым и двумерный суперкристалл прекращается в набор цепочек квантовых точек. Легко показать, что экситонные энергии в пределе $q \rightarrow \infty$ ($a = \text{const}$) даются выражениями $E_1 = \text{Re}(\text{Li}_3 \exp(ik_x a))$ и $E_{2,3} = (-E_1 \pm 3|E_1|)/2$, где $\text{Li}_n x$ общий полилогарифм. Состояния первой энергетической зоны оказываются дважды вырожденными по всей первой зоне Бриллюэна (за исключением волновых векторов, соответствующих $E_1 = 0$, для которых они трижды вырождены): $E_1 = E_2 = -E_3/2$, когда $E_1 > 0$, и $E_1 = E_3 = -E_2/2$, когда $E_1 < 0$. Интересно отметить, что вырождение $E_1(k_x)$ подобно обычному спектру одномерного молекулярного кристалла, получаемого при использовании приближения невырожденных внутримолекулярных состояний.

Если квадратная решетка подвергается сжатию в y направлении, дисперсия экситонных энергий возрастает благодаря сближению квантовых точек. Эта особенность обеспечивает дополнительную гибкость в конструировании зонной структуры суперкристаллов. В гипотетическом приближении $q \rightarrow 0$, мы получаем $E_1 \propto q^{-3} \text{Re}(\text{Li}_3 \exp(ik_y b))$.

7.2.3 Суперкристаллы с гексагональной и центрированной прямоугольной решетками

Продолжим наш анализ для суперкристаллов с гексагональной решеткой. Экситонные зоны для этого суперкристалла построены на рисунках 7.2.4(a)-(c).

Хотя первая зона Бриллюэна теперь правильный гексагон, минимальный контур, образованный их точками симметрии и линиями симметрии, остается правильным треугольником (см. вставку на рисунке 7.2.4(f)). Сравнение гексагональных энергетических зон с энергетическими зонами на рисунке 7.2.3 показывает несколько топологических аналогий. Как можно видеть из таблицы 7.2.3 поведение первой и второй зон на треугольнике ΓMK полностью совпадает с треугольником ΓXM квадратной зоны Бриллюэна, хотя ширина энергетических зон в первом случае слегка больше благодаря более плотной упаковке квантовых точек в гексагональной решетке.

Возрастание координационного числа квантовых точек изменяет особенности только третьей зоны. Ее точки Γ и M превращаются в абсолютные минимум и седловую точку первого порядка, в то время как групповая скорость экситонов вдоль Σ направления становится положительной.

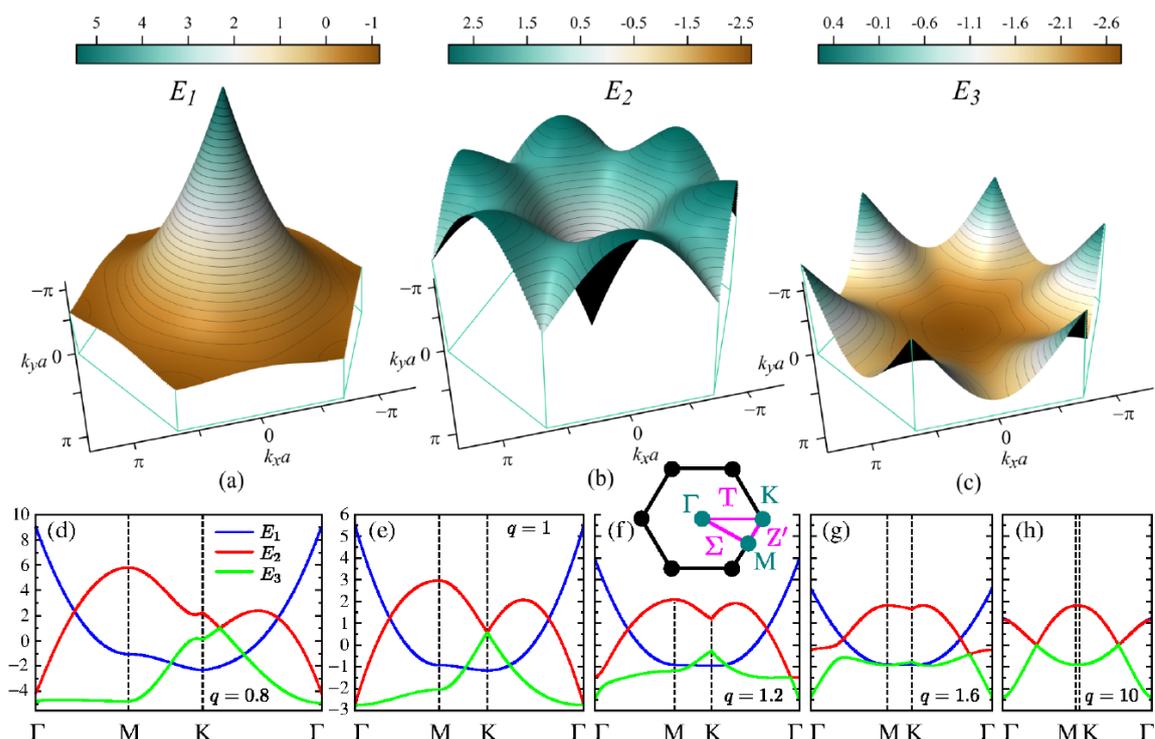


Рис. 7.2.4 – Энергетические зоны экситонов (а) E_1 , (б) E_2 , (с) E_3 в первой зоне Бриллюэна в двумерном суперкристалле с гексагональной решеткой Браве. [(d)-(h)] Модификация экситонных зон при трансформации (е) гексагональной решетки в [(d) и (f)-(h)] центрированные прямоугольные решетки с $q=0.8, 1.2, 1.6$ и 10 [$q=b/a$]. Синие, красные и зеленые кривые соответствуют первой, второй и третьей зонам соответственно. Вставка в (f) показывает точки симметрии и линии симметрии в обратном пространстве.

В дополнение к этому шесть дираковских конусов образуются в точках К между второй и третьей зонами. Как и должно быть групповая скорость на острие конуса равна нулю, т.е. $\nabla_{\mathbf{k}} E_{2(3)}|_{\mathbf{K}} = 0$.

Таблица 7.2.3 – Поведение зонных энергий экситонов вблизи точек симметрии и вдоль линий симметрии в первой зоне Бриллюэна двумерного суперкристалла с гексагональной решеткой Браве. Числа это величины E_γ в соответствующих точках. Все обозначения такте же, как в таблице 7.2.2.

	Γ	М	К	Σ	Z'	T
E_1	absolute maximum 5.52	1st-order saddle point -0.92	absolute minimum -1.17	\searrow	\searrow	\nearrow
E_2	absolute minimum -2.76	absolute maximum 2.97	local minimum 0.58	\nearrow	\searrow	\curvearrowright
E_3	absolute minimum -2.76	1st-order saddle point -2.05	absolute maximum 0.58	\nearrow	\nearrow	\searrow

Далее, рассмотрим ситуацию в которой изменение \mathbf{b} в гексагональной решетке преобразует ее в центрированную прямоугольную решетку. В специальном случае $q=1/\sqrt{2}$ мы получаем квадратную решетку, рассмотренную ранее. Когда q уменьшается, выходя за пределы этой величины, и достигает значения $1/2$, суперкристалл расщепляется на

цепочки квантовых точек, параллельные оси y , и его экситонные энергии расходятся как $\propto (2q-1)^{-3/2} \text{Re}(\text{Li}_3 \exp(2ik_y \sqrt{(2b-a)b}))$. Эта расходимость, как видно, более медленная, чем расходимость для квадратной решетки.

Если q увеличивается от $1/\sqrt{2}$ до единицы, экситонные зоны трансформируются от квадратного типа, показанного на рисунках 7.2.3(a)-(d), через промежуточную стадию на рисунке 7.2.4(d), к гексагональному типу, изображенному на рисунке к гексагональному типу, изображенному на рисунке 7.2.4(e). Эта трансформация снимает вырождение в точках Γ и K и приводит к антипересечению зон 2 и 3 вдоль направления T . Точка антипересечения вначале удаляется от точки K , но затем возвращается к ней, когда q становится достаточно близкой к единице.

Модификация экситонных энергетических зон при растяжении гексагональной решетки иллюстрируется рисунками 7.2.4(f)-(h). Аналогично случаю прямоугольной решетки точки Γ и K становятся невырожденными, первая энергетическая зона сохраняет свою топологию, и на линиях T и Σ появляются антипересечения зон 2 и 3. Для $q \gg 1$, экситонная дисперсия становится идентичной дисперсии одномерного массива квантовых точек (рисунки 7.2.3(h) и 7.2.4(h)).

7.2.4 Сложные суперкристаллы

Сложный суперкристалл это ансамбль квантовых точек, упорядоченных в решетку с базисом. Если суперкристалл содержит η квантовых точек в элементарной ячейке, тогда он может рассматриваться как η суперкристаллов с одинаковыми решетками. Благодаря взаимодействию между этими суперкристаллами экситонный спектр полной наноструктуры имеет $\mu_c \times \mu_v \times \eta$ энергетических зон, происходящий из $\mu_c \times \mu_v$ экситонных зон простой решетки путем расщепления каждой из них на η зон. В теории молекулярных кристаллов этот тип расщепления энергетических зон известен как давидовское расщепление.

Один из простейших способов создать сложный суперкристалл заключается в расположении пар квантовых точек в квадратной решетке, как показано на вставке рисунка 7.2.5(a). Предполагая, что положение двух типов квантовых точек в суперкристалле задается радиус векторами $\mathbf{r}_1 = \mathbf{n}$ и $\mathbf{r}_2 = \mathbf{n} + \mathbf{p}$, где \mathbf{p} постоянный вектор, мы характеризуем положение квантовой точки 2 в элементарной ячейке ее расстоянием $p = |\mathbf{p}|$ от квантовой точки 1 и углом ω между векторами \mathbf{a} и \mathbf{p} . Шесть энергетических зон суперкристалла с $p = a/3$ и $\omega = \pi/6$ построены на рисунках 7.2.5(a)-(f). Можно показать, что первые две экситонные зоны E_1^\pm образуются благодаря расщеплению зоны E_1 квадратной решетки (рисунок 7.2.3(a)). Как видно форма зон E_1^\pm и E_1 подобна, в то время как ширина E_1^\pm почти в два раза больше ширины E_1 , что является результатом близости квантовых точек в сложном кристалле. Поскольку зона E_1^- имеет существенно более слабую дисперсию, чем E_1^+ , она

более чувствительна к относительному положению квантовых точек в элементарной ячейке. Обе зоны обладают абсолютными экстремумами в точке Γ , абсолютными максимумами в точке X , и простыми седловыми точками в точке X' .

Остальные четыре зоны E_2^\pm и E_3^\pm являются результатом расщепления и смешивания второй и третьей зон квадратной решетки, которые показаны на рисунках 7.2.3(b) и 7.2.3(c). Видно, что дисперсия зон E_2^- и E_3^+ много больше, чем дисперсия зон E_2^+ и E_3^- , так что их форма сильно зависит от \mathbf{p} . Отличительная особенность энергетических зон E_3^\pm это экстремумы (а именно максимумы C_1, C_2, C_3 и C_4 на рисунках 7.2.5(e) и 7.2.5(f)) $E_c = E_3^\pm(\mathbf{k}_c)$ в регулярных точках $\mathbf{k}_c = k_{xc}\hat{x} + k_{yc}\hat{y}$ зоны Бриллюэна.

Эти экстремумы соответствуют критическим точкам экситонного энергетического спектра, который характеризуется плотностью состояний

$$D_3^\pm(E) = \frac{\hbar}{(2\pi)^2} \iint \delta(E - E_3^\pm(\mathbf{k})) d\mathbf{k}.$$

Легко показать, что $D_3^\pm(E)$ обладает ступенчатым разрывом в критических точках и ведет себя как $\propto \text{sgn}(E_c - E)$, где $\text{sgn}(x)$ функция знака. В дополнение к четырем максимумам C_μ ($\mu=1,2,3,4$) имеются четыре критические точки, связанные с минимумами зон E_2^+ и E_3^- . Критические точки плотности состояний играют важную роль во взаимодействии экситонов друг с другом и внешними электромагнитными полями.

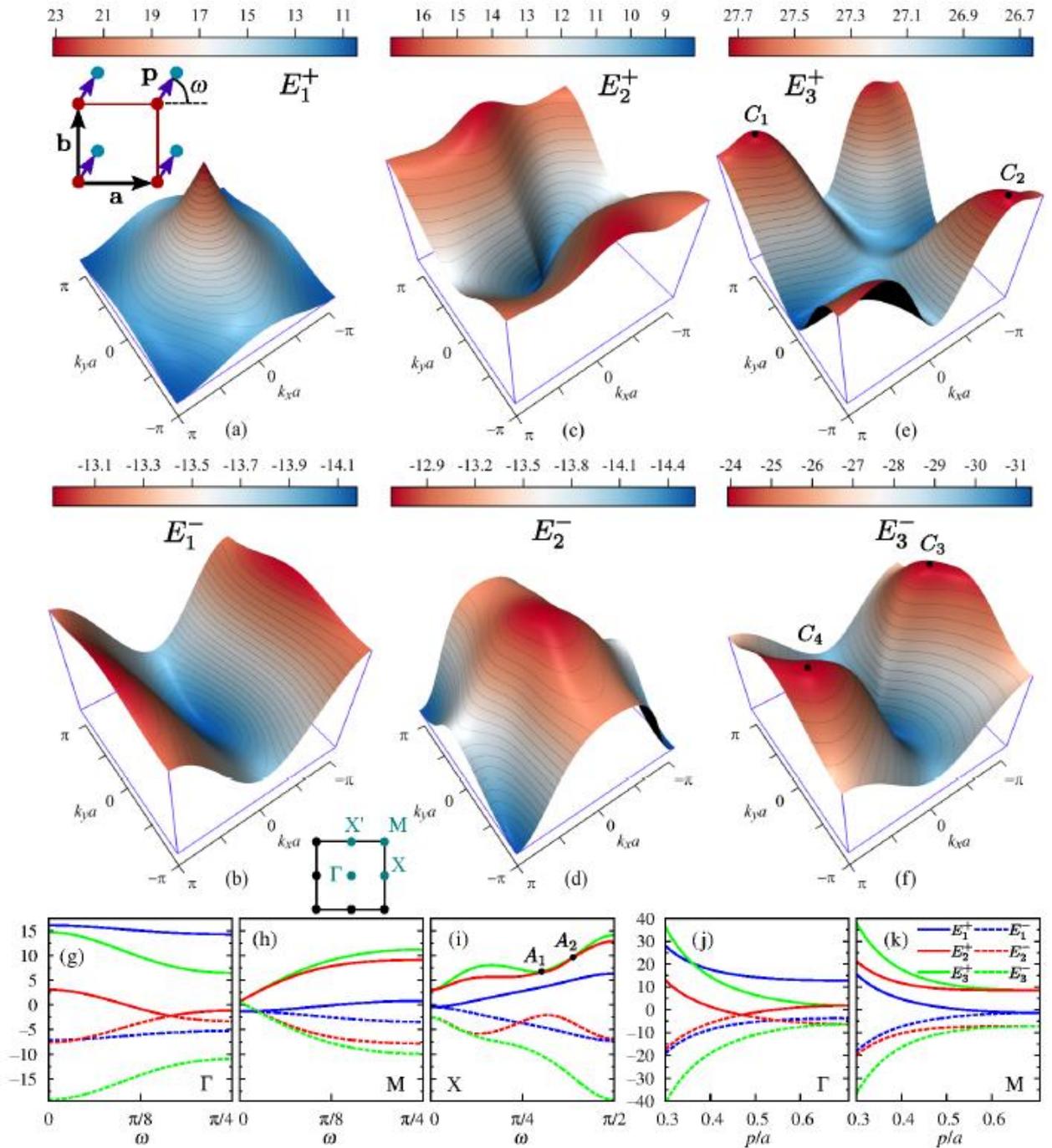


Рисунок 7.2.5 – Энергетические зоны экситонов [(a) и (b)] E_1^\pm , [(c) и (d)] E_2^\pm , [(e) и (f)] E_3^\pm в первой зоне Бриллюэна сложной квадратной решетки с двумя квантовыми точками в элементарной ячейке для $p = a/3$ и $\omega = \pi/6$, где ω – угол между \mathbf{a} и \mathbf{p} , p – расстояние между кантовыми точками в элементарной ячейке (см. вставку в (a)). Символ C_μ ($\mu=1,2,3,4$) обозначает максимумы в регулярных точках обратного пространства. [(g)–(i)] Энергии шести экситонных зон в точках Γ , M, X как функции ω для $p = a/2$. [(j) и (k)] Энергии экситонных зон в точках Γ и M в зависимости от p для $\omega = \pi/4$. Синие, красные и зеленые кривые соответствуют E_1^\pm , E_2^\pm и E_3^\pm . Вставка в (b) показывает точки симметрии в обратном пространстве.

Список литературы

Основная литература

1. А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. Мир. Москва. 1975.
2. М. Херман. *Полупроводниковые сверхрешетки*. Мир. Москва. 1989.
3. А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. *Физика низкоразмерных систем*. Наука. СПб. 2001.
4. *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*. Под ред. Л. Ченга и К. Плога. Мир. Москва. 1989.
5. Флюгге. *Задачи по квантовой механике*. Т. 1,2. Мир. Москва. 1974.
6. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. Т. 1,2. Мир. Москва. 1979.
7. Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука. Москва. 1978.
8. А. Анималу. *Квантовая теория кристаллических твердых тел*. Мир. Москва. 1981.
9. S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press. Cambridge. 1998.
10. E.L. Ivchenko, G.E. Pikus. *Superlattices and other heterostructures*. Springer Ser. Solid State Science. Vol. 110. Springer. Berlin. 1997.
11. D. Bimberg, M. Grundman, N.N. Ledentsov. *Quantum dot heterostructures*. J. Wiley. NY. 1999.
12. А.С. Давыдов. *Теория твердого тела*. Наука. Москва. 1976.
13. Э. Зенгуил. *Физика поверхности*. Мир. Москва. 1990.
14. М. Прагтон. *Введение в физику поверхности*. R&C Dynamics. Москва. Ижевск. 2000.
15. К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Мир. Москва. 1986.
16. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит. Москва. 2005.
17. *Оптика наноструктур*. Под ред. А.В. Федорова. Недра. Санкт-Петербург. 2005.
18. А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.В. Баранов, С.Ю. Кручинин. *Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек*. Санкт-Петербург. Наука. 2011.
19. Л.Е. Воробьев, Л.Г. Голуб, С.Н. Данилов, Е.Л. Ивченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин. *Оптические явления в полупроводниковых квантово-размерных структурах*. Изд-во СПбГТУ. Санкт-Петербург. 2000.

Дополнительная литература

- А.1. <http://techresearch.intel.com/index.aspx>.
- А.2. D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures*. (John Wiley & Sons, Chichester, 1999).

- A.3. Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications. Edd. by Y. Masumoto and T. Takagahara. (Springer-Verlag, Berlin, 2002).
- A.4. С.В. Гапоненко, Н.Н. Розанов, Е.Л. Ивченко, А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартанян, С.Г. Пржибельский. Оптика наноструктур. Под ред. А.В. Федорова: СПб. Недра, 2005 г. – 326 с.
- A.5. <http://ru.wikipedia.org/>
- A.6. Е. Биргер. Фуллерены в роли полупроводников. NanoWeek, 8–14 сентября 2008 г., No. 34.
- A.7. Springer Handbook of Nanotechnology. Edd. by Bharat Bhushan. (Springer-Verlag, Berlin, 2007).

К главе 1.

1. Нанотехнологии. Состояние, направление и тенденции развития. ОНЭКСИМ группа. <http://onexim-group.livejournal.com/4189.html>.
- 1.1.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Под ред. Л. Ченга и К. Плога. Мир. Москва. 1989.
- 1.2.1. Nanotechnology and Nanoelectronics. Edd. By W. R. Fahrner. (Springer, NY, 2005).
- 1.2.2. А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. Физика низкоразмерных систем. Наука. СПб. 2001.
- 1.3.1. Zheng Cui. Nanofabrication. (Springer, NY, 2008).
- 1.3.2. <http://world-of-photonics.net/link/de/19632839>.
- 1.3.3. <http://www.jeol.com/PRODUCTS/SemiconductorEquipment/ElectronBeamLithography/JBX5500FS/tabid/481/Default.aspx>.
- 1.3.4. <http://www.raith.com/?xml=solutions%7CLithography+%26+nanoengineering>.
- 1.4.1. S.V. Gaponenko. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press. Cambridge. 1998.
- 1.4.2. C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications, Springer, NY, 2007).
- 1.5.1. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature, **347**, № 354 (1990).
- 1.5.2. М. Ozawa, P. Deota, E. Ozawa, Fullerene Sci. Technol., **7**, N 3, p. 387—409 (1999).
- 1.5.3. F. Diederich, Nature, **369**, p. 199—207 (1994).
- 1.5.4. А.А. Богданов, Д. Дайнигер, Г.А. Дюжев, ЖТФ, **70**, № 5, с.1 (2000).
- 1.5.5. А.Я. Вуль, Материалы электронной техники, № 3, с.4 (1999).
- 1.5.6. Lin Xiao, Zhuo Chen, Chen Feng et al., Nano Lett., **8** (12), p 4539–4545 (2008).
- 1.5.7. Y. Zhang et. al., Nature, **438**, 201 (2005).
- 1.5.8. K.S. Novoselov et al., PNAS, **102**, 10451 (2005).
- 1.5.9. Sandip Niyogi, Elena Bekyarova et al., J. Am. Chem. Soc., **128**(24), p 7720-7721 (2006).
- 1.5.9. J.S. Bunch et al., Nano Lett., **5**, 287 (2005).
- 1.5.10. S. Stankovich et al., J. Mater. Chem. **16**, 155 (2006).

- 1.5.11. S. Stankovich et al., *Nature*, **442**, 282 (2006).
- 1.5.12. J.J. Wang et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1265 (2004).
- 1.5.13. F. Parvizi et. al., *Micro Nano Lett.*, **3**, 29 (2008).
- 1.5.14. A.N. Sidorov et al., *Nanotechnology*, **18**, 135301 (2007).
- 1.5.15. E. Rollings et. al., *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 2172 (2006).
- 1.5.16. J. Hass et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 143106 (2006).
- 1.5.17. C. Berger et al., *Science*, **312**, 1191 (2006).
- 1.5.18. J. Hass et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 125504 (2008).
- 1.6.1. В.И. Ролдугин, *Успехи химии*, **73**, 123 (2004).
- 1.6.2. P.V Braun, P. Wiltzius, *Nature*, **402**, 603 (1999); S.Y. Lin, E. Chow, V. Hietala et al., *Science*, **282**, 274 (1998); A.P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **22**, 47 (2004).
- 1.6.3. T. Trindade, P. O'Brien, N.L. Pickett, *Chem. Mater.*, **13**, 3843 (2001); M. Zayats, A.B. Kharitonov, S.P. Pogorelova et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16006 (2003).
- 1.6.4. D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim et al., *Nature*, **389**, 699 (1997); R. Shenhar, V.M. Rotello, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 549 (2003).
- 1.6.5. G.M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **295**, 2418 (2002).
- 1.6.6. E. Rabani, D.R. Reichman, P.L. Geissler, L.E. Brus, *Nature*, **426**, 271 (2003); S. Narayanan, J. Wahg, X.M. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 135503 (2004).
- 1.6.7. D.V. Talapin, E.V. Schevchenko, A. Kornowski et al., *Adv. Mater.*, **13** 1868 (2001).
- 1.6.8. G. Ge and L. Brus, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9573 (2000).
- 1.6.9. C.B. Murray, C.R. Kagan and M.G. Bawendi, *Science*, **270**, 1335 (1995).
- 1.6.10. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 545 (2000).
- 1.6.11. D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski et al., *Nano Lett.*, **1**, 207 (2001); M. Artemyev, D. Kisiel, S. Abmiotko et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10594 (2004).
- 1.6.12. A. Sukhanova, A. Baranov, J.H.M. Cohen, I. Nabiev. (2005) European Patent application FR0505860, "Self-organized 1D, 2D and 3D patterns of fluorescent semiconductor nanocrystals and procedures of preparation and utilisation thereof"
- 1.6.13. A. Sukhanova, A. Baranov, J.H.M. Cohen, M. Pluot, I. Nabiev. Proc. International Conference NaNaX 2 — Nanoscience with Nanocrystals. January 07-10, 2006. Grenoble/Autrans, France. P. 163.
- 1.6.14. V. Stsiapura, A. Sukhanova, A. Baranov et al., *Nanotechnology*, **17**, 581 (2006).
- 1.6.15. A. Sukhanova, A.V. Baranov, T.S. Perova, J.H.M. Cohen, I. Nabiev. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **45**, 2048 (2006).
- 1.6.16. A. Sukhanova, A.V. Baranov, D. Klinov, V. Oleinikov, K. Berwick, J.H.M. Cohen, M. Pluot, I. Nabiev, *Nanotechnology*, **17**, (2006).
- 1.6.17. A. Sukhanova, M. Artemyev, O. Sharapov, A. Baranov, J.-C. Jardillier, I. Nabiev. European-Asian Patent WO 02/073155, "Ultrasensitive nonisotopic nanocrystals" (2001).

- 1.6.18. C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal M.G. Bawendi, Phys. Rev. Lett., **76**, 1517 (1996); R. Wargnier, A.V. Baranov, V.G. Maslov et al., Nano Lett., **4**, 451 (2004).
- 1.6.19. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, Science, **270**, 1335 (1995); T. Franzl, D.S. Koktysh, T.A. Klar et al., Appl. Phys. Lett., **84**, 2904 (2004).
- 1.6.20. T. Franzl, T.A. Klar, S. Schietinger, A.L. Rogach, J. Feldmann, Nano Lett., **4**, 1599 (2004).
- 1.6.21. J.M.J. Frechet, Science, **263**, 1710 (1994); D.L. Jiang, T. Aida, Nature, **388**, 454 (1997); D.-J. Heijs, V.A. Malyshev, J. Knoester, J. Chem. Phys., **121**, 4884 (2004).
- 1.6.22. P.V. Braun, P. Wiltzius, Nature, **402**, 603 (1999).
- 1.6.23. S.Y. Lin, J.G. Fleming, D.C. Hetherington et al., Nature, **394**, 251 (1998); Y.W. Su, C.S. Wu, C.C. Chen, C.D. Chen, Adv. Mater., **15**, 49 (2003).
- 1.6.24. J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, Science, **281**, 802 (1998); A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, et al., Science, **282**, 897 (1998); Y.A. Vlasov, N. Yao, D.J. Norris, Adv. Mater., **11** 165 (1999).
- 1.6.25. I.B. Divliansky, A. Shishido, L.C. Khoo et al., Appl. Phys. Lett., **79**, 3392 (2001).

К главе 2.

- 2.1. L.C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani. Radiative lifetime of free excitons in quantum wells. Sol. St. Commun. 1991. V. 77, 641-645.
- 2.2. P.G. Savvidis, J.J. Baumberg, R.M. Stevenson, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, J.S. Roberts. Angle-Resonant Stimulated Polariton Amplifier. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 1547-1550.
- 2.3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука. Москва. 1999. С. 58-94.
- 2.4. A.I. Ekimov. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots in Glass Matrix. Physica Scripta. 1991. V. 39. 217-222.
- 2.5. A.V. Fedorov, A.V. Baranov, K. Inoue. Exciton-phonon coupling in semiconductor quantum dots: Resonant Raman scattering. Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 7491-7502.
- 2.6. M.P. Chamberlain, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Theory of one-phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites. Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 1680-1693.
- 2.7. А.В. Федоров, А.В. Баранов, А. Itoh, Y. Masumoto. Перенормировка энергетического спектра квантовых точек в условиях колебательного резонанса. ФТП. 2001. Т. 35. С. 1452-1459.
- 2.8. A.V. Fedorov, A.V. Baranov, K. Inoue. Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots. Phys. Rev. B. 1996. V. 54. 8627-8632.
- 2.9. А.В. Федоров, А.В. Баранов, А. Itoh, Y. Masumoto. Перенормировка энергетического спектра квантовых точек в условиях колебательного резонанса. ФТП. 2001. Т. 35. С. 1452-1459.
- 2.10. В. Демтредер. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. Наука. Москва. 1985.

- 2.11. D. Birkedal, K. Leosson, J. M. Hvam. Long Lived Coherence in Self-Assembled Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 227401-(1-4).
- 2.12. Y. Masumoto. Homogeneous width of confined excitons in quantum dots - experimental. In: *Semiconductor Quantum Dots. Physics, Spectroscopy and Applications*. Ed. by Y. Masumoto, T. Takagahara. Springer. Berlin Heidelberg New York. 2002. P. 325-351.
- 2.13. A. V. Baranov, V. Davydov, A. V. Fedorov, M. Ikezawa, H.-W. Ren, S. Sugou, Yasuaki Masumoto. Interferometric coherence measurement of stress-induced $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum dots at the resonant-luminescence phonon sideband. *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 075326-(1-7).

К главе 3.

- 3.1. <http://ru.wikipedia.org/>
- 3.2. M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman et al., *Science* **297**, 503 (2003).
- 3.3. M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3439 (2005).
- 3.4. U. Kuhlmann, H. Jantoljak, M. Pfander et al., *Chem. Phys. Lett.* **294**, 237 (1998).
- 3.5. H. Kuzmany, B. Burger, A. Thess, R. Smalley, *Carbon* **36**, 709 (1998).
- 3.6. J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany et al., *Chem.Phys. Lett.* **221**, 53 (1994).
- 3.7. B. He, W. Sun, M. Wang et al. *Mater. Chem. Phys.* **84**, 140 (2004).
- 3.8. Z. Yang, H. Chen, L. Cao et al., *Mater. Sci. Eng. B* **106**, 73 (2004).
- 3.9. S. Wang, W. Zhu, D. Liao et al., *Catal. Today* **93–95**, 711 (2004).
- 3.10. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik et al., *Carbon* **42**, 1783 (2004).
- 3.11. A. Jorio, M.A. Pimenta, C. Fantini et al., *Carbon* **42**, 1067 (2004).
- 3.12. А.А. Елисеев. МГУ им. Ломоносова. Частное сообщение.

К главе 6.

- 6.1.1. Benisty H., Sotomayor-Torres C. M., Weisbuch C. Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44, P. 10945-10948.
- 6.1.2. Bockelman U., Bastard G. Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42, P. 8947-8951.
- 6.2.1. Inoshita T., Sakaki H. Electron relaxation in a quantum dot: Significance of multiphonon processes // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 7260-7263.
- 6.3.1. Inoshita T., Sakaki H. Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots // *Physica B.* 1996. V. 227. P. 373-377.
- 6.3.2. T. Inoshita, H. Sakaki, Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56, R4355-4358.
- 6.3.3. McCombe B.D., Petrou A. *Handbook on Semiconductors*. Elsevier. Amsterdam. 1994.
- 6.3.4. Bockelmann U., Egeler T. Electron relaxation in quantum dots by means of Auger processes // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 15574-15577.
- 6.4.1. Klemens

- P.G. Solid state physics. Ed. by F. Seits and D. Turnbull. v. 7. Academic. New York. 1958.
- 6.4.2. Li X-Q., Arakawa Y. Anharmonic decay of confined optical phonons in quantum dots // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. P. 12285-12290.
- 6.4.3. Li X-Q., Nakayama H., Arakawa Y. Role of lifetime of the confined optical Phonon bottleneck in quantum dots: phonons // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. P. 5069-5073.
- 6.5.1. Sercel P.C. Multiphonon-assisted tunneling through deep levels: A rapid energy-relaxation mechanism in nonideal quantum-dot heterostructures // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. P. 14532-14541.
- 6.5.2. Schroeter D.F., Griffiths D.J., Sersel P.C. Defect-assisted relaxation in quantum dots at low temperature // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 1486-1489.
- 6.5.3. Li X-Q., Arakawa Y. Ultrafast energy relaxation in quantum dots through defect states: A lattice-relaxation approach // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 10423-10427.
- 6.5.4. Ohnesorge B., Albrecht M., Oshinowo J., Forchel A., Arakawa Y. Rapid carrier relaxation in self-assembled $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum dots // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 11532-11538.
- 6.6.1. Shah J., Deveaud B., Damen T.C., Tsang W.T, Gossard A.C., Lugli P. Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescence spectroscopy // *Phys. Rev. Lett*. 1987. V. 59. P. 2222-2225.
- 6.6.2. Hackenberg W., Fasol G., Kano H. Hot electron scattering with cold plasma in GaAs from CW hot electron luminescence spectroscopy // *Semicond. Sci. Technol*. 1992. V. 7. P. B26-28.
- 6.6.3. Giuliani G.F., Quinn J.J. Lifetime of a quasiparticle in a two-dimensional electron gas // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 26. P. 4421-4428.
- 6.6.4. Young J.F., Kelly P.J., Henry N.L. Quantitative evaluation of the energy-loss rate of hot electrons to cool electron-hole plasmas including dynamic screening and intervalence band processes // *Semicond. Sci. Technol*. 1992. V. 7. P. B148-150.
- 6.6.5. Young J.F., Kelly P.J. Many-body treatment of hot-electron scattering from quasiequilibrium electron-hole plasmas and coupled plasmon-longitudinal-optic-phonon modes in GaAs // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 6316-6329.
- 6.6.6. Hu Yu-Kuang, Das Sarma S. Finite temperature inelastic scattering in a doped polar semiconductor // *Semicond. Sci. Technol*. 1992. V. 7. P. B305-307.
- 6.6.7. Efros A.L., Kharchenko V.A., Rosen M. Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of Auger-like processes // *Solid State Commun*. 1995. V. 93. P. 281-284.
- 6.6.8. Heitz R., Veit M., Ledentsov N.N., Hoffman A., Bimberg D., Ustinov V.M., Kop'ev P.S., Alferov Zh.I. Energy relaxation by multiphonon processes in InAs/GaAs quantum dots // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 10435-10445.

К главе 7.

- 7.1.1. Bajracharya P., Nguyen T.A., Mackowski S. Et al. Relaxation dynamics of bimodally distributed CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 035321-(1-8).
- 7.1.2. Klimov V.I. et al. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. 13740-13749.
- 7.1.3. Klimov V.I. et al. Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots: The role of electron-hole interactions // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. R13349-13352.
- 7.1.4. Sewall S.L, Cooney R.R., Anderson K.E.H. et al. State-to-state exciton dynamics in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 235328-(1-8).
- 7.1.5. Cooney R.R., Sewall S.L. et al. Unified picture of electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 245311-(1-14).
- 7.1.6. Okuno T. et al. Strong confinement of PbSe and PbS quantum dots // *J. Lumin.* 2000. V. 87-89. P. 491-493.
- 7.1.7. Harbold J.M. et al. Time-resolved intraband relaxation of strongly confined electrons and holes in colloidal PbSe nanocrystals // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 195312-(1-6).
- 7.1.8. Salour M. M., Cohen-Tannoudji C. Observation of Ramsey's Interference Fringes in the Profile of Doppler-Free Two-Photon Resonances // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 38. P. 757-760.
- 7.1.9. Heberle A.P., Baumberg J.J., Kohler K. Ultrafast Coherent Control and Destruction of Excitons in Quantum Wells // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 2598-2601.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009-2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО).

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра, основанная в 2002 году в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики» НИУ ИТМО, готовит высококвалифицированных исследователей, способных проводить научные и технологические работы мирового уровня по исследованию и разработке новых наноматериалов и наноструктур, а также нано- и микросистем на их основе. Кафедрой руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров, известный специалист в области физики наноструктур. Кафедра ведет подготовку бакалавров и магистров по направлению «200700 Фотоника и оптоинформатика» по специальностям «Оптика наноструктур» и «Физика наноструктур», а также аспирантов по специальности «Оптика».

В настоящее время на кафедре преподают: профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартамян, Е.А. Коншина, В.Г. Маслов Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров, доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, В.Л. Комолов, М.Ю. Леонов, А.О. Орлова, П.С. Парфенов, А.А. Старовойтов, Е.В. Ушакова.

Федоров Анатолий Валентинович
Баранов Александр Васильевич
Маслов Владимир Григорьевич
Орлова Анна Олеговна
Ушакова Елена Владимировна
Леонов Михаил Юрьевич
Голубев Валерий Григорьевич

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР

Учебное пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО
Заведующая РИО Н.Ф. Гусарова
Лицензия ИД №00408 от 05.11.99.
Подписано в печать 27.06.2014
Заказ № 3146
Тираж 100 экз.
Отпечатано на ризографе.

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета
информационных технологий, механики
и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

