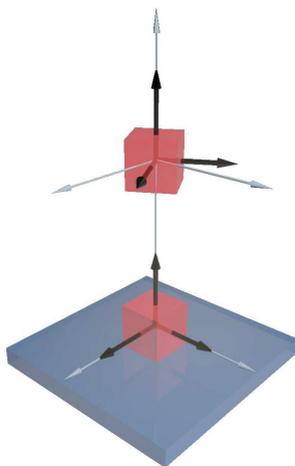


 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

И. А. Вовк, А. В. Баранов, М. Ю. Леонов,
И. Д. Рухленко

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ



Санкт-Петербург

2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

И. А. Вовк, А. В. Баранов, М. Ю. Леонов, И. Д. Рухленко

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО

по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика»
в качестве учебного пособия для реализации основных
профессиональных программ высшего образования бакалавриата



УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2021

И. А. Вовк, А. В. Баранов, М. Ю. Леонов, И. Д. Рухленко.
Физика полупроводниковых нанокристаллов. — СПб:
Университет ИТМО, 2021. — 87 с.

Рецензент:

А.О. Орлова, д.ф.-м.н., Университет ИТМО

В пособии изложены основы современных физических моделей, применимых для описания таких наноструктур, как полупроводниковые квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки. Также представлено описание основных физических эффектов и явлений, характерных для полупроводниковых нанокристаллов.



Университет ИТМО — ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО — участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО — становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Полупроводниковые наноструктуры.	6
1.1. Квантово-механическое описание электронов	6
1.2. Энергетические зоны в полупроводниках	8
1.3. Эффект размерного квантования в наноструктурах	12
1.4. Электронная подсистема наноструктур	14
Глава 2. Оптическая спектроскопия квантовых точек	21
2.1. Типы квантовых точек	21
2.2. Механизмы релаксации электронной подсистемы	25
2.3. Оптические методы исследования	27
2.4. Методы расчета оптических процессов	32
Глава 3. Нестационарное поглощение квантовых точек. ..	40
3.1. Межзонное поглощение	41
3.2. Ансамбли с распределением по размерам	46
3.3. Внутризонное поглощение	50
Глава 4. Вторичное свечение квантовых точек	56
4.1. Резонансная люминесценция	58
4.2. Термализованная люминесценция	63
Глава 5. Нанокристаллы в электрическом поле	68
5.1. Модель нанокубоида	69
5.2. Электропоглощение нанокристаллов	72
5.3. Спектры дифференциального поглощения	77
Список литературы	80

ВВЕДЕНИЕ

В первой главе представлено квантово-механическое описание состояний электрона в полупроводниковых наноструктурах, а также изложены основы зонной теории полупроводниковых материалов. Рассмотрены основные модели двух-, одно- и нульмерных структур, в рамках которых удастся получить аналитические выражения для собственных значений и собственных функций их электронной подсистемы. Во второй главе дается описание полупроводниковых квантовых точек и основных их типов. Приводится описание механизмов релаксации электронной подсистемы полупроводниковых квантовых точек, а также ряда оптических методов их исследования. Уделяется внимание методам расчета оптических откликов квантовых точек на фотовозбуждение. Третья глава посвящена теоретическому описанию двухимпульсного оптического метода «накачка-зондирование», позволяющего определять скорости релаксации энергии и скорости переходов между возбужденными состояниями электрон-дырочных пар и экситонов в полупроводниковых квантовых точках. Далее приводится метод расчета релаксационных параметров для ансамблей квантовых точек с распределением по размерам. В четвертой главе представлено теоретическое описание нестационарной термализованной и резонансной люминесценции одиночной квантовой точки с учетом произвольного числа излучающих состояний, связанных между собой благодаря взаимодействию с термостатом. В пятой главе рассмотрены особенности электронных состояний и спектров поглощения полупроводниковых нанокристаллов, помещенных в однородное электрическое поле.

Учебное пособие служит дополнительным материалом для освоения дисциплины «Физика наноструктур» и предназначено для обучения бакалавров по направлению 12.03.03 – Фотоника и оптоинформатика. Материал также может быть рекомендован для студентов старших курсов физико-технических специальностей, а также при подготовке магистров, специализирующихся в области физики наноструктур.

Для освоения дисциплины «Физика наноструктур» необходимы знания, полученные в рамках общего курса физики, курсов теоретической механики, электродинамики, квантовой механики,

основ физики твердого тела, а также математических дисциплин — линейной алгебры, анализа, теории функций комплексного переменного.

При подготовке учебного пособия использовалась имеющаяся учебная и научная литература, которая может быть рекомендована студентам для изучения. После каждой главы приводится ряд вопросов для самостоятельного контроля степени усвоения материала.

Полученные знания позволяют овладеть навыками использования основных понятий и моделей физики наноструктур для постановки, выбора метода и решения практических задач в рамках последующих дисциплин, таких как «Оптическая активность анизотропных структур» и «Введение в спектроскопию наноструктур», а также для проведения научно-исследовательских работ.

Глава 1

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

В данной главе будет рассмотрено квантово-механическое описание состояний электрона в полупроводниковых наноструктурах. Используемый подход основан на выделении в волновой функции электрона двух составляющих, одна из которых описывает состояния электрона в объемном материале полупроводника, а вторая обусловлена пространственным ограничением электрона и определяется геометрической формой наноструктуры. Прежде чем говорить о полупроводниковых наноструктурах, мы кратко изложим основы зонной теории полупроводниковых материалов.

1.1. Квантово-механическое описание электронов

Хотя существуют и аморфные полупроводники, например, аморфные германий и кремний, наше внимание будет сосредоточено на *кристаллических полупроводниках*. В кристаллических материалах атомы расположены вблизи узлов кристаллической решетки. Кристаллы отличаются от аморфных тел наличием *дальнего порядка* и *трансляционной симметрии*. Дальний порядок означает закономерность во взаимном расположении атомов в веществе на неограниченно больших расстояниях. Трансляционная симметрия у кристаллов означает, что при параллельном переносе узлы кристаллической решетки совпадают сами с собой. Отметим, что не всякое тело, обладающее дальним порядком, обладает и трансляционной симметрией. Примером структур, в которых имеется дальний порядок, но отсутствует трансляционная симметрия, являются квазикристаллы.

Построение строгой зонной теории требует учета электромагнитного взаимодействия между всеми ядрами и электронами кристалла. Так как такая задача является очень сложной, в физике твердого тела используется ряд упрощений. Во-первых, все электроны можно разделить на две группы: электроны в заполненных оболочках, которые локализованы около ядер и которые можно объединить с ядрами в т.н. *атомные остовы* (или ионы), и электроны

в неполностью заполненных оболочках — *валентные электроны* (далее просто электроны).

Следующим упрощением является *адиабатическое приближение*, в рамках которого учитывается тот факт, что ионы намного тяжелее и, как следствие, медленнее электронов. По этой причине ионы не могут следовать за изменением положений электронов \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N_e$) и видят только их усредненный потенциал. Электроны, в свою очередь, движутся так, как если бы положения ионов были фиксированы. В адиабатическом приближении гамильтониан кристалла может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ion}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{\text{ion}}}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_{N_{\text{ion}}}^{(0)}) + \hat{H}_{e-\text{ion}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \delta\mathbf{R}_1, \dots, \delta\mathbf{R}_{N_{\text{ion}}}), \quad (1.1)$$

где \hat{H}_{ion} — гамильтониан, описывающий движение ионов под действием потенциала ионов и усредненного потенциала электронов, $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^{(0)} + \delta\mathbf{R}_j$ ($j = 1, \dots, N_{\text{ion}}$) — положения ионов, \hat{H}_e — гамильтониан электронов, зависящий от фиксированных положений ионов $\mathbf{R}_j^{(0)}$, и $\hat{H}_{e-\text{ion}}$ — гамильтониан *электрон-фононного взаимодействия*, описывающий изменение энергии электронов при смещении $\delta\mathbf{R}_j$ ионов из положений $\mathbf{R}_j^{(0)}$. При описании *электронной подсистемы* рассматривается только электронный гамильтониан \hat{H}_e ; гамильтониан \hat{H}_{ion} описывает фононную подсистему, а $\hat{H}_{e-\text{ion}}$ — взаимодействие электронной и фононной подсистем.

Описание движения N_e электронов с помощью многочастичного гамильтониана \hat{H}_e по-прежнему является очень трудной задачей (в 1 см^3 порядка 10^{23} электронов). Для ее «обхода» широко используется *приближение среднего поля*, при котором предполагается, что каждый электрон испытывает одинаковый потенциал $U(\mathbf{r})$, зависящий только от пространственной координаты электрона \mathbf{r} . Все электроны в этом приближении описываются одночастичными гамильтонианами, которые имеют одинаковый вид:

$$\hat{H}_{1e} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

где $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса электрона и m — масса свободного электрона. Потенциал $U(\mathbf{r})$ может быть определен различными способами, например, посредством численного расчета *из первых принципов*. Когда потенциал $U(\mathbf{r})$ найден, ищутся волновые функции и энергии собственных состояний гамильтониана \hat{H}_{1e} ,

которые считаются общими для всех электронов. Уровни энергии электронов заполняются по *статистике Ферми–Дирака* с учетом спина электрона (каждому энергетическому уровню соответствуют два состояния электрона с разными спинами).

1.2. Энергетические зоны в полупроводниках

Теорема Блоха. Запишем стационарное уравнение Шредингера для электрона в потенциале $U(\mathbf{r})$:

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Здесь $\psi(\mathbf{r})$ и E — собственные волновые функции и энергии электрона. Решения данного уравнения составляют полный ортонормированный базис, т.е. для любых двух решений $\psi_i(\mathbf{r})$ и $\psi_j(\mathbf{r})$ справедливо

$$\int_{\Omega} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (1.4)$$

где интеграл берется по всему объему кристалла Ω , который предполагается достаточно большим. Символ Кронекера δ_{ij} определяется как

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (1.5)$$

Можно показать, что если потенциал $U(\mathbf{r})$ является периодическим с периодами трансляции $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, т.е.

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

где $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$, а m_1, m_2, m_3 — целые числа, то волновые функции $\psi_n(\mathbf{r})$ подчиняются соотношению

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Данное уравнение является одним из выражений *теоремы Блоха*. Мы будем полагать, что периодичность $U(\mathbf{r})$ совпадает с периодичностью кристалла; в этом случае совокупность векторов \mathbf{R} образует прямую решетку кристалла. Волновой вектор \mathbf{k} задает, каким образом волновая функция электрона в периодическом потенциале преобразуется под действием операции трансляции. Поэтому мы будем рассматривать \mathbf{k} как одно из квантовых чисел, характеризующих электрон в кристалле.

Теорема Блоха позволяет представить волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — быстро осциллирующая функция, обладающая периодичностью решетки, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, и называемая *блоховской амплитудой*. Экспоненциальный множитель $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ описывает плоскую (бегущую) волну с волновым вектором \mathbf{k} . Волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, представленная в виде произведения блоховской амплитуды и плоской волны, называется *блоховской функцией*.

Отметим, что поскольку для векторов прямой решетки выполняется тождество $\exp(i\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}) = 1$, где \mathbf{g} — вектор обратной решетки, то вектор \mathbf{k} определен с точностью до векторов обратной решетки:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{R}] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

т.е. векторы \mathbf{k} и $\mathbf{k}+\mathbf{g}$ отвечают одной и той же волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Для индексации волновой функции принято выбирать волновой вектор \mathbf{k} в границах первой зоны Бриллюэна.

Одному и тому же значению \mathbf{k} , определенному внутри первой зоны Бриллюэна, соответствует несколько состояний электрона с различными значениями энергии, т.е. зависимость энергии электрона от его волнового вектора является многозначной. Состояния с одинаковым вектором \mathbf{k} можно пронумеровать в порядке возрастания энергии целочисленными индексами ν (называемыми *индексами зон*). Можно показать, что при фиксированном ν энергия электрона $E_{\nu\mathbf{k}}$ является непрерывной функцией \mathbf{k} . Совокупность состояний электронов с заданным индексом ν и различными волновыми векторами \mathbf{k} , взятыми в пределах первой зоны Бриллюэна, называется *энергетической зоной*, а зависимость энергии $E_{\nu\mathbf{k}}$ от \mathbf{k} при фиксированном ν — законом дисперсии электронов в энергетической зоне ν .

Совокупность энергетических зон полупроводникового материала образует его *электронную зонную структуру*. Поскольку изображение зависимости энергий зон $E_{\nu\mathbf{k}}$ от трехмерного вектора \mathbf{k} является затруднительным, обычно показывают энергии $E_{\nu\mathbf{k}}$ вдоль некоторого контура, проведенного внутри и на поверхности первой зоны Бриллюэна. Пример энергетической зонной структуры показан на Рис. (1.1).

Энергетические зоны, полностью заполненные электронами при абсолютном нуле температуры, называются *валентными зонами*. Энергетические зоны, которые расположены выше самой высокой

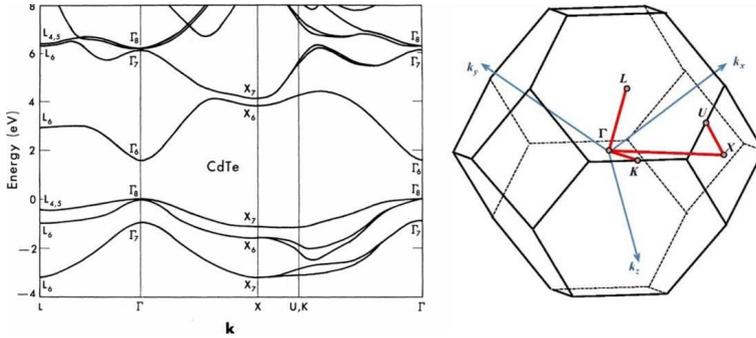


Рис. 1.1. Электронная зонная структура CdTe, рассчитанная методом эмпирического псевдопотенциала [1]. Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны. Буквы L, Γ, X, U, K обозначают точки высокой симметрии первой зоны Бриллюэна. Красными сплошными линиями показан контур, по которому построена зонная структура

валентной зоны и при абсолютном нуле температуры свободны, называются *зонами проводимости*. Область запрещенных энергий между высочайшей валентной зоной и нижней зоной проводимости в полупроводниках называется *запрещенной зоной*. Валентной зоной и зоной проводимости также могут обозначаться области разрешенных энергий ниже и выше запрещенной зоны, соответственно.

Понятие эффективной массы. Для физики полупроводников важную роль играют максимумы самой высокой валентной зоны и минимумы самой низкой зоны проводимости, а также окрестности этих максимумов и минимумов, называемые *долинами*. Дисперсия электронов вблизи экстремума зоны может быть приближенно описана параболическим законом. Для этого достаточно разложить $E_{\nu\mathbf{k}}$ около точки экстремума $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$ в ряд до членов второго порядка:

$$E_{\nu\mathbf{k}} \approx E_{\nu\mathbf{k}_0} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} m_{ij}^{-1} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}), \quad (1.10)$$

где множители m_{ij}^{-1} есть компоненты *тензора обратной эффективной массы*, который определяется как

$$m_{ij}^{-1}(\nu, \mathbf{k}_0) = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 E_{\nu\mathbf{k}}}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}. \quad (1.11)$$

В случае если закон дисперсии изотропен (т.е. энергия зависит только от модуля $|\mathbf{k}-\mathbf{k}_0|$), то вместо тензора обратной эффективной массы вводят скалярную эффективную массу $m_{\nu\mathbf{k}_0}^*$:

$$E_{\nu\mathbf{k}} \approx E_{\nu\mathbf{k}_0} + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{k}_0|^2}{2m_{\nu\mathbf{k}_0}^*}. \quad (1.12)$$

Эффективные массы электронов $m_{\nu\mathbf{k}_0}^*$ в полупроводниках не равны массе свободного электрона m . Так, для нижней зоны проводимости в точке Γ типичными значениями эффективной массы являются 0,01–0,2 масс свободного электрона. Эффективные массы можно как рассчитать теоретически, так и получить экспериментально. Значения эффективных масс для многих полупроводников могут быть найдены в литературе.

В валентной зоне полупроводника при ненулевой температуре, как правило, лишь небольшое количество состояний являются свободными [2]. Оказывается, что можно успешно изучать многие явления в полупроводниках, рассматривая только незаполненные состояния в валентной зоне (v) и заполненные состояния в зоне проводимости (c). Первые могут быть описаны как квазичастицы с массой $m_h^* = -m_{\nu\mathbf{k}_0}^*$, зарядом $+e$ и энергией

$$-E_{\nu\mathbf{k}} = -E_{\nu\mathbf{k}_0^{(v)}} + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{k}_0^{(v)}|^2}{2m_h}, \quad (1.13)$$

называемые *дырками*, а вторые — как квазичастицы с массой $m_e^* = m_{c\mathbf{k}_0}^*$, зарядом $-e$ и энергией

$$E_{c\mathbf{k}} = E_{c\mathbf{k}_0^{(c)}} + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}-\mathbf{k}_0^{(c)}|^2}{2m_e}, \quad (1.14)$$

называемые *электронами проводимости*. Отметим, что эффективные массы как электронов в минимумах зоны проводимости, так и дырок в максимумах валентной зоны положительны. В электрически-нейтральном собственном полупроводнике электроны проводимости и дырки, как правило, возникают парами. Суммарная энергия электрон-дырочной пары, образующейся при прямом переходе — т.е. при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости с сохранением волнового вектора \mathbf{k} , — равна $E_{c\mathbf{k}} - E_{\nu\mathbf{k}}$. Непрямые переходы возможны только с участием третьей частицы, например, фонона. Электроны проводимости и дырки совокупно называются *носителями заряда* в полупроводниках.

1.3. Эффект размерного квантования в наноструктурах

Пространственное ограничение полупроводникового материала до характерных размеров порядка 1–100 нм в одном, двух или трех направлениях приводит к радикальной модификации законов дисперсии и волновых функций носителей заряда (и, вообще говоря, любых квазичастиц). В квантовых ямах и нитях энергетические зоны расщепляются на *подзоны размерного квантования*, а в квантовых точках — на *дискретные уровни*. Такое изменение свойств называется *эффектом размерного квантования*.

Для описания энергетического спектра и волновых функций полупроводниковых наноструктур, встроенных в диэлектрическую среду, наиболее часто используется та или иная форма *метода эффективной массы*, детально разработанного для объемных твердых тел. Привлекательность этого подхода основана на том, что он в ряде случаев позволяет получать аналитические результаты, явно учитывающие граничные условия и форму наноразмерных структурных элементов. Данный подход позволяет объяснить многие качественные закономерности, присущие низкоразмерным системам, даже на основе простейшей двухзонной модели полупроводника, которая явно учитывает лишь одну зону проводимости и одну валентную зону.

Энергии и волновые функции носителя заряда в полупроводниковой наноструктуре, помещенной в широкозонный диэлектрик, определяются уравнением Шредингера

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.15)$$

Данное уравнение отличается от (1.3) наличием, помимо периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, статического потенциала $V(\mathbf{r})$, который ограничивает движение носителя заряда в наноструктуре.

Можно показать, что если изменение потенциала $V(\mathbf{r})$ на масштабе элементарной ячейки мало, то решение уравнения (1.15) вблизи экстремума \mathbf{k}_0 зоны ν может быть представлено в виде произведения блоховской функции $\psi_{\nu\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$, являющейся решением уравнения (1.3) в точке \mathbf{k}_0 первой зоны Бриллюэна, и медленно меняющейся на масштабе элементарной ячейки огибающей функции $f(\mathbf{r})$,

$$\Psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \psi_{\nu\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) u_{\nu\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

Огибающая $f(\mathbf{r})$ подчиняется следующему уравнению Шредингера:

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^*} + V(\mathbf{r}) \right) f(\mathbf{r}) = \mathcal{E} f(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

где $m^* = \pm m_{\nu \mathbf{k}_0}^*$ — эффективная масса носителя заряда вблизи экстремума \mathbf{k}_0 зоны ν и $\mathcal{E} = \pm (E - E_{\nu \mathbf{k}_0})$ (эффективные массы и энергии дырок берутся с обратным знаком, так чтобы $m^* > 0$ и $\mathcal{E} > 0$). Для простоты мы полагаем, что эффективная масса m^* изотропна. Таким образом, задача на собственные энергии и волновые функции носителей заряда в полупроводниковой наноструктуре сводится к задаче о движении частицы с массой m^* в потенциале $V(\mathbf{r})$. В общем случае уравнение (1.17) решается численно; однако для ряда потенциалов $V(\mathbf{r})$ может быть получено аналитическое решение.

Функции $\Psi(\mathbf{r})$, $f(\mathbf{r})$, $u_{\nu \mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ нормируются следующим образом:

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (1.18)$$

$$\int f_i^*(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (1.19)$$

$$\int_{\Omega_0} u_{\nu \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mu \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega_0 \delta_{\nu \mu}, \quad (1.20)$$

где индексами i и j обозначаются различные решения уравнений (1.15) и (1.17) и интегрирование в первых двух интегралах ведется по всему пространству, а в последнем — по объему элементарной ячейки кристаллической решетки Ω_0 . Отметим, что блоховские амплитуды $u_{\nu \mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и $u_{\mu \mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$, вообще говоря, не ортогональны.

Для описания локализации электрона внутри наноструктуры обычно используется потенциал $V(\mathbf{r})$, который равен нулю внутри наноструктуры и некоторому положительному значению V_0 вне ее. Если полупроводниковая наноструктура помещена в вакуум, газовую среду, жидкость, стекло или широкозонный диэлектрик, то оказывается достаточным предположить, что $V_0 \rightarrow \infty$ и

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \in \Omega, \\ \infty, & \mathbf{r} \notin \Omega. \end{cases} \quad (1.21)$$

В этом случае говорят, что наноструктура моделируется *потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками*. Бесконечно высокие стенки непроницаемы для носителей заряда, поэтому вне и на границах наноструктуры полагается $f(\mathbf{r}) = 0$.

Если же полупроводниковая наноструктура встроена в полупроводниковую матрицу, то границы наноструктуры рассматривают как гетеропереходы, а величина V_0 принимается конечной. При этом на волновую функцию накладываются граничные условия, в качестве которых чаще всего используются условия Бастарда [3].

Поскольку модели с бесконечно высокими стенками позволяют получать многие качественные результаты и могут адекватно описывать свойства многих систем, в дальнейшем мы будем пользоваться преимущественно ими.

1.4. Электронная подсистема наноструктур

Электронная подсистема квантовой ямы. Начнем рассмотрение квантово-размерных эффектов в наноструктурах с одноичной квантовой ямы толщиной L . Пусть координатная ось z ориентирована перпендикулярно квантовой яме, так что квантовая яма занимает область пространства

$$-L/2 \leq z \leq L/2. \quad (1.22)$$

Тогда уравнение (1.17) может быть решено методом разделения переменных. Подставив в (1.17) огибающую в виде $f(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}_{\parallel}) f(z)$, где $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$ — двумерный радиус-вектор носителя заряда в плоскости xy , и поделив обе части уравнения на $\varphi(\mathbf{r}_{\parallel}) f(z)$, получаем

$$\frac{1}{\varphi(\mathbf{r}_{\parallel})} \frac{\widehat{\mathbf{P}}_{\parallel}^2}{2m^*} \varphi(\mathbf{r}_{\parallel}) + \frac{1}{f(z)} \frac{\widehat{p}_z^2}{2m^*} f(z) + V(z) = \mathcal{E}, \quad (1.23)$$

где $\widehat{\mathbf{P}}_{\parallel} = (\widehat{p}_x, \widehat{p}_y)$, а \widehat{p}_i ($i = x, y, z$) — декартовы компоненты оператора импульса. Получившееся уравнение распадается на два:

$$\frac{\widehat{\mathbf{P}}_{\parallel}^2}{2m^*} \varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_{\parallel}) = \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad (1.24)$$

решением которого являются бегущие волны с волновым вектором \mathbf{q} и кинетической энергией $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}$:

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_{\parallel}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}), \quad \mathcal{E}_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m^*}, \quad (1.25)$$

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{0\parallel} = (k_x - k_{0x}, k_y - k_{0y}), \quad (1.26)$$

где S — нормировочная площадь квантовой ямы, и

$$\left(\frac{\hat{p}_z^2}{2m^*} + V(z) + \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \right) f(z) = \mathcal{E} f(z). \quad (1.27)$$

В приближении бесконечно высоких стенок последнее уравнение сводится к задаче с нулевыми граничными условиями («струна с закрепленными концами»):

$$\frac{\hat{p}_z^2}{2m^*} f_n(z) = \mathcal{E}_n f_n(z), \quad f_n(-L/2) = f_n(L/2) = 0, \quad (1.28)$$

где $\mathcal{E}_n = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}$. Решениями этой задачи являются стоячие волны, которые нумеруются целыми квантовыми числами $n = 1, 2, 3 \dots$ и имеют вид

$$f_n(z) = \sqrt{2/L} \begin{cases} \cos(\pi n z/L), & n - \text{нечетное,} \\ \sin(\pi n z/L), & n - \text{четное,} \end{cases} \quad (1.29)$$

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2}. \quad (1.30)$$

Полная энергия носителя заряда в квантовой яме складывается из энергии размерного квантования \mathcal{E}_n и кинетической энергии движения вдоль квантовой ямы $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}$,

$$\mathcal{E}_{n\mathbf{q}} = \mathcal{E}_n + \mathcal{E}_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi^2 n^2}{L^2} + \mathbf{q}^2 \right). \quad (1.31)$$

Полная волновая функция носителя заряда в квантовой яме имеет вид

$$\Psi_{\nu \mathbf{k}_0, n \mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) f_n(z) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) u_{\nu \mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (1.32)$$

Можно видеть, что энергетический спектр носителя заряда в параболической зоне при переходе от объемного материала к квантовой яме расщепляется на набор ветвей, называемых *подзонами*, сдвинутых вертикально друг относительно друга, как показано на Рис. (1.2).

При этом энергия \mathcal{E} нижайшего состояния носителя заряда, отсчитываемая от экстремума зоны, в квантовой яме отказывается отлична от нуля и равна

$$\mathcal{E}_{10} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}. \quad (1.33)$$

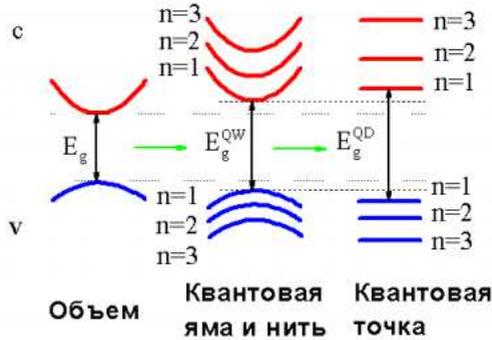


Рис. 1.2. Трансформация энергетического спектра носителей заряда при переходе от объемного полупроводника к квантовой яме, нити и точке

В результате квантово-размерный эффект приводит к увеличению минимальной энергии, при которой возможен переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Действительно, расстояние между краем валентной зоны и краем зоны проводимости оказывается теперь равно

$$E_g^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* L^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h^* L^2}, \quad (1.34)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны в объемном материале, а m_e^* и m_h^* — эффективные массы электрона и дырки вблизи краев зон. Величину E_g^* иногда называют *эффективной шириной запрещенной зоны*. Видно, что энергия E_g^* увеличивается с уменьшением толщины квантовой ямы L . В частности, край межзонного оптического поглощения у квантовой ямы коротковолнее, чем у объемного полупроводника из того же материала, и зависит от ее толщины.

Приведенное выражение для E_g^* не учитывает наличие кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой [4]. Рассмотрение кулоновского взаимодействия в квантовых ямах и возникающих при его учете экситонных состояний выходит за рамки данного курса.

Электронная подсистема квантовых точек. Рассмотрим несколько моделей квантовых точек, для которых удастся получить аналитическое решение. К ним относятся квантовые точки в форме прямоугольного параллелепипеда, цилиндра и сферы. Во всех трех случаях решение ищется методом разделения перемен-

ных. В случае прямоугольного параллелепипеда и цилиндра предположение о наличии бесконечно высоких потенциальных барьеров является необходимым для получения аналитического решения. В сферической же квантовой точке симметрия допускает разделение переменных для любого потенциала вида $V(|\mathbf{r}|)$.

Предположим, что квантовая точка в форме прямоугольного параллелепипеда размером $L_x \times L_y \times L_z$ занимает область пространства

$$-L_x/2 \leq x \leq L_x/2, \quad -L_y/2 \leq y \leq L_y/2, \quad -L_z/2 \leq z \leq L_z/2. \quad (1.35)$$

Полагая $f(\mathbf{r}) = \mathcal{X}(x)\mathcal{Y}(y)\mathcal{Z}(z)$, получаем следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{\hat{p}_x^2}{2m^*} \mathcal{X}(x) = \mathcal{E}_x \mathcal{X}(x), \quad \mathcal{X}(-L_x/2) = \mathcal{X}(L_x/2) = 0, \quad (1.36)$$

$$\frac{\hat{p}_y^2}{2m^*} \mathcal{Y}(y) = \mathcal{E}_y \mathcal{Y}(y), \quad \mathcal{Y}(-L_y/2) = \mathcal{Y}(L_y/2) = 0, \quad (1.37)$$

$$\frac{\hat{p}_z^2}{2m^*} \mathcal{Z}(z) = \mathcal{E}_z \mathcal{Z}(z), \quad \mathcal{Z}(-L_z/2) = \mathcal{Z}(L_z/2) = 0, \quad (1.38)$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z. \quad (1.39)$$

Решениями этих уравнений, как и в случае квантовой ямы, являются функции и энергии вида (1.29)–(1.30):

$$\mathcal{X}(x) = f_{n_x}(x), \quad \mathcal{Y}(y) = f_{n_y}(y), \quad \mathcal{Z}(z) = f_{n_z}(z), \quad (1.40)$$

$$f_{n_u}(u) = \sqrt{2/L_u} \begin{cases} \cos(\pi n_u u/L_u), & n_u - \text{нечетное,} \\ \sin(\pi n_u u/L_u), & n_u - \text{четное,} \end{cases} \quad (1.41)$$

$$\mathcal{E}_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (1.42)$$

Полная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{\nu \mathbf{k}_0, n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = f_{n_x}(x) f_{n_y}(y) f_{n_z}(z) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) u_{\nu \mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (1.43)$$

Как и прежде, каждое из квантовых чисел n_i принимает только целые положительные значения ($n_i = 1, 2, 3, \dots$).

Можно видеть, что в квантовых точках вследствие трехмерного ограничения движения носителей заряда энергетическая зона расщепляется на дискретные уровни размерного квантования

$\mathcal{E}_{n_x n_y n_z}$ (см. рисунок 2.2). В случае если два ребра или все ребра прямоугольного параллелепипеда равны, часть уровней оказываются вырожденными. В частности, в кубической квантовой точке вырожденными будут уровни с такими квантовыми числами, для которых значение выражения $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ одинаково.

Если два ребра прямоугольного параллелепипеда много больше третьего ($L_x, L_y \gg L_z$), то моделируемая таким параллелепипедом наноструктура называется *нанопластинкой*. В полупроводниковых нанопластинках с большими латеральными размерами движение электронов в двух направлениях почти свободно и расстояние между уровнями размерного квантования с разными n_x и n_y мало. Поэтому энергетические спектры таких нанопластинок становятся близки к спектрам квантовых ям и могут быть качественно описаны ими.

Цилиндрическая квантовая точка используется для моделирования полупроводниковых нанокристаллов в форме призм с круглыми основаниями, которые можно получить методом самоорганизации. Рассматривать цилиндрическую квантовую точку удобнее всего в цилиндрических координатах (ρ, φ, z) . Пусть неравенства, определяющие область пространства, которую занимает квантовая точка с радиусом основания ρ_0 и высотой h , имеют вид

$$\rho \leq \rho_0, \quad -h/2 \leq z \leq h/2. \quad (1.44)$$

Для разделения переменных необходимо явно записать гамильтониан носителя заряда внутри квантовой точки в цилиндрических координатах:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^*} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]. \quad (1.45)$$

Опуская вывод, приведем сразу решение данной задачи:

$$\mathcal{E}_{nlm} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\zeta_{nl}^2}{\rho_0^2} + \frac{\pi^2 m^2}{h^2} \right), \quad (1.46)$$

$$\Psi_{\nu \mathbf{k}_0, nlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi \rho_0^2}} \frac{J_l(\zeta_{nl} \rho / \rho_0)}{J_{l+1}(\zeta_{nl})} \exp(il\varphi) f_m(z) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) u_{\nu \mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (1.47)$$

где $n, m = 1, 2, 3 \dots$ и $l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ — квантовые числа,

$$f_m(z) = \sqrt{2/h} \begin{cases} \cos(\pi m z / h), & m - \text{нечетное,} \\ \sin(\pi m z / h), & m - \text{четное,} \end{cases} \quad (1.48)$$

$J_l(u)$ — цилиндрическая функция Бесселя первого рода и ζ_{nl} — n -й корень уравнения $J_l(\zeta_{nl}) = 0$. Поскольку $J_{-l}(u) = (-1)^l J_l(u)$ и, следовательно, $\zeta_{n(-l)} = \zeta_{nl}$ для всех n и l , то все уровни энергии с $l \neq 0$ дважды вырождены.

Наконец, рассмотрим сферически симметричную квантовую точку. Как и прежде, будем предполагать, что потенциал обладает бесконечно высокими стенками. Пусть квантовая точка представляет собой сферу радиуса R :

$$r \leq R. \quad (1.49)$$

Записанный в сферических координатах (r, θ, φ) гамильтониан носителя заряда имеет вид

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^*} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{I}}^2}{r^2} \right], \quad (1.50)$$

где $\hat{\mathbf{I}}^2$ есть квадрат оператора углового момента, собственными функциями которого, как известно из курса квантовой механики, являются сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\hat{\mathbf{I}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.51)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$ — угловой момент и $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ — проекция углового момента.

Решение для сферической квантовой точки имеет вид

$$\mathcal{E}_{nl} = \frac{\hbar^2 \xi_{nl}^2}{2m^* R^2}, \quad (1.52)$$

$$\Psi_{\nu \mathbf{k}_0, nlm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\xi_{nl} r/R)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} Y_{lm}(\theta, \varphi) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) u_{\nu \mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (1.53)$$

где $j_l(u) = \sqrt{\pi/(2u)} J_{l+1/2}(u)$ — сферические функции Бесселя первого рода, ξ_{nl} — n -й корень уравнения $j_l(\xi_{nl}) = 0$ и $n = 1, 2, 3, \dots$. Видно, что энергии уровней обратно пропорциональны квадрату радиуса квантовой точки. Кроме того, поскольку \mathcal{E}_{nl} не зависит от квантового числа m , все состояния с $l \neq 0$ вырождены по энергии с кратностью $2l+1$.

Электронная подсистема квантовых нитей. Аналогичным образом могут быть рассмотрены электронные подсистемы квантовых нитей с круглым и прямоугольным сечением. Для этого необходимо предположить, что движение носителей заряда вдоль

оси z свободно. При этом квантование энергии в плоскости xy , связанное с ограничением движения носителей заряда в двух направлениях, будет приводить к выражениям для энергий и волновых функций, схожих с соответствующими выражениями для квантовых точек в форме цилиндра и прямоугольного параллелепипеда с точностью до замены

$$\frac{\pi^2 m^2}{h^2}, \frac{\pi^2 n_z^2}{L_z^2} \rightarrow k_z^2, \quad f_m(z), f_{n_z}(z) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ik_z z), \quad (1.54)$$

где L — нормировочная длина квантовой нити. Как и в квантовых ямах, энергетический спектр квантовых нитей расщеплен на подзоны, однако, в отличие от квантовых ям, подзоны квантовых нитей являются одномерными (зависят только от одной скалярной величины k_z).

Вопросы

1. К какому классу можно отнести материал с запрещенной зоной, равной 1,2 эВ?
2. Как в адиабатическом приближении электроны воспринимаются ионами? А ионы электронами?
3. Какая часть блоховской функции изменяется быстрее, $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ или $u_{\nu\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$?
4. Какой потенциал включает в себя уравнение для огибающей в полупроводниковой наноструктуре?
5. В какой точке обратного пространства блоховская волна тождественно равна блоховской амплитуде?
6. При каких условиях блоховские амплитуды $u_{\nu\mathbf{k}_1}$ и $u_{\mu\mathbf{k}_2}$ ортогональны?
7. В каких типах наноструктур энергетические зоны расщеплены на подзоны размерного квантования?
8. Как ведет себя огибающая носителя заряда за пределами наноструктуры в приближении бесконечно высоких стенок?
9. В каких координатах можно разделить переменные для квантовой нити с квадратным сечением и бесконечно высокими стенками?
10. Какова кратность вырождения энергетических уровней по орбитальному моменту в сферических квантовых точках?

Глава 2

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

2.1. Типы квантовых точек

Квантовая точка является важнейшим объектом физики наноструктур, однако дать ее точное определение достаточно сложно, поскольку в литературе этот термин используется для обширного класса квазиуменьренных систем, у которых все три пространственных размера имеют порядок боровского радиуса экситона (R_{ex}) и в которых возникает эффект размерного квантования энергетических спектров электронов, дырок и экситонов. К этому классу можно отнести полупроводниковые кристаллы, полностью отделенные от окружающей среды четкими гетерограницами. Ясно, что такая квантовая точка находится в вакууме, газовой или жидкой среде, либо локализована в материале, отличающемся от материала, из которого она изготовлена. В этом случае трехмерное пространственное ограничение движения элементарных возбуждений обусловлено наличием гетерограниц. Однако наличие гетерограниц не является необходимым условием возникновения трехмерного ограничения, поскольку существуют квантовые точки, для которых гетерограницы в одном либо двух измерениях отсутствуют. Несмотря на это, движение электронов, дырок или экситонов в таких квантовых точках пространственно ограничено из-за наличия потенциальных ям, возникающих, например, благодаря механическим напряжениям или флуктуациям толщины полупроводниковых слоев.

В любом случае из-за трехмерного пространственного ограничения в квантовых точках наблюдается зависящее от их размера дискретное распределение плотности состояний носителей заряда (Рис. 2.1). В настоящее время для изготовления квантовых точек применяют практически любые полупроводниковые материалы.

Известны два основных метода изготовления квантовых точек. Первый из них — это коллоидный синтез, в котором точки выращиваются в жидком или твердотельном растворе, содержащем исходные химические компоненты. Второй метод — это эпитаксия, в результате которой квантовые точки выращиваются на подложке.

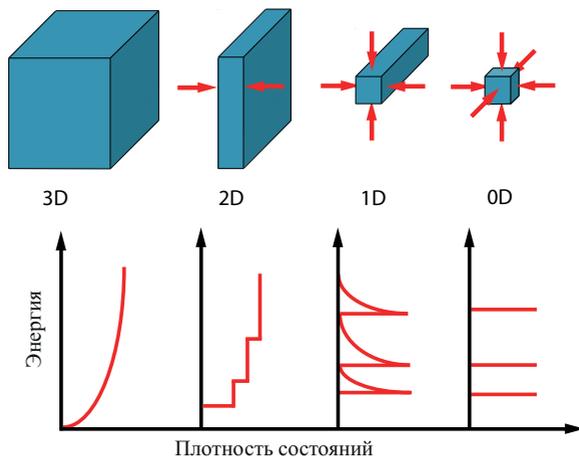


Рис. 2.1. Схематическое изображение плотности состояний в полупроводниковых структурах в зависимости от их размерности.

Существует большое число разновидностей этих основных методов, с помощью которых удастся получить квантовые точки различных типов и формы. Наиболее известными разновидностями коллоидного синтеза являются фазовый распад пересыщенного твердотельного раствора в процессе термического отжига [5] и металло-органический синтез в жидкой фазе [6]. Первым способом полупроводниковые квантовые точки могут быть выращены в стеклянных и кристаллических матрицах, причем в стеклянных матрицах они, как правило, имеют сферическую форму, а в кристаллах точки могут расти в форме прямоугольных параллелепипедов [7]. Именно этот способ использовался для синтеза квантовых точек на основе CuCl в силикатных стеклах, при исследовании однофотонного поглощения которых был обнаружен эффект трехмерного размерного квантования экситонов [8]. Эта работа положила начало интенсивному развитию физики квазиуменьренных систем. Существенно более гибким способом выращивания квантовых точек является коллоидный синтез в жидкой фазе. Применяя его модификации, включая металло-органический синтез [6], синтез с использованием микроволнового излучения [9] и водный синтез [10], удастся получить точки различной формы на основе широкого круга полупроводниковых материалов, например, наносферы с оболочкой [11] и без оболочки [6], наностержни [12], нанопластины [13] и нанотетра-

поды [14] халькогенидов Cd, Zn, Pb и Hg, фосфида и арсенида In и Ga, а также других материалов. На рисунке 2.2 показаны примеры коллоидных квантовых точек различной формы, выращенных из селенида кадмия. Коллоидный синтез в жидкой фазе позволяет по-

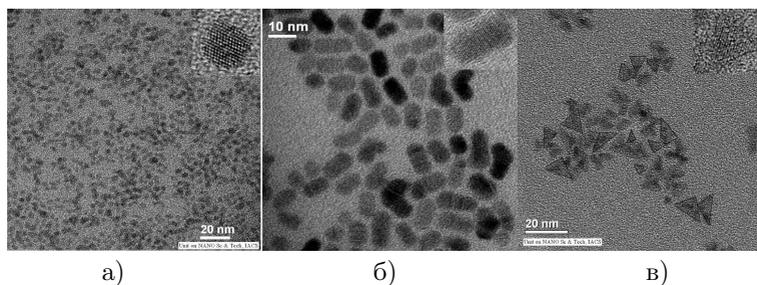


Рис. 2.2. Изображения коллоидных CdSe квантовых точек [15], полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа: а) – наносферы, б) – наностержни, в) – нанотреугольники.

лучать квантовые точки без объемных и поверхностных дефектов с высоким выходом продукта в виде сухих порошков и/или растворов в воде и органических жидкостях, хорошей воспроизводимостью по размеру и форме и высоким квантовым выходом люминесценции. Разработаны методики химической модификации коллоидных квантовых точек с целью закрепления на их поверхности функциональных органических молекул для последующего практического применения.

Среди разновидностей эпитаксиального выращивания квантовых точек отметим молекулярно-лучевую и газофазную эпитаксию [16, 17], с помощью которых получают самоорганизованные квантовые точки, квантовые точки, индуцированные механическими напряжениями, и квантовые точки, представляющие собой флуктуации толщины свехтонких квантовых ям. Если рост гетероструктуры производится в режиме Фольмера-Вебера [18], в котором материал подложки не смачивается выращиваемым материалом, то возникают изолированные друг от друга трехмерные островки — квантовые точки [19, 20]. Если при выращивании гетероструктуры применяется режим Странского-Крастанова [21], в котором на первых этапах на подложке послойно растет смачивающий слой нового материала (постоянные решетки материала подложки и выращиваемого материала рассогласованы), а затем происходит переход к росту трехмерных островков, то в результате получаются квантовые точки, связанные через смачивающий слой [22]. Форма по-

лучающихся островков, определяющаяся параметрами материалов и условиями роста, как правило, достаточно сложная. Квантовые точки могут расти в форме многогранных пирамид и усеченных пирамид, полусфероидов и т.д. На рисунке 2.3 показаны примеры эпитаксиальных квантовых точек различной формы. Наконец,

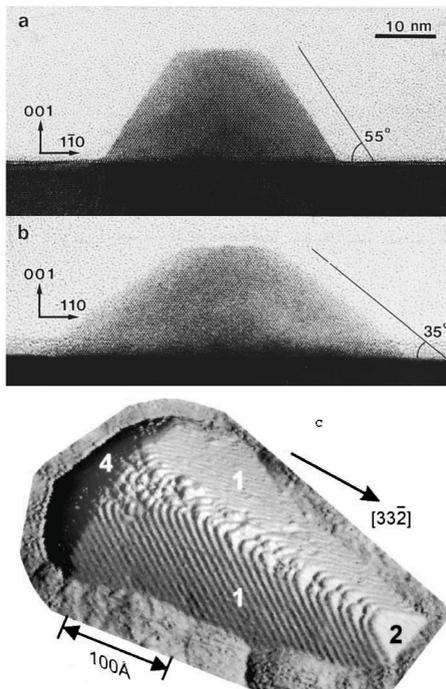


Рис. 2.3. Эпитаксиальные квантовые точки: (а) и (б) – изображения InP квантовых точек, выращенных методом газофазной эпитаксии на подложке GaInP, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа [23]; (с) – изображение InAs квантовых точек, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа [24].

квантовые точки могут возникать на поверхности квантовых ям, выращенных эпитаксиальными методами. Действительно, благодаря флуктуациям толщины выращенного слоя в нем образуются мелкие трехмерные потенциальные ямы, способные захватывать носители заряда, и, следовательно, возникают квантовые точки [25]. Эпитаксиальными методами можно создать квантовые точки

принципиально другого типа. Для этого в начале на подложке в режиме Франка-ван де Мерве [26, 27] выращивается тонкий слой материала, на котором затем в режиме Фольмера-Вебера наращиваются квантовые точки из материала, постоянная решетки которого существенно рассогласована с постоянной решетки материала слоя. В результате благодаря рассогласованию постоянных решетки и соответствующим механическим напряжениям в слое возникают трехмерные потенциальные ямы, в которых локализуются носители заряда. Таким образом, в тонком слое создаются квантовые точки, индуцированные механическими напряжениями [28].

Существуют и другие методы создания квантовых точек, среди которых следует упомянуть нанолитографию (оптическую, рентгеновскую, электронную и ионную) [29–31] и шаблонные методы [32].

2.2. Механизмы релаксации электронной подсистемы

Надежное определение скоростей релаксации энергии состояний электронной подсистемы полупроводниковых квантовых точек является одной из важнейших проблем физики низкоразмерных систем. Она представляет интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку, как уже отмечалось выше, трехмерное пространственное ограничение существенно модифицирует энергетический спектр квантовой точки, различные взаимодействия ее элементарных возбуждений друг с другом и внешними полями и, следовательно, процессы энергетической и фазовой релаксации [4]. Эта проблема актуальна также и с прикладной точки зрения, так как релаксационные процессы играют ключевую роль в работе различных электронных и оптоэлектронных устройств на основе квантовых точек (см., например, [33]). Хотя изучению энергетической и фазовой релаксации в квантовых точках посвящено большое число работ, имеющиеся в настоящее время данные достаточно противоречивы. До сих пор нет общепризнанного понимания того, какими доминирующими механизмами определяются релаксационные процессы, протекающие при возбуждении состояний квантовых точек [34]. Например, было установлено, что скорости релаксации энергии в квантовых точках могут меняться в широких пределах от 10^8 с⁻¹ до 10^{13} с⁻¹ и зависят от способа их выращивания, размера, формы, материала квантовых точек и свойств матрицы. В частности, значения 10^8 с⁻¹, характерные для нижайших по энергии состояний

квантовых точек, соответствуют радиационным релаксационным процессам.

Рассмотрим основные механизмы энергетической релаксации, характерные для полупроводниковых квантовых точек. Если в объемных полупроводниках наиболее быстрый механизм релаксации энергии электронной подсистемы обусловлен ее взаимодействием с оптическими фононами [35], то в квантовых точках он может быть не слишком эффективным из-за слабой “дисперсии” оптических фононов по сравнению с акустическими [36]. Благодаря размерному квантованию энергетического спектра переход с участием оптического фонона между какой-либо парой уровней E_i и E_f электронной подсистемы возможен лишь для квантовой точки определенного размера, при котором энергетический зазор между уровнями E_{if} близок по величине к энергии фонона $\hbar\Omega$. Данное ограничение может быть ослаблено в случае двухфононного механизма релаксации, в котором участвуют оптические и акустические фононы [37]. В то же время ясно, что двухфононный процесс менее эффективен, чем однофононный. Для объяснения быстрой релаксации энергии, наблюдавшейся экспериментально, были предприняты дальнейшие исследования релаксационных процессов с участием оптических фононов. Было показано, что учет когерентного взаимодействия оптических фононов с электронной подсистемой квантовой точки [38], а также учет конечности их времени жизни [39] позволяют получить достаточно высокую скорость релаксации при отстройках от резонанса $\delta = E_{if} - \hbar\Omega$, составляющих несколько десятков миллиэлектронвольт.

Кроме перечисленных выше, были предложены и другие достаточно эффективные механизмы релаксации энергии электронной подсистемы квантовых точек с участием плазмонных и плазмон-фононных мод [40, 41], а также оптических фононов [42], локализованных в областях, которые удалены от квантовых точек на расстояния в несколько десятков нанометров.

Важно иметь в виду, что для квантовых точек малого размера величина E_{if} может достигать сотен миллиэлектронвольт. В этом случае процессы с участием одного или двух фононов не могут объяснить наблюдающиеся экспериментально скорости релаксации. Для интерпретации таких данных были предложены механизмы релаксации, определяемые взаимодействием с дефектами поверхности квантовых точек [43], многофононными переходами [44], которые характерны для глубоких примесных центров в объемных кристаллах [45], а также Оже-процессами [46] и процессами безызлучательного переноса энергии [47].

Рассмотрим некоторые механизмы релаксации энергии электронной подсистемы квантовых точек более подробно.

2.3. Оптические методы исследования

В настоящее время для исследования квантовых точек используются практически все известные методы стационарной и нестационарной оптической спектроскопии [48]. Линейные и нелинейные оптические методы открывают возможность изучения широкого круга параметров, эффектов и процессов в квантовых точках. С их помощью может быть получена информация об энергетической структуре элементарных возбуждений, например энергетические спектры электронной и колебательной подсистем, о взаимодействии элементарных возбуждений между собой и с внешними полями, о перенормировке энергетических спектров и возникновении коллективных возбуждений, а также о динамике элементарных возбуждений и релаксационных процессах. Кроме того, оптические методы позволяют характеризовать и контролировать качество квантовых точек, т.е. определять их химический состав и размеры, а также качество границ раздела и наличие дефектов.

Известно [4], что основными релаксационными параметрами, характеризующими электронную подсистему квантовых точек, являются скорости релаксации энергии (населенности) i -го состояния γ_{ii} и скорости полной дефазировки переходов $i \leftrightarrow f$ между парой состояний $\gamma_{if} = (\gamma_{ii} + \gamma_{ff})/2 + \hat{\gamma}_{if}$, где $\hat{\gamma}_{if}$ — скорость чистой дефазировки. Скорость релаксации энергии обусловлена процессами, при которых электронное возбуждение переходит в новое состояние, отличающееся от начального по энергии. Скорость же чистой дефазировки [49] определяется процессами, в результате которых происходит сбой фазы волновых функций без изменения энергии состояний, например, поглощением и излучением электронным возбуждением фононов с одинаковой энергией.

При исследовании образцов, содержащих ансамбли квантовых точек, возникает трудность, связанная с неоднородным уширением оптических спектров. Это уширение обусловлено, главным образом, распределением квантовых точек по размерам и, следовательно, соответствующим распределением энергии оптических переходов. Таким образом, спектры ансамбля квантовых точек представляют собой сумму спектров отдельных точек различных размеров с весами, определяемыми некоторой функцией распределения. Известно [50], что в зависимости от функции распределения квантовых точек по размерам неоднородная ширина оптических переходов даже

при температуре 2 К может составлять величину от единиц до десятков миллиэлектронвольт. Поэтому определение значений γ_{ii} и γ_{if} , характеризующих отдельную квантовую точку, из экспериментальных данных является достаточно непростой задачей. Явный вид функции распределения квантовых точек по размерам зависит от технологии их изготовления и, как правило, заранее не известен. При анализе экспериментальных данных обычно используют три типа функций распределения – функцию Лифшица-Слезова [51, 52]

$$F(x) = \begin{cases} \frac{3^4}{2^{5/3}} \frac{y^2}{x_0} \frac{\exp(1 - 1/(1 - 2y/3))}{(y + 3)^{7/3} (3/2 - y)^{11/3}}, & y < 3/2 \\ 0, & y > 3/2. \end{cases} \quad (2.1)$$

где $y = x/x_0$, $x_0 = \int_0^\infty xF(x)dx$ – средний размер квантовых точек, $\int_0^\infty F(x)dx = 1$, а также функцию нормального [53]

$$F(x) = \frac{1}{(\pi)^{1/2}\zeta} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\zeta^2}\right) \quad (2.2)$$

и логнормального распределения [52]

$$F(x) = \frac{1}{(\pi)^{1/2}\varrho x} \exp\left[-\left(\frac{\ln(x/z_0)}{\varrho}\right)^2\right], \quad (2.3)$$

где 2ζ – полная ширина распределения (2.2) на высоте $1/e$, а параметры z_0 и ϱ связаны со средним размером квантовых точек x_0 и полной шириной ζ распределения (2.3) на высоте $1/e$ следующими соотношениями $z_0 = x_0 \exp(-\varrho^2/4)$, $\zeta = x_0 \exp(\varrho^2/2)(\exp(\varrho) - \exp(-\varrho))$.

Проблема неоднородного уширения оптических спектров известна довольно давно. С ней исследователи столкнулись при изучении оптическими методами молекулярных ансамблей [49] и примесных центров в кристаллах, в которых неоднородное уширение обусловлено флуктуациями параметров среды, окружающей молекулы и примесные центры. Для получения информации об индивидуальных молекулах и примесях были разработаны специальные оптические методы, позволяющие заметно ослабить влияние неоднородного уширения, в частности метод выжигания долгоживущих провалов в неоднородном контуре поглощения света, метод фотонного эха, а также когерентный контроль вторичного свечения. Эти же методы используются для исследования квантовых точек [54, 55]. Кроме того, интенсивно развивается спектроскопия

одионочной квантовой точки, в которой проблема неоднородного уширения, связанного с размерным распределением, отсутствует. В то же время к данным о γ_{ii} , полученным путем прямых измерений кинетики затухания люминесценции при возбуждении носителей в ансамблях квантовых точек световым импульсом, нужно относиться с осторожностью, поскольку такие измерения дают величины γ_{ii} , усредненные по ансамблю.

В общем приближении методы оптической спектроскопии позволяют получать информацию о динамике возбуждений в индивидуальной квантовой точке из анализа спектров неоднородно уширенного ансамбля квантовых точек. Но эта информация в ряде случаев может быть оспорена, поскольку эти методы используют ряд приближений, которые не всегда реализуются в исследуемых ансамблях. Выход из сложившейся ситуации можно найти при исследовании одиночной квантовой точки. Развитие высокочувствительных приемников оптического излучения, например структур с переносом заряда и лавинных диодов, в сочетании с оптической микроскопией с дифракционно ограниченным пространственным разрешением (200–500 нм) позволило решить эту проблему и получить новые данные о сверхтонкой структуре электронного спектра одиночной квантовой точки.

Можно выделить два основных способа селекции одиночной квантовой точки из приготовленного ансамбля. В первом используется образец с малой поверхностной плотностью квантовых точек так, чтобы в области локализации возбуждающего излучения находилась одна или несколько квантовых точек. Этого сравнительно легко добиться в случае коллоидных нанокристаллов разных размеров, синтезируемых в растворах [56], которые далее в необходимых концентрациях внедряются в полимерные пленки или другие матрицы.

В случае квантовых точек, выращенных в полупроводниковых гетероструктурах, получить образцы с малой поверхностной плотностью и с различными размерами квантовых точек достаточно трудно. Как правило, чем меньше поверхностная плотность, тем больше размер квантовой точки. В этих системах в совокупности с минимально возможной плотностью квантовых точек применяют второй способ селекции, основанный на приготовлении специальных металлических масок (мезоструктур). Использование таких структур приводит к тому, что для возбуждающего излучения становятся доступными только ограниченное количество квантовых точек или всего одна [57]. Так например, при исследовании одиночных квантовых точек, создаваемых флуктуациями толщины

сверхтонкого слоя GaAs [58], на поверхность этого слоя наносилось некоторое количество полимерных наносфер с размером от 50 до 500 нм. После этого структура покрывалась тонким слоем алюминия, а наносферы удалялись с металлизированной поверхности, при этом оставались открытыми участки слоя с квантовой точкой, доступные для дальнейшего исследования. Однако такой метод имеет ограничения, поскольку от размера мезоструктур могут зависеть некоторые параметры квантовой точки.

Последние несколько лет активно развивается спектроскопия поглощения света одиночными молекулами [59], и предложено несколько экспериментальных методов его регистрации для излучения видимого диапазона [60–62]. Известно, что прямое наблюдение оптического поглощения одиночными молекулами является крайне сложной задачей благодаря очень маленькому ослаблению зондирующего светового пучка, связанного с поглощением. Оценки, выполненные для типичных значений сечений поглощения молекулой (несколько квадратных ангстрем), показывают, что из зондирующего пучка поглощается менее одного фотона на миллион. В то же время флуктуации интенсивности световых источников составляют около одного процента. Таким образом, задача детектирования ослабления светового пучка из-за поглощения одиночной молекулой на фоне флуктуаций интенсивности источника является проблематичной. Она была решена в работах [60–62] тремя различными способами. В первом из них [60] используется двухлучевая схема: падающий световой пучок делится на две части, одна из которых сильно фокусируется и зондирует образец, а вторая служит опорным (эталонным) сигналом. Путем балансного детектирования обоих пучков можно устранить флуктуации интенсивности источника света. Таким образом, в случае, когда основным источником ошибок являются статистические флуктуации числа фотонов, становится возможным измерить поглощение света одиночной молекулой путем усреднения сигнала по достаточно большому временному окну. Два других альтернативных метода детектирования поглощения света одиночными молекулами [61, 62] используют двухчастотную схему накачка-зондирование и быструю модуляцию недеформируемого светового пучка для уменьшения шумов. В методе, развитом в работе [61], детектируется локальный нагрев образца, индуцированный поглощением света молекулами в фокусе микроскопа. После возбуждения молекулы теряют часть поглощенной энергии путем безызлучательной релаксации. В результате окружающая среда вблизи молекулы нагревается. В данном методе этот фототермический эффект детектируется вторым лазерным пучком,

для которого образец прозрачен. Измеряется усиленное рассеяние от локально нагретой зоны, обладающей слегка отличающимся показателем преломления. Для подавления флуктуаций интенсивности зондирующего пучка используется быстрая модуляция пучка накачки. Поскольку локально индуцированное тепло диссипирует в окружающей среде, эта модуляция проявляется в зависимости от времени усиленного рассеяния пробного пучка. Третий метод, развитый в работе [62], также использует два различных лазерных пучка и схему быстрой модуляции. В этом методе детектируется обеднение основного состояния молекулы. Образец освещается двумя сильно сфокусированными лазерными пучками (накачка и зондирование), которые имеют различные частоты, но обе попадают в полосу поглощения исследуемой молекулы. Первый пучок (накачка) возбуждает молекулу так, что она остается в возбужденном состоянии и, следовательно, фотоны из второго (зондирующего) пучка не могут поглотиться. Быстрая модуляция мощного насыщающего пучка приводит к модуляции пропускания зондирующего пучка на той же частоте модуляции. В этом подходе авторы визуализируют одиночную молекулу, способную люминесцировать, путем одновременного мониторинга ослабления зондирующего пучка и записи сигнала люминесценции от того же пятна. После локализации индивидуальной молекулы в люминесцентном канале сигнал поглощения этой молекулы был визуализирован многократными линейными сканированиями. Путем усреднения по большому числу этих линейных сканирований удается наблюдать отчетливое увеличение пропускания зондирующего импульса в месте локализации отдельной молекулы.

Очевидно, что описанные методы измерения поглощения света применимы к одиночным квантовым точкам. Более того их использование при исследовании квантовых точек имеет преимущество, обусловленное тем, что сечение поглощения одиночной квантовой точки на несколько порядков превышает сечение поглощения молекулы. В связи с этим следует ожидать, что в ближайшее время будут получены надежные экспериментальные данные о поглощении света индивидуальными квантовыми точками с использованием этих и других разрабатываемых сейчас методов спектроскопии поглощения.

2.4. Методы расчета оптических процессов

Взаимодействие оптического излучения с электронной подсистемой. Для расчета оптических процессов в квантовых точках используют два представления взаимодействия электромагнитного излучения с их электронной подсистемой. Первое из них – классическое представление заданного поля, в котором электромагнитные поля (векторный и скалярный потенциалы, напряженности электрического и магнитного полей) задаются обычными, вообще говоря комплексными, функциями координат и времени. Это представление используется для описания воздействия внешнего возмущения на электронную подсистему квантовой точки. Во втором, квантовомеханическом представлении электромагнитные поля задаются операторными функциями. Применение этого представления необходимо, например, при описании спонтанного излучения электронной подсистемы квантовой точки.

Для теоретического описания двухимпульсного оптического метода накачка-зондирование воспользуемся представлением заданного поля. В этом случае полный гамильтониан исследуемой системы имеет следующий вид:

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (2.4)$$

где H_0 – гамильтониан невзаимодействующих электрон-дырочных пар (экситонов) квантовой точки, H_{int} – оператор взаимодействия классического электромагнитного поля с электронной подсистемой квантовой точки. В представлении электрон-дырочных пар (экситонов) гамильтониан H_0 определяется выражением

$$H_0 = \sum_{\eta} \mathcal{E}_{\eta} a_{\eta}^{+} a_{\eta}, \quad (2.5)$$

где \mathcal{E}_{η} – энергия электрон-дырочной пары (экситона) в состоянии η , a_{η}^{+} и a_{η} – операторы рождения и уничтожения электрон-дырочных пар (экситонов). Здесь и в дальнейшем для упрощения записи формул вместо шести квантовых чисел используется нумерация состояний электрон-дырочных пар (экситонов) в порядке возрастания их энергии с помощью целых чисел $0, 1, 2, 3, \dots$. Например, вакуумное состояние с нулевой энергией обозначается индексом 0, нижайшее по энергии состояние электрон-дырочной пары в квантовой точке в форме прямоугольного параллелепипеда $\mathcal{E}_{111,111}$, в форме цилиндра $\mathcal{E}_{101,101}$ и в форме сферы $\mathcal{E}_{100,100}$ обозначатся индексом 1 (т.е. \mathcal{E}_1) и т.д. Следует отметить, что для нумерации вырожденных

состояний, которые существуют в квантовых точках с высокой симметрией, необходимо вводить дополнительный индекс.

В дипольном приближении оператор взаимодействия электронной подсистемой квантовой точки и классических электромагнитных полей с несущими частотами ω_k и медленными огибающими $\varphi_k(t)$ напряженности электрического поля E_k можно представить следующим образом:

$$H_{int} = \sum_{\eta_1, \eta_2} \sum_k (\varphi_k(t) V_{\eta_1, \eta_2}^{(k)} e^{-i\omega_k t} a_{\eta_1}^+ a_{\eta_2} + \text{h.c.}), \quad (2.6)$$

где $V_{\eta_1, \eta_2}^{(k)} = E_k \langle \eta_1 | (-e\mathbf{r}) \mathbf{e}_k | \eta_2 \rangle$, $(-e\mathbf{r})$ — оператор дипольного момента, e — заряд электрона, \mathbf{e}_k — вектор поляризации k -го поля.

Для теоретического описания спонтанной фотолюминесценции, индуцируемой лазерными импульсами, используем классическое и квантовое представления взаимодействия электромагнитного излучения с электронной подсистемой квантовой точки. Первое, как и прежде, описывает внешнее возбуждение квантовой точки, а второе — ее спонтанное излучение (люминесценцию). Полный гамильтониан системы имеет вид (2.4), но с переопределенными операторами H_0 и H_{int} . Теперь H_0 является суммой гамильтониана невзаимодействующих электрон-дырочных пар (экситонов) и гамильтониана электромагнитного поля вакуума:

$$H_0 = \sum_{\eta} \mathcal{E}_{\eta} a_{\eta}^+ a_{\eta} + \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} c_{\lambda}^+ c_{\lambda}, \quad (2.7)$$

где c_{λ}^+ и c_{λ} — операторы рождения и уничтожения фотонов моды λ , частота которых равна ω_{λ} . В операторе H_{int} также появляется дополнительное слагаемое, описывающее аннигиляцию электрон-дырочных пар (экситонов) благодаря взаимодействию с электромагнитным полем вакуума,

$$H_V = \sum_{\eta} \sum_{\lambda} \left(V_{0, \eta}^{(\lambda)} c_{\lambda}^+ a_0^+ a_{\eta} + \text{h.c.} \right), \quad (2.8)$$

где $V_{0, \eta}^{(\lambda)} = iE_{\lambda} \langle 0 | (-e\mathbf{r}) \mathbf{e}_{\lambda} | \eta \rangle$, $E_{\lambda} = \sqrt{2\pi\hbar\omega_{\lambda}/(\varepsilon_{\infty} V)}$, ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала квантовой точки, V — нормировочный объем. Кроме того, при рассмотрении спонтанной люминесценции, возникающей при одноимпульсном лазерном возбуждении, будем предполагать, что в начальном состоянии электрон-дырочные пары (экситоны) отсутствуют и, следовательно, импульсы с несущей частотой ω_L и медленной огибающей

$\varphi_L(t)$ будут их генерировать. Тогда выражение (2.6), описывающее процесс генерации, заметно упрощается и приобретает следующий вид:

$$H_L = \sum_{\eta} \left(\varphi_L(t) V_{\eta,0}^{(L)} e^{-i\omega_L t} a_{\eta}^+ a_0 + \text{h.c.} \right). \quad (2.9)$$

Матричные элементы оптических переходов. Для расчета различных оптических эффектов в квантовых точках, включая поглощение и спонтанную люминесценцию, необходимо знать явный вид матричных элементов электрон-фотонного взаимодействия.

В режиме сильного конфайнмента в двухзонном приближении матричные элементы $V_{\eta,0}^{(k)}$ (где $k = pu, pr, L$ или λ), описывающие генерацию и аннигиляцию электрон-дырочных пар в квантовых точках, изготовленных из полупроводников с симметрией T_d и O_h , имеют следующий вид:

$$|V_{\eta,0}^{(k)}| = \delta_{\nu,\nu'} e Z_{c\nu} E_k, \quad (2.10)$$

где $\delta_{\nu,\nu'}$ — произведение трех символов Кронекера, равное $\delta_{n_x, n'_x} \delta_{n_y, n'_y} \delta_{n_z, n'_z}$ для квантовых точек в форме прямоугольного параллелепипеда, $\delta_{n, n'} \delta_{l, l'} \delta_{n_z, n'_z}$ для квантовых точек в форме цилиндра, $\delta_{n, n'} \delta_{l, l'} \delta_{m, m'}$ для квантовых точек в форме сферы; квантовые числа со штрихами относятся к дыркам, а без штрихов к электронам; $Z_{c\nu} = \sqrt{2} P / E_g$, P — параметр Кейна [63]; E_k для $k = pu, pr$ и L — напряженность заданного электрического поля; $E_{\lambda} = \sqrt{2\pi\hbar\omega_{\lambda}} / (\varepsilon_{\infty} V)$. Из (2.10) видно, что матричные элементы, отвечающие за генерацию и аннигиляцию электрон-дырочных пар, не зависят от размера квантовой точки. Из (2.10) немедленно следуют правила отбора: в дипольном приближении возможна генерация и аннигиляция электрон-дырочных пар, квантовые числа электронов и дырок которых совпадают. Энергии таких электрон-дырочных пар равны

$$\mathcal{E}_{\eta} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (2.11)$$

$$\mathcal{E}_{\eta} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\zeta_{nl}^2}{\rho_0^2} + \frac{\pi^2 n_z^2}{h^2} \right), \quad (2.12)$$

$$\mathcal{E}_{\eta} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\xi_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.13)$$

В режиме слабого конфайнмента в двухзонном приближении матричные элементы $V_{\eta,0}^{(k)}$ (где $k = pu, pr, L$ или λ), описывающие

генерацию и аннигиляцию экситонов в квантовых точках в форме параллелепипеда, цилиндра и сферы ($p = par, cyl, sph$), изготовленных из полупроводников с симметрией T_d и O_h , имеют следующий вид:

$$|V_{\eta,0}^{(k)}| = \delta_{l',0} \delta_{m',0} \frac{\alpha_p}{\pi n^{3/2}} eZ_{cv} E_k, \quad (2.14)$$

где для параллелепипеда

$$\alpha_{par} = [1 - (-1)^{n_x}] [1 - (-1)^{n_y}] \times [1 - (-1)^{n_z}] \sqrt{\frac{8L_x L_y L_z}{R_{ex}^3}} \frac{1}{\pi^{5/2} n_x n_y n_z}, \quad (2.15)$$

для цилиндра

$$\alpha_{cyl} = \delta_{l,0} [1 - (-1)^{n_z}] \sqrt{\frac{8h\rho_0^2}{R_{ex}^3}} \frac{1}{\zeta_{n_0 n_z}}, \quad (2.16)$$

для сферы

$$\alpha_{sph} = \delta_{l,0} \delta_{m,0} \sqrt{\frac{8R^3}{R_{ex}^3}} \frac{1}{n}. \quad (2.17)$$

Из (2.15)-(2.17) видно, что в отличие от режима сильного конфайнмента матричные элементы, описывающие генерацию и аннигиляцию экситонов, пропорциональны квадратному корню из объема квантовой точки. Согласно (2.14), независимо от формы квантовой точки в дипольном приближении возможна генерация и аннигиляция экситонов, обладающих только нулевым моментом относительного движения $l' = 0$. Кроме того, в квантовых точках в форме параллелепипеда возможна генерация и аннигиляция экситонов с нечетными квантовыми числами трансляционного движения n_x , n_y , и n_z , в квантовых точках в форме цилиндра для возникновения этих процессов требуется, чтобы квантовые числа трансляционного движения удовлетворяли следующим условиям: $l = 0$ и n_z – нечетное число. Наконец, в квантовых точках в форме сферы возможна генерация и аннигиляция экситонов с нулевым моментом трансляционного движения $l = 0$.

Для теоретического описания нестационарного поглощения света в квантовых точках необходимо знать матричные элементы оптических переходов, в результате которых электрон-дырочная пара (экситон) не генерируется или аннигилирует, а переходит в другое

состояние пары (экситона). В дальнейшем такие процессы будем называть внутризонными. Пусть квантовая точка находится в режиме сильного конфайнмента. Очевидно, что при поглощении или излучении одного фотона в результате процессов рассматриваемого типа электрон-дырочная пара не может перейти в состояние, в котором одновременно изменились квантовые числа электрона и дырки. Возможно лишь изменение квантовых чисел либо электрона, либо дырки. Отсюда следует, что матричные элементы $V_{\eta_1, \eta_2}^{(k)}$ в случае электронных и дырочных внутризонных переходов можно представить как

$$V_{\eta_1, \eta_2}^{(k)} = \delta_{\nu'_1, \nu'_2} V_{\nu_1, \nu_2}^{(k)}, \quad V_{\eta_1, \eta_2}^{(k)} = -\delta_{\nu_1, \nu_2} V_{\nu'_1, \nu'_2}^{(k)}, \quad (2.18)$$

где индексами ν обозначены тройки квантовых чисел, относящихся к электронам (без штрихов) и к дыркам (со штрихами); $\delta_{\nu'_1, \nu'_2}$ и δ_{ν_1, ν_2} представляют произведения трех символов Кронекера, аргументами которых являются соответствующие квантовые числа.

Поскольку огибающие волновые функции электронов и дырок в рассматриваемых моделях имеют одинаковый вид, достаточно рассмотреть электронные внутризонные переходы. Для применения полученных результатов к дырочным переходам достаточно заменить квантовые числа без штрихов на квантовые числа со штрихами. В случае электронных внутризонных переходов в квантовой точке в форме параллелепипеда соответствующий матричный элемент имеет вид

$$V_{n_{1x}n_{1y}n_{1z}, n_{2x}n_{2y}n_{2z}}^{(k)} = -eE_k (e_{kx}x_{n_{1x}, n_{2x}} \delta_{n_{1y}, n_{2y}} \delta_{n_{1z}, n_{2z}} + e_{ky}y_{n_{1y}, n_{2y}} \delta_{n_{1x}, n_{2x}} \delta_{n_{1z}, n_{2z}} + e_{kz}z_{n_{1z}, n_{2z}} \delta_{n_{1x}, n_{2x}} \delta_{n_{1y}, n_{2y}}), \quad (2.19)$$

где $e_{k\alpha}$ — проекция вектора поляризации \mathbf{e}_k на ось $\alpha = x, y$ или z ; $\alpha_{n_{1\alpha}, n_{2\alpha}}$ — матричный элемент координаты α , вычисленный на соответствующих огибающих волновых функциях и определяемый следующим выражением:

$$\alpha_{n_{1\alpha}, n_{2\alpha}} = (-1)^{(n_{1\alpha} + n_{2\alpha} + 1)/2} [1 - (-1)^{n_{1\alpha} + n_{2\alpha}}] \times \frac{4L_\alpha n_{1\alpha} n_{2\alpha}}{\pi^2 (n_{1\alpha}^2 - n_{2\alpha}^2)^2}. \quad (2.20)$$

Из (2.20) видно, что внутризонные электронные переходы возможны между состояниями, у которых сумма соответствующих квантовых чисел $n_{1\alpha} + n_{2\alpha}$ является нечетной. Отметим, что (2.19)

справедливо для $k = pu$, pr и L , а для $k = \lambda$ его нужно умножить на мнимую единицу.

В случае электронных внутризонных переходов в квантовой точке в форме цилиндра матричный элемент имеет вид

$$= eE_k (\delta_{n_{1z}, n_{2z}} \sum_{\mu=\pm 1} e_k^{(\mu)} x_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(-\mu)} - e_{kz} z_{n_{1z}, n_{2z}} \delta_{n_1, n_2} \delta_{l_1, l_2}), \quad (2.21)$$

где

$$e_k^{(\pm 1)} = \mp (e_{kx} \pm ie_{ky}) / \sqrt{2},$$

$$x_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(\mu)} = \delta_{l_1, l_2 + \mu} 2\sqrt{2} \rho_0 \zeta_{n_1 l_1} \zeta_{n_2 l_2} / (\zeta_{n_1 l_1}^2 - \zeta_{n_2 l_2}^2)^2.$$

Правила отбора при этих переходах определяется символами Кронекера. Для случая $k = \lambda$ выражение (2.4) нужно умножить на мнимую единицу.

В случае электронных внутризонных переходов в квантовой точке в форме сферы матричный элемент имеет вид

$$V_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{(k)} = -eE_k \sum_{\mu=0, \pm 1} (-1)^\mu e_k^{(\mu)} x_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{(-\mu)}, \quad (2.22)$$

где $e_k^{(0)} = e_{kz}$,

$$x_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{(\mu)} = \frac{4R \xi_{n_1 l_1} \xi_{n_2 l_2}}{(\xi_{n_1 l_2}^2 - \xi_{n_2 l_2}^2)^2} \chi_\mu \delta_{m_1, m_2 + \mu}, \quad (2.23)$$

$$\chi_{\pm 1} = \sqrt{\frac{(l_2 \pm m_2 + 1)(l_2 \pm m_2 + 2)}{2(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)}} \delta_{l_1, l_2 + 1}$$

$$- \sqrt{\frac{(l_2 \mp m_2 - 1)(l_2 \mp m_2)}{2(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)}} \delta_{l_1, l_2 - 1}, \quad (2.24)$$

$$\chi_0 = \sqrt{\frac{(l_2 + 1)^2 - m_2^2}{(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)}} \delta_{l_1, l_2 + 1} + \sqrt{\frac{l_2^2 - m_2^2}{(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)}} \delta_{l_1, l_2 - 1}. \quad (2.25)$$

Как и в предыдущих случаях, правила отбора при этих переходах определяется символами Кронекера. Если $k = \lambda$, то выражение (2.22) нужно умножить на мнимую единицу.

Кратко обсудим внутризонные переходы в режиме слабого кон-
файнмента. Прежде всего обратим внимание на то, что экситон представляет собой электрически нейтральную (не заряженную)

частицу и оператор его взаимодействия с электромагнитным полем в дипольном приближении имеет вид $-e(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v)\mathbf{E}_k = -e\mathbf{x}\mathbf{E}_k$, т.е. воздействует только на относительное движение электрона и дырки в экситоне. В результате при внутрizonных оптических переходах в режиме слабого конфайнмента квантовые числа трансляционного движения изменяться не могут, и соответствующий матричный элемент можно представить следующим образом:

$$V_{\eta_1, \eta_2}^{(k)} = \delta_{\nu_1, \nu_2} V_{n'_1 l'_1 m'_1, n'_2 l'_2 m'_2}^{(k)}, \quad (2.26)$$

где штрихованные квантовые числа относятся к относительному движению, δ_{ν_1, ν_2} представляют произведения трех символов Кронекера, аргументами которых являются соответствующие квантовые числа трансляционного движения,

$$V_{n'_1 l'_1 m'_1, n'_2 l'_2 m'_2}^{(k)} = -eE_k \int d\mathbf{x} \varphi_{n'_1 l'_1 m'_1}^*(\mathbf{x})(\mathbf{e}_k \mathbf{x}) \varphi_{n'_2 l'_2 m'_2}(\mathbf{x}). \quad (2.27)$$

Если $k = \lambda$, то выражение (2.27) нужно умножить на мнимую единицу. Как отмечалось ранее, $\varphi_{n' l' m'}(\mathbf{x})$ представляют собой волновые функции атома водорода, и, следовательно, аналитические выражения для интегралов в (2.27) хорошо известны.

Формализм матрицы плотности. Для расчета эволюции электронной подсистемы квантовой точки используются различные подходы, включая метод квантовых амплитуд Дирака, метод функций Грина и метод матрицы плотности. На наш взгляд, наиболее удобным методом, позволяющим последовательным образом учитывать релаксационные процессы, протекающие в квантовых точках, является метод приведенной матрицы плотности [64]. Именно он и его упрощенный вариант — основное кинетическое уравнение Паули — будут использованы далее для теоретического описания нестационарного поглощения света и нестационарной люминесценции.

Система уравнений для элементов приведенной матрицы плотности может быть представлена в следующей форме [64]:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\eta_1, \eta_2}(t) &= \frac{1}{i\hbar} [H(t), \rho(t)]_{\eta_1, \eta_2} + \\ \delta_{\eta_1, \eta_2} \sum_{\eta \neq \eta_1} \theta_{\eta_1, \eta} \rho_{\eta, \eta}(t) - \gamma_{\eta_1, \eta_2} \rho_{\eta_1, \eta_2}(t), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где $H(t)$ — гамильтониан исследуемой системы, $\theta_{\eta_1, \eta}$ — скорость переходов из состояния η в состояние η_1 , $\gamma_{\eta, \eta}$ — скорость

релаксации населенности (обратное время жизни) состояния η , $\gamma_{\eta_1, \eta_2} = (\gamma_{\eta_1, \eta_1} + \gamma_{\eta_2, \eta_2})/2 + \hat{\gamma}_{\eta_1, \eta_2}$ для $\eta_1 \neq \eta_2$ — скорость полной дефазировки перехода $\eta_2 \rightarrow \eta_1$, $\hat{\gamma}_{\eta_1, \eta_2}$ — скорость чистой дефазировки перехода $\eta_2 \rightarrow \eta_1$. Применение этой системы уравнений позволяет рассчитать различные оптические процессы с учетом эффектов когерентности и релаксации. Если рассматриваемая система такова, что эффекты когерентности несущественны, то вместо (2.28) используют основное кинетическое уравнение Паули для диагональных элементов матрицы плотности:

$$\dot{\rho}_{\eta, \eta}(t) = \sum_{\eta_1 \neq \eta} \theta_{\eta, \eta_1} \rho_{\eta_1, \eta_1}(t) - \gamma_{\eta, \eta} \rho_{\eta, \eta}(t) + I(t), \quad (2.29)$$

где $I(t)$ описывает внешнее возбуждение системы.

Вопросы

1. Является ли наличие гетерограниц, отделяющих квантовую точку от окружения, необходимым условием возникновения ограничения и почему?
2. Как изменится длина волны вторичного излучения, соответствующего основному переходу, при уменьшении размера квантовой точки?
3. К какому типу структур по размерности относится наностержень, замкнутый в кольцо с внешним радиусом 12 нм?
4. Какие функции распределения по размерам используются при исследовании ансамблей квантовых точек?
5. Чем отличаются межзонные и внутризонные переходы?
6. В каких случаях оптические переходы являются запрещенными, а в каких — разрешенными?
7. Генерацию и аннигиляцию каких частиц описывают матричные элементы межзонных переходов в режимах сильного и слабого конфайнмента?
8. Как зависят матричные элементы межзонных и внутризонных переходов от размеров квантовой точки в режимах сильного и слабого конфайнмента?
9. Между какими уровнями разрешены межзонные переходы в режиме сильного конфайнмента?
10. Какой физический смысл у диагональных элементов матрицы плотности?

Глава 3

НЕСТАЦИОНАРНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Нестационарная оптическая спектроскопия позволяет исследовать релаксационные процессы в атомах, молекулах и твердых телах, включая полупроводниковые квантовые точки. Среди нестационарных методов изучения скоростей энергетической релаксации электронной подсистемы квантовых точек одним из наиболее перспективных является импульсный метод накачка – зондирование [65–69]. В его рамках может быть реализовано несколько различных схем, позволяющих исследовать не только полную скорость энергетической релаксации (время жизни) того или иного состояния электронной подсистемы квантовой точки, но и индивидуальные скорости внутризонной релаксации электронов и дырок [70]. В методе накачка – зондирование используют как двух- [65], так и трехимпульсные способы измерения кинетики поглощения [71], отражения [72] и пропускания зондирующего импульса. Следует отметить, что в этом методе применяют электромагнитное излучение видимого [71], инфракрасного [70] и даже терагерцового [73] спектрального диапазона.

Идея одной из разновидностей метода накачка-зондирование, основанном на мониторинге нестационарного поглощения энергии зондирующих оптических импульсов, индуцированного оптическими импульсами накачки, заключается в следующем. Импульс накачки резонансно возбуждает некоторые состояния электронной подсистемы квантовой точки, т.е. создает неравновесные населенности, от которых зависит поглощение энергии зондирующего импульса. Поскольку после завершения импульса накачки неравновесные населенности релаксируют в исходное состояние, поглощение зондирующего импульса будет меняться во времени. Таким образом, измеряя энергию поглощения зондирующего импульса от времени его задержки от импульса накачки, можно получить кинетику изменения неравновесных населенностей и, следовательно, данные о скоростях релаксации электронной подсистемы квантовой точки.

3.1. Межзонное поглощение

Схема поглощения света при вырожденных переходах. Предположим, что на квантовую точку воздействуют импульсы накачки (pu) и зондирования (pr), несущие частоты которых близки друг к другу ($\omega_{pu} \approx \omega_{pr}$) и попадают в резонанс с частотой ω_i некоторого состояния $|i\rangle$ электрон-дырочных пар (экситонов) (Рис. 3.1). Будем считать, что в начальном состоянии квантовой точки электрон-дырочные пары (экситоны) отсутствуют, т.е. населенность ее основного состояния $|0\rangle$ равна единице, а населенности всех возбужденных состояний, включая $|i\rangle$, равны нулю. Если импульс накачки отсутствует, то поглощение энергии зондирующего импульса малой интенсивности (нелинейные эффекты пренебрежимо малы) будет определяться именно этими населенностями $\rho_{0,0} = 1$ и $\rho_{i,i} = 0$, участвующих в процессе состояний. Пусть на квантовую точку падает импульс накачки. Поглощение его энергии приводит к изменению населенностей $\rho_{0,0}$ и $\rho_{i,i}$ и, следовательно, к изменению поглощения энергии зондирующего импульса, воздействующего на квантовую точку одновременно или через некоторое время задержки τ после импульса накачки. После окончания импульса накачки благодаря процессам релаксации, характеризуемым скоростью релаксации энергии $\gamma_{i,i}$, населенности $\rho_{0,0}$ и $\rho_{i,i}$ будут стремиться к своим начальным значениям $\rho_{0,0} \rightarrow 1$ и $\rho_{i,i} \rightarrow 0$. Таким образом, населенности участвующих в процессе состояний квантовой точки и поглощение энергии зондирующего импульса становятся функциями времени, причем их зависимость от времени определяется скоростью релаксации $\gamma_{i,i}$. Отсюда следует, что, измеряя поглощение зондирующего импульса в зависимости от времени задержки τ , можно исследовать кинетику населенностей состояний квантовой точки, из анализа которой можно найти скорость релаксации энергии $\gamma_{i,i}$.

Для описания электромагнитных полей импульсов используем приближение заданного поля и, для электронной подсистемы выберем представление электрон-дырочных пар (экситонов). В этом случае гамильтониан системы квантовая точка – импульсы накачки и зондирования (2.4) можно представить в виде суммы операторов (2.5) и (2.6). В последнем операторе индекс k принимает два значения pu и pr . Если считать энергии импульсов настолько малыми, что для описания оптических переходов под их воздействием применима теория возмущений, то в гамильтониане (2.4) из полного набора состояний электрон-дырочных пар (экситонов) можно оставить лишь два состояния $|0\rangle$ и $|i\rangle$, связанных резонансными взаимодей-

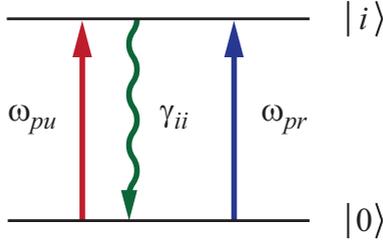


Рис. 3.1. Схема вырожденных оптических переходов, когда $\omega_{pu} \approx \omega_{pr}$. Прямыми и волнистыми стрелками показаны оптические и релаксационные переходы

ствиями, т.е. ограничиться двухуровневой системой. Известно, что динамика двухуровневой системы в электромагнитном поле описывается с помощью формализма приведенной матрицы плотности [64], соответствующие матричные элементы которой (2.28) были приведены в предыдущей главе.

Для рассматриваемой двухуровневой системы слагаемые гамильтониана (2.4) имеют вид

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_i \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

$$H_{pu} = \begin{pmatrix} 0 & \varphi_{pu}^*(t)V_{i,0}^{(pu)*}e^{i\omega_{pu}t} \\ \varphi_{pu}(t)V_{i,0}^{(pu)}e^{-i\omega_{pu}t} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

$$H_{pr} = \begin{pmatrix} 0 & \varphi_{pr}^*(t)V_{i,0}^{(pr)*}e^{i\omega_{pr}t} \\ \varphi_{pr}(t)V_{i,0}^{(pr)}e^{-i\omega_{pr}t} & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

В (3.1)-(3.3) нумерация строк слева направо и столбцов сверху вниз соответствует последовательности состояний $|0\rangle$, $|i\rangle$, т.е. в левом верхнем углу матриц находится диагональный матричный элемент $\langle 0|\dots|0\rangle$.

Вычислим поглощенную энергию зондирующего импульса, которая определяется выражением

$$E^{(pr)} = \hbar\omega_{pr} \int_{-\infty}^{\infty} dt W_i^{(pr)}(t), \quad (3.4)$$

где $W_i^{(pr)}$ — скорость генерации электрон-дырочных пар под действием зондирующего импульса:

$$\begin{aligned} W_i^{(pr)} &= \frac{1}{i\hbar} [H_0 + H_{pr}, \rho^{(pr)}]_{i,i} = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \varphi_{pr}(t) V_{i,0}^{(pr)} e^{-i\omega_{pr}t} \rho_{0,i}^{(pr)} + c.c. \end{aligned} \quad (3.5)$$

$\rho_{0,i}^{(pr)}$ является решением уравнения (2.28), в котором в качестве гамильтониана нужно использовать $H_0 + H_{pr}$. В низжайшем порядке теории возмущений по взаимодействию с зондирующим импульсом оно приобретает следующий вид:

$$\dot{\rho}_{0,i}^{(pr)} = (i\omega_i - \gamma_{i0}) \rho_{0,i}^{(pr)} + \frac{i}{\hbar} \varphi_{pr}^*(t) V_{i,0}^{(pr)*} e^{i\omega_{pr}t} (1 - 2\rho_{i,i}^{(pu)}), \quad (3.6)$$

где $\rho_{i,i}^{(pu)}$ — населенность состояния $|i\rangle$, индуцированная импульсом накачки и удовлетворяющая уравнению

$$\dot{\rho}_{i,i}^{(pu)} = \frac{1}{i\hbar} [H_0 + H_{pu}, \rho^{(pu)}]_{i,i} - \gamma_{i,i} \rho_{i,i}^{(pu)}. \quad (3.7)$$

Для того, чтобы решить уравнения (3.6) и (3.7) аналитически, выберем медленные огибающие напряженностей электрического поля импульсов накачки и зондирования в следующей форме (Рис. 3.2)

$$\varphi_{pu}(t) = e^{-\sigma_{pu}|t|}, \quad \varphi_{pr}(t) = e^{-\sigma_{pr}|t-\tau|}, \quad (3.8)$$

где σ_{pu} , σ_{pr} — спектральные ширины импульсов, $\tau \geq 0$ — время задержки между импульсами.

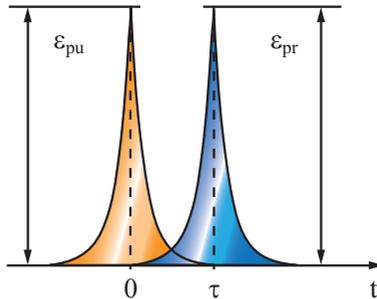


Рис. 3.2. Форма импульсов накачки и зондирования

Поскольку функции (3.8) имеют особенности, переменную t нужно разбить на области, в которых особенности отсутствуют,

и решать уравнения (3.6) и (3.7) в каждой из областей, сшивая решения в особых точках. Так, например, при решении уравнения (3.7) рассмотрим две области $-\infty < t \leq 0$ и $0 \leq t < \infty$. В первой из них решение (3.7) в низжайшем порядке теории возмущений по взаимодействию с импульсом накачки имеет вид

$$\rho_{i,i}^{(pu)\leq}(t) = A_{pu} \frac{2(\gamma_{i,0} + \sigma_{pu})}{\Delta_{pu}^2 + (\gamma_{i,0} + \sigma_{pu})^2} \frac{1}{\gamma_{i,0} + 2\sigma_{pu}} e^{2\sigma_{pu}t}, \quad (3.9)$$

где $\Delta_{pu} = \omega_i - \omega_{pu}$, $A_{pu} = |V_{i,0}^{(pu)}|^2 / \hbar^2$. Решение уравнения (3.6) во второй области — более громоздкое и может быть представлено как

$$\rho_{i,i}^{(pu)\geq}(t) = B e^{-\gamma_{i,i}t} + C(t) e^{-(\gamma_{i,0} + \sigma_{pu})t} + D e^{-2\sigma_{pu}t}. \quad (3.10)$$

Видно, что населенность $\rho_{i,i}^{(pu)}(t)$ представляет собой мультиэкспоненциальную функцию времени, зависящую от скорости внутризонной релаксации, полной скорости дефазировки перехода и параметров возбуждающего импульса.

В дальнейшем будем интересоваться возможностью наиболее прямого определения скорости энергетической релаксации $\gamma_{i,i}$ в эксперименте по поглощению импульса зондирования. Предположим, что выполняются условия $\sigma_{pu}, \sigma_{pr} \gg \gamma_{i,i}, \gamma_{i,0}$, легко реализуемые экспериментально при низких температурах. В этом случае выражение для $\rho_{i,i}^{(pu)}(t)$ радикально упрощается:

$$\rho_{i,i}^{(pu)\leq}(t) = A_{pu} \frac{1}{\Delta_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2} e^{2\sigma_{pu}t} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \rho_{i,i}^{(pu)\geq}(t) = & A_{pu} \left(\frac{2\sigma_{pu}}{\Delta_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2} \right)^2 e^{-\gamma_{i,i}t} + \frac{1}{\Delta_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2} e^{-2\sigma_{pu}t} \\ & + \frac{4\sigma_{pu}}{(\Delta_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2)^2} (\Delta_{pu} \sin \Delta_{pu}t - \sigma_{pu} \cos \Delta_{pu}t) e^{-\sigma_{pu}t} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Используя (3.11) и (3.12), можно решить уравнение (3.6), разбив переменную t на три области $-\infty < t \leq 0$, $0 \leq t \leq \tau$ и $\tau \leq t < \infty$, и вычислить энергию, поглощаемую из импульса зондирования $E^{(pr)}$ при воздействии импульса накачки. В результате получаем

$$\begin{aligned} E^{(pr)}(\tau) = & KN \hbar \omega_{pr} A_{pr} \left(\frac{2\sigma_{pr}}{\Delta_{pr}^2 + \sigma_{pr}^2} \right)^2 \times \\ & \left[1 - 2A_{pu} \left(\frac{2\sigma_{pu}}{\Delta_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2} \right)^2 e^{-\gamma_{i,i}\tau} \right], \end{aligned} \quad (3.13)$$

где $\Delta_{pr} = \omega_i - \omega_{pr}$, $A_{pr} = |V_{i,0}^{(pr)}|^2/\hbar^2$, N – число квантовых точек, возбуждаемых импульсами, K – число резонансно возбуждаемых вырожденных уровней. При выводе (3.13) предполагалось, что время задержки τ между импульсами удовлетворяет условиям $\tau \gg \sigma_{pr}^{-1}, \sigma_{pu}^{-1}$, и не учитывались экспоненциально малые вклады в $E^{(pr)}$, пропорциональные $\exp(-n\sigma_{pr}\tau)$, $\exp(-m\sigma_{pr}\tau)$ и их комбинациям ($n, m = 1, 2$).

Поскольку при межзонных переходах зондирующий импульс поглощается и без импульса накачки, интерес представляет дифференциальное поглощение энергии импульса зондирования $\Delta E^{(pr)}$, которое определяют как разность поглощенной энергии без накачки $E_0^{(pr)}$ и с накачкой $E^{(pr)}$. Как видно из (3.13) эта величина

$$\Delta E^{(pr)}(\tau) = S e^{-\gamma_{i,i}\tau} = 2KN\hbar\omega_{pr}A_{pr}A_{pu} \left(\frac{2\sigma_{pr}}{\Delta_{pr}^2 + \sigma_{pr}^2} \right)^2 \left(\frac{2\sigma_{pu}}{\Delta_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2} \right)^2 e^{-\gamma_{i,i}\tau} \quad (3.14)$$

является простой моноэкспоненциальной функцией с показателем, пропорциональным скорости релаксации энергии $\gamma_{i,i}$ i -го состояния электрон-дырочных пар (экситонов) и времени задержки между импульсами τ . Важно отметить, что кинетика дифференциального поглощения энергии зондирующего импульса не зависит от его формы. Более того, для определения скорости релаксации энергии $\gamma_{i,i}$ из экспериментальных данных достаточно знать $\Delta E^{(pr)}(\tau)$ для двух значений времени задержки τ_1 и τ_2 . Тогда

$$\gamma_{i,i} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \ln \left[\frac{\Delta E^{(pr)}(\tau_1)}{\Delta E^{(pr)}(\tau_2)} \right]. \quad (3.15)$$

Таким образом, при выполнении условий $\tau \gg \sigma_{pr}^{-1}, \sigma_{pu}^{-1}$ и $\sigma_{pu}, \sigma_{pr} \gg \gamma_{i,i}, \gamma_{i,0}$ нестационарное межзонное поглощение света одиночной квантовой точкой или ансамблем идентичных квантовых точек описывается одной экспонентой $\exp(-\gamma_{i,i}\tau)$. Для того, чтобы получить явные выражения дифференциального поглощения энергии зондирующего импульса, которыми определяются правила отбора при оптических переходах, для квантовых точек в форме параллелепипеда, цилиндра и сферы, находящихся в режимах сильного и слабого конфайнмента, в (3.14) нужно подставить соответствующие матричные элементы и энергии оптических переходов. В качестве иллюстрирующего примера приведем предэкспоненциальный коэффициент S в $\Delta E^{(pr)}(\tau)$ для сферических квантовых точек с радиусом R в

режимах сильного и слабого конфайнмента в случае точного резонанса одинаковых несущих частот импульсов $\omega = \omega_{pr} = \omega_{pu}$ с частотой i -го состояния электрон-дырочных пар и экситонов ω_i при одинаковой спектральной ширине импульсов $\sigma = \sigma_{pu} = \sigma_{pr}$. Используя явные выражения для матричных элементов, получаем S для квантовых точек в режиме сильного конфайнмента

$$S = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \frac{2KN\omega_{pr}|E_{pu}|^2|E_{pr}|^2}{\hbar^3} \left(\frac{8e^2 P^2}{\sigma^2 E_g^2} \right)^2 \quad (3.16)$$

и для квантовых точек в режиме слабого конфайнмента

$$S = \delta_{l,0} \delta_{l',0} \delta_{m,0} \delta_{m',0} \frac{2KN\omega_{pr}|E_{pu}|^2|E_{pr}|^2}{\hbar^3} \times \left(\frac{8e^2 P^2}{\sigma^2 E_g^2} \right)^2 \left(\frac{8R^3}{\pi n^2 n'^3 R_{ex}^3} \right)^2. \quad (3.17)$$

В (3.16) квантовые числа без штрихов относятся к электронам, а со штрихами — к дыркам, в то время как в (3.17) квантовые числа без штрихов соответствуют трансляционному движению экситона, а со штрихами — относительному движению. В этих формулах E_{pu} и E_{pr} — амплитуды напряженности электрического поля излучения накачки и зондирующего излучения, e — заряд электрона, R_{ex} , P и E_g — боровский радиус экситона, параметр Кейна и ширина запрещенной зоны объемного материала, из которого изготовлены квантовые точки. Важнейшим различием между (3.16) и (3.17), сохраняющимся и для квантовых точек в форме прямоугольного параллелепипеда и цилиндра, является то обстоятельство, что коэффициент S в режиме сильного конфайнмента не зависит от размера квантовой точки, а в режиме слабого конфайнмента он пропорционален квадрату объема квантовой точки.

3.2. Ансамбли с распределением по размерам

Как было отмечено выше, выражение (3.14) описывает поглощение зондирующего импульса одиночной квантовой точкой или ансамблем идентичных квантовых точек. В случае, если мы имеем дело с ансамблем квантовых точек с различными размерами, т.е. он характеризуется некоторой функцией распределения по размерам F , необходимо провести усреднение этих выражений (см. раздел 2.3), используя конкретные модели квантовых точек. Действительно, импульсы накачки и зондирования в той или иной степени

будут одновременно воздействовать на весь ансамбль квантовых точек. В то же время такие ключевые параметры, как A_{pu} , A_{pr} , Δ_{pu} , Δ_{pr} , γ_{nn} и θ_{nm} , зависят от размера и формы квантовых точек.

В дальнейшем нас будут интересовать такие ситуации, когда усредненное выражение (3.14) может быть представлено в виде простой экспоненциальной функции. Очевидно, что это возможно для квантовых точек высокой симметрии (кубическая и сферическая форма), функции распределения которых по размерам однопараметрические $F(x)$, где x — длина ребра квантовой точки L или радиус квантовой R . Для получения дифференциального поглощения зондирующего импульса в этом случае необходимо вычислить интегралы типа

$$\overline{\Delta E^{(pr)}}(\tau) = \int_0^{\infty} dx F(x) \Delta E^{(pr)}(\tau), \quad (3.18)$$

Независимо от того, какой функцией распределения пользоваться при вычислении выражения (3.18), возможность представить его в виде простых экспоненциальных функций определяется размерной зависимостью сомножителей в подынтегральном выражении и, прежде всего, сильным резонансом, возникающем при условии обращения в нуль Δ_{pu} , Δ_{pr} или обеих этих величин, входящих в коэффициенты S [см. (3.14)]. Если при этом ширины импульсов σ_{pu} и σ_{pr} столь малы, что в определяемом ими спектральном диапазоне и, следовательно, интервале размеров квантовых точек, изменения остальных сомножителей подынтегрального выражения незначительны, то среднее значение поглощенной энергии импульса зондирования принимает вид упомянутых простых экспоненциальных функций. В частности, анализ выражения (3.14) показывает, что если спектральные ширины импульсов накачки и зондирования совпадают ($\sigma_{pu} = \sigma_{pr} = \sigma$) и их несущие частоты попадают в резонанс с соответствующими частотами переходов электронной подсистемы квантовых точек, то (3.18) можно представить в следующем виде:

$$\overline{\Delta E^{(pr)}}(\tau) = S_1(x_{\omega_{pu}}) e^{-\gamma_{i,i}(x_{\omega_{pu}})\tau}, \quad (3.19)$$

где $S(x_{\omega_{pu}}) = 10Q(x_{\omega_{pu}})$,

$$Q(x_{\omega_{pu}}) = KN\omega_{pr}A^{(pu)}(x_{\omega_{pu}})A^{(pr)}(x_{\omega_{pu}})\frac{\pi x_{\omega_{pu}}^3\beta}{\hbar\sigma^3}F(x_{\omega_{pu}}),$$

в режиме сильного конфайнмента $x_{\omega_{pu}} = \sqrt{\hbar^2[2\beta(\hbar\omega_{pu} - E_g)]}^{-1}$ — размер квантовых точек, резонансно возбуждаемых импульсами накачки с несущей частотой ω_{pu} , $\beta = \mu/\xi_{n_i}^2 l_i$ для сферических квантовых точек и $\beta = \mu/[\pi^2(n_{x_i}^2 + n_{y_i}^2 + n_{z_i}^2)]$ для кубических квантовых точек; в режиме слабого конфайнмента $x_{\omega_{pu}} = \sqrt{\hbar^2[2\beta(\hbar\omega_{pu} - E_g - Ry/n^2)]}^{-1}$, $\beta = M/(\pi n_i)^2$ для сферических квантовых точек и $\beta = M/[\pi^2(n_{x_i}^2 + n_{y_i}^2 + n_{z_i}^2)]$ с нечетными значениями квантовых чисел для кубических квантовых точек.

Из (3.19) видно, что, меняя несущую частоту импульсов накачки ω_{pu} таким образом, чтобы резонансно возбуждать квантовые точки определенного размера $x_{\omega_{pu}}$ в пределах контура их распределения $F(x_{\omega_{pu}})$, в принципе, можно определить размерную зависимость скорости релаксации энергии $\gamma_{i,i}(x_{\omega_{pu}})$. В то же время очевидно, что с экспериментальной точки зрения наибольший интерес представляют те схемы нестационарного межзонного поглощения света, которые приводят к возникновению сигнала с наиболее простой зависимостью от релаксационных параметров исследуемой системы. Так например, из (3.19) следует, что для определения скорости релаксации энергии достаточно измерить поглощение энергии импульса зондирования при двух значениях времени задержки между импульсами:

$$\gamma_{i,i}(x_{\omega_{pu}}) = \frac{\ln \overline{\Delta E}^{(pr)}(\tau_1) - \ln \overline{\Delta E}^{(pr)}(\tau_2)}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (3.20)$$

Используя полученные выше результаты, проведем моделирование размерной зависимости скорости релаксации энергии состояний электрон-дырочных пар на примере ансамбля сферических квантовых точек на основе PbSe, находящихся в режиме сильного конфайнмента [74]. Рассмотрим случай вырожденных межзонных переходов, когда несущие частоты импульсов накачки и зондирования близки друг к другу и попадают в резонанс с одной частотой некоторого состояния электрон-дырочных пар (Рис. 3.1). Для определенности предположим, что исследуемый образец представляет собой фосфатное стекло с PbSe квантовыми точками со средним радиусом $R_0 = 2$ нм, размерное распределение которых описывается функцией Лифшица-Слезова (Рис. 3.3). В отличие от [74] будем считать, что температура образца низкая ($T = 4$ К) и, следовательно, $\gamma_{i,0} \sim \gamma_{i,i}$, поскольку скорость чистой дефазировки оптических переходов при такой температуре мала. Согласно работе [74], время жизни возбужденных состояний электрон-дырочных пар в кван-

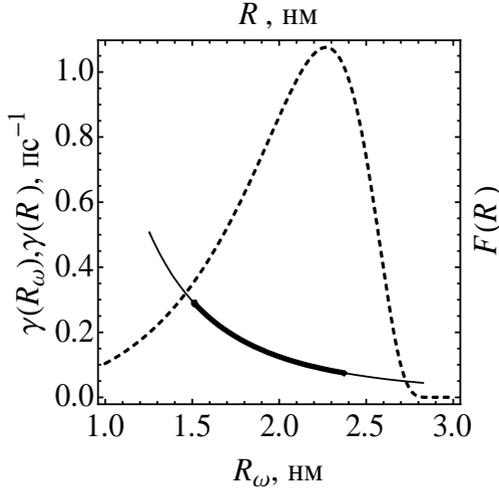


Рис. 3.3. Тонкая сплошная линия — скорость релаксации энергии $\gamma_{i,i}(R_\omega)$, полученная в результате моделирования по формуле (3.20) (для сферической квантовой точки $R_\omega = x_{\omega_{pu}}$). Толстая сплошная линия — скорость релаксации энергии $\gamma_{i,i}(R) = a/R^3$. Пунктирной линией показана функция Лифшица-Слезова.

товых точках в зависимости от ряда условий может меняться в диапазоне от 1 пс до 10 нс и, в частности, в PbSe квантовых точках описывается функцией a/R^3 , где константа $a = 10^{-9} \text{с}^{-1} \text{см}^3$. В связи с этим, для выполнения условий ($\sigma_{pu}, \sigma_{pr} \gg \gamma_{i,i}, \gamma_{i,0}$) применимости к рассматриваемой системе описания метода накачка-зондирование предположим, что длительность импульсов накачки и зондирования составляет 200 фс, т.е. $\sigma_{pu} = \sigma_{pr} = \sigma = 3.3$ мэВ. Будем также считать, что несущие частоты импульсов совпадают $\omega_{pu} = \omega_{pr} = \omega$. На Рис. 3.3 представлены результаты моделирования размерной зависимости скорости релаксации $\gamma_{i,i}(R_\omega)$ (для сферической квантовой точки $R_\omega = x_{\omega_{pu}}$) для нижайшего по энергии состояния электрон-дырочных пар, выполненного с использованием выражения (3.20) для $\tau_1 = 1$ пс, $\tau_2 = 2$ пс. На этом же рисунке для сравнения показана зависимость $\gamma_{i,i}(R) = a/R^3$, которая была использована при моделировании. Видно, что $\gamma_{i,i}(R_\omega)$ и $\gamma_{i,i}(R)$ совпадают друг с другом с высокой степенью точности. Следовательно, для рассматриваемого случая дифференциальное поглощение энергии импульса зондирования хорошо описывается выражением (3.19),

принимающим следующий вид:

$$\overline{\Delta E}^{(pr)}(\tau) = KN\omega_{pr}A_{pr}A_{pi}\frac{10\mu R_\omega^3}{\pi\sigma^3}F(R_\omega)e^{-\gamma_{i,i}(R_\omega)\tau}, \quad (3.21)$$

где $R_\omega = \sqrt{\hbar^2\pi^2[2\mu(\hbar\omega - E_g)]^{-1}}$.

3.3. Внутризонное поглощение

Важным отличием внутризонного поглощения зондирующих импульсов от межзонного является то обстоятельство, что без импульсов накачки внутризонное поглощение отсутствует. Действительно, в начальном состоянии квантовых точек электрон-дырочных пар (экситонов) нет. Они появляются лишь благодаря их генерации при межзонном поглощении энергии импульсов накачки.

Схема поглощения света при каскадных межзонно-внутризонных переходах. Рассмотрим схему внутризонного поглощения энергии импульса зондирования квантовой точкой, соответствующую каскадным межзонно-внутризонным переходам (Рис. 3.4а). В этом случае импульс накачки с несущей частотой ω_{pi} резонансно возбуждает некоторое состояние электрон-дырочных пар (экситонов) $|i\rangle$, населенность которого благодаря взаимодействию с термостатом релаксирует в основное состояние $|0\rangle$ со скоростью $\gamma_{i,i}$. Зондирующий импульс с несущей частотой ω_{pr} , попадающей в резонанс с частотой перехода между состояниями $|i\rangle$ и $|j\rangle$, переводит электрон-дырочную пару (экситон) в состояние $|j\rangle$. В результате энергия зондирующего импульса поглощается.

Предположим, что в начальном состоянии квантовой точки электрон-дырочные пары отсутствуют, т.е. населенность ее основного состояния $|0\rangle$ равна единице, а населенности всех возбуждаемых состояний равны нулю. Если импульс накачки отсутствует, то поглощения энергии зондирующего импульса не будет, поскольку состояния $|i\rangle$ и $|j\rangle$ имеют населенности $\rho_{i,i} = 0$ и $\rho_{j,j} = 0$. После окончания импульса накачки благодаря процессам релаксации, характеризваемым скоростью релаксации энергии $\gamma_{i,i}$, населенности $\rho_{0,0}$ и $\rho_{i,i}$ будут стремиться к своим начальным значениям $\rho_{0,0} \rightarrow 1$ и $\rho_{i,i} \rightarrow 0$. Наличие населенности состояния $|i\rangle$ приведет к возникновению поглощения энергии зондирующего импульса, воздействующего на квантовую точку одновременно или через некоторое время задержки τ после импульса накачки. Таким образом, населенности участвующих в процессе состояний квантовой точки и поглощение энергии зондирующего импульса становятся функциями времени,

причем их зависимость от времени определяется скоростью релаксации $\gamma_{i,i}$. Отсюда следует, что, измеряя поглощение зондирующего импульса в зависимости от времени задержки τ , можно исследовать кинетику населенностей состояний квантовой точки, из анализа которой можно найти скорость релаксации энергии $\gamma_{i,i}$. Очевидно, что такой процесс описывается в рамках трехуровневой модели квантовой точки (Рис. 3.4а), гамильтониан которой имеет вид:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \varphi_{pu}^*(t)V_{i,0}^{(pu)*} e^{i\omega_{pu}t} & 0 \\ \varphi_{pu}(t)V_{i,0}^{(pu)} e^{-i\omega_{pu}t} & \hbar\omega_i & \varphi_{pr}^*(t)V_{j,i}^{(pr)*} e^{i\omega_{pr}t} \\ 0 & \varphi_{pr}(t)V_{j,i}^{(pr)} e^{-i\omega_{pr}t} & \hbar\omega_j \end{pmatrix}.$$

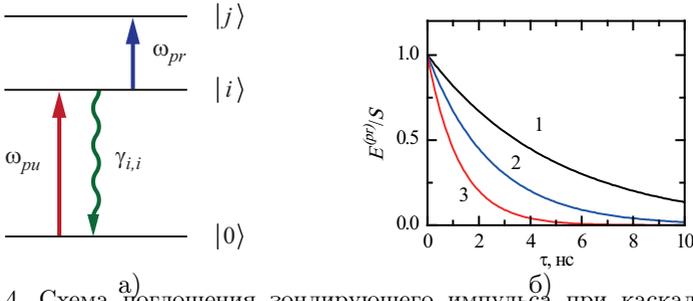


Рис. 3.4. Схема а) поглощения зондирующего импульса при каскадных внутризонных переходах (а). Прямыми и волнистыми стрелками показаны оптические и релаксационные переходы. Обозначения определены в тексте. б) — зависимость поглощенной энергии импульса зондирования от времени задержки τ , рассчитанная по формуле (3.22) для следующих значений $\gamma_{i,i}$: (1) — $2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, (2) — $4 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, (3) — $8 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$.

Полное решение задачи о внутризонном поглощении энергии зондирующего импульса для базиса $|0\rangle$, $|i\rangle$ и $|j\rangle$, основанное на формализме приведенной матрицы плотности (2.28), методом, изложенным в разделе 3.1, показывает, что в общем случае кинетика поглощения является мультиэкспоненциальной, причем зависит от формы импульса. Однако, как и прежде, при выполнении условий $\tau \gg \sigma_{pr}^{-1}, \sigma_{pu}^{-1}$ и $\sigma_{pu}, \sigma_{pr} \gg \gamma_{i,i}, \gamma_{j,j}, \gamma_{i,0}$, которые легко реализуются экспериментально при низких температурах, решение задачи радикально упрощается. В результате получаем следующее выражение для поглощенной энергии зондирующего импульса одиночной квантовой точкой или ансамблем идентичных квантовых точек в случае

каскадных (cas) межзонно-внутризонных переходов:

$$E_{cas}^{(pr)}(\tau) = S e^{-\gamma_{i,i}\tau} = KN\hbar\omega_{pr} A_{cas}^{(pu)} A_{cas}^{(pr)} \left(\frac{2\sigma_{pu}}{\sigma_{pu}^2 + \Delta_{pu}^2} \right)^2 \left(\frac{2\sigma_{pr}}{\sigma_{pr}^2 + \Delta_{pr}^2} \right)^2 e^{-\gamma_{i,i}\tau}, \quad (3.22)$$

где $\Delta_{pr} = \omega_j - \omega_i - \omega_{pr}$, $\Delta_{pu} = \omega_i - \omega_{pu}$, $A_{cas}^{(pr)} = |V_{j,i}^{(pr)}|^2 / \hbar^2$, $A_{cas}^{(pu)} = |V_{i,0}^{(pu)}|^2 / \hbar^2$, явные выражения внутризонных и межзонных матричных элементов, определяющих правила отбора, для квантовых точек в форме параллелепипеда, цилиндра и сферы, находящихся в режиме сильного и слабого конфайнмента, приведены в предыдущей главе.

Таким образом, для экспериментального определения $\gamma_{i,i}$ при каскадных переходах достаточно измерить $E_{cas}^{(pr)}(\tau)$ для двух значений времени задержки между импульсами

$$\gamma_{i,i} = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \ln \left(\frac{E_{cas}^{(pr)}(\tau_1)}{E_{cas}^{(pr)}(\tau_2)} \right). \quad (3.23)$$

Схема поглощения света при смежных межзонно-внутризонных переходах. Рассмотрим схему поглощения энергии импульса зондирования квантовой точкой при смежных межзонно-внутризонных переходах (Рис. 3.5а). В этом случае импульс накачки с несущей частотой ω_{pu} резонансно возбуждает некоторое состояние электрон-дырочных пар (экситонов) $|j\rangle$. Населенность этого состояния релаксирует в основное состояние со скоростью $\gamma_{j,j}^{(0)}$ либо в состояние $|i\rangle$ со скоростью $\theta_{i,j}$, населенность которого, в свою очередь, релаксирует в основное состояние $|0\rangle$ со скоростью $\gamma_{i,i}$. Очевидно, что полная скорость релаксации населенности j -го состояния равна $\gamma_{j,j} = \gamma_{j,j}^{(0)} + \theta_{i,j}$. Несущая частота зондирующего импульса ω_{pr} попадает в резонанс с частотой перехода между состояниями $|i\rangle$ и $|j\rangle$. Таким образом, j -е состояние является общим конечным состоянием для импульса накачки и импульса зондирования. В данном процессе поглощение энергии зондирующего импульса происходит в результате перевода электрон-дырочных пар светом с частотой ω_{pr} из состояния $|i\rangle$, в которое они попали благодаря релаксации из состояния $|j\rangle$, обратно в состояние $|j\rangle$.

В начальном состоянии квантовой точки электрон-дырочные пары отсутствуют, т.е. населенность ее основного состояния $|0\rangle$ равна единице, а населенности всех возбуждаемых состояний, включая

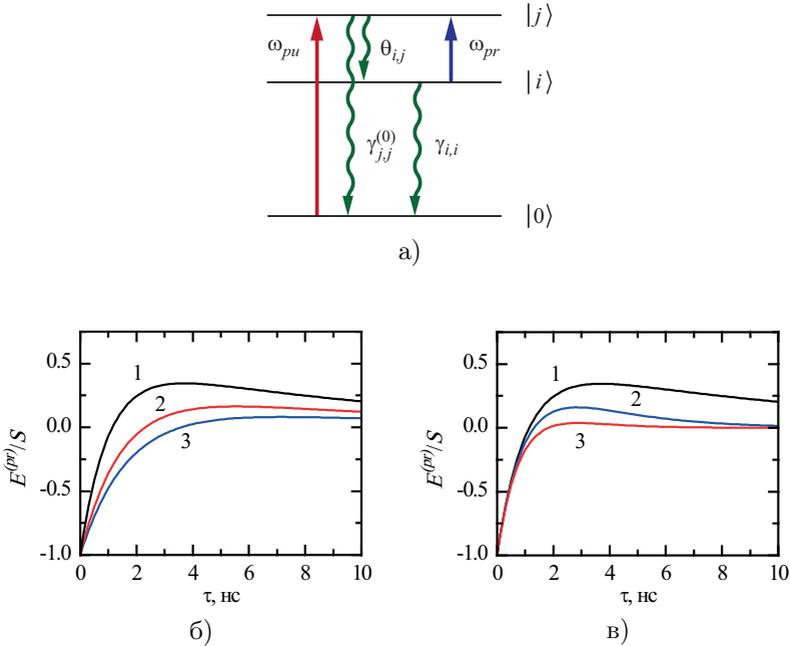


Рис. 3.5. Схема поглощения зондирующего импульса при смежных внутризонных переходах (а). Прямыми и волнистыми стрелками показаны оптические и релаксационные переходы. Обозначения определены в тексте. б) и в) – зависимость изменения энергии импульса зондирования $E_{adj}^{(pr)}(\tau)/S$ от времени задержки (3.24). Для б) $\gamma_{j,j}^{(0)} = 5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $\gamma_{i,i} = 10^8 \text{ c}^{-1}$: (1) – $\theta_{i,j} = 5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, (2) – $\theta_{i,j} = 2 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, (3) – $\theta_{i,j} = 10^8 \text{ c}^{-1}$. Для в) $\gamma_{j,j}^{(0)} = 5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, $\theta_{i,j} = 5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$: (1) – $\gamma_{i,i} = 10^8 \text{ c}^{-1}$, (2) – $\gamma_{i,i} = 4 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, (3) – $\gamma_{i,i} = 9 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$.

$|i\rangle$ и $|j\rangle$, равны нулю. Поэтому если импульс накачки отсутствует, то поглощения энергии зондирующего импульса наблюдаться не будет. Пусть теперь на квантовую точку приходит импульс накачки. Поглощение его энергии приводит к изменению населенностей $\rho_{0,0}$ и $\rho_{j,j}$, а благодаря процессам релаксации, характеризуемым скоростью переходов $\theta_{i,j}$, происходит заселение состояния $|i\rangle$. Если на квантовую точку одновременно с импульсом накачки или через некоторое время задержки τ приходит зондирующий импульс, то на начальном этапе эволюции населенностей становится возможным наблюдение вынужденного излучения на несущей частоте зондирующего импульса, которое затем сменяется поглощением энергии

зондирующего импульса. Действительно, поглощение импульса накачки создает инверсию населенности состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$, т.е. на начальном этапе разность населенностей $\Delta\rho_{ij}(t) = \rho_{i,i}(t) - \rho_{j,j}(t)$ отрицательна. С течением времени благодаря релаксационным процессам $\Delta\rho_{ij}(t)$ стремится к нулю и в момент τ_0 , определяемый уравнением $\Delta\rho_{ij}(\tau_0) = 0$, меняет знак. Таким образом, если зондирующий импульс падает на квантовую точку с временем задержки в интервале $0 \leq \tau < \tau_0$, то будет наблюдаться вынужденное излучение на частоте ω_{pr} (энергия зондирующего импульса возрастает), если же время задержки $\tau > \tau_0$, то энергия зондирующего импульса будет поглощаться. Поскольку из-за релаксационных процессов населенности состояний квантовой точки и энергия зондирующего импульса становятся функциями времени, то, измеряя изменение энергии (поглощение и вынужденное излучение) зондирующего импульса в зависимости от времени задержки τ , можно исследовать кинетику населенностей состояний квантовой точки, из анализа которой можно найти скорости релаксации энергии $\gamma_{i,i}$ и $\gamma_{j,j}$, а также скорость переходов $\theta_{i,j}$.

Рассматриваемый процесс описывается в рамках трехуровневой модели квантовой точки с гамильтонианом, имеющим вид

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varphi_{pu}^*(t)V_{i,0}^{(pu)*}e^{i\omega_{pu}t} \\ 0 & \hbar\omega_i & \varphi_{pr}^*(t)V_{j,i}^{(pr)*}e^{i\omega_{pr}t} \\ \varphi_{pu}(t)V_{i,0}^{(pu)}e^{-i\omega_{pu}t} & \varphi_{pr}(t)V_{j,i}^{(pr)}e^{-i\omega_{pr}t} & \hbar\omega_j \end{pmatrix}.$$

Применяя метод решения системы уравнений для элементов приведенной матрицы плотности (2.28) и используя следующие условия $\tau \gg \sigma_{pr}^{-1}, \sigma_{pu}^{-1}$ и $\sigma_{pu}, \sigma_{pr} \gg \gamma_{i,i}, \gamma_{j,j}, \gamma_{j,0}$, получаем выражение для изменения энергии зондирующего импульса одиночной квантовой точкой или ансамблем идентичных квантовых точек в случае смежных (*adj*) межзонно-внутризонных переходов:

$$\begin{aligned} E_{adj}^{(pr)}(\tau) &= S(\alpha_j e^{-\gamma_{j,j}\tau} - \alpha_i e^{-\gamma_{i,i}\tau}) \\ &= KN\hbar\omega_{pr}A_{adj}^{(pu)}A_{adj}^{(pr)}\left(\frac{2\sigma_{pu}}{\sigma_{pu}^2 + \Delta_{pu}^2}\right)^2\left(\frac{2\sigma_{pr}}{\sigma_{pr}^2 + \Delta_{pr}^2}\right)^2 \times \\ &\quad (\alpha_j e^{-\gamma_{j,j}\tau} - \alpha_i e^{-\gamma_{i,i}\tau}), \end{aligned} \quad (3.24)$$

где $\alpha_i = \theta_{i,j}/(\gamma_{i,i} - \gamma_{j,j})$, $\alpha_j = \alpha_i - 1$, $\Delta_{pr} = \omega_j - \omega_i - \omega_{pr}$, $\Delta_{pu} = \omega_j - \omega_{pu}$, $A_{adj}^{(pr)} = |V_{j,i}^{(pr)}|^2/\hbar^2$, $A_{adj}^{(pu)} = |V_{j,0}^{(pu)}|^2/\hbar^2$, явные выражения внутризонных и межзонных матричных элементов, определяющих правила отбора, для квантовых точек в форме

параллелепипеда, цилиндра и сферы, находящихся в режиме сильного и слабого конфайнмента, приведены выше.

На Рис. (3.5б) и (3.5в) представлена зависимость $E_{adj}^{(pr)}/S$ от времени задержки для различных релаксационных параметров квантовых точек. Как и следовало ожидать в интервале $0 \leq \tau < \tau_0$, где

$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma_{i,i} - \gamma_{j,j}} \ln \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_j} \right), \quad (3.25)$$

$E_{adj}^{(pr)}(\tau) < 0$, т.е. энергия зондирующего импульса увеличивается благодаря вынужденному излучению на частоте ω_{pr} , а при $\tau > \tau_0$ величина $E_{adj}^{(pr)}(\tau) > 0$, т.е. имеет место поглощение энергии зондирующего импульса. Отсюда следует способ определения из экспериментальных данных величины $\theta_{i,j}$ без какой-либо подгоночной процедуры. Пусть значения $\gamma_{i,i}$ и $\gamma_{j,j}$ найдены из независимого эксперимента, например, путем их измерений, выполненных по схеме каскадных переходов, и применения формулы (3.23). Тогда, зная экспериментально определенное значение τ_0 , из (3.25) находим

$$\theta_{i,j} = \frac{\gamma_{i,i} - \gamma_{j,j}}{1 - \exp[(\gamma_{j,j} - \gamma_{i,i})\tau_0]}. \quad (3.26)$$

Вопросы

1. Какие величины можно определить, зная элементы матрицы плотности?
2. Что произойдет со спектральной шириной импульса, если его длительность уменьшится?
3. Какими особенностями обладает экспоненциальная форма импульса?
4. Какие значения принимают скорости полной дефазировки переходов между состояниями электронной подсистемы квантовой точки при низких температурах?
5. Как изменится поглощение световых импульсов при переходе от случая идентичных квантовых точек к ансамблю квантовых точек с распределением по размерам?

ВТОРИЧНОЕ СВЕЧЕНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Известны три основных метода изучения релаксационных параметров одиночной квантовой точки, основанных на анализе вторичного свечения [4]: когерентный контроль вторичного свечения [58], стационарная [56, 75] и нестационарная [76, 77] люминесцентная спектроскопия. Наиболее интересной является люминесцентная спектроскопия при импульсном возбуждении, поскольку кинетика люминесценции дает прямые данные о скоростях релаксации энергии электронных состояний квантовой точки. Необходимо различать резонансную и термализованную люминесценцию. Первая возникает при аннигиляции электрон-дырочных пар (экситонов), непосредственно возбуждаемых оптическим импульсом (частота излучаемых фотонов совпадает с несущей частотой импульса). Термализованная люминесценция возникает при аннигиляции электрон-дырочных пар (экситонов), перешедших из-за взаимодействия с термостатом в состояния, отличающиеся по энергии от состояний, в которых пары (экситоны) возбуждаются импульсом. В этом случае частота излучаемых фотонов будет меньше или больше несущей частоты импульса.

Как отмечалось ранее, многоуровневый энергетический спектр электронной подсистемы характерен для квантовых точек, причем энергетические расстояния между уровнями зависят от их размера и формы. Может возникнуть ситуация, когда энергетические расстояния совокушности m уровней лежат в области порядка или меньше тепловой энергии $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Тогда взаимодействие с термостатом будет приводить к переходам между этими уровнями со скоростями $\theta_{i,j}$. Если при таких переходах энергия конечного состояния E_i выше энергии начального E_j , то их скорость $\theta_{i,j}$ будет связана со скоростью обратных переходов $\theta_{j,i}$ следующим соотношением $\theta_{i,j} = \theta_{j,i} \exp[-\delta E / (k_B T)]$ [64], где $\delta E = E_i - E_j$. Таким образом, скорости переходов с повышением и с понижением энергии будут одного порядка величины при $\delta E \leq k_B T$. Это обстоятельство будет существенно сказываться на кинетике населенностей состояний электронной подсистемы квантовой точки, определяемой релакса-

ционными процессами, и проявится в сигналах люминесценции, которые будут иметь вид мультиэкспоненциальных функций времени. С экспериментальной точки зрения наблюдать этот эффект наиболее удобно при комнатной температуре [78]. В свою очередь, с теоретической точки зрения задача о люминесценции при комнатной температуре существенно проще, чем при низкой температуре. Это связано с тем, что при комнатной температуре эффекты когерентности при оптических переходах можно не учитывать, поскольку скорость полной дефазировки этих переходов крайне высока: $\gamma_{i,0}, \gamma_{j,0} \geq 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, когерентные эффекты могут проявиться лишь на начальном этапе эволюции люминесцентного сигнала крайне узкой временной области. В рассматриваемой ситуации для описания сигналов люминесценции можно ограничиться подходом, основанном на кинетическом уравнении Паули. Действительно, скорость излучения фотонов моды λ при аннигиляции электрон-дырочных пар (экситонов), находящихся в состоянии i , равна $W_i(t) = W_{f,i} \rho_{i,i}(t)$, где $W_{f,i}$ — вероятность излучения фотона моды λ , $\rho_{i,i}(t)$ — населенность i -го состояния, f — конечное состояние системы, в котором имеется один фотон моды λ , а электрон-дырочные пары (экситоны) отсутствуют. Очевидно, что скорость излучения фотона многоуровневой системой, состоящей из m состояний, будет равна $W(t) = \sum_{i=1}^m W_i(t)$.

Рассмотрим проявление переходов с повышением энергии, индуцированных взаимодействием с термостатом, в сигнале $W(t)$. Предположим, что имеется система m состояний, энергетический зазор между которыми $\leq k_B T$. Населенности этих состояний описываются системой m связанных уравнений Паули:

$$\dot{\rho}_{i,i}(t) = \sum_{k \neq i} \theta_{i,k} \rho_{k,k}(t) - \gamma_{i,i} \rho_{i,i}(t) + I_i(t), \quad (4.1)$$

где $I_i(t)$ — функции, описывающие внешнее возбуждение. Используя теорию линейных дифференциальных уравнений [79], можно показать, что решение (4.1) при условии $\sigma \gg \gamma_{i,i}$ (где σ — спектральная ширина импульса), приводит к следующему результату для полного сигнала люминесценции:

$$W(t) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m g_{i,k} e^{-s_k t}, \quad (4.2)$$

справедливному для $t \gg 1/\sigma$, $g_{i,k}$ — постоянные коэффициенты, s_k — корни характеристического уравнения

$$0 = \begin{pmatrix} a_{1,1} - s & a_{2,1} & \dots & a_{m,1} \\ a_{1,2} & a_{2,2} - s & \dots & a_{m,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{1,m} & a_{2,m} & \dots & a_{m,m} - s \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

$a_{i,i} = \gamma_{i,i}$, $a_{i,k} = -\theta_{i,k}$. Характеристическое уравнение (4.3) имеет аналитические решения при $m \leq 4$.

В дальнейшем продемонстрируем основные особенности предлагаемой модели резонансной и термализованной люминесценции одиночной квантовой точки при комнатной и более высокой температуре на примере двух состояний электрон-дырочных пар (экситонов), вносящих вклад в люминесценцию.

4.1. Резонансная люминесценция

Рассмотрим следующий процесс люминесценции (Рис. 4.1). Пусть в начальном состоянии квантовой точки $|0\rangle$ электрон-дырочные пары (экситоны) отсутствуют. В результате резонансного взаимодействия электронной подсистемы квантовой точки с лазерным импульсом со спектральной шириной σ в состояниях $|1\rangle$ и/или $|2\rangle$ с энергиями $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ рождаются электрон-дырочные пары (экситоны). Затем, благодаря взаимодействию с термостатом, будут происходить переходы между этими состояниями со скоростями $\theta_{1,2}$ и $\theta_{2,1} = \theta_{1,2} \exp(-\delta E/k_B T)$, а также аннигиляция электрон-дырочных пар (экситонов), сопровождаемая испусканием фотона моды λ . В результате квантовая точка переходит в конечное состояние $|f\rangle$, в котором пары (экситоны) отсутствуют, а имеется фотон. Скорость излучения фотонов моды λ , соответствующая такому процессу, определяется следующим выражением:

$$W(t) = W_{f,2}\rho_{2,2}(t) + W_{f,1}\rho_{1,1}(t), \quad (4.4)$$

где $W_{f,1}$ и $W_{f,2}$ — вероятности излучения фотона моды λ , которые при выполнении условий $\gamma_{f,1}, \gamma_{f,2} \gg \sigma$ имеют вид

$$W_{f,k} = \frac{|V_{0,k}^{(\lambda)}|^2}{\hbar^2} \frac{2\gamma_{f,k}}{\Delta_{k\lambda}^2 + \gamma_{f,k}^2}, \quad \Delta_{k\lambda} = \omega_k - \omega_\lambda. \quad (4.5)$$

Явный вид матричных элементов $V_{0,k}^{(\lambda)}$ для квантовых точек различной формы, находящихся в режиме сильного и слабого конфайнмен-

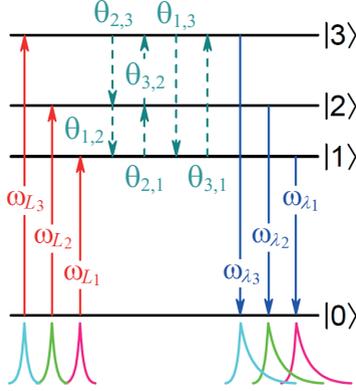


Рис. 4.1. Оптические (сплошные стрелки) и релаксационные (штриховые стрелки) переходы, соответствующие процессу резонансной люминесценции

та, был представлен ранее. Для определения населенностей $\rho_{1,1}(t)$ и $\rho_{2,2}(t)$ необходимо решить систему двух дифференциальных уравнений, следующую из (4.1), в которой функции $I_k(t)$ при условии $\gamma_{1,0}, \gamma_{2,0} \gg \sigma$ представим следующим выражением: $W_{k,0}\varphi_L^2(t)$, где $\varphi_L(t)$ — медленная огибающая напряженности электрического поля E_L возбуждающего импульса с несущей частотой ω_L ,

$$W_{k,0} = \frac{|V_{k,0}^{(L)}|^2}{\hbar^2} \frac{2\hat{\gamma}_{k,0}}{\Delta_{kL}^2 + \gamma_{k,0}^2}, \quad \Delta_{kL} = \omega_k - \omega_L. \quad (4.6)$$

Такая система уравнений решается точно и, в частности при $\varphi_L(t) = \exp(-\sigma|t|)$, для $t < 0$

$$\begin{aligned} \rho_{1,1}^<(t) &= \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\alpha - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} \beta \right) e^{2\sigma t}, \\ \rho_{2,2}^<(t) &= \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\beta - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} \alpha \right) e^{2\sigma t}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

а для для $t > 0$

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\alpha_1 \varphi_2(t) - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} \beta_1 \varphi_1(t) \right), \quad (4.8)$$

$$\rho_{2,2}^>(t) = \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\beta_1 \varphi_1(t) - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} \alpha_1 \varphi_2(t) \right), \quad (4.9)$$

где

$$\alpha = \alpha_1 \eta_2^{(+)}, \quad \alpha_1 = W_{1,i} + \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} W_{2,i},$$

$$\beta = \beta_1 \eta_1^{(+)}, \quad \beta_1 = W_{2,i} + \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} W_{1,i}$$

$$\varphi_k(t) = \eta_k^{(+)} e^{-s_k t} + \eta_k^{(-)} (e^{-2\sigma t} - e^{-s_k t}), \quad \eta_k^{(\pm)} = \frac{1}{s_k \pm 2\sigma}.$$

Скорости затухания населенности $s_{1(2)}$, являющиеся решениями характеристического уравнения второго порядка (4.3), имеют вид

$$s_{1(2)} = \frac{\gamma_{2,2} + \gamma_{1,1}}{2} \mp \sqrt{\frac{(\gamma_{2,2} - \gamma_{1,1})^2}{4} + \theta_{1,2} \theta_{2,1}}. \quad (4.10)$$

Заметим, что $\lim_{\theta_{2,1} \rightarrow 0} s_2 = \gamma_{2,2}$, $\lim_{\theta_{2,1} \rightarrow 0} s_1 = \gamma_{1,1}$, т.е. если переходы с повышением энергии, индуцированные взаимодействием с термостатом, отсутствуют, то $s_{1(2)}$ совпадают с обычными скоростями релаксации энергии.

Из полученных результатов видно, что распад населенности возбужденных состояний электрон-дырочных пар и, следовательно, кинетика резонансной люминесценции определяется тремя экспонентами, зависящими от времени. Появление нескольких экспонент связано как с энергетической релаксацией возбужденных состояний [$\exp(-s_2 t)$, $\exp(-s_1 t)$], так и со специфической формой лазерного импульса [$\exp(\pm 2\sigma t)$].

Кинетика резонансной люминесценции. Рассмотрим условия, при которых влиянием формы импульса на сигнал люминесценции можно пренебречь. Прежде всего заметим, что для полупроводниковых квантовых точек, как правило, выполняется следующее соотношение между скоростями релаксации населенности возбужденных состояний электрон-дырочных пар: $\gamma_{2,2} > \gamma_{1,1}$, поскольку чем выше по энергии находится состояние, тем больше каналов его релаксации существует. Предположим, что для исследуемых квантовых точек справедливо соотношение $\sigma \gg s_2 > s_1$, тогда для времени $t \gg 1/\sigma$ сигнал люминесценции будет определяться только $\rho_{1,1}^>(t)$ и $\rho_{2,2}^>(t)$, причем

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{1}{\sigma} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\alpha_1 e^{-s_1 t} - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} \beta_1 e^{-s_2 t} \right), \quad (4.11)$$

$$\rho_{2,2}^>(t) = \frac{1}{\sigma} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\beta_1 e^{-s_2 t} - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} \alpha_1 e^{-s_1 t} \right). \quad (4.12)$$

Видно, что распад населенностей обоих уровней и, следовательно, сигнал люминесценции с каждого уровня описывается биэкспоненциальной функцией времени. Такая зависимость сигнала связана с возможностью перехода электрон-дырочной пары с нижнего по энергии уровня на верхний благодаря взаимодействию с термостатом. В этом случае, если в результате измерений нам стали известны s_1 , s_2 и внутризонная скорость релаксации $\theta_{1,2}$, то из (4.10) можно вычислить $\gamma_{1,1}$ и $\gamma_{2,2}$.

Если предположить, что $\theta_{2,1} \rightarrow 0$, например, в случае понижения температуры системы, но при этом поддерживая ее достаточно высокой для того, чтобы когерентные эффекты оставались пренебрежимо малы, или в случае уменьшения размера квантовой точки и тем самым увеличения энергетического зазора между двумя состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$, тогда населенности нижайших состояний представляются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \rho_{1,1}^>(t) &= \frac{1}{\sigma} \left[W_{1,i} e^{-\gamma_{1,1}t} + \frac{\theta_{1,2} W_{2,i}}{\gamma_{2,2} - \gamma_{1,1}} (e^{-\gamma_{1,1}t} - e^{-\gamma_{2,2}t}) \right], \\ \rho_{2,2}^>(t) &= \frac{W_{2,i}}{\sigma} e^{-\gamma_{2,2}t}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Отсюда следует, что релаксационные параметры $\gamma_{1,1}$ и $\gamma_{2,2}$ могут быть прямо обнаружены из люминесцентных спектров. Однако люминесценция с более высокого по энергии уровня описывается одиночной экспонентой, а с низкоэнергетического уровня – двумя экспонентами. Биэкспоненциальный характер сигнала люминесценции с нижнего уровня связан с возможностью перехода на него электрон-дырочной пары с верхнего уровня благодаря взаимодействию с термостатом, что в свою очередь создает затруднения в интерпретации экспериментальных данных. Если предположить, что $\theta_{1,2} \rightarrow 0$, то $\rho_{1,1}^>(t) = \exp(-\gamma_{1,1}t) W_{1,i}/\sigma$, т. е. сигнал и с нижнего уровня будет также моноэкспоненциальным. Из (4.13) также видно, что при условии быстрой релаксации состояния $|2\rangle$ $\gamma_{2,2} \gg \gamma_{1,1}$ для времени $t \gg 1/\gamma_{2,2}$ будет наблюдаться моноэкспоненциальный сигнал люминесценции:

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{1}{\sigma} \left(W_{1,i} + \frac{\theta_{1,2} W_{2,i}}{\gamma_{2,2} - \gamma_{1,1}} \right) e^{-\gamma_{1,1}t}. \quad (4.14)$$

Рассмотрим теперь другое соотношение между релаксационными параметрами квантовой точки и спектральной шириной импуль-

са, а именно предположим, что $\sigma \sim s_2 \gg s_1$. Тогда для времени $t \gg 1/s_2$, $1/\sigma$ из (4.8) и (4.9) получим

$$\begin{aligned}\rho_{1,1}^{\gt}(t) &= \frac{\gamma_{2,2}}{\sigma s_2} \left(W_{1,i} + \frac{\theta_{1,2} W_{2,i}}{\gamma_{2,2}} \right) e^{-s_1 t}, \\ \rho_{2,2}^{\gt}(t) &= \frac{\gamma_{2,2} \theta_{2,1}}{\sigma s_2^2} \left(W_{1,i} + \frac{\theta_{1,2} W_{2,i}}{\gamma_{2,2}} \right) e^{-s_1 t}.\end{aligned}\quad (4.15)$$

Видно, что в данном интервале времени сигнал резонансной люминесценции с обеих уровней описывается одной экспоненциальной функцией, показатель которой пропорционален s_1 , причем, как уже отмечалось ранее, $s_1 \rightarrow \gamma_{1,1}$ при $\theta_{2,1} \rightarrow 0$.

Рассмотрим возможность перехода к режиму стационарного возбуждения резонансной люминесценции из полученных выше результатов. Очевидно, что для этого достаточно ограничиться формулами (4.7), в которых нужно положить $\sigma = 0$. В результате получим следующие стационарные населенности первого и второго состояния электрон-дырочных пар квантовой точки:

$$\begin{aligned}\rho_{1,1}^{(0)} &= \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} \frac{\beta_1}{s_2} \right), \\ \rho_{2,2}^{(0)} &= \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\frac{\beta_1}{s_2} - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} \frac{\alpha_1}{s_1} \right).\end{aligned}\quad (4.16)$$

Если теперь предположить, что $\theta_{2,1} \rightarrow 0$, то

$$\rho_{1,1}^{(0)} = \frac{W_{1,i}}{\gamma_{1,1}} + \frac{\theta_{1,2} W_{2,i}}{\gamma_{1,1} \gamma_{2,2}}, \quad \rho_{2,2}^{(0)} = \frac{W_{2,i}}{\gamma_{2,2}}.\quad (4.17)$$

Получаемая таким образом скорость испускания фотонов моды λ при резонансной люминесценции, возбуждаемой стационарным лазерным излучением,

$$W_0 = \frac{W_{f,2} W_{2,i}}{\gamma_{2,2}} + \frac{W_{f,1}}{\gamma_{1,1}} \left(W_{1,i} + \frac{\theta_{1,2} W_{2,i}}{\gamma_{2,2}} \right)\quad (4.18)$$

согласуется с хорошо известными результатами (см., например, [80–82]).

4.2. Термализованная люминесценция

Пусть в результате взаимодействия электронной подсистемы квантовой точки с лазерным импульсом рождается электрон-дырочная пара (экситон) в некотором высокоэнергетическом состоянии $|n\rangle$ (см. Рис. 4.2). Затем, благодаря взаимодействию с термостатом, она релаксирует со скоростями $\theta_{1,n}$ и $\theta_{2,n}$ в одно из двух нижайших по энергии состояний $|1\rangle$ или $|2\rangle$, между которыми возможны переходы со скоростями $\theta_{1,2}$ и $\theta_{2,1} = \theta_{1,2} \exp(-\delta E/k_B T)$. В состояниях $|1\rangle$ или $|2\rangle$ происходит аннигиляция электрон-дырочной пары, сопровождаемая испусканием фотона моды λ , и квантовая точка переходит в конечное состояние $|f\rangle$.

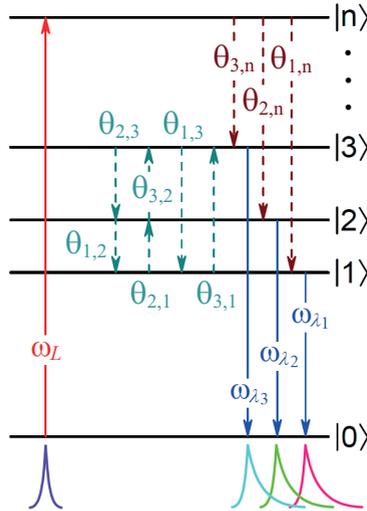


Рис. 4.2. Оптические (сплошные стрелки) и релаксационные (штриховые стрелки) переходы, соответствующие термализованной люминесценции

Скорость излучения фотонов моды λ при термализованной люминесценции рассматриваемого типа при выполнении условий $\gamma_{f,1}, \gamma_{f,2} \gg \sigma$, как и прежде, определяется выражением (4.4). Для определения населенностей $\rho_{1,1}(t)$ и $\rho_{2,2}(t)$ необходимо решить систему двух дифференциальных уравнений, следующую из (4.1), в которой функции $I_k(t)$ имеют вид $\theta_{2,n}\rho_{n,n}(t)$ и $\theta_{1,n}\rho_{n,n}(t)$, где $\rho_{n,n}(t)$ — населенность возбуждаемого импульсом высокоэнергетического

состояния, которая является решением уравнения

$$\frac{\partial \rho_{n,n}(t)}{\partial t} = W_{n,0} \varphi^2(t) - \gamma_{n,n} \rho_{n,n}(t), \quad (4.19)$$

где $W_{n,0}$ определяется формулой (4.5). Решение такой системы уравнений при выполнении условий, сформулированных при анализе резонансной люминесценции, имеет вид для $t < 0$

$$\rho_{1,1}^<(t) = e^{2\sigma t} \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n} + 2\sigma} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(a - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} b \right), \quad (4.20)$$

$$\rho_{2,2}^<(t) = e^{2\sigma t} \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n} + 2\sigma} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(b - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} a \right), \quad (4.21)$$

а для $t > 0$

$$\rho_{1,1}^>(t) = W_{n,i} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(a_1 f_2(t) - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} b_1 f_1(t) \right), \quad (4.22)$$

$$\rho_{2,2}^>(t) = W_{n,i} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(b_1 f_1(t) - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} a_1 f_2(t) \right), \quad (4.23)$$

где

$$a = \frac{a_1}{s_1 + 2\sigma}, \quad a_1 = \theta_{1,n} + \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} \theta_{2,n},$$

$$b = \frac{b_1}{s_2 + 2\sigma}, \quad b_1 = \theta_{2,n} + \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} \theta_{1,n},$$

$$f_k(t) = c_k^{(+)} e^{-s_k t} + d_k (e^{-\gamma_{n,n} t} - e^{-s_k t}) + c_k^{(-)} (e^{-2\sigma t} - e^{-s_k t}),$$

$$c_k^{(\pm)} = \frac{1}{\gamma_{n,n} \pm 2\sigma} \frac{1}{s_k \pm 2\sigma}, \quad d_k = \frac{1}{s_k - \gamma_{n,n}} \left(\frac{1}{\gamma_{n,n} + 2\sigma} - \frac{1}{\gamma_{n,n} - 2\sigma} \right).$$

Из полученных результатов видно, что распад населенности возбужденных состояний электрон-дырочных пар и, следовательно, кинетика термализованной люминесценции определяется мультиэкспоненциальной зависимостью от времени. Появление нескольких экспонент связано как с энергетической релаксацией возбужденных состояний [$\exp(-s_2 t)$, $\exp(-s_1 t)$, $\exp(-\gamma_{n,n} t)$], так и со специфической формой лазерного импульса [$\exp(\pm 2\sigma t)$].

Кинетика термализованной люминесценции. Из предыдущего раздела следует, что сигнал термализованной люминесценции квантовых точек является достаточно сложной функцией времени. В связи с этим интерес представляет поиск условий, при кото-

рых аналитические выражения, описывающие вторичное свечение рассматриваемого типа, существенно упрощаются.

Предположим, что скорость релаксации энергии высокоэнергетического состояния электрон-дырочных пар квантовой точки, в котором они рождаются лазерным импульсом, существенно превышает спектральную ширину импульса, т. е. $\gamma_{n,n} \gg \sigma$. Это предположение является вполне разумным в случае комнатной или более высокой температуры, когда $\gamma_{n,n}$ может достигать значений $\geq 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (см., например, [83–85]). Таким образом, легко подобрать импульс со спектральной шириной, удовлетворяющей условию $\gamma_{n,n} \gg \sigma$. Это могут быть, например, импульсы с длительностью ≥ 100 пикосекунд. Использование данного условия заметно упрощает выражение для скорости излучения фотонов моды λ при термализованной люминесценции, поскольку населенности состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ приобретают вид для $t < 0$

$$\rho_{1,1}^<(t) = e^{2\sigma t} \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(a - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} b \right), \quad (4.24)$$

$$\rho_{2,2}^<(t) = e^{2\sigma t} \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(b - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} a \right), \quad (4.25)$$

а для $t > 0$

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(a_1 f_2^{(1)}(t) - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} b_1 f_1^{(1)}(t) \right), \quad (4.26)$$

$$\rho_{2,2}^>(t) = \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(b_1 f_1^{(1)}(t) - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} a_1 f_2^{(1)}(t) \right), \quad (4.27)$$

где

$$f_k^{(1)}(t) = c_{k,1}^{(+)} e^{-s_k t} + c_{k,1}^{(-)} (e^{-2\sigma t} - e^{-s_k t}), \quad c_{k,1}^{(\pm)} = \frac{1}{s_k \pm 2\sigma}. \quad (4.28)$$

Отсюда видно, что кинетика термализованной люминесценции определяется скоростями распада s_2 и s_1 населенностей нижайших по энергии состояний квантовой точки и формой импульса.

Рассмотрим условия, при которых влиянием формы импульса на сигнал люминесценции можно пренебречь. Прежде всего заметим, что для полупроводниковых квантовых точек, как правило, выполняется следующее соотношение между скоростями релаксации населенности возбужденных состояний электрон-дырочных пар: $\gamma_{n,n} > \gamma_{2,2} > \gamma_{1,1}$, поскольку чем выше по энергии находится состояние, тем больше каналов его релаксации существует. Предпо-

ложим, что для исследуемых квантовых точек справедливо соотношение $\gamma_{n,n} \gg \sigma \gg s_2 > s_1$, тогда для времени $t \gg 1/\sigma$ сигнал люминесценции будет определяться только $\rho_{1,1}^>(t)$ и $\rho_{2,2}^>(t)$, причем

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}\sigma} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(a_1 e^{-s_1 t} - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} b_1 e^{-s_2 t} \right), \quad (4.29)$$

$$\rho_{2,2}^>(t) = \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}\sigma} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(b_1 e^{-s_2 t} - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} a_1 e^{-s_1 t} \right). \quad (4.30)$$

Видно, что распад населенностей обоих уровней и, следовательно, сигнал люминесценции с каждого уровня описывается биэкспоненциальной функцией времени. Такая зависимость сигнала связана с возможностью перехода электрон-дырочной пары с нижнего по энергии уровня на верхний благодаря взаимодействию с термостатом. Действительно, если предположить, что $\theta_{2,1} \rightarrow 0$, то

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{\theta_{1,n} W_{n,i}}{\gamma_{n,n}\sigma} \times \left[e^{-\gamma_{1,1} t} + \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - \gamma_{1,1}} \left(e^{-\gamma_{1,1} t} - \frac{\theta_{2,n}}{\theta_{1,n}} e^{-\gamma_{2,2} t} \right) \right], \quad (4.31)$$

$$\rho_{2,2}^>(t) = \frac{\theta_{2,n} W_{n,i}}{\gamma_{n,n}\sigma} e^{-\gamma_{2,2} t}. \quad (4.32)$$

Отсюда следует, что люминесценция с более высокого по энергии уровня описывается одиночной экспонентой, а с низкоэнергетического уровня – двумя экспонентами. Биэкспоненциальный характер сигнала люминесценции с нижнего уровня связан с возможностью перехода на него электрон-дырочной пары с верхнего уровня благодаря взаимодействию с термостатом. Если предположить, что $\theta_{1,2} \rightarrow 0$, то $\rho_{1,1}^>(t) = \exp(-\gamma_{1,1} t) \theta_{1,n} W_{n,i} / (\gamma_{n,n}\sigma)$, т. е. сигнал с нижнего уровня будет моноэкспоненциальным. Из (4.31) видно, что при условии $\gamma_{2,2} \gg \gamma_{1,1}$ для времени $t \gg 1/\gamma_{2,2}$ будет также наблюдаться моноэкспоненциальный сигнал люминесценции

$$\rho_{1,1}^>(t) = \frac{\theta_{1,n} W_{n,i}}{\gamma_{n,n}\sigma} \left(1 + \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - \gamma_{1,1}} \right) e^{-\gamma_{1,1} t}. \quad (4.33)$$

Рассмотрим теперь другое соотношение между релаксационными параметрами квантовой точки и спектральной шириной импульса, а именно предположим, что $\gamma_{n,n} \gg \sigma \sim s_2 \gg s_1$. Тогда для времени $t \gg 1/s_2, 1/\sigma$ из (4.26) и (4.27) получим

$$\rho_{1,1}^>(t) = \alpha \frac{\gamma_{2,2}}{s_2} \left(\theta_{1,n} + \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2}} \theta_{2,n} \right) e^{-s_1 t}, \quad \rho_{2,2}^>(t) = \frac{\theta_{2,1}}{s_2} \rho_{1,1}^>(t), \quad (4.34)$$

где $\alpha = W_{n,i}/(\gamma_{n,n}\sigma)$. Видно, что в данном интервале времени сигнал термализованной люминесценции с обеих уровней описывается одной экспоненциальной функцией, показатель которой пропорционален s_1 , причем $s_1 \rightarrow \gamma_{1,1}$ при $\theta_{2,1} \rightarrow 0$.

Рассмотрим возможность перехода к режиму стационарного возбуждения термализованной люминесценции из полученных выше результатов. Для этого достаточно ограничиться формулами (4.20) и (4.21), в которых нужно положить $\sigma = 0$. В результате получим следующие стационарные населенности состояний |1⟩ и |2⟩ электрон-дырочных пар:

$$\begin{aligned}\rho_{1,1}^{(0)} &= \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\frac{a_1}{s_1} - \frac{\theta_{1,2}}{\gamma_{2,2} - s_1} \frac{b_1}{s_2} \right), \\ \rho_{2,2}^{(0)} &= \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\gamma_{2,2} - s_1}{s_2 - s_1} \left(\frac{b_1}{s_2} - \frac{\theta_{2,1}}{\gamma_{1,1} - s_2} \frac{a_1}{s_1} \right).\end{aligned}\quad (4.35)$$

Если теперь предположить, что $\theta_{1,2} \rightarrow 0$, то

$$\rho_{1,1}^{(0)} = \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \left(\frac{\theta_{1,n}}{\gamma_{1,1}} + \frac{\theta_{1,2}\theta_{2,n}}{\gamma_{2,2}\gamma_{1,1}} \right), \quad \rho_{2,2}^{(0)} = \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\theta_{2,n}}{\gamma_{2,2}}. \quad (4.36)$$

Получаемая таким образом скорость испускания фотонов моды λ при термализованной люминесценции, возбуждаемой стационарным лазерным излучением,

$$W_0 = W_{f,2} \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \frac{\theta_{2,n}}{\gamma_{2,2}} + W_{f,1} \frac{W_{n,i}}{\gamma_{n,n}} \left(\frac{\theta_{1,n}}{\gamma_{1,1}} + \frac{\theta_{1,2}\theta_{2,n}}{\gamma_{2,2}\gamma_{1,1}} \right). \quad (4.37)$$

Вопросы

1. Когда возникают релаксационные переходы с повышением энергии между электронными состояниями квантовой точки?
2. В чем заключаются основные отличия резонансной люминесценции от термализованной?
3. Как можно понизить вероятность обратных релаксационных переходов между электронными состояниями?
4. При каких условиях кинетика процессов поглощения не зависит от формы импульса?
5. Каким будет соотношение между полной и чистой дефазировкой оптического перехода при комнатной температуре?

Глава 5

НАНОКРИСТАЛЛЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Спектры поглощения полупроводниковых нанокристаллов существенно отличаются от спектров объемных материалов вследствие квантово-размерного эффекта. Основной причиной такого различия является дискретность энергетических спектров элементарных возбуждений внутри нанокристаллов, которая проявляется на эксперименте в виде ярко выраженных пиков поглощения и фотолуминесценции.

Путем изменения различных параметров нанокристаллов можно контролировать их спектры поглощения, что особенно важно в устройствах фотоники, осуществляющих преобразование между энергией солнечного излучения и электрической энергией, а также в лазерах, рабочей средой которых являются нанокристаллы.

Контроль над поглощательными свойствами нанокристаллов, основанный на применении электрических полей, особенно привлекателен вследствие его динамической природы. Спектральные характеристики нанокристаллов в этом случае можно изменять практически мгновенно, варьируя амплитуду и частоту приложенного поля.

Если полупроводниковый нанокристалл помещен во внешнее электрическое поле, то его оптические свойства претерпевают ряд изменений в результате квантово-размерного эффекта Франца–Келдыша [86] и квантово-размерного эффекта Штарка [87].

Эффект Франца–Келдыша заключается в том, что под действием электрического поля электроны и дырки в нанокристалле смещаются в противоположных направлениях, из-за чего изменяются интегралы перекрытия волновых функций носителей заряда и, следовательно, вероятности переходов в электронной подсистеме нанокристалла. Межзонные переходы, которые изначально были запрещены правилами отбора, становятся разрешенными, а их интенсивность увеличивается с напряженностью электрического поля, в то время как интенсивность изначально разрешенных перехо-

дов из-за пространственного разделения носителей заряда уменьшается и стремится к нулю.

В свою очередь, эффект Штарка состоит в том, что в результате возмущения электронной подсистемы нанокристалла электрическим полем энергии носителей заряда изменяют свои значения, что проявляется в спектрах в виде смещения линий поглощения.

Суммарное воздействие электрического поля на поглощательные свойства полупроводников называется электропоглощением. Эффект электропоглощения был экспериментально исследован в CdSe квантовых точках, наностержнях и нанопластинках, помещенных в однородное статическое электрическое поле. В результате эксперимента были выявлены закономерности электропоглощения в полупроводниковых нанопластинках, толщина которых измеряется несколькими монослоями [88].

Одной из обнаруженных особенностей является то, что электрооптический отклик от нанопластинок на порядок превышает отклик от квантовых точек и наностержней. Данная особенность возникает вследствие более слабого конфинмента носителей заряда в плоскости нанопластины, из-за чего электроны и дырки более чувствительны к внешним воздействиям.

В ходе экспериментов у полупроводниковых нанопластинок были обнаружены и другие отличительные особенности [88]. Вследствие того, что в экспериментах исследовались коллоидные растворы, ориентации нанокристаллов относительно внешнего электрического поля имели случайное распределение. Так как эффекты Штарка и Франца—Келдыша зависят от расположения нанокристалла относительно поля, то спектры электропоглощения коллоидных растворов оказались неоднородно уширенными. Полевое уширение было наименее выражено в спектрах электропоглощения квантовых точек, форма которых близка к сферической, и наиболее заметно в спектрах нанопластинок и наностержней, обладающих анизотропией формы. Далее рассмотрим полевое уширение спектров электропоглощения наностержней и нанопластинок с учетом их случайной ориентации.

5.1. Модель нанокубоида

Рассмотрим монодисперсный ансамбль произвольно ориентированных полупроводниковых нанокристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов. Будем считать, что нанокристаллы имеют непроницаемые поверхности, и обозначим длины их ребер как L_x , L_y и L_z . Если такой нанокристалл поместить во внешнее электри-

ческое поле, то оно создаст линейный потенциал, который будет изменяться вдоль направления поля как

$$V(\mathbf{r}) = \pm e\mathbf{F}\mathbf{r}, \quad (5.1)$$

где знаки плюс и минус относятся к электронам и дыркам, соответственно, $-e$ – заряд свободного электрона, а $\mathbf{F} = (\mathbf{F}_x, \mathbf{F}_y, \mathbf{F}_z)$ – электрическое поле внутри нанокристалла. Далее пренебрегаем эффектами проникновения поля внутрь нанокристаллов и предполагаем, что внутреннее электрическое поле однородно. Это предположение не повлияет на общую картину электропоглощения, однако позволит изучить общие закономерности.

В рамках приближения эффективной массы и двухзонной модели полупроводника энергии $E_{\mathbf{n}(\mathbf{m})}(\mathbf{F})$, и волновые функции $\Psi_{\mathbf{n}(\mathbf{m})}(\mathbf{r}, \mathbf{F})$ электронов и дырок, локализованных в нанокубоиде с однородным электрическим полем \mathbf{F} внутри него, удовлетворяют уравнению Шредингера [89, 90]:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_c(m_v)} \pm e\mathbf{F}\mathbf{r} + V(\mathbf{r}) \right) \Psi_{\mathbf{n}(\mathbf{m})}(\mathbf{r}, \mathbf{F}) = E_{\mathbf{n}(\mathbf{m})}(\mathbf{F}) \Psi_{\mathbf{n}(\mathbf{m})}(\mathbf{r}, \mathbf{F}),$$

где знак плюс (минус) соответствует электронам (дыркам) с эффективной массой $m_c(m_v)$, положение носителя заряда задается радиус-вектором $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$, $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, $V(\mathbf{r})$ – ограничивающий потенциал с бесконечно высокими стенками; квантовые числа $\mathbf{n} = \{n_x, n_y, n_z\}$ и $\mathbf{m} = \{m_x, m_y, m_z\}$, ($n_\alpha, m_\alpha = 1, 2, 3 \dots$) описывают состояния электронов и дырок соответственно.

Предположим, что нанокристаллы выполнены из полупроводника с кубической кристаллической решеткой, и ограничимся режимом сильного конфайнмента. Состояние электрона или дырки в таких нанокристаллах характеризуется набором трех целых квантовых чисел, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Соответствующая волновая функция является произведением волновых функций, описывающих одномерные движения вдоль трех пространственных осей,

$$\Psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{F}, \mathbf{r}) = \psi_{n_x}(x, F_x) \psi_{n_y}(y, F_y) \psi_{n_z}(z, F_z), \quad (5.2)$$

которые выражаются через функции Эйри первого и второго рода как

$$\psi_{n_\xi}(\xi, F_\xi) = A_{n_\xi} Ai(\xi, F_\xi) + B_{n_\xi} Bi(\xi, F_\xi). \quad (5.3)$$

Здесь константы A_{n_ξ} и B_{n_ξ} находятся из стандартных граничных условий:

$$\psi_{n_\alpha}(\alpha, F_\alpha) = A_{n_\alpha} Ai[-\eta_{n_\alpha}(\alpha, F_\alpha)] + B_{n_\alpha} Bi[-\eta_{n_\alpha}(\alpha, F_\alpha)], \quad (5.4)$$

$$\psi_{m_\alpha}(\alpha, F_\alpha) = A_{m_\alpha} Ai[\eta_{m_\alpha}(\alpha, F_\alpha)] + B_{m_\alpha} Bi[\eta_{m_\alpha}(\alpha, F_\alpha)], \quad (5.5)$$

$$\eta_{n_\alpha}(\alpha, F_\alpha) = (\alpha + E_{n_\alpha}(F_\alpha)/eF_\alpha)\xi_\alpha(F_\alpha), \quad (5.6)$$

$$\eta_{m_\alpha}(\alpha, F_\alpha) = (\alpha - E_{m_\alpha}(F_\alpha)/eF_\alpha)\xi_\alpha(F_\alpha)\kappa \quad (5.7)$$

$\alpha = x, y, z$, $\kappa = (m_v/m_c)^{1/3}$, $\xi_\alpha(F_\alpha) = (2m_c e F_\alpha / \hbar^2)^{1/3}$, а величины $E_{n_\alpha(m_\alpha)}(F_\alpha)$ являются решениями уравнений

$$\begin{aligned} Ai[-\eta_{n_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)] Bi[-\eta_{n_\alpha}(L_\alpha/2, F_\alpha)] = \\ Ai[-\eta_{n_\alpha}(L_\alpha/2, F_\alpha)] Bi[-\eta_{n_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)], \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} Ai[\eta_{m_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)] Bi[\eta_{m_\alpha}(L_\alpha/2, F_\alpha)] = \\ Ai[\eta_{m_\alpha}(L_\alpha/2, F_\alpha)] Bi[\eta_{m_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Коэффициенты $B_{n_\alpha(m_\alpha)}$ выражаются через $A_{n_\alpha(m_\alpha)}$ как

$$B_{n_\alpha} = -A_{n_\alpha} \frac{Ai[-\eta_{n_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)]}{Bi[-\eta_{n_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)]}, \quad (5.10)$$

$$B_{m_\alpha} = -A_{m_\alpha} \frac{Ai[\eta_{m_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)]}{Bi[\eta_{m_\alpha}(-L_\alpha/2, F_\alpha)]}, \quad (5.11)$$

где $A_{n_\alpha(m_\alpha)}$ определяются условиями нормировки

$$\int_{-L_\alpha/2}^{L_\alpha/2} d\alpha |\psi_{n_\alpha(m_\alpha)}(\alpha, F_\alpha)|^2 = 1. \quad (5.12)$$

Полная энергия электрона или дырки является суммой энергий $E_{n_\xi}(F_\xi)$, связанных с их ограниченным движением в трех пространственных измерениях, $\xi = x, y, z$, т.е.

$$E_{\mathbf{n}}(\mathbf{F}) = E_{n_x}(F_x) + E_{n_y}(F_y) + E_{n_z}(F_z). \quad (5.13)$$

Энергетический спектр электрон-дырочных пар внутри нанокристалла определяется как

$$E_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}(\mathbf{F}) = E_{\mathbf{n}}(\mathbf{F}) + E_{\mathbf{m}}(\mathbf{F}) + E_g, \quad (5.14)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны и квантовые числа $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$.

Возбуждение нанокристаллов фотонами с энергией $\hbar\omega$ приводит к генерации электрон-дырочных пар со скоростью

$$W(\omega, \mathbf{F}) \propto \frac{1}{(\hbar\omega)^2} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \frac{\gamma_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} J_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}^2(\mathbf{F})}{[\hbar\omega - E_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}(\mathbf{F})]^2 + \gamma_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}^2}, \quad (5.15)$$

где суммирование ведется по всем квантовым состояниям нанокристалла, $\gamma_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$ – полная скорость дефазировки перехода $\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}$, а интеграл перекрытия определяется выражением

$$J_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}(\mathbf{F}) = \int \Psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{F}, \mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{m}}(\mathbf{F}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.16)$$

Для вычисления коэффициента поглощения ансамбля необходимо провести усреднение $W(\omega, \mathbf{F})$ по всем возможным ориентациям нанокристаллов относительно внутреннего поля

$$K(\omega, F) \propto \frac{\hbar\omega}{4\pi} \int W(\omega, \mathbf{F}) d\Omega, \quad (5.17)$$

где интегрирование ведется по телесному углу 4π , $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$, $\mathbf{F} = (F \sin\vartheta \cos\varphi, F \sin\vartheta \sin\varphi, F \cos\vartheta)$, $F = |\mathbf{F}|$.

5.2. Электропоглощение нанокристаллов

Для изучения индуцированного полем уширения в спектре электропоглощения рассмотрим два вида нанокристаллов: наностержни квадратного сечения с $L_x = L_y = 3$ нм и $L_z = 20$ нм, и квадратные нанопластины с размерами $L_x = L_y = 20$ нм и $L_z = 2$ нм. Мы предполагаем, что нанокристаллы сделаны из CdSe, который характеризуется эффективными массами электронов и дырок $m_e = 0,11m_0$ и $m_h = 0,44m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. В дальнейшем будем рассматривать разрешенный межзонный переход между основными состояниями электронов и дырок, $\mathbf{n} = \mathbf{m} = (1, 1, 1)$, и положим $\gamma_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} = 5$ мэВ.

Сплошные кривые на Рис. (5.1) соответствуют фундаментальным пикам нормированного электропоглощения наностержней и нанопластинок для двух значений напряженности электрического поля. Пунктирные линии показывают те же самые пики в отсутствие поля. Из рисунка видно, что пик спектра наностержней уширяется на полувысоте от 10 до 15 мэВ, когда напряженность электрического поля возрастает с 0 до 50 кВ/см. В случае, когда поле увеличивается до 200 кВ/см, нижняя часть пика расширяется дальше, не влияя на его полную ширину на половине высоты

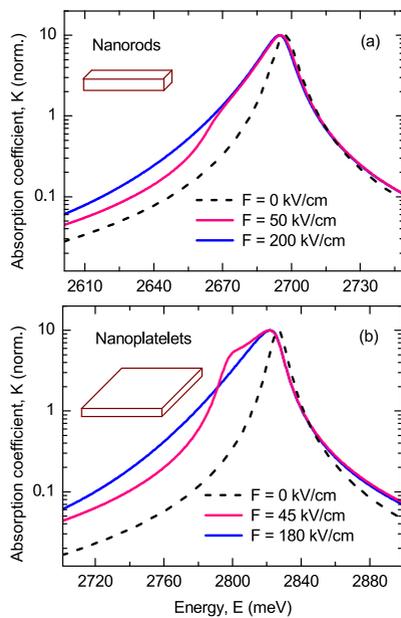


Рис. 5.1. Фундаментальный пик поглощения CdSe нанокристаллов под воздействием электрического поля: (а) наностержни с размерами $3 \times 3 \times 20 \text{ нм}^3$; (б) нанопластинки $20 \times 20 \times 2 \text{ нм}^3$. Пунктирная кривая в обоих случаях соответствует спектрам поглощения в отсутствие электрического поля [90]

(ПШПВ). В то же время пик становится асимметричным в связи с расширением его левого крыла. Более выраженное расширение происходит в спектре поглощения нанопластинок при низких значениях напряженности поля: ширина основных пиков возрастает примерно с 10 до 30 мэВ с увеличением поля от 0 до 45 кВ/см. Это расширение связано с дополнительной линией поглощения, возникающей у низкочастотной стороны основного пика. По мере того как напряженность поля растет, дополнительная спектральная линия ослабевает, и фундаментальный пик становится асимметричным, как и в случае наностержней.

На Рис.(5.2) представлена зависимость ПШПВ рассматриваемых пиков поглощения от напряженности электрического поля. Отсюда видно, что зависимость ширины фундаментального пика наностержней от напряженности электрического поля выходит на насыщение, тогда как для нанопластинок наблюдается ярко выра-

женный максимум. Положение максимума (F_0) и максимальное значение ПШПВ (P_0) растут с уменьшением величины наибольшего размера нанопластинок $L_x = L_y = L$. Это иллюстрируется двумя примерами размеров нанопластинок на том же рисунке. Монотонное спектральное уширение первого экситонного пика, показанное на рисунке, происходит в полях ниже 20 кВ/см и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

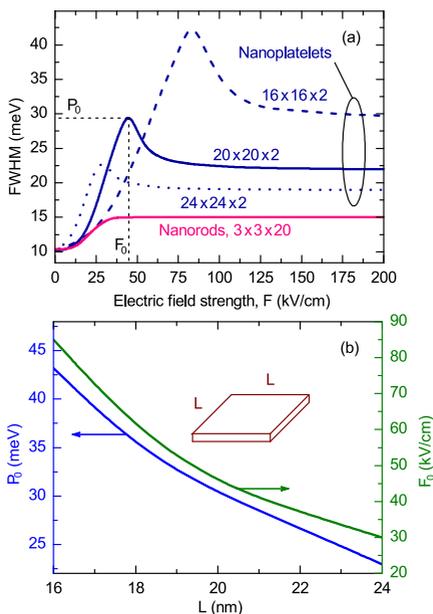


Рис. 5.2. Зависимость ПШПВ фундаментальных пиков поглощения от напряженности электрического поля для $3 \times 3 \times 20$ нм³ наностержней и трех ансамблей квадратных нанопластинок с размерами $16 \times 16 \times 2$, $20 \times 20 \times 2$ и $24 \times 24 \times 2$ нм³ [90]

Наблюдаемые особенности спектров электропоглощения можно объяснить, рассматривая вспомогательные спектры нанопластинок и наностержней, полученные с помощью двух отдельных усреднений скорости генерации электрон-дырочных пар по полярным и азимутальным углам. Если нанопластины и наностержни находятся в плоскости xy , как показано на Рис. (5.3а) и Рис. (5.3б), а вектор электрического поля параллелен оси y , то вспомогательные

спектры определяются выражениями

$$K_{\vartheta}(\omega, F) \propto \frac{\hbar\omega}{2\pi} \int W(\omega, \mathbf{F}) d\vartheta, \quad (5.18)$$

где $\mathbf{F} = (0, F \sin \vartheta, F \cos \vartheta)$,

$$K_{\varphi}(\omega, F) \propto \frac{\hbar\omega}{2\pi} \int W(\omega, \mathbf{F}) d\varphi, \quad (5.19)$$

где $\mathbf{F} = (F \cos \varphi, F \sin \varphi, 0)$.

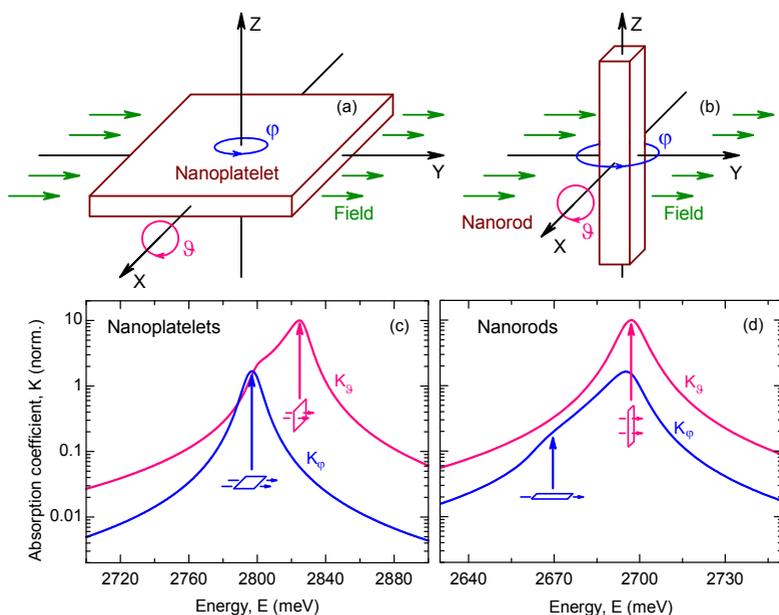


Рис. 5.3. Два способа пространственного усреднения спектров электропоглощения по углам θ и φ для квадратных нанопластинок (a) и наностержней квадратного сечения (b). (c) и (d) — соответствующие спектры электропоглощения, полученные для следующих параметров: (c) $F = 45$ кВ/см, $L_x = L_y = 20$ нм, $L_z = 2$ нм; (d) $F = 50$ кВ/см, $L_x = L_y = 3$ нм, $L_z = 20$ нм [90]

На Рис. (5.3с) показаны усредненные по углам спектры поглощения, $K_{\vartheta}(\omega, F)$ и $K_{\varphi}(\omega, F)$, для нанопластинок с размерами $20 \times 20 \times 2$ нм³ и напряженностью электрического поля $F = 45$ кВ/см. Поскольку нанопластинка квадратная, то ее враще-

ние вокруг оси z приводит к почти симметричной спектральной линии. В случае, когда нанопластинка вращается вокруг оси x , то ее пик поглощения становится сильно асимметричным. Эти различия происходят из-за смещения энергии электронов и дырок в связи с эффектом Штарка, а также из-за снижения скорости межзонных переходов за счет эффекта Франца–Келдыша. Оба эффекта минимальны, когда вектор электрического поля направлен по нормали к поверхности нанопластинки, и максимальны, когда поле направлено в плоскости пластинки. Таким образом, высокочастотный пик поглощения преимущественно происходит от нанопластинок, ориентированных перпендикулярно полю, в то время как низкочастотный пик обусловлен в основном нанопластинками, параллельными полю.

Несколько другая ситуация наблюдается у наностержней, для которых эффекты Штарка и Франца–Келдыша сильны только в одном измерении. Воздействие поля на фундаментальный пик поглощения в этом случае является относительно небольшим, когда электрическое поле направлено перпендикулярно оси наностержня, и максимально, когда наностержень параллелен полю. Следовательно, относительный вклад наностержней в уширение пика уменьшается по сравнению с нанопластинками, что приводит к менее выраженному дополнительному пику в спектре электропоглощения. Спектры, усредненные по направлениям, для наностержней с размерами $3 \times 3 \times 20$ нм³ и напряженности поля $F = 50$ кВ/см показаны на Рис. (5.3d).

Сравнение последних рисунков позволяет объяснить происхождение выраженного максимума ПШПВ для нанопластинок и его отсутствие для наностержней. Ширина пика поглощения нанопластинок на Рис. (5.1b) определяется двумя конкурирующими эффектами: штарковским сдвигом линии, который увеличивает ширину пика, а также подавлением линии, обусловленным эффектом Франца–Келдыша, что в свою очередь снижает вклад штарковского сдвига в уширение пика.

В случае, когда поле является относительно слабым, то преобладает эффект Штарка и пик поглощения уширяется равномерно. При определенной напряженности поля полуширина пика достигает своего максимума. Далее пик начинает сужаться за счет подавления линии и его ширина насыщается. Сдвинутая линия перестает вносить свой вклад в уширение.

Изменение ширины пика поглощения наностержней на Рис. (5.1a) также объясняется двумя рассмотренными эффектами. Однако из-за существования одного наибольшего размера вместо

двух вклад от наностержней, ориентированных вдоль поля, меньше, чем вклад от наностержней, ориентированных перпендикулярно полю, а ПШПВ однообразно растет без проявления максимума.

Размерные зависимости величины максимальной ПШПВ и оптимальной напряженности поля, представленные на рисунке слева, можно объяснить тем, что эффект Франца—Келдыша с уменьшением размеров нанопластинок L_x и L_y ослабевает быстрее, чем эффект Штарка. Как следствие этой разницы в скоростях затухания двух эффектов, в меньших нанокристаллах дополнительный пик поглощения смещается в сторону низких частот, прежде чем перестает вносить вклад в полную ширину, пиковые значения которой будут наблюдаться при более сильных электрических полях. Например, F_0 и P_0 увеличиваются с 30 / и 23 мЭВ для нанопластинок с размерами $24 \times 24 \times 2$ нм³ до 85 кВ/см и 43 мЭВ для нанопластинок с $16 \times 16 \times 2$ нм³.

5.3. Спектры дифференциального поглощения

Для характеристики электропоглощения в полупроводниковых нанокристаллах используются спектры дифференциального поглощения

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{K(\omega, F) - K(\omega, 0)}{K(\omega, 0)}, \quad (5.20)$$

На Рис.(5.4) представлены нормированные дифференциальные спектры поглощения нанопластины с размерами $20 \times 20 \times 2$ нм³.

Дифференциальные спектры дополнительно нормированы путем вычитания фонового значения $\Delta K/K$, взятого далеко от межзонного перехода. Нулевое значение нормированного дифференциального спектра соответствует основной спектральной линии фундаментального пика поглощения, когда нанопластины перпендикулярны полю. Максимум спектра указывает положение низкочастотной линии, полученной от нанопластинок, ориентированных вдоль поля. Это четкое различие избавляет экспериментаторов от ошибки в интерпретации дополнительного пика в спектре поглощения как отдельного межзонного перехода в нанопластинках. Следует также отметить, что положительные и отрицательные части в нормированных дифференциальных спектрах проходят через максимум с изменением напряженности электрического поля. Эта характерная черта неоднородно уширенных спектров электропоглощения случайно ориентированных нанопластинок не наблюдалось ранее из-за

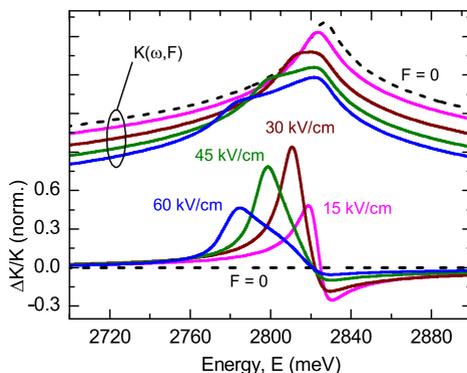


Рис. 5.4. Нормированные дифференциальные спектры поглощения нанопластины с размерами $20 \times 20 \times 2 \text{ нм}^3$ [90]

относительной слабости электрических полей, используемых в экспериментах.

На Рис. (5.5а) показан спектр дифференциального поглощения, рассчитанный для более слабых электрических полей, которые использовались в экспериментальной работе [88]. В хорошем согласии с экспериментом лепестки дифференциального спектра монотонно растут с увеличением напряженности поля, а не проходят через максимумы. Отрицательный лепесток в реальном спектре, представляющий основной межзонный переход, заметно подавлен из-за присутствия пиков поглощения с более высокой энергией, которые не учитываются в настоящем анализе. На Рис. (5.5b) показано значение $\Delta K/K$, полученное при энергии пика фундаментального поглощения, как функция напряженности электрического поля. Эта зависимость также хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В заключение можно отметить возможность гибкого регулирования электропоглощательных свойств нанокристаллов в широких пределах. Как было показано в данной главе, величина эффектов Штарка и Франца—Келдыша определяется в первую очередь наибольшим размером нанокристаллов. С другой стороны, положение максимумов поглощения задается в основном наименьшим размером нанокристалла – диаметром наностержня и толщиной нанопластины. Таким образом, варьируя все три размера нанокристаллов, можно получать поглощательные пики заданной ширины в желаемой области спектра, что может применяться в конкретных практических задачах

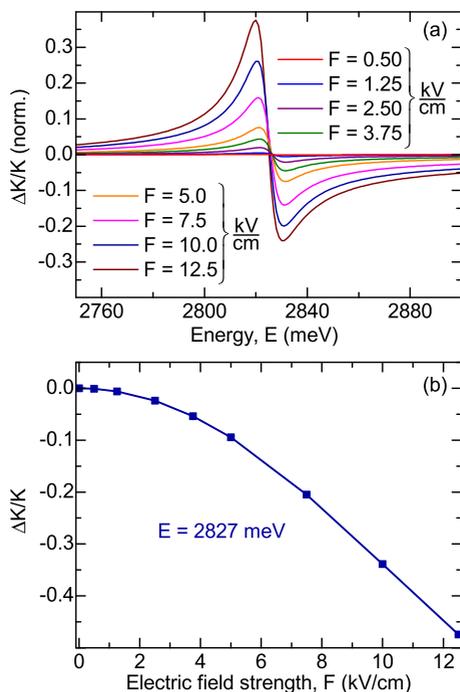


Рис. 5.5. (а) Спектр дифференциального поглощения, рассчитанный для более слабых электрических полей. (б) Значение $\Delta K/K$, полученное при энергии пика фундаментального поглощения, как функция напряженности электрического поля [90]

Вопросы

1. Как в одномерном случае изменяются огибающие волновых функций электронов и дырок при появлении электрического поля, направленного справа налево?
2. Будет ли наблюдаться уширение спектра поглощения у произвольно ориентированной квантовой точки?
3. Как электрическое поле влияет на интенсивность разрешенных и запрещенных переходов?
4. В чем различия между квантово-размерными эффектами Штарка и Франца–Келдыша?
5. Может ли электрооптический отклик от нанопластинок быть равен отклику от наностержней?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chadi D., Walter J. P., Cohen M. L. et al.* Reflectivities and electronic band structures of CdTe and HgTe // *Physical Review B.* 1972. V. 5, N 8. P. 3058.
2. *Sadao A.* Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Hoboken (USA) Wiley&Sons, 2005.
3. *Ivchenko E. L.* Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures. Alpha Science Int'l Ltd., 2005.
4. *Федоров А. В., Рухленко И. Д., Баранов А. В., Кручинин С. Ю.* Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука, 2011.
5. *Голубков В. В., Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А.* Кинетика роста микрокристаллов CuCl в стеклообразной матрице // *ФХС.* 1981. Т. 7. С. 397–401.
6. *Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8706–8715.
7. *Yoffe A. D.* Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems // *Adv. Phys.* 2001. V. 50, N 1. P. 1–208.
8. *Ekimov A., Onushchenko A.* Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // *JETP Lett.* 1981. V. 34. P. 345–349.
9. *Gerbec J. A., Magana D., Washington A., Strouse G. F.* Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 15791–15800.
10. *Rogach A. L., Franzl T., Klar T. A. et al.* Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 111. P. 14628–14637.
11. *Rosenthal S. J., McBride J., Pennycook S. J., Feldman L. C.* Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals // *Surface Science Reports.* 2007. V. 62. P. 111–157.
12. *Carbone L., Nobile C., Giorgi M. D. et al.* Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 2942–2950.
13. *Ithurria S., Tessier M. D., Mahler B. et al.* Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nature Materials.* 2011. V. 10. P. 936–941.

14. *Pang Q., Zhao L., Cai Y. et al.* CdSe Nano-tetrapods: Controllable Synthesis, Structure Analysis, and Electronic and Optical Properties // *Chem. Mater.* 2011. V. 17. P. 5263–5267.
15. *Sadhu S., Patra A.* Relaxation Dynamics of Anisotropic Shaped CdS Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 115. P. 16867–16872.
16. *Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N.* Quantum Dot Heterostructures. N.Y.: John Wiley, 1999.
17. *Шук А., Бакуева Л. Г., Мусихин С. Ф., Рыков С. А.* Физика низкоразмерных систем. СПб.: Наука, 2001.
18. *Volmer M., Weber A.* Keimbildung in übersättigten Gebilden // *Z. phys. Chem.* 1926. V. 119. P. 277–301.
19. *Koguchi N., Takahashi S., Chikyow T.* New MBE growth method for InSb quantum well boxes // *J. Crystal Growth.* 1991. V. 111. P. 688–692.
20. *Cohen E., Yochelis S., Westreich O. et al.* Structure of droplet-epitaxy-grown InAs/GaAs quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 243115–(1–3).
21. *Stranski I. N., Krastanov L.* Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander // *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Math.-Naturwiss.* 1938. V. 146. P. 797–810.
22. *Haapamaki C. M., LaPierre R. R.* Mechanisms of molecular beam epitaxy growth in InAs/InP nanowire heterostructures // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 335602–(1–7).
23. *Georgsson K., Carlsson N., Samuelson L. et al.* Transmission electron microscopy investigation of the morphology of InP Stranski–Krastanow islands grown by metalorganic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P. 2981–2982.
24. *Temko Y., Suzuki T., Jacobi K.* Shape and growth of InAs quantum dots on GaAs(113)A // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2142–2144.
25. *Christen J., Bimberg D.* Line shapes of intersubband and excitonic recombination in quantum wells: Influence of final-state interaction, statistical broadening, and momentum conservation // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 7213–7219.
26. *Frank F. C., van der Merwe J. H.* One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1949. V. 198. P. 205–216.
27. *Frank F. C., van der Merwe J. H.* One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1949. V. 198. P. 216–225.
28. *Lipsanen H., Sopanen M., Ahopelto J.* Luminescence from excited states in strain-induced $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum dots // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 13868–13871.
29. *Forchel A., Leier H., Maile B. E., Germann R.* Fabrication and optical spectroscopy of ultra small III–V compound semiconductor structures // *Advances in Solid State Physics 28* / Ed. by *U. Rössler.* Berlin: Springer, 1988. P. 99–119.

30. Nanotechnology and Nanoelectronics, Ed. by *W. R. Fahrner*. Berlin: Springer, 2005.
31. Nanofabrication. Principles, Capabilities and Limits, Ed. by *Z. Cui*. N. Y.: Springer, 2008.
32. *Ishida S., Arakawa Y., Wada K.* Seeded self-assembled GaAs quantum dots grown in two-dimensional V grooves by selective metal-organic chemical-vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 800–802.
33. Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures, Ed. by *N. Koshida*. N. Y.: Springer, 2009.
34. *Sanguinetti S., Guzzi M., Grilli E. et al.* Effective phonon bottleneck in the carrier thermalization of InAs/GaAs quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78, N 8. P. 085313–(1–6).
35. *Gantmakher V. F., Levinson Y. B.* Carrier scattering in metals and semiconductors. Amsterdam: North-Holland, 1987.
36. *Bockelmann U., Bastard G.* Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42, N 14. P. 8947–8951.
37. *Inoshita T., Sakaki H.* Electron relaxation in a quantum dot: Significance of multiphonon processes // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46, N 11. P. 7260–7263.
38. *Inoshita T., Sakaki H.* Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56, N 8. P. R4355–R4358.
39. *Li X. Q., Nakayama H., Arakawa Y.* Phonon bottleneck in quantum dots: Role of lifetime of the confined optical phonons // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59, N 7. P. 5069–5073.
40. *Baranov A. V., Fedorov A. V., Rukhlenko I. D., Masumoto Y.* Intra-band carrier relaxation in quantum dots embedded in doped heterostructures // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68, N 20. P. 205318–(1–7).
41. *Fedorov A. V., Baranov A. V., Rukhlenko I. D., Gaponenko S. V.* Enhanced intraband carrier relaxation in quantum dots due to the effect of plasmon–LO-phonon density of states in doped heterostructures // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71, N 19. P. 195310–(1–8).
42. *Рухленко И. Д., Федоров А. В.* Проникновение электрических полей поверхностных фононных мод в слои полупроводниковой гетероструктуры // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 101, № 2. С. 268–279.
43. *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, N 20. P. 14532–14541.
44. *Vasilevskiy M. I., Anda E. V., Makler S. S.* Electron-phonon interaction effects in semiconductor quantum dots: A nonperturbative approach // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70, N 3. P. 035318–(1–14).
45. *Fedorov A. V., Kremnerman V. A., Ruskin A. I.* Multi-mode aspects of vibronic interaction in optical spectra of impurity crystals // *Phys. Rep.* 1994. V. 248, N 6. P. 371.

46. *Narvaez G. A., Bester G., Zunger A.* Carrier relaxation mechanisms in self-assembled (In, Ga)As/GaAs quantum dots: Efficient $P \rightarrow S$ Auger relaxation of electrons // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74, N 7. P. 075403–(1–7).
47. *Kruchinin S. Yu., Fedorov A. V., Baranov A. V. et al.* Resonant energy transfer in quantum dots: Frequency-domain luminescent spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78, N 12. P. 125311–(1–13).
48. *Shah J.* Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
49. *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, Ed. by *V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser*. Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Amsterdam: North-Holland, 1983.
50. *Yoffe A. D.* Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Adv. Phys.* 1993. V. 42, N 2. P. 173–262.
51. *Луфшиц И. М., Слезов В. В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ.* 1958. Т. 35, № 2. С. 479–492.
52. *Ivanda M., Babocsi K., Dem C. et al.* Low-wave-number Raman scattering from $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quantum dots embedded in a glass matrix // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67, N 23. P. 235329–(1–8).
53. *Ferreira D. L., Alves J. L. A.* The effects of shape and size nonuniformity on the absorption spectrum of semiconductor quantum dots // *Nanotechnology.* 2004. V. 15, N 8. P. 975–981.
54. *Lee J.-C.* Growth of Self-Organized Quantum Dots, Ed. by *Y. Masumoto, T. Takagahara*. Berlin: Springer, 2002.
55. *Birkedal D., Leosson K., Hvam J. M.* Long Lived Coherence in Self-Assembled Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87, N 22. P. 227401–(1–4).
56. *Empedocles S. A., Norris D. J., Bawendi M. G.* Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, N 18. P. 3873–3876.
57. *Bayer M., Forchel A.* Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$ self-assembled quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65, N 4. P. 041308–(1–4).
58. *Bonadeo N. H., Erland J., Gammon D. et al.* Coherent Optical Control of the Quantum State of a Single Quantum Dot // *Science.* 1998. V. 282, N 5393. P. 1473–1476.
59. *Hofkens J., Roeffaers M. B. J.* Single-molecule light absorption // *Nature Photon.* 2011. V. 5. P. 80–81.
60. *Celebrano M., Kukura P., Renn A., Sandoghdar V.* Single-molecule imaging by optical absorption // *Nature Photon.* 2011. V. 5. P. 95–98.
61. *Gaiduk A., Yorulmaz M., Ruijgrok P. V., Orrit M.* Room-Temperature Detection of a Single Molecule's Absorption by Photothermal Contrast // *Science.* 2010. V. 330. P. 353–356.

62. *Chong S., Min W., Xie X. S.* Ground-State Depletion Microscopy: Detection Sensitivity of Single-Molecule Optical Absorption at Room Temperature // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 3316–3322.
63. *Ансельм А. И.* Введение в теорию полупроводников. Москва: Наука, 1978.
64. *Блум К.* Теория матрицы плотности и ее приложения. М, Мир, 1983.
65. *Kurtze H., Seebeck J., Gartner P. et al.* Carrier relaxation dynamics in self-assembled semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80, N 23. P. 235319–(1–7).
66. *Liu H. Y., Meng Z. M., Dai Q. F. et al.* Ultrafast carrier dynamics in undoped and p-doped InAs/GaAs quantum dots characterized by pump-probe reflection measurements // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103, N 8. P. 083121–(1–8).
67. *Berstermann T., Auer T., Kurtze H. et al.* Systematic study of carrier correlations in the electron-hole recombination dynamics of quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 165318–(1–4).
68. *Trojánek F., Neudert K., Bittner M., Malý P.* Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72, N 7. P. 075365–(1–6).
69. *Miyajima K., Edamatsub K., Itoh T.* Infrared transient absorption and excited-states of excitons and biexcitons confined in CuCl quantum dots // *J. Lumin.* 2004. V. 108. P. 371–374.
70. *Klímov V. I., Mikhailovskiy A. A., McBranch D. W. et al.* Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots: The role of electron-hole interactions // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61, N 20. P. R13349–R13352.
71. *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, N 23. P. 235328.
72. *Yarotski D. A., Averitt R. D., Negre N. et al.* Ultrafast carrier-relaxation dynamics in self-assembled InAs/GaAs quantum dots // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2002. V. 19, N 6. P. 1480–1484.
73. *Hoffmann M. C., Hebling J., Hwang H. Y. et al.* Impact ionization in InSb probed by terahertz pump–terahertz probe spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79, N 16. P. 161201–(1–4).
74. *Okuno T., Masumoto Y., Ikezawa M. et al.* Size-dependent picosecond energy relaxation in PbSe quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77, N 4. P. 504 –(1–3).
75. *Sychugov I., Valenta J., Mitsuishi K., Linnros J.* Exciton localization in doped Si nanocrystals from single dot spectroscopy studies // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86, N 7. P. 075311.
76. *Bockelmann U., Heller W., Filoramo A., Roussignol P.* Microphotoluminescence studies of single quantum dots. 1. Time-resolved experiments // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55, N 7. P. 4456–4468.

77. *Schmidt T., Chizhik A. I., Chizhik A. M. et al.* Radiative exciton recombination and defect luminescence observed in single silicon nanocrystals // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86, N 12. P. 125302.
78. *Ushakova E. V., Litvin A. P., Parfenov P. S. et al.* Anomalous Decay of Low-Energy Luminescence from PbS Quantum Dots in Colloidal Solution // *ACS Nano.* 2012. V. 6, N 10. P. 8913–8921.
79. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1976.
80. *Федоров А. В., Рухленко И. Д.* Исследование электронной динамики квантовых точек по методу резонансной фотолюминесценции // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 100, № 5. С. 779–787.
81. *Kruchinin S. Yu., Fedorov A. V., Baranov A. V. et al.* Double quantum dot photoluminescence mediated by incoherent reversible energy transport // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 245303–(1–13).
82. *Rukhlenko I. D., Fedorov A. V., Baymurov A. S., Premaratne M.* Theory of quasi-elastic secondary emission from a quantum dot in the regime of vibrational resonance // *Opt. Express.* 2011. V. 19, N 16. P. 15459–15482.
83. *Schaller R. D., Pietryga J. M., Goupalov S. V. et al.* Breaking the Phonon Bottleneck in Semiconductor Nanocrystals via Multiphonon Emission Induced by Intrinsic Nonadiabatic Interactions // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95, N 19. P. 196401–(1–4).
84. *Hendry E., Koeberg M., Wang F. et al.* Direct Observation of Electron-to-Hole Energy Transfer in CdSe Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96, N 5. P. 057408–(1–4).
85. *Bonati C., Cannizzo A., Tonti D. et al.* Subpicosecond near-infrared fluorescence upconversion study of relaxation processes in PbSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 033304–(1–4).
86. *Miller D., Chemla D., Schmitt-Rink S.* Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells: The quantum-confined Franz-Keldysh effect // *Physical Review B.* 1986. V. 33, N 10. P. 6976.
87. *Miller D. A., Chemla D., Damen T. et al.* Band-edge electroabsorption in quantum well structures: The quantum-confined Stark effect // *Physical Review Letters.* 1984. V. 53, N 22. P. 2173.
88. *Achtstein A. W., Prudnikau A. V., Ermolenko M. V. et al.* Electroabsorption by 0D, 1D, and 2D nanocrystals: A comparative study of CdSe colloidal quantum dots, nanorods, and nanoplatelets // *ACS nano.* 2014. V. 8, N 8. P. 7678–7686.
89. *Tepliakov N. V., Leonov M. Y., Baranov A. V. et al.* Quantum theory of electroabsorption in semiconductor nanocrystals // *Optics express.* 2016. V. 24, N 2. P. A52–A57.
90. *Tepliakov N. V., Ponomareva I. O., Leonov M. Y. et al.* Field-induced broadening of electroabsorption spectra of semiconductor nanorods and nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2016. V. 120, N 4. P. 2379–2385.

И. А. Вовк, А. В. Баранов, М. Ю. Леонов, И. Д. Рухленко

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
НАНОКРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ N

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., 49, литер А