

Перенормировка энергетического спектра квантовых точек в условиях колебательного резонанса

© А.В. Федоров[†], А.В. Баранов, А. Itoh*, Y. Masumoto*

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",
199034 Санкт-Петербург, Россия

*Institute of Physics, University of Tsukuba,
Tsukuba 305-8571, Japan

(Получена 21 мая 2001 г. Принята к печати 25 мая 2001 г.)

Рассмотрена проблема модификации энергетического спектра электронных и фононных возбуждений в полупроводниковых квантовых точках в условиях колебательного резонанса. Получены аналитические выражения для энергии поляроноподобных состояний квантовых точек в форме сферы и прямоугольного параллелепипеда, учитывающие размерную зависимость электрон-фононного взаимодействия. С использованием резонансной двухфотонной спектроскопии вторичного свечения получены экспериментальные данные о перенормировке энергии наименее возбужденных состояний квантовых точек на основе CuCl в матрице NaCl. Сопоставление с результатами расчетов показало количественное совпадение, свидетельствующее об адекватности теоретической модели. Установлено, что колебательный резонанс приводит к существенным изменениям энергетического спектра квантовых точек малых размеров.

1. Введение

Эффекты перенормировки энергетического спектра электронных и фононных возбуждений из-за электрон-фононного взаимодействия хорошо известны для объемных полупроводников. Соответствующие теоретические модели, использующие "гибридные электрон-фононные", или "поляроноподобные" состояния как собственные функции системы, также широко известны [1] и предсказывают резкую модификацию спектров в условиях колебательного резонанса (КР), т.е. когда энергия оптического фона совпадает с энергетическим зазором между электронными состояниями. Однако прямые экспериментальные наблюдения предсказанных эффектов перенормировки практически отсутствуют. Это вполне естественно, поскольку в объемных материалах такой резонанс может наблюдаться только в исключительных случаях, например, в присутствии сильных магнитных полей [1]. Дискретный энергетический спектр полупроводниковых нанокристаллов или квантовых точек (КТ) [2] делает их уникальными объектами для исследования КР, особенно в системе с широким распределением КТ по размерам. В этом случае из-за размерной зависимости энергии электронных состояний всегда найдется пара уровней, для которой реализуется КР. Изменяя энергию фотонов, можно последовательно возбуждать КТ, для которых энергетический зазор между этой парой уровней непрерывно изменяется в области КР. На такую особенность ансамбля КТ было обращено внимание в работах [3,4], где экспериментально и теоретически исследовалось экситон-фононное взаимодействие фреilihовского типа в сферических КТ. Модификация спектров может быть экспериментально обнаружена при резонансном оптическом возбуждении перенормированных состояний, т.е. в условиях двойного резонанса. В этом

случае одно и то же возбужденное состояние КТ связано электрон-фотонным взаимодействием с основным и электрон-фононным взаимодействием с другим возбужденным состоянием.

Для наблюдения КР особый интерес представляет резонансная флюоресценция и люминесценция, для которых спектральное положение полос определяется электронным спектром КТ. Для уверенной регистрации полос вторичного свечения оптические переходы в поглощающие и излучающие состояния должны быть разрешены в дипольном приближении, а однородная ширина резонансных уровней не должна быть слишком велика. Последнее подразумевает проведение низкотемпературных экспериментов, когда существенно модифицируется лишь энергетически более высокое состояние пары электронных уровней, резонансно связанных электрон-фононным взаимодействием. Именно это состояние и должно возбуждаться в результате межзонного оптического перехода. Из-за быстрой внутризонной релаксации основная доля вторичного свечения обусловлена межзонными переходами из нижнего возбужденного состояния КТ. Таким образом, следует ожидать, что КР будет наиболее отчетливо проявляться в спектрах люминесценции, формируемых двумя нижними уровнями размерного квантования, для которых однородная ширина оптических переходов минимальна. Поскольку эти состояния обладают противоположной "четностью", для наблюдения эффекта необходимо использовать двухфотонное возбуждение, так как в этом случае все оптические переходы являются дипольно разрешенными [5].

Одна из первых попыток наблюдения модификации энергетического спектра экситонов и фононов в условиях КР была предпринята при исследовании однофотонно возбуждаемой люминесценции сферических КТ на основе CuCl, выращенных в стеклянной матрице [3].

[†] E-mail: anatoli.fedorov@online.ru

Однако из-за низкого спектрального разрешения экспериментальные данные не позволили получить достоверных оценок. Утверждение авторов [3] о наличии гибридных экситон-фононных состояний было основано прежде всего на возрастании интенсивности люминесценции в области КР. В описании эффекта авторы ограничились лишь постановкой задачи в самом общем виде. Снятие вырождения в системе "экситон+фонон" для пары нижних экситонных состояний КТ CuCl в матрице NaCl наблюдалось в спектрах двухфотонно возбуждаемой люминесценции [6]. Однако авторы [6] не смогли удовлетворительно объяснить обнаруженные особенности и оставили вопрос открытым. Численный расчет перенормировки энергии полносимметричного оптического фонона, индуцированной КР между экситонными состояниями одинаковой четности, был проведен в работе [7] для сферических КТ на основе CuCl. Результаты использовались для объяснения уменьшения энергии предельного оптического (LO) фонона, наблюдавшейся в спектрах однофотонно возбуждаемой люминесценции и выжигания провалов. Однако в расчетах были сделаны сильные упрощающие предположения, физический смысл которых не вполне очевиден.

В данной работе задача о модификации энергетического спектра КТ в условиях КР решается методом прямой диагонализации гамильтониана электрон-фононной (экситон-фононной) системы. В рамках этого подхода получены аналитические выражения для энергий поляроноподобных состояний в КТ в форме сферы и прямоугольного параллелепипеда с размерами как больше, так и меньше боровского радиуса экситона в объемном материале. При решении этой задачи впервые были вычислены матричные элементы взаимодействия LO -фононов с электронами и экситонами в прямоугольных КТ. Теоретические расчеты сопоставлены с экспериментальными данными о модификации энергетического спектра прямоугольных КТ на основе CuCl в матрице NaCl в условиях КР между нижними экситонными состояниями, которые были получены из спектров двухфотонно возбуждаемой люминесценции и резонансной флюоресценции при 2 К. Показано, что предложенная нами модель количественно описывает индуцированную КР перенормировку энергетического спектра экситонов и фононов в КТ.

2. Колебательный резонанс в квантовых точках

Для описания КР воспользуемся гамильтонианом электрон-фононной системы в представлении вторичного квантования

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e,ph}, \quad (1)$$

где

$$H_e = \sum_n E_n a_n^\dagger a_n, \quad H_{ph} = \sum_p \hbar\Omega_p (b_p^\dagger b_p + 1/2) \quad (2)$$

— гамильтонианы невзаимодействующих электронов (экситонов) и фононов, а

$$H_{e,ph} = \sum_{n_1, n_2, p} (V_{n_1, n_2}^{(p)} b_p + V_{n_2, n_1}^{(p)*} b_p^\dagger) a_{n_1}^\dagger a_{n_2} \quad (3)$$

— оператор взаимодействия между ними. В уравнениях (2) и (3) a_n^\dagger и a_n — операторы рождения и уничтожения электрона (экситона) в состоянии с энергией E_n , b_p^\dagger и b_p — соответствующие операторы для фононов с энергией $\hbar\Omega_p$, принадлежащих p -моду. В условиях КР (например, $E_{n_2} - E_{n_1} \approx \hbar\Omega_p$) происходит перемешивание электронных (экситонных) и фононных состояний и соответствующие волновые функции не могут быть представлены в виде простого произведения электронной и колебательной частей. В этом случае возникают поляроноподобные состояния КТ, являющиеся собственными для полного гамильтониана (1) системы "электроны+фононы". Диагонализация гамильтониана (1) не может быть выполнена точно в общем случае, поэтому мы будем использовать предположения, упрощающие эту задачу и имеющие ясный физический смысл. Прежде всего ограничимся LO -фононами, связанными с электронной подсистемой фреиховским взаимодействием, так как именно оно наиболее эффективно в полупроводниковых материалах ($A^I B^V$, $A^{II} B^V$, $A^{III} B^{III}$), из которых изготовлены КТ, широко исследуемые в настоящее время. Далее будем использовать приближение нулевой температуры и предположим, что взаимодействие удовлетворяет соотношению $V_{n_1, n_2}^{(p)}/\hbar\Omega_p < 1$, т.е. не слишком велико. Это позволяет в расчетах ограничиться бесфононным и однофононным базисом невозмущенного гамильтониана $H_e + H_{ph}$:

$$|n; 0\rangle = |E_n\rangle |0\rangle_{ph}, \quad |n; p\rangle = |E_n\rangle |\hbar\Omega_p\rangle, \quad (4)$$

где

$$|E_n\rangle = a_n^\dagger |0\rangle_e, \quad |\hbar\Omega_p\rangle = b_p^\dagger |0\rangle_{ph}, \quad (5)$$

$|0\rangle_{ph}$ и $|0\rangle_e$ — вакуумные состояния колебательной и электронной подсистем.

Если разность энергий электронных (экситонных) уровней $E_2 - E_1$ близка к энергии предельного оптического фонона $\hbar\Omega_{LO}$, то в разложении волновых функций полного гамильтониана можно ограничиться нулевым приближением для всех состояний кроме тех, энергия которых не слишком сильно отличается от E_2 . Волновые функции последних представляют собой следующие линейные комбинации почти вырожденных состояний:

$$|\mathcal{E}_k\rangle = c_1^{(k)} |2; 0\rangle + c_2^{(k)} |1; 1\rangle + \dots + c_{p+1}^{(k)} |1; p\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, p+1. \quad (6)$$

Используя базис (6), легко получить систему линейных однородных уравнений относительно коэффициентов $c_i^{(m)}$, т.е. стандартную задачу на собственные значения, которая имеет аналитическое решение только для $k \leq 4$. Однако, как будет показано в дальнейшем на конкретных примерах, особый интерес представляет случай взаимодействия с одной колебательной модой ($k = 2$), для которого

$$\mathcal{E}_{1,2} = \frac{1}{2} (E_2 + E_1 + \hbar\Omega_1 \pm \delta),$$

$$|\mathcal{E}_{1,2}\rangle = c_{1,2}|2;0\rangle \pm c_{2,1}|1;1\rangle, \quad (7)$$

где

$$c_1 = (E_2 - E_1 - \hbar\Omega_1 + \delta)/\Delta, \quad c_2 = 2V_{2,1}^{(1)}/\Delta, \quad (8)$$

$$\Delta = \left[(E_2 - E_1 - \hbar\Omega_1 + \delta)^2 + 4 \left| V_{2,1}^{(1)} \right|^2 \right]^{1/2},$$

$$\delta = \left[(E_2 - E_1 - \hbar\Omega_1)^2 + 4 \left| V_{2,1}^{(1)} \right|^2 \right]^{1/2}. \quad (9)$$

Из (7) следует, что при точном резонансе $E_2 - E_1 = \hbar\Omega_1$ вырождение состояний $|2;0\rangle$ и $|1;1\rangle$ полностью снимается электрон-фононным взаимодействием, причем расщепление уровней энергии равно $2|V_{2,1}^{(1)}|$. Более низкое по энергии состояние E_1 , несмотря на резонансную связь с E_2 , остается неизменным.

При описании полупроводникового материала ограничимся для простоты одной зоной проводимости (c) и одной валентной зоной (h) и будем считать, что глубина потенциальной ямы для электронов и дырок бесконечна. Рассмотрим КТ в форме сферы с радиусом R и в форме прямоугольного параллелепипеда с длиной ребра L_i ($i = x, y, z$). В случае, когда радиус Бора экситона R_{ex} объемного материала больше характерного размера КТ $\tilde{R} = \{R \text{ или } \max(L_i/2)\}$, т.е. в "в режиме сильного конфайнмента", энергетические уровни размерного квантования и огибающие волновые функции электронов и дырок определяются следующими выражениями:

$$E_{nlm}^c = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_c}, \quad E_{nlm}^h = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_h}, \quad (10)$$

$$\psi_{nlm}^{c(h)}(x) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(k_{nl}x)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (11)$$

$$E_{\mathbf{n}}^c = \frac{\hbar^2 k_{\mathbf{n}}^2}{2m_c}, \quad E_{\mathbf{n}}^h = E_g + \frac{\hbar^2 k_{\mathbf{n}}^2}{2m_h}, \quad (12)$$

$$\psi_{\mathbf{n}}^{c(h)}(x) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin k_{n_x} x \sin k_{n_y} y \sin k_{n_z} z, \quad (13)$$

где m_c и m_h — эффективные массы электронов и дырок, E_g — ширина запрещенной зоны, ξ_{nl} — n -й корень уравнения $j_l(x) = 0$, $j_l(x)$ и $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферическая функция Бесселя и сферическая гармоника, l и m — угловой момент и его проекция, $k_{nl} = \xi_{nl}/R$, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$,

$k_{n_i} = \pi n_i/L_i$ и вектор $\mathbf{k}_{\mathbf{n}} = (k_{n_x}, k_{n_y}, k_{n_z})$ с длиной $k_{\mathbf{n}} = \pi(n_x^2/L_x^2 + n_y^2/L_y^2 + n_z^2/L_z^2)^{1/2}$. Используя подход, развитый в работе [8], легко вычислить матричные элементы фрелиховского взаимодействия (3) электронов и дырок с LO -фононами в КТ сферической и прямоугольной формы:

$$V_{n_2 l_2 m_2; n_1 l_1 m_1}^{(nlm)} = -ef_{nl} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l+1)}{4\pi(2l_2+1)}} \times I_{n_2 l_2; n_1 l_1}^{nl;l} C_{l_0; l_1 0}^{l_2 0} C_{l m; l_1 m_1}^{l_2 m_2}, \quad (14)$$

$$f_{nl} = \frac{1}{\xi_{nl} j_{l+1}(\xi_{nl})} \left[\frac{4\pi \hbar \Omega_{LO}}{R} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2}, \quad (15)$$

$$I_{n_2 l_2; n_1 l_1}^{nl;p} = \frac{2}{j_{l_2+1}(\xi_{n_2 l_2}) j_{l_1+1}(\xi_{n_1 l_1})} \times \int_0^1 dx x^2 j_{l_2}(\xi_{n_2 l_2} x) j_{l_1}(\xi_{n_1 l_1} x) j_p(\xi_{nl} x), \quad (16)$$

$$V_{\mathbf{n}_2; \mathbf{n}_1}^{\mathbf{n}} = ef_{\mathbf{n}} G_x G_y G_z, \quad (17)$$

$$f_{\mathbf{n}} = \left[\frac{16\pi \hbar \Omega_{LO}}{L_x L_y L_z k_{\mathbf{n}}^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2}, \quad (18)$$

$$G_i = \frac{4}{\pi} \frac{n_{2i} n_{1i} n_i [1 - (-1)^{n_{2i} + n_{1i} + n_i}]}{(n_{2i}^2 + n_{1i}^2 - n_i^2)^2 - 4n_{2i}^2 n_{1i}^2}, \quad i = x, y, z, \quad (19)$$

где $C_{l m; l_1 m_1}^{l_2 m_2}$ — коэффициенты Клебша-Гордана, ε_{∞} и ε_0 — высоко- и низкочастотная диэлектрические проницаемости полупроводника, $\hbar\Omega_{LO}$ — энергия предельного LO -фонона, квантовые числа с индексами 1 и 2 описывают электронные (дырочные) состояния, а без индексов — фононную моду. Как видно из (14)–(19), размерная зависимость фрелиховского электрон-фононного взаимодействия при преобразованиях подобия определяется выражением: $\propto \tilde{R}^{-1/2}$.

Правила отбора, содержащиеся в приведенных выше матричных элементах, ограничивают число фононных мод, связывающих пару электронных состояний. Однако оставшихся мод еще слишком много, чтобы можно было получить аналитическое решение задачи на собственные значения для поляроноподобных состояний, возникающих в условиях КР. Так, для сферических КТ правила отбора определяются правилами векторного сложения моментов и содержатся в комбинации коэффициентов Клебша-Гордана (14). В то же время отсутствуют какие-либо ограничения, связанные с симметрией задачи, на главное квантовое число оптических фононов n . Для прямоугольных КТ правила отбора определяются функциями G_i (19) и сводятся к требованию, чтобы суммы квантовых чисел $n_{2i} + n_{1i} + n_i$ ($i = x, y, z$) были нечетными числами. Проведенные по формулам (14)–(19) расчеты матричных элементов электрон-фононного взаимодействия показали, что в наиболее интересном с экспериментальной точки зрения случае КР между нижними электронными (экситонными) состояниями одна фононная мода связана с ними на порядок сильнее, чем другие.

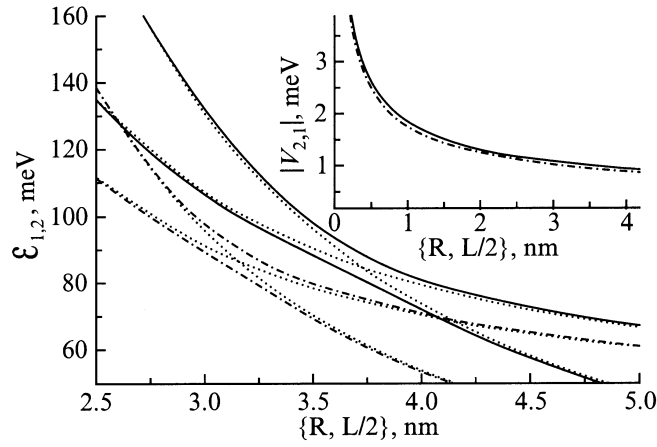


Рис. 1. Квантовые точки InP в режиме сильного конфайнмента: зависимости энергии полярноподобных состояний $\mathcal{E}_{1,2}$ от размера квантовой точки (R, L) для случая колебательного резонанса пары нижних дырочных состояний с продольным оптическим фононом. Сплошные и штрих-пунктирные линии относятся к сферическим радиусом R и кубическим с ребром L квантовым точкам соответственно. Пунктирные линии показывают размерную зависимость состояний $|2; 0\rangle$ и $|1; 1\rangle$. На вставке — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия как функция характерного линейного размера квантовой точки.

Физический смысл этого ограничения легко понять на примере прямоугольных КТ, если обратить внимание на природу функций G_i . Они возникают благодаря интегрированию соответствующих пространственных частей волновых функций электронных состояний и фонона по длине ребра КТ. Для достаточно больших длин такие интегралы аппроксимируются символами Кронекера или даже δ -функциями, которые являются математическим выражением закона сохранения волнового вектора. Таким образом, функции G_i являются дискретным аналогом символов Кронекера и обладают острым максимумом при некоторых значениях фононных квантовых чисел n_i . В частности, для пары нижних их электронных состояний $\mathbf{n}_1 = (1, 1, 1)$ и $\mathbf{n}_2 = (2, 1, 1)$ функции G_i максимальны для фононной моды $\mathbf{n} = (2, 1, 1)$ и асимптотически спадают с ростом n_i как n_i^{-3} . Аналогичный анализ можно провести и для сферических КТ. Именно это обстоятельство и позволяет нам ограничиться одно-модовой моделью электрон-фононного взаимодействия при описании КР.

Режим сильного конфайнмента реализуется в КТ полупроводников с большим борновским радиусом экситона, R_{ex} . Этому условию удовлетворяют, например, соединения $A^{III}B^V$, где $R_{ex} \approx 10$ нм. Однако из-за того, что эффективная масса электрона в этих материалах крайне мала, КР возможен лишь в валентной зоне. Оценки показывают, что это справедливо и для КТ на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ (CdSe, CdS и т.д.). Для иллюстрации размерной зависимости перенормировки энергетического спектра сферических

и кубических КТ на рис. 1 представлены результаты расчета энергий $\mathcal{E}_{1,2}$ согласно (7) в случае, когда КР с LO-фононом имеет место для пары нижних дырочных состояний. На вставке изображен соответствующий матричный элемент электрон-фононного взаимодействия как функция характерного линейного размера КТ. В вычислениях использовались параметры InP [9]: $\epsilon_0 = 12.61$, $\epsilon_\infty = 9.61$, $\hbar\Omega_{LO} = 43.3$ мэВ, $m_c = 0.079m_0$, $m_h = 0.65m_0$ и $R_{ex} = 10.3$ нм, где m_0 — масса свободного электрона. На этом же рисунке показаны энергии $E_1 + \hbar\Omega_1$ и E_2 , пересекающиеся для КТ такого размера, при котором реализуется точный КР. В то же время перенормированные энергии \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 не пересекаются. Такое поведение энергетического спектра называется антипересечением.

В ”режиме слабого конфайнмента” ($R_{ex} < \bar{R}$) краевые оптические спектры КТ определяются состояниями экситонов Ванье, для классификации которых необходимо использовать шесть квантовых чисел, а не три, как для электронных (дырочных) состояний. Три квантовых числа относятся к трансляционному движению экситона как целого и три описывают относительное движение электрона и дырки в экситоне. При аналитических расчетах в режиме слабого конфайнмента для энергетических уровней размерного квантования и огибающих волновых функций экситона в сферических и прямоугольных КТ обычно используют следующие выражения [4]:

$$E_{nlm;n'l'm'} = E_g - \frac{Ry}{n'^2} + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2M},$$

$$\varphi_{nlm;n'l'm'}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \psi_{nlm}(\mathbf{x})\Psi_{n'l'm'}(\mathbf{X}), \quad (20)$$

$$E_{\mathbf{n};n'l'm'} = E_g - \frac{Ry}{n'^2} + \frac{\hbar^2 k_{\mathbf{n}}^2}{2M},$$

$$\varphi_{\mathbf{n};n'l'm'}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x})\Psi_{n'l'm'}(\mathbf{X}), \quad (21)$$

где штрихованные квантовые числа описывают относительное движение, $Ry = \mu e^2 / 2\epsilon_0^2 \hbar^2$ — экситонный Ридберг, $M = m_c + m_h$, $\mu = m_c m_h / M$, $\psi_{nlm}(\mathbf{x})$ и $\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x})$ определяются формулами (11) и (13) соответственно, $\Psi_{n'l'm'}(\mathbf{X})$ — водородоподобные волновые функции экситонов Ванье. Экситон-фононное взаимодействие фре-лиховского типа в сферических КТ было детально исследовано двумя из авторов ранее [4,10]. В прямоугольных КТ матричные элементы этого взаимодействия имеют следующий вид:

$$V_{\mathbf{n}_2, n_2' l_2' m_2'; \mathbf{n}_1, n_1' l_1' m_1'}^{\mathbf{n}} = e f_{\mathbf{n}} G_x G_y G_z \sqrt{\frac{2l_1' + 1}{2l_2' + 1}} \times \sum_{q=0}^{\infty} (-1)^q (4q + 1) C_{2q0; l_1' 0}^{l_2' 0} C_{2q0; l_1' m_1'}^{l_2' m_2'} J_{n_2' l_2' n_1' l_1'}^{\mathbf{n}; 2q}, \quad (22)$$

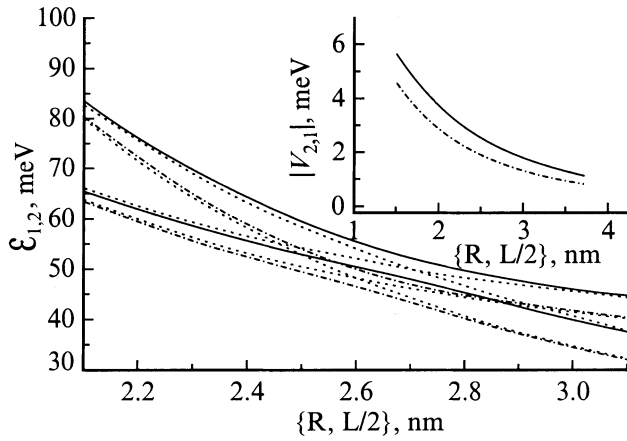


Рис. 2. Квантовые точки CuCl в режиме слабого конфайнмента: зависимости энергии полярноподобных состояний $\mathcal{E}_{1,2}$ от размера квантовой точки для случая колебательного резонанса пары нижних экситонных состояний с продольным оптическим фононом. Сплошные и штрих-пунктирные линии относятся к сферическим радиусом R и кубическим с ребром L квантовым точкам соответственно. Пунктирные линии показывают размерную зависимость состояний $|2; 0\rangle$ и $|1; 1\rangle$. На вставке — матричный элемент экситон-фононного взаимодействия как функция характерного линейного размера квантовой точки.

где f_n и G_i совпадают с (18) и (19),

$$J_{n_2' l_2'; n_1' l_1'}^{n_1 s} = \int_0^\infty dXX^2 [j_s(\rho_h k_n X) - (-1)^s j_s(\rho_c k_n X)] \times F_{n_2' l_2'}(X) F_{n_1' l_1'}(X), \quad (23)$$

$F_{n' l'}(X)$ — радиальная часть водородоподобной волновой функции, $\rho_h = m_h/M$, $\rho_c = m_c/M$. В приложениях наибольший интерес представляет фреelixовское взаимодействие экситонов, находящихся в основном состоянии относительного движения электрона и дырки $n' = 1$, $l' = 0$, $m' = 0$. Тогда матричные элементы экситон-фононного взаимодействия в сферических и прямоугольных КТ существенно упрощаются и отличаются от соответствующих выражений сильного конфайнмента (14) и (17) лишь дополнительным множителем

$$B(k) = \frac{1}{(1 + \alpha_k^h/4)^2} - \frac{1}{(1 + \alpha_k^c/4)^2}, \quad (24)$$

где $\alpha_k^{c(h)} = (\rho_{c(h)} R_{\text{ex}} k)^2$, $k = k_{nl}$ для сферической и $k = k_n$ для прямоугольной КТ. Наличие этого множителя крайне существенно, так как он чувствителен к зонным параметрам полупроводника (эффективные массы электронов и дырок) и меняет размерную зависимость взаимодействия. В частности, если эффективные массы совпадают, то эта часть взаимодействия равна нулю. В случае $kR_{\text{ex}} \ll 1$, $B(k) = k^2 R_{\text{ex}}^2 (m_h - m_c)/2M$ и, следовательно, матричные элементы пропорциональны $\tilde{R}^{-5/2}$.

Поскольку при увеличении размера КТ экситон-фононное взаимодействие резко уменьшается, для наблюдения КР в режиме слабого конфайнмента следует

выбирать полупроводниковый материал, для которого R_{ex} не слишком велик. В этом смысле наиболее подходящими являются КТ на основе CuCl ($\epsilon_0 = 5.95$, $\epsilon_\infty = 4.84$, $\hbar\Omega_{LO} = 25.6$ мэВ, $m_c = 0.5m_0$, $m_h = 1.6m_0$ и $R_{\text{ex}} = 0.7$ нм [3]). На рис. 2 приведены результаты расчета перенормировки энергетического спектра сферических и кубических КТ CuCl при КР между двумя нижними экситонными состояниями. На вставке показана размерная зависимость соответствующего матричного элемента экситон-фононного взаимодействия. Видно, что эффект антипересечения возникает и для КТ в режиме слабого конфайнмента.

3. Эксперимент

Для исследования перенормировки энергетического спектра КТ, индуцированной КР между низкоэнергетическими состояниями экситонов, мы получили и проанализировали спектры двухфотонно возбуждаемого вторичного свечения (ДВС) неоднородно уширенного ансамбля КТ CuCl в матрице NaCl. Использование кристаллической матрицы связано с тем, что полосы в спектрах люминесценции КТ уже, чем для КТ в стеклянной матрице, что позволяет провести более точные измерения их положения в спектре. В то же время параметры экситонов в КТ на основе CuCl в матрице NaCl достаточно хорошо известны [11–13]. Установлено, что нанокристаллы CuCl имеют не сферическую форму, а кубическую [11,12] или даже форму прямоугольного параллелепипеда [13]. Надежно установлено [13], что размерная зависимость энергии нижних экситонных состояний хорошо описываются выражением (21).

Допированный CuCl кристалл NaCl был выращен поперечным методом Бриджмена и отожжен при температуре, подходящей для роста нанокристаллов CuCl. Образец имел средний размер КТ ~ 2.4 нм и характеризовался большой дисперсией по размерам. Спектр однофотонного поглощения образца при температуре 2 К приведен на рис. 3, а. Осциллирующая тонкая структура, модулирующая полосу поглощения, соответствует послойному увеличению размеров нанокристаллов [11]. Диапазон изменения энергетического зазора между нижним (111) и следующим по энергии (211) состояниями экситонов находился в области энергий LO-фононов объемного кристалла CuCl и мог быть просканирован в одном образце без существенных потерь в интенсивности сигналов. Здесь и далее для обозначения экситонных состояний мы используем квантовые числа трансляционного движения экситона (см. предыдущий раздел).

Спектры ДВС возбуждались импульсным излучением перестраиваемого по частоте титан-сапфирового лазера, накачиваемого излучением второй гармоники акустооптически модулированного Nd³⁺:YAG-лазера. Параметры линейно поляризованного возбуждающего излучения были следующие: длительность импульса 100 нс, частота повторения 1 кГц, импульсная мощность 3 кВт

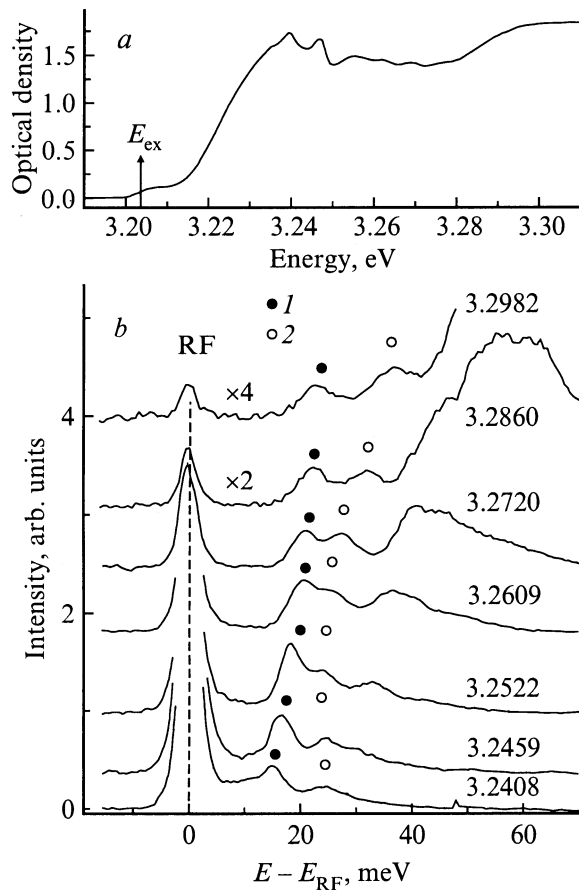


Рис. 3. *a* — спектр однофотонного поглощения квантовых точек CuCl, выращенных в кристалле NaCl; толщина образца 0.3 мм, температура 2 К; E_{ex} — энергия экситона в объемном материале. *b* — спектры ДВС квантовых точек CuCl в матрице NaCl, соответствующие разным энергиям возбуждения (показаны удвоенные энергии фотонов в эВ). Ось абсцисс соответствует стоксову сдвигу $E - E_{\text{RF}}$ энергии ДВС относительно полосы резонансной флуоресценции RF. 1, 2 — анализируемые полосы.

и спектральная ширина 1 мэВ. Излучение фокусировалось линзой с фокальной длиной 60 мм на образец, помещенный в сверхтекучий гелий. Вторичное свечение собиралось в направлении "вперед", диспергировалось монохроматором (0.25 м) с одной дифракционной решеткой (1200 штрихов/мм) и детектировалось охлаждаемой жидким азотом CCD-камерой в спектральной области удвоенной энергии возбуждающих фотонов. Общее спектральное разрешение эксперимента соответствовало 1.5 мэВ. Возбуждающее излучение, прошедшее через образец, надежно подавлялось фильтром на основе насыщенного водного раствора CuSO_4 . Интенсивность ДВС была квадратична по интенсивности возбуждающего излучения, что подтверждает двухфотонный характер генерации экситонов. Спектры были скорректированы на поглощение испускаемого света, поскольку оптическая плотность образца сильно изменяется в исследуемом спектральном диапазоне.

Селективное по размерам КТ возбуждение спектров дает возможность тестировать энергетическую структуру КТ разных размеров при изменении энергии возбуждающих фотонов. На рис. 4 приведена схема, иллюстрирующая формирование спектра вторичного свечения ансамбля КТ с широким распределением по размерам. Возбуждающее излучение с определенной энергией фотонов $\hbar\omega$ одновременно генерирует экситоны как в нижнем энергетическом состоянии КТ подходящего размера, так и в высокоэнергетических состояниях КТ большего размера, удовлетворяющих выражению $2\hbar\omega = E_{n;000}$, где $E_{n;000}$ определена в (21). Тогда спектры вторичного свечения формируются за счет аннигиляции экситона в нижнем энергетическом состоянии (111), как непосредственно возбуждаемого светом (рис. 3, *b*, полоса RF), так и заселяемого за счет внутризонной релаксации из высокоэнергетических состояний. Анализ зависимости энергии полос от энергии возбуждающих фотонов с использованием формулы (21) позволяет получить данные об энергетической структуре КТ. Обычно для этого используют зависимость энергетического зазора ("стоксова сдвига") между полосой RF и другими полосами в спектре, $E - E_{\text{RF}}$, от индуцированного пространственным ограничением сдвига энергии нижнего экситонного состояния, $E_{111} - E_{\text{ex}}$, где $E_{\text{ex}} = E_g - R_y$ — энергия экситона в объемном материале. Очевидно, что в случае селективного по размерам возбуждения $E_{111} = 2\hbar\omega$.

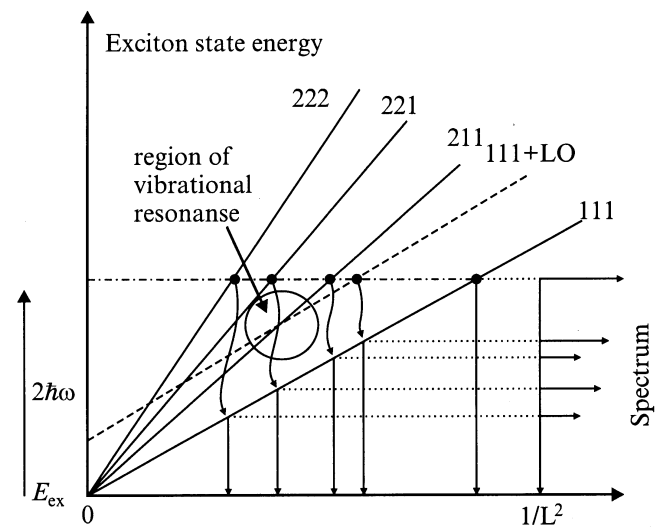


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая формирование спектра ДВС на примере ансамбля кубических квантовых точек с широким распределением по размерам при возбуждении излучением с удвоенной энергией фотонов $2\hbar\omega$. L — длина ребра куба, E_{ex} — энергия экситона в объемном материале. Сплошные линии — размерная зависимость энергий нижних экситонных состояний (обозначения см. в тексте), штриховая — состояние "экситон+LO-фонон". Волнистые линии показывают каналы внутризонной релаксации экситонов из возбужденных состояний в основное. Отмечена область колебательного резонанса между нижним и следующим по энергии экситонными состояниями.

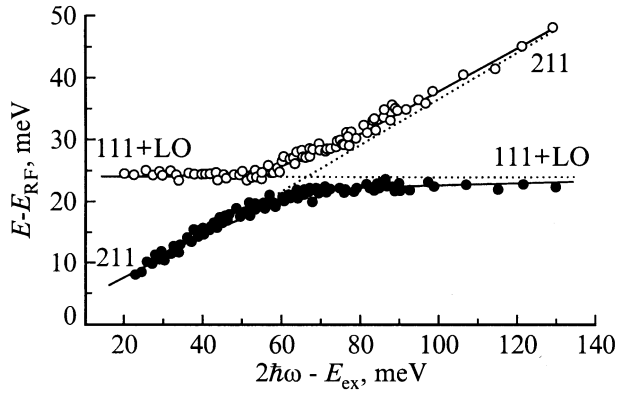


Рис. 5. Зависимость стоксова сдвига полос ДВС (см. рис. 3, *b*) от $2\hbar\omega - E_{\text{ex}}$, показывающая эффект антипересечения состояний 211 и 111+LO при колебательном резонансе между состояниями 211 и 111 в квантовых точках на основе CuCl. Диаметр кружков соответствует экспериментальным ошибкам определения энергии полос. Пунктирные линии — энергии соответствующих состояний при отсутствии экситон-фононного взаимодействия; сплошные линии — результат расчета для квантовых точек в форме прямоугольного параллелепипеда.

Пример использования такого подхода для определения энергетического спектра экситонов сферических КТ CuCl в стеклянной матрице можно найти в [14]. Здесь мы ограничимся анализом полос, связанных с состояниями 211 и 111+LO, при возбуждении КТ в области КР между двумя нижними экситонными уровнями (рис. 4). Как показано выше, при КР снимается вырождение состояний 211 и 111+LO, что будет проявляться как эффект антипересечения.

На рис. 3, *b* показан представительный набор спектров ДВС, соответствующих возбуждению излучением с разной энергией фотонов. Символами 1 и 2 отмечены анализируемые полосы. Видно, что спектры существенно зависят от энергии возбуждения. На рис. 5 приведены зависимости стоксовых сдвигов этих полос от $2\hbar\omega - E_{\text{ex}}$, ясно демонстрирующие эффект антипересечения в области КР.

4. Обсуждение

Мы сопоставили экспериментальные данные с расчетом, выполненным в рамках разработанной нами модели КР между нижними экситонными состояниями в КТ, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда (21). Установлено, что наилучшее совпадение теории и эксперимента (рис. 5) достигается для параллелепипеда, два ребра которого L_y и L_z равны между собой (L), а третье L_x в α раз больше. В этом случае энергии поляроноподобных состояний описываются выражениями (7)–(9), в которых энергии нижних экситонных

состояний имеют следующий вид:

$$E_{111} = E_{\text{ex}} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2ML^2} \left(\frac{1}{\alpha^2} + 2 \right),$$

$$E_{211} = E_{\text{ex}} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2ML^2} \left(\frac{4}{\alpha^2} + 2 \right), \quad (25)$$

а матричный элемент экситон-фононного взаимодействия $V_{2,1}^{(1)} = V_{211,111}^{(211)} B(k_{211})$, где $V_{211,111}^{(211)}$ и $B(k_{211})$ определены выражениями (17) и (24) соответственно. На рис. 5 показано, что результаты расчета стоксовых сдвигов анализируемых полос и экспериментальные данные совпадают при значении $\alpha = 1.45$, которое было определено методом наименьших квадратов.

Наша модель также описывает аналогичные экспериментальные данные, полученные в работе [6], которые отличаются от наших лишь наклоном асимптотики 211 (см. рис. 5). Прекрасное совпадение расчета и эксперимента получается в этом случае при значении параметра $\alpha = 1.55$. Это означает, что в цитируемой работе нанокристаллы CuCl имели форму прямоугольного параллелепипеда с длинным ребром несколько большим, чем у исследуемых нами. Это вполне естественно, поскольку условия приготовления образцов были различными.

Следует отметить, что в соответствии с правилами отбора в КР участвует фонон с квантовыми числами 211. Энергия этого фонона (24 мэВ), используемая в расчетах, была определена из стоксова сдвига полосы 111 + LO, измеренного в пределе малых $2\hbar\omega - E_{\text{ex}}$. Детальный анализ показывает, что вдали от резонанса, при больших $2\hbar\omega - E_{\text{ex}}$, соответствующих возбуждению КТ малых размеров, энергия поляроноподобного состояния стремится к асимптотическому значению $E_{111} + \hbar\Omega_{211}$ гораздо медленнее, чем в случае малых $2\hbar\omega - E_{\text{ex}}$. Такое поведение связано с сильной размерной зависимостью экситон-фононного взаимодействия (см. вставку на рис. 2). Эта зависимость приводит к тому, что для КТ малых размеров влияние КР на энергетический спектр существенно даже вдали от КР. С ростом размера КТ величина экситон-фононного взаимодействия становится пропорциональной $\tilde{R}^{-5/2}$, и для больших \tilde{R} влиянием КР на энергетические спектры можно пренебречь.

5. Заключение

В заключение сформулируем основные результаты работы.

Решена задача о перенормировке энергетического спектра полупроводниковых КТ, индуцированной КР. Получены аналитические выражения для энергий поляроноподобных состояний в КТ в форме сферы и прямоугольного параллелепипеда в режиме слабого и сильного конфайнмента. Для прямоугольных КТ получены выражения матричных элементов взаимодействия LO-фононов с электронами и экситонами.

Перенормировка энергетического спектра КТ в условиях КР между нижними экситонными состояниями исследована экспериментально на примере прямоугольных КТ CuCl в матрице NaCl при 2 К с использованием резонансной спектроскопии двухфотонно возбуждаемого вторичного свечения.

Количественное согласие результатов расчета с экспериментальными данными показало адекватность развинутой в работе модели модификации энергетического спектра полупроводниковых КТ в условиях КР.

Двое из авторов (А.В. Федоров и А.В. Баранов) считают своим приятным долгом поблагодарить Российский фонд фундаментальных исследований (проекты № 99-02-16323 и № 01-02-17060) и программу "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 99-1136) за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- [1] И.Б. Левинсон, Э.И. Рашба. УФН, **111**, 683 (1973).
- [2] U. Woggon. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Berlin, Springer, 1997).
- [3] T. Itoh, M. Nishijima, A.I. Ekimov, C. Gourdon, A.L. Efros, M. Rosen. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1645 (1995).
- [4] А.В. Федоров, А.В. Баранов. ЖЭТФ, **110**, 1105 (1996).
- [5] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, K. Inoue. *Phys. Rev. B*, **54**, 8627 (1996).
- [6] K. Edamatsu, M. Tsukii, K. Hayashibe, M. Nishijima, T. Itoh, B.P. Zhang, Y. Segawa, A.I. Ekimov. *Nonlinear Optics* (Amsterdam, OPA), **18** (2-4), 295 (1997).
- [7] L. Zimin, S.V. Nair, Y. Masumoto. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3105 (1998).
- [8] M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. *Phys. Rev. B*, **42**, 11 123 (1990).
- [9] *Semiconductors*, ed. by O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss [Landolt-Börnstein, New Series, Group III (Berlin, Springer, 1982) v. 17a.]
- [10] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, K. Inoue. *Phys. Rev. B*, **56**, 7491 (1997).
- [11] T. Itoh, S. Yano, N. Katagiri, Y. Iwabuchi, C. Gourdon, A.I. Ekimov. *J. Luminesc.*, **60-61**, 396 (1994).
- [12] N. Sakakura, Y. Masumoto. *Phys. Rev. B*, **56**, 4051 (1997).
- [13] J. Zhao, M. Ikezawa, A. Fedorov, Y. Masumoto. *J. Luminesc.*, **87-89**, 525 (2000).
- [14] A.V. Baranov, Y. Masumoto, K. Inoue, A.V. Fedorov, A.A. Onushchenko. *Phys. Rev. B*, **55**, 15 675 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Renormalization of quantum dots energy spectrum induced by vibrational resonance

A.V. Fedorov, A.V. Baranov, A. Itoh*, Y. Masumoto*

S.I. Vavilov State Optical Institute,
199034 St.Petersburg, Russia

* Institute of Physics, University of Tsukuba,
Tsukuba 305-8571, Japan

Abstract Problem of vibrational-resonance-induced modification of exciton and phonon energy spectra in semiconductor quantum dots was considered. Analytical expressions for polaron-like states in quantum dots of cubic and rectangular parallelepiped shape have been derived taking into account a size-dependence of electron-phonon interaction. Experimental data on energy renormalization of low exciton states in CuCl quantum dots embedded in NaCl matrix have been obtained by the use of resonant two-photon spectroscopy. Quantitative agreement between the experimental data and corresponding theoretical calculation was found that showed adequacy of the theory. It was established that the vibrational resonance can result in essential modifications of energy spectra of small quantum dots.