

# Теория рамановского рассеяния света на акустических колебаниях нанокристаллов

© С.В. Гупалов, И.А. Меркулов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: goupalov@coherent.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 1998 г.)

Построена теория рамановского рассеяния света на акустических фононах в сферических нанокристаллах полупроводников с кристаллической решеткой цинковой обманки и вюрцита с учетом сложной структуры валентной зоны. Для описания экситон-фононного взаимодействия использовано приближение деформационного потенциала. Показано, что в этом приближении возможны лишь процессы рамановского рассеяния света с участием сферических акустических фононов с полным угловым моментом  $F = 0$  или 2. Проанализировано влияние размерного квантования фононов на ширину линий в спектре рамановского рассеяния и поляризацию рассеянного света. Получено выражение, описывающее форму спектральной линии, соответствующей нерезонансному рассеянию на фононе с  $F = 0$ .

Рамановское рассеяние света, при котором частоты рассеянного и падающего излучений отличаются на фиксированную величину, соответствующую характерной частоте колебаний среды, является одним из наиболее информативных оптических методов исследования возбуждений в твердых телах. Таким методом исследовались спектры оптических фононов, магнонов и т.п.

Отличительной чертой рассеяния света на акустических фононах в однородной кристаллической среде, например в объемном полупроводнике, является сильная зависимость разности частот падающего и рассеянного фотонов от угла между их волновыми векторами. Эта зависимость вытекает из законов сохранения энергии и импульса и из линейного закона дисперсии акустических фононов. При этом, поскольку импульс фотонов мал, то участвующий в процессе рассеяния акустический фонон будет иметь волновой вектор, а следовательно и энергию, близкую к нулю (рассеяние Мандельштама–Бриллюэна).

В случае пространственно неоднородной среды, такой как система сферических полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек), случайно расположенных в диэлектрической матрице, закон сохранения импульса для процесса рассеяния не выполняется, и наблюдается рамановское рассеяние света на акустических фононах. Спектры рамановского рассеяния несут информацию о характере собственных колебаний нанокристаллов, изучению которых в последнее время уделяется большое внимание [1–9]. Так, в ряде работ [1–8] предлагается рассматривать акустические колебания нанокристалла как собственные колебания упругой сферы со свободной поверхностью.<sup>1</sup> Спектр рассеяния на таких колебаниях состоит из узких линий, энергетическое положение которых определяется из условия равенства нулю сил, приложенных снаружи к поверхности нанокристалла. Такие же узкие линии, но с несколько иными частотами

должны возникнуть и при рассеянии на нанокристаллах, фиксированных в абсолютно твердой матрице [7,8]. В этом случае собственные частоты акустических колебаний определяются из условия равенства нулю смещения атомов на поверхности нанокристалла, соприкасающейся с недеформируемой матрицей.

В условиях, реализовавшихся в недавних экспериментах [8,9], оба описанных выше граничных условия далеки от реальности. Скорости звука и плотности нанокристаллов (CdS) и окружающей их матрицы силикатного стекла отличаются незначительно. При этом собственные частоты акустических колебаний нанокристалла лежат в области сплошного спектра колебаний окружающей матрицы. В результате взаимодействия фононов нанокристалла и матрицы узкие линии рассеяния на собственных колебаниях изолированной квантовой точки должны существенно размыться. В пределе равенства плотностей и скоростей звука в нанокристалле и в матрице отражения звуковых волн от границы нанокристалла не происходит, и эффекты размерного квантования фононного спектра вообще отсутствуют. Однако, как было показано в [9], и в этом случае в спектре рамановского рассеяния возникает особенность на частоте акустических фононов, длина волны которых порядка диаметра квантовой точки. Эта особенность (псевдоквантование фононов) связана с тем, что основной вклад в рассеяние вносят процессы, при которых в нанокристалле возбуждается виртуальная электрон-дырочная пара с характерным волновым вектором порядка обратного радиуса квантовой точки ( $R^{-1}$ ). Такая пара наиболее эффективно испускает или поглощает фононы со значением волнового вектора  $q \sim \pi/R$ . Таким образом, вопрос о роли эффекта размерного квантования фононов при теоретическом описании спектров рамановского рассеяния на нанокристаллах до сих пор остается открытым.

Цель настоящей работы — расчет формы линии и поляризационных характеристик рамановского рассеяния света на акустических колебаниях нанокристалла с уче-

<sup>1</sup> В работах [2–5] при определении частот собственных колебательных мод упругой сферы со свободной поверхностью была допущена ошибка, исправленная в работах [6–8].

том реальных граничных условий и реальной структуры электронных уровней в квантовой точке. При этом в качестве нулевого приближения мы рассмотрим задачу о рассеянии света на сферическом нанокристалле с кристаллической решеткой цинковой обманки с простой (двукратно вырожденной по спину электрона) зоной проводимости и сложной (состоящей из подзон легких и тяжелых дырок) валентной зоной.

Отражения от границ нанокристалла приводят к тому, что собственные состояния размерно-квантованной дырки (или экситона как целого) являются суперпозицией состояний легких и тяжелых дырок (экситонов). Аналогично собственные акустические моды нанокристалла являются суперпозицией продольных и поперечных колебаний. При этом на вид экситонных состояний существенно влияет соотношение между радиусом квантовой точки и боровским радиусом экситона, а на координатную зависимость смещения в акустических колебаниях — соотношения между скоростями звука и плотностями нанокристалла и окружающей его матрицы. Сначала мы приведем основные результаты теоретического расчета экситонных состояний и акустических колебательных мод в квантовой точке, затем рассмотрим вид матричных элементов оптических и экситон-фононных переходов и лишь после этого представим результаты расчетов для формы линии и поляризационных характеристик рамановского рассеяния света на акустических колебаниях квантовых точек.

## 1. Общие соотношения

Для расчета вероятности процесса комбинационного рассеяния воспользуемся хорошо известной формулой [10]

$$W(\hbar\omega_i, \hbar\omega_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_f \mp \hbar\Omega), \quad (1)$$

где

$$M_{fi} = \sum_{n,m} \frac{\langle 0|\hat{V}^*|n\rangle \langle n, N \pm 1|\hat{H}_{\text{ex-ph}}|m, N\rangle \langle m|\hat{V}|0\rangle}{(\hbar\omega_i - E_{\text{ex},m} - i\Gamma/2)(\hbar\omega_i - E_{\text{ex},n} - i\Gamma/2 \mp \hbar\Omega)} \quad (2)$$

— вычисленный в третьем порядке теории возмущений матричный элемент рассеяния,  $\langle m|\hat{V}|0\rangle$  и  $\langle 0|\hat{V}^*|n\rangle$  — матричные элементы рождения и рекомбинации экситона в квантовой точке,  $\langle n, N \pm 1|\hat{H}_{\text{ex-ph}}|m, N\rangle$  — матричный элемент экситон-фононного взаимодействия,  $\hbar\omega_i$  и  $\hbar\Omega$  — соответственно энергии падающего фотона и испущенного (поглощенного) фонона,  $E_{\text{ex}}$  и  $\Gamma/2$  — вещественная и мнимая части энергии промежуточного состояния электрон-дырочной пары, а  $N \equiv N(\hbar\Omega) = (\exp(\hbar\Omega/T) - 1)^{-1}$  — число заполнения фононного состояния, с которым взаимодействует экситон ( $T$  — температура в энергетических единицах).

В (2) суммирование ведется по всем промежуточным состояниям (магнитным подуровням экситона), а в (1) — по всем начальным и конечным состояниям, отличающимся присутствием (отсутствием) фонона с энергией, равной стоксовому (антистоксовому) сдвигу.

Для одинаковых нанокристаллов, расположенных в разных точках пространства, матричные элементы рассеяния (2) отличаются лишь набегом фазы у световых и акустических волн. Обычно нанокристаллы расположены случайным образом, причем расстояние между ними значительно превосходит и их размеры, и длину волны испускаемых или поглощаемых фононов. В этом случае когерентность между фотонами, рассеянными на разных квантовых точках, практически отсутствует, и при расчете вероятности рассеяния на всей системе квантовых точек квадрат модуля матричного элемента рассеяния в (1) равен сумме квадратов модулей матричных элементов рассеяния на отдельных точках.

## 2. Квантование экситонов в сферических нанокристаллах

Волновая функция электрон-дырочной пары в нанокристалле существенно зависит от соотношения между радиусом нанокристалла ( $R$ ) и боровским радиусом экситона в объемном полупроводнике ( $a_B$ ). Далее ограничимся рассмотрением предельных случаев  $R \ll a_B$  и  $R \gg a_B$ .

В первом случае (сильное квантование) волновая функция электрон-дырочной пары определяется в основном отражениями электрона и дырки от стенок квантовой точки, а кулоновское взаимодействие между ними является слабым возмущением. Тогда в нулевом приближении имеем

$$\psi^{\text{ex}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \approx \psi^{(e)}(\mathbf{r}_e)\psi^{(h)}(\mathbf{r}_h), \quad (3)$$

где  $\psi^{(e)}(\mathbf{r}_e)$  и  $\psi^{(h)}(\mathbf{r}_h)$  — волновые функции электрона и дырки, локализованных в квантовой точке. Волновая функция электрона в сферической квантовой яме с бесконечно высокими стенками хорошо известна [11]

$$\psi_{n,l,m,\eta}^{(e)}(\mathbf{r}_e) = \frac{\sqrt{2}}{R^{3/2}} Y_{l,m} \left( \frac{\mathbf{r}_e}{r_e} \right) \frac{j_l(\phi_{l,n}^{(e)} r_e/R)}{j_{l+1}(\phi_{l,n}^{(e)})} |c, \eta\rangle, \quad (4)$$

где  $Y_{l,m}$  — нормированные шаровые функции,  $j_l$  — сферические функции Бесселя,  $l$  — орбитальный момент,  $m$  — его проекция на ось  $z$ ,  $\phi_{l,n}^{(e)}$  —  $n$ -ый корень функции  $j_l$ ,  $|c, \eta\rangle$  — блоховские функции на дне зоны проводимости, а  $\eta$  — проекция спина электрона на ось  $z$ . Наинизшей энергии соответствует состояние электрона, описываемое обычной сферической волной с угловым моментом  $l = 0$ ,  $n = 1$  и произвольно направленным спином  $s = 1/2$ . Его волновая функция, согласно (4), определяется выражением

$$\psi_{\eta}^{(e)}(\mathbf{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\sin(\pi r_e/R)}{r_e} |c, \eta\rangle, \quad (5)$$

а энергия —

$$E_e = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2}, \quad (6)$$

где  $m_e$  — эффективная масса электрона в зоне проводимости.

Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия в валентной зоне (спин дырки  $J = 3/2$ ) состояние размерно-квантованной дырки не характеризуется определенным значением орбитального момента  $l_h$ . В пренебрежении гофрированностью поверхностей постоянной энергии (сферическое приближение) ”хорошим” квантовым числом является полный момент дырки  $\mathbf{F}_h = \mathbf{J} + \mathbf{I}_h$  [12]. Такое состояние  $(2F_h + 1)$ -кратно вырождено по проекции  $\mathbf{F}_h$  на ось  $z$  ( $M$ ). Основному состоянию соответствует  $F_h = 3/2$ . При этом, как показано в [13,14], его волновая функция равна

$$\psi_M^{(h)}(\mathbf{r}_h) = \sum_{\mu} R_{\mu M}(\mathbf{r}_h) |v, \mu\rangle, \quad (7)$$

где  $|v, \mu\rangle$  — блоховские функции вершины валентной зоны ( $\mu = \pm 3/2, \pm 1/2$ ),

$$\hat{R}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi R^{3/2}}} \left\{ f_0\left(\frac{r}{R}\right) - f_2\left(\frac{r}{R}\right) \left[ \left(\frac{\hat{\mathbf{J}}\mathbf{r}}{r}\right)^2 - \frac{5}{4} \right] \right\} \quad (8)$$

— матрица огибающих функций,  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z - 4 \times 4$  матрицы проекций углового момента, соответствующие значению  $J = 3/2$ , а функции  $f_l$  определяют радиальную зависимость огибающих и является линейными комбинациями сферических функций Бесселя. Для случая бесконечно высоких барьеров на границе квантовой точки [15] функции  $f_l$  определяются формулой

$$f_l(x) = C \left[ j_l(\phi^{(h)} x) - (-1)^{l/2} \frac{j_0(\phi^{(h)})}{j_0(\sqrt{\beta}\phi^{(h)})} j_l(\sqrt{\beta}\phi^{(h)} x) \right], \quad (9)$$

где  $\beta$  — отношение масс легкой и тяжелой дырок,  $\phi^{(h)}$  — первый корень уравнения

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

а постоянная  $C$  определяется из условия нормировки

$$\int_0^1 (f_0^2(x) + f_2^2(x)) x^2 dx = 1.$$

При этом энергия размерно-квантованной дырки есть

$$E_h = \frac{\hbar^2 \phi^{(h)2}}{2m_{hh} R^2}, \quad (10)$$

где  $m_{hh}$  — эффективная масса тяжелой дырки, а энергия электрон-дырочной пары в режиме сильного квантования дается суммой энергий (6) и (10).

Во втором предельном случае  $R \gg a_B$  (слабое квантование) энергия связи экситона много больше энергии

размерного квантования электрона и дырки. В этом случае волновая функция размерно-квантованной электрон-дырочной пары в нулевом приближении может быть представлена в виде разложения по волновым функциям экситона в центре экситонной зоны Бриллюэна. Пренебрегая обменным взаимодействием между электроном и дыркой, запишем волновую функцию неподвижного экситона в виде, аналогичном (7),

$$\psi_{m,\eta}(\mathbf{r}) = \left[ \sum_{\mu} \varphi_{\mu m}(\mathbf{r}) |v, \mu\rangle \right] |c, \eta\rangle, \quad (11)$$

где  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$  — радиус-вектор относительного движения электрона и дырки, а матрица функций  $\hat{\varphi}(\mathbf{r})$  описывает относительное расположение электрона и дырки, притягивающихся друг к другу кулоновским полем. Так же, как и матрица (8), она содержит  $s(l=0)$ - и  $d(l=2)$ -подобные члены. Причем, как показано в [16], для большинства прямозонных полупроводников последними можно пренебречь. Тогда  $\varphi_{\mu m}(\mathbf{r}) \approx \varphi_s(r) \delta_{\mu m}$  и

$$\psi_{m,\eta}(\mathbf{r}) \approx \varphi_s(r) |v, m\rangle |c, \eta\rangle. \quad (12)$$

В этом приближении волновую функцию относительного движения электрона и дырки для основного состояния экситона можно записать в виде

$$\varphi_s(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp(-r/a_B). \quad (13)$$

С учетом (12) волновую функцию основного состояния экситона в квантовой точке большого радиуса  $R \gg a_B$  естественно записать как

$$\begin{aligned} \psi_{M,\eta}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_m \mathcal{R}_{mM}(\mathbf{R}) \psi_{m,\eta}(\mathbf{r}) \\ &= \left[ \sum_{\mu} \mathcal{R}_{\mu M}(\mathbf{R}) |v, \mu\rangle \right] \varphi_s(r) |c, \eta\rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

где матрица  $\hat{\mathcal{R}}(\mathbf{R})$  выражается аналогично (8) через радиальные функции, отличающиеся от функций (9) лишь заменой масс легких и тяжелых дырок на массы легкого и тяжелого экситонов. Энергия экситона в режиме слабого квантования дается выражением (10) (в котором масса тяжелой дырки должна быть заменена на массу тяжелого экситона) за вычетом энергии связи экситона в объемном полупроводнике.

### 3. Акустические фононы в сферических нанокристаллах и экситон-фононное взаимодействие

Уравнение, описывающее распространение монохроматической упругой волны в изотропной среде [17], можно представить в виде

$$\left[ c_l^2 \nabla^2 + (c_l^2 - c_t^2) (\hat{\mathbf{I}} \nabla)^2 \right] \mathbf{u} = \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}, \quad (15)$$

где  $c_l, c_t$  — соответственно продольная и поперечная скорости звука,  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  —  $3 \times 3$  матрицы проекций

углового момента, соответствующие значению  $I = 1$ ,  $\mathbf{u}$  — вектор смещения. Оператор, стоящий в квадратных скобках в левой части (15), аналогичен гамильтониану Латинжера в сферическом приближении [18].

В рамках приближения деформационного потенциала взаимодействие носителей заряда с фононами линейно зависит от тензора вызываемой ими деформации. При этом электроны в двукратно вырожденной по спину зоне проводимости взаимодействуют лишь с продольными фононами. Гамильтониан этого взаимодействия есть

$$\hat{H}_{c,\text{def}} = -a_c(\nabla\mathbf{u}) \quad (16)$$

и не содержит оператора спина электрона.<sup>2</sup>

В то же время дырки в сложной валентной зоне могут взаимодействовать как с продольными, так и с поперечными акустическими фононами. Оператор этого взаимодействия в сферическом приближении имеет вид [20]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{v,\text{def}} = & -a_v(\nabla\mathbf{u}) + \frac{b_v}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta - \frac{5}{4} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ & \times (\nabla_\alpha u_\beta + \nabla_\beta u_\alpha). \end{aligned} \quad (17)$$

Первое слагаемое в правой части (17) описывает взаимодействие только с продольными акустическими фононами, а второе — с продольными и с поперечными. Наличие второго слагаемого открывает возможность для переходов с переворотом спина дырки. (Для электрона с  $s = 1/2$  такое взаимодействие отсутствует.)

3.1. Взаимодействие размерно-квантованных носителей с объемными фононами. В работе Сиренко и др. [9] производился расчет рамановского рассеяния света в нанокристалле на акустических колебаниях однородной упругой среды, т.е. в пренебрежении различием упругих постоянных нанокристалла и окружающей его матрицы. Рассмотрение проводилось для простой зонной структуры, когда взаимодействие с акустическим колебанием как электрона, так и дырки описывается гамильтонианом (16). При таком подходе возможно рассеяние только на продольных акустических фононах. Сопоставляя (17) с (16), легко увидеть, что сложная структура валентной зоны открывает дополнительные каналы рамановского рассеяния, связанные с переворотом спина дырки. Такие перевороты должны привести к деполаризации света, рассеивающегося на продольных акустических фононах, а также, как уже отмечалось, к снятию запрета на переходы с участием поперечных акустических фононов.

<sup>2</sup> Члены в гамильтониане электрон-фононного взаимодействия, содержащие оператор спина электрона, появляются при учете взаимодействия валентной зоны и зоны проводимости. Такие члены, вообще говоря, приводят к перевороту спина электрона [19].

В самом деле, для плоской акустической волны, которой соответствует смещение<sup>3</sup>

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\nu}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \Omega t)) + \text{с.с.}, \quad (18)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\Omega$  — частота, а  $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{k})$  — вектор поляризации акустической волны (для продольной волны  $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{k}) \parallel \mathbf{k}$ ), вычисление матричных элементов оператора (17) на функциях (7) приводит к результату

$$\begin{aligned} \hat{H}_{v,\text{def}}(\mathbf{k}, \boldsymbol{\nu}(\mathbf{k}), t) = & \hat{h}(\mathbf{k}, \boldsymbol{\nu}(\mathbf{k})) \exp(-i\Omega t) \\ & - \hat{h}(\mathbf{k}, \boldsymbol{\nu}^*(\mathbf{k})) \exp(i\Omega t), \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{k}, \boldsymbol{\nu}) = & A_v(kR)(\mathbf{k}\boldsymbol{\nu}) + B_v(kR)(\mathbf{k}\boldsymbol{\nu}) \left( \frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{J}})^2}{k^2} - \frac{5}{4} \right) \\ & + C_v(kR) \left[ (\mathbf{k}\hat{\mathbf{J}})(\boldsymbol{\nu}\hat{\mathbf{J}}) + (\boldsymbol{\nu}\hat{\mathbf{J}})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{J}}) - 2(\mathbf{k}\boldsymbol{\nu}) \frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{J}})^2}{k^2} \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Первые два слагаемых в правой части (20) описывают взаимодействие с продольной волной, а третье — с поперечной; вид оператора  $\hat{h}(\mathbf{k}, \boldsymbol{\nu})$  может быть получен исходя только из симметричных соображений. Коэффициенты  $A_v(kR)$ ,  $B_v(kR)$  и  $C_v(kR)$ , имеющие размерность констант деформационного потенциала  $a_v$  и  $b_v$ , равны

$$\begin{aligned} A_v(kR) = & i \int_0^1 dx x^2 \left\{ -a_v j_0(kRx) [f_0^2(x) + f_2^2(x)] \right. \\ & \left. + 2b_v j_2(kRx) f_0(x) f_2(x) \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} B_v(kR) = & i \int_0^1 dx x^2 \left\{ -2a_v j_2(kRx) f_0(x) f_2(x) \right. \\ & + b_v j_0(kRx) \left[ f_0^2(x) - \frac{3}{5} f_2^2(x) \right] \\ & \left. - \frac{4}{7} b_v j_2(kRx) f_2^2(x) + \frac{36}{35} b_v j_4(kRx) f_2^2(x) \right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} C_v(kR) = & i \int_0^1 dx x^2 \left\{ \frac{1}{2} b_v j_0(kRx) \left[ f_0^2(x) - \frac{3}{5} f_2^2(x) \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{7} b_v j_2(kRx) f_2^2(x) - \frac{12}{35} b_v j_4(kRx) f_2^2(x) \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Для  $k \gg R^{-1}$  с ростом  $k$  в (21)–(23) быстро убывают интегралы, а при  $k \rightarrow 0$   $\hat{H}_{v,\text{def}}(\mathbf{k}, \boldsymbol{\nu}(\mathbf{k}), t)$  стремится к нулю как  $k$ . С учетом плотности фононных состояний

<sup>3</sup> Здесь для простоты мы используем классическое выражение для смещения. Переход к квантово-механическому описанию осуществляется с помощью метода вторичного квантования [21].

в объемном полупроводнике ( $\propto k^2$ ) и получающейся с помощью метода вторичного квантования [21] нормировки смещения ( $\propto 1/\sqrt{k}$ ) это приводит к тому, что при  $k \rightarrow 0$  вклад дырки в вероятность рамановского рассеяния света в нанокристалле на объемных фононах  $W^{(h)}(\hbar\omega_i, \hbar\omega_f) \rightarrow 0$  как  $k^3$ . Таким образом, дырка наиболее интенсивно взаимодействует с фононами, длина волны которых порядка диаметра квантовой точки (псевдоквантование фононов). Очевидно, что аналогичное свойство имеет место и для электронного вклада [9].

3.2. Правила отбора. Разлагая любое решение уравнения (15) в интеграл Фурье, с помощью (19) можно получить оператор взаимодействия соответствующего этому решению акустического фонона с размерно-квантованной дыркой. Однако удобно построить другой базис решений, который отражал бы свойства симметрии уравнения (15). Как показано в [12], оператор, стоящий в квадратных скобках в левой части (15), коммутирует с операторами полного момента  $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{I}}$  и его проекции  $\hat{F}_z$  ( $\hat{\mathbf{L}}$  — оператор орбитального момента фонона). Поэтому в качестве базисных естественно выбрать функции вида

$$\mathbf{u}_{F,F_z}^L(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_L(qr) \mathbf{Y}_{F,F_z}^L\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \exp(-i\Omega t) + c.c., \quad (24)$$

где  $\mathbf{Y}_{F,F_z}^L\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)$  — введенные в [22,23] шаровые векторы, а  $L$ , согласно правилу сложения моментов, может принимать значения  $L = F, F \pm 1$  при  $F \neq 0$  и  $L = 1$  при  $F = 0$ . Оператор, стоящий в квадратных скобках в левой части (15), коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{F}}$  и  $\hat{F}_z$ , но не коммутирует с оператором  $\hat{\mathbf{L}}$ . Поэтому в базисе (24) он блочно-диагонален. С учетом коммутации этого оператора еще и с оператором четности ясно, что размерность блоков равна единице или двум.<sup>4</sup> Решения, диагонализующие этот оператор, были построены Лэмбом [26] более века тому назад (см. также [1,2,6,7,27,28]). Поскольку по построению они являются чисто продольными, либо чисто поперечными, их можно выразить через скалярный  $\varphi_{F,F_z}^S$  и векторный  $\mathbf{A}_{F,F_z}$  потенциалы

$$\varphi_{F,F_z}^S(\mathbf{r}, t) = j_F(qr) Y_{F,F_z}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \exp(-i\Omega t) + c.c., \quad (25)$$

$$\mathbf{A}_{F,F_z}(\mathbf{r}, t) = j_F(qr) \mathbf{Y}_{F,F_z}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \mathbf{r} \exp(-i\Omega t) + c.c., \quad (26)$$

где  $q_l = \Omega/c_l$ ,  $q_t = \Omega/c_t$ . Явный вид соответствующих функций смещения приведен в Приложении 1.

Матричный элемент перехода размерно-квантованной дырки из состояния с проекцией полного углового момента  $M_1$  в состояние с проекцией полного углового момента  $M_2$  в результате взаимодействия с акустическим

колебанием (24) определяется выражением

$$\langle M_2 | \hat{H}_{FF_z}^L(q) | M_1 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \times \int d\mathbf{k} \langle M_2 | \hat{H}_{v,\text{def}}(\mathbf{k}, \nu_{F,F_z}^L(\mathbf{k}), t) | M_1 \rangle, \quad (27)$$

где

$$\begin{aligned} \nu_{F,F_z}^L(\mathbf{k}) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int j_L(qr) \mathbf{Y}_{F,F_z}^L\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= (-i)^L (2\pi)^{3/2} \frac{\delta(k-q)}{k^2} \mathbf{Y}_{F,F_z}^L\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right). \end{aligned} \quad (28)$$

Подставив в (27) выражения (28) и (19), получим

$$\begin{aligned} \langle M_2 | \hat{H}_{FF_z}^L(q) | M_1 \rangle &= (-1)^{3/2+M_2} \left[ \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & F \\ M_2 & -M_1 & -F_z \end{pmatrix} \right. \\ &\times \exp(-i\Omega t) + (-1)^{F_z} \left. \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & F \\ M_2 & -M_1 & F_z \end{pmatrix} \exp(i\Omega t) \right] \\ &\times \frac{iq}{\sqrt{2\pi}} \left\{ -2A_v(qR) \delta_{F0} + \left[ 2\sqrt{2/5}(B_v(qR) \right. \right. \\ &- 2C_v(qR)) + 2\sqrt{10}C_v(qR) \left. \left. \right] \delta_{F2} \delta_{L1} \right. \\ &\left. + 2\sqrt{3/5}(B_v(qR) - 2C_v(qR)) \delta_{F2} \delta_{L3} \right\}. \end{aligned} \quad (29)$$

Входящие сюда  $3j$ -символы Вигнера описывают закон сохранения полного углового момента при взаимодействии с фононом. Первый  $3j$ -символ соответствует поглощению, а второй — испусканию фонона с частотой  $\Omega$ , полным моментом  $F$  и его проекцией  $F_z$ . Стоящие в выражении в фигурных скобках  $\delta$ -символы Кронекера определяют правила отбора: матричный элемент (29) отличен от нуля только при рассеянии света на акустических фононах с полным угловым моментом  $F = 0, 2$  и нечетным орбитальным моментом  $L$ .

Заметим, что непосредственно из законов сохранения углового момента и четности следует, что взаимодействие с дыркой могут лишь колебательные моды с  $F = 0, 1, 2, 3$  и нечетным  $L$ . Запрет на взаимодействие с акустическими фононами с полным моментом  $F = 1$  и  $3$  носит более слабый характер. Он возникает в рамках приближения деформационного потенциала и обусловлен проявлением симметрии относительно инверсии времени (см. Приложение 2).

3.3. Размерное квантование фононов. До сих пор мы рассматривали взаимодействие электрона и дырки с акустическими колебаниями в нанокристалле в пренебрежении различием упругих постоянных внутри и вне нанокристалла. Гораздо более интересным (но и более сложным) оказывается учет различия параметров акустических фононов в нанокристалле и окружающей его матрице, которое должно привести к проявлению

<sup>4</sup> Мы уже указывали на аналогию оператора, стоящего в квадратных скобках в левой части (15), с гамильтонианом Латинжера в сферическом приближении. Представление последнего в блочно-диагональном виде в базисе, аналогичном (24), использовалось в [24,25] при построении волновой функции размерно-квантованной дырки.

эффектов размерного квантования в спектре акустических колебаний. Частоты собственных колебаний нанокристалла лежат в сплошном спектре состояний акустических фононов матрицы. Поэтому уровни, соответствующие собственным акустическим колебаниям квантовой точки, должны быть заметно уширены. Тем не менее, как показано далее, размерное квантование фононов оказывает заметное влияние на форму линий в спектре рамановского рассеяния света.

В общем случае размерное квантование фононов подразумевает постановку того или иного граничного условия на поверхности нанокристалла. В результате получается два типа решений. Первый тип решений представляет собой линейную комбинацию решений типа (1.1) и (1.3). Они получили название сфероидальных мод (spheroidal modes [1–6]).<sup>5</sup> Другой тип решений — тороидальные или крутильные моды (toroidal [1] or torsional [2–6] modes) — связан со смещениями вида (1.2). На этом языке полученные нами правила отбора означают, что в рамках рассматриваемой модели экситон-фононного взаимодействия возможны лишь процессы рамановского рассеяния на сфероидальных колебаниях с моментом  $F = 0$  или 2. Именно как наблюдение таких процессов интерпретировали свои экспериментальные данные по рамановскому рассеянию в нанокристаллах CdS и CdSe соответственно Танака и др. [5] и Савио и др. [7]. В работе [29] такие же правила отбора были получены исходя из предположения о симметричности тензора поляризуемости.

Далее рассмотрим простейший случай акустического колебания сферы с  $F = 0$  (полносимметричное колебание), которое может быть представлено как суперпозиция только лишь продольных плоских волн. Для полносимметричного колебания вектор  $\mathbf{u}$  направлен вдоль  $\mathbf{r}$  и внутри квантовой точки ( $r < R$ ) может быть задан в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{in}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathcal{A}(\Omega, R) j_1(q_{in}r) \mathbf{Y}_{0,0}^1\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \exp(-i\Omega t) + c.c. \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi} \cos(\Omega t) \mathcal{A}(\Omega, R) j_1(q_{in}r) \frac{\mathbf{r}}{r} \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi} \cos(\Omega t) \mathcal{A}(\Omega, R) \\ &\quad \times \left[ \frac{\sin(q_{in}r)}{(q_{in}r)^2} - \frac{\cos(q_{in}r)}{q_{in}r} \right] \frac{\mathbf{r}}{r}, \end{aligned} \quad (30)$$

где  $q_{in} = \Omega/c_l^{(in)}$ ,  $c_l^{(in)}$  — продольная скорость звука в нанокристалле. Это же решение (15) вне кванто-

вой точки ( $r > R$ )

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{out}(\mathbf{r}) &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi} \cos(\Omega t) \mathcal{B}(\Omega) \\ &\quad \times \left[ \frac{\sin(q_{out}r + \alpha)}{(q_{out}r)^2} - \frac{\cos(q_{out}r + \alpha)}{q_{out}r} \right] \frac{\mathbf{r}}{r}, \end{aligned} \quad (31)$$

где  $q_{out} = \Omega/c_l^{(out)}$ ,  $c_l^{(out)}$  — продольная скорость звука в стеклянной матрице. Выбирая в качестве граничного условия на поверхности сферы непрерывность вектора смещения и радиальных компонент тензора напряжений, легко получить связь между амплитудами колебаний внутри и вне квантовой точки<sup>6</sup>

$$\mathcal{A}(\Omega, R) = \left( \frac{c_l^{(out)}}{c_l^{(in)}} \right) \frac{\mathcal{B}(\Omega)(q_{in}R)^2}{Y(q_{in}R)}, \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} Y(x) &= \sqrt{\left( \frac{c_l^{(out)}}{c_l^{(in)}} x \right)^2 [Z(x) + x^2(x \cos x - \sin x)]^2 + Z^2(x)}, \\ Z(x) &= 4 \left( \frac{c_l^{(in)}}{c_l^{(in)}} \right)^2 \left[ \frac{\rho_{in}}{\rho_{out}} - \left( \frac{c_l^{(out)}}{c_l^{(in)}} \right)^2 \right] \\ &\quad \times (x \cos x - \sin x) + \frac{\rho_{in}}{\rho_{out}} x^2 \sin x, \end{aligned} \quad (33)$$

$\rho_{in}$ ,  $\rho_{out}(c_l^{(in)}, c_l^{(out)})$  — плотность среды (поперечная скорость звука) соответственно внутри и вне нанокристалла. (При  $c_l^{(out)} = c_l^{(in)}$ ,  $c_l^{(out)} = c_l^{(in)}$ ,  $\rho_{out} = \rho_{in}$  граница раздела между нанокристаллом и окружающей средой абсолютно прозрачна для акустических волн и амплитуды колебаний внутри и вне нанокристалла совпадают:  $\mathcal{A}(\Omega, R) = \mathcal{B}(\Omega)$ ).

Связь (32) между  $\mathcal{A}(\Omega, R)$  и  $\mathcal{B}(\Omega)$  сохраняется и при переходе к квантово-механическому описанию. Такой переход формально сводится к представлению амплитуд в виде произведения суммы операторов рождения и уничтожения фонона ( $\hat{a}^+(\Omega) + \hat{a}(\Omega)$ ) на нормировочные коэффициенты. Считая, что объем квантовой точки пренебрежимо мал по сравнению с объемом окружающей матрицы, получаем окончательное выражение для эрмитова оператора амплитуды колебания внутри квантовой точки

$$\mathcal{A}(\Omega, R) = \left( \frac{c_l^{(out)}}{c_l^{(in)}} \right) \frac{(q_{in}R)^2}{Y(q_{in}R)} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho_{out}\Omega}} (\hat{a}^+(\Omega) + \hat{a}(\Omega)). \quad (34)$$

В результате вместо (31) будем иметь

$$\mathbf{u}_{in}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \hat{\mathcal{A}}(\Omega, R) j_1(q_{in}r) \mathbf{Y}_{0,0}^1\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right). \quad (35)$$

<sup>6</sup> Из этих же граничных условий определяется и фаза  $\alpha$  в выражении (31).

<sup>5</sup> В более узком смысле сфероидальными называют лишь колебания шара такого типа с полным моментом  $F = 2$  [27]. При таких колебаниях шар деформируется в эллипсоид вращения, который в зависимости от фазы колебаний, имеет то сплюснутую, то удлинненную форму.

В приближении бесконечности потенциального барьера для дырки вклад в матричный элемент оператора дырочно-фононного взаимодействия дает лишь смещение внутри нанокристалла. Тогда матричный элемент оператора взаимодействия сильно квантованной дырки с полносимметричным фононом будет определяться выражением (ср. с (29) при  $F = 0$ )

$$\langle M_2 | \hat{H}_{h-ph}(\Omega) | M_1 \rangle = \frac{iq_{in}}{\sqrt{2\pi}} \hat{A}(\Omega, R) A_v(q_{in}R) \delta_{M_1, M_2} \quad (36)$$

или с учетом (21)

$$\begin{aligned} \langle M_2 | \hat{H}_{h-ph}(\Omega) | M_1 \rangle &= \hat{A}(\Omega, R) \frac{q_{in}}{\sqrt{2\pi}} \delta_{M_1, M_2} \\ &\times \left\{ a_v \int_0^1 [f_0^2(x) + f_2^2(x)] j_0(q_{in}Rx) x^2 dx \right. \\ &\left. - 2b_v \int_0^1 f_0(x) f_2(x) j_2(q_{in}Rx) x^2 dx \right\}. \quad (37) \end{aligned}$$

При рамановском рассеянии света матричный элемент оператора экситон-фононного взаимодействия является суммой матричных элементов операторов электрон-фононного и дырочно-фононного взаимодействий. В случае сильного квантования матричный элемент оператора электрон-фононного взаимодействия, вычисленный на функциях (5), имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \eta_2 | \hat{H}_{e-ph}(\Omega) | \eta_1 \rangle &= \hat{A}(\Omega, R) \frac{q_{in}}{\sqrt{2\pi}} \delta_{\eta_1, \eta_2} a_c \\ &\times \int_0^1 2 \sin^2(\pi x) j_0(q_{in}Rx) dx. \quad (38) \end{aligned}$$

Как показывает непосредственный расчет, входящий в эту формулу интеграл отличается от первого интеграла в (37) менее, чем на 10%. Поэтому в случае сильного квантования можно приближенно описывать взаимодействие электрон-дырочной пары с полносимметричным фононом с помощью формулы (37), в которой дырочная константа деформационного потенциала  $a_v$  заменена на сумму  $a_c + a_v$ .

В случае слабого квантования для расчета также следует воспользоваться формулой (37). Однако параметры  $a_v$  и  $b_v$  в этой формуле теперь будут соответствовать действию деформационного потенциала на экситонные функции (14).

Таким образом, как для сильного, так и для слабого квантования взаимодействие электрон-дырочной пары с полносимметричным фононом описывается матричным элементом  $\langle M_2, \eta_2 | \hat{H}_{ex-ph}(\Omega) | M_1, \eta_1 \rangle$ , с точностью до констант  $a_v$  и  $b_v$  совпадающим с выражением (37) и не изменяющим спиновое состояние экситона. Поэтому матричный элемент комбинационного рассеяния (2) на

полносимметричном колебании сферической квантовой точки может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} M_{fi} &= \langle N \pm 1, f | \hat{H}_{ex-ph}(\Omega) | N, i \rangle \\ &\times \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{V}^* | n \rangle \langle n | \hat{V} | 0 \rangle}{(\hbar\omega_i - E_{ex,n} - i\Gamma/2)(\hbar\omega_i - E_{ex,n} - i\Gamma/2 \mp \hbar\Omega)}. \quad (39) \end{aligned}$$

#### 4. Матричные элементы оптических переходов и поляризационные характеристики комбинационного рассеяния

Матричный элемент оптического возбуждения локализованной в квантовой точке электрон-дырочной пары в состоянии  $|n\rangle \equiv |M, \eta\rangle$  дается выражением

$$\begin{aligned} \langle M, \eta | \hat{V} | 0 \rangle &= i \frac{2e\hbar p_{cv}}{m_0\omega_i} \mathcal{E}_0 \kappa (-1)^{\frac{3}{2}-\eta} \\ &\times \sum_{\alpha} e^{\alpha} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{3}{2} \\ -\eta\alpha & -M & \end{pmatrix}, \quad (40) \end{aligned}$$

где  $\mathcal{E}_0$  и  $\mathbf{e}$  — соответственно амплитуда и единичный вектор, задающие электрическое поле падающей световой волны;  $p_{cv} = \langle S | \hat{p}_x | X \rangle$  — межзонный матричный элемент оператора импульса;

$$\kappa = \sqrt{2} \int_0^1 f_0(x) \sin \pi x x dx \quad (41)$$

в случае сильного квантования и

$$\kappa = 2 \left( \frac{R}{a_B} \right)^{3/2} \int_0^1 f_0(x) x^2 dx \quad (42)$$

в случае слабого квантования. Отсюда получим

$$\sum_{\eta; M} \langle 0 | \hat{V}^* | M, \eta \rangle \langle M, \eta | \hat{V} | 0 \rangle = \frac{4}{3} \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^2 \frac{\mathcal{E}'_0 \mathcal{E}_0}{\omega_i \omega_s} (\mathbf{e}\mathbf{e}'^*), \quad (43)$$

и, следовательно, для рассеяния на фононе с  $F = 0$

$$\begin{aligned} |M_{fi}|^2 &= \frac{16}{9} \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^4 \frac{|\mathcal{E}'_0|^2 |\mathcal{E}_0|^2}{\omega_i^2 \omega_s^2} |(\mathbf{e}\mathbf{e}'^*)|^2 \\ &\times \frac{|\langle N \pm 1, f | \hat{H}_{ex-ph}(\Omega) | N, i \rangle|^2}{|\hbar\omega_i - E_{ex} - i\Gamma/2|^2 |\hbar\omega_i - E_{ex} - i\Gamma/2 \mp \hbar\Omega|^2}. \quad (44) \end{aligned}$$

Здесь  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{e}'$  — соответственно векторы, характеризующие поляризацию падающего и рассеянного света,  $\mathcal{E}'_0$  — амплитуда электрического поля в рассеянной волне,  $\omega_s \equiv \omega_i \mp \Omega$  — частота вторичного излучения. Экситонный уровень предполагается восьмикратно вырожденным. В этом случае, как видно из (44), поляризационные характеристики рассеянного света совпадают с поляризационными характеристиками падающего света. Такое совпадение связано с вырожденностью экситонного уровня.

Такие нанокристаллы, как CdS, имеют кристаллическую решетку вюрцита. Понижение симметрии, связанное с учетом гексагональности кристаллической решетки, приводит к расщеплению основного экситонного уровня на два подуровня: с  $M = \pm 3/2$  и  $\pm 1/2$  при условии, что ось квантования выбрана вдоль оси  $C_6$ . Это расщепление мало по сравнению с расстоянием между уровнями размерного квантования и может быть учтено по теории возмущений [15]. Обменное взаимодействие электрона и дырки приводит к дополнительному расщеплению экситонного уровня [14]. Далее анализируется случай слабого квантования, когда обменное расщепление мало по сравнению с кристаллическим и им можно пренебречь.

Введя единичный вектор  $\mathbf{n}$  вдоль оси  $C_6$  для экситонного подуровня с  $M = \pm 1/2$ , получим

$$\sum_{\eta; M=\pm 1/2} \langle 0 | \hat{V}^* | M, \eta \rangle \langle M, \eta | \hat{V} | 0 \rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^2 \times \frac{\mathcal{E}'_0 \mathcal{E}_0}{\omega_i \omega_s} [(\mathbf{e}\mathbf{e}'^*) + 3(\mathbf{e}\mathbf{n})(\mathbf{e}'^* \mathbf{n})], \quad (45)$$

а для экситонного подуровня с  $M = \pm 3/2$  —

$$\sum_{\eta; M=\pm 3/2} \langle 0 | \hat{V}^* | M, \eta \rangle \langle M, \eta | \hat{V} | 0 \rangle = \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^2 \times \frac{\mathcal{E}'_0 \mathcal{E}_0}{\omega_i \omega_s} [(\mathbf{e}\mathbf{e}'^*) - (\mathbf{e}\mathbf{n})(\mathbf{e}'^* \mathbf{n})]. \quad (46)$$

Сумма (45) и (46) дает выражение (43), соответствующее случаю вырожденного уровня. В случае отсутствия вырождения матричный элемент рассеяния (39) содержит сумму выражений (45) и (46) с различными энергетическими знаменателями, которую можно представить в виде  $\Xi_{\pm}(\mathbf{e}\mathbf{e}'^*) + \Lambda_{\pm}(\mathbf{e}\mathbf{n})(\mathbf{e}'^* \mathbf{n})$ , где

$$\Xi_{\pm} = 4 \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^2 \frac{\mathcal{E}'_0 \mathcal{E}_0}{\omega_i \omega_s} \times \frac{[\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - (i\Gamma \pm \hbar\Omega)/2]^2 - (\hbar\Omega/2)^2 + \Delta^2 - [\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - (i\Gamma \pm \hbar\Omega)/2]\Delta}{\{[\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - i\Gamma/2]^2 - \Delta^2\} \{[\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - i\Gamma/2 \mp \hbar\Omega]^2 - \Delta^2\}},$$

$$\Lambda_{\pm} = 12 \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^2 \frac{\mathcal{E}'_0 \mathcal{E}_0}{\omega_i \omega_s} \times \frac{[\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - (i\Gamma \pm \hbar\Omega)/2]\Delta}{\{[\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - i\Gamma/2]^2 - \Delta^2\} \{[\hbar\omega_i - \varepsilon(R) - i\Gamma/2 \mp \hbar\Omega]^2 - \Delta^2\}}, \quad (47)$$

$\varepsilon(R)$  и  $\Delta$  — соответственно полусумма и полуразность энергий экситонных подуровней с  $M = \pm 1/2$  и  $\pm 3/2$ , а  $\Gamma$  — параметр, характеризующий однородное уширение этих подуровней за счет различных процессов релаксации. При этом для резонансного рассеяния на первой паре подуровней  $3\Xi_{\pm} = \Lambda_{\pm}$ , а на второй паре —  $\Xi_{\pm} = -\Lambda_{\pm}$ . Усреднив квадрат модуля этого выражения

по направлению вектора  $\mathbf{n}$  для квантовых точек одного размера и подставив его в (39), получим

$$|M_{fi}|^2 = \frac{1}{15} \left( \frac{e\hbar |p_{cv}| \kappa}{m_0} \right)^4 \frac{|\mathcal{E}'_0|^2 |\mathcal{E}_0|^2}{\omega_i^2 \omega_s^2} \times |\langle N \pm 1, f | \hat{H}_{ex-ph}(\Omega) | N, i \rangle|^2 \times \left\{ [15|\Xi_{\pm}|^2 + 5(\Xi_{\pm}\Lambda_{\pm}^* + \Lambda_{\pm}\Xi_{\pm}^*) + |\Lambda_{\pm}|^2] \times |(\mathbf{e}\mathbf{e}'^*)|^2 + |\Lambda_{\pm}|^2 [1 + |(\mathbf{e}\mathbf{e}')|^2] \right\}. \quad (48)$$

Приведем выражения для поляризации рассеянного назад излучения. Если рассеиваемый свет линейно поляризован, то для линейной поляризации рассеянного излучения из (48) легко получить

$$\rho_L = \frac{15|\Xi_{\pm}|^2 + 5(\Xi_{\pm}\Lambda_{\pm}^* + \Lambda_{\pm}\Xi_{\pm}^*) + 2|\Lambda_{\pm}|^2}{15|\Xi_{\pm}|^2 + 5(\Xi_{\pm}\Lambda_{\pm}^* + \Lambda_{\pm}\Xi_{\pm}^*) + 4|\Lambda_{\pm}|^2}. \quad (49)$$

В случае циркулярно поляризованного рассеиваемого света величина циркулярной поляризации рассеянного излучения дается выражением

$$\rho_C = \frac{15|\Xi_{\pm}|^2 + 5(\Xi_{\pm}\Lambda_{\pm}^* + \Lambda_{\pm}\Xi_{\pm}^*)}{15|\Xi_{\pm}|^2 + 5(\Xi_{\pm}\Lambda_{\pm}^* + \Lambda_{\pm}\Xi_{\pm}^*) + 4|\Lambda_{\pm}|^2}. \quad (50)$$

Как нетрудно увидеть, для резонансного рассеяния на первой или второй паре подуровней (с  $M = \pm 1/2$  или  $\pm 3/2$  соответственно) значение поляризации рассеянного назад излучения одинаково ( $\rho_L = 7/9$ ,  $\rho_C = 5/9$ ). В другом предельном случае, когда разность энергий рассеиваемого фотона и виртуальной электронно-дырочной пары значительно превосходит расщепление между подуровнями с  $M = \pm 1/2$  и  $\pm 3/2$ ,  $|\Lambda_{\pm}| \ll |\Xi_{\pm}|$ ,

$$\rho_L \approx 1 - \frac{2|\Lambda_{\pm}|^2}{15|\Xi_{\pm}|^2} \approx 1 - \frac{2}{15} \left( \frac{\Delta}{\hbar\omega_i - \varepsilon(R)} \right)^2, \quad (51)$$

$$\rho_C \approx 1 - \frac{4|\Lambda_{\pm}|^2}{15|\Xi_{\pm}|^2} \approx 1 - \frac{4}{15} \left( \frac{\Delta}{\hbar\omega_i - \varepsilon(R)} \right)^2, \quad (52)$$

и поляризация рассеянного света близка к 100%.

Подчеркнем, что стопроцентная поляризация вторичного излучения возникает лишь при нерезонансном рассеянии на полностью симметричном колебании с  $F = 0$ . Испускание или поглощение фонона с  $F = 2$  приводит к изменению спинового состояния дырки и к деполяризации рассеянного света.

Если пренебречь различием упругих постоянных нанокристалла и окружающей его матрицы, то зависимость интенсивности рассеяния от энергии фонона будет определяться только псевдоквантованием. При этом благодаря вкладу в рассеяние фононов с моментом  $F = 2$  поляризация рассеяния при нерезонансном возбуждении будет заметно меньше 100%.

## 5. Форма линии в спектре нерезонансного рамановского рассеяния на полносимметричном фононе

В случае нерезонансного рассеяния на полносимметричном фононе для описания формы спектральной линии можно воспользоваться формулой (44), пренебрегая в энергетических знаменателях энергией фонона по сравнению с большой отстройкой энергии фотона  $|\hbar\omega_i - E_{ex}| \gg \hbar\Omega$ . Тогда зависимость интенсивности рассеяния от  $\hbar\Omega$  определяется только вероятностью испускания виртуальной электронно-дырочной пары фонона данной энергии. Как обсуждалось в разделе 3, эта зависимость обусловлена двумя эффектами — размерным квантованием акустических колебаний нанокристалла и псевдоквантованием, при котором характерная величина волнового вектора фонона определяется размерным квантованием испускающей или поглощающей фонон электрон-дырочной пары. Согласно формулам (1), (44), (37) и (34), форма линии рассеяния в этом случае задается произведением сомножителей, описывающих вклад от соответственно: 1) размерного квантования электронов и дырок —

$$I_1(q_{in}R) = (q_{in}R)^3 \left\{ \int_0^1 [f_0^2(x) + f_2^2(x)] j_0(q_{in}Rx) x^2 dx - 2b_v/a_v \int_0^1 f_0(x) f_2(x) j_2(q_{in}Rx) x^2 dx \right\}^2; \quad (53)$$

2) размерного квантования фононов —

$$I_2(q_{in}R) = \frac{(q_{in}R)^4}{Y^2(q_{in}R)}; \quad (54)$$

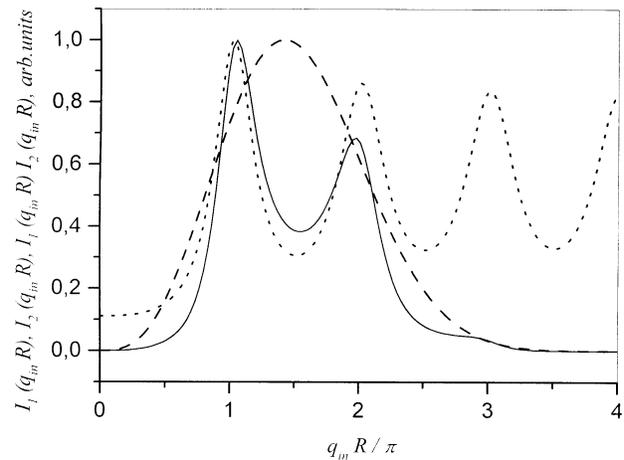
3) фактора заполнения фононных состояний  $N(\hbar\Omega) = (\exp(\hbar\Omega/T) - 1)^{-1}$

$$I(\hbar\Omega, R) \propto \frac{\kappa^4}{R^3} I_1 \left( \frac{\Omega}{c_l^{(in)}} R \right) I_2 \left( \frac{\Omega}{c_l^{(in)}} R \right) \times \left( N(\hbar\Omega) + \frac{1 \pm 1}{2} \right), \quad (55)$$

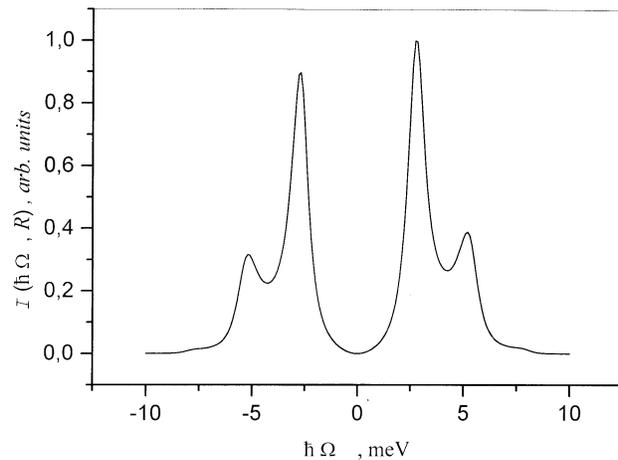
где множитель  $N(\hbar\Omega) + 1$  соответствует стоксовой, а  $N(\hbar\Omega)$  — антистоксовой компоненте линии рассеяния. На рис. 1 сопоставляются вклады в форму линии от эффектов квантования и псевдоквантования фононов для нанокристаллов CdS в стеклянной матрице. Видно, что, несмотря на относительно малое различие скоростей звука в нанокристалле и в стеклянной матрице, размерное квантование фононов вносит определяющий вклад в форму линии рассеяния. Эффект псевдоквантования приводит лишь к незначительному дополнительному сужению линии и подавлению пиков, соответствующих

фононным резонансам с  $q_{in}R/\pi \geq 2$ . Учет зависимости чисел заполнения  $N(\hbar\Omega)$  от энергии фонона (рис. 2) дополнительно подавляет эти пики в спектрах рассеяния и лишь в очень слабой мере влияет на форму спектральной линии. Основная роль этого члена сводится к различию в интенсивностях процессов с испусканием и с поглощением фононов, которым соответствуют стоксова и антистоксова компоненты спектральной линии.

Для количественного описания экспериментально наблюдаемых спектров нерезонансного рамановского рассеяния света на системе, состоящей из большого числа квантовых точек, следует свернуть выражение для вероятности рассеяния на одной квантовой точке с функцией распределения нанокристаллов по радиусу.



**Рис. 1.** Зависимости  $I_1(q_{in}R)$  (штриховая кривая),  $I_2(q_{in}R)$  (пунктирная кривая) и их произведения,  $I_1(q_{in}R)I_2(q_{in}R)$  (сплошная кривая), рассчитанные для значений параметров, описывающих нанокристалл CdS в матрице силикатного стекла [30,31]:  $c_l^{(in)} = 1.8 \cdot 10^5$  см/с,  $c_l^{(in)} = 4.25 \cdot 10^5$  см/с,  $c_l^{(out)} = 3.77 \cdot 10^5$  см/с,  $c_l^{(out)} = 5.96 \cdot 10^5$  см/с,  $\rho_{in} = 4.82$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{out} = 2.2$  г/см<sup>3</sup>,  $\beta = 0.23$ ,  $b_v/a_v = -0.13$ .



**Рис. 2.** Форма спектральной линии для нерезонансного комбинационного рассеяния света на полносимметричных фононах в нанокристалле CdS радиуса  $R = 33$  Å при температуре  $T = 300$  К.

Подведем итог проведенного анализа формы спектральной линии и поляризационных характеристик рамановского рассеяния света на акустических фононах в системе квантовых точек полупроводниковых кристаллов в стеклянной матрице. Основную роль в таком рассеянии играют сфероидальные акустические фононы с полным моментом  $F = 0$  и 2.

Рассеяние на сфероидальных фононах с  $F = 2$  приводит к деполяризации вторичного излучения. Испускание или поглощение такого фонона может сопровождаться переворотом спина дырки. Рассеяние с переворотом спина электрона возможно лишь в результате слабого взаимодействия с фононами, полный момент которых  $F = 1$ . Такое взаимодействие требует выхода за рамки приближения деформационного потенциала и возникает в меру подмешивания к волновым функциям дна зоны проводимости функций вершины валентной зоны [19].

Для нерезонансного рассеяния на полносимметричном колебании ( $F = 0$ ) поляризация рассеянного назад света практически совпадает с поляризацией рассеиваемого излучения.

Даже при относительно малом различии в скоростях звука в нанокристаллах CdS и в окружающей стеклянной матрице для квантовых точек одного радиуса форма линии рассеяния определяется в основном размерным квантованием фононов. Роль эффекта размерного квантования электронов и дырок и зависимости чисел заполнения фононов от энергии сводится к подавлению рассеяния с поглощением или испусканием фононов, волновой вектор которых заметно превосходит  $\pi/R$ .

Мы признательны А.И. Екимову, по чьей инициативе предпринята настоящая работа, и О.Г. Люблинской, без многочисленных стимулирующих обсуждений с которой завершение работы едва ли было бы возможным. Мы также благодарны Е.Л. Ивченко, сообщившему нам идею доказательства, приведенного в приложении 2, В.И. Перлю и М.И. Дьяконову за полезные дискуссии.

Финансовая поддержка работы осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 96-02-16941 и № 98-02-18267), фондом Volkswagen, а также по Программе поддержки молодых ученых РАН.

## Приложение

### 1. Базисные функции смещения

Базисные функции смещения, являющиеся собственными векторами оператора, стоящего в квадратных скобках в левой части (15), представляют собой одно продольное ( $\mathbf{u}_{F,F_z}^s$ ) и два поперечных ( $\mathbf{u}_{F,F_z}^{v1}$  и  $\mathbf{u}_{F,F_z}^{v2}$ ) решения

$$\mathbf{u}_{F,F_z}^s(\mathbf{r}, t) = \nabla \varphi_{F,F_z}^s \propto \left[ \sqrt{F+1} j_{F+1}(q_1 r) \mathbf{Y}_{F,F_z}^{F+1} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) + \sqrt{F} j_{F-1}(q_1 r) \mathbf{Y}_{F,F_z}^{F-1} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \right] \exp(-i\Omega t) + \text{с.с.}, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{u}_{F,F_z}^{v1}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}_{F,F_z} \propto j_F(q_1 r) \mathbf{Y}_{F,F_z}^F \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \exp(-i\Omega t) + \text{с.с.}, \quad (1.2)$$

$$\mathbf{u}_{F,F_z}^{v2}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}_{F,F_z} \propto \left[ \sqrt{F} j_{F+1}(q_1 r) \mathbf{Y}_{F,F_z}^{F+1} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) - \sqrt{F+1} j_{F-1}(q_1 r) \mathbf{Y}_{F,F_z}^{F-1} \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \right] \exp(-i\Omega t) + \text{с.с.} \quad (1.3)$$

### 2. Правила отбора, связанные с симметрией по отношению к инверсии времени

Рассмотрим колебание с полным угловым моментом  $F = 1$  и орбитальным моментом  $L = 1$ . Вектор смещения при таких колебаниях может быть представлен в виде разложения  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \propto \sum_{F_z=\pm 1,0} (C_1^{F_z} \mathbf{Y}_{1,F_z}^1(\mathbf{r}/r) \exp(-i\Omega t) + \text{с.с.})$ . Шаровые векторы  $\mathbf{Y}_{1,F_z}^1(\mathbf{r}/r)$  являются ковариантными компонентами неприводимого тензора первого ранга и при повороте системы координат преобразуются друг через друга с помощью  $D$ -функции Вигнера  $D_{F_z' F_z}^1(\alpha, \beta, \gamma)$ , где  $\alpha, \beta, \gamma$  — характеризующие поворот углы Эйлера [23]. Коэффициенты  $C_1^{F_z}$  являются контравариантными компонентами неприводимого тензора первого ранга и при поворотах системы координат преобразуются друг через друга с помощью  $D_{F_z' F_z}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma)$ .

Поскольку вектор смещения вещественен, вместо циклических компонент тензоров первого ранга удобно иметь дело с их декартовыми компонентами и записать  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  в виде разложения  $\mathbf{u}(\mathbf{r}) \propto \sum_{\alpha=x,y,z} (C_{1\alpha} \mathbf{Y}_{1,\alpha}^1(\mathbf{r}/r) \times \exp(-i\Omega t) + \text{с.с.})$ . В рамках приближения деформационного потенциала считается, что дырка в каждый момент времени взаимодействует с квазистатическим полем деформации. Изменение этого поля во времени входит в ответ только через частоту фонона, определяющую закон сохранения энергии. Поэтому коэффициенты  $C_{1\alpha}$  вещественны и  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \propto 2 \cos \Omega t \sum_{\alpha=x,y,z} C_{1\alpha} \mathbf{Y}_{1,\alpha}^1(\mathbf{r}/r)$ .

Оператор взаимодействия размерно-квантованной дырки в основном состоянии с рассматриваемым колебанием пропорционален скаляру, составленному из коэффициентов  $C_{1\alpha}$  и матриц  $\hat{J}_\alpha$ , и линейному по  $C_{1\alpha}$ :  $\sum_{\alpha=x,y,z} C_{1\alpha} \hat{J}_\alpha$ . При обращении времени смещение, а следовательно и коэффициенты  $C_{1\alpha}$ , не меняются, а матрицы  $\hat{J}_\alpha$  меняют знак. Отсюда вытекает запрет на взаимодействие дырки с колебаниями с полным угловым моментом  $F = 1$ . Аналогично доказывается невозможность взаимодействия дырки в основном состоянии с колебанием с полным угловым моментом  $F = 3$ .<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Колебания с полным угловым моментом  $F = 3$  не могут участвовать в процессе комбинационного рассеяния света еще и по той причине, что оптически активным в дипольном приближении является лишь состояние экситона с полным угловым моментом  $\mathcal{F}_{ex} = 1$ . Поэтому, согласно правилу сложения угловых моментов, при рассеянии света экситон, возбужденный в промежуточное состояние, взаимодействует лишь с колебаниями с  $F = 0, 1$  и 2.

## Список литературы

- [1] N. Nishiguchi, T. Sakuma. *Solid State Commun.* **38**, 1073 (1981).
- [2] A. Tamura, K. Higeta, T. Ichinokawa. *J. Phys.* **C15**, 4975 (1982).
- [3] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 19, 2052 (1986).
- [4] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Phys. Rev.* **B44**, 12, 6243 (1991).
- [5] A. Tanaka, S. Onari, T. Arai. *Phys. Rev.* **B47**, 3, 1237 (1993).
- [6] T. Takagahara. *J. of Luminescence* **70**, 129 (1996).
- [7] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I.A. Kudriavtsev, A.I. Ekimov, *J. Non-Cryst. Solids* **197**, 238 (1996).
- [8] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A.I. Ekimov. *J. Crystal Growth* **184/185**, 370 (1998).
- [9] A.A. Sirenko, V.I. Belitsky, T. Ruf, M. Cardona, A.I. Ekimov, C. Trallero-Giner. *Phys. Rev.* **B58**, 4, 2077 (1998).
- [10] В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Квантовая электродинамика*. Наука, М. (1989). 728 с.
- [11] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП* **16**, 7, 1209 (1982).
- [12] D. Schechter. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 237 (1962).
- [13] E.L. Ivchenko, G.E. Pikus. *Superlattices and Other Heterostructures. Symmetry and Optical Phenomena*. Springer, Berlin–Heidelberg (1997). P. 133.
- [14] S.V. Goupalov, E.L. Ivchenko. *J. Crystal Growth* **184/185**, 393 (1998); *Acta Physica Polonica* **A94**, 2, 341 (1998).
- [15] A.I. Efros. *Phys. Rev.* **B46**, 12, 7448 (1992).
- [16] U. Rössler. In: *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics*. Vol. XIX / Ed. by J. Treusch. Vieweg, Braunschweig (1979). P. 77.
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). С. 126.
- [18] J.M. Luttinger. *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).
- [19] Г.Е. Пикус, А.Н. Титков. В сб. *Оптическая ориентация / Под ред. Б.П. Захарчени, Ф. Майера*. Наука, Л. (1989). 408 с.
- [20] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Наука, М. (1972). 584 с.
- [21] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел*. Наука, М. (1967). 491 с.
- [22] А.И. Ахиезер, В.Б. Берестецкий. *Квантовая электродинамика*. Наука, М. (1981). 432 с.
- [23] Д.А. Варшавич, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. Наука, Л. (1975). 439 с.
- [24] P.C. Sercel, K.J. Vahala. *Phys. Rev.* **B42**, 6, 3690 (1990).
- [25] T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathieu, J. Allégre. *Phys. Rev.* **B53**, 11, 7287 (1996).
- [26] H. Lamb. *Proc. Lond. Math. Soc.* **13**, 187 (1882).
- [27] А. Ляв. *Математическая теория упругости*. ОНТИ, М.–Л. (1935). 674 с.
- [28] Ф.М. Морс, Г. Фешбах. *Методы теоретической физики*. Изд-во иностранной литературы, М. (1960). Т. II, 886 с.
- [29] E. Duval. *Phys. Rev.* **B46**, 9, 5795 (1992).
- [30] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. **17b**. N. Y. (1982). P. 166.
- [31] N.P. Bansal, R.U. Doremus. *Handbook of Glass Properties*. Academic Press, N. Y.–London (1986). 680 p.