

©1995

МНОГОФОНОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДАХ В КВАНТОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

И.П.Ипатова, А.Ю.Маслов, О.В.Прошина

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 17 декабря 1994 г.)

Теоретически установлено, что в квантовых ямах, проволоках и точках на основе полупроводников с высокой степенью ионности учет поляронных эффектов приводит к дополнительной локализации носителей и возникновению статических смещений положений равновесия окружающих атомов. Метод адиабатических потенциалов использован для вычисления статических смещений, которые оказываются различными для разных электронных состояний. Смещения положений равновесия колеблющихся атомов приводят к появлению фононных повторений линии оптического электронного перехода между уровнями размерного квантования уже в первом порядке теории возмущений по константе электрон-фононного взаимодействия. Показано, что максимальные многофононные эффекты проявляются в квантовых точках с размерами 1–50 nm, где эффект локализации электрона точкой усиливается поляронным эффектом.

В оптических спектрах глубоких примесных центров в ионных кристаллах имеются интенсивные фононные повторения линий примесных электронных переходов. Они возникают за счет поляризации кристаллической решетки, обусловленной сильным электрон-фононным взаимодействием [1].

В квантовых ямах и квантовых проволоках, несмотря на локализацию носителей в одном или двух направлениях, статическая поляризация окружающей решетки не возникает, поскольку свободное движение электрона в плоскости ямы или вдоль оси проволоки противодействует возникновению такой поляризации. Удержание носителей в пределах квантовой ямы или квантовой проволоки, приводящее к появлению поляризации окружающей среды, можно получить в полупроводниках с высокой степенью ионности, если учесть, что благодаря взаимодействию электрона с полярными оптическими фононами возникает поляронный эффект [2]. При этом область движения электрона в плоскости ямы или вдоль оси проволоки ограничивается радиусом полярона. Дополнительная поляронная локализация носителей приводит к возникновению статических смещений положений равновесия атомов, находящихся в области локализации. Для вычисления статических смещений используется метод адиабатических потенциалов [3,4]. Смещения оказываются различными для разных электронных состояний. При вычислении вероятности электронного оптического перехода статические смещения проявляются в появлении фононных повторений линий электронных переходов между уровнями размерного

квантования. Эти фононные повторения имеют ту же интенсивность по порядку величины, что и линия прямого электронного перехода.

В квантовых точках состояние электрона является изначально полностью локализованным, и поэтому можно ожидать многофононных эффектов, подобных тем, что имеются в глубоких примесных центрах и без учета поляронной поляризуемости. Однако квантовая точка является макроскопическим образованием, размеры которого во много раз превышают радиус глубокого примесного центра. Поэтому появление поляризации внутри квантовой точки оказывается существенным. Оно усиливает роль многофононных процессов.

1. Поляронные эффекты в наноструктурах

К в а н т о в а я я м а .

Сильное взаимодействие с продольными оптическими фононами в ионном кристалле приводит к автолокализации электрона в области с конечным радиусом a_0 , то есть к возникновению полярона Пекара [2]. Мы рассмотрим ситуацию, когда размер квантовой ямы L меньше радиуса поляронного состояния a_0 :

$$L < a_0. \quad (1)$$

Именно при этом условии многофононные процессы при электронном переходе между уровнями в квантовой яме разрешены законом сохранения энергии.

Уравнение Шредингера для электрона в квантовой яме с учетом поляризации среды можно записать в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_n(\mathbf{r}) + V(z) \Psi_n(\mathbf{r}) + eU(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}) + \left(\frac{\varepsilon}{8\pi} \int d^3 r (\nabla U(\mathbf{r}))^2 \right) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi_n(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $V(z)$ — одномерный потенциал квантовой ямы, $U(\mathbf{r})$ — потенциал поля поляризационных оптических фононов. Последнее слагаемое в левой части уравнения (2) было получено в теории полярона Пекара [2]. Оно является энергией поляризованной среды. Здесь m — эффективная масса носителя и ε — так называемая оптическая диэлектрическая проницаемость $1/\varepsilon = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$, учитывающая инерционную часть поляризации среды.

В соответствии с параметром (1) движение электрона поперек ямы является быстрым, а поляронное движение медленным. Волновая функция электрона в адиабатическом приближении равна:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \psi_n(z) \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad (3)$$

где $\psi_n(z)$ — волновая функция электрона в яме, n — номер уровня размерного квантования, а $\chi_n(\mathbf{r}_{\parallel})$ — волновая функция двумерного поляронного движения, \mathbf{r}_{\parallel} является двумерным вектором.

Проведя усреднение по быстрому движению электрона в яме, получим из (2) уравнение для $\chi_n(\mathbf{r}_{\parallel})$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_{\parallel}} \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}) + eU_n(\mathbf{r}_{\parallel}) \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}) + \left(\frac{\varepsilon}{8\pi} \int (\nabla U(\mathbf{r}))^2 d^3 r \right) \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}) = (E - E_n^{(0)}) \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad (4)$$

где

$$U_n(\mathbf{r}_{\parallel}) = \int dz U(\mathbf{r}_{\parallel}) \psi_n^2(z), \quad (5)$$

а $E_n^{(0)}$ — уровень энергии размерного квантования.

Вариация энергии E из уравнения (4) по отношению к потенциалу $U(\mathbf{r})$ дает уравнение Пуассона

$$\Delta U(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \psi_n^2(z) \chi_n^2(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad (6)$$

решение которого

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\varepsilon} \int \frac{d^3 r_1 \chi_n^2(\mathbf{r}_{\parallel 1}) \psi_n^2(z_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \quad (7)$$

соответствует наиболее глубокой потенциальной яме для электрона на n -м уровне размерного квантования. Потенциал (6) отличается от найденного Пекаром [2] в теории полярона тем, что он содержит известную функцию электрона в яме $\psi_n(\mathbf{r})$ и пока неизвестную двумерную поляронную функцию $\chi_n(\mathbf{r}_{\parallel})$.

Подставляя (7) в уравнение Шредингера (4), получим

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_{\parallel}} \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}) - \frac{e^2}{2\varepsilon} \left[\int \frac{dz dz_1 d^2 r_{\parallel 1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \psi_n^2(z) \psi_n^2(z_1) \chi_n^2(\mathbf{r}_{\parallel 1}) \right] \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}) = \\ = (E - E_n^{(0)}) \chi_n(\mathbf{r}_{\parallel}). \end{aligned} \quad (8)$$

Интеграл в потенциальной энергии $U_n(\mathbf{r})$ из уравнения (8) имеет характерный размер интегрирования по z и z_1 , определяемый размером квантовой ямы L , а характерный размер интегрирования по \mathbf{r}_{\parallel} определяется большим радиусом полярона a_0 . Интегрируя по переменной \mathbf{r}_{\parallel} по частям, представим потенциальную энергию $U_n(\mathbf{r})$ в виде разложения по малому параметру (1).

$$U_n(\mathbf{r}_{\parallel}) = -\frac{e^2}{2\varepsilon} \left[\int \frac{d^2 r_{\parallel 1} \chi_n^2(\mathbf{r}_{\parallel 1})}{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}_{\parallel 1}|} - \alpha_{nn} L \chi_n^2(\mathbf{r}_{\parallel}) + O\left(\frac{L}{a_0}\right)^2 \right], \quad (9)$$

где численный множитель α_{nn} определяется видом волновых функций электрона в квантовой яме

$$\alpha_{nn} = \frac{1}{L} \int dz dz_1 \psi_n^2(z) \psi_n^2(z_1) |z - z_1|. \quad (10)$$

Если в потенциальной энергии сохранить только первый член разложения (9), то уравнение (8) сводится к уравнению для двумерного полярона [5]. Учитывая линейные до L/a_0 поправки, найдем энергию полярона на уровне размерного квантования n из уравнения (8):

$$E_n = E_n^{(0)} + \alpha^2 \hbar \omega_0 \left(C_0 - C_1 \alpha_{nn} \frac{L}{a_0} \right), \quad (11)$$

где

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar\omega_0} \left(\frac{2m\omega_0}{\hbar} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad (12)$$

— параметр Фрелиха, ω_0 — частота оптического фонона, $a_0 = \hbar^2\varepsilon/me^2$ — радиус полярона. Коэффициент $C_0 = 0.4047$ найден в теории двумерного полярона [5], а коэффициент C_1 , равный

$$C_1 = a_0^2 \frac{\int d^2r_{\parallel} \chi_0^4(\mathbf{r}_{\parallel})}{\left[\int d^2r_{\parallel} \chi_0^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \right]^2} = 0.0682, \quad (13)$$

получен с использованием функции $\chi(\mathbf{r})$ для двумерного полярона из работы [5].

Из выражения (11) видно, что зависимость энергии полярона от формы квантовой ямы и номера уровня размерного квантования определяется только численными коэффициентами α_{nn} (10).

К в а н т о в а я п р о в о л о к а.

В квантовой проволоке электрон быстро осциллирует в двух направлениях, перпендикулярных оси проволоки (направление \mathbf{r}_{\perp}), а медленное движение происходит вдоль оси проволоки (оси z). Применяя снова адиабатическое приближение по параметру (1), запишем волновую функцию в виде произведения $\Psi_n(\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{r}_{\perp})\chi_n(z)$. Усредняя по быстрому двумерному движению, получим уравнение для $\chi_n(z)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \chi_n(z) - \frac{e^2}{2\varepsilon} U_n(z) \chi_n(z) = (E - E_n^{(0)}) \chi_n(z), \quad (14)$$

где самосогласованный потенциал $U_n(z)$ определяется процедурой варьирования, аналогичной использованной при получении уравнения (8)

$$U_n(z) = \int \frac{d^2r_{\perp} d^2r_{\perp 1} dz_1 \psi_n^2(\mathbf{r}_{\perp}) \psi_n^2(\mathbf{r}_{\perp 1}) \chi_n(z_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}. \quad (15)$$

Одномерное нелинейное уравнение (14) имеет решение

$$E_n = E_n^{(0)} - \frac{1}{4} \alpha^2 \hbar \omega_0 \ln^2 \left(\beta_{nn} \frac{a_0}{L} \right), \quad (16)$$

где

$$\ln \beta_{nn} = \int d^2r_{\perp} d^2r_{\perp 1} \psi_n^2(\mathbf{r}_{\perp}) \psi_n^2(\mathbf{r}_{\perp 1}) \ln \left[\frac{|\mathbf{r}_{\perp} - \mathbf{r}_{\perp 1}|}{L} \right]. \quad (17)$$

Логарифмическая зависимость энергии в (16) отражает необходимость обрезания одномерного кулоновского потенциала как на малых, так и на больших расстояниях [6, с. 536]. Зависимость энергии от номера уровня размерного квантования и формы сечения квантовой проволоки содержится в коэффициентах β_{nn} , определяемых выражением (16).

К в а н т о в а я т о ч к а .

Квантовая точка является макроскопическим образованием, состоящем из десятков тысяч атомов, для которого соотношение (1) предполагается выполненным для всех трех измерений. Поляризация среды, существующая за счет электрон-фононного взаимодействия внутри точки, зависит от электронного состояния. Соответственно энергия полярона внутри точки имеет вид

$$E_n = E_n^{(0)} - \alpha^2 a_0 \hbar \omega_0 \int \frac{d^3 r d^3 r_1 \psi_n^2(\mathbf{r}) \psi_n^2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}, \quad (18)$$

где $\psi_n(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона внутри квантовой точки. Для точки с характерным размером L эта энергия имеет вид

$$E_n = E_n^{(0)} - \alpha^2 \hbar \omega_0 \frac{a_0}{L} \gamma_{nn}, \quad (19)$$

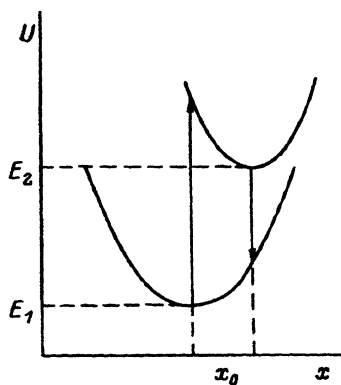
где численные множители γ_{nn} определяются конкретным видом волновых функций $\psi_n(\mathbf{r})$.

2. Оптические переходы

Так как поляризационное состояние среды зависит от номера электронного уровня, колебания решетки происходят для разных электронных состояний относительно различных положений равновесия [1]. Эти положения равновесия оказываются различными для каждой колебательной частоты.

Для простоты мы рассмотрим приближение бездисперсионных оптических фононов, в котором зависимость энергии связанной системы электрона и фононов можно изобразить в виде сдвинутых парабол, имеющих одинаковую частоту ω_0 (см. рис.) Из-за сдвига колебательных парабол частота вертикального оптического перехода при поглощении кванта света отличается от частоты при испускании. Эта разность энергий называется Стоксовым сдвигом.

Частота мгновенного оптического перехода при поглощении кванта света определяется сдвигом положений верхнего и нижнего уровней, найденных при фиксированном значении самосогласованного потенциала для нижнего уровня. Аналогичный переход с испусканием



Оптические переходы в модели адиабатических потенциалов.

происходит при фиксированном значении потенциала верхнего уровня. Стоксов сдвиг при этом равен

$$\Delta E = \int d^3r U_n(\mathbf{r})[\psi_n(\mathbf{r}) - \psi_m(\mathbf{r})] + \int d^3r U_m(\mathbf{r})[\psi_m(\mathbf{r}) - \psi_n(\mathbf{r})]. \quad (20)$$

Используя параболический характер зависимостей колебательных энергий для нижнего и верхнего электронных состояний от безразмерной обобщенной колебательной координаты x , можно записать Стоксов сдвиг (20) в виде [3,4]

$$\Delta E = 2\hbar\omega_0 x_0^2, \quad (21)$$

где x_0 — смещение положения равновесия при переходе.

Вероятность дипольного оптического перехода для наноструктур с адиабатическими волновыми функциями типа (3) имеет вид [1].

$$W_{nn} \sim |\langle \psi_n | p | \psi_m \rangle|^2 \left| \int dx \Phi_n(x) \Phi_m(x + x_0) \right|^2, \quad (22)$$

где первый множитель определяет вероятность перехода электрона между уровнями размерного квантования в наноструктуре, а второй множитель является интегралом перекрытия колебательных волновых функций, отличающихся положением равновесия. Из-за неортогональности волновых функций $\Phi_n(x)$ и $\Phi_m(x+x_0)$ электронный переход может сопровождаться серией фононных повторений одинаковой интенсивности, возникающих в первом порядке теории возмущений. Для рассматриваемых наноструктур Стоксов сдвиг равен

$$x_0^2(2d) = C_1 \alpha^2 \left(\frac{L}{a_0} \right) (\alpha_{nn} + \alpha_{mm} - 2\alpha_{nm}); \quad (23)$$

$$x_0^2(1d) = -0.5\alpha^2 (\ln \beta_{nn} + \ln \beta_{mm} - 2 \ln \beta_{nm}) \ln \frac{a_0}{L}; \quad (24)$$

$$x_0^2(0d) = -\alpha^2 \left(\frac{a_0}{L} \right) (\gamma_{nn} + \gamma_{mm} - 2\gamma_{nm}). \quad (25)$$

Из формул (23)–(25) видно, что величина Стоксова сдвига определяется параметром Фрелиха α , который в полупроводниках A^2B^6 порядка единицы, и множителем, зависящим от типа наноструктуры и содержащим параметр (1), по-разному. В случае квантовой ямы Стоксов сдвиг в указанных материалах мал, поскольку в него входит малый множитель L/a_0 . Для квантовой проволоки Стоксов сдвиг больше, так как в него входит множитель $\ln(a_0/L) > 1$. Для квантовой точки Стоксов сдвиг оказывается наибольшим, так как в него входит большой множитель $a_0/L > 1$.

Численные множители α_{nm} , β_{nm} и γ_{nm} , входящие в (23)–(25), были вычислены в простейшем приближении параболического потенциала для квантовой ямы, проволоки и точки. Для электронного перехода из основного в первое возбужденное состояние они равны соответственно

$$\alpha_{11} + \alpha_{22} - 2\alpha_{12} = \frac{3}{16\sqrt{\pi}},$$

$$\ln \beta_{11} + \ln \beta_{22} - 2 \ln \beta_{12} = \frac{3}{16},$$

$$\gamma_{11} + \gamma_{22} - 2\gamma_{12} = \frac{3}{10\sqrt{\pi}}.$$

Из сопоставления параметров видно, что эффекты многофононных повторений должны наиболее сильно проявляться в квантовых точках. Нам известна экспериментальная работа, в которой для системы квантовых точек из CdSe в стеклянной матрице наблюдалось пять линий фононных повторений [7]. Константа α для этого материала равна 0.5, а Стоксов сдвиг, вычисленный в приближении сферической потенциальной ямы с бесконечными стенками для квантовой точки, достигает значения $\Delta E/\hbar\omega_0 = 0.35-0.70$ при размерах точек $L = 1.4-2.8$ nm, исследованных в работе [7]. В соответствии с выражением (25) величина Стоксова сдвига и, следовательно, интенсивность линий фононных повторений должны возрастать при уменьшении размеров квантовых точек. Именно такое поведение интенсивности линий фононных повторений наблюдалось в эксперименте [7].

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 94-02-05047-а).

Список литературы

- [1] Huang Kun, A. Phys. Proc. Roy. Soc. **A204**, 406 (1950).
- [2] Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. Гостехиздат, М.-Л. (1951), 256 с.
- [3] Абакумов В.Н., Меркулов И.А., Перель В.И., Ясиевич И.Н. ЖЭТФ **89**, 4(10), 1472 (1986).
- [4] Abacumov V.N., Perel V.I., Yassievich I.N. Nonradiative recombinations in semiconductor North-Holland. (1991), 320 с.
- [5] Hiaoguang Wu., Peeters F.M., Devreese J.T. Phys. Rev. **31**, 6, 3420 (1985).
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М. (1989), 768 с.
- [7] Jungnickel V., Henneberher F., J. Puls Abstarcts. J. Puls 22-nd International Conference on the Physics Semiconductors. Vancouver. Canada (1994), TU1-C6.