

**Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича**

**Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук
Кафедра електроніки і енергетики**

**Розрахунок методом сильного зв'язку
енергетичного спектру квантових точок
напівпровідника CdSe**

**Дипломна робота
Рівень вищої освіти - перший (бакалаврський)**

Виконав: студент 4 курсу, групи 432
спеціальності 153. Мікро- та
наносистемна техніка

_____ Головач Іван Павлович

Керівник:

_____ к.ф.-м.н., доц. Юрійчук І.М.

До захисту допущено:
Протокол засідання кафедри № 12
від „ 18 ” червня 2021 р.

Зав. кафедри _____ доц. Майструк Е.В.

Чернівці – 2021

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота написана українською мовою, складається зі вступу, двох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатка. Обсяг роботи складає 49 сторінок, рисунків – 10, таблиць – 4, список використаної літератури містить 17 найменувань.

В дипломній роботі проаналізовано основні методи отримання квантових точок бінарних напівпровідників та особливості енергетичного спектру електронів і дірок в нанокристалах. В sp^3s^* -моделі емпіричного сильного зв'язку розраховано зонну структуру напівпровідника CdSe зі структурою цинкової обманки. З найкращого співпадання розрахованого спектру об'ємного кристалу із експериментальними даними визначені параметри моделі для CdSe. Методом сильного зв'язку досліджено енергетичний спектр сферичної квантової точки напівпровідника CdSe та вивчено залежність енергії найнижчих рівнів зони провідності і найвищих рівнів валентної зони, що визначають ширину забороненої зони квантової точки, від її радіусу.

ЗМІСТ

| | |
|---|---|
| ВСТУП | 3 |
| Розділ 1. ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК ...4 | |
| 1.1. Особливості фізичних властивостей квантових точок..... | 5 |

| | | |
|---|---|----|
| 1.2. | Методи отримання квантових точок..... | 5 |
| 1.2.1. | Метод молекулярно-променевої епітаксії..... | 8 |
| 1.2.2. | Хімічні методи..... | 11 |
| 1.3. | Характеризація квантових точок..... | 12 |
| 1.4. | Основні застосування квантових точок..... | 14 |
| 1.5. | Особливості енергетичного спектру квантових точок..... | 16 |
| 1.5.1. | Загальна характеристика енергетичного спектру низьковимірних структур..... | 16 |
| 1.5.2. | Квантування енергії в низьковимірних структурах..... | 18 |
| Розділ 2. ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР БІНАРНИХ КУБІЧНИХ НАПІВРОВІДНИКІВ ТА ЇХ КВАНТОВИХ ТОЧОК В МЕТОДІ СИЛЬНОГО ЗВ'ЯЗКУ..... | | |
| 2.1. | Коротка характеристика методу сильного зв'язку..... | 22 |
| 2.2. | Напівемпірична sp^3s^* -модель сильного зв'язку для розрахунку енергетичного спектру бінарних кубічних напівпровідників..... | 25 |
| 2.3. | Матриця гамільтоніану об'ємного напівпровідника в напівемпіричній sp^3s^* - моделі сильного зв'язку..... | 29 |
| 2.4. | Зонна структура об'ємного напівпровідника CdSe | 33 |
| 2.5. | Матриця гамільтоніану квантової точки..... | 37 |
| 2.6. | Енергетичний спектр квантової точки CdSe..... | 40 |
| ВИСНОВКИ..... | | 44 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | | 45 |
| ДОДАТОК..... | | 47 |

ВСТУП

Останнім часом на зміну елементів електронних приладів, для яких може бути застосовано класичний опис, приходить елементна база наноелектроніки [1-6]. Квантові точки – це гігантські (в порівнянні з атомами) штучні атоми з контрольованими параметрами [5]. Сучасні технології дозволяють отримувати окремі квантові точки, а також масиви квантових точок з контрольованими параметрами, такими як розташування, область локалізації, кількість носіїв заряду [6].

Квантово-розмірні ефекти в квантових точках на основі напівпровідника CdSe обумовлюють ряд важливих застосувань даних

нанокристалів, таких як сонячні елементи, світлодіоди та біофлуоресцентні мітки [7-11]. Матеріали на основі квантових точок CdSe також мають потенційне застосування в біомедичній візуалізації [11].

Енергетичний спектр електронів і дірок в напівпровіднику визначає основні фізичні властивості матеріалу. Опис електронної структури низькорозмірних систем, якими є квантові точки, залишається на даний час лише частково вирішеною задачею теорії [12]. Прості аналітичні моделі, такі як модель ефективної маси, не забезпечують кількісного опису властивостей матеріалу [13]. Розрахунки з перших принципів можуть бути проведені для систем з невеликою кількістю атомів, тобто для квантових точок невеликого розміру. Тому важливими на даний час є напівемпіричні методи розрахунку, які дозволяють кількісно описати властивості об'єктів, що містять значну кількість атомів [14].

В даній роботі напівемпіричний метод сильного зв'язку застосовано для вивчення залежності енергетичного спектру сферичних квантових точок напівпровідника CdSe від їх радіусу.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

1.1. Особливості фізичних властивостей квантових точок

Останнім часом на зміну елементів електронних приладів, для яких може бути застосовано класичний опис, приходить елементна база наноелектроніки, для пояснення функціонування якої потрібний послідовний квантовомеханічний підхід [1-3].

Квантово-розмірні наноструктури важливі не тільки для наноелектроніки, але і для бази інформаційних систем нового покоління, де вони можуть застосовуватися для створення магніточутливих детекторів. В оптоелектроніці на їх основі можуть створюватися лазерні джерела з невеликими розмірами. Сучасна субмікронна технологія дозволяє

створювати напівпровідникові гетероструктури, в яких рух електронів локалізований у площині [4]. При накладанні досить високої напруги перпендикулярно шарам гетеро структури, електрони виходять на поверхню і поводяться як двовимірний електронний газ. Якщо ж потенціал обмежує електрони в одному напрямку в площині, то електрони можуть вільно рухатися тільки в одному напрямку (квантові дроти). Якщо ж рух електронів обмежується у всіх трьох напрямках, ми отримуємо квантову точку [5].

Квантові точки – це гігантські (в порівнянні з атомами) штучні атоми з контрольованими параметрами. Сучасні технології дозволяють отримувати окремі квантові точки, а також масиви квантових точок з контрольованими параметрами, такими як розташування, область локалізації, кількість носіїв заряду. Якщо ми порівняємо квантові точки і «звичайні» атоми, то квантові точки перспективні через можливість керування їх властивостями за допомогою магнітного поля. Щоб вплинути на властивості звичайних атомів, потрібні дуже сильні магнітні поля, тоді як для квантових точок такі поля є порівняно слабкими [5].

Типовий розмір квантової складає десяток нанометрів, однак розмір зайнятої електронами області внаслідок наявності зовнішнього потенціалу може бути значно меншим. У такій ситуації істотним є квантування руху, тому утворюється структура, схожа з атомом, проте роль атомного потенціалу виконує штучно створений потенціал квантової точки, а число електронів можна контрольовано змінювати від одиниць до декількох сотень.

Квантова точка представляє собою фрагмент провідника або напівпровідника, рух носіїв заряду якого обмежений в просторі за всіма трьома напрямками. В таких малих за розмірами об'єктах починають проявлятися квантові властивості електронів [4]. Фізичні властивості квантових структур з надмалими розмірами принципово відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів. Наприклад, речовина, що володіє металевими властивостями тільки внаслідок зменшення розмірів може перейти в діелектричний стан. Зменшення розмірів частинок призводить до

збільшення ширини забороненої зони, а тому виникає можливість змінювати довжину хвилі випромінювання та поглинання світла квантової точки в залежності від її розміру.

Під квантово-розмірним ефектом розуміють також зміну термодинамічних і кінетичних властивостей кристала, коли хоча б один з його геометричних розмірів стає порівняльним з довжиною хвилі де Бройля електронів [4]. Квантово-розмірні ефекти грають ключову роль в поясненні оптоелектронних властивостей квантових точок. Ці ефекти пов'язані з квантуванням енергії носіїв заряду, рух яких обмежено в одному, двох або трьох напрямках. При обмеженні нескінченного кристала потенціальними бар'єрами або при створенні границь розділу виникають дискретні рівні квантування [4]. Величина енергії, яка необхідна для збудження електронно-діркових пар, визначається радіусом екситону Бора, який залежить від величини кулонівського взаємодії між електроном і діркою.

При переході до нанорозмірних частинок певного матеріалу, сам розмір наночастинок починає впливати на конфігурацію електронно-діркових пар. В цьому випадку енергетичний спектр системи безпосередньо визначається розміром частинки. Аналогічно переходам між рівнями енергії в атомі, при переході носіїв заряду між енергетичними рівнями в квантовій точці може випромінюватися або поглинатися фотон. Частотами переходів, тобто довжиною хвилі поглинання або люмінесценції, легко керувати, змінюючи розміри квантової точки. Використовуючи цей ефект, можна регулювати ширину забороненої зони безпосередньо змінюючи розмір частинок [5].

Яскравість світіння нанокристалів виявляється настільки високою, що стає можливим їх детектування як поодиноких об'єктів за допомогою флуоресцентного мікроскопа. З численних літературних даних відомо, що найбільшою інтенсивністю світіння і найвужчим піком флуоресценції володіють квантові точки CdSe з емісією близько 625 нм – розмір близько 6 нм [7]. Особливістю квантових точок є їх висока в порівнянні з органічними

речовинами фотостабільність. Вони не вицвітають протягом декількох годин і навіть днів, в той час як характерні часи знебарвлення звичайних люмінофорів обмежені одиницями хвилин.

1.2. Методи отримання квантових точок

Серед сучасних технологічних методів отримання ансамблів квантових точок можна вирізнити три порівняно самостійні підходи до розв'язання цієї задачі [1, 2]. На сьогоднішній день широко застосовуються три основні способи отримання квантових точок: метод електронно-променевої епітаксії, газофазова епітаксія та метод колоїдного синтезу. Наночастинки, що отримуються такими методами, мають вузький розподіл за розмірами, задану форму і структуру.

1.2.1. Метод молекулярно-променевої епітаксії.

Одним з ефективних способів виготовлення квантово-розмірних структур є молекулярно-променева епітаксія [1]. Дана технологія є досконалою технологією вирощування монокристалічних шарів і дозволяє контролювати товщину шарів на рівні атомних розмірів. Особливістю технології є високий рівень контролю умов конденсації атомів або молекул і можливість керування цим процесом з великою точністю. На напівпровідникову підкладку напілюють з високою точністю шари з іншого напівпровідника, і під час нарощування шарів атоми починають збиратися в кластери, оскільки при значній відмінності сталої кристалічної ґратки підкладки та ґратки вирощуваного кристала більш енергетично вигідним є утворення острівців, ніж рівномірна однорідна поверхня.

Останніми роками було виявлено, що при низьких температурах росту під час пошарового росту напівпровідника можна формувати на поверхні майже однакові за розміром острівці [4]. Острівці пірамідальної форми практично не містять дефектів і є квантовими точками. Фізичною причиною

формування квантових точок в процесі їх самоорганізації є зменшення енергії деформації системи. Зокрема, якщо на підкладці з арсеніду галію нарощувати шар арсеніду індію, параметри ґратки якого є більшими, то виникнуть пружні напруги, що обумовлюють зростання розмірів квантових точок арсеніду індію на поверхні арсеніду галію. Поверхня покривається пірамідками арсеніду індію з розмірами в декілька десятків ангстрем.

Завдяки такій технології стало можливим виготовляти СВЧ й оптичні прилади, що вимагають високої точності виконання. Перевагою даного методу є можливість створення строго впорядкованих квантових точок однакових розмірів і навіть їх горизонтальних і вертикальних масивів. Однак, існують і недоліки цього методу: пірамідальна форма не може бути описана моделлю сферичних об'єктів, а, значить, стає неможливим розглядати дані структури як подібні до атома. Крім того, такий метод дуже складний і дорогий.

У методі газофазової епітаксії на кристалічну підкладку осаджують необхідну речовину, що отримується в результаті хімічної реакції з газової фази [1]. Якщо осаджувати декілька моношарів, то можна отримати поверхню, яку будуть покривати пірамідки – квантові точки. Причина їх формування – така ж, як і при вирощуванні за допомогою молекулярно-променевої епітаксії.

В даний час найбільший інтерес викликають гетеронаноструктури з квантовими точками [1, 4]. Основне технічне застосування таких квантово-розмірних структур цього типу можливе в розробках світловипромінювальних приладів, перш за все лазерів для волоконно-оптичних ліній зв'язку. Також значні можливості дає легування перехідними металами структур на основі напівпровідників.

Розбіжність у сталих кристалічних ґраток гетероструктури, що, як правило, вважається її недоліком, виявилось важливою властивістю в технології отримання так званих самоорганізованих квантових точок [1]. Під самоорганізацією розуміють спонтанне формування впорядкованих

макроскопічних структур з менш впорядкованого середовища.

Якщо на поверхні з матеріалу А напилюється тонкий однорідний шар матеріалу В, то в шарі виникає атомна структура, і він має форму, при якій вільна енергія системи буде мінімальна [4]. Факторами, що визначають напрямок і кінцевий результат самоорганізації, є неузгодженість сталих ґраток матеріалів А і В, що створює пружні напруги в системі. При одних значеннях цих параметрів може утворитися однорідний шар матеріалу В, що повторює структуру підкладки. При інших значеннях може виявитися більш енергетично вигідним, щоб матеріал В утворив масив напружених кластерів певних розмірів і форми або зібрався в один великий кластер.

Експериментально встановлено, що при осадженні спостерігаються три типи початкової стадії росту шару на підкладці: 1) Пошарове зростання, яке спостерігається у випадку, коли стала ґратки матеріалу В мало відрізняється від сталої ґратки матеріалу А; 2) Острівцеве (тривимірне) зростання шару спостерігається у випадку, коли узгодження сталих ґраток є поганим; 3) У випадку проміжного механізму росту спочатку відбувається пошарове зростання шару В, яке потім переходить в острівцеве зростання [1]. Останній механізм використовують для отримання самоорганізованих квантових точок. Найважливіший результат даного механізму – це можливість отримання масиву однорідних за розмірами, бездефектних, напружених нанокластерів, що володіють властивостями квантових точок. Часто застосовується отримання масивів квантових точок за допомогою молекулярно-променевої епітаксії з використанням механізму росту Странського-Крастанова [4]. Але квантові точки, отримуються в процесі такого вирощування сильно напруженими. Це обумовлює суттєві порушення енергетичного спектру квантових точок.

Як приклад розглянемо нарощування шару Ge на підкладку Si [4]. В цьому випадку через невідповідність параметрів кристалічних ґраток в останньому виникають пружні деформації. Упорядковану систему квантових точок, які спонтанно виникають, можна розглядати як рівноважну структуру

пружних доменів, рівновага якої визначається з умови мінімуму вільної енергії системи:

$$F = F_d + F_b + F_s, \quad (1)$$

де F_d – вільна енергія доменів; F_b – вільна енергія границі доменів; F_s – енергія, зв'язана з пружною деформацією.

Розрахунок показує, що повна вільна енергія поверхні підкладки з острівцями має мінімум за деякого оптимального розміру основи острівця, що росте, і його орієнтації щодо кристалографічної орієнтації поверхні підкладки. На поверхні (100) кристалічної підкладки кубічної структури вільна енергія має мінімум під час утворення періодичної квадратної ґратки острівців з векторами трансляції основи в напрямках [010] і [001].

Як свідчать результати дослідження процесів росту, у випадку, коли неузгодженість параметрів кристалічної ґратки шару і підкладки є значною, нарощування епітаксією острівців є стабільним. За заданих умов росту вони мають чітко визначені розміри і форми. Для випадку нарощування германію на кремнії спостерігаються по суті чотири різновиди таких форм: невеликі пагорби (передпіраміди), квадратні піраміди з боковою огранкою {105}, видовжені в основі піраміди з тією самою {105} боковою огранкою і великі куполи з огранкою боковими поверхнями різної орієнтації [4]. На початковому етапі росту формуються невисокі передпіраміди, які за подальшого росту трансформуються в піраміди. Великі куполи формуються, якщо покриття германієм сягає понад п'ять моношарів. На завершення зазначимо, що на сьогодні методами МПЕ вдається вже виростити не тільки моношар пірамід Ge на поверхні Si, чи моношар пірамід InAs на поверхні GaAs, але і послідовні шари ансамблів квантових точок [1].

1.2.2. Хімічні методи.

Для синтезу колоїдних квантових точок використовуються також хімічні методи [1, 4]. Такі підходи, засновані як на "дробленні" речовини (зверху-вниз), так і на

"виросуванні" нанокристалів (знизу-вгору). Традиційним методом отримання квантових точок є метод синтезу в неполярних середовищах (металоорганічний синтез). В цьому методі синтез колоїдних квантових точок відбувається внаслідок створення монодисперсних колоїдних розчинів першого типу методом конденсації фази з пересиченого розчину. Колоїдні частинки в цьому випадку мають характерну кристалічну структуру і високу здатність до агрегації.

Колоїдний метод є методом росту зерен і дозволяє сильно варіювати концентрації колоїдних частинок в розчині [1]. В органічний розчинник вводять розчини з елементів II і IV груп таблиці Менделєєва, які осідають на молекулах розчинника. При проведенні таких реакцій необхідно ретельно дотримуватися ряду параметрів, таких як рівень рН і концентрація ряду органічних сполук в системі, оскільки це істотно впливає на розміри частинок в розчині. Дана технологія дозволила вперше здійснити синтез розчинів колоїдних квантових точок з відносно високим ступенем монодисперсності і квантовим виходом більше 9%. Синтез квантових точок даним методом відбувається в кілька етапів: 1) нуклеаризація; 2) ріст зародків; 3) стадія дозрівання Оствальда.

Розглянемо більш докладно, як відбувається процес синтезу [1]. Загальна методика приготування колоїдних розчинів з наночастинками полягає в наступному. У гаряче дисперсійне середовище впорскується склад, що містить хімічні реагенти з елементами потрібних груп. Відбувається швидка реакція і утворюються локально пересичені розчини, в результаті чого утворюються зародки твердої фази – нуклеаризація. Ріст квантових точок з пересиченому розчині відбувається досить швидко, таким чином, концентрація розчину практично миттєво досягає рівня насичення, трохи перевершуючи його. На третьому етапі частинки, які досягли певного критичного розміру, починають рости внаслідок розчинення дрібніших частинок (дозрівання Оствальда, ефект Кельвіна). Тоді в певний момент часу наночастинки набувають деякого критичного розміру, більше якого вони не ростуть, а менше – розчиняються. Оскільки розглянутий процес є виключно дифузійним, то основним параметром для його регулювання є тільки температура.

1.3. Характеризація квантових точок

Розглянемо деякі основні методи характеризації квантових точок [5, 6]. Механізм люмінесценції в твердому тілі відрізняється в залежності від того, відбувається вона за участю електронної підсистеми всього кристалу чи за участю домішкового центра. Що стосується першого типу, міжзонної

люмінесценції, обумовленої електронними переходами між валентною зоною і зоною провідності, то вона вже добре і детально вивчена [6]. Однак зі зменшенням розмірів світловипромінюючих нанокристалів роль міжзонної люмінесценції помітно знижується – починає домінувати домішкова люмінесценція, яка обумовлена електронними переходами між зонами і донорно-акцепторними рівнями домішкових і поверхневих атомів. Напівпровідникові квантові точки є унікальним оптичним підсилюючим середовищем, довжина хвилі люмінесценції якого залежить від розміру квантової точки. Це дає можливість налаштовувати довжину хвилі люмінесценції квантової точки до положення забороненої зони кристала [6].

Інформація про фазовий склад, а також про середній розмір нанокристалів може бути отримана методом рентгенівської дифракції [1]. Для частинок нанометрового розміру рефлекси відображень на дифрактограмі розширюються. Величина розширення пов'язана із середнім розміром нанокристалів (точніше, областей когерентного розсіювання) за формулою Дебая-Шерера. Розрахунок за цією формулою дозволяє знайти середній розмір нанокристалів.

Фізико-хімічні властивості сполук в конденсованому стані визначаються їх електронно-енергетичним будовою, яка в значній мірі залежить від локальної структури досліджуваного зразка. Останнім часом важливим інструментом для дослідження тонких деталей нанорозмірної атомної структури малих квантових частинок є XANES-спектроскопія рентгенівського поглинання в найближчій до краю поглинання області [6]. XANES-спектроскопія дозволяє з високою точністю отримувати інформацію про електронну будову і тривимірної атомну структуру навколо досліджуваного типу атомів в матеріалах, в тому числі і без подальшого порядку в розташуванні атомів. На основі XANES-спектроскопії можуть бути визначені довжини зв'язків з точністю до 0,001 нм, а кути зв'язків – з точністю до декількох градусів. Однак XANES-спектроскопія є непрямим методом дослідження. Для виділення структурної інформації потрібно

проводити розрахунок спектрів для структурних моделей, в тому числі з використанням обчислювальних кластерів [4]. До теперішнього часу застосування методу XANES стримувалося складністю в описі фізичних процесів і високих вимог до роздільної здатності експериментального обладнання. У поєднанні з комп'ютерним моделюванням, спектроскопія XANES є ефективним інструментом, що дозволяє з високим ступенем точності отримувати інформацію про локальну атомну структуру напівпровідникових квантових точок, в тому числі і легованих атомами перехідних і рідкоземельних елементів. Таким чином, аналізуючи структуру спектрів XANES, можна визначити не тільки відстані між сусідніми атомами а кристалічній ґратці, а й отримати кутовий розподіл, а, отже, повну геометричну структуру досліджуваного зразка.

1.4. Основні застосування квантових точок

Квантові точки мають великий потенціал практичного застосування. Вони можуть знайти застосування в оптоелектричних системах, таких як світловипромінюючі діоди, лазери, комірки сонячних батарей і фотоелектричних перетворювачів, біологічні маркери і т.д.[1, 5, 6]. В першу чергу це пов'язано з можливістю контролювати та змінювати ефективну ширину забороненої зони зміною розміру квантової точки. Разом з цим зазнають змін такі оптичні властивості системи, як довжина хвилі люмінесценції та межі області поглинання. Іншою важливою особливістю квантових точок є здатність отримувати їх у вигляді золів (розчинів). Це дозволяє легко формувати покриття з квантовими точками дешевими методами або наносити квантові точки за допомогою друку струменевим методом на поверхню. Всі ці технології дозволяють уникнути при створенні пристроїв на основі квантових точок дорогих вакуумних технологій, традиційних для мікроелектронної техніки.

Перспективним є використання структур з квантовими точками для створення напівпровідникових лазерів [6]. Можливість варіювання довжини хвилі люмінесценції є принциповою перевагою для створення нових лазерних середовищ. В існуючих лазерах довжина хвилі люмінесценції є фундаментальною характеристикою середовища. Інша перевага квантових точок – це висока фотостійкість в порівнянні з органічними барвниками. Квантові точки володіють властивостями неорганічних систем. Основною трудностю в побудові лазерів на квантових точках є малий час життя збудженого стану і побічний процес оже-рекомбінації, що вимагає високої інтенсивності накачування.

На даний час вдалося зафіксувати процес вимушеної генерації і створити прототип тонкошарового лазера при використанні підкладки з дифракційною ґраткою [6]. Електрони у квантовій точці здійснюють переходи з рівнів зони провідності на рівні валентної зони, що супроводжується випромінюванням фотона з енергією, що дорівнює різниці енергій рівнів розмірного квантування. У випадку, коли в структурі з великою кількістю однакових квантових точок, вдається ініціювати такі переходи електронів, то може виникнути лазерне випромінювання. Електрони збуджуються на рівні зони провідності, як правило, при проходженні через структуру струму.

У напівпровідникових квантових точках спостерігається зниження порогового струму лазерної генерації, можливими є великі швидкості модуляції випромінювання. На даний час отримана лазерна генерація від структур з квантовими точками [6]. Основною проблемою залишається технологічна задача зменшення розкиду розмірів квантових точок при вирощуванні структур.

Можливість керувати довжиною хвилі люмінесценції і простота створення структури з квантовими точками надають великі можливості для формування світлодіодів [7, 8]. Для створення світлодіода моношар квантових точок розміщують між шарами, що мають провідність p - і n -типів.

Говорячи про світлодіоди, не можна не згадати про "білі" світлодіоди, які можуть стати альтернативою стандартним лампам розжарювання. Квантові точки можуть бути використані для коригування світла в напівпровідникових світлодіодах. У таких системах за допомогою напівпровідникового синього світлодіода використовується оптичне накачування шару, що містить квантові точки. Перевагою квантових точок в даному випадку є високий квантовий вихід, велика фотостійкість, і можливість скласти багатоконпонентний набір з квантових точок з різними довжинами емісії, щоб отримати ближчий до "білого" спектр випромінювання.

Досить перспективним є також створення флуоресцентних міток на основі квантових точок [11]. До переваг квантових точок перед органічними барвниками у створенні флуоресцентних міток можна віднести можливість контролю довжини хвилі люмінесценції, стабільність люмінесценції до дії навколишнього середовища, значний коефіцієнт екстинкції. Також можна відзначити можливість хімічної (або навіть біологічної) модифікації поверхні квантових точок, що дозволяє здійснити селективне зв'язування з біологічними об'єктами.

1.5. Особливості енергетичного спектру квантових точок

1.5.1. Загальна характеристика спектру низьковимірних структур.

Квантові точки є нульвимірними низькорозмірними структурами, тому вони володіють рядом спільних властивостей щодо енергетичного спектру з двовимірними і одновимірними квантовими системами [2, 3]. Проте у квантовій точці, на відміну від одновимірних чи двовимірних квантових систем, властивості електронів не можна описати використовуючи представлення руху електронів як рух квазічастинок ідеального газу. Пояснюється це тим, що у квантовій точці довжина вільного пробігу електронів є набагато більшою за її геометричні розміри, відповідно механізми протікання електричного струму в таких

структурах є іншим. Це означає, що зміни в стані електронів у квантових точках, зводяться до енергетичних переходів між різними дискретними енергетичними рівнями нульвимірної системи, а не до їх переміщення у реальному просторі [12].

Електрони і дірки в напівпровідниковій квантовій точці знаходяться в потенціальній ямі, яка сформована квантовою точкою. Частинка знаходиться в потенціальній ямі, якщо вона перебуває у деякій області простору, в якій потенціальне поле має мінімум. Область простору, яка оточує потенціальну яму, називається потенціальним бар'єром. Основними характеристиками потенціальної ями, які визначають її вплив на поведінку квазічастинок, є глибина ями, її вимірність та форма, а також ширина потенціального бар'єра, який оточує яму.

Ширина потенціального бар'єра важлива з того погляду, що залежно від неї квантово-механічна частинка з різною ймовірністю знаходитиметься в межах потенціальної ями [2]. Якщо бар'єр нескінченно широкий, то частка ніколи не покине яму, у випадку, коли її енергія менша за глибину цієї ями (висоту потенціального бар'єра). Якщо ширина потенціального бар'єру скінченна, то існує відмінна від нуля ймовірність знайти частку за межами потенціальної ями, навіть якщо її енергія менша за висоту потенціального бар'єра, і ця ймовірність тим більша, чим вужчий бар'єр за заданої його висоти. Потенціальна яма вважається нескінченно глибокою, якщо максимальне значення потенціального поля, що оточує яму, є нескінченно великим. Потенціальний бар'єр вважається нескінченно широким, якщо максимальне значення потенціального поля досягається на безмежності.

Коли говорять про вимірність потенціальної ями, мають на увазі, що залежно від кількох із координат X, Y, Z у потенціальному полі системи спостерігається мінімум. Яма буде одновимірною, якщо потенціальне поле залежить тільки від однієї із координат і за її фіксованого значення не залежить від двох інших координат. Відповідно поведінка квазічастинок в одновимірних системах – це їх поведінка у двовимірних потенціальних ямах,

а в нульвимірних системах – це поведінка квазічастинок в тривимірних потенціальних ямах.

1.5.2. Квантування енергії в низьковимірних структурах.

Форму потенціальної ями визначає аналітична залежність потенціального поля від координати [3]. Потенціальна яма прямокутного типу (рис. 1) є добрим наближенням для різних штучних структур, зокрема таких, як тонкі плівки, подвійні гетероструктури, композиційні надгратки тощо.

$$U(x) = 0, \quad \text{за } 0 < x < a;$$

$$U(x) = U_0, \quad \text{за } 0 > x > a.$$

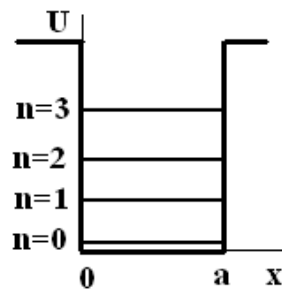


Рис. 1. Прямокутна потенціальна яма. U_0 – глибина ями, a – ширина ями.

Енергетичний спектр квантових частинок у потенціальній ямі знаходиться на основі розв'язку відповідного рівняння Шредінгера. Розв'язок показує, що для нескінченно глибоких потенціальних ям енергетичний спектр квазічастинок у них має вигляд [3]:

прямокутна потенціальна яма:
$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n+1)^2; n = 0, 1, 2, \dots$$

параболічна потенціальна яма:
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega; \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}; n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

гіперболічна потенціальна яма:
$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 (n+1)^2}; n = 0, 1, 2, \dots$$

Як випливає з (2), в потенціальній ямі енергія частинки завжди квантується. Якщо потенціальна яма нескінченно глибока, то і кількість дискретних рівнів у ямі нескінченно велика. В ямі скінченної глибини

кількість рівнів буде скінченною. З формул (2) зрозуміло, що основний стан системи, який реалізується, коли $n = 0$, ніколи не відповідає дну потенціальної ями. Це математично підтверджує той висновок, що квантова частка ніколи не потрапляє на дно потенціальної ями.

З наведених співвідношень видно, що характер квантування енергетичного спектра квантової частинки, тобто взаємне розташування квантових рівнів її енергії в потенціальній ямі, принципово залежить від форми ями. Знайдемо різницю між енергіями сусідніх рівнів як функцію порядкового номера рівня [3]:

$$\begin{aligned} \text{для прямокутної ями:} \quad \Delta E_{n+1,n} &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+3), \\ \text{для параболічної ями:} \quad \Delta E_{n+1,n} &= \hbar\omega, \\ \text{для гіперболічної ями:} \quad \Delta E_{n+1,n} &= -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{2n+3}{(n+2)^2(n+1)^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Одержані співвідношення показують, що в ямі параболічного типу віддаль між двома сусідніми рівнями не залежить від порядкового номера рівня. У ямі прямокутного типу енергетична віддаль між сусідніми енергетичними рівнями зростає в міру зростання порядкового номера рівня. У ямі гіперболічного типу з ростом n віддаль між сусідніми енергетичними рівнями зменшується, тобто, чим вищими є рівні на шкалі енергії, тим віддаль між ними є меншою.

Висновок про залежність енергетичного спектра частинки в квантовій ямі від її форми і структурних параметрів є дуже важливим у прикладному сенсі, оскільки він означає, що принципово існує технологічна можливість цілеспрямовано змінювати енергетичний спектр низькорозмірних структур, змінюючи форму потенціальних ям, що описують такі структури. У межах заданої форми ями енергетичний спектр частинки в ямі можна змінювати, змінюючи структурні параметри ями.

В одновимірній потенціальній ямі енергія частинки квантується

тільки у напрямку, перпендикулярному до стінок потенціальної ями. У двох інших напрямках рух частинки залишається вільним. Тому для цих напрямків руху її енергія змінюється неперервно і в найпростішому випадку може бути подана параболічним законом дисперсії [3]:

$$E(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}. \quad (4)$$

Загальна ж енергія частинки: $E = E_n + E(k_x, k_y)$. Наприклад, для прямокутної ями вона має вигляд [3]:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n+1)^2 + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m}. \quad (5)$$

Співвідношення (5) відображає той факт, що для напрямку від стінки до стінки одновимірної потенціальної ями енергія частинки змінюється дискретно, а для напрямків, паралельних до стінок ями, – неперервно.

Якщо графічно зобразити порівняльні залежності законів дисперсії $E(\mathbf{k})$ для вільної частинки і частинки у прямокутній потенціальній ямі, то отримаємо картину, показану на рис. 2.

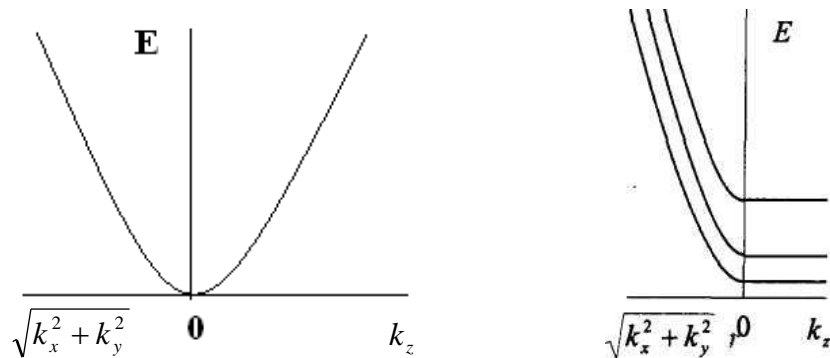


Рис. 2. Енергетичний спектр вільної частки (зліва) і частинки в прямокутній потенціальній ямі (справа)

Описані вище структури є шаруватими, тобто рух носіїв або обмежений в одному напрямку потенціальними бар'єрами, або на рух носіїв накладається додатковий потенціал в певному напрямку як у випадку

надгратки. В шаруватих структурах рух носіїв в двох інших напрямках нічим не обмежений. Наступний крок – це накласти обмеження в русі електронів вздовж ще одного напрямку, так що вільно рухатися він міг би тільки вздовж одного напрямку. Тоді отримуються так звані квантові дроти. Зрозуміло, що характерні розміри такого дроту в двох обмежуючих напрямках повинні бути порядку десятків нм. Тоді описані вище квантові ефекти будуть проявлятися вже в двох напрямках. В цьому випадку носії можуть вільно рухатися лише в одному напрямку – вздовж дроту. В поперечному перерізі енергія квантується і приймає дискретні значення E_{mn} (як будь-який двовимірний рух, вони описуються двома квантовими числами, m і n). Повний спектр при цьому є дискретно-неперервним, але тільки з одним неперервним ступенем вільності [3]:

$$E = E_{mn} + \frac{p_x^2}{2m}. \quad (6)$$

Спектр таких структур представляє собою сукупність підзон розмірного квантування, але вже не двовимірних, а одновимірних.

В квантовій точці рух носіїв обмежений в усіх трьох напрямках. Енергетичний спектр тут є дискретним, описується трьома дискретними квантовими числами і має вигляд $E=E_{lmn}$.

Отже, у твердотільних структурах, де хоча б вздовж одного напрямку рух носіїв обмежено дуже малою областю, яка за розмірами дорівнює де-бройлівській довжині хвилі носіїв, енергетичний спектр носіїв помітно змінюється і стає частково або повністю дискретним. Такі зміни спектру за рахунок розмірного квантування приводять до суттєвих змін всіх електронних властивостей системи порівняно з масивним зразком того ж матеріалу.

РОЗДІЛ 2

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР БІНАРНИХ КУБІЧНИХ НАПІВРОВІДНИКІВ ТА ЇХ КВАНТОВИХ ТОЧОК В МЕТОДІ СИЛЬНОГО ЗВ'ЯЗКУ

2.1. Коротка характеристика методу сильного зв'язку.

Для розрахунку енергетичного спектру низьковимірних структур використовують два основні підходи: напівемпіричні методи та мікроскопічні методи з перших принципів [13]. Методи розрахунку з перших принципів вимагають значних комп'ютерних ресурсів і тому можуть бути застосовані для системи з порівняно невеликою кількістю атомів – декілька сотень. За допомогою напівемпіричних методів можна розглядати системи зі значно більшою кількістю атомів. Дані методи базуються на використанні ряду параметрів, які вибираються на основі експериментальних даних, але підбираються таким чином, щоб розрахунок енергетичного спектру системи добре узгоджувався з експериментальними даними [14].

Найбільш популярними напівемпіричними методами є метод псевдопотенціалу та методи сильно і слабозв'язаних електронів [13]. Метод псевдопотенціалу базується на припущенні що електрони в кристалі є майже вільними, тому їх хвильові функції в хорошому наближенні можна вважати плоскими хвилями. В методі сильного зв'язку вважається, що електрони, так само як і в атомах, сильно зв'язані зі своїми ядрами. При утворенні кристалу атоми зближуються і хвильові функції сусідніх електронів починають перекриватися. Тоді хвильову функцію електрона в кристалі можна вибирати як лінійну комбінацію атомних хвильових функцій. Такий підхід відомий як метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) або метод сильного зв'язку [14]. Енергетичний спектр кристалу в даному методі буде визначатися рядом параметрів, які залежатимуть від перекриття хвильових функцій на окремих атомах та взаємодії між ними.

Гамільтоніан системи в методі сильного зв'язку записують в базисі центрованих на вузлах з радіус векторами \vec{R}_n атомних хвильових функцій $\psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n)$. Індекс α відповідає орбітальному квантовому числу та спіну електрона певної атомної орбіталі. В результаті хвильова функція електрона кристалу є лінійною комбінацією атомних орбіталей $|n, \alpha\rangle = \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n)$ [14]:

$$\Psi = \sum_{n\alpha} c_{n\alpha} |n\alpha\rangle. \quad (7)$$

В базисі (7) для рівняння Шредінгера кристалу матимемо [14]

$$\sum_{n'\alpha'} [H_{n\alpha, n'\alpha'} - ES_{n\alpha, n'\alpha'}] c_{n'\alpha'} = 0. \quad (8)$$

Тут E – енергія; $H_{n\alpha, n'\alpha'}$ і $S_{n\alpha, n'\alpha'}$ – матричні елементи гамільтоніану та інтеграли перекриття відповідно:

$$H_{n\alpha, n'\alpha'} = \langle n\alpha | H | n'\alpha' \rangle, \quad (9)$$

$$S_{n\alpha, n'\alpha'} = \langle n\alpha | n'\alpha' \rangle. \quad (10)$$

Розв'язком системи рівнянь (8) є шукані значення енергії E , які можна знайти з умови [14]

$$\det | \hat{H} - E S | = 0. \quad (11)$$

Таким чином енергетичний спектр кристалу в методі сильного зв'язку буде визначатися величиною матричних елементи гамільтоніану (9).

Хвильові функції $|n, \alpha\rangle$ записати в загальному випадку в аналітичному вигляді неможливо. Невідомим є також загальний аналітичний вигляд кристалічного потенціалу, який відповідає за взаємодію між атомами. Аналітичний вигляд потенціалу можна наближено отримати тільки для ряду простих наближень. Тому розрахунок матричних елементів гамільтоніану у випадку конкретного напівпровідникового матеріалу є досить складним і трудомістким.

В емпіричних моделях кристалічний потенціал і атомні базисні функції

не моделюють, а відразу шукають наближення до матричних елементів гамільтоніану [14, 15]. Отже, в методі сильного зв'язку матричні елементи гамільтоніану вважають деякими параметрами моделі, які вибирають таким чином, щоб отримати найкраще узгодження результатів моделі із зонною структурою напівпровідника, розрахованою з перших принципів чи отриманою експериментально. Результати, які отримуються в різних емпіричних моделях, будуть визначатися схемою за якою проводилася параметризація матричних елементів гамільтоніану.

Розглянемо детальніше формування молекулярних орбіталей та відповідні параметри перекриття для напівпровідників з кубічною симетрією, до яких належать більшість напівпровідників четвертої групи та бінарних напівпровідників групи A^2B^6 , A^3B^5 [15]. Валентним електронам таких напівпровідників відповідають атомні s - і p -орбіталі. Причому s -орбіталь одна, тоді як p -орбіталей є три: p_x , p_y , p_z . При зближенні двох атомів, на кожному з яких є по одній s - і три p -орбіталі, атомні орбіталі сусідніх атомів починають перекриватися і між електронами атомів виникає взаємодія. Така взаємодія між двома атомними орбіталями обумовлює виникнення молекулярних орбіталей, електрони яких вже не будуть належати окремим атомам одночасно. Можливі взаємодії такого типу є такими: s - s , s - p і p - p . В результаті будуть формуватися відповідні молекулярні орбіталі. Для s - s -взаємодії орбіталей, що виникає в результаті взаємодії, є симетричною, щодо перестановки двох атомів, то формується так звана зв'язуюча орбіталь. Може також сформуватися антизв'язуюча орбіталь, яка буде антисиметричною щодо перестановки двох атомів.

Концепцію зв'язуючих і антизв'язуючих орбіталей, яка характерна для хвильових функції молекул, можна легко перенести на кристали, якщо вважати, що в кристалі перекриваються тільки сусідні орбіталі атомів [15]. В кристалі такі зв'язуючі і антизв'язуючі орбіталі в результаті взаємодії розщеплюються в зони. З орбіталей, які заповнені електронами формуються валентні зони, а з незаповнених орбіталей – зони провідності.

2.2. Напівемпірична sp^3s^* -модель сильного зв'язку для розрахунку енергетичного спектру бінарних кубічних напівпровідників.

Напівпровідники групи A^2B^6 , зокрема CdSe мають кристалічну структуру цинкової обманки з двома атомами в елементарній комірці. Дана структура представляє собою дві гранецентровані ґратки Браве, які зміщені одна по відношенню до іншої вздовж просторової діагоналі кубічної ґратки на одну четверту довжини цієї діагоналі [15]. Вузли однієї гранецентрованої ґратки містять катіони – атоми Cd, а вузли іншої – аніони Se (див. рис. 3). Оточенням кожного катіону чи аніону є чотири атоми аніону чи катіону відповідно. Ці чотири атоми розташовані у вузлах правильного тетраедру на віддалі $a\sqrt{3}/4$ один від одного (a – стала кубічної ґратки).

Вузли примітивної ґратки кристалу визначаються вектором \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = i_1\mathbf{a}_1 + i_2\mathbf{a}_2 + i_3\mathbf{a}_3, \quad (12)$$

де $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – вектори елементарних трансляцій гранецентрованої ґратки; i_1, i_2, i_3 – цілі числа. Тоді рівноважне положення довільного атома кристалу буде визначатися вектором $\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_b$, де вектор $\boldsymbol{\tau}_b$ визначає розташування атома b в елементарній комірці ґратки, причому $b=1$ для катіона і $b=2$ для аніона.

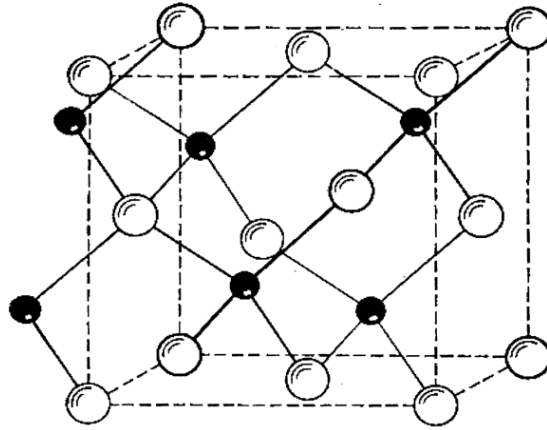


Рис. 3. Кристалічна ґратка кристалу зі структурою цинкової обманки. Заповнені кружечки відповідають атомам Cd, пусті – Se

З точки зору квантової механіки розрахунок енергетичного спектру електронів кристалу зводиться до знаходження розв'язків одноелектронного рівняння Шредінґера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Тут $\Psi(\mathbf{r})$ – хвильова функція електронів кристалу; $V(\mathbf{r})$ – кристалічний потенціал, який є періодичною функцією координати \mathbf{r} . В методі сильного зв'язку хвильову функцію $\Psi(\mathbf{r})$ представляють як лінійну комбінацію атомних орбіталей, які центровані на кожному атомі кристалічної ґратки [16]

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \alpha} C_{R\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (14)$$

Атомні хвильові функції $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ є атомними орбіталями типу α і розташовані на атомі ґратки з радіус вектором \mathbf{R} .

Хвильова функція такої періодичної системи як ідеальний кристал, є періодичною функцією радіус векторів \mathbf{R} . Тому хвильова функція має бути інваріантною по відношенню до трансляцій на вектори \mathbf{R} , тобто бути функцією Блоха, Це означає що хвильова функція кристалу має характеризуватися хвильовим вектором \mathbf{k} з першої зони Бріллюена. Блохівські хвильові функції можна представити у вигляді [14]:

$$|\mathbf{k} \alpha b\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_b)} |\varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_b)\rangle. \quad (15)$$

Тоді хвильова функція електрона в кристалі буде сумою блохівських хвиль (15), взятою по всіх атомних базисних функціях:

$$|n\mathbf{k}\rangle = \sum_{\alpha, b} c_{\alpha b}(n\mathbf{k}) |\mathbf{k} \alpha b\rangle. \quad (16)$$

Тут n – номер зони.

Підставляючи в (13) замість хвильової функції $\Psi(\mathbf{r})$ вираз (16), помноживши зліва на $\langle \mathbf{k} \beta b' |$ та провівши інтегрування по координаті, отримуємо систему рівнянь відносно коефіцієнтів розкладу $c_{\alpha b}(n\mathbf{k})$ [14, 16]:

$$\sum_{\alpha, b} \langle \mathbf{k} \beta b' | H | \mathbf{k} \alpha b \rangle c_{\alpha b}(n\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \sum_{\alpha, b} c_{\alpha b}(n\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{b'b}, \quad (17)$$

Для того, щоб система (17) мала нетривіальний розв'язок, її визначник повинен

дорівнювати нулю:

$$\det \left\| H_{\beta b', \alpha b}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{b'b} \right\| = 0. \quad (18)$$

Тут

$$H_{\beta b', \alpha b}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} \beta b' | H | \mathbf{k} \alpha b \rangle. \quad (19)$$

Остаточний вираз для матричних елементів гамільтоніану (19) отримується підстановкою в (19) явного виразу для $|\mathbf{k} \alpha b\rangle$ (15):

$$H_{\beta b', \alpha b}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} \beta b' | H | \mathbf{k} \alpha b \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_b + \boldsymbol{\tau}_{b'})} \langle 0 \beta b' | H | \mathbf{R} \alpha b \rangle. \quad (20)$$

Сумування в (20) потрібно проводити по всіх вузлах кристалічної ґратки.

Отже, в методі сильного зв'язку, для знаходження енергетично спектру електронів кристалу необхідно розрахувати матричні елементи гамільтоніану на атомних функціях $\langle 0 \beta b' | H | \mathbf{R} \alpha b \rangle$, які представляють собою інтеграли в прямому просторі:

$$\langle 0 \beta b' | H | \mathbf{R} \alpha b \rangle = \int \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0 - \boldsymbol{\tau}_{b'}) H(\mathbf{r}) \varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_b) d\mathbf{r}. \quad (21)$$

В загальному випадку аналітичний вигляд кристалічного потенціалу невідомий, тому представити інтеграли (21) аналітично не вдається. Дані інтеграли в методі емпіричного сильного зв'язку, не розраховуються, а отримуються з найкращого співпадання розрахованого енергетичного напівпровідника з відомими експериментальними значення спектру в певних точках зони Бріллюена [14, 16].

Атомний базис напівпровідників є сильно локалізованим, тому в переважній більшості випадків можна вважати, що відмінними від нуля є матричні елементи гамільтоніану, що описують взаємодію лише між найближчими сусідніми або другими сусідніми атомами. Крім того в атомний базис достатньо включати лише ті базисні функції, які відповідають валентним електронам, оскільки саме вони безпосередньо беруть участь у формуванні зв'язків у кристалі. В напівпровідниках групи A^2B^6 , в базис достатньо включити тільки s - і p -орбіталі катіона і аніона [15].

Отже, конфігурація валентних електронів атомів, що складають кристал, буде визначати кількість і тип атомних орбіталей, які потрібно включати у базис. Врахуємо що на зовнішніх оболонках атомів бінарних напівпровідників групи A^2B^6 є s - або p -електрони. Для сульфїду кадмію конфігурація зовнішніх валентних оболонок така: Cd –

$4p^65s^2$, Se – $5s^24p^4$. Тому в атомний базис сильного зв'язку достатньо включити s - і p -атомні орбіталі.

В результаті отримаємо, так званий, sp^3 -ортонормований базис. За допомогою цієї моделі можна досить точно розрахувати криві дисперсії валентної зони у більшості напівпровідників групи A^3B^5 , A^2B^6 . Проте для зони провідності вказаних напівпровідників результати розрахунку не досить добре корелюють з експериментальними даними. Для покращення моделей було запропоновано декілька підходів, один з яких, найбільш вдалий, носить назву напівемпірична sp^3s^* -модель сильного зв'язку [16]. Основна ідея даного підходу полягає в тому, що в набір атомних s - і p -функцій додатково включають “уточнюючі” катіонні та аніонні s^* -орбіталі. Дані орбіталі відповідають збудженим станам атомів, які формують зону провідності. Використовуючи такий підхід можна добре описати як валентні зони, так і зони провідності більшості напівпровідників, які володіють структурою цинкової обманки чи алмазу [16].

2.3. Матриця гамільтоніану об'ємного напівпровідника в напівемпіричній sp^3s^* -моделі сильного зв'язку.

Розглянемо гамільтоніан кристалу та матрицю гамільтоніану в sps^* -моделі сильного зв'язку, з врахуванням лише взаємодії між найближчими сусідами. Позначимо через $s_c, s_c^*, p_{xc}, p_{yc}, p_{zc}$ катіонні атомні орбіталі а через $s_a, s_a^*, p_{xa}, p_{ya}, p_{za}$ аніонні орбіталі.

Оточенням кожного катіону чи аніону в структурі цинкової обманки є чотири атоми аніонами чи катіонами відповідно. Вони розташовуються у вузлах правильного тетраедра (Рис. 4). Виберемо початок системи координат вибрати на катіонному вузлі. Тоді чотири сусідніх аніона матимуть координати:

$$\vec{d}_1 = \frac{a}{4}(1, 1, 1), \quad \vec{d}_3 = \frac{a}{4}(-1, 1, -1),$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(1, -1, -1), \quad \vec{d}_4 = \frac{a}{4}(-1, -1, 1). \quad (22)$$

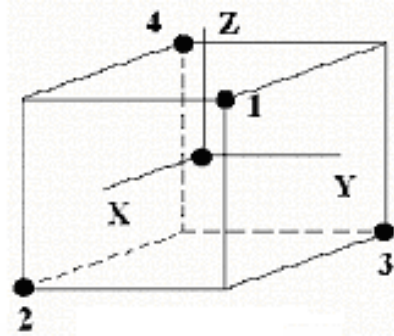


Рис. 4. Найближче оточення катіонного вузла в структурі цинкової обманки

Оточення аніонного вузла є аналогічним. Тільки в цьому випадку радіус-вектори \vec{d}_i будуть визначати положення сусідніх чотирьох катіонних атомів. Якщо вибрати початок системи координат на аніонному вузлі, то отримаємо:

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= \frac{a}{4}(-1, -1, 1), & \vec{d}_2 &= \frac{a}{4}(1, 1, -1), \\ \vec{d}_3 &= \frac{a}{4}(1, -1, 1), & \vec{d}_4 &= \frac{a}{4}(-1, 1, 1). \end{aligned} \quad (23)$$

У виразі для матричного елемента гамільтоніану (21) сумування по \mathbf{R} проводиться по всіх елементарних комірках кристалічної ґратки. Проте, якщо врахувати, взаємодію лише між найближчими сусідами, то в даній сумі залишаться доданки, які відповідають лише чотирьом вузлам кристалічної ґратки з радіус-векторами (22) або (23). Це означає що замість фазових множників $e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\tau_b+\tau_{b'})}$ матимемо чотири множники $e^{i\mathbf{k}\vec{d}_1}$, $e^{i\mathbf{k}\vec{d}_2}$, $e^{i\mathbf{k}\vec{d}_3}$, $e^{i\mathbf{k}\vec{d}_4}$.

Розглянемо спочатку матричні елементи гамільтоніану $H_{\beta b', \alpha \beta}$, для яких $b=b'$. Врахуємо, що інтеграли $(0\beta b | H | \bar{R}\alpha b)$ відмінні від нуля тільки

для $\mathbf{R}=0$. Для однакових орбіталей $\alpha = \beta$ матричні елементи $H_{\alpha b, \alpha \beta} = (0\alpha b | H | 0\alpha b)$ є не що іншим як енергією атомних рівнів, що відповідають атомним орбіталям α . Недіюганальні матричні елементи $\alpha \neq \beta$ в даному випадку всі є нульовими, тому що атомні хвильові функції є власними хвильовими функціями гамільтоніану відповідного атома. Отже, матриця гамільтоніану $H_{\beta b', \alpha \beta}$ матиме виключно діагональні матричні елементи $E_{sc}, E_{sa}, E_{pc}, E_{pa}$, які є енергіями відповідних атомних рівнів аніона і катіона.

Матричні елементи гамільтоніану для $b \neq b'$ будуть містити інтеграли в прямому просторі $\langle 0\beta b' | H | \mathbf{R}\alpha b \rangle$ на атомних s -, p -функціях, центрованих у вузлі $\mathbf{R}=0$ і на атомних s -, p -функціях, які розташовуються на сусідніх чотирьох вузлах з радіус векторами \vec{d}_i .

Якщо врахувати симетрію хвильових функцій атома, то можна зауважити, що для атомних s -, p -функцій ненульовими є лише чотири параметри перекриття $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}$ [7]. Інтеграли $(0\beta b' | H | \vec{R}\alpha b)$ виражаються через данні параметри на хвильових s -, p -функціях сусідніх вузлів таким чином [5]:

$$\begin{aligned} (s | H | s) &= V_{ss\sigma}, & (p_x | H | p_x) &= l^2 V_{pp\sigma} + (1 - l^2) \cdot V_{pp\pi}, \\ (s | H | p_x) &= l V_{sp\sigma}, & (p_x | H | p_y) &= l_m V_{pp\sigma} - l_m V_{pp\pi}, \\ (p_x | H | p_z) &= l_n V_{pp\sigma} - l_n V_{pp\pi}. \end{aligned} \quad (24)$$

Тут l, m, n є направляючими косинусами радіус-вектора, який з'єднує заданий вузол $\vec{R}=0$ з одним із чотирьох сусідніх. Якщо за початок системи координат вибрати катіонний вузол, та для направляючих косинусів матимемо:

$$\begin{aligned}\vec{d}_1, \quad (l, m, n) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1), & \vec{d}_2, \quad (l, m, n) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, -1, -1), \\ \vec{d}_3, \quad (l, m, n) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, 1, -1), & \vec{d}_4, \quad (l, m, n) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1, -1, 1).\end{aligned}\quad (25)$$

Всі інші матричні елементи отримуються з (25) циклічною перестановкою індексів.

Розглянемо спочатку як розраховується матричний елемент $H_{\beta b', \alpha \beta}$, де індекс α відповідає s -орбіталі аніона, а індекс β – s -орбіталі катіона. З врахуванням (24), (25) з (21) отримаємо:

$$H_{sc, sa}(\vec{k}) = V_{ss\sigma} e^{i\vec{k}\vec{d}_1} + V_{ss\sigma} e^{i\vec{k}\vec{d}_2} + V_{ss\sigma} e^{i\vec{k}\vec{d}_3} + V_{ss\sigma} e^{i\vec{k}\vec{d}_4} = V_{ss\sigma} g_0(\vec{k}), \quad (26)$$

де

$$g_0(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\vec{d}_1} + e^{i\vec{k}\vec{d}_2} + e^{i\vec{k}\vec{d}_3} + e^{i\vec{k}\vec{d}_4} \quad (27)$$

деяка функція хвильового вектора \mathbf{k} .

Матричний елемент $H_{sa, sc}(\mathbf{k})$ розраховується аналогічно, лише замість векторів \vec{d}_i з (22) потрібно використати вектори \vec{d}_i з (23). Незавжно показати, що даний матричний елемент є комплексно спряженим до матричного елемента (30), тобто $H_{sa, sc}(\mathbf{k}) = H_{sa, sc}^*(\mathbf{k})$. Тому матриця гамільтоніану є ермітовою.

Для матричних елементів $H_{sc, p\alpha a}$ ($\alpha = x, y, z$) на s -функції катіона і p_x -, p_y -, p_z -функціях аніона, враховуючи (28), отримаємо:

$$H_{sc, pxa} = \frac{V_{scpa}}{\sqrt{3}} g_1(\mathbf{k}), \quad H_{sc, pya} = \frac{V_{scpa}}{\sqrt{3}} g_2(\mathbf{k}), \quad H_{sc, pza} = \frac{V_{scpa}}{\sqrt{3}} g_3(\mathbf{k}), \quad (27)$$

де

$$g_1(\mathbf{k}) = e^{i\vec{k}\vec{d}_1} + e^{i\vec{k}\vec{d}_2} - e^{i\vec{k}\vec{d}_3} - e^{i\vec{k}\vec{d}_4},$$

$$g_2(\mathbf{k}) = e^{i\bar{k}d_1} - e^{i\bar{k}d_2} + e^{i\bar{k}d_3} - e^{i\bar{k}d_4}, \quad (28)$$

$$g_3(\mathbf{k}) = e^{i\bar{k}d_1} - e^{i\bar{k}d_2} - e^{i\bar{k}d_3} + e^{i\bar{k}d_4}.$$

Для матричних елементів $H_{p\alpha c, sa}$ ($\alpha = x, y, z$) на катіонних p_x -, p_y -, p_z -функціях і аніонних s -функціях отримуються наступні вирази:

$$H_{p_x a, sa} = \frac{V_{pcsa}}{\sqrt{3}} g_1(\mathbf{k}), \quad H_{p_y a, sa} = \frac{V_{pcsa}}{\sqrt{3}} g_2(\mathbf{k}), \quad H_{p_z a, sa} = \frac{V_{pcsa}}{\sqrt{3}} g_3(\mathbf{k}) \quad (29)$$

Матричні елементи, що можна отримати заміною індексів c на a є комплексно спряженими до (27), (29):

$$H_{sa, p\alpha c}(\mathbf{k}) = H_{p\alpha c, sa}^*(\mathbf{k}), \quad H_{sa, p\alpha c}(\mathbf{k}) = H_{p\alpha c, sa}^*(\mathbf{k}).$$

Матричні елементи (27), (29) відповідають s - p -взаємодії. Для матричних елементів на катіонних і аніонних p -функціях нескладно отримати наступні вирази:

$$H_{p_x c, p_x a}(\mathbf{k}) = \left(\frac{V_{pp\sigma}}{3} + \frac{2}{3} V_{pp\pi} \right) g_0(\mathbf{k}),$$

$$H_{p_x c, p_y a}(\mathbf{k}) = \left(\frac{V_{pp\sigma}}{3} + \frac{V_{pp\pi}}{3} \right) g_1(\mathbf{k}). \quad (30)$$

Для отримання інших матричних елементів, які відповідають p - p взаємодії, потрібно скористатися в (30) циклічною перестановкою індексів.

Матриця гамільтоніану бінарного напівпровідника в sp^3s^* -моделі напівемпіричного сильного зв'язку наведена в таблиці 1. Враховуючи, що s^* -орбіталі описують збуджені стани зони провідності, отримаємо, що на кожний атом буде припадати по дві хвильові функції s -типу і три p -типу (p_x, p_y, p_z). Отже сумарна кількість функцій, що припадає на один атом, дорівнює п'яти. З врахуванням того, що в елементарній комірці структури цинкової обманки є два атоми (катіон і аніон), загальна кількість атомних базисних функцій такого кристалу складатиме 10. Це означає, що розмірність матриці гамільтоніану кристалу в sp^3s^* -моделі сильного зв'язку буде 10×10 .

В таблиці використано такі позначення:

$$E_{ss} = V_{ss\sigma}, \quad E_{s\sigma pa} = \frac{V_{s\sigma pa}}{\sqrt{3}}, \quad E_{s^*\sigma pa} = \frac{V_{s^*\sigma pa}}{\sqrt{3}},$$

$$E_{s\sigma pc} = \frac{V_{s\sigma pc}}{\sqrt{3}}, \quad E_{s^*\sigma pc} = \frac{V_{s^*\sigma pc}}{\sqrt{3}}, \quad (31)$$

$$E_{xy} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})/3, \quad E_{xx} = (V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})/3.$$

2.4. Зонна структура об'ємного напівпровідника CdSe

В методі емпіричного сильного зв'язку пошук розв'язків стаціонарного рівняння Шредінгера (13) зводиться до знаходження власних значень матриці гамільтоніану [14]. Матричні елементи гамільтоніану виражаються через

Таблиця 1

Матриця гамільтоніану кристалу зі структурною цинкової обманки в базисі сильного зв'язку

| | s_c | s^{*c} | p_{xc} | p_{yc} | p_{zc} | s_a | s^{*a} | p_{xa} | p_{ya} | p_{za} |
|----------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| s_c | E_{sc} | 0 | 0 | 0 | 0 | $E_{ss} g_0(k)$ | 0 | $E_{scpa} g_1(k)$ | $E_{scpa} g_2(k)$ | $E_{scpa} g_3(k)$ |
| s^{*c} | 0 | E_{s^*c} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $E_{s^*cpa} g_1(k)$ | $E_{s^*cpa} g_2(k)$ | $E_{s^*cpa} g_3(k)$ |
| p_{xc} | 0 | 0 | E_{pc} | 0 | 0 | $E_{sapc} g_1(k)$ | $E_{s^*apc} g_1(k)$ | $E_{xx} g_0(k)$ | $E_{xy} g_2(k)$ | $E_{xy} g_3(k)$ |
| p_{yc} | 0 | 0 | 0 | E_{pc} | 0 | $E_{sapc} g_2(k)$ | $E_{s^*apc} g_2(k)$ | $E_{xy} g_3(k)$ | $E_{xx} g_0(k)$ | $E_{xy} g_1(k)$ |
| p_{zc} | 0 | 0 | 0 | 0 | E_{pc} | $E_{sapc} g_3(k)$ | $E_{s^*apc} g_3(k)$ | $E_{xy} g_2(k)$ | $E_{xy} g_1(k)$ | $E_{xx} g_0(k)$ |
| s_a | $E_{ss} g_0^*(k)$ | 0 | $E_{sapc} g_1^*(k)$ | $E_{sapc} g_2^*(k)$ | $E_{sapc} g_3^*(k)$ | E_{sa} | 0 | 0 | 0 | 0 |
| s^{*a} | 0 | 0 | $E_{s^*apc} g_1^*(k)$ | $E_{s^*apc} g_2^*(k)$ | $E_{s^*apc} g_3^*(k)$ | 0 | E_{s^*a} | 0 | 0 | 0 |
| p_{xa} | $E_{scpa} g_1^*(k)$ | $E_{s^*cpa} g_1^*(k)$ | $E_{xx} g_0^*(k)$ | $E_{xy} g_2^*(k)$ | $E_{xy} g_3^*(k)$ | 0 | 0 | E_{pa} | 0 | 0 |
| p_{ya} | $E_{scpa} g_2^*(k)$ | $E_{s^*cpa} g_2^*(k)$ | $E_{xy} g_3^*(k)$ | $E_{xx} g_0^*(k)$ | $E_{xy} g_1^*(k)$ | 0 | 0 | 0 | E_{pa} | 0 |
| p_{za} | $E_{scpa} g_3^*(k)$ | $E_{s^*cpa} g_3^*(k)$ | $E_{xy} g_2^*(k)$ | $E_{xy} g_1^*(k)$ | $E_{xx} g_0^*(k)$ | 0 | 0 | 0 | 0 | E_{pa} |

параметри сильного зв'язку, які отримуються з найкращого співпадання розрахованих електронних спектрів напівпровідника з відомими експериментальними значення в високосиметричних точках зони Бріллюена [17]. Визначені параметри сильного зв'язку для CdSe наведені в таблиці 2. В таблиці можна виділити декілька груп матричних елементів. Діагональні матричні елементи E_{sa} , E_{sc} , E_{pa} , E_{pc} , E_{s^*a} , E_{s^*c} визначають енергетичне положення s -, s^* - і p -рівнів. Матричні елементи $V_{ss\sigma}$, V_{s^*cpa} , V_{sapc} , $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$, E_{s^*apc} , E_{s^*cpa}) відповідають за катіон-аніонні зв'язки. Власні значення матриці гамільтоніану дають нам зонний спектр кристалу напівпровідника в довільній точці k зони Бріллюена. На рис. 5 представлено розраховану зонну структуру напівпровідника CdSe у вигляді залежності енергії від хвильового вектора вздовж деяких високосиметричних напрямків зони Бріллюена.

Таблиця 2

Параметри сильного зв'язку для напівпровідників CdSe

| Параметр | CdSe | Параметр | CdSe |
|------------|--------|----------------|-------|
| E_{sc} | 1.23 | $V_{ss\sigma}$ | -1.02 |
| E_{sa} | -10.58 | V_{sca} | 2.12 |
| E_{pc} | 7.97 | V_{sapc} | -1.99 |
| E_{pa} | 2.77 | V_{s^*ca} | 0.90 |
| E_{s^*c} | 7.26 | V_{s^*apc} | -0.27 |
| E_{s^*a} | 7.08 | $V_{pp\sigma}$ | 4.40 |
| | | $V_{pp\pi}$ | -0.44 |

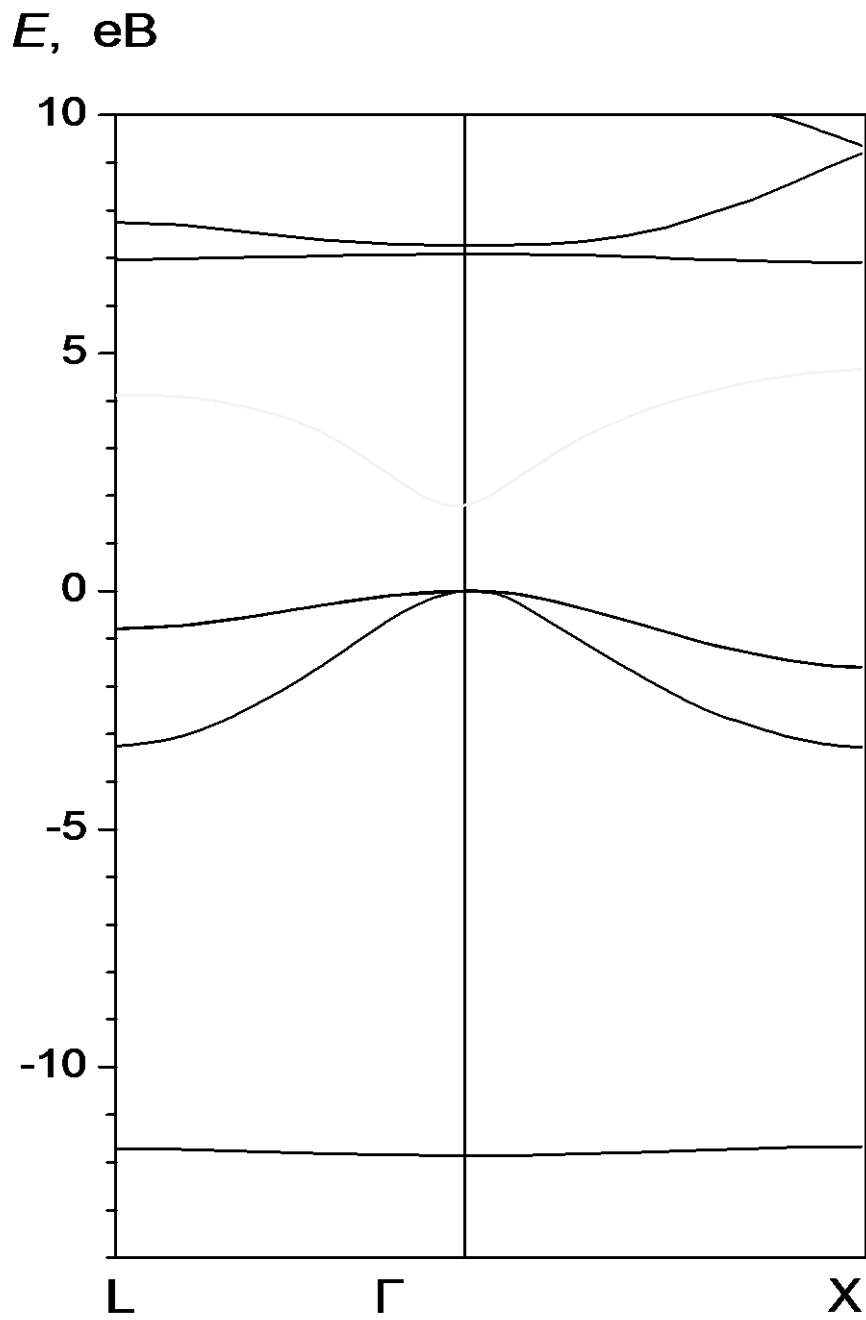


Рис. 6. Зонна структура і густина станів напівпровідника CdS в sp^3s^* моделі емпіричного сильного зв'язку.

2.5. Матриця гамільтоніану квантової точки.

Енергетичний спектр квантової точки в напівемпіричній моделі сильного зв'язку є власними значеннями матриці гамільтоніану квантової точки, яка отримується в базисі атомних функцій. Загальний вигляд цієї матриці та її розмірність будуть визначатися величиною квантової точки, а також кристалічною структурою напівпровідника, з якого утворена квантова точка. Надалі розглянемо квантову точку сферичної форми з радіусом R_d , яка утворена з напівпровідника групи A^2B^6 зі структурою цинкової обманки.

Для формування матриці гамільтоніану необхідно в першу чергу задати кількість атомів, що входять у квантову точку заданого діаметра R_d та визначити їх координати. Можна припустити, що при утворенні квантової точки атоми не змінюють свого положення відносно положення рівноваги. Тобто будемо вважати, що рівноважні положення атомів в квантовій точці співпадають з відповідними вузлами кристалічної структури цинкової обманки. Якщо вибрати за початок відліку атом катіону, то можна вважати, що в квантову точку входять атоми, які розташовуються на віддалі від початку системи координат, яка є не більшою за радіус квантової точки. Що стосується вибору атома, який є початком координат (катіон чи аніон), то це є важливим тільки у випадку квантових точок невеликого радіусу. Такі квантові точки мають охоплювати лише декілька координаційних сфер. Так, якщо діаметр квантової точки $D_{dot}=0,98$ нм, що відповідає трьом координаційним сферам, то для квантової точки CdSe (стала ґратки об'ємного напівпровідника CdSe $a=0,605$ нм), то кількість атомів катіонного N_c і аніонного N_a типу в такій квантовій точці буде практично однаковою. Тобто квантові точки з діаметром більшим за $R_{dot}=1,0$ нм можна вважати однаковими щодо фізичних властивостей стосовно кількості катіонних та аніонних атомів.

При побудові матриці гамільтоніану $H_{n\alpha, n'\alpha'}$ квантової точки напівпровідника CdSe, будемо вважати, що зв'язки, як і для об'ємного напівпровідника, формуються електронами валентних оболонок. Це означає, що в базис напівемпіричного сильного зв'язку входять тільки катіонні та аніонні s - і p -орбіталі. Якщо врахувати сильну локалізацію атомних хвильових функцій, то для формування матриці гамільтоніану достатньо вважати, що взаємодія має місце тільки між найближчими атомами в квантовій точці. В результаті структура матриці гамільтоніану квантової точки буде блочною. Окремі блоки матриці E_{ca} визначатимуть взаємодію між сусідніми катіонними та аніонними атомами. Матричні елементи кожного блоку E_{ca} ідентичні і визначаються співвідношеннями (24). Дані матричні елементи можна записати через направляючі косинуси l, m, n та параметри сильного зв'язку, що відповідають взаємодії катіон-аніон.

Направляючі косинуси для кожної пари катіон-аніонних атомів розраховуються за відомими радіус-векторами атомів. Кожний блок E_{ca} матриці гамільтоніану є матрицею, що має п'ять рядків і стовпців. Кожний індекс матриці блоку відповідає базисним s -, s^* -, p_x -, p_y -, p_z -функціям. В таблиці 3 наведено загальний вигляд блоків E_{ca} .

Таблиця 3

Блок матриці гамільтоніану квантової точки E_{ca} , що описує взаємодію сусідніх атомів катіона та аніона

| | s_a | s^*_a | p_{xa} | p_{ya} | p_{za} |
|----------|-------------------|---------------------|---|---|---|
| s_c | $V_{ss\sigma}$ | 0 | lV_{scpa} | mV_{scpa} | nV_{scpa} |
| s^*_c | 0 | 0 | lV_{s^*cpa} | mV_{s^*cpa} | nV_{s^*cpa} |
| p_{xc} | $lV_{pcsa\sigma}$ | $lV_{pcsa^*\sigma}$ | $l^2V_{pp\sigma} + (1-l^2) \cdot V_{pp\pi}$ | $lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$ | $lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$ |
| p_{yc} | $mV_{pcsa\sigma}$ | $mV_{pcsa^*\sigma}$ | $mlV_{pp\sigma} - mlV_{pp\pi}$ | $m^2V_{pp\sigma} + (1-m^2) \cdot V_{pp\pi}$ | $mnV_{pp\sigma} - mnV_{pp\pi}$ |
| p_{zc} | $nV_{pcsa\sigma}$ | $nV_{pcsa^*\sigma}$ | $nlV_{pp\sigma} - nlV_{pp\pi}$ | $nmV_{pp\sigma} - nmV_{pp\pi}$ | $n^2V_{pp\sigma} + (1-n^2) \cdot V_{pp\pi}$ |

В блоки матриці гамільтоніану $H_{n\alpha, n'\alpha'}$ для $n=n'$, аналогічно як і у випадку об'ємного напівпровідника, входять тільки матричні елементи E_{sc} , E_{sa} , E_{pc} , E_{pa} , які визначаються енергіями відповідних атомних катіонних та аніонних рівнів. Дані матриці є діагональними і позначено в таблиці 4 як E_c^d , E_a^d . Загальна структура матриці, утвореної N_c катіонними та N_a аніонними атомами представлена в Таблиці 4.

Таблиця 4

Загальна структура матриці гамільтоніану квантової точки

| | C_1 | C_2 | C_3 | .. | C_{Nc-1} | C_{Nc} | A_1 | A_2 | A_3 | .. | A_{Nc-1} | A_{Nc} |
|------------|----------|----------|----------|----|------------|----------|----------|----------|----------|----|------------|----------|
| C_1 | E_c^d | 0 | 0 | .. | 0 | 0 | E_{ca} | E_{ca} | E_{ca} | .. | E_{ca} | E_{ca} |
| C_2 | 0 | E_c^d | 0 | .. | 0 | 0 | E_{ca} | E_{ca} | E_{ca} | .. | E_{ca} | E_{ca} |
| C_3 | 0 | 0 | E_c^d | .. | 0 | 0 | E_{ca} | E_{ca} | E_{ca} | .. | E_{ca} | E_{ca} |
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| C_{Nc-1} | 0 | 0 | 0 | .. | E_c^d | 0 | E_{ca} | E_{ca} | E_{ca} | .. | E_{ca} | E_{ca} |
| C_{Nc} | 0 | 0 | 0 | .. | 0 | E_c^d | E_{ca} | E_{ca} | E_{ca} | .. | E_{ca} | E_{ca} |
| A_1 | E_{ac} | E_{ac} | E_{ac} | .. | E_{ac} | E_{ac} | E_a^d | 0 | 0 | .. | 0 | 0 |
| A_2 | E_{ac} | E_{ac} | E_{ac} | .. | E_{ac} | E_{ac} | 0 | E_a^d | 0 | .. | 0 | 0 |
| A_3 | E_{ac} | E_{ac} | E_{ac} | .. | E_{ac} | E_{ac} | 0 | 0 | E_a^d | .. | 0 | 0 |
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| A_{Nc-1} | E_{ac} | E_{ac} | E_{ac} | .. | E_{ac} | E_{ac} | 0 | 0 | 0 | .. | E_a^d | 0 |
| A_{Nc} | E_{ac} | E_{ac} | E_{ac} | .. | E_{ac} | E_{ac} | 0 | 0 | 0 | .. | 0 | E_a^d |

Кількість блоків в матриці гамільтоніану квантової точки залежатиме від радіусу квантової точки. Відповідно і розмірність матриці гамільтоніану буде визначатися розмірами квантової точки. Так, для квантової точки, радіус якої $R_d = 1$ нм, кількість атомів дорівнює $N = 17$, і розмірність матриці буде $N \cdot 5 = 85$. Зауважимо, що кількість атомів, що утворюють квантову точку сильно збільшується з розмірами квантової точки. Наприклад, для квантової точки з радіусом $R_d = 5,0$ нм, кількість атомів складає $N = 1863$, а розмірність матриці буде $N \cdot 5 = 9315$, що значно ускладнює проведення числових розрахунків.

Параметри сильного зв'язку, що визначають матричні елементи блоків матриці гамільтоніану квантової точки, вибиралися такими ж як і для об'ємного напівпровідника CdSe (Таблиця 2).

2.6. Енергетичний спектр квантової точки CdSe

Енергетичний спектр електронів квантової точки представляє собою набір дискретних рівнів, що є результатом розмірного квантування. На рис. 7, представлено енергетичні спектри сферичних квантових селеніду кадмію різного діаметра. Як свідчать розрахунки, зі збільшенням діаметру квантової точки зменшується віддаль між сусідніми енергетичними рівнями електронів. Спектр стає практично суцільним для квантових точок з радіусом більшим за 8,0 нм. Це означає, що для квантових точок такого радіусу, ефекти

розмірного квантування практично перестають проявлятися. Зауважимо, що нижчі за енергією енергетичні рівні електронів у квантовій точці заповнені електронами і формують валентну зону нанокристалу. Незаповнені електронами рівні відповідають зоні провідності квантової точки. Шириною забороненої зони квантової точки буде віддаль між найнижчим незаповненим рівнем зони провідності і найвищим рівнем валентної зони. Як свідчать результати розрахунків (рис. 7), ширина забороненої зони квантової точки зі збільшення діаметра квантової точки зменшується і прямує до значення ширини забороненої зони об'ємного напівпровідника CdSe.

В даній роботі проведено розрахунок енергетичного спектру сферичної квантової точки напівпровідника CdSe для квантових точок різного діаметра. Максимально можливий діаметр квантової точки обмежений ресурсами комп'ютера і відповідав радіусу $R_d=8$ нм.

Найбільша увага зосереджена на аналізу поведінки станів, що відповідають вершині валентної зони і дну зони провідності квантової точки, в залежності від величини квантової точки. На рис. 8 представлена залежність енергії двох перших рівнів валентної зони і двох найнижчих рівнів зони провідності квантової точки від величини радіусу квантової точки. Ширина забороненої зони квантової точки розраховувалася як різниця між найнижчим енергетичним рівнем зони провідності E_{c1} і найвищим рівнем валентної зони E_{v1} .

На рис. 9 в залежності від радіусу R_d представлена залежність ширини забороненої зони квантової точки. Екстраполяція виконаних розрахунків на випадок квантових точок з великими розмірами дає для ширини забороненої зони квантової точки величину 1,74 еВ, що є шириною забороненої зони об'ємного напівпровідника CdSe.

E, eV

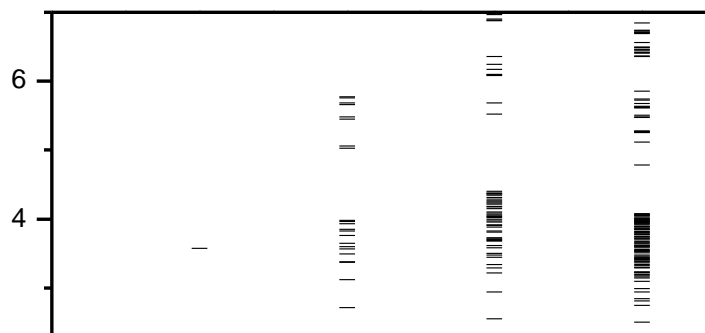


Рис. 7. Енергетичний спектр сферичних квантових точок CdSe різного діаметра

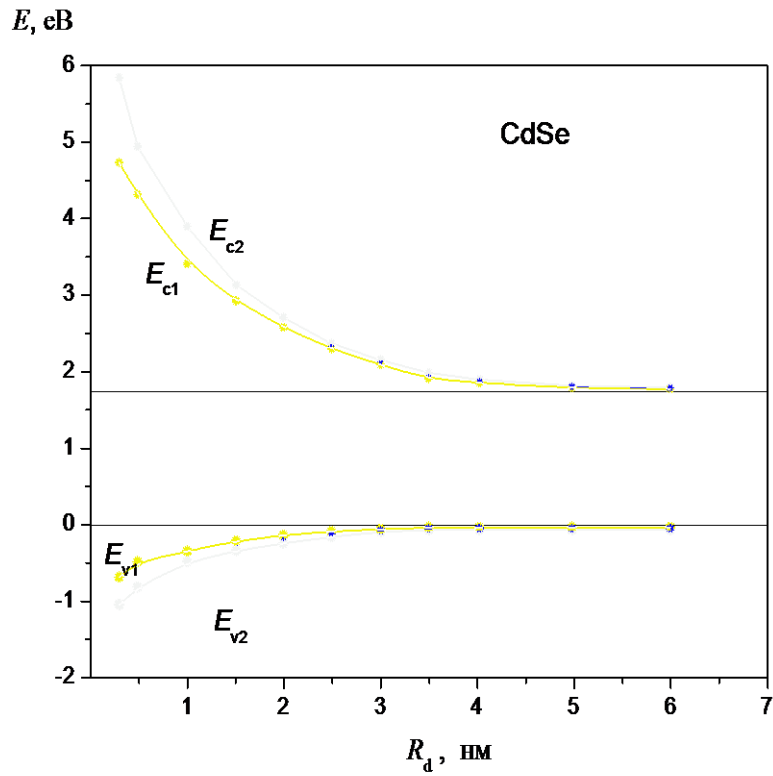


Рис. 8. Найвищі рівні валентної зони та найнижчі рівні зони провідності квантової точки CdSe в залежності від радіуса R_d .

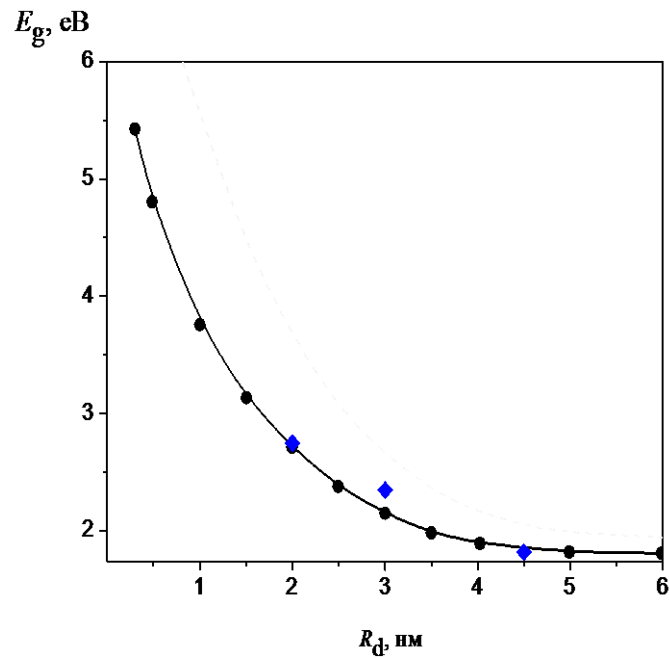


Рис. 9. Ширина забороненої зони квантової точки CdSe в залежності від радіусу R_d . Пунктирною лінією представлено розрахунок, виконаний методом ефективної маси [13]. Синім кольором наведено відомі експериментальні дані [10].

Як випливає з рис.7-9 ефекти розмірного квантування практично не проявляють для квантових точок з радіусами більшими за 8 нм. Проте зі зменшенням розмірів квантової точки суттєво збільшується віддаль між сусідніми рівнями зони провідності і валентної зони. Енергетичний спектр, який для точок великого радіусу є практично неперервним, стає дискретним. Зростає також віддаль між рівнями E_{c1} і найвищим рівнем валентної зони E_{v1} , що визначає ширину забороненої зони квантової точки CdSe. На рис. 10 представлена залежність віддалі між сусідніми рівнями зони провідності від діаметра, а також відомі експериментальні дані.

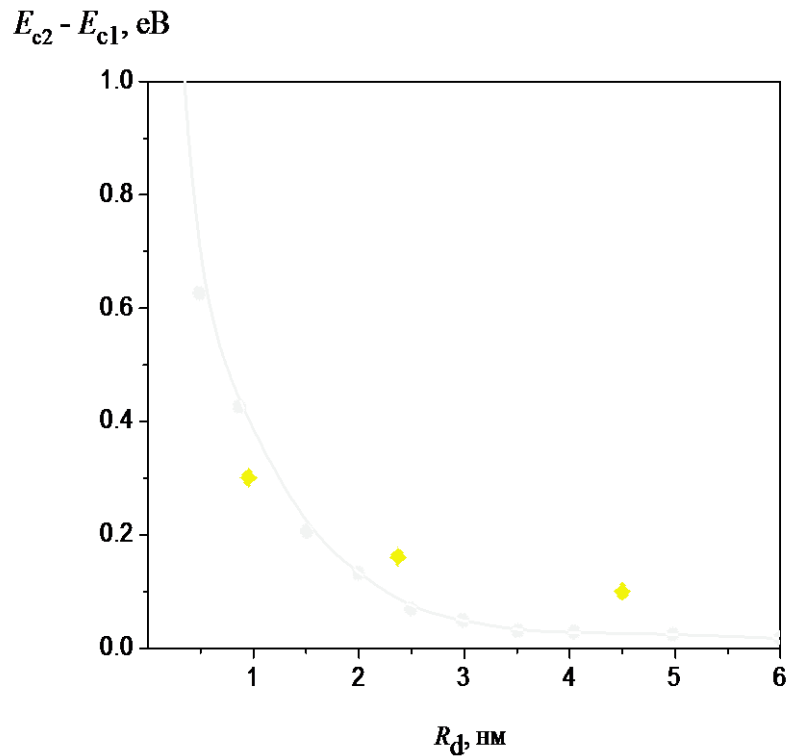


Рис. 10. Віддаль між сусідніми рівнями зони провідності в залежності від її радіуса. Синім кольором наведені експериментальні дані [11].

Отже, узгодження з експериментом є непоганим, тому розрахований енергетичний спектр квантової точки може бути використаний для інтерпретації спектрів оптичного поглинання квантових точок напівпровідника CdSe.

ВИСНОВКИ

1. В sp^3s^* -моделі емпіричного сильного зв'язку розраховано зонну структуру напівпровідника CdSe зі структурою цинкової обманки. З найкращого співпадання розрахованого спектру об'ємного кристалу із експериментальними даними визначені параметри моделі для CdSe.

2. Методом напівемпіричного сильного зв'язку розраховано енергетичний спектр сферичної квантової точки напівпровідника CdSe. Вивчено залежність енергії найнижчих рівнів зони провідності і найвищих рівнів валентної зони та ширини забороненої зони квантової точки від її радіусу. Показано, що ефекти розмірного квантування практично не проявляються в квантових точках з радіусом більшим за 8 нм.

3. Розрахований енергетичний спектр квантової точки напівпровідника CdSe добре узгоджуються з експериментальними даними і може бути використаний для пояснення спектрів поглинання світла в даних квантових точках.