

## 21. Kiteen elektronitiloista

Kiteen elektronitilojen energiajakautuma muodostuu kvasijatkuvista kaistoista eli vöistä (engl. energy band). Kun elektronien liikettä rajoitetaan yhdessä tai useammassa dimensiossa, seuraa siitä energiajakautuman kvantittuminen. Tällöin elektronien viritystilat ja transiioenergiat muuttuvat oleellisesti. Sen seurauksena muuttuvat myös elektronirakenteesta riippuvat, mm. optiset ominaisuudet.

### 21.1. Eräitä yksinkertaisia malleja

#### 21.1.1. Elektroni yksidimensioisessa potentiaalikuopassa

Äärettömän syvässä potentiaalikuopassa

$$\psi^{(-)} \propto \cos\sqrt{(2mE/\hbar^2)}, \quad (21.3)$$

$$\psi^{(+)} \propto \sin\sqrt{(2mE/\hbar^2)} \quad (21.4)$$

ja

$$E_n = \pi^2\hbar^2/2ma^2 n^2. \quad (21.5)$$

Tällöin

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \pi^2\hbar^2/2ma^2 (2n + 1). \quad (21.6)$$

Jos  $a = 1 \text{ nm}$ , niin  $E_1 \approx 0.094 \text{ eV}$  ja  $E_2 \approx 0.376 \text{ eV}$  ja transiio näiden välillä vastaa aallonpituutta  $4.4 \mu\text{m}$ .

Äärellisessä potentiaalikuopassa  $U_0$  sidottujen tilojen lukumäärä saadaan ehdosta

$$a\sqrt{(2mU_0)} > \pi\hbar(n-1), \quad (21.11)$$

missä  $a$  on kuopan leveys.

#### 21.1.2. Elektroni pallosymmetrisessä potentiaalikuopassa

Pallosymmetrisessä tapauksessa elektronin aaltofunktion radiaali- ja kulmaosat separoituvat kuten kappaleessa 3.10 osoitettiin. Kulmaosa määrää "orbitaalin" liikemäärämomentin (impulssimomentin)  $L$ , joka on kvantittunut

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1), \quad (21.19)$$

missä  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$   
s, p, d, f, ...

Äärettömän syvässä pallokuopassa elektronin energian ominaisarvot ovat

$$E_{n\ell} = \hbar^2 \chi_{n\ell}^2 / 2ma^2, \quad (21.22)$$

missä  $\chi_{n\ell}$  ovat Besselin pallofunktioiden juuria.

**Taulukko Besselin pallofunktioiden juuria**

n =	1	2	3
$\ell = 0$	$\pi$	$2\pi$	$3\pi$
1	4.5	7.7	10.9
2	5.8	9.1	.
3	7.0	.	.
4	8.2	.	.
5	9.4	.	.

Tässä (ja yleisesti 3-ulotteisessa) tapauksessa pallokuopan syvyyden on oltava

$$U_0 \geq \pi^2 \hbar^2 / 8ma^2,$$

jotta se sitoisi ainakin yhden elektronin.

### 21.1.3. Elektroni (pallosymmetrisessä) Coulombin potentiaalissa

Positiivisen pistevarauksen  $Z$  muodostamassa "potentiaalikuopassa" elektronin tilat ja ominaisenergiat ovat vetyatomien orbitaalien ja energioiden kaltaiset,  $Z$ :lla skaalattuna.

### 21.1.4. Elektroni jaksollisessa potentiaalissa

Jaksollisessa potentiaalissa

$$U(x) = U(x+a) \quad (21.34)$$

elektronien aaltofunktiot ovat Blochin funktioita

$$\psi(x) = u_k(x) e^{ikx}, \quad (21.40)$$

missä "modulaation"  $u_k(x)$  jakso on sama kuin potentiaalijakso,  $u_k(x) = u_k(x+a)$ .

Vapaan elektronin,  $U(x) = \text{vakio}$ , efektiivinen massa  $m$ , jolle

$$m^{-1} = 1/\hbar^2 d^2E/dk^2,$$

on vakio, josta seuraa parabolinen energiakaista. Potentiaalijaksollisuus aiheuttaa kielletyt energiaroot (engl. band gap) kaisojen väliin.

## 21.2. Kolmidimensioisen kiteen elektronitilat

Kolmidimensioisessa tapauksessa edelliset yhtälöt yleistetään muotoon:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

ja

$$1/m^*_{ij} = 1/\hbar^2 \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j.$$

### 21.3. Kvasihiukkaset

Monen kappaleen systeemin ja ympäristön vuorovaikutusten muokkaamina hiukkasten ominaisuudet muuttuvat, esim. vapaan elektronin massa  $m_0 \rightarrow$  efektiivinen massa  $m^*$  (ja kvasiliikemäärä  $\hbar\mathbf{k}$ ). Tällaisia hiukkasia sanotaan kvasihiukkasiksi. Kiteen (kvasi)elektronit noudattavat liikeyhtälöä

$$m^* \mathbf{a} = \mathbf{F}, \quad (21.49)$$

missä efektiivinen massa  $m^*$  voi poiketa paljonkin vapaan elektronin massasta. Se voi olla jopa negatiivinen.

Monen kappaleen teoriassa kvasihiukkasia kuvataan yksinkertaisten viritusten avulla. Yksinkertaisimmin näin kuvattavissa oleva kvasihiukkanen on valenssikaistaan muodostuva aukko. Lisäksi elektroni–aukkopari voi sitoutua vetyatomin kaltaiseksi kvasihiukkaseksi, eksitoniksi (engl. exciton).

Eksitonin Bohrin radan säde on

$$a_B = \epsilon m_0 / \mu a_0, \quad (21.59)$$

missä  $\epsilon$  on kiteen dielektrisyysvakio,  $a_0$  on vetyatomin Bohrin radan säde ( $\approx 0.53 \text{ \AA}$ ),  $m_0$  on vapaan elektronin massa ja

$$\mu = (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})^{-1} \quad (21.60)$$

on elektroni–aukkoparin redusoitu massa. Tyypillisesti  $a_B \approx 10 - 100 \text{ \AA}$ . Eksitonin sidosenergia on

$$E_{Ry} = \mu / m_0 \cdot 1/\epsilon^2 E_0, \quad (21.61)$$

missä  $E_0$  on vetyatomin sidosenergia ( $\approx 13.6 \text{ eV}$ ). Tyypillisesti  $E_{Ry} = 1 - 100 \text{ meV}$ .

Eksitonin energia on siten

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - E_{Ry}/n^2 + \hbar^2 \mathbf{K}^2 / 2M, \quad (21.62)$$

missä  $M = m_e + m_h$  ja  $\mathbf{K}$  on eksitonin aaltovektori.

Eksitonit ovat bosoneja ja niiden konsentraatio riippuu lämpötilasta tasapainon

$$n_e + n_h \rightleftharpoons n_{exc}$$

kautta.

### 21.4. Elektronit alhaisissa dimensioissa

Rajoittamalla kvasihiukkasten liike (engl. quantum confinement) kahteen tai yhteen dimensioon, tai lokalisoimalla se kokonaan voidaan kuvata ns. kvanttikairoja, -lankoja ja -pisteitä. Tällaisia rakenteita, ja kvanttipisteitä erityisesti, voidaan kutsua nanokiteiksi.

Rajoitetuissa rakenteissa elektronien tilatiheys on muotoa

$$\rho(E) \propto E^{d/2-1}, \quad (21.66)$$

missä  $d = 3, 2, 1$  on rakenteen dimensio.

## 22. Elektronitilat ideaalisessa nanokiteessä

Tarkastellaan seuraavassa pientä kiteen kappaletta, klusteria, kvanttipisteen mallina lähestymällä sitä kahdesta eri suunnasta: äärettömästä kiteestä kokoa pienentämällä ja toisaalta molekyylistä lähtien kokoa suurentamalla.

### 22.1. Kiteestä klusteriin

Kuvataan klusteriin rajoitettuja kvasihiukkasia äärettömässä kiteessä määriteltyjen suureiden avulla. Tärkein suure on efektiivinen massa, jonka vuoksi mallia toisaalta kutsutaan efektiivisen massan approksimaatioksi, EMA (effective mass approximation).

Tarkastellaan äärettömän syvää pallosymmetristä potentiaali-kuoppaa kahdella rajalla: kuopan säde on suurempi kuin eksitonin Bohrin säde  $a_B$ ,  $a > a_B$ . Tätä sanotaan heikon rajoituksen tai lokalisaation tapaukseksi (engl. weak confinement regime). Vahvasti rajoitetussa tapauksessa (engl. strong confinement limit)  $a < a_B$ .

#### 22.1.1. "Weak confinement"

Sijoittamalla elektronin energiatasorakenne pallokuopassa (21.22)

$$E_{n\ell} = \hbar^2 \chi_{n\ell}^2 / 2Ma^2$$

eksitonin energian lausekkeeseen (21.62)

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - E_{Ry}/n^2 + \hbar^2 K^2 / 2M$$

K-riippuvan osan (viimeisen termin) tilalle saadaan

$$E_{nm\ell} = E_g - E_{Ry}/n^2 + \hbar^2 \chi_{n\ell}^2 / 2Ma^2. \quad (22.1)$$

Siten alimmalle tilalle ( $\chi_{10} = \pi$ )

$$E_{1S1s} = E_g - E_{Ry} + \hbar^2 \pi^2 / 2Ma^2 \quad (22.2)$$

$$= E_g - E_{Ry} [1 - \mu/M (\pi a_B/a)^2], \quad (22.3)$$

missä  $\mu = (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})^{-1}$ .

$$E_{Ry} = \mu/m_0 \cdot 1/\epsilon_0 \times 13.6 \text{ eV}.$$

Alin eksitonitaso siirtyy siis "weak confinement" tapauksessa

$$\Delta E_{1S1s} = \mu/M (\pi a_B/a)^2 E_{Ry} \quad (22.4)$$

verran ylöspäin energiassa verrattuna vapaaseen eksitoniin, kun siis

$$a > a_B. \quad (22.5)$$

#### 22.1.2. "Strong confinement"

Kun kvanttipiste on pieni verrattuna eksitonin kokoon,

$$a \ll a_B, \quad (22.10)$$

on kyseessä "voimakkaasti rajoitettu" tai lokalisoitunut tapaus. Tällöin ei tavallista eksitonia voikaan muodostua, vaan elektroniset transiitot muistuttavat atomien vastaavia (artificial atom, hyperatom).

Valintasääntöjen  $\Delta n = \Delta \ell = 0$  seurauksena transiitioenergiat ovat diskreettejä

$$E_{n\ell} = E_g + \hbar^2 \chi_{n\ell}^2 / 2\mu a^2 \quad (22.11)$$

ja optinen absorptiospektri muodostuu viivoista.

Transiitioenergioihin tulee korjauksiksi elektroni–aukkovuorovaikutus.

## 22.2. Molekyylistä klusteriin

### 22.2.1. "puolijohdemolekyyli"

Molekyylitasolla ei varsinaisesti voida puhua puolijohdeista. Muutaman sadan tai alle sadan atomin klusterien ominaisuudet riippuvatkin klusterin yksityiskohtaisesta atomaarisesta rakenteesta molekyylitavoin. Klusterin kasvaessa ominaisuudet lähestyvät bulk-puolijohdetta, esim.  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \rightarrow E_g$ , mutta ei välttämättä monotonisesti.

Pienissä klustereissa suhteellisesti suuri osa atomeista on klusterin pinnalla ja siksi erilaisessa ympäristössä kuin "bulk"-atomit. Lisäksi klusterin muoto on merkittävä tekijä ominaisuuksien kannalta.

Suurtenkin klusterien koformaatioiden ja elektronirakenteiden tarkastelu/laskeminen voidaan nykyisin tehdä samoilla menetelmillä kuin molekyylienkin tarkastelu, erityisesti semiempiirillä ja DFT-menetelmillä.

### 22.2.2. Puolijohdeklusterin elektroniset transiitiot

Aineen optiset ominaisuudet riippuvat sen elektronirakenteesta ja erityisesti elektronisista transiitioista. Fotonin absorptio ja emissio ovat sallittujen transiitoiden energianvaihtoa ja epälineaariset optiset ominaisuudet taas liittyvät moninkertaisiin (virtuaalisiin) transiitioihin.

Elektronisia transiitioita voidaan tarkastella systeemin perustilan yksielektronien energioiden erotuksina. Jos elektroni–aukkovuorovaikutus (eli relaksaatio) halutaan ottaa huomioon, on transiitioenergia laskettava loppu- ja alkutilojen kokonaisenergioiden erotuksena.

$$\Delta E_0 \approx \epsilon_\ell - \epsilon_k$$

$$\Delta E = E_f - E_i = \epsilon_\ell - \epsilon_k - E_R$$

Transitioiden intensiteetit (ja valintasäännöt) saadaan käyttäen Fermi kultaista sääntöä.

Esim. pienet Si-klusterit ja niiden optinen absorptio (Rantala *et al.*).

### 22.3. Kokoluokat

Tarkastelumenetelmää valittaessa oleellisia suureita ovat ki-teen hilavakio  $a_L$ , eksitonin Bohrin säde  $a_B$  ja alimman optisen transition aallonpituus  $\lambda$  verrattuna kvanttipisteen kokoon  $a$ .

- $a \approx a_L$
- $a_L \ll a \ll \lambda$
- $a \approx a_B$
- $a \approx \lambda$

## Self-Assembly of Nano-Scale Structures at Semiconductor Surfaces

### Motivation:

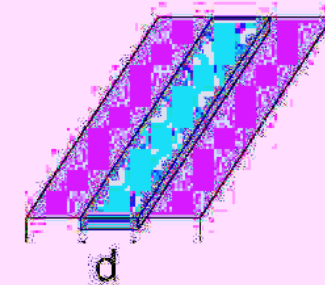
Single-electron transistor

LEDs and laser diodes

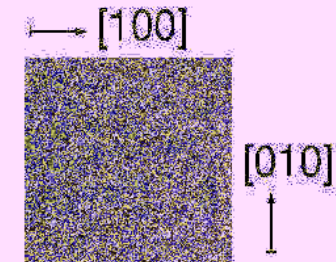


required dimensions: 50 - 200 Å

lithography ends at  $d > 300$  Å, and has rough edges



self-assembly of InAs quantum-dots on GaAs (100)



Ruvimov *et al.*, PRB 1995

## Thermal Equilibrium Shapes of InAs Quantum Dots on GaAs(100)

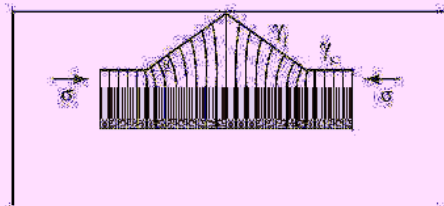
### Stranski-Krastanov Growth Mode

If the experimental quantum dot shape deviates from the equilibrium shape, equilibrium thermodynamics is not adequate to describe the island formation and size distribution

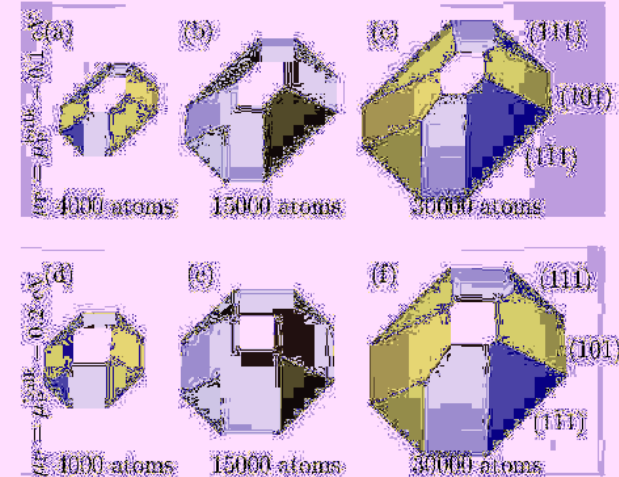
Stranski-Krastanov morphology as one way to reduce misfit strain energy



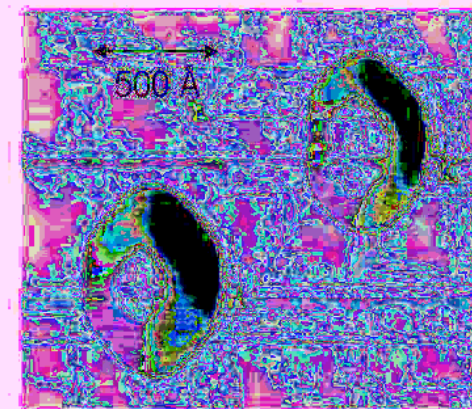
e.g.  
InAs on  
GaAs



## InP quantum dots on GaP(001)



Q. Liu, E. Pehlke, N. Moll, M.S., PRB 60, (1999)



Samuelson et al.  
(1996)

MOVPE  
grown InP  
islands on GaInP