



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
PRACA DOKTORSKA W DYSCYPLINIE NAUKI FIZYCZNE

Atomistyczna teoria własności widmowych kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną

Autor pracy:
mgr Martyna Zuzanna Patera

Promotor:
dr hab. Michał Zieliński, prof. UMK

A. D. MMXXIV

Streszczenie

Kropki kwantowe definiowane fazą krystaliczną są zbudowane z segmentów drutu kwantowego tego samego materiału półprzewodnikowego, lecz występującego w różnych fazach krystalicznych, takich jak blenda cynkowa i wurcyt. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości elektronowe i optyczne mogą one w przyszłości znaleźć potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, takich jak fotonika, optyka kwantowa oraz informatyka kwantowa. W niniejszej rozprawie zastosowano wielociałowe podejście atomistyczne do badania właściwości ekscytonowych kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną z fosforu indu.

Pokazaliśmy, że w systemach tych, może występować nietypowy stan podstawowy dziury o charakterze antywiążącym. Ponadto wykazaliśmy, że nawet relatywnie niewielkie odkształcenia spowodowane niedopasowaniem sieci wurcytu i blendy cynkowej, które często są pomijane w obliczeniach, mogą znacząco wpłynąć na strukturę stanów dziurowych, powodując m.in. pojawienie się charakterystycznej struktury podwójnego pików w ekscytonowych widmach optycznych. Wyniki naszych badań pokazują również, że efekty związane z występowaniem pola krystalicznego w fazie wurcytu oraz spontaniczna polaryzacja pojawiająca się na skutek różnic pomiędzy fazami krystalicznymi, znacząco wpływają na właściwości najniższych stanów dziurowych, a w konsekwencji na ekscytonowe widma optyczne. Ponadto podkreślamy, że dokładne modelowanie tego typu kropek kwantowych musi uwzględniać oddziaływanie elektronowo-dziurowe na odpowiednio wczesnym etapie obliczeń, a istotnym problemem jest nieokreśloność parametrów materiałowych dla InP w fazie wurcytu.

Abstract

Crystal phase quantum dots are formed by segments of a quantum wire made of the same semiconductor material but in different crystal phases, such as zinc-blende and wurtzite. Due to their unique electronic and optical properties, they may find potential applications in various areas of technology in the future, such as photonics, quantum optics, and quantum computing. This dissertation employs an atomistic many-body approach to investigate the excitonic properties of InP crystal phase quantum dots.

We have shown that such systems can exhibit a rare antibonding hole ground state. Furthermore, we demonstrated that even relatively small strains due to the wurtzite/zinc-blende lattice mismatch, which is often neglected in calculations, can significantly affect the hole state structure, leading to, among others, the appearance of characteristic double-peak features in the excitonic optical spectra. The results of our research also show that the splitting of the crystal field in the wurtzite phase and the spontaneous polarization originating from the phase interfaces significantly influence the properties of the lowest hole states and, consequently, the excitonic optical spectra. Additionally, we emphasize that accurate modeling of these quantum dots must incorporate electron-hole interaction at an appropriately early stage of calculations, whereas the indeterminacy of material parameters for InP in the wurtzite phase is a significant problem.

Spis treści

1	Wprowadzenie	1
2	Podstawy teoretyczne	3
2.1	Struktury krystaliczne	3
2.2	Funkcja falowa w kryształach	5
2.3	Metoda ciasnego wiązania	6
2.3.1	Oddziaływania między orbitalami atomowymi	8
2.3.2	Struktura pasmowa dla blendy cynkowej	10
2.3.3	Sprzężenie spin-orbita	14
2.3.4	Nanostruktury	16
2.4	Elementy macierzowe operatora kulombowskiego	17
2.5	Metoda oddziaływania konfiguracji	18
2.5.1	Reguły Slatera-Condon	20
2.6	Widmo optyczne	21
2.6.1	Dipolowe momenty przejścia	22
2.7	Schemat obliczeń	23
3	Szczegóły modelu	25
3.1	Parametry TB dla ZB i WZ	28
3.1.1	Struktura krystalograficzna	29
3.1.2	Struktura pasmowa	31
3.2	Hamiltonian TB w języku drugiej kwantyzacji	34
3.3	Hamiltonian CI w języku drugiej kwantyzacji	34
3.3.1	Postać hamiltonianu	35
3.3.2	Wektory obsadzeń	37
3.3.3	Obliczanie elementów macierzowych	38
3.3.4	Ekscyton	40
3.4	Własności optyczne	40
3.4.1	Widmo optyczne	42
3.5	Odkształcenia	43
3.6	Włączenie CFS i VBO w obliczenia	45
3.6.1	Teoria pola krystalicznego	46
3.6.2	Modyfikacja parametrów metody ciasnego wiązania	47
3.7	Spontaniczna polaryzacja	48

4	Metoda pola samouzgodnionego	51
4.1	Równania metody pola samouzgodnionego	55
4.2	Uwzględnienie oddziaływania elektronowo-dziurowego	57
4.3	Podsumowanie	59
5	Antywiązący charakter stanu podstawowego w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną	63
5.1	Antywiązący charakter stanu podstawowego	64
5.2	Przesunięcie pasma walencyjnego	69
5.3	Odkształcenia	71
5.3.1	Model odkształceń	73
5.3.2	Struktura podwójnego piku	75
5.4	Podsumowanie	76
6	Wpływ pola krystalicznego i spontanicznej polaryzacji w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną	77
6.1	Pole krystaliczne	78
6.2	Spontaniczna polaryzacja	82
6.3	Podsumowanie	87
7	Wnioski	89
	Bibliografia	91

Niniejsza praca stanowi podsumowanie współpracy naukowej z prof. Michałem Zielińskim.

Rozmowy, których przez te lata odbyło się wiele, zwykle zaczynały się niewinnie – od pomysłu, by coś jeszcze sprawdzić bądź ulepszyć. Często jednak okazywało się, że z pomysłu takiego wyrastał cały nieprzenikniony gąszcz zagadnień fizycznych, niczym chaszczce, w które zapuszczają się tylko sarny, w ucieczce przed myśliwym. Mimo że do tej pory nie jestem pewna, kto był tym myśliwym, to wiem, że rady i podpowiedzi, które dostawałam, zawsze pomagały mi odnaleźć właściwą drogę, nawet w najbardziej zawitych i skomplikowanych kwestiach.

Za fascynujące dyskusje o fizyce i nie tylko, oraz ogrom cierpliwości i wsparcia – wielce dziękuję.

Kropka kwantowa definiowana fazą krystaliczną (CPQD; ang. *crystal phase quantum dots*; ew. kropka kwantowa fazy krystalicznej) to nanostruktura z potencjałem ograniczającym typu II (Akopian et al., 2010; Bouwes Bavinck et al., 2016; Zhang et al., 2010), w której - przykładowo - elektrony zlokalizowane są w sekcji nanodrutu tworzonego z blendy cynkowej (ZB), podczas gdy dziury znajdują się w otaczających tę sekcję częściach składających się z wurcytu (WZ).

Układy utworzone z materiałów o różnych fazach krystalicznych (Jancu et al., 2010), ale o tym samym składzie chemicznym, mają wyraźne granice, z dokładnością co do atomu, pomiędzy dwoma rodzajami materiału, co czyni je potencjalnie idealnymi kandydatami do szerokiego zakresu zastosowań, np. jako źródła pojedynczych fotonów z bardzo silnymi sygnałami fotoluminescencji (Geijselaers et al., 2021), a także źródła nierozróżnialnych fotonów (Loitsch et al., 2015). Defekty sieci krystalicznej (tj. sekcje ZB w nanodrutach WZ i odwrotnie) mogą być uznawane za niekorzystne w przypadku typowych kropek kwantowych w nanodrutach, wpływają one bowiem niekorzystnie na ich własności optyczne (Dalacu et al., 2012). Jednak, w przeciwieństwie do przypadku typowych samorosnących kropek kwantowych, w CPQDs wykorzystywany jest fakt, że różne struktury krystalograficzne nie mieszają się w obrębie monowarstwy, co pozwala na kontrolę geometrii kropki kwantowej z precyzją co do pojedynczej warstwy atomowej (Assali et al., 2017; Bouwes Bavinck et al., 2016). Co więcej, przejście pomiędzy siecią regularną (ZB) a heksagonalną (WZ) definiuje potencjał ograniczający, pojawiający się na skutek różnic w strukturze pasmowej dla różnych faz krystalicznych (Akopian et al., 2010; Bechstedt i Belabbes, 2013; Dacal i Cantarero, 2016; De i Pryor, 2010; Faria Junior et al., 2014; Loitsch et al., 2015; Murayama i Nakayama, 1994b; Yeh et al., 1992; Zhang et al., 2010). Wszystko to sprawia, że kropki kwantowe definiowane fazą krystaliczną z fosorku indu (InP) mogą być wysokiej jakości źródłem pojedynczych fotonów oraz kaskadowych par fotonów o doskonałych właściwościach optycznych (Bouwes Bavinck et al., 2016) i mogą otwierać nowe potencjalne drogi do zaawansowanego

generowania splątanych fotonów (Assali et al., 2017), co jest szczególnie interesujące w kontekście przyszłych zastosowań w kwantowej kryptografii i komputerach kwantowych.

Problemem badawczym, który przed sobą stawiamy w tej pracy, jest opracowanie ram teoretycznych, które można zastosować do badania właściwości elektronicznych i optycznych kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną. Stosowane przez nas podejście atomistyczne, czyli uwzględniające atomową strukturę materiału (w odróżnieniu od metod używających przybliżenia ośrodka ciągłego), pozwala na uzyskanie wyników o wysokiej dokładności dla układów o rozmiarach rzędu pojedynczych monowarstw, w których główną rolę odgrywają efekty symetrii sieci krystalicznej. Podejście to wydaje się niezbędne ze względu na znaczenie dokładnych obliczeń ekscytonowych dla rozważanych przez nas układów w świetle ich potencjalnych zastosowań w fotonice. Ponadto teoretyczne zrozumienie podstawowej fizyki tych struktur prowadzić może do rozwiązania odwiecznego problemu, a mianowicie pogodzenia teorii z eksperymentu. Szczegółowym problemem, którego rozwiązania podejmujemy się w pracy, jest zrozumienie właściwości widmowych, a bardziej precyzyjnie formułując zagadnienie - odtworzenie i zrozumieniu mechanizmu powstawania charakterystycznej struktury dwóch linii pojawiających się w widmie emisyjnym kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną (Bouwes Bavinck et al., 2016).

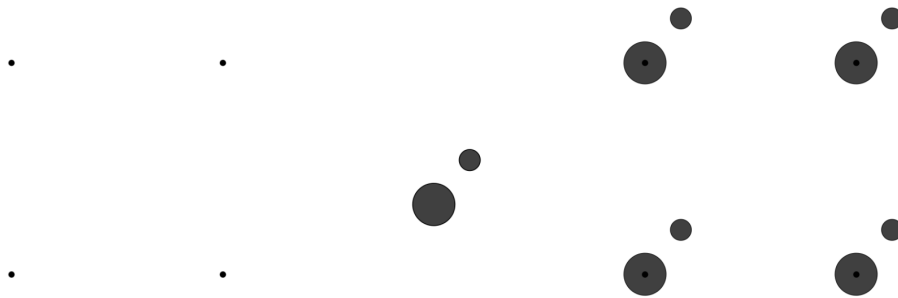
Niniejsza praca podzielona jest na trzy części. W dwóch początkowych rozdziałach przedstawione są teoretyczne podstawy metod użytych do modelowania kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną. Następnie opisana jest kluczowa modyfikacja, którą wprowadziliśmy względem standardowej procedury obliczeniowej stosowanej do badania właściwości tego typu układów, polegająca na zastosowaniu metody pola samouzgodnionego. Końcowe rozdziały zawierają wyniki obliczeń dla kropek kwantowych o różnych rozmiarach, uwzględniając także szereg dodatkowych efektów, mogących wpływać na ich własności widmowe. Rozdziały te opierają się głównie na artykułach Patera i Zieliński, 2022a i Patera i Zieliński, 2022b.

W pracy tej przedstawione zostaną metody teoretycznego badania nanostruktur oraz wyniki, uzyskane przy pomocy tych metod. Szczegółowej analizie poddane zostały kropki kwantowe definiowane fazą krystaliczną (CPQD; ang. *crystal phase quantum dot*), które są nanostrukturami złożonymi z sekcji tego samego materiału, ale występującego w dwóch różnych fazach krystalicznych - blendy cynkowej (ZB) oraz wurcytu (WZ). Przedstawienie i analizę wyników poprzedzimy zatem wprowadzeniem teoretycznym. W rozdziale tym opiszemy ogólne koncepcje metod, które stosujemy, przebedziemy swojego rodzaju teoretyczną drogę wiodącą od elementarnej definicji kryształu do metody obliczania widma optycznego dla ogólnych nanostruktur. Szczegóły zastosowanych przez nas metod i rozwiązań, w tym te związane konkretnie ze specyfiką układu, który badamy, przedstawione będą w rozdziale kolejnym, będącym niejakiem rozszerzeniem niniejszego rozdziału.

2.1 Struktury krystaliczne

Zaczynając od zupełnych podstaw, przypomnijmy, że kryształy to ciała stałe, w których budujące je atomy są uporządkowane przestrzennie w określony sposób, a uporządkowanie to ma bezpośrednie przełożenie na ich właściwości fizyczne. Strukturę kryształu można opisać za pomocą pojęć sieci oraz bazy. Baza, składająca się ze skończonej liczby atomów, stanowić będzie pojedynczy blok z którego będzie budowany kryształ. Każdy taki blok będzie związany z pojedynczym węzłem sieci. Na poniższym dwuwymiarowym przykładzie (Rys. 2.1), z lewej strony przedstawione są 4 węzły sieci. Na środku widzimy przykładowy blok - bazę składającą się z dwóch atomów. Bazę taką umieszczamy następnie w każdym punkcie sieci by otrzymać strukturę krystaliczną złożoną z ośmiu atomów, przedstawioną po prawej stronie.

Cechą charakterystyczną kryształów jest ich periodyczność, czyli regularne powtarzanie się bloków budujących strukturę, w każdym z kierunków przestrzennych.



RYSUNEK 2.1: Przykład sieci krystalicznej (lewa strona), dwuatomowej bazy (środek) oraz struktury krystalicznej powstałej przez umieszczenie bazy atomowej w każdym punkcie sieci (prawa strona).

Sieć krystaliczna definiowana jest zatem przez podstawowe wektory translacji kryształu $\mathbf{v1}$, $\mathbf{v2}$, $\mathbf{v3}$, a każdy jej węzeł \mathbf{r} można zapisać jako:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + a\mathbf{v1} + b\mathbf{v2} + c\mathbf{v3},$$

gdzie a, b, c to liczby całkowite, a \mathbf{r}_0 jest dowolnym ustalonym węzłem.

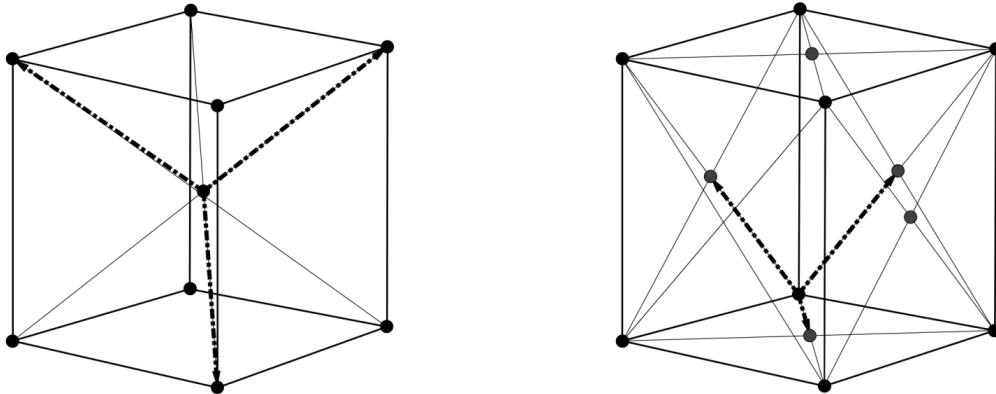
Ze względu na periodyczność, kryształy mają symetrię translacyjną. Oznacza to, że po przesunięciu sieci o pewien wektor \mathbf{T} przekształca się ona sama w siebie. Wektory o tej właściwości nazywamy wektorami translacji kryształu i definiujemy je za pomocą podstawowych wektorów translacji:

$$\mathbf{T} = a\mathbf{v1} + b\mathbf{v2} + c\mathbf{v3}.$$

Wektory $\mathbf{v1}$, $\mathbf{v2}$, $\mathbf{v3}$ są liniowo niezależne i rozpinają równoległoscian nazywany komórką elementarną. Każda taka komórka zawiera dokładnie jeden węzeł sieci, a w wyniku jej przesunięć, o odpowiednie wektory translacji \mathbf{T} , do pozostałych węzłów, komórki te wypełnią całą przestrzeń kryształu.

W przypadku bazy jednoatomowej sieć krystaliczną nazywamy siecią Bravais'go. W przestrzeni trójwymiarowej mamy 14 typów różnych sieci Bravais'go (Kitel, 2023). Poniżej, na Rys. 2.2 przedstawione są dwie przykładowe komórki sieci krystalicznej: komórka sieci przestrzennie centrowanej BCC - ang. *body-centered cubic* (po lewej stronie) oraz komórka sieci powierzchniowo centrowanej FCC - ang. *face-centered cubic* (po prawej stronie). Przerywaną linią zaznaczone są podstawowe wektory translacji.

Obie te sieci należą do grupy regularnych układów krystalograficznych, co oznacza, po prostu, że mają one kształt sześcianu, z symetrycznie umiejscowionymi atomami. Oprócz nich, do regularnych układów krystalograficznych należy jeszcze jedna sieć, prosta SC - ang. *simple cubic*; jest to najprostszy przypadek z 8 atomami rozlokowanymi w wierzchołkach sześcianu. Sieci Bravais'go można podzielić na 7



RYSUNEK 2.2: Przykładowe komórki sieci krystalicznej dla przypadku sieci BCC (po lewej stronie) oraz sieci FCC (po prawej stronie).

różnych układów krystalograficznych. Poza wspomnianym już układem regularnym (konkretnie siecią FCC), w rozważaniach w dalszej części pracy, interesować nas będzie także układ heksagonalny. Sieć taka ma kształt prostopadłościanu, zbudowanego na podstawie sześciokąta foremnego, przy czym jego wysokość może różnić się od długości boku podstawy. Atomy rozlokowane są w wierzchołkach prostopadłościanu oraz pośrodku górnej i dolnej podstawy; w sumie komórka sieci heksagonalnej tworzona jest przez 14 atomów.

2.2 Funkcja falowa w kryształach

Ze względu na symetrię translacyjną, funkcje falowe opisujące stan elektronu w periodycznym potencjale kryształu $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, mają postać funkcji Blocha (Kittel, 2023):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.1)$$

gdzie u jest funkcją o takiej samej periodyczności jak potencjał kryształu $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$; \mathbf{T} jest dowolnym wektorem translacji. Wektor \mathbf{k} w wyrażeniu (2.1) jest interpretowany jako wektor falowy elektronowej fali materii. Związany jest on z długością fali elektronu λ relacją $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Zauważmy, że dla przypadku elektronów swobodnych, funkcja u jest funkcją stałą, a funkcja Blocha jest falą płaską o wzorze $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$.

Funkcje falową w kryształach będziemy budować z orbitali atomowych χ_{α} , gdzie indeks α dotyczy konkretnego orbitalu atomowego zlokalizowanego na konkretnym atomie z bazy. Funkcja χ_{α} opisuje stan pojedynczego elektronu znajdującego się na konkretnej powłoce atomowej na odizolowanym atomie. Jej symetria zależy od kon-

kretniej powłoki ($\alpha = s, p, d$ itd.). Funkcje te w ogólności są funkcjami zespolonymi i określają gęstość prawdopodobieństwa, obliczaną jako ich kwadrat modułu, znalezienia elektronu w danym punkcie w przestrzeni wokół jądra atomu. Zakładamy, że funkcje te są ortonormalne oraz ortogonalne względem siebie (Slater i Koster, 1954). Skonstruowana z nich z nich funkcja Blocha wygląda następująco:

$$\phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_N \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \chi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (2.2)$$

gdzie \mathbf{R}_j to wektory translacji, przebiegające po wszystkich węzłach sieci, a C_N jest stałą normalizującą, zależną od ilości atomów N w kryształ. Zauważmy, że orbital α oraz wektor falowy k są ustalone. Funkcje te możemy taktować jako swojego rodzaju orbitale atomowe o charakterze zdelokalizowanym. W dalszej części pracy, używając sformułowania orbital atomowy w kryształ, będziemy mieć na myśli właśnie funkcje postaci (2.2).

Finalnie, funkcję falową w kryształ rozpatrujemy jako liniową kombinację orbitali atomowych (LCAO; ang. *linear combination of atomic orbitals*):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha, \mathbf{k}} \phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

gdzie α , jak wspomnieliśmy wcześniej, przebiega wszystkie orbitale na atomach w jednej komórce elementarnej.

2.3 Metoda ciasnego wiązania

Pierwszym krokiem w naszych obliczeniach będzie uzyskanie stanów jednocząstkowych. Znajdować je będziemy za pomocy metody ciasnego wiązania. Metoda ta jest metodą półempiryczną, co oznacza, że do modelowania za jej pomocą używamy zbioru parametrów, dopasowanych do wyników eksperymentalnych. Pierwszym założeniem, które poczynimy jest uznanie elektronów za silnie związanych z macierzystymi atomami, a ich stanów za jedynie zaburzone przez obecność sieci, czyli sąsiednich atomów. Stąd też nazwa modelu: TB - ang. *tight-binding method* (lub ETB, czyli ang. *empirical tight-binding method*, gdzie w angielskiej nomenklaturze podkreśla się w ten sposób pochodzenie parametrów używanych w metodzie). Poniżej przedstawimy ogólną koncepcję metody oraz konkretny przykład obliczenia struktury pasmowej dla kryształu objętościowego blendy cynkowej.

Zacznijmy od równania Schrödingera dla pojedynczy elektronu w periodycznej sieci krystalicznej o potencjale U :

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k},n} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U \right] \psi_{\mathbf{k},n} = \epsilon_{\mathbf{k},n}\psi_{\mathbf{k},n}. \quad (2.3)$$

Występujący w powyższym wyrażeniu operator \hat{H} jest operatorem Hamiltona, a jego wartości własne $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ i funkcje własne $\psi_{\mathbf{k},n}$ opisują stan elektronowy. W szcze-

gólności najniższa energia własna jest energią stanu podstawowego. Przy czym zauważmy, że zarówno energie $\epsilon_{\mathbf{k},n}$, jak i funkcje $\psi_{\mathbf{k},n}$ są zależne od wektora falowego \mathbf{k} .

Ze względu na okresowość funkcji $\epsilon_{\mathbf{k},n}$, wynikającą z periodyczności kryształu, możemy ograniczyć dziedzinę \mathbf{k} do pewnego zakresu, nazywanego I strefą Brillouina, zależnego od typu sieci krystalicznej. W przypadku blendy cynkowej (dla której będziemy przeprowadzać obliczenia) odpowiednią siecią Bravais'a jest sieć powierzchniowo centrowana FCC. Jej I strefa Brillouina będzie wyznaczona przez płaszczyzny prostopadłe do wektorów: $\frac{\pi}{a}[\pm 1, \pm 1, \pm 1]$, $\frac{2\pi}{a}[\pm 1, 0, 0]$, $\frac{2\pi}{a}[0, \pm 1, 0]$ i $\frac{2\pi}{a}[0, 0, \pm 1]$, gdzie a jest stałą sieci kryształu. Strefa ta będzie miała kształt ściętego ośmiościanu.

Szczegółowa postać (w notacji Diraca) jednoelektronowego operatora Hamiltona używanego w metodzie ciasnego wiązania wygląda następująco:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} |\phi_{\alpha,\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\alpha,\mathbf{k}}| + \sum_{\alpha,\alpha'} \mathcal{E}_{\alpha,\alpha'} |\phi_{\alpha,\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\alpha',\mathbf{k}}|.$$

Hamiltonian ten będziemy chcieli przedstawić w formie macierzowej, przez rozpisanie go w bazie orbitali atomowych w kryształach. W szczególności, zauważmy, że ze względu na założenie o ortogonalności orbitali atomowych iloczyn skalarny $\langle \phi_{\alpha,\mathbf{k}} | \phi_{\alpha',\mathbf{k}} \rangle$ będzie miał wartość równą 1 dla $\alpha = \alpha'$ i 0 w każdym innym przypadku.

Ogólny wzór na elementy macierzowe operatora \hat{H} otrzymujemy przez podstawienie definicji orbitali atomowych w kryształach (wyrażenie (2.2)), uzyskując w efekcie wyrażenie:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\alpha,\alpha'} &= \langle \phi_{\alpha,\mathbf{k}} | \hat{H} | \phi_{\alpha',\mathbf{k}} \rangle = \\ &= c_N^2 \sum_{(n,m)} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \hat{H} \chi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \, d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

gdzie $*$ oznacza operację sprzężenia zespolonego.

Zaznaczmy, że przy wyprowadzeniu powyższego wzoru skorzystaliśmy z założeń metody ciasnego wiązania, a mianowicie rozpatrywać będziemy tylko oddziaływania pomiędzy orbitalami atomowymi znajdującymi się na tym samym atomie lub na dwóch sąsiadujących ze sobą atomach. Zatem dla dowolnego, ustalonego indeksu komórki elementarne sieci krystalicznej n , suma przebiegać będzie po sąsiednich do niej komórkach m (włącznie z komórką n).

Całki występujące po prawej stronie równości (2.4) można podzielić na dwie grupy, całki nawęzłowe (ang. *on-site*) i całki międzywęzłowe (ang. *off-site*):

$$\epsilon_{\alpha} = \int \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{\alpha,\alpha'} = \int \chi_{\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \hat{H} \chi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \, d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

Całka ϵ_α opisuje energię orbitalu α , a $\epsilon_{\alpha,\alpha'}$ „oddziaływania” (sprężenia) pomiędzy orbitalami α i α' na sąsiednich atomach o współrzędnych \mathbf{R}_m i \mathbf{R}_n . Zakładamy, że pozostałe całki, opisujące oddziaływania pomiędzy różnymi orbitalami na tym samym atomie oraz oddziaływania pomiędzy orbitalami na atomach innych niż najbliżsi sąsiedzi, są zerowe. Przybliżenie to, stosowane często w metodzie ciasnego wiązania, nazywamy przybliżeniem najbliższych sąsiadów NN - ang. *nearest neighbor approximation*.

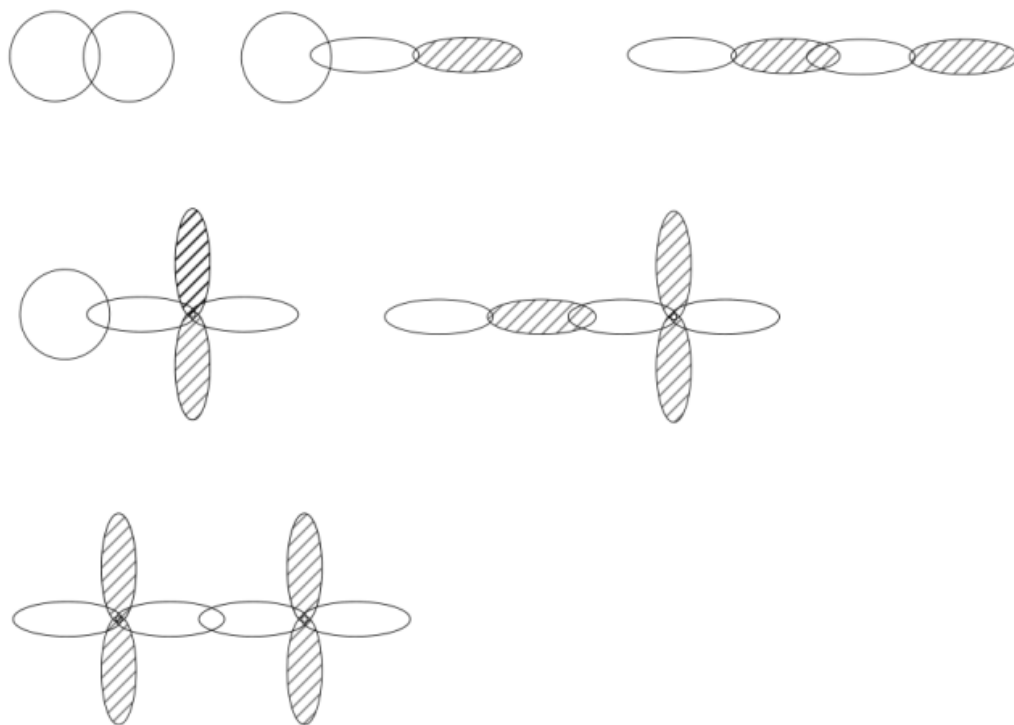
2.3.1 Oddziaływania między orbitalami atomowymi

Całki pojawiające się w równaniach (2.5) i (2.6) nie są obliczane analitycznie, a dane pośrednio za pomocą zbioru parametrów, znalezionych poprzez dopasowanie wyników do danych eksperymentalnych lub pochodzących z innych metod obliczeniowych (w szczególności ab-initio). Przykładowe parametry stosowane w metodzie ciasnego wiązania można znaleźć w pracy Vogl et al., 1983.

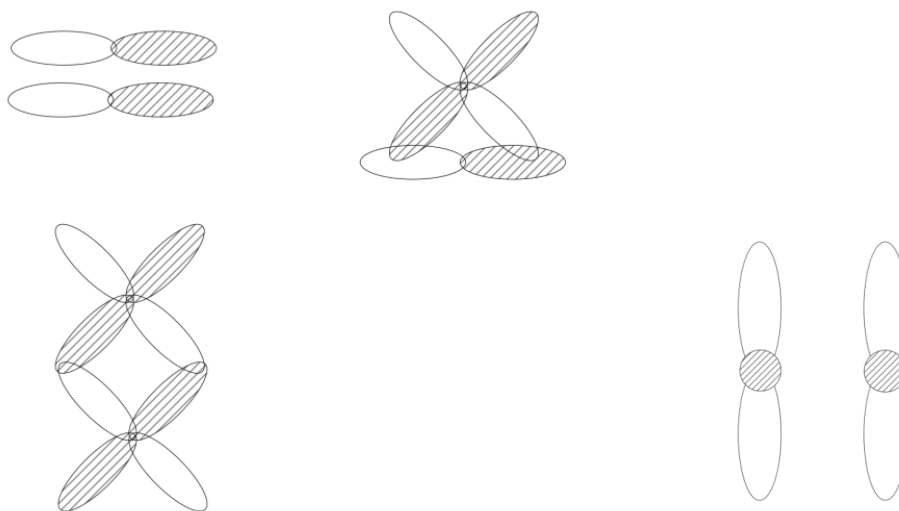
Zanim przejdziemy do szczegółów obliczeniowych, opiszmy pokrótce rodzaje wiązań pomiędzy orbitalami atomowymi. Wiązania te możemy podzielić na trzy typy, w zależności od ilości płaszczyzn węzłowych (tj. płaszczyzn, dla których wartość funkcji falowej jest równa zero) przechodzących przez oś wiązania. Są to wiązania typu σ (0 płaszczyzn węzłowych), π (1 płaszczyzna węzłowa) i δ (2 płaszczyzny węzłowe) zilustrowane poniżej.

Stosując podejście jak w pracy Slater i Koster, 1954, całki międzywęzłowe (równanie (2.6)) będziemy rozpatrywać jako funkcje parametrów zależnych od różnych typów wiązań pomiędzy orbitalami oraz cosinusów kierunkowych $\mathbf{R} = |\mathbf{R}|(l, m, n)$, wektora \mathbf{R} pomiędzy atomami na których zlokalizowane są te orbitale. Przy czym cały czas zakładamy, że wektor $\mathbf{R} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ łączy atomy o indeksach i i j , będące swoimi najbliższymi sąsiadami. Orbitale atomowe będziemy rozważać jako kombinacje liniowe ich komponentów tworzących wiązania odpowiedniego typu w odniesieniu do osi wiązania - wektora $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. W przypadku orbitali typu p będą to komponenty p_σ, p_π , dla orbitali typu d - $d_\sigma, d_\pi, d_\delta$.

Obliczenia ciasnego wiązania przeprowadzać będziemy w bazie konkretnych orbitali atomowych w kryształach. Rozważmy zatem bazę składającą się z orbitali o symetrii typu s, p i d i wprowadźmy oznaczenia związane z ich orientacją w przestrzeni. W bazie będziemy mieć jeden orbital typu s , trzy (ze względu na degenerację energetyczną) orbitale typu p - p_x, p_y, p_z oraz pięć orbitali typu d - $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$. Będziemy musieli obliczyć całki międzywęzłowe dla wszystkich par orbitali atomowych z rozważanej bazy. Przykładowo, $V_{p_x, d_{xy}} := \epsilon_{p_x, d_{xy}}$ będzie opisywać oddziaływanie między orbitalem typu p_x zlokalizowanym na pierwszym atomie oraz orbitalem d_{xy} zlokalizowanym na drugim z atomów. Będzie się ona składać z dwóch komponentów: $(pd\sigma)$ oraz $(pd\pi)$, ponieważ tego typu wiązania są możliwe pomiędzy tymi orbitalami; to właśnie te komponenty będą wchodzić do modelu jako odgórne parametry.



RYSUNEK 2.3: Wiązania σ , występujące pomiędzy orbitalami typu s, orbitalami typu p oraz orbitalami typu d.



RYSUNEK 2.4: Wiązania π , występujące pomiędzy orbitalami typu p oraz orbitalami typu d.

RYSUNEK 2.5: Wiązania δ , występujące pomiędzy orbitalami typu d.

Wzory na obliczenia całek międzywęzłowych między orbitalami typu s i p wyglądają następująco (Slater i Koster, 1954):

$$\begin{aligned} V_{s,s} &= (ss\sigma), \\ V_{s,p_x} &= l(sp\sigma) \\ V_{p_x,p_x} &= l^2(pp\sigma) + (1 - l^2)(pp\pi), \\ V_{p_x,p_y} &= lm(pp\sigma) - lm(pp\pi). \end{aligned}$$

Pozostałe formuły, dla tego typu wiązań, można uzyskać przez prostą permutację odpowiednich cosinusów kierunkowych. Przykładowe wzory na całki, uwzględniające także orbitale typu d , mają formę:

$$\begin{aligned} V_{s,d_{3z^2-r^2}} &= [n^2 - (l^2 + m^2)/2](sd\sigma), \\ V_{p_x,d_{x^2-y^2}} &= \frac{\sqrt{3}}{2}l(l^2 - m^2)(pd\sigma) + l(1 - l^2 + m^2)(pd\pi), \\ V_{p_z,d_{3z^2-r^2}} &= n[n^2 - (l^2 + m^2)/2](pd\sigma) + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)(pd\pi), \\ V_{d_{xy},d_{xy}} &= 3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2 + m^2 - 4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2 + l^2m^2)(dd\delta), \\ V_{d_{yz},d_{x^2-y^2}} &= \frac{3}{2}mn(l^2 - m^2)(dd\sigma) - mn[1 + 2(l^2 - m^2)](dd\pi) + mn[1 + (l^2 - m^2)/2](dd\delta), \\ V_{d_{x^2-y^2},d_{x^2-y^2}} &= \frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2](dd\pi) + [n^2 + (l^2 - m^2)^2/4](dd\delta). \end{aligned}$$

Zatem dla rozważanej bazy, do obliczenia całek międzywęzłowych, których łączy ilość wynosi 45, będziemy potrzebować tylko 10 parametrów: $(ss\sigma)$, $(sp\sigma)$, $(pp\sigma)$, $(pp\pi)$, $(sd\sigma)$, $(pd\sigma)$, $(pd\pi)$, $(dd\sigma)$, $(dd\pi)$, $(dd\delta)$.

2.3.2 Struktura pasmowa dla blendy cynkowej

Przejdźmy teraz do konkretnego przykładu, obliczymy strukturę pasmową dla blendy cynkowej, a dokładniej dla kryształu z fosforu indu. Kryształ taki będzie składał się z powtarzających się, we wszystkich trzech wymiarach przestrzennych, komórek sieci krystalicznej. Zakładamy, że w naszym przypadku komórka krystaliczna powtarza się N razy w każdym z kierunków, co daje nam kryształ o wymiarach $Na \times Na \times Na$, gdzie a to wartość stałej sieci - dla fosforu indu wynosi ona $a = 5.8687 \text{ \AA}$ (Jancu et al., 2010). Wprowadzamy także tzw. okresowe warunki brzegowe, zakładając, że nasz kryształ nie ma „końców”. Atom z komórki krystalicznej o numerze N będzie sąsiadował z atomami z komórki krystalicznej o numerze 1; dla uproszczonej numeracji dla jednego ustalonego kierunku. W przypadku sieci jednowymiarowej założenie sprowadza się do równoważności węzła numer $N + 1$ z węzłem numer 1; struktura jakby zapętlą się. Kryształ taki nazywamy kryształem objętościowym.

Wartość N (wymiar oczywiście nie musi być taki sam w każdym kierunku) ma jedynie techniczny wpływ na obliczenia, ogranicza ona dozwolone wartości wektora \mathbf{k} , który może przyjmować tylko skończoną liczbę wartości równą liczbie komórek elementarnych tworzących kryształ. W praktyce sprowadza się to do prostej dyskretyzacji $k = \frac{n}{N}$, gdzie $n = 0, 1, \dots, N$; przy czym dyskretyzację tę przeprowadzamy w każdym z kierunków przestrzennych w obrębie I strefy Brillouina. Ponieważ

wartości energii są funkcją wektora \mathbf{k} (równanie (2.3)), obliczenia przeprowadzamy osobno dla każdego punktu (wartości wektora k).

Jak wspomnieliśmy już wcześniej, siecią Bravais'a dla struktury blendy cynkowej jest sieć powierzchniowo centrowana (FCC). Ze względu na to, że baza dla tej struktury jest dwuatomowa, możemy patrzeć na jej własności geometryczne na dwa równoważne sposoby. Możemy umieścić dwa atomy bazowe w każdym z węzłów sieci (Rys. 2.2 prawa strona) albo rozważać dwie przenikające się sieci tego samego typu. Niezależnie od spojrzenia, komórka elementarna składa się z dwóch atomów, anionu (fosfor) i kationu (ind), oddalonych od siebie o jedną czwartą przekątnej komórki sieci krystalicznej. Powracając do poprzedniego „podwójnego” spojrzenia, możemy rozważać dwie sieci FCC, jedną składającą się z anionów, drugą składającą się z kationów, przesunięte względem siebie o wektor $\frac{a}{4}[1, 1, 1]$. Z drugiej strony możemy też rozważać sieć złożoną z anionu umiejscowionego w każdym z węzłów sieci FCC oraz stowarzyszonego z nim kationu, oddalonego o wektor $\frac{a}{4}[1, 1, 1]$. W obu przypadkach sprowadza się to do sieci, w której każdy z anionów będzie miał czterech najbliższych sąsiadów, będących kationami, jednakowo, każdy z kationów będzie otoczony czterema anionami, znajdującymi się najbliżej niego. Zilustrowane jest to na Rys. 3.2 (lewa strona) i Rys. 3.3 (lewa strona), znajdującymi się w kolejnym rozdziale.

W tworzeniu macierzy hamiltonianu w modelu ciasnego wiązania będziemy potrzebować konkretnych wektorów, wskazujących nam atomy będące najbliższymi sąsiadami. Dla rozważanego wyżej przypadku blendy cynkowej, wektorami tymi są:

$$\mathbf{r}_1 = \frac{a}{4}[1, 1, 1],$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{a}{4}[-1, -1, 1],$$

$$\mathbf{r}_3 = \frac{a}{4}[1, -1, -1],$$

$$\mathbf{r}_4 = \frac{a}{4}[-1, 1, -1].$$

Ze względu na periodyczne warunki brzegowe, w obliczeniach uwzględniamy jedyne atomy z komórki elementarnej. Obliczenia są niezależne od ich konkretnego położenia w sieci, istotne są jedynie wektory $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4$ wskazujące od anionu na najbliższe jemu kationy oraz analogicznie wektory $-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, -\mathbf{r}_3, -\mathbf{r}_4$ wskazujące od kationu na otaczające go aniony. Dla każdego (z dwóch) atomów w komórce elementarnej musimy uwzględnić odpowiednią ilość orbitali walencyjnych, które będą tworzyć naszą bazę orbitali atomowych w kryształ, w której rozpisywać będziemy konkretny hamiltonian. Uwzględnimy orbitale typu s i p oraz jeden wyższy orbital typu s oznaczany jako s^* , przybliżający niejako wszystkie kolejne orbitale; jest to tak zwana parametryzacja sp^3s^* . Dokładniej uwzględniamy orbitale $2s, 2p$ i $3s$ na atomie fosforu oraz orbitale $4s, 4p, 5s$ na atomie indu. Mamy zatem po pięć orbitali na atom, co daje nam dziesięć orbitali bazowych na komórkę elementarną, w związku z tym macierz hamiltonianu będzie mieć wymiar 10×10 i wyglądać będzie następująco:

$$\begin{bmatrix}
 E_{s_a} & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{s,s}g_0 & V_{s,p_x}g_1 & V_{s,p_y}g_2 & V_{s,p_z}g_3 & V_{s^*,s^*}g_0 \\
 0 & E_{p_a} & 0 & 0 & 0 & V_{p_x,s}g_1 & V_{p_x,p_x}g_0 & V_{p_x,p_y}g_3 & V_{p_x,p_z}g_2 & V_{p_x,s^*}g_1 \\
 0 & 0 & E_{p_a} & 0 & 0 & V_{p_y,s}g_2 & V_{p_y,p_x}g_3 & V_{p_y,p_y}g_0 & V_{p_y,p_z}g_1 & V_{p_y,s^*}g_2 \\
 0 & 0 & 0 & E_{p_a} & 0 & V_{p_z,s}g_3 & V_{p_z,p_x}g_2 & V_{p_z,p_y}g_1 & V_{p_z,p_z}g_0 & V_{p_z,s^*}g_3 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s_a^*} & V_{s^*,s}g_0 & V_{s^*,p_x}g_1 & V_{s^*,p_y}g_2 & V_{s^*,p_z}g_3 & V_{s^*,s^*}g_0 \\
 V_{s,s}g_0^* & V_{p_x,s}g_1^* & V_{p_y,s}g_2^* & V_{p_z,s}g_3^* & V_{s,s^*}g_0^* & E_{s_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 V_{s,p_x}g_1^* & V_{p_x,p_x}g_0^* & V_{p_y,p_x}g_3^* & V_{p_z,p_x}g_2^* & V_{s^*,p_x}g_1^* & 0 & E_{p_c} & 0 & 0 & 0 \\
 V_{s,p_y}g_2^* & V_{p_x,p_y}g_3^* & V_{p_y,p_y}g_0^* & V_{p_z,p_y}g_1^* & V_{s^*,p_y}g_2^* & 0 & 0 & E_{p_c} & 0 & 0 \\
 V_{s,p_z}g_3^* & V_{p_x,p_z}g_2^* & V_{p_y,p_z}g_1^* & V_{p_z,p_z}g_0^* & V_{s^*,p_z}g_3^* & 0 & 0 & 0 & E_{p_c} & 0 \\
 V_{s,s^*}g_0^* & V_{p_x,s^*}g_1^* & V_{p_y,s^*}g_2^* & V_{p_z,s^*}g_3^* & V_{s^*,s^*}g_0^* & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s_c^*}
 \end{bmatrix}$$

Powyższa macierz wymaga paru komentarzy. Po pierwsze baza w której jest rozpisany operator Hamiltona jest postaci: $[s_a, x_a, y_a, z_a, s_a^*, s_c, x_c, y_c, z_c, s_c^*]$, gdzie indeksy a i c odnoszą się do typu atomu - anionu lub kationu. W celu uniknięcia podwójnych indeksów przez x_a, y_a, z_a oznaczamy orbitale p_x, p_y, p_z na anionie; i analogicznie na kationie. Ponieważ w bazie mamy dwa różne atomy, wzrosnie nam ilość parametrów o których mówiliśmy w Podrozdziale 2.3.1. W przypadku oddziaływań między różnymi typami orbitali, parametr opisujący oddziaływanie pierwszego z nich na anionie z drugim na kationie, będzie miał inną wartość niż parametr opisujący oddziaływanie drugiego na anionie z pierwszym na kationie. Przedstawiając to na konkretnym przykładzie, parametr $(sp\sigma)$ będzie miał inną wartość niż $(ps\sigma)$, przy czym, w notacji tej, pierwszy typ orbitala tyczy się zawsze atomu anionu, drugi zaś kationu. Taką samą notacją stosujemy w przypadku całek międzywęzłowych $V_{s,p} := V_{s_a,p_c} = V_{p_c,s_a}$ dla dowolnego typu (x, y, z) orbitali p ; pierwszy indeks zawsze dotyczy anionu. Podsumowując, w tym konkretnym przypadku, do obliczania całek międzywęzłowych będziemy używać parametrów: $(s_a s_c \sigma) = (s_c s_a \sigma)$, $(s_a p_c \sigma)$, $(p_a s_c \sigma)$, $(s_a^* s_c^* \sigma) = (s_c^* s_a^* \sigma)$, $(s_a^* s_c \sigma)$, $(s_a s_c^* \sigma)$, $(p_a p_c \sigma) = (p_c p_a \sigma)$, $(p_a p_c \pi) = (p_c p_a \pi)$, $(s_a^* p_c \sigma)$, $(p_a s_c^* \sigma)$. Oprócz tego do modelu, jako parametry, wchodzi wartości całek nawęzłowych (równanie (2.5)), czyli elementy diagonalne, a konkretniej: $E_{s_a}, E_{p_a}, E_{s_a^*}, E_{s_c}, E_{p_c}, E_{s_c^*}$. Łączna liczba parametrów jest więc równa 16.

Widzimy, że powyższą macierz możemy niejako podzielić na 4 bloki o wymiarach 5×5 . Dwa z nich, lewa górna część i prawa dolna część, są macierzami diagonalnymi, z odpowiednimi energiami orbitali. Dwa pozostałe odpowiadają za oddziaływania pomiędzy orbitalami na atomach będących najbliższymi sąsiadami. Macierz ta, jako całość, jest macierzą hermitowską, tj. spełniającą warunek $[a_{ij}] = [a_{ji}^*]$, gdzie a_{ij} są elementami macierzy o odpowiednich indeksach. Stwierdzenie to jest prawdą dla wszystkich macierzy operatora Hamiltona, a w szczególności, skutkuje tym, że ich wartości własne są wartościami rzeczywistymi. Wracając do bloków nie-diagonalnych, powstają one przez zsumowanie oddziaływań z każdego z czterech najbliższych sąsiadów, a za sumowanie to odpowiadają czynniki g :

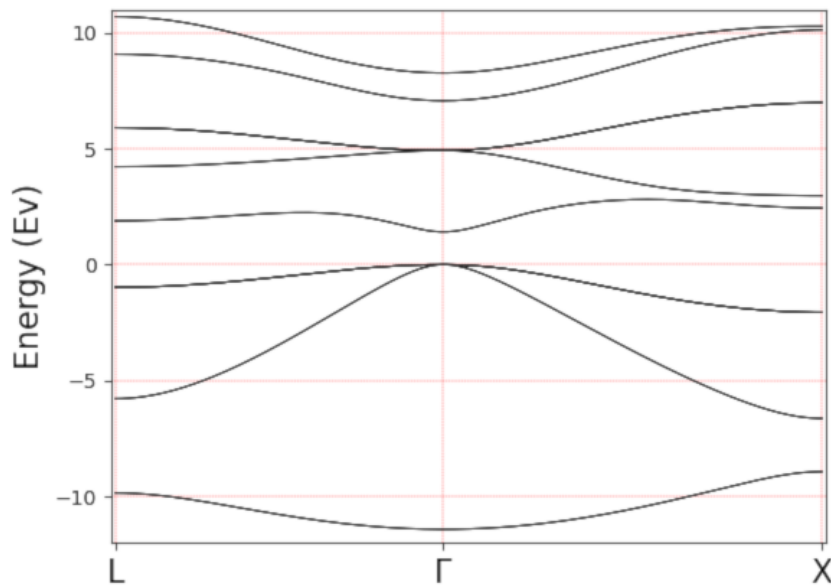
$$\begin{aligned}
 g_0 &= e^{ikr_1} + e^{ikr_2} + e^{ikr_3} + e^{ikr_4}, \\
 g_1 &= e^{ikr_1} - e^{ikr_2} + e^{ikr_3} - e^{ikr_4},
 \end{aligned}$$

$$g_2 = e^{i\mathbf{k}r_1} - e^{i\mathbf{k}r_2} - e^{i\mathbf{k}r_3} + e^{i\mathbf{k}r_4},$$

$$g_3 = e^{i\mathbf{k}r_1} + e^{i\mathbf{k}r_2} - e^{i\mathbf{k}r_3} - e^{i\mathbf{k}r_4}.$$

Znaki ujemne pojawiające się przy niektórych elementach sum, związane są z symetrią przestrzenną orbitali typu p , a dokładniej ze zmianą znaku wzdłuż odpowiednich osi (x, y, z) . Zatem całki międzywęzłowe opisujące oddziaływania pomiędzy orbitalami typu s i s^* , a orbitalami typu p , będą mieć różne znaki dla różnych sąsiadów. Zauważmy też, że to właśnie czynniki g wprowadzają zależność od wektora falowego \mathbf{k} . Przykładowo dla punktu $\Gamma = [0, 0, 0]$ będącego środkiem I strefy Brillouina, będą one miały wartości: $g_0 = 4, g_1 = g_2 = g_3 = 0$, a macierz hamiltonianu będzie w tym wypadku macierzą rzeczywistą.

Na Rys. 2.6 widoczna jest struktura pasmowa dla InP w fazie blendy cynkowej, uzyskana z użyciem parametrów z pracy Vogl et al., 1983. Obliczenia przeprowadzone zostały przez konstrukcję macierzy hamiltonianu dla każdej (rozważanej) wartości \mathbf{k} , a następnie jej diagonalizację. W każdym punkcie \mathbf{k} otrzymujemy zatem 10 wartości własnych macierzy hamiltonianu, czyli energii stanów elektronowych. Ponieważ I strefa Brillouina jest konstrukcją przestrzenną (trójwymiarową), strukturę pasmową będziemy przedstawiać wzdłuż określonych kierunków. Na Rys. 2.6 są to kierunki $\Gamma \rightarrow L$ oraz $\Gamma \rightarrow X$, gdzie $\Gamma = [0, 0, 0]$, $L = \frac{\pi}{a}[1, 1, 1]$, a $X = \frac{2\pi}{a}[1, 0, 0]$; punkty te są tzw. punktami wysokiej symetrii.



RYSUNEK 2.6: Struktura pasmowa dla kryształu objętościowego InP w fazie blendy cynkowej.

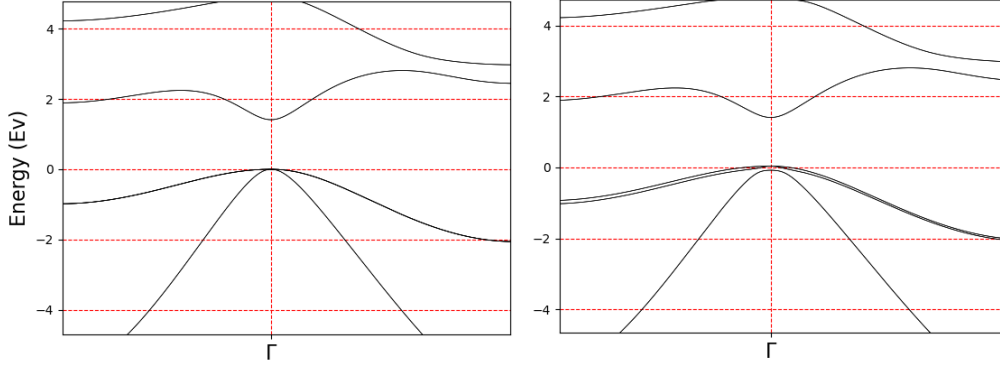
Struktura pasmowa na Rys. 2.6 jest wykresem zależności energii elektronu od wartości wektora \mathbf{k} . Widzimy na niej poziomy energetyczne, czyli dozwolone wartości energii, które przyjmować może elektron (dla ustalonego wektora \mathbf{k}). W przypadku kryształów poziomy te tworzą pasma energetyczne, które rozdzielone są obszarami energii, których elektrony nie mogą przyjmować. Obszary te nazywamy przerwami wzbronionymi. Najwyższe wypełnione elektronami pasmo nazywamy pasmem walencyjnym, a kolejne, oddzielone od niego przerwą wzbronioną, nazywamy pasmem przewodnictwa. Parametry w metodzie ciasnego wiązania są dobrane w taki sposób, by wierzchołek pasma walencyjnego przypadął na zerową wartość energii; jest to typowym zabiegiem stosowanym w tej metodzie. Na powyższym przykładzie wierzchołek ten wypada w punkcie Γ . W punkcie tym możemy zaobserwować także przerwę energetyczną E_{gap} , która definiowana jest jako różnica energii między dnem pasma przewodnictwa (1.42 eV), a wierzchołkiem pasma walencyjnego (0.0 eV). W ogólności punkty te nie muszą wypadać dla tej samej wartości wektora \mathbf{k} , przykładowo dla kryształu objętościowego z krzemu (Si) wierzchołek pasma walencyjnego także znajduje się w punkcie Γ , podczas gdy dno pasma przewodnictwa wypada w okolicy punktów: $\frac{2\pi}{a}[\pm 0.85, 0, 0]$, $\frac{2\pi}{a}[0, \pm 0.85, 0]$, $\frac{2\pi}{a}[0, 0, \pm 0.85]$.

Pasma energetyczne możemy niejako zobaczyć, patrząc na wykres wzdłuż osi energii (osi y). Dla wartości energii pomiędzy 0.0, a 1.42 eV nie widzimy żadnych dostępnych poziomów energetycznych; co prawda wykres przedstawia nam strukturę pasmową w konkretnych kierunkach, ale stwierdzenie to jest prawdą dla wszystkich wartości wektora \mathbf{k} . Powyżej przerwy wzbronionej (dla energii wyższych niż 1.42 eV) widzimy już, że elektrony mogą przyjmować praktycznie dowolne energie (dla odpowiednich wartości wektora \mathbf{k}) i to właśnie te, leżące blisko siebie (wzdłuż osi y), poziomy energetyczne tworzą pasmo przewodnictwa. Podobnie, poniżej przerwy wzbronionej rozciąga się pasmo walencyjne, budowane z poziomów energetycznych o wartościach od 0.0 do około -6.0 eV; poniżej tego zakresu pojawia się kolejna przerwa wzbroniona. Struktura pasmowa na Rys. 2.6, mimo że uzyskana za pomocą stosunkowo prostego modelu, pozwala nam na dość dobry opis właściwości badanego materiału, w szczególności jego własności związanych z przewodnictwem elektrycznym.

2.3.3 Sprzężenie spin-orbita

By uwzględnić efekty relatywistyczne wprowadzamy do modelowania poprawkę uwzględniającą sprzężenie spin-orbita (Chadi, 1977). Technicznie, poprawka ta ma postać macierzy H_{so} wymiaru $2N \times 2N$, gdzie N jest wymiarem macierzy hamiltonianu. Zakładamy, że sprzężenie spin-orbita występuje tylko pomiędzy orbitalami typu p , a wartość tego sprzężenia zależy od mierzalnej wartości współczynnika Δ (zależnego od materiału), opisującego rozszczepienie energetyczne występujące w paśmie walencyjnym (Rys. 2.7).

Aby dodać macierz H_{so} do macierzy hamiltonianu H_0 , tworzymy nową macierz, w której dwa bloki diagonalne stanowią będą macierze H_0 . W podobny sposób musimy „podwoić” funkcję falową ψ :



RYSUNEK 2.7: Porównanie struktury pasmowej w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego dla przypadku bez uwzględnienia poprawki spin-orbita (lewa strona) oraz z uwzględnieniem poprawki spin-orbita (prawa strona), dla kryształu objętościowego z InP w fazie blendy cynkowej; w kierunkach $\Gamma \rightarrow L$ oraz $\Gamma \rightarrow X$.

$$H_0\psi \rightarrow \begin{bmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi^\uparrow \\ \psi^\downarrow \end{bmatrix}.$$

Wektor $\begin{bmatrix} \psi^\uparrow \\ \psi^\downarrow \end{bmatrix}$ nazywamy spinorem, a jego elementy możemy interpretować jako komponenty funkcji falowej odnoszące się do kierunków spinu elektronu - spin-góra (\uparrow) i spin-dół (\downarrow). Dla tak zmodyfikowanej macierzy hamiltonianu wszystkie wartości własne będą podwójnie zdegenerowane energetycznie, przy czym jedna z każdej pary będzie wartością własną wektora $\begin{bmatrix} \psi^\uparrow \\ 0 \end{bmatrix}$, druga zaś wektora $\begin{bmatrix} 0 \\ \psi^\downarrow \end{bmatrix}$.

Macierz wprowadzająca poprawkę spin-orbita jest dana wzorem (Datta, 2005):

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla U \times \mathbf{p}),$$

gdzie U jest potencjałem kryształu, \mathbf{p} jest wektorem pędu, a $\boldsymbol{\sigma}$ wektorem macierzy Pauliego.

Jak już wspomnieliśmy, uwzględniamy sprzężenie spin-orbita tylko pomiędzy orbitalami typu p , zatem jedynymi niezerowymi elementami macierzy H_{so} są:

$$\langle p_x \pm | H_{so} | p_z \mp \rangle = \pm \lambda,$$

$$\langle p_x \pm | H_{so} | p_y \pm \rangle = \mp i \lambda,$$

$$\langle p_y \pm | H_{so} | p_z \mp \rangle = -i \lambda.$$

Znaki $+i-$ w powyższych równaniach odnoszą się do odpowiednich komponentów bazy, złożonej z orbitali atomowych w kryształach, związanych z kierunkami spin-góra (+) i spin-dół (-). Widzimy więc, że poprawkę spin-orbita można scharakteryzować

za pomocą jednego parametru λ , który wchodzi w skład parametryzacji używanej w metodzie ciasnego wiązania (Jancu et al., 2010). Parametr ten może być różny dla różnych rodzajów atomów, a w rozważanym przez nas przypadku, różny dla anionu i kationu:

$$\lambda_{a/c} = \frac{\Delta_{a/c}}{3}.$$

Finalnie, hamiltonian będzie miał postać: $H = H_0 + H_{so}$.

Dodanie do modelowania efektów związanych z oddziaływaniem spin-orbita pozwala na poprawne odtworzenie struktury pasm energetycznych. Rys.2.7 pokazuje widoczny wpływ poprawki spin-orbita na rozszczepienie pasma walencyjnego w pobliżu punktu Γ .

Dodajmy w tym miejscu jeszcze, że rzeczywista degeneracja wartości własnych, występująca w badanych przez nas układach, związana jest z obecnością, występujących w nich, symetrii T (ang. *time reversal symmetry*). Degenerację tę nazywamy degeneracją Kramersa, a opisywana jest ona przez zależność (Grundmann, 2010):

$$\epsilon_{\mathbf{k},n}^{\uparrow} = \epsilon_{-\mathbf{k},n}^{\downarrow}.$$

2.3.4 Nanostruktury

W Podrozdziale 2.3.2 rozważaliśmy macierz dla jedynie dwóch atomów (z których każdy ma czterech sąsiadów), w dalszej części pracy przedstawione zostaną obliczenia dla nanostruktur składających się z ponad miliona atomów. Warto podkreślić, że przybliżenie najbliższych sąsiadów, czyli rozważanie interakcji jedynie pomiędzy sąsiadującymi ze sobą atomami, sprawia, że macierz hamiltonianu jest macierzą rzadką. Zatem, pomimo ogromnych rozmiarów [ilość atomów N x ilość orbitali w rozważanej bazie $[[s, p_x, p_y, p_z, s^*]] = 5$ (lub 10 dla przypadku uwzględniającego spin)], możliwe jest efektywne wyznaczenie energii własnych i funkcji własnych, na przykład, za pomocą metod przestrzeni Kryłowa - algorytmów Lanczosa i Arnoldiego (Różański i Zieliński, 2016).

Dla tego typu układów aperiodycznych (brak periodycznych warunków brzegowych), funkcja falowa ma postać liniowej kombinacji orbitali atomowych:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.7)$$

gdzie i przebiega wszystkie atomy w strukturze, a α orbitale atomowe na danym atomie i . By nie wprowadzać niepotrzebnie złożonej notacji, $\phi_{i,\alpha}$ definiujemy jako funkcję opisującą orbital atomowy typu α zlokalizowany na atomie o indeksie i , w odróżnieniu od definicji orbitalu atomowego w kryształach danej wzorem (2.2). Zauważmy też, że w przypadku tym, bardziej ogólnym, znika nam zależność od wektora falowego \mathbf{k} . Przy czym, ze względu na symetrię T, w obliczeniach, w których będziemy uwzględniać spin, degeneracja Kramersa będzie nadal obecna.

Metoda ciasnego wiązania, jako wynik, zwraca nam wartości energii ϵ_n oraz wektory współczynników $\{C_{i,\alpha}^n\}_{i,\alpha}$ z rozwinięcia (2.7) funkcji falowych ψ_n ; przy czym współczynniki te są liczbami zespolonymi.

Ze względu na rozmiar macierzy hamiltonianu, ograniczamy się zazwyczaj do znalezienia ograniczonej ilości stanów z okolicy przerwy energetycznej E_{gap} .

2.4 Elementy macierzowe operatora kulombowskiego

Po uzyskaniu jednocząstkowych energii i funkcji falowych, kolejnym, stanowiący duże wyzwanie, etapem jest obliczenie elementów macierzowych operatora kulombowskiego (Lee et al., 2001; Schulz et al., 2006). Zdefiniowane są one w postaci następujących całek:

$$V_{ijkl} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.8)$$

gdzie * oznacza operację sprzężenia zespolonego, ϵ to stała dielektryczna materiału, a ψ_i to jednocząstkowe funkcje falowe w postaci LCAO (wyrażenie (2.7)).

W szczególnych przypadkach, kiedy elementy macierzowe są postaci V_{ijji} albo V_{ijij} określa się je odpowiednio mianem całek kulombowskich albo całek wymiany. Pierwsze z nich (kulombowskie) mają klasyczną interpretację oddziaływania dwóch ładunków przestrzennych, zaś drugie (wymiany) nie mają klasycznej interpretacji, a związane są z kwantowomechanicznym postulatem o antysymetryczności funkcji falowej.

Po podstawieniu do wyrażenia (2.8) jednocząstkowej funkcji falowej otrzymujemy ośmiokrotną sumę, zależną od współczynników zwracanych przez metodę ciasnego wiązania:

$$V_{ijkl} = \sum_{n_i} \sum_{\alpha_i} \sum_{n_j} \sum_{\alpha_j} \sum_{n_k} \sum_{\alpha_k} \sum_{n_l} \sum_{\alpha_l} \left(C_{n_i, \alpha_i}^{i*} C_{n_j, \alpha_j}^{j*} C_{n_k, \alpha_k}^k C_{n_l, \alpha_l}^l \int \int \frac{\phi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n_i}) \phi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{n_j}) \phi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{n_k}) \phi_{\alpha_l}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n_l})}{\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right).$$

Obliczenie powyższego wyrażenia, ze względu na jego złożoność $O(N^4)$ - gdzie N to ilość atomów w strukturze, jest bardzo kosztowne numerycznie. Nawet po zastosowaniu szeregu, opisanych niżej przybliżeń, jest to najbardziej czasochłonny etap procesu obliczeń. Dla celów praktycznych obliczeń, nie tracąc jednocześnie dokładności, jesteśmy w stanie ograniczyć ilość całek występujących pod powyższymi sumami (Zieliński et al., 2010). W szczególności zaniedbujemy wkłady trójcentrowe oraz czterocentrowe, uwzględniając w sumowaniu jedynie wkłady jednocentrowe (na tym samym atomie - $n_i = n_j = n_k = n_l$) oraz dwucentrowe wkłady kulombowskie (pomiędzy dwoma atomami - $n_i = n_l$ oraz $n_j = n_k$). W dodatku, z uwagi

na założenie o ortogonalności orbitali atomowych, uwzględniane wkłady zdominowane będą przez oddziaływania monopol-monopol ($\alpha_i = \alpha_l, \alpha_j = \alpha_k$). Finalne wyrażenie jest zatem postaci:

$$V_{ijkl} = \sum_{n_i} \sum_{n_j} \left[\sum_{\alpha_i} C_{n_i, \alpha_i}^{i*} C_{n_i, \alpha_i}^l \right] \left[\sum_{\alpha_j} C_{n_j, \alpha_j}^{j*} C_{n_j, \alpha_j}^k \right] V_{n_i n_j},$$

gdzie $V_{n_i n_j}$ to operator oddziaływania kulombowskiego pomiędzy atomami w położeniach \mathbf{r}_{n_i} i \mathbf{r}_{n_j} , zdefiniowany jako:

$$V_{n_i n_j} = \begin{cases} \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_{n_i} - \mathbf{r}_{n_j}|} & \text{dla } \mathbf{r}_{n_i} \neq \mathbf{r}_{n_j}, \\ U_0 & \text{dla } \mathbf{r}_{n_i} = \mathbf{r}_{n_j}, \end{cases}$$

gdzie wkład nawęzłowy U_0 wyznaczamy na podstawie numerycznego całkowania orbitali atomowych (Róžański i Zieliński, 2016).

Do obliczenia całek (2.8), z uwzględnieniem powyższych założeń, użyta została najnowsza wersja kodu COULOMBO (Róžański i Zieliński, 2019). Program ten pozwala na przeprowadzenie wysoko wydajnych obliczeń za pomocą metod w odwrotnej przestrzeni Fouriera oraz z wykorzystaniem symetrii związanych w występującą w układzie degeneracją Kramersa.

2.5 Metoda oddziaływania konfiguracji

Kolejnym krokiem będzie przeprowadzenie obliczeń dla układów składających się z wielu elektronów. W tym celu zastosujemy metodę oddziaływania konfiguracji (CI; ang. *configuration interaction*), która pozwoli nam na uwzględnienie oddziaływania między elektronami, w tym także efektów korelacyjnych. W podrozdziale tym przedstawiona zostanie ogólna koncepcja metody, a szczegółowy opis stosowanego w obliczeniach wariantu pojawi się w kolejnym rozdziale.

Zacniemy od zdefiniowania funkcji falowej dla układu N elektronów. Będzie miała ona postać wyznacznika Slatera:

$$|\Psi\rangle := \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.9)$$

Wyznacznik ten budujemy z jednocząstkowych funkcji falowych (w postaci jak w wyrażeniu (2.7)), gdzie $\psi_i(\mathbf{x}_j)$ odnosi się do i -tej funkcji falowej opisującej j -tą cząstkę. W szczególności Ψ jest funkcją antysymetryczną, zgodnie z regułą Pauliego.

Typowym sposobem, na uwzględnienie korelacji elektronowej, czyli efektów wynikających z tego, że elektrony oddziałują ze sobą, a tym samym położenie każdego

z nich jest zależne od położenia pozostałych, jest zastosowanie podejścia wielowyznacznikowego. Oznacza to, że w ogólnym przypadku, funkcję falową Ψ będziemy rozważać jako kombinację liniową wyznaczników Slatera:

$$\Psi = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a,b,c,r,s,t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.10)$$

gdzie $|\Psi_0\rangle$ jest wyznacznikiem referencyjnym (wyznacznikiem stanu podstawowego dla układu wielu elektronów), a pozostałe wyznaczniki są wyznacznikami wzbudzeń, otrzymanymi z niego. Przykładowo, wyznacznik $|\Psi_a^r\rangle$ powstaje przez zastąpienie funkcji ψ_a , występującej w wyznaczniku referencyjnym, funkcją ψ_r , niewystępującą uprzednio w wyznaczniku referencyjnym; przy czym $a < r$, a kolejność indeksów związana jest z rosnącą wartością energii stanów elektronowych.

Koncepcją stojącą za metodą oddziaływania konfiguracji jest rozpisanie hamiltonianu, dla układu N oddziałujących ze sobą elektronów, w bazie N elektronowych wyznaczników Slatera. Diagonalizacja, tak powstałej macierzy, pozwoli nam na znalezienie energii oraz postaci funkcji falowej dla rozważanego układu. Rozwiązanie sprowadza się zatem do znalezienia wektorów i wartości własnych, czyli w sformułowaniu macierzowym, rozwiązania równania:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c}.$$

W wyniku dostaniemy M (gdzie M jest rozmiarem bazy) energii układu N elektronów E_i^N oraz stowarzyszonych z nimi wektorów \mathbf{c}_i^N , będących współczynnikami rozwinięcia z wyrażenia (2.10); przy założeniu znormalizowania funkcji falowej. To właśnie te współczynniki podlegają optymalizacji w opisanej procedurze.

Zgodnie z powyższym, macierz hamiltonianu \mathbf{H} jest następującej postaci:

$$\begin{array}{l} |\Psi_0\rangle \\ |\mathbf{S}\rangle \\ |\mathbf{D}\rangle \\ |\mathbf{T}\rangle \\ |\mathbf{Q}\rangle \\ \vdots \end{array} \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \mathbf{S} \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \mathbf{D} \rangle & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \langle \mathbf{S} | \hat{H} | \mathbf{S} \rangle & \langle \mathbf{S} | \hat{H} | \mathbf{D} \rangle & \langle \mathbf{S} | \hat{H} | \mathbf{T} \rangle & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \langle \mathbf{D} | \hat{H} | \mathbf{D} \rangle & \langle \mathbf{D} | \hat{H} | \mathbf{T} \rangle & \langle \mathbf{D} | \hat{H} | \mathbf{Q} \rangle & \dots & \dots & \dots \\ \langle \mathbf{T} | \hat{H} | \mathbf{T} \rangle & \langle \mathbf{T} | \hat{H} | \mathbf{Q} \rangle & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \mathbf{Q} | \hat{H} | \mathbf{Q} \rangle & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Zwróćmy uwagę na to, że w rzeczywistych obliczeniach zarówno powyższa macierz, jak i rozwinięcie (2.10) są skończone. Rozmiar bazy, a tym samym macierzy, zależy od konkretnego problemu badawczego. Podejście polegające na uwzględnieniu wszystkich wzbudzeń ze wszystkich orbitali, określa się często mianem Full CI (ang. *full configuration interaction*). Z kolei, w kontekście fizyki ciała stałego, rozpisanie (i późniejsza diagonalizacja) hamiltonianu wielociałowego w bazie stanów układu często określa się mianem metody dokładnej diagonalizacji (ang. *exact diagonalization*).

Przyjrzyjmy się bliżej formie macierzy \mathbf{H} , która przedstawiona jest w sposób schematyczny. Symbol $|S\rangle$ reprezentuje wyznaczniki pojedynczego wzbudzenia, $|D\rangle$ reprezentuje wyznaczniki podwójnego wzbudzenia, itd. Ze względu na to, że \mathbf{H} jest macierzą hermitowską, pokazana jest jedynie jej reprezentacja górno-trójkątna. Zera występujące w całych blokach powyższej macierzy związane są z tym, że jej elementy macierzowe opisujące oddziaływanie pomiędzy wyznacznikami Slatera różniącymi się trzema lub więcej funkcjami jednocząstkowymi znikają (zerują się). Konkretne wzory na obliczanie owych elementów opisane są w następnym podrozdziale. Jak zobaczymy, elementy macierzowe dla wyznaczników Slatera różniących się jedną lub dwoma funkcjami mają relatywnie niewielką wartość w porównaniu do elementów diagonalnych postaci $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$, które są energią układu opisywanego przez pojedynczy wyznacznik Slatera Ψ . Widzimy więc, że wyjście poza przybliżenie jedno-wyznacznikowe wprowadza stosunkowo niewielką poprawkę do otrzymanych energii układu, obniżaną przez niezerowe elementy pozadiagonalne, ma jednak istotny jakościowy wpływ na otrzymane wyniki.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że metoda CI jest metodą wariacyjną, co oznacza, że spełnia ona nierówność:

$$\frac{\langle\Psi_{\text{tr}}|\hat{H}|\Psi_{\text{tr}}\rangle}{\langle\Psi_{\text{tr}}|\Psi_{\text{tr}}\rangle} = E_{\text{tr}} \geq \mathcal{E}_0, \quad (2.11)$$

dla dowolnej funkcji falowej Ψ_{tr} . Energia \mathcal{E}_0 jest ścisłą energią stanu podstawowego, wynikającą z rozwiązania równania Schrödingera dla prawdziwej funkcji wieloelektronowej. Zatem energie uzyskane za pomocą CI będą zawsze (w praktycznych obliczeniach) wyższe niż energia ścisła \mathcal{E}_0 .

2.5.1 Reguły Slatera-Condona

Sposób znajdowania wartości elementów macierzowych operatora \hat{H} opisują reguły Slatera-Condona (Szabo i Ostlund, 1983). Reguły te pozwalają nam obliczać elementy macierzowe hamiltonianu w oparciu o energie stanów jednocząstkowych E_i oraz elementy macierzowe operatora kulombowskiego V_{ijkl} .

I reguła Slatera-Condona dotyczy przypadku diagonalnego. Niech \mathbf{v} będzie dowolnym, ustalonym wyznacznikiem Slatera, wtedy:

$$\langle\mathbf{v}|\hat{H}|\mathbf{v}\rangle = \sum_i E_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (V_{ijji} - V_{ijij}),$$

gdzie i, j przebiegają po wszystkich jednocząstkowych funkcjach falowych ψ_i wchodzących w skład wyznacznika \mathbf{v} . Wyrażenie to jest energią układu opisywanego wyznacznikiem \mathbf{v} . Jest ono sumą energii stanów elektronowych oraz całek kulombowskich i całek wymiany (Podrozdział 2.4), opisujących oddziaływania pomiędzy tymi stanami. Widzimy więc, że metoda CI w pierwszej kolejności uwzględnia efekty oddziaływania elektronowego, pojawiające się nawet dla przypadku, gdy rozwinięcie

funkcji falowej (2.10) składa się z pojedynczego wyznacznika. Elementy pozadiagonalne będą wprowadzać tylko nieznaczną poprawkę korelacyjną.

II regułę Slatera-Condon stosujemy w sytuacji, kiedy wyznaczniki różnią się jednym z elementów składowych. Przykładowo, niech w wyznaczniku \mathbf{v}_p występuje funkcja ψ_p , która nie pojawia się w wyznaczniku \mathbf{v}_q i podobnie, w skład wyznacznika \mathbf{v}_q wchodzi funkcja ψ_q , której nie znajdziemy w wyznaczniku \mathbf{v}_p . W takim przypadku element macierzowy obliczamy zgodnie ze wzorem:

$$\langle \mathbf{v}_p | \hat{H} | \mathbf{v}_q \rangle = \sum_i (V_{pii} - V_{pqi}); \quad p < q,$$

gdzie i przebiega po wszystkich jednocząstkowych funkcjach falowych ψ_i wchodzących jednocześnie w skład wyznacznika \mathbf{v}_p i \mathbf{v}_q .

Ostatni przypadek, gdzie element macierzowy jest różny od zera, opisuje III reguła Slatera-Condon, odnosząca się do przypadku wyznaczników, różniących się dwoma elementami. Podobnie jak poprzednio, w wyznacznikach $\mathbf{v}_{p,q}$, $\mathbf{v}_{r,s}$ funkcje falowe ψ_p, ψ_q zostały „zastąpione” przez funkcje falowe ψ_r, ψ_s . Wartość elementu macierzowego wynosi:

$$\langle \mathbf{v}_{p,q} | \hat{H} | \mathbf{v}_{r,s} \rangle = V_{pqsr} - V_{pqrs}; \quad p < q, r < s.$$

Ostatnia z reguł - IV reguła Slatera-Condon, dotyczy przypadku, gdzie wyznaczniki różnią się co najmniej 3 elementami. Wartość elementu macierzowego jest wtedy równa zeru:

$$\langle \mathbf{v}_{\psi_p, \psi_q, \psi_r} | \hat{H} | \mathbf{v}_{\psi_s, \psi_t, \psi_u} \rangle = 0.$$

Szczegółowa postać hamiltonianu \hat{H} zostanie przedstawiona w kolejnym rozdziale (Podrozdział 3.3.1 równanie (3.4)), znajdziemy tam też szczegóły związane z wprowadzeniem powyższych reguł (Podrozdział 3.3.3).

2.6 Widmo optyczne

Końcowym etapem obliczeń jest uzyskanie emisyjnego widma optycznego dla badanej nanostruktury. W tym celu obliczamy intensywność fotoluminescencji pochodzącej z przejść ze stanów w paśmie przewodnictwa do stanów w paśmie walencyjnym. Widmo przejść optycznych wyznaczą będziemy przy pomocy złotej reguły Fermiego (Zieliński et al., 2010):

$$\mathbf{V}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{P} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.12)$$

gdzie Ψ_i jest stanem początkowym układu, Ψ_f jego stanem końcowym, a E_i, E_f są energiami odpowiednich stanów. Wyrażenie to opisuje prawdopodobieństwo przejścia ze stanu Ψ_i do stanu Ψ_f , a konkretny charakter tego przejścia określa operator \hat{P} . Jego szczegółową postać przedstawimy w kolejnym rozdziale (Podrozdział 3.4).

2.6.1 Dipolowe momenty przejścia

W ogólności (i przybliżeniu elektrycznym dipolowym), intensywność emisji będzie proporcjonalna do kwadratu modułu dipolowego momentu przejścia. To właśnie, związane z nim, operatory dipolowego momentu przejścia będą elementami tworzącymi ogólny operator \hat{P} ze wzoru (2.12). W celu znalezienia widma optycznego niezbędne jest więc policzenie ich elementów macierzowych, które mają postać całek:

$$\mathbf{v}_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | e \mathbf{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Dipolowy moment przejścia $\mathbf{v}_{i \rightarrow f}$ jest wektorem, a jego wartość możemy traktować jako miarę aktywności optycznej przejścia ze stanu jednocząstkowego ψ_i do stanu jednocząstkowego ψ_f . Składa się on z komponentów [$\langle \psi_f | e x | \psi_i \rangle$, $\langle \psi_f | e y | \psi_i \rangle$, $\langle \psi_f | e z | \psi_i \rangle$], gdzie przykładowo, komponent związany ze współrzędną x ma postać:

$$\langle \psi_f | e x | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^*(\mathbf{r}) x \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

W celu obliczenia powyższych wyrażeń, podstawiamy do nich funkcje falowe w postaci liniowej kombinacji orbitali atomowych (równanie (2.7)) i podobnie jak w przypadku elementów macierzowych operatora kulombowskiego otrzymujemy sumę (w tym przypadku dla konkretnej komponentu x) zależną od współczynników rozwinięcia:

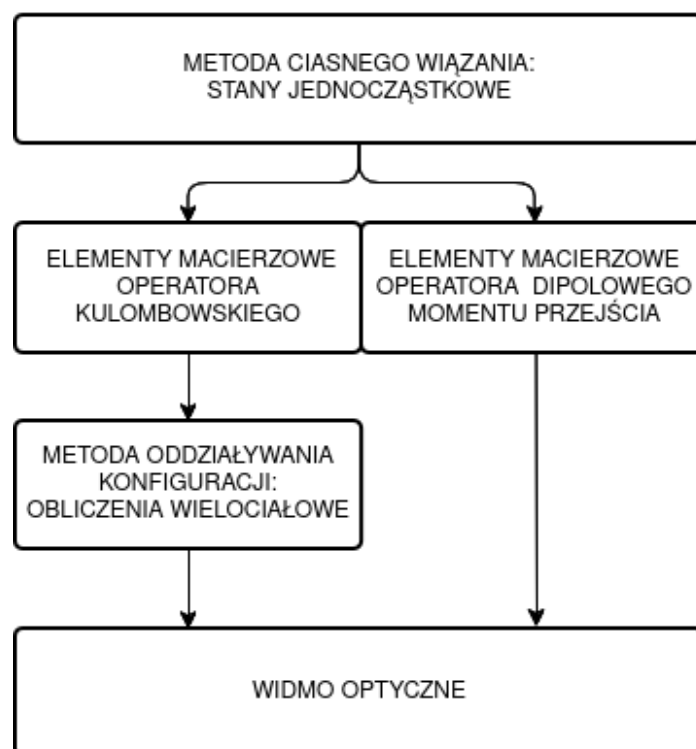
$$\int \psi_f^*(\mathbf{r}) x \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_{n_i} \sum_{\alpha_i} x_{n_i} C_{n_i, \alpha_i}^{f*} C_{n_i, \alpha_i}^i + \sum_{n_i} \sum_{\alpha_i \neq \beta_i} C_{n_i, \alpha_i}^{f*} C_{n_i, \beta_i}^i \langle \alpha_i | x | \beta_i \rangle.$$

Pierwszy człon w powyższym wyrażeniu daje nam niejako wkład „objętościowy” określony przez pozycję danego atomu $\mathbf{r}_{n_i} = [x_{n_i}, y_{n_i}, z_{n_i}]$. Drugi człon odpowiada za wewnątrzatomowy dipolowy moment przejścia pomiędzy dwoma różnymi orbitalami na tym samym atomie, element ten $\langle \alpha_i | x | \beta_i \rangle$ obliczamy wykorzystując odpowiednie orbitale Slatera (Slater, 1930; Zieliński et al., 2010).

Ze względu na formę dipolowego momentu przejścia - wielkość wektorowa, możemy znajdować jego wartości dla dowolnej zadanej polaryzacji światła ϵ . Obliczać je będziemy jako odpowiednią kombinację liniową jego składowych, definiowaną przez iloczyn skalarny $\epsilon \cdot \mathbf{r}$.

2.7 Schemat obliczeń

Jako krótkie podsumowanie tego rozdziału, przedstawimy schemat typowej procedury obliczeniowej, pozwalającej uzyskać widmo optyczne nanostruktury. Pierwszym etapem są obliczenia jednocząstkowe metodą ciasnego wiązania. Korzystając z wyników zwróconych przez TB, możemy obliczyć elementy macierzowe operatora kulombowskiego oraz elementy macierzowe operatora dipolowego momentu przejścia. Finalnie, korzystając z tych drugich oraz wyników obliczeń wielociałowych metodą oddziaływania konfiguracji, jesteśmy w stanie znaleźć emisyjne widmo optyczne dla badanego układu.



RYSUNEK 2.8: Schemat prowadzący od uzyskania stanów jednocząstkowych nanostruktury do obliczenia jej widma optycznego.

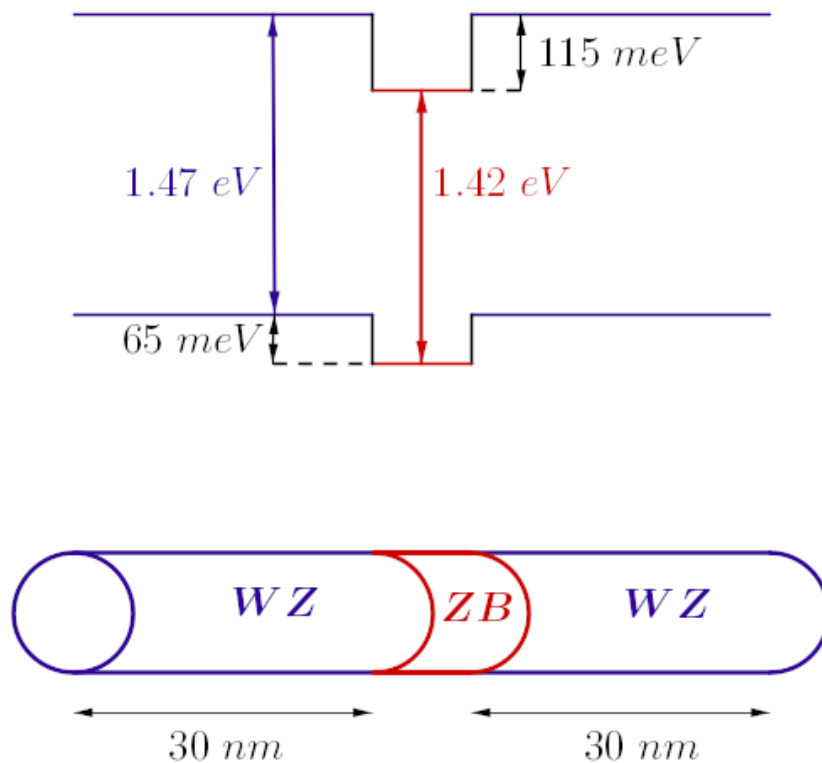
Obliczenia przedstawiane w pracy przeprowadzone zostały dla crystal phase quantum dots (Akopian et al., 2010; Bouwes Bavinck et al., 2016), na potrzeby tej pracy nazywanymi kropkami kwantowymi definiowanymi fazą krystaliczną (CPQD).

Zanim przejdziemy do bardziej szczegółowego opisu badanych układów, przypomnijmy pokrótce ogólną charakterystykę kropek kwantowych. Ich cechą charakterystyczną jest silne ograniczenie przestrzenne we wszystkich trzech wymiarach, elektrony są ograniczone do przestrzeni o rozmiarze porównywalnym z ich długością fali. Podczas gdy, w kryształach objętościowych występowała symetria translacyjna we wszystkich kierunkach przestrzennych (rozważaliśmy go jako, w pewien sposób, nieskończoną trójwymiarową strukturę), kropki kwantowe określamy mianem struktur zero-wymiarowych. To ograniczenie przestrzenne powoduje pojawienie się efektów kwantowych (ang. *quantum confinement effect*), na skutek których widmo energetyczne kropek kwantowych różni się w znaczący sposób od widma energetycznego kryształów objętościowych. W odróżnieniu od kryształów, w których obserwujemy ciągłe pasma, w szczególności pasma walencyjne oraz pasma przewodnictwa, w kropkach występują dyskretne poziomy energetyczne. Dzielimy je na dwa rodzaje: stany obsadzone - znajdujące się poniżej poziomu Fermiego oraz stany nieobsadzone - znajdujące się powyżej poziomu Fermiego. Poziom ten definiowany jest jako maksymalna energia poziomu energetycznego zajętego przez elektron w układzie nieoddziałujących elektronów znajdującym się w temperaturze zera bezwzględnego (Kittel, 2023). W nomenklaturze pochodzącej z chemii kwantowej, przerwa energetyczna w danej kropce kwantowej obliczana jest jako różnica pomiędzy najwyższym stanem obsadzonym (HOMO; ang. *highest occupied molecular orbital*) oraz najniższym stanem nieobsadzonym (LUMO; ang. *lowest unoccupied molecular orbital*).

W materiałach półprzewodnikowych, takich jak badany przez nas fosforek indu (InP), poziom Fermiego leży w obszarze przerwy energetycznej, nad wierzchołkiem pasma walencyjnego. Jednak ze względu na to, że przerwa energetyczna jest stosunkowo niewielka (w półprzewodnikach do 2 eV), część elektronów może zo-

stać wzbudzona z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W uproszczony sposób możemy na pasma patrzeć jak na dwa zakresy energii - jeden dla elektronów, które związane są z jądrem któregoś atomu tworzącego strukturę oraz drugi dla elektronów uwolnionych z atomów, mających poruszać się w obrębie struktury. Istnienie takich „uwolnionych” elektronów - swobodnych nośników, umożliwia przepływ prądu elektrycznego w danym materiale. W momencie w którym jeden z elektronów zostaje wzbudzony do stanu powyżej przerwy energetycznej (np. skutek oddziaływania z promieniowaniem) pozostawia po sobie „pusty” poziom w paśmie walencyjnym. W celu uproszczenia opisu zwyczajowo wprowadza się pojęcie dziury, quasi-cząstki, która niejako zajmuje stany poniżej poziomu Fermiego. W tym celu definiuje się pojęcie masy efektywnej (równanie (3.1)), będącą własnością quasi-cząstki i opisującą, w pośredni sposób, jej oddziaływanie z pozostałymi atomami w strukturze (Kittel, 2023). Podobnie, wzbudzony elektron jest zastępowany quasi-cząstką (choć dalej nazywanej elektronem), posiadającą masę efektywną, inną niż masa prawdziwego elektronu. W analogii do pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego mamy zatem w kropkach kwantowych stany elektronowe (powyżej przerwy energetycznej) oraz stany dziurowe (poniżej przerwy energetycznej). Zarówno stany elektronowe, jak i stany dziurowe biorą udział w przewodnictwie elektrycznym. Wzbudzenie pojedynczego elektronu powoduje zatem powstanie dwóch oddziałujących quasi-cząstek - elektronu i dziury. Para taka, związana ze sobą oddziaływaniem kulombowskim, definiowana jest jako kolejna quasi-cząstka - ekscyton, a jej energia jest równa sumie energii elektronu i energii dziury, pomniejszoną o ich energię oddziaływania.

Jak już zostało wspomniane, konkretnym układem, który badamy w pracy, jest kropka kwantowa definiowana fazą krystaliczną (Rys. 3.1). Układ taki może istnieć, gdyż w ogólnym przypadku możliwe jest, że w trakcie wzrostu jednowymiarowej struktury, tzw. nanodrutu, nastąpi (intencjonalna lub przypadkowa) zmiana struktury krystalicznej. Wewnątrz takiego nanodrutu powstaje wówczas (krótki) fragment materiału o takim samym składzie chemicznym, lecz innych właściwościach elektronowych, co wyprawdza przestrzenne ograniczenie na ruch nośników. Konkretnie, kropka kwantowa definiowana fazą krystaliczną składa się z naprzemiennie ułożonych segmentów tego samego materiału w różnych fazach krystalicznych; stąd też nazwa. W przypadku fosforu indu, który można wytwarzać zarówno w fazie blendy cynkowej (struktura sieci regularnej powierzchniowo centrowanej) lub wurcytu (struktura heksagonalna), pojedyncza CPQD jest utworzona z segmentu blendy cynkowej umieszczonej pomiędzy dwoma segmentami wurcytu. Ze względu na różnice wartości poziomów energetycznych pomiędzy tymi dwiema fazami krystalicznymi, uzyskujemy potencjał ograniczający typu II, co oznacza, że kropka kwantowa wiąże nośniki ładunku o jednym znaku, jednocześnie stanowiąc barierę dla nośników o znaku przeciwnym. W omawianym przez nas przypadku, obszar kropki kwantowej stanowi studnię dla elektronów, podczas gdy dla dziur, ze względu na to, że są one nośnikami dodatniego ładunku, jest on barierą. Dziury „znajdować się” będą więc w otaczających kropkę kwantową sekcjach wurcytu (obszar niebieski), a elektrony związane będą w sekcji blendy cynkowej (obszar czerwony).



RYSUNEK 3.1: Schematyczne przedstawienie kropki kwantowej definiowanej fazą krystaliczną. Na górnym schemacie zaznaczone są różnice pomiędzy wartościami poziomów energetycznych dla różnych faz krystalicznych InP.

Profil energii potencjalnej, widoczny w górnej części Rys. 3.1, wynika z lokalnych różnic pomiędzy krawędziami pasm energetycznych dla różnych faz krystalicznych. Wartości (zaokrąglone) podane na powyższym schemacie wzięte są z pracy De i Pryor, 2010, a szczegóły dotyczące różnic w strukturze pasmowej pomiędzy różnymi fazami krystalicznymi InP opisane są w Podrozdziale 3.1.2. Warto w tym miejscu wspomnieć, że cechą charakterystyczną kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną jest występowanie idealnego złącza pomiędzy tworzącymi układ różnymi fazami krystalicznymi. Powstaje ono na skutek tego, że różne struktury krystalograficzne mają wyraźne granice, określone z dokładnością co do położenia pojedynczego atomu. Materiał o różnych fazach krystalicznych nie „miesza się” więc ze sobą, co pozwala kontrolować geometrię kropki kwantowej z precyzją co do pojedynczej warstwy atomowej.

Ze względu na tak dużą precyzję, nieodzowne jest zastosowanie w obliczeniach podejścia atomistycznego. Pozwala ono na obliczenie własności (energetycznych i optycznych) układu na podstawie jego geometrii (czyli położenia konkretnych atomów) i składu chemicznego (czyli rodzaju konkretnych atomów). Kropkę kwantową

(dolna część Rys. 3.1) modelujemy jako trójwymiarową nanostrukturę złożoną z pojedynczych atomów, o konkretnie zadanych pozycjach. Pozycje atomów w idealnych (nieodkształconych) strukturach krystalograficznych blendy cynkowej i wurcytu są ściśle określone. Umożliwia nam to, poprzez periodyczne powielanie komórki sieci krystalicznej w konkretnych kierunkach, zbudowanie nanostruktury o dowolnych (w zasadzie) rozmiarach. Jesteśmy w stanie kontrolować zarówno rozmiary sekcji wurcytu, jak i rozmiar sekcji blendy cynkowej, będącej kropką kwantową. Ze względu na geometrię struktury krystalicznej fosforu indu, cała nanostruktura będzie składać się z naprzemiennie ułożonych warstw atomów fosforu (anionów) i atomów indu (kationów). Kolejne warstwy są ułożone względem siebie, w sposób maksymalizujący gęstość upakowania. W przypadku struktury regularnej powierzchniowo centrowanej warstwy są ułożone tak by tworzyć sekwencję ABCABC, podczas gdy w strukturze heksagonalnej tworzą one sekwencję ABAB (Bechstedt i Belabbes, 2013). Rodzaj sekwencji (ABC, AB) zależy od tego, jak przesunięte względem siebie są kolejne warstwy anionów. Wysokość kropki kwantowej będzie definiowana przez ilość pojedynczych sekwencji ABC, czyli 6 naprzemiennie ułożonych warstw anionów i kationów. W dalszej części pracy będziemy rozważać kropki kwantowe o wysokości wahającej się od 1 sekwencji (ok. 1 nm) do 5 sekwencji (ok. 5 nm). Podobnie manipulować będziemy średnicą kropki, przyjmującą wartości od 12 do 47 nm. Największe rozważane układy będą składać się z ponad 4 milionów atomów.

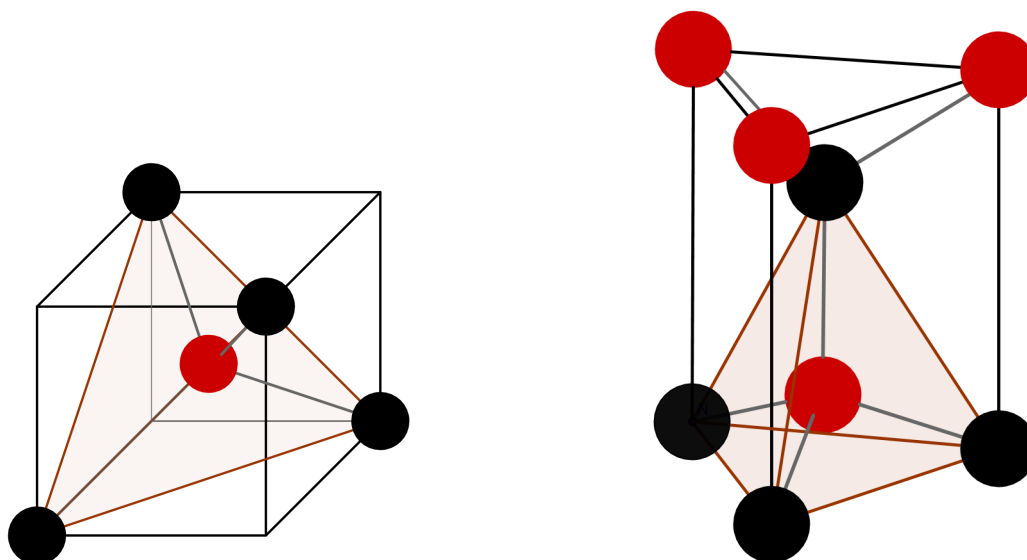
Podsumowując powyższą część, dotyczącą modelowania kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną, niejako zerowym krokiem naszych obliczeń jest stworzenie sieci atomów dla badanej nanostruktury. Sieć taka będzie zawierała informację o położeniu każdego z atomów, rodzaj struktury do której należy (blenda cynkowa lub wurcyt) oraz jego typ (anion lub kation).

3.1 Parametry TB dla ZB i WZ

Ponieważ, co szczegółowo opiszemy dalej, różnice geometryczne pomiędzy strukturami krystalograficznymi blendy cynkowej i wurcytu są lokalnie dość niewielkie, możliwe jest uzyskanie jednego zestawu parametrów TB (dla parametryzacji sp^3s^*) opisujących obie struktury. Modyfikacji ulegają całki nawęzłowe (parametry diagonalne), podczas gdy parametry służące do obliczeń całek międzywęzłowych pozostają dla obu struktur takie same. Postępowanie takie znacząco ułatwia obliczenia, ponieważ ze względu na specyfikę badanych układów, jesteśmy w stanie, nawet na styku materiałów, precyzyjnie określić do której struktury należy każdy z atomów. Oryginalne parametry metody ciasnego wiązania, użyte do obliczeń, których rezultaty przedstawimy w kolejnych rozdziałach, pochodzą z pracy Vogl et al., 1983. Parametry te zostały następnie rozszerzone o elementy odpowiadające za interakcję spin-orbita oraz dopasowane do założonych wartości w strukturze pasmowej dla blendy cynkowej i wurcytu, dokładniej do przesunięć dna pasa przewodnictwa i wierzchołka pasa walencyjnego (ang. *band offsets*) pomiędzy różnymi fazami krystalicznymi.

3.1.1 Struktura krystalograficzna

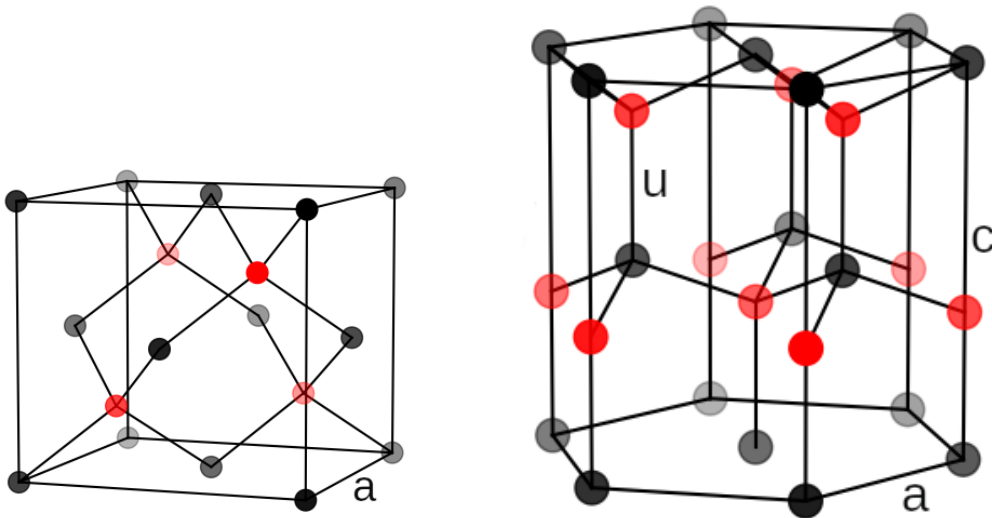
Jak pokazano na Rys.3.2 i Rys.3.3, zarówno w fazie krystalicznej blendy cynkowej, jak i w fazie wurcytu, lokalne otoczenie atomu wygląda bardzo podobnie. W obu strukturach, zarówno aniony (zaznaczone na czarno), jak i kationy (zaznaczone na czerwono), mają po 4 najbliższych sąsiadów, będących atomami drugiego typu. Równoodlegli sąsiedzi tworzą czworościan foremny - tetraedr; czworościany te zaznaczone są na Rys.3.2. Struktura najbliższych sąsiadów jest więc identyczna (po odpowiednim obróceniu), a różnice pojawiają się dopiero przy rozważaniu drugich najbliższych sąsiadów. W obu przypadkach jest ich 12, przy czym 9 z nich znajduje się w dokładnie tych samych pozycjach, a kolejnych 3 tworzy trójkąt, który obrócony jest o kąt 60° względem drugiej ze struktur. Ze względu na naprzemienne ułożenie warstw anionów i kationów, drugimi najbliższymi sąsiadami atomu konkretnego typu są atomy tego samego typu. Różnica w strukturze drugich najbliższych sąsiadów przekłada się bezpośrednio na różne rodzaje sekwencji (ABC, AB) dla różnych faz krystalicznych.



RYSUNEK 3.2: Otoczenie najbliższych sąsiadów dla blendy cynkowej (lewa strona) i wurcytu (prawa strona).

Wiedząc już, że lokalne różnice w strukturze najbliższych (pierwszych i drugich) sąsiadów są niewielkie, spójrzmy na blendę cynkową i wurcyt z nieco szerszej perspektywy. Na Rys.3.3 widzimy struktury krystalograficzne dla fosforu indy (fosfor zaznaczony na czarno, ind na czerwono) dla obu faz krystalicznych. Blendy cynkowa, tworząca kropkę kwantową, musi niejako dopasować się do struktury otaczających ją segmentów wurcytu. Ze względu na lokalne podobieństwo, w momencie zmiany fazy, możliwe jest płynne przejście z jednej struktury w drugą. Żeby to zobaczyć, spójrzmy najpierw na lewą stronę Rys.3.3. Załóżmy taki układ współrzędnych,

że atom fosforu znajdujący się w podstawie siatki najbardziej po lewej stronie znajduje się w punkcie $[0, 0, 0]$, podczas gdy atom indu będący jego najbliższym sąsiadem, znajduje się w punkcie $\frac{a_{ZB}}{4}[1, 1, 1]$. Następnie wyobraźmy sobie, że wiązanie to przekręcimy z kierunku $[111]$ na kierunek $[001]$, tym samym odpowiednie atomy fosforu i indu z sieci blendy cynkowej przechodzą na odpowiednie atomy w sieci wurcytu, przykładowo na drugi od lewej strony atom fosforu z podstawy prostopadłościanu oraz atom indu będący jego najbliższym sąsiadem. Wspomniane powyżej kierunki $[111]$, $[001]$ rozumiemy jako kierunki krystalograficzne sieci regularnej. Warto wspomnieć w tym miejscu, że rozważana przez nas kropka kwantowa definiowana fazą krystaliczną, w nomenklaturze fizyki ciała stałego, tworzona jest przez rosnące na kierunku $[0001]$ segmenty wurcytu, okalające rosnącą na kierunku $[111]$ sekcję blendy cynkowej. Innymi słowy uzyskujemy fragment o symetrii blendy cynkowej wbudowany w nanodrut kwantowy InP.



RYSUNEK 3.3: Struktura krystalograficzna blendy cynkowej (lewa strona) i wurcytu (prawa strona).

Ostatni komentarz dotyczący struktur krystalograficznych, tyczyć się będzie wartości ich stałych sieci, które oznaczone są na Rys.3.3.

Struktura krystalograficzna blendy cynkowej tworzona jest przez sześciokąt foremny z atomem fosforu w każdym z wierzchołków oraz na środku każdej ze ścian. Z każdym atomem fosforu stowarzyszony jest atom indu oddalony od niego o wektor $\frac{a_{ZB}}{4}[1, 1, 1]$. Oczywiście, ze względu na symetrię translacyjną sieci możemy atomy fosforu i indu zamienić miejscami, wymaga to wtedy odpowiedniej zmiany wektorów wskazujących na najbliższych sąsiadów. Stałą sieci a_{ZB} jest po prostu krawędź sześciokąta. Strukturę krystalograficzną wurcytu definiuje prostopadłościan o podstawie będącą sześciokątem foremnym. Mamy 3 parametry opisujące strukturę: wysokość prostopadłościanu c_W , bok podstawy a_W oraz odległość u (na kierunku $[0001]$) po-

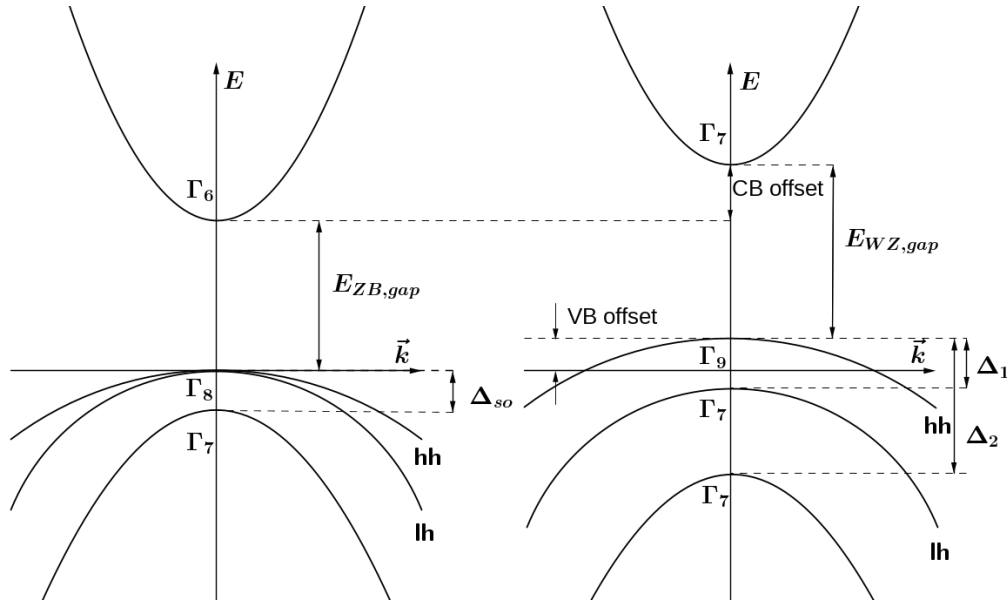
między atomem fosforu i atomem indu będącym jego najbliższym sąsiadem. Atomy fosforu rozlokowane są w wierzchołkach prostopadłościanu oraz na środku każdej z podstaw. W przypadku wurcytu baza składa się z 4 atomów, z każdym fosforem znajdującym się na którejś z podstaw stowarzyszone są dwa atomy indu i jeden fosforu. Przykładowo, zakładając pozycję pierwszego z fosforów jako $[0, 0, 0]$, kolejne atomy znajdują się w pozycjach: $[0, 0, \frac{3c_W}{8}]$, $[\frac{a_W}{3}, \frac{2a_W}{3}, \frac{c_W}{2}]$, $[\frac{a_W}{3}, \frac{2a_W}{3}, \frac{7c_W}{8}]$. Komórka elementarna rozpinana jest przez wektory $[\frac{\sqrt{3}a_W}{2}, \frac{a_W}{2}, 0]$, $[-\frac{\sqrt{3}a_W}{2}, \frac{a_W}{2}, 0]$ i $[0, 0, c_W]$. Dla kompletności dodajmy, że wektory te dla blendy cynkowej to $[\frac{a_{ZB}}{2}, 0, \frac{a_{ZB}}{2}]$, $[0, \frac{a_{ZB}}{2}, \frac{a_{ZB}}{2}]$ i $[\frac{a_{ZB}}{2}, \frac{a_{ZB}}{2}, 0]$. Podobnie jak w ZB, strukturę krystaliczną wurcytu możemy rozważać jako dwie przenikające się sieci, jedną złożoną z atomów fosforu, drugą z atomów indu, przesunięte względem siebie o wektor $[0, 0, \frac{3c_W}{8}]$.

Parametr u w przypadku idealnego wurcytu, w którym lokalne otoczenie atomów tworzy czworościan foremny, będzie miał wartość $u = \frac{3}{8}$. Relacja między stałymi sieci, w takim przypadku, będzie natomiast równa $\frac{c_W}{a_W} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$. Przyjmowane w literaturze wartości dla InP nie odbiegają daleko od idealnych, przykładowo $a_{ZB} = 5.8687 \text{ \AA}$, $a_W = 4.1452 \text{ \AA}$, $c_W = 6.773 \text{ \AA}$, $u = \frac{3}{8}$ (Jancu et al., 2010).

3.1.2 Struktura pasmowa

Choć mogłoby się wydawać, że geometryczne różnice pomiędzy dwoma strukturami krystalicznymi są niewielkie, to skutkują one znacznymi różnicami w strukturze pasmowej. Głównym wyzwaniem jest zmodyfikowanie parametrów metody ciasnego wiązania, w taki sposób by prawidłowo opisywały strukturę pasm w przypadku wurcytu. Struktura ta, ze względu na niższą symetrię, będzie bardziej skomplikowana. Do opisu symetrii w kryształach używamy krystalograficznych grup punktowych, które opisują zbiór przekształceń w wyniku których sieć przechodzi sama w siebie. W notacji Schoenflies'a, dla blendy cynkowej grupą tą będzie T_d (Birman, 1959), opisująca symetrię tetraedralną, z kolei symetrię wurcytu opisuje grupa C_{6v} (Birman, 1959), oznaczająca, że ma on 6-krotną oś obrotu; grupa ta ma niższą symetrię niż symetria tetraedralna. Szczegółowy schemat struktur pasmowych dla struktury blendy cynkowej i wurcytu przedstawiono na Rys. 3.4. Pasma na rysunku są oznaczone za pomocą nieprzywiedlnych reprezentacji (Dresselhaus et al., 2007) odpowiednich grup symetrii T_d (ZB) i C_{6v} (WZ).

Pierwszą, rzucającą się w oczy różnicą, jest większa wartość przerwy energetycznej ($E_{ZB,gap}$, $E_{W,gap}$) w fazie wurcytu. Widzimy też, że znacząco różni się układ pasm walencyjnych w obu fazach. W szczególności, w fazie wurcytu, najwyższe pasmo walencyjne, w odróżnieniu od fazy blendy cynkowej, nie jest podwójnie zdegenerowane. Dodatkowo, pasmo to ma wyższą energię w WZ (oznaczenie Γ_9 na Rys. 3.4) niż w ZB (oznaczenie Γ_8 na Rys. 3.4). Struktura taka prowadzi do pojawienia się dwóch przesunięć: CBO (ang. *conduction band offset*) i VBO (ang. *valence band offset*), opisujących różnice w położeniach dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego pomiędzy różnymi fazami krystalicznymi. Ze względu na



RYSUNEK 3.4: Struktury pasmowe z oznaczonymi przesunięciami pasm, przerwami energetycznymi i parametrami rozszczepienia Δ .

to, że wierzchołek pasma walencyjnego w ZB jest punktem odniesienia (ustawiony na wartość 0 w punkcie Γ), energia wierzchołka pasma walencyjnego jest w tym punkcie dodatnia.

W celu dopasowania parametrów obliczyliśmy struktury pasmowe dla kryształu objętościowego fosforu indu, dla obu faz krystalicznych. W obliczeniach tych przyjęliśmy wartości z pracy De i Pryor, 2010: $E_{WZ,gap} = 1.474$ eV, $E_{ZB,gap} = 1.42$ eV, VBO = 64.6 meV. Ze względu na to, że pasma przewodnictwa tworzone są głównie przez orbitale typu s , modyfikacja parametrów polegała na dodaniu odpowiedniej wartości do całek nawęzłowych E_{s_a} , E_{s_c} , $E_{s_a^*}$, $E_{s_c^*}$, opisujących energie diagonalne w wurcyte, tak by wartość CBO wyniosła 118.6 meV.

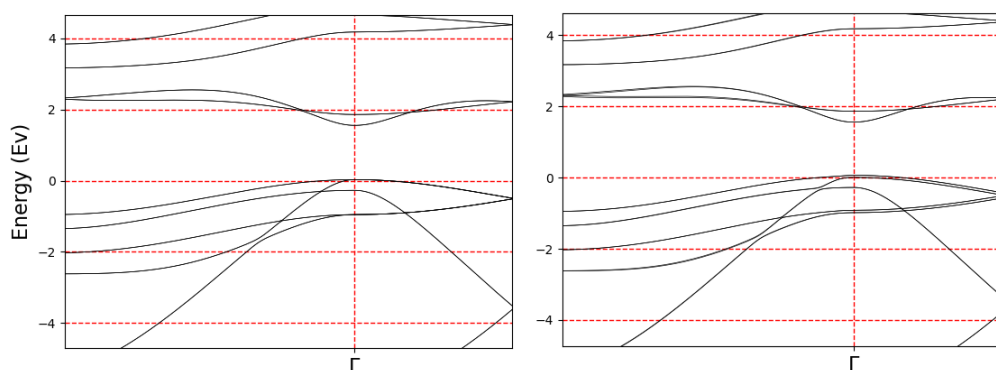
Modyfikacje niezbędne do prawidłowego opisu struktury pasm walencyjnych są bardziej skomplikowane i zostaną precyzyjnie opisane w Podrozdziale 3.6.2.

By dokończyć opis struktur pasmowych, zdefiniujemy w tym miejscu masę efektywną, powiązaną z oznaczeniami hh (ang. *heavy holes*) i lh (ang. *light holes*) na Rys. 3.4). Pojęcie to związane jest z krzywizną pasm i definiujemy je jako:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_i \partial k_j}, \quad (3.1)$$

gdzie $\epsilon_{\mathbf{k}}$ jest energią konkretnego pasma (w funkcji wektora \mathbf{k}), a i, j są konkretnymi kierunkami. Związek ten opisuje odwrotną proporcjonalność, im większa masa efektywna tym mniejsza krzywizna danego pasma. Powyższa definicja masy efektywnej, za pomocą składowych jej tensora, umożliwia opis przypadku anizotropo-

wego, w którym masy efektywne będą różne w zależności od konkretnego kierunku. Sytuacja taka ma miejsce, między innymi, w opisie struktury pasm walencyjnych w wurcyte, co widoczne jest na Rys. 3.5.



RYSUNEK 3.5: Porównanie struktury pasmowej w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego dla przypadku bez uwzględnienia poprawki spin-orbita (lewa strona) oraz z uwzględnieniem poprawki spin-orbita (prawa strona), dla kryształu objętościowego z InP w fazie wurcytu; w kierunkach $\Gamma \rightarrow M$ oraz $\Gamma \rightarrow A$.

Widzimy, że wprowadzone pojęcie masy efektywnej jest spójne z krzywizną pasm walencyjnych na Rys. 3.4. W blendzie cynkowej najwyższe pasmo walencyjne (zdegenerowane w punkcie Γ) to kolejno pasmo ciężkich dziur (o mniejszej krzywiznie) i pasmo lekkich dziur (o większej krzywiznie) oraz oddzielone od nich, ze względu na oddziaływanie spin-orbita, pasmo Γ_7 . W wurcycie z kolei, w związku z niższą symetrią, degeneracja pasm lekkich i ciężkich dziur jest redukowana. W efekcie otrzymujemy trzy oddzielone od siebie pasma walencyjne, oznaczone odpowiednio jako: Γ_9 , Γ_7 i Γ_7 .

Dla kompletności, w analogii do Rys. 2.7, na Rys. 3.5 pokazujemy wpływ poprawki spin-orbita na układ pasm walencyjnych w pobliżu punktu Γ w wurcyte. Podobnie jak w blendzie cynkowej, możemy zaobserwować rozszczepienie najwyższego pasma walencyjnego w pobliżu punktu Γ . Warto w tym miejscu dodać, że I strefą Brillouina dla sieci heksagonalnej jest prostopadłościan o podstawie będącej sześciokątem foremnym. Prostopadłościan ten jest ograniczony przez płaszczyzny prostopadłe do wektorów $\frac{\pi}{c_W}[0, 0, \pm 1]$, podczas gdy podstawę definiują wektory $\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_W}[0, 1, 0]$ i $\frac{\pi}{a_W}[1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0]$. Punkt Γ , podobnie jak poprzednio, jest punktem $[0, 0, 0]$, punkty A i M są punktami wysokiej symetrii o współrzędnych, odpowiednio, $\frac{\pi}{c_W}[0, 0, 1]$ i $\frac{\pi}{a_W}[1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0]$.

3.2 Hamiltonian TB w języku drugiej kwantyzacji

Metoda ciasnego wiązania pozwoli nam na znajdowanie stanów elektronowych i dziurowych w badanych przez nas układach CPQDs. Jej koncepcja oraz szczegółowy opis obliczeń dla przypadku kryształu objętościowego, przedstawione zostały w Podrozdziale 2.3. W ramach niejakiemu podsumowania, przedstawimy ogólną postać hamiltonianu, dla systemu złożonego z N atomów oraz m orbitali na każdym atomie, zapisanego w języku drugiej kwantyzacji (Zieliński, 2012a):

$$\hat{H}_{TB} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m E_{i\alpha} c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^m \lambda_{i\alpha,\beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{i\beta} + \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha,\beta=1}^m t_{i\alpha,j\beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta}. \quad (3.2)$$

gdzie $c_{i\alpha}^\dagger$ ($c_{i\alpha}$) to operator kreacji (anihilacji) działający na stan cząstki na orbitalu o indeksie α zlokalizowanym na atomie o indeksie i . Parametry $E_{i\alpha}$ opisują całki nawęzłowe (energie orbitalne), a $t_{i\alpha,j\beta}$ całki międzywęzłowe (ang. *hopping*) dla odpowiednich atomów i orbitali; szczegółowa postać całek międzywęzłowych była opisana w Podrozdziale 2.3.1, przy czym oznaczaliśmy je tam jako $V_{\alpha,\beta}$. Indeksy (i, j) przebiegają po atomach o indeksach i i j , będących swoimi najbliższymi sąsiadami. Dodatkowo czynnik $\lambda_{i\alpha,\beta}$ odpowiada za efekt związany ze sprzężeniem spin-orbita, występującym pomiędzy odpowiednimi orbitalami typu p na atomie o indeksie i (Podrozdział 2.3.3).

Funkcja falowa, opisująca ten sam system złożony z N atomów oraz m orbitali na każdym atomie, zakładana jest w postaci liniowej kombinacji orbitali atomowych:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_\alpha^m C_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.3)$$

gdzie wektor \mathbf{r}_i wskazuje położenie atomu o indeksie i . Funkcja $\phi_{i,\alpha}$ to orbital atomowy α (indeks ten wyznacza typ orbitala: s, p, d itd.) zlokalizowany na atomie o indeksie i .

Wynikiem obliczeń metodą ciasnego wiązania jest para $(E_n, \{C_{i,\alpha}^n\}_{i,\alpha})$ opisująca energię oraz dokładną postać funkcji falowej (uzyskujemy bowiem wartości współczynników $C_{i,\alpha}$ w rozwinięciu (3.3)) dla konkretnego stanu jednocząstkowego.

3.3 Hamiltonian CI w języku drugiej kwantyzacji

Po etapie obliczeń jednocząstkowych, za pomocą metody oddziaływania konfiguracji, będziemy chcieli uwzględnić w obliczeniach wielociałowych efekty oddziaływania oraz efekty korelacyjne. Przypomnijmy, że ogólna koncepcja metody przedstawiona była w Podrozdziale 2.5.

3.3.1 Postać hamiltonianu

W części tej wyprowadzimy postać hamiltonianu dla układu oddziałujących ze sobą elektronów i dziur. Naszym punktem wyjścia jest hamiltonian elektronowy w przedstawieniu drugiej kwantyzacji:

$$\hat{H}_{CI} = \sum_i E_i c_i^\dagger c_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l, \quad (3.4)$$

gdzie c_i^\dagger (c_i) to operatory kreacji (anihilacji), E_i to energie jednocząstkowe znalezione za pomocą metody ciasnego wiązania, a V_{ijkl} są odpowiednimi elementami macierzowymi operatora kulombowskiego (Podrozdział 2.4).

By przejść do hamiltonianu dla układu złożonego zarówno z elektronów, jak i dziur, wprowadźmy najpierw odpowiednie operatory kreacji i anihilacji. Operatory te, dla dziur, definiować będziemy za pomocą (klasycznych) operatorów dla elektronów, w następujący sposób:

$$\begin{aligned} h_i^\dagger &= e_i = c_i, \\ h_i &= e_i^\dagger = c_i^\dagger. \end{aligned}$$

Zgodnie z powyższymi oznaczeniami, w dalszej części pracy, przez e_i^\dagger i e_i będziemy rozumieć odpowiednie operatory dla elektronów, podobnie h_i^\dagger i h_i będą operatorami dla dziur, podczas gdy c_i^\dagger i c_i odnoszą się będą do dowolnego rodzaju cząstek.

Hamiltonian w równaniu (3.4) przedstawiony jest w typowy dla języka drugiej kwantyzacji sposób (Szabo i Ostlund, 1983), tj. operatory kreacji znajdują się po lewej stronie, a operatory anihilacji po prawej. Ze względu na to, że indeksy przy całkach V_{ijkl} są ściśle powiązane z kolejnością operatorów, musimy bardzo ostrożnie dokonać ich podstawienia na elektronowe i dziurowe. W szczególności zwróćmy uwagę na to, że w zależności od podstawienia, konkretny indeks może dotyczyć różnego rodzaju cząstek; $c_i^\dagger = e_i^\dagger$, ale też $c_i^\dagger = h_i$. By lepiej zobrazować procedurę, zacznijmy od przypadku ogólnego operatora jednocząstkowego:

$$\hat{F} = \sum_{i,j} E_{ij} \{c_i^\dagger c_j\},$$

gdzie E_{ij} będzie odpowiednim elementem macierzowym operatora \hat{F} . Za pomocą operacji $\{\cdot\}$ będziemy uzyskiwali odpowiednią kolejność operatorów (ang. *normal ordering*, *Wick ordering*). Przykładowo działając na $c_i c_j^\dagger$ dostaniemy $-c_j^\dagger c_i$, podczas gdy $\{c_i^\dagger c_j\} = c_i^\dagger c_j$, ponieważ kolejność już jest prawidłowa; znak zależy od parzystości permutacji, którą zastosujemy.

Dla operatora \hat{F} mamy dwa możliwe podstawienia:

$$\begin{aligned} \hat{F}_e &= \sum_{i,j} E_{ij} \{e_i^\dagger e_j\} = \sum_{i,j} E_{ij} e_i^\dagger e_j, \\ \hat{F}_h &= \sum_{i,j} E_{ij} \{h_i h_j^\dagger\} = - \sum_{i,j} E_{ji} h_j^\dagger h_i. \end{aligned}$$

Zauważmy, że w przypadku dziur, ze względu na zmianę kolejności operatorów, zmieniły się też indeksy przy elemencie macierzowym E_{ji} .

Przejdźmy teraz do operatora dwucząstkowego:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} \{c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l\}.$$

Przeanalizujmy 3 różne możliwości, operatora dla elektronów \hat{G}_e , dla dziur \hat{G}_h oraz przypadek gdzie uwzględniamy obydwie cząstki \hat{G}_{e-h} . Przy czym, rozważać będziemy tylko operatory zachowujące ilość cząstek tego samego rodzaju w badanym układzie.

Dla dwóch operatorów kreacji i dwóch operatorów anihilacji elektronu dostajemy:

$$\hat{G}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} \{e_i^\dagger e_j^\dagger e_k e_l\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} e_i^\dagger e_j^\dagger e_k e_l.$$

Podobnie, dla dwóch operatorów kreacji i dwóch operatorów anihilacji dziury podstawienie daje:

$$\hat{G}_h = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} \{h_i h_j h_k^\dagger h_l^\dagger\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{klij} h_i^\dagger h_j^\dagger h_k h_l.$$

Dla przypadku mieszanego, gdzie mamy operator kreacji elektronu oraz dziury i operator anihilacji elektronu oraz dziury, mamy 4 możliwości podstawienia:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{e-h} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} \left[\{e_i^\dagger h_j e_k h_l^\dagger\} + \{e_i^\dagger h_j h_k^\dagger e_l\} + \{h_i e_j^\dagger e_k h_l^\dagger\} + \{h_i e_j^\dagger h_k^\dagger e_l\} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} \left[e_i^\dagger h_l^\dagger h_j e_k - e_i^\dagger h_k^\dagger h_j e_l - e_j^\dagger h_l^\dagger h_i e_k + e_j^\dagger h_k^\dagger h_i e_l \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{iklj} e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l - \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ikjl} e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l - \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{kilj} e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{kijl} e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l = \\ &= \sum_{i,j,k,l} [V_{iklj} - V_{ikjl}] e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l. \end{aligned}$$

W ostatnim przejściu skorzystaliśmy z właściwości symetrii całek: $V_{iklj} = V_{kijl}$, $V_{ikjl} = V_{kilj}$; przy czym własności te wynikają bezpośrednio z ich definicji (równanie (2.8)).

Podsumowując, hamiltonian będzie miał postać:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{CI} &= \sum_i E_i^e e_i^\dagger e_i - \sum_i E_i^h h_i^\dagger h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl}^{ee} e_i^\dagger e_j^\dagger e_k e_l + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{klij}^{hh} h_i^\dagger h_j^\dagger h_k h_l + \sum_{i,j,k,l} [V_{iklj}^{eh, \text{exch}} - V_{ikjl}^{eh, \text{dir}}] e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l. \quad (3.5) \end{aligned}$$

Widzimy, że w związku z podstawieniem operatorów dla elektronów i dziur, całki V_{ijkl} podzieliśmy na parę typów, w zależności od rodzaju stanów użytych do ich obliczenia. Wprowadzone powyżej oznaczenia definiujemy następująco: $V_{ijkl}^{ee} := V_{ijkl}^{eeee}$, $V_{ijkl}^{hh} := V_{ijkl}^{hhhh}$, $V_{ijkl}^{eh, \text{exch}} := V_{ijkl}^{ehch}$, $V_{ijkl}^{eh, \text{dir}} := V_{ijkl}^{ehhe}$, gdzie indeksy górne odnoszą się od jednocząstkowych stanów elektronowych e , bądź dziurowych h .

Należy jeszcze dodać, że postać wyprowadzonego tutaj hamiltonianu różnić się może od postaci podawanych w literaturze (np. Zieliński et al., 2010). W szczególności różnice te widoczne są w indeksacji elementów V_{ijkl} . Wynikają one z różnic w sposobach przechodzenia z obrazu elektronowego do obrazu elektronowo-dziurowego, w szczególności ze sposobu definiowania dziur jako elektronów z pasma walencyjnego (Andrzejewski et al., 2010; Gawętczyk, 2022).

3.3.2 Wektory obsadzeń

Konfiguracje, w bazie których rozpiszemy macierz hamiltonianu, przedstawimy w formie wektorów obsadzeń, co ułatwi nam opisanie szczegółów obliczeń metodą CI, a także późniejszego wyznaczenia intensywności przejść optycznych na podstawie wyników CI (Podrozdział 3.4.1). Przez konfigurację będziemy rozumieć „skład” poszczególnych wyznaczników Slatera (równanie (2.9)); przy czym zaznaczamy, że definicja ta nie jest równoznaczna z definicją konfiguracji do których odnosi się nazwa metody. Wektory obsadzeń wprowadzamy, osobno dla elektronów i dziur, jako:

$$|n_1, n_2, n_3, \dots, n_{M_{e/h}}\rangle_{e/h}, \quad n_i \in \{0, 1\}, \quad \sum_{i=1}^{M_{e/h}} n_i = N_{e/h},$$

gdzie $M_{e/h}$ jest liczbą rozważanych stanów jednocząstkowych odpowiedniego typu (elektronowych lub dziurowych), a $N_{e/h}$ liczbą zajętych stanów (odpowiedniego typu). Element $n_i = 1$ oznacza, że funkcja jednocząstkowa ψ_i wchodzi w skład wyznacznika Slatera, opisywanego danym wektorem obsadzeń; przy czym rozmiar tego wyznacznika równy jest $N_{e/h}$.

Zatem zapis $|1, 0, 0, 1\rangle$ będzie równoważny zapisowi $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) \\ \psi_4(\mathbf{x}_1) & \psi_4(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$.

Wymiar bazy złożonej z konfiguracji zależy zarówno od $M_{e/h}$ jak i $N_{e/h}$ i wynosi $\binom{M_e}{N_e} \cdot \binom{M_h}{N_h}$. Przykładowo, w sytuacji, gdy rozważamy dwa stany elektronowe i dwa stany dziurowe oraz mamy po jednym zajętych stanie elektronowym i dziurowym, liczba konfiguracji będzie wynosić 4 $[= \binom{2}{1} \cdot \binom{2}{1}]$ i będą one postaci:

$$|1, 0\rangle_e |1, 0\rangle_h, \quad |1, 0\rangle_e |0, 1\rangle_h, \quad |0, 1\rangle_e |1, 0\rangle_h, \quad |0, 1\rangle_e |0, 1\rangle_h.$$

Doprecyzujmy na koniec co dokładnie jest wynikiem zwracanym przez metodę oddziaływania konfiguracji, korzystając przy tym z powyższego przykładu. Macierz

hamiltonianu będzie miała wymiar 4×4 , zatem po przeprowadzeniu diagonalizacji otrzymamy 4 energie i stowarzyszone z nimi 4 wektory współczynników z rozwinięcia:

$$C_{1,1} |1, 0\rangle_e |1, 0\rangle_h + C_{1,2} |1, 0\rangle_e |0, 1\rangle_h + C_{2,1} |0, 1\rangle_e |1, 0\rangle_h + C_{2,2} |0, 1\rangle_e |0, 1\rangle_h.$$

Pary te - energia i wektor współczynników, będą opisywać stany badanego układu, w tym przypadku składającego się z jednego elektronu i jednej dziury. $C_{i,j}$ są liczbami zespolonymi i opisują wkład procentowy od każdej konfiguracji, a suma ich kwadratów modułów jest równa 1, innymi słowy - funkcja falowa opisująca układ jest znormalizowana.

3.3.3 Obliczanie elementów macierzowych

Elementy macierzowe hamiltonianu \hat{H}_{CI} budujemy w oparciu o reguły Slatera-Condona (Podrozdział 2.5.1). Przy czym dodatkowego komentarza będą wymagać elementy związane z operatorem $e_i^\dagger h_j^\dagger h_k e_l$ działającym zarówno na stany elektronowe, jak i dziurowe.

W przypadku diagonalnym, czyli gdy wektory obsadzeń $\mathbf{v}^e \mathbf{v}^h$ są identyczne, sumujemy elementy podobnie jak dla klasycznej I reguły Slatera-Condona. W sumie pojawia się jednak dodatkowy składnik, pochodzący od ostatniego członu w równaniu (3.5):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}^e \mathbf{v}^h | \hat{H}_{CI} | \mathbf{v}^e \mathbf{v}^h \rangle = & \sum_i E_i^e - \sum_{i'} E_{i'}^h + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (V_{ijji}^{ee} - V_{ijij}^{ee}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i',j'} (V_{i'j'j'i'}^{hh} - V_{i'j'i'j'}^{hh}) + \sum_{i,j'} (V_{ij'ij'}^{eh, \text{exch}} - V_{ij'j'i'}^{eh, \text{dir}}). \end{aligned}$$

Indeksy i przebiegają po wszystkich zajętych stanach elektronowych, a j' po wszystkich zajętych stanach dziurowych. By wektor $\mathbf{v}^e \mathbf{v}^h$ pozostał niezmienny pod działaniem operatora musi on powodować kreację, a następnie anihilację jednego ze stanów elektronowych i jednego ze stanów dziurowych, ma on więc postać $e_i^\dagger h_{j'}^\dagger h_{j'} e_i$. Podobnie ma się sprawa w przypadku operatorów działających tylko na jeden rodzaj stanów, przy czym kolejność operatorów może być dowolna. Dla elektronów będą to $e_i^\dagger e_j^\dagger e_j e_i$ oraz $e_i^\dagger e_j^\dagger e_i e_j$ (pozostałe dwa przypadki są równoważne, ze względu na symetrię całek V_{ijkl}), stąd też postać elementów V_{ijji}^{ee} , V_{ijij}^{ee} .

Zauważmy, że liczba cząstek danego rodzaju jest stała, więc w przypadku kiedy między wyznacznikami występuje jedna różnica, mamy dwie możliwe opcje. Różnica ta dotyczy albo wektora obsadzeń elektronów albo wektora obsadzeń dziur. W pierwszym przypadku, operatory pozwalające przeprowadzić wektor $\mathbf{v}_q^e \mathbf{v}^h$ w wektor $\mathbf{v}_p^e \mathbf{v}^h$ będą wyglądać następująco: $e_p^\dagger e_i^\dagger e_i e_q$ lub $e_p^\dagger e_i^\dagger e_q e_i$ oraz $e_p^\dagger h_{i'}^\dagger h_{i'} e_q$. Przypadek drugi jest analogiczny, a II reguły Slatera-Condona, dla układu elektrono-dziurowego, mają postać:

$$\Gamma_{\mathbf{v}_p^e, \mathbf{v}_q^e} \langle \mathbf{v}_p^e \mathbf{v}^h | \hat{H}_{CI} | \mathbf{v}_q^e \mathbf{v}^h \rangle = \sum_i (V_{pii}^{ee} - V_{piqi}^{ee}) + \sum_{i'} (V_{pi'qi'}^{eh, \text{exch}} - V_{pi'i'q}^{eh, \text{dir}}),$$

$$\Gamma_{\mathbf{v}_{p'}^h, \mathbf{v}_{q'}^h} \langle \mathbf{v}_{p'}^h \mathbf{v}^e | \hat{H}_{CI} | \mathbf{v}_{q'}^h \mathbf{v}^e \rangle = \sum_{i'} (V_{i'q'p'i'}^{hh} - V_{q'i'p'i'}^{hh}) + \sum_i (V_{iq'ip'}^{eh, \text{exch}} - V_{iq'p'i}^{eh, \text{dir}}),$$

gdzie odwzorowanie Γ zwraca znak elementu macierzowego i jest szczegółowo opisane w dalszej części.

Ostatnią możliwością, kiedy element macierzowy jest niezerowy, jest przypadek dwóch różnic. Pojawiają się tutaj 3 możliwości: dwie różnice występują w wektorze obsadzeń dla elektronów, dwie różnice występują w wektorze obsadzeń dla dziur lub występuje po jednej różnicy dla każdego z tych wektorów. Odpowiednie operatory znajdujemy tak jak poprzednio, przykładowo, dla ostatniej opcji będzie to $e_p^\dagger h_q^\dagger h_{s'} e_r$. III reguły Slatera-Condona, dla każdego z tych przypadków, będą wyglądać następująco:

$$\Gamma_{\mathbf{v}_{p,q}^e, \mathbf{v}_{r,s}^e} \langle \mathbf{v}_{p,q}^e \mathbf{v}^h | \hat{H}_{CI} | \mathbf{v}_{r,s}^e \mathbf{v}^h \rangle = V_{pqsr}^{ee} - V_{pqrs}^{ee},$$

$$\Gamma_{\mathbf{v}_{p',q'}^h, \mathbf{v}_{r',s'}^h} \langle \mathbf{v}_{p',q'}^h \mathbf{v}^e | \hat{H}_{CI} | \mathbf{v}_{r',s'}^h \mathbf{v}^e \rangle = V_{s'r'p'q'}^{hh} - V_{r's'p'q'}^{hh},$$

$$\Gamma_{\mathbf{v}_p^e, \mathbf{v}_r^e} \Gamma_{\mathbf{v}_{q'}^h, \mathbf{v}_{s'}^h} \langle \mathbf{v}_p^e \mathbf{v}_{q'}^h | \hat{H}_{CI} | \mathbf{v}_r^e \mathbf{v}_{s'}^h \rangle = V_{ps'rq'}^{eh, \text{exch}} - V_{ps'q'r}^{eh, \text{dir}}.$$

Na koniec rozpiszmy dokładnie jak wygląda $\Gamma_{\mathbf{v}, \mathbf{w}}$ zwracające znak elementu macierzowego.

Kiedy wektory obsadzeń różnią się jednym stanem:

$$\mathbf{v}_p = |\dots, n_p = 1, \dots, n_q = 0, \dots\rangle, \quad \mathbf{v}_q = |\dots, n_p = 0, \dots, n_q = 1, \dots\rangle,$$

to

$$\Gamma_{\mathbf{v}_p, \mathbf{v}_q} = (-1)^{\sum_{i=p+1}^{q-1} n_i}.$$

Kiedy w wektorach obsadzeń występują dwie różnice:

$$\mathbf{v}_{p,q} = |\dots, n_p = 1, n_q = 1, \dots, n_r = 0, n_s = 0, \dots\rangle,$$

$$\mathbf{v}_{r,s} = |\dots, n_p = 0, n_q = 0, \dots, n_r = 1, n_s = 1, \dots\rangle,$$

to

$$\Gamma_{\mathbf{v}_{p,q}, \mathbf{v}_{r,s}} = (-1)^{\sum_{i=p+1}^{q-1} n_i + \sum_{i=r+1}^{s-1} n_i}.$$

Konieczność wprowadzenia funkcji Γ wynika z tego, że cały czas pracujemy na wyznacznikach Slatera, w których pojedyncza permutacja elementów wchodzących w jego skład skutkuje zmianą znaku. Stąd też różne znaki przy elementach $V_{ijji}^{ee} - V_{ijij}^{ee}$, pojawiających się w I regule Slatera-Condona. Zaznaczmy jeszcze, że podobnie jak dla przypadku reguł dla układu N oddziałujących elektronów (Podrozdział 2.5.1), zakładamy wszędzie $p < q$, $r < s$.

3.3.4 Ekscyton

Zastosujmy, wyprowadzone w poprzednim podrozdziale reguły, dla najprostszego z możliwych przypadków, a mianowicie dla układu składającego się z jednego elektronu i jednej dziury, oddziałujących ze sobą. Sytuacja ta opisuje ekscyton, czyli quasi-cząstkę tworzoną przez parę - elektron i dziurę związane ze sobą oddziaływaniem kulombowskim. Jego energię opisujemy, w ogólności, jako sumę energii stanu elektronowego i dziurowego pomniejszoną o energię wiązania: $X = E^e + E^h - E_b$. Zgodnie z tym, E_b możemy interpretować jako energię potrzebną do rozdzielania ekscytonu na swobodny elektron i dziurę.

Przy założeniu, że w obliczeniach rozważamy tylko jeden stan elektronowy ψ_{e_1} i jeden stan dziurowy ψ_{h_1} , po zastosowaniu I reguły Slatera-Condon otrzymamy:

$$X = E_1^e - E_1^h - V_{1111}^{eh, \text{dir}} + V_{1111}^{eh, \text{exch}}. \quad (3.6)$$

Przyjrzyjmy się bliżej uzyskanemu przez nas wynikowi, czyli energii opisanej wzorem (3.6). Obecność czynników E_1^e i E_1^h nie jest niczym zaskakującym, przy czym znak ujemny związany jest z przyjętą przez nas definicją dziury, w szczególności z założeniem o jej ujemnych energiach. Kolejne dwa czynniki opisują energię wiązania, pierwszy z nich $V_{1111}^{eh, \text{dir}}$ jest całką kulombowską, odpowiada więc za klasyczne oddziaływanie pomiędzy naładowanymi cząstkami, drugi zaś $-V_{1111}^{eh, \text{exch}}$ całką wymiany. Wpływ tego dodatkowego czynnika, niemającego klasycznej interpretacji, na widmo energii ekscytonowych nazywamy efektem wymiany elektronowo-dziurowej (ang. *electron-hole exchange splitting*).

Jak widać, metoda CI użyta przez nas w duchu dokładnej diagonalizacji, uwzględnia oddziaływania elektronowo-dziurowej, nawet w tym, najprostszym z możliwych przypadków.

Oprócz ekscytonów, w badanych przez nas CPQDs, pojawiają się też bardziej złożone kompleksy, takie jak triony, składające się z ekscytonu oddziałującego ze stanem elektronowym (trion X^-) lub dziurowym (trion X^+). Same ekscytony, jako quasi-cząstki, mogą też oddziaływać ze sobą, tworząc N ekscytonowe kompleksy. W szczególności układ, składający się z dwóch oddziałujących ze sobą ekscytonów, nazywamy biekscytonem.

3.4 Własności optyczne

Ze względu na swoją specyficzną budowę (Rys. 3.1) kropki kwantowe definiowane fazą krystaliczną mają unikalne właściwości optyczne.

Przypomnijmy, że elektrony zlokalizowane są w stosunkowo niewielkim obszarze kropki kwantowej, tworzonej przez segment blendy cynkowej, podczas gdy dziury znajdują się w otaczających kropkę segmentach wurcytu. Powoduje to, że stany elektronowe i dziurowe są od siebie przestrzennie rozdzielone. W przypadku kiedy para takich stanów tworzy ekscyton, separacja ta prowadzi do wydłużenia jego czasu życia, który jest odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa „przejścia” ze

stanu elektronowego do dziurowego. W ogólności, „przejścia” te - ze stanu elektronowego do stanu dziurowego, mogące wiązać się z emisją fotonu, nazywać będziemy rekombinacją pary elektron-dziura bądź emisją ekscytonową, w przypadku kiedy będzie ono optycznie aktywne. Ze względu na silne przestrzenne ograniczenie stanów elektronowych, skutkujące dyskretyzacją jego poziomów energetycznych, rekombinacja ta może być źródłem pojedynczych fotonów (Akopian et al., 2010).

Dłuższy czas życia kompleksów ekscytonowych wpływa także na większą koncentrację tego typu quasi-cząstek w układzie, a co za tym idzie, zwiększenia intensywności emisji ekscytonowej. Dodatkowo, w CPQDs obserwujemy emisję kaskadową (Bouwes Bavinck et al., 2016), pojawiającą się w sytuacji kiedy początkowa emisja fotonu wiąże się z przejściem układu do stanu, w którym następuje kolejna rekombinacja i związana z nią kolejna emisja fotonu. Właściwość ta jest interesująca zwłaszcza w kontekście generowania splątanych par fotonów. W szczególności w widmach optycznych CPQDs możemy zaobserwować charakterystyczną strukturę dwóch wąskich pików o zbliżonych do siebie energiach (Bouwes Bavinck et al., 2016).

W celu szczegółowej analizy widma optycznego badanych nanostruktur, będziemy chcieli wyznaczyć intensywność fotoluminescencji pochodzącej z rekombinacji pary elektron-dziura. W tym celu skorzystamy ze złotej reguły Fermiego (równanie (2.12)). Pierwszym krokiem będzie znalezienie odpowiedniej postaci operatora \hat{P} , związanej z rozpatrywanym przez nas zagadnieniem. W ogólnym przypadku, będziemy rozważać układy złożone z N ekscytonów, w których pojedyncza rekombinacja pary elektron-dziura prowadzi do redukcji rozmiaru układu (tzn. zmniejszyć liczbę par elektronowo-dziurowych), czemu towarzyszyć może emisja fotonu. Prawdopodobieństwo wystąpienia emisji zależne jest od przestrzennych własności funkcji falowych opisujących stan konkretnego elektronu i dziury, wchodzących w skład ekscytonu. Znaleźć je możemy obliczając dipolowe momenty przejścia (Podrozdział 2.6.1), gdzie stanem początkowym będzie stan elektronu, a stanem końcowym stan dziury. Ze względu na specyfikę używanej przez nas metody do obliczeń wielociałowych, w których stan układu opisywany jest przez liniową kombinację konfiguracji, sumaryczną emisję będziemy zliczać po wszystkich możliwych kanałach rekombinacji pary elektron-dziura. Operator \hat{P} będzie więc miał postać sumy operatorów dipolowego momentu przejścia, przebiegającej po wszystkich parach stanów (i, j) należących do konfiguracji budujących odpowiednie stany początkowy i końcowy układu:

$$\hat{P} = e \sum_{(i,j)} \langle \psi_e^i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_h^j \rangle e_i h_j,$$

gdzie e_i, h_j są operatorami anihilacji, a $\boldsymbol{\varepsilon}$ konkretną polaryzacją światła. Zwróćmy w tym miejscu uwagę na fakt, że w związku z używaną przez nas nomenklaturą, „przejście” ze stanu elektronowego do dziurowego wiąże się w rzeczywistości z anihilacją obu quasi-cząstek. Stan dziurowy jest bowiem, zgodnie z używaną przez nas definicją, stanem opisującym brak elektronu.

Ostatnią rzeczą, która musimy uwzględnić jest możliwość degeneracji energetycznej stanów układu. W takim przypadku musimy dokonać sumowania po wszystkich stanach końcowych o tej samej energii. Finałny wzór (z pominięciem stałych fizycznych) ma więc postać:

$$\mathcal{I}(\omega) = \sum_f |\langle \Psi_f^{N-1} | \hat{P} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (3.7)$$

gdzie Ψ_i^N jest funkcją falową opisującą stan układu złożonego z N ekscytonów, a Ψ_f^{N-1} układu $N - 1$ ekscytonów.

3.4.1 Widmo optyczne

Finałnym krokiem procedury obliczeniowej jest znalezienie widma przejść optycznych. Wyznaczać je będziemy opierając się na wzorze (3.7), korzystając przy tym z informacji zwróconych przez program do obliczeń CI (Podrozdział 3.3.2) i wartości elementów macierzowych operatora dipolowego momentu przejścia (Podrozdział 2.6.1). Ponieważ niektóre rzeczy łatwiej wytłumaczyć przez użycie w praktyce, niż suchą teorię, w podrozdziale tym pojawi się kod źródłowy programu z którego korzystamy. Sercem tego programu jest fragment:

```
for bi_ex in range(n_init):
  for ex in range(n_final):
    suma_x = 0; suma_y = 0; suma_z = 0
    for i_final, conf_final in enumerate(COMP):
      for conf in conf_final:
        dipole_value = dipole(DT, conf[1])
        suma_x += DENS1[bi_ex][conf[0]]*(dipole_value[0])*DENSF[ex][i_final].conjugate()*conf[2]
        suma_y += DENS1[bi_ex][conf[0]]*(dipole_value[1])*DENSF[ex][i_final].conjugate()*conf[2]
        suma_z += DENS1[bi_ex][conf[0]]*(dipole_value[2])*DENSF[ex][i_final].conjugate()*conf[2]
    suma_x = abs(suma_x)**2; suma_y = abs(suma_y)**2; suma_z = abs(suma_z)**2;
    file.write(bi_ex_energy[bi_ex]-ex_energy[ex], suma_x, suma_y, suma_z)
```

Wewnętrzna pętla, po liście COMP, jest pętlą przebiegającą po wszystkich możliwych kanałach rekombinacji. Żeby to lepiej zobrazować rozważmy najprostszy, nietrywialny przykład. Niech naszym stanem początkowym będzie biekscyton (czyli dwa oddziałujące ze sobą ekscytony), a końcowym ekscyton. W przypadku kiedy rozważamy 1 stan elektronowy (2 ze spinem) oraz 2 stany dziurowe (4 ze spinem) stan biekscytonu będzie kombinacją liniową następujących 6 konfiguracji:

$$|1, 2\rangle_e |1, 2\rangle_h, |1, 2\rangle_e |1, 3\rangle_h, |1, 2\rangle_e |1, 4\rangle_h, |1, 2\rangle_e |2, 3\rangle_h, |1, 2\rangle_e |2, 4\rangle_h, |1, 2\rangle_e |3, 4\rangle_h.$$

Przy czym konfiguracje te są, dla ułatwienia, inną postacią zapisu wektorów obsadzeń; podajemy tutaj po prostu indeksy stanów elektronowych i dziurowych wchodzących w skład danej konfiguracji. Analogicznie, finałny stan ekscytonowy będzie liniową kombinacją 8 konfiguracji:

$$|1\rangle_e |1\rangle_h, |1\rangle_e |2\rangle_h, |1\rangle_e |3\rangle_h, |1\rangle_e |4\rangle_h, |2\rangle_e |1\rangle_h, |2\rangle_e |2\rangle_h, |2\rangle_e |3\rangle_h, |2\rangle_e |4\rangle_h.$$

Lista COMP, po której dla każdego ze stanów bieksytonowych (początkowych) i ekscytonowych (końcowych) przebiega pętla, ma postać:

$$\begin{aligned} & [[0, [2, 2], 1.0], [1, [2, 3], 1.0], [2, [2, 4], 1.0]], \\ & [[0, [2, 1], -1.0], [3, [2, 3], 1.0], [4, [2, 4], 1.0]], \\ & [[1, [2, 1], -1.0], [3, [2, 2], -1.0], [5, [2, 4], 1.0]], \\ & [[2, [2, 1], -1.0], [4, [2, 2], -1.0], [5, [2, 3], -1.0]], \\ & [[0, [1, 2], -1.0], [1, [1, 3], -1.0], [2, [1, 4], -1.0]], \\ & [[0, [1, 1], 1.0], [3, [1, 3], -1.0], [4, [1, 4], -1.0]], \\ & [[1, [1, 1], 1.0], [3, [1, 2], 1.0], [5, [1, 4], -1.0]], \\ & [[2, [1, 1], 1.0], [4, [1, 2], 1.0], [5, [1, 3], 1.0]]. \end{aligned}$$

Dla każdej konfiguracji wchodzącej w skład stanu ekscytonowego dostajemy zbiór rekordów (pojedyncza linia w liście powyżej) zawierających kolejno: indeks konfiguracji wchodzącej w skład stanu bieksytonowego, z której konfiguracja ekscytonowa może powstać, indeksy rekombinujących stanów elektronu i dziury oraz czynnik fazowy (równy 1 lub -1). Przeanalizujemy pierwszą z tych linii, widzimy, że konfiguracja ekscytonowa (której linia ta dotyczy) $|1\rangle_e |1\rangle_h$ może powstać z konfiguracji bieksytonowych $|1, 2\rangle_e |1, 2\rangle_h$ (indeks 0), $|1, 2\rangle_e |1, 3\rangle_h$ (indeks 1) albo $|1, 2\rangle_e |1, 4\rangle_h$ (indeks 2). Sumując iloczyny odpowiednich współczynników z rozwinięcia funkcji falowej układu (wynik CI) oraz wartości elementów macierzowych dipolowego momentu przejścia dostajemy wartość aktywności optycznej odpowiadającej energii będącą różnicą energii stanu początkowego oraz stanu końcowego.

W dalszej części pracy, opisującej uzyskane wyniki, przeprowadzaliśmy obliczenia aktywności optycznej głównie dla przypadku ekscytonów. Rozważaliśmy zatem jedynie przejścia ze stanu z jednym ekscytonem do stanu zerowego (stanu próżni).

3.5 Odształcenia

Ze względu na to, że mimo lokalnego podobieństwa (Rys. 3.3), sieci krystaliczne fosforu indu w fazie krystalicznej blendy cynkowej i wurcytu nieznacznie różnią się od siebie, musimy uwzględnić efekty odształceń w naszym modelu. Z powodu niedopasowania sieci krystalicznej kropki kwantowej (ZB) i otoczenia (WZ), materiał kropki jest odształcony, a odształcenia są tym większe im bliżej styku materiałów się znajdujemy. Wartość niedopasowania sieci ZB/WZ dla kropek z fosforu indu waha się w literaturze od 0.2% do około 1% (Dacal i Cantarero, 2011; Faria Junior i Sipahi, 2012; Kriegner et al., 2011), co w porównaniu z kropkami InAs/GaAs (3-7%) jest rzeczywiście niewielką wartością. Mimo to, efekty odształceń mają istotny wpływ na własności widmowe układu.

Ze względu na atomistyczny charakter naszych obliczeń, efekty odształceń będziemy uwzględniać już na poziomie budowania sieci. W przypadku idealnego te-

traedru, długości wiązań d dla każdej z faz możemy obliczyć używając jej stałych sieci:

$$d_{ZB} = a_{ZB} \frac{\sqrt{3}}{4}, \quad d_{WZ} = u c_{WZ}.$$

Same stałe (w przypadku idealnego tetraedru) związane są więc zależnością (Dacal i Cantarero, 2011):

$$a_{ZB} = a_{WZ} \sqrt{2}.$$

Ze względu na to, że w fazie ZB stała sieci jest większa, w obszarze kropki kwantowej spodziewamy się odkształceń o charakterze ściskającym. Jednak, z uwagi na rozbieżności danych w literaturze, w dalszej części pracy przeprowadzimy obliczenia dla szerszego zakresu odkształceń - od -1% do 1%. Przy czym, dodajmy, że wyniki eksperymentalne wskazują na to, że w fazie WZ stała sieci jest (nieznacznie) mniejsza niż wynikałoby to z powyższej relacji geometrycznej.

Jako wartości referencyjnej używać będziemy $a_{ZB} = 5.8687 \text{ \AA}$ (Jancu et al., 2010), a stałe w wurcyście będą dopasowywane do założonych odkształceń, z użyciem zależności $\frac{c_{WZ}}{a_{WZ}} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ oraz dla przyjętego $u = \frac{3}{8}$.

Następnie, za pomocą metody pola sił walencyjnych Keatinga (Keating, 1966; R. M. Martin, 1970) znajdujemy pozycje atomów w sieci uwzględniającej odkształcenia. Dokładniej, polega to na minimalizacji energii sprężystości za pomocą metody gradientu sprzężonego (Jaskólski et al., 2006; Saito i Arakawa, 2002). Energia ta zdefiniowana jest jako funkcja położeń atomów, uwzględniająca długości wiązań oraz kąty między wiązaniami:

$$E_{VFF} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^n A_{ij} [(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 - \mathbf{d}_{ij}^2]^2 + \sum_i^N \sum_j^n \sum_{k, k>j}^n B_{ijk} \left[(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i) - \frac{1}{3} \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{ik} \right]^2. \quad (3.8)$$

Wektor \mathbf{R}_i oznacza pozycję atomu o indeksie i , a \mathbf{d}_{ij} jest długością wiązania pomiędzy atomami o indeksach i i j . Stałe A_{ij} i B_{ijk} to odpowiednie stałe siłowe (Cai i Thorpe, 1992), zależne od materiału. W powyższym wyrażeniu znajdują się dwie sumy. Pierwsza z nich przebiega po wszystkich atomach w układzie (indeks i), a następnie po najbliższych sąsiadach (indeks j) atomu i , i odpowiada ona za efekty związane ze zmianą długości wiązania (ściskanie/rozciąganie). Druga z sum przebiega po wszystkich atomach, a następnie po parach sąsiadów (indeksy j, k) danego atomu i , suma ta związana jest ze zmianą kąta między wiązaniami (w przypadku idealnego tetraedru $\cos \theta = \frac{1}{3}$).

Ponieważ efekty odkształceń zmieniają długości wiązań i kątów, odpowiednio zmieni się też macierz hamiltonianu TB. Stosowane przez nas podejście, opierające

się na formułach Slatera-Kostera (Slater i Koster, 1954), w naturalny sposób wprowadza efekty odkształceń w modelu. Zmiana kątów wiązań uwzględniona jest niejako w samych wzorach na całki międzywęzłowe (Podrozdział 2.3.1), które są funkcją odpowiednich komponentów, opisujących oddziaływania między orbitalami atomowymi w zależności od typu wiązania, i cosinusów kierunkowych $\mathbf{R} = |\mathbf{R}|(l, m, n)$, będących osią tych wiązań. Aby uwzględnić także zmiany długości wiązań, stosujemy prawo skalowania Harrisona (Harrison, 1980) do odpowiedniego przeliczenia wartości całek międzywęzłowych. W podstawowej wersji przemnażamy każdy z ich komponentów, które przypomnijmy - wchodzi do modelu jako parametry, przez czynnik $\left(\frac{d_{ij}}{d_0}\right)^\eta$. Wartość $\frac{d_{ij}}{d_0}$ jest stosunkiem długości wiązania, w modelu uwzględniającym odkształcenia, do długości wiązania idealnego d_0 . W oczywisty sposób widzimy, że dla przypadku nieodkształconego $d_{ij} = d_0$, czynnik ten jest równy 1, niezależnie od wartości wykładnika η . Oczywiście, w ogólnym przypadku, wykładnik ten może być inny dla każdego z parametrów, jednak zwykle (i takiej postaci używamy też my) przyjmuje się, że jest on taki sam dla każdego z nich, a jego wartość wynosi 2. Tak zmodyfikowane parametry używamy do obliczenia całek międzywęzłowych, stosując, bez żadnych dodatkowych zmian, formuły Slatera-Kostera.

3.6 Włączenie CFS i VBO w obliczenia

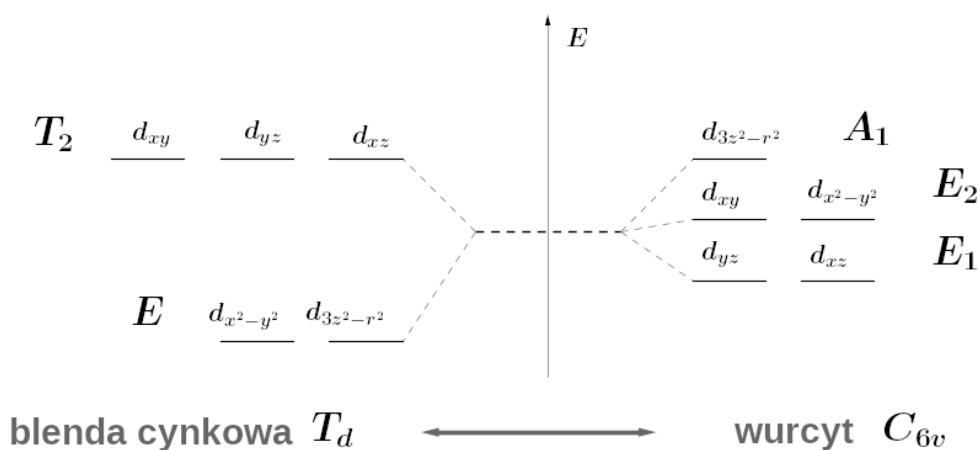
Jak wspomniane już było w Podrozdziale 3.1.2, ze względu na niższą symetrię, struktura pasm walencyjnych w fazie wurcytu jest bardziej skomplikowana niż w fazie blendy cynkowej. Obniżenie symetrii w ogólności skutkuje zniesieniem degeneracji stanów energetycznych, charakterystycznej dla układów o wysokiej symetrii. W przypadku wurcytu na układ pasm mają wpływ dwa czynniki. Podobnie jak w blendzie cynkowej, ze względu na brak symetrii środkowej (ang. *inversion symmetry*), występują tam efekty związane z oddziaływaniem spin-orbita (De i Pryor, 2010). Dodatkowy wpływ ma też rozszczepienie energii orbitali, opisywane przez teorię pola krystalicznego.

Podstawową trudność, we włączeniu powyższych efektów w modelowanie CPQD, stanowi fakt, że podawane w publikacjach wartości parametrów związane z strukturą pasmową WZ, znacząco się od siebie różnią. Przykładowo, opublikowane wartości dla przesunięcia pasm walencyjnych (VBO) pomiędzy ZB i WZ dla kropek InP wahają się między 45, a 111 meV (Bechstedt i Belabbes, 2013; De i Pryor, 2010; Jancu et al., 2010; Murayama i Nakayama, 1994a). Podobne rozbieżności występują przy wartościach związanych z rozszczepieniem energii orbitali, wynikającym z obecności pola krystalicznego w fazie WZ; na potrzeby tej pracy wartość tą będziemy nazywać CFS (ang. *crystal field splitting*). Pojawiające się w literaturze wartości CFS wahają się od 26 do nawet 303 meV (Alouane et al., 2012; Bechstedt i Belabbes, 2013; De i Pryor, 2010; Wilhelm et al., 2012; Zhang et al., 2010).

Przykładowa struktura pasm walencyjnych uwzględniająca oba efekty przedstawiona była na Rys. 3.5.

3.6.1 Teoria pola krystalicznego

Teoria pola krystalicznego opisuje rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali w zależności od geometrycznych właściwości kryształu (Dresselhaus et al., 2007). Korzysta ona przy tym z pojęcia reprezentacji grup, w szczególności reprezentacji przywiedlnych i nieprzywiedlnych. Znając krystalograficzną grupę punktową, określającą właściwości symetrii danej struktury, jesteśmy w stanie przewidzieć, na podstawie jej reprezentacji, czy pod wpływem pola krystalicznego, nastąpi rozszczepienie poziomów energetycznych. Teoria ta zazwyczaj pojawia się w kontekście opisu zachowania orbitali typu d . Na tym też przykładzie przedstawimy ogólną koncepcję, którą niejako streszcza Rys. 3.6.



RYSUNEK 3.6: Poziomy energii orbitali d dla symetrii T_d (wyższa) i C_{6v} (niższa).

Na Rys. 3.6 widzimy schemat poziomów energetycznych dla orbitali typu d w zależności od symetrii układu. Orbitale te, w stanie odizolowanym pięciokrotnie zdegenerowane, pod wpływem otoczenia różnicują się energetycznie. W zależności od nieprzywiedlnych reprezentacji grup punktowych dzielą się one na dwie (w przypadku blendy cynkowej) lub trzy (w przypadku wurcytu) grupy o różnych energiach. Przy każdej z grup widzimy oznaczenie odpowiedniej reprezentacji. Z każdą reprezentacją możemy stowarzyszyć jej funkcje bazowe (ich ilość jest taka sama jak wymiar reprezentacji), które transformują się w siebie nawzajem pod wpływem odpowiednich operacji symetrii (zależnych od reprezentacji). W przypadku orbitali typu p , w blendzie cynkowej odpowiednią reprezentacją nieprzywiedlną będzie trójwymiarowa T_2 , z funkcjami bazowymi x , y , z . W wurcycie mamy z kolei dwie nieprzywiedlne reprezentacje: jednowymiarową A_1 z funkcją bazową z oraz dwuwymiarową E_1 z funkcjami bazowymi x , y (Dresselhaus et al., 2007). Oznacza to, że podczas gdy w blendzie cynkowej wszystkie orbitale typu p będą miały tą samą energię, w wurcycie orbital typu p_z będzie miał inną energię niż orbital p_x i p_y .

3.6.2 Modyfikacja parametrów metody ciasnego wiązania

Jak już wspomnieliśmy, struktura pasm walencyjnych w wurcytce zależy od dwóch parametrów Δ_{so} oraz Δ_{cr} , związanych odpowiednio z efektami wynikającymi z oddziaływania spin-orbita oraz wpływu pola krystalicznego. Odległości energetyczne między pasmami Δ_1, Δ_2 (Rys. 3.4) można obliczyć korzystając ze wzorów (De i Pryor, 2010):

$$\Delta_1 = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} - \frac{\sqrt{(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}}}{2},$$

$$\Delta_2 = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} + \frac{\sqrt{(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}}}{2}.$$

Sztucznie podstawiając w powyższych wzorach $\Delta_{so} = 0$ albo $\Delta_{cr} = 0$ możemy przeanalizować wpływ poszczególnych efektów na strukturę pasmową. Zarówno $\Delta_{so} \neq 0$ jak i $\Delta_{cr} \neq 0$, rozpatrywane jako samodzielny efekt, powoduje zniesienie potrójnej degeneracji i przesunięcie energii jednego z pasm walencyjnych o odpowiednią wartość. Związane jest to z faktem, że pasma walencyjne, w obydwu przypadkach, tworzone są głównie z orbitali typu p . Bardziej szczegółowo, efekt związany z występowaniem pola krystalicznego Δ_{cr} powoduje rozszczepienie pasm walencyjnych na wyższe, podwójnie zdegenerowane pasmo składające się głównie z orbitali typu p_x, p_y oraz pasmo o niższej energii (różnica wynosi Δ_{cr}) tworzone głównie z orbitali typu p_z . Dalsze uwzględnienie oddziaływania spin-orbita Δ_{so} powoduje rozszczepienie wyższego energetycznie pasma na pasmo ciężkich dziur oraz pasmo lekkich dziur.

Włączenie efektu związanego z oddziaływaniem spin-orbita polega na dodaniu elementów pozadiagonalnych, uwzględniających interakcje pomiędzy odpowiednimi orbitalami typu p , co opisane zostało w Podrozdziale 2.3.3. Efekt związany z wpływem pola krystalicznego uzyskujemy przez modyfikacje energii diagonalnych orbitali typu p_z o wartość Δ_{cr} . Modyfikacji tej dokonujemy zarówno na anionach, jak i kationach wchodzących w skład struktury krystalicznej w fazie wurcytu.

Po odpowiednim dopasowaniu odległości pomiędzy pasmami walencyjnymi Δ_1, Δ_2 musimy jeszcze uwzględnić efekt przesunięcia wierzchołków pasm pomiędzy fazami blendy cynkowej i wurcytu. Ponieważ oryginalne parametry były dobrane w taki sposób by wierzchołek pasma walencyjnego w blendzie cynkowej przypadła na referencyjną wartość energii 0.0 eV, efekt ten włączymy w modelowanie poprzez sztuczne przesunięcie energii diagonalnych atomów wurcytu. Dodanie odpowiedniej, tej samej, wartości VBO do każdego z parametrów opisującego energie orbitalną, skutkuje podwyższeniem energii wszystkich pasm w strukturze pasmowej o tą samą wartość, równą wartości VBO.

W obliczeniach, których wyniki prezentujemy w dalszej części pracy przyjęliśmy wartość Δ_{so} równą 0.126 meV. Ze względu na to, że parametry Δ_{cr} oraz VBO mają duży wpływ na energetyczne i optyczne widma badanych układów oraz ze względu

na duże rozbieżności w podawanych w literaturze wartościach tych parametrów; obliczenia przeprowadziliśmy dla szerokiego zakresu ich wartości.

3.7 Spontaniczna polaryzacja

Kolejnym efektem, który uwzględnimy w modelowaniu jest efekt określany w literaturze przedmiotu jako *spontaneous polarization* (Assali et al., 2017; Clemente et al., 2016; Faria Junior i Sipahi, 2012), w dalszej części pracy nazywana spontaniczną polaryzacją (SP). Występuje ona w sposób naturalny w materiałach o fazie krystalicznej wurcytu. Badana była głównie ze względu na fundamentalną rolę, którą odgrywa w azotkach (Bykhovski et al., 1997; G. Martin et al., 1996). Chociaż jej efekt jest znacznie mniejszy w materiałach takich jak fosforek indu (materiały III-V), wciąż może silnie wpływać na właściwości tego typu układów (Bauer et al., 2014).

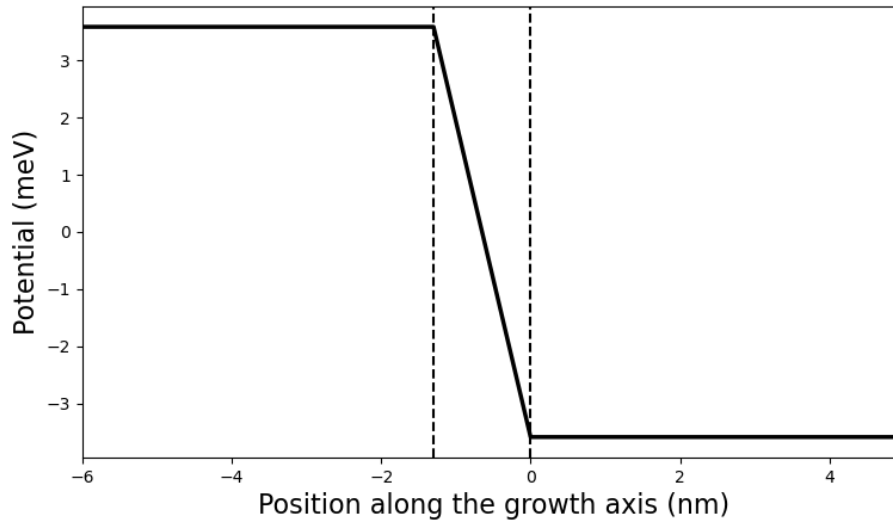
Przypomnijmy, że w idealnej strukturze wurcytu parametry sieciowe związane są zależnością $\frac{c_W}{a_W} = \sqrt{\frac{8}{3}}$. W rzeczywistości jednak struktura krystaliczna jest skrócona albo wydłużona na kierunku [0001], na skutek czego czworościan utworzony przez najbliższych sąsiadów każdego z atomów nie będzie miał idealnego kształtu (nie będzie foremny). Mimo, że w fosforu indu odchylenie to jest niewielkie, powoduje ono złamanie lokalnej symetrii, spowodowane względnym przesunięciem (względem pozycji idealnych) atomów anionów i kationów wzdłuż kierunku [0001]. Właśnie to przesunięcie, dodatnich i ujemnych ładunków w komórce elementarnej, jest bezpośrednią przyczyną spontanicznej polaryzacji. Prowadzi ono do nierównomiernego rozkładu ładunków, a co za tym idzie, pojawienia się niezerowego momentu dipolowego. Efekt ten występuje bez wpływu zewnętrznego pola elektrycznego, stąd też nazwa - spontaniczna polaryzacja.

W przypadku kropek kwantowych InP istnieje bardzo niewiele doniesień o wartości spontanicznej polaryzacji P_{SP} dla fazy krystalicznej WZ (Belabbes et al., 2013; Dacal i Cantarero, 2016; Hajlaoui et al., 2015). Raportowane wartości różnią się wręcz co do znaku (Faria Junior et al., 2014), ale wciąż jeśli chodzi o wartość bezwzględną P_{SP} prawdopodobnie nie przekraczają 10^{-3} C/m².

Ze względu na różnice w polaryzacji pomiędzy fazami wurcytu i blendy cynkowej (gdzie spontaniczna polaryzacja nie występuje), na styku materiałów pojawia się wewnętrzne pole elektryczne. Do modelowania jest ono dodawane już na etapie obliczeń TB. Wprowadzamy je jako dodatkowy potencjał, związany z polem elektrycznym (Grundmann, 2010):

$$E_{sp} = \frac{-P_{sp}}{\epsilon_0 \epsilon}$$

Energia potencjalna zmienia się monotonicznie wzdłuż osi wzrostu nanodrudu (kierunek [111] dla ZB równoważny kierunkowi [0001] dla WZ) w obrębie kropki kwantowej, tworzonej przez materiał w fazie krystalicznej blendy cynkowej, dając w efekcie schodkowy potencjał z trójkątną studnią kwantową w obszarze ZB. Wartość



RYSUNEK 3.7: Przykładowa wartość potencjału spontanicznej polaryzacji dla kropki kwantowej o wysokości około 1 nm oraz współczynnika $P_{SP} = 1 \times 10^{-3} \text{C/m}^2$.

potencjału zależy od wielkości kropki oraz przyjętej wartości P_{sp} . Przykładowo dla $P_{sp} = -1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ (Bechstedt i Belabbes, 2013) otrzymujemy:

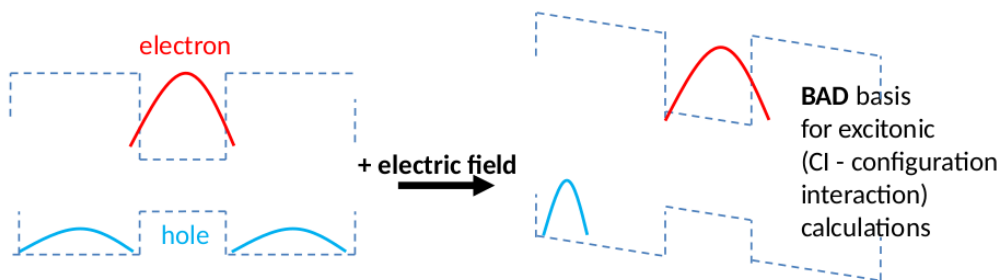
$$E_{sp} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 12} \left[\frac{\text{C} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{F}} \right] = -9.412 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{V}}{\text{m}} \right] = -0.9412 \left[\frac{\text{mV}}{\text{Å}} \right].$$

Jak widać na Rys. 3.7 potencjał spontanicznej polaryzacji wyśredkowaliśmy w taki sposób by wartość zerowa wypadła w środku sekcji ZB. Różnica wartości potencjału, mającego stałą wartość w otaczających sekcjach WZ, mimo że znaczna jest zarazem symetryczna. Włączenie efektu do modelowania polegało na modyfikacji całek nawęzłowych. W zależności od pozycji atomu (a konkretniej jego współrzędnej z), dodawaliśmy do wszystkich jego energii diagonalnych wartość (tą samą do każdej całki) obliczonego w powyższy sposób potencjału.

Uwzględnienie w obliczeniach wpływu spontanicznej polaryzacji okazało się mieć znaczący wpływ na widma energetyczne i optyczne ekscytonu. Szczegółowy opis tego efektu oraz wyniki konkretnych obliczeń przedstawione są w dalszej części pracy. Gdzie też, po przeprowadzeniu wstępnych obliczeń (ze względu na brak szczegółowych danych w literaturze), zdecydowaliśmy się ograniczyć do „rozsądnych” wartości P_{sp} - zmieniających się w zakresie od -0.5 do $0.5 \cdot 10^{-3} \text{C/m}^2$.

W rozdziale tym opiszemy znaczącą modyfikację, w stosunku do standardowego schematu obliczeń, którą zastosowaliśmy w naszym podejściu. Modyfikacją tą jest włączenie do obliczeń procedury samouzgodnienia. W dużym skrócie, polega ona na uwzględnieniu interakcji pomiędzy elektronem i dziurą już na etapie obliczeń ciasnego wiązania. Ze względu na specyfikę badanych przez nas układów, procedura ta zdaje się być niezbędna do uzyskania wiarygodnych wyników. Podejście, które zastosowaliśmy oparliśmy na artykule Niquet, 2006, wprowadzając jednak drobne modyfikacje.

Przypomnijmy, że rozważanymi przez nas układami są systemy typu II. Charakteryzują się one tym, że elektrony i dziury są w nich rozdzielone przestrzennie. Separacja ta, z kolei, prowadzi do zmniejszonego nakładania się ich funkcji falowych. W przypadku kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną, potencjał wiążący pojawia się na skutek różnic w strukturze pasmowej dla różnych faz krystalicznych tego samego materiału. Kropka taka tworzona jest przez sekcję materiału w fazie blendy cynkowej (ZB), wbudowaną w nanodrut utworzony przez materiał w fazie wurcytu (WZ). To właśnie potencjał związany z fragmentem ZB, stanowić będzie studnię dla stanów elektronowych, będąc jednocześnie barierą dla stanów dziurowych. Zilustrowane jest to na Rys. 4.1. Skupmy się na razie na jego lewej stronie, gdzie schematycznie przedstawione są rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla stanu elektronowego i stanu dziurowego. Rozkład ten opisuje prawdopodobieństwo znalezienia danej cząstki w konkretnym miejscu; im wyższa wartość rozkładu gęstości, tym wyższe prawdopodobieństwo. Widzimy, że elektrony związane są w obrębie kropki kwantowej (sekcji ZB), podczas gdy dziury są zdelokalizowane w otaczającym ją nanodrucie (sekcjach WZ). Ze względu na to, że elektrony i dziury są nośnikami ładunku elektrycznego o przeciwnych znakach, zdecydowaliśmy się przedstawić potencjał ograniczający dla dziur w sposób odwrócony (względem Rys. 3.1); co lepiej ilustruje sytuację w badanych przez nas układach.



RYSUNEK 4.1: Schemat zachowania stanów elektronowych i dziurowych w potencjale ograniczającym typu II. Elektrony ograniczone są do stosunkowo niewielkiego obszaru studni kwantowej, podczas gdy dziury rozciągnięte są wzdłuż otaczającego kropkę nanodrutu. Po przyłożeniu pola elektrycznego pojawia się jeszcze większa separacja przestrzenna pomiędzy stanem elektronu a stanem dziury.

Aby móc obliczyć właściwości ekscytonowe takich układów, w typowym podejściu półempirycznym (Zieliński et al., 2010), należy najpierw obliczyć kilka najniższych stanów jednocząstkowych - elektronowych i dziurowych, a następnie przeprowadzić obliczenia ekscytonowe, diagonalizując hamiltonian wielociałowy rozpisany w bazie utworzonej z uzyskanych stanów (jest to metoda oddziaływania konfiguracji (CI) lub metoda dokładnej diagonalizacji). Procedura ta opisuje przypadek, w którym zaczynamy od obrazu pojedynczych cząstek, bez uwzględnienia interakcji między nimi; co widać na Rys. 4.1, gdzie elektron i dziura nie „czują” wzajemnie swojej obecności. Interakcje te włączamy dopiero na etapie obliczeń wielociałowych, gdzie uwzględniane są one za pomocą odpowiednich elementów macierzowych operatora kulombowskiego (Podrozdział 2.4).

Jednakże, dla rozważanych CPQDs, ze względu na specyfikę systemów typu II, podejście takie może stanowić duże wyzwanie. Ponieważ stany dziurowe są słabo ograniczone przestrzennie, spodziewamy się, że ich energia i rozkład gęstości będą silnie zależeć od rozmiaru pudła obliczeniowego (długości sekcji tworzących nanodrutu). Z kolei elektrony, znajdujące się w części ZB są stosunkowo nieczułe na zmiany długości segmentów WZ. Różnica ta, oraz rozseparowanie przestrzenne stanów elektronowych i dziurowych prowadzić może do niedoszacowania całek kulombowskich opisujących ich oddziaływanie, a tym samym do możliwych problemów ze zbieżnością obliczeń CI. Typowym sposobem na poradzenie sobie z problemami tego typu jest zwiększenie rozmiaru domeny obliczeniowej (Zieliński, 2012b), którą w naszym przypadku stanowi cały nanodrut. Umożliwia to włączenie do obliczeń CI kolejnych stanów wzbudzonych (które zazwyczaj wymagają większej domeny obliczeniowej), a co za tym idzie poprawienie wyników. Jednak w przypadku CPQD, postępowanie takie sprawia, że problemy ze zbieżnością stają się jeszcze poważniejsze. Ze względu na to, że jedynym ograniczeniem przestrzennym dla stanów dziurowych jest rozmiar pudła obliczeniowego, delokalizują się one w całej objętości nanodrutu WZ.

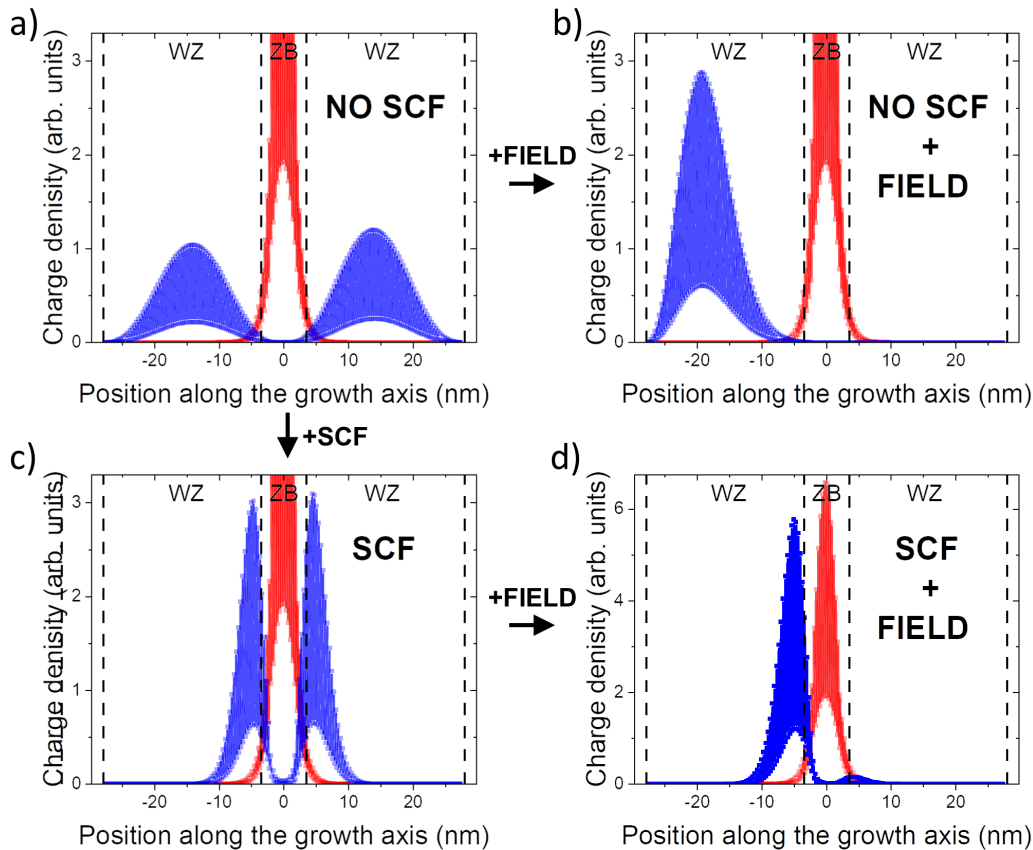
Kolejnym problematycznym czynnikiem jest uwzględnienie wpływu pola elektrycznego lub dowolnego dodatkowego potencjału (np. pochodzącego od spontanicznej polaryzacji), który może być obecny w rozważanym systemie. Z podobnych jak poprzednio przyczyn, braku uwzględnienia interakcji elektronowo-dziurowych oraz braku ograniczenia przestrzennego dla stanów dziurowych, powoduje to problemy z uzyskaniem wiarygodnych wyników obliczeń ekscytonowych. Jak widać po prawej stronie Rys. 4.1, przyłożenie pola elektrycznego „przesuwa” stany dziurowe na koniec pudła obliczeniowego, tworząc sztuczną trójkątną studnię kwantową. Stany takie, ze względu na bardzo silną separację przestrzenną między dziurami i elektronami, stanowią wyjątkowo słabej jakości bazę do dalszych obliczeń wielociałowych.

Powyższe rozważania zilustrowane są na Rys. 4.2, gdzie przedstawiliśmy wyniki dla konkretnego układu, CPQD o wysokości 4 nm (składającej się z 4 pojedynczych sekwencji ABC) oraz długości 23.5 nm (40 stałych sieci InP).

Widoczne rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla stanu podstawowego elektronu oraz dziury, obliczane są jako kwadrat modułu przestrzennej wartości funkcji falowej. Mówiąc prościej, w przypadku modelowania atomistycznego, sprowadza się to do zsumowania kwadratu modułu odpowiednich współczynników $C_{i,\alpha}$ z równania (3.3). Sumowania to przebiega dla konkretnego, ustalonego kierunku, przykładowo dla wszystkich atomów mających tą samą współrzędną z ; jak na prezentowanym wykresie. Oscylacje pojawiające się w rozkładach gęstości związane są z warstwowym ułożeniem atomów, naprzemiennie anionów i kationów.

Stany dziurowe są zdelokalizowane w całej objętości nanodrutu WZ i jedynie słabo przenikają do sekcji blendy cynkowej, w której znajduje się stan podstawowy elektronu (Rys. 4.2 (a)). Przenikanie to, mimo że słabe, nadal jednak jest widoczne w postaci sprzężenia w obszarze kropki kwantowej (ZB). Precyzyjniej mówiąc, podczas gdy zdecydowana większość dziurowego rozkładu gęstości znajduje się w prawej i lewej sekcji wurcytu, wciąż jego niezerowa część znajduje się w obszarze kropki kwantowej pomiędzy tymi sekcjami. Podobnie, w przypadku stanów elektronowych, niewielka część rozkładu gęstości (tzw. ogony rozkładu) widoczna jest w sekcjach WZ.

Jeśli do takiego układu przyłożymy pole elektryczne, stan dziurowy ucieknie w stronę krawędzi domeny obliczeniowej (Rys. 4.2 (b)), gdzie pod wpływem pola powstaje sztuczna studnia kwantowa dla dziur. Problem ten wystąpi niezależnie od znaku i wartości zastosowanego pola. Efekt ten potęguje się wraz ze wzrostem wielkości modelowanego układu, dla większych pudeł obliczeniowych staje się on coraz bardziej widoczny. Jak już było wspomniane, stany dziurowe tego typu stanowią słabej jakości bazę do obliczeń wielociałowych, a uwzględnienie interakcji elektronowo-dziurowej dopiero na etapie CI nie pozwala skorygować tego problemu w łatwy sposób. Podejściem, stosowanym niekiedy w takiej sytuacji, jest zwiększenie rozmiaru bazy, poprzez dodanie do niej kolejnych stanów wzbudzony. Metoda ta, w naszym przypadku, nie daje oczekiwanych skutków; wyższe stany dziurowe nie dają jakościowo lepszych wyników. Dodatkowo, wielkość bazy, ze względów praktycznych związanych z możliwościami obliczeniowymi, jest zwykle silnie ograniczona.



RYSUNEK 4.2: Rozkład gęstości prawdopodobieństwa dla stanu podstawowego dziury (niebieski) oraz stanu podstawowego elektronu (czerwony) policzone dla CPQD o wysokości $H=4$ nm oraz średnicy $D=23.5$ nm. Obliczenia przeprowadzone zostały dla kilku różnych przypadków:

- bez uwzględnienia oddziaływania elektronowo-dziurowego,
- bez uwzględnienia oddziaływania elektronowo-dziurowego oraz z uwzględnieniem wpływu zewnętrznego pola elektrycznego,
- z oddziaływaniem elektronowo-dziurowym uwzględnionym za pomocą procedury samouzgodnienia,
- z jednoczesnym uwzględnieniem oddziaływania elektronowo-dziurowego oraz wpływu zewnętrznego pola elektrycznego.

Stan elektronu pozostaje praktycznie identyczny we wszystkich przypadkach. Należy zwrócić uwagę na różne skale pionowe (a-c), które obcinają górę piku elektronu, aby uzyskać lepszą wizualizację stanu dziury. Przerwane linie pionowe zaznaczają krawędzie sekcji WZ. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

Proponowanym przez nas rozwiązaniem problemu jest, dość intuicyjne, uwzględnienie w pierwszej kolejności bardziej znaczących efektów, a dopiero później słabszych. Chcemy zatem najpierw wziąć pod uwagę oddziaływania elektronowo-dziurowe, a efekty związane z obecnością pola elektrycznego rozważyć w dalszej kolejności.

Realizujemy to poprzez przeprowadzenie paru iteracji metody ciasnego wiązania, w których stany elektronowe obliczane są z uwzględnieniem obecności stanów dziurowych i podobnie, stany dziurowe obliczane są z uwzględnieniem obecności stanów elektronowych. Ponieważ interakcję elektronowo-dziurową włączamy do modelowania już na etapie obliczeń jednocząstkowych, stany dziurowe „odczuwają” obecność potencjału kulombowskiego pochodzącego od stanów elektronowych, co silnie wpływa na kształt ich rozkładu gęstości prawdopodobieństwa (Rys. 4.2 (c)). Podejście takie, nie tylko pozwala na efektywne włączenie do obliczeń obecności pola elektrycznego lub dodatkowego potencjału (Rys. 4.2 (d) w porównaniu z Rys. 4.2 (b)), ale też w ogólności znacznie poprawia wyniki uzyskane w obliczeniach CI; co zostanie szczegółowo omówione w dalszej części tego rozdziału. Dodatkową korzyścią jest brak dodatkowych, niefizycznych stanów, które często pojawiają się (bez zastosowania procedury samouzgodnienia) w przypadku uwzględnienia dodatkowego pola elektrycznego.

4.1 Równania metody pola samouzgodnionego

Znając już ogólną koncepcję metody, możemy przejść do omówienia jej technicznych aspektów. W celu uwzględnienia interakcji elektronowo-dziurowej na etapie obliczeń TB, będziemy rozwiązywać układ sprzężonych ze sobą równań (podobnie jak w pracy Niquet, 2006):

$$\begin{aligned}\hat{H}_{TB}\psi_e - e\hat{V}_h\psi_e &= E_e\psi_e, \\ \hat{H}_{TB}\psi_h + e\hat{V}_e\psi_h &= E_h\psi_h,\end{aligned}\tag{4.1}$$

gdzie \hat{H}_{TB} jest jednocząstkowym hamiltonianem metody ciasnego wiązania (w postaci danej wzorem (3.2)). Widzimy więc, że metoda sprowadza się do tego, że równanie Schrödingera dla elektronów jest rozwiązywane w obecności potencjału kulombowskiego pochodzącego od dziur \hat{V}_h , podczas gdy równanie dziurowe jest rozwiązywane w obecności potencjału kulombowskiego pochodzącego od elektronów \hat{V}_e . Potencjały te mają „symulować” obecność cząstek drugiego rodzaju za pomocą przybliżenia pola średniego. Pierwszym krokiem jest więc przeprowadzenie standardowych obliczeń TB, następnie policzenie potencjałów pochodzących od uzyskanych cząstek i użyciu ich w celu rozwiązania równań (4.1). Kolejne potencjały liczymy już od cząstek uwzględniających nawzajem swoją obecność, więc spodziewamy się, że poprawka związana z ich obecnością będzie coraz mniejsza. Proces ten prowadzimy aż do samouzgodnienia, czyli uzyskania zbieżności uzyskiwanych energii. Rozwiązywanie układu równań tego typu może potencjalnie stanowić bardzo czasochłonny proces, jednakże okazuje się, że już po kilku iteracjach osiągana jest zbieżność rzędu μeV (Rys. 4.3). Na Rys.4.3 widzimy także uzyskane poziomy energetyczne stanów jednocząstkowych, co wymaga pewnego komentarza, zanim przejdziemy do opisu obliczania potencjału. Stany dziur, w badanych

przez nas układach - CPQDs, mają (niezależnie od tego czy uwzględniamy interakcję elektronowo-dziurową w obliczeniach TB, czy nie) charakterystyczną strukturę. Występują one w parach, zbliżonych do siebie energetycznie, stanów o charakterze wiążącym i antywiążącym (dokładny opis znajduje się w Rozdziale 5). Powoduje to, że zamiast standardowego podejścia do obliczania potencjału $V_{e/h}$, w którym używamy w tym celu stanu podstawowego elektronu/dziury, w przypadku dziur zdecydowaliśmy się na obliczanie średniego potencjału pochodzącego od dwóch najniższych stanów dziurowych h_1 i h_2 . Konkretnie wyrażenia wyglądają zatem następująco:

$$V_e(\mathbf{r}_1) = \int \psi_{e_1}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e}{\varepsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{e_1}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$V_h(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \left(\int \psi_{h_1}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e}{\varepsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{h_1}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \int \psi_{h_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e}{\varepsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{h_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right).$$

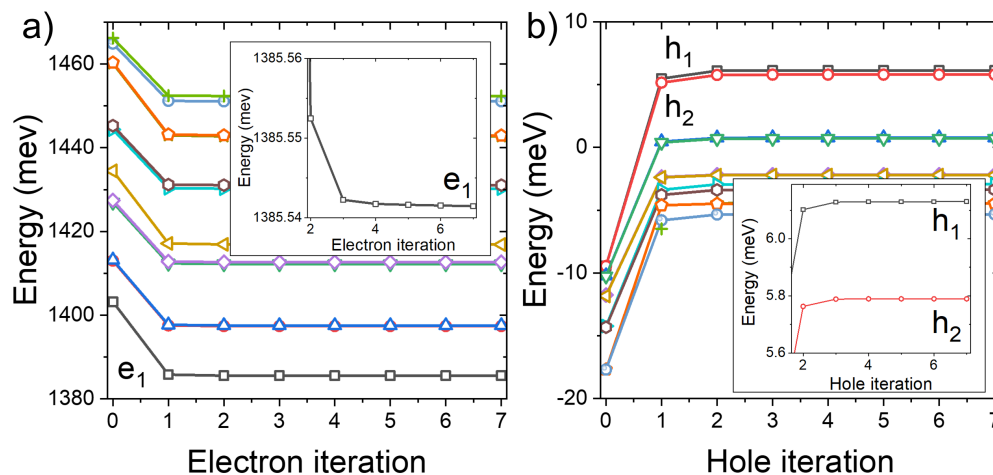
Podobnie jak przy liczeniu elementów macierzowych operatora kulombowskiego (Podrozdział 2.4), podstawiamy do powyższych całek funkcję falową w postaci (3.3). Korzystając z założenia o ortogonalności orbitali atomowych, otrzymujemy wzór na wyrażenie podcałkowe:

$$|\psi_{e/h}(\mathbf{r}_j)|^2 \approx \sum_{\alpha=1}^m |C_{j,\alpha}^{e/h}|^2.$$

Następnie, znajdujemy wartość potencjału w każdym punkcie \mathbf{r}_i , przez bezpośrednie całkowanie po wszystkich atomach w układzie. Przy czym, znowu podobnie jak przy liczeniu elementów macierzowych operatora kulombowskiego, w przypadku $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ (czyli gdy w mianowniku wyrażenia podcałkowego pojawia się 0) używamy odpowiednio obliczonego wkładu nawęzłowego U_0 . Tak obliczony potencjał dodajemy bezpośrednio do macierzy hamiltonianu ciasnego wiązania, poprzez modyfikacje jej elementów diagonalnych, a dokładniej przesunięcie wszystkich energii diagonalnych atomu w pozycji \mathbf{r}_i o wartość $V_{e/h}(\mathbf{r}_i)$.

Podsumujmy krótko teoretyczny aspekt obliczeń. Po przeprowadzeniu obliczeń TB, podobnie jak w standardowym schemacie, otrzymujemy jednocząstkowe stany elektronowe i dziurowe. Stany te, a dokładniej e_1 , h_1 i h_2 używamy do obliczenia odpowiednich potencjałów $V_{e/h}$, wykorzystywanych następnie do ponownych obliczeń TB, uwzględniających już interakcję elektronow-dziurową. Naprzemienne obliczenia TB, osobno dla stanów elektronowych i dziurowych (dołączamy bowiem inne potencjały) prowadzimy aż do momentu, kiedy zmiany energii uzyskiwanych stanów będą na tyle małe, że proces możemy uznać za uzbieżniony, czy też samouzgodniony, ze względu na to, że rozwiązywane przez nas równania (4.1) są ze sobą sprzężone. Przez pojedynczą iterację procesu rozumiemy przeprowadzenie obliczeń zarówno stanów elektronowych, jak i dziurowych (czyli dwa obliczenia TB). Metoda ta nazywana jest metodą pola samouzgodnionego; w dalszej części pracy używać będziemy skrótu SCF - ang. *self-consistent field method*.

4.2 Uwzględnienie oddziaływania elektronowo-dziurowego

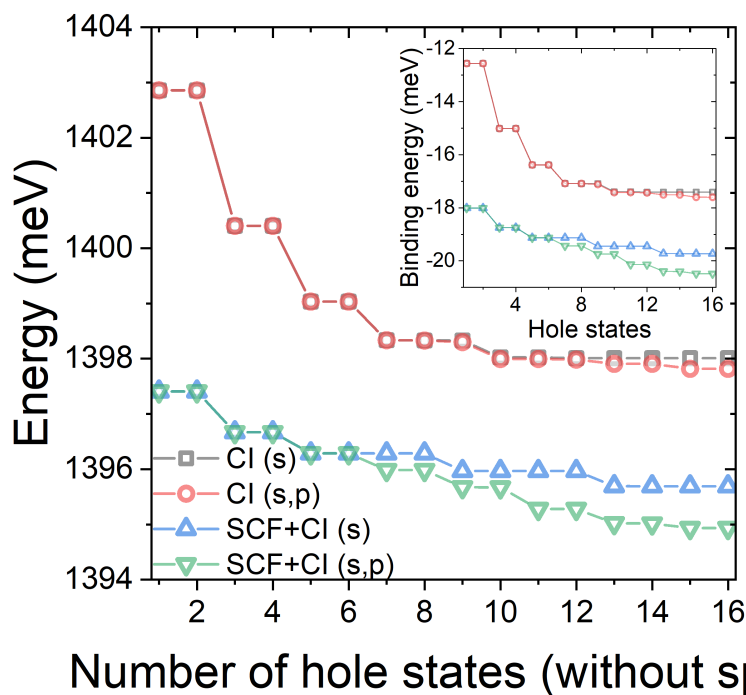


RYSUNEK 4.3: Energie dla kilku najniższych stanów (a) elektronowych i (b) dziurowych, dla CPQD o wymiarach $H=4$ nm i $D=23.5$ nm, w funkcji ilości iteracji metody pola samouzgodnionego. Gwałtowna zmiana energii w początkowym etapie obliczeń wynika z włączenia interakcji elektronowo-dziurowych (w porównaniu z iteracją zerową, gdzie oddziaływania elektron-dziura nie były brane pod uwagę). W kolejnych iteracjach widzimy już szybką zbieżność. Mniejszy wykres pokazuje ewolucję energii dla stanu podstawowego elektronu (e_1) oraz dwóch najniższych stanów dziurowych (h_1 i h_2). [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

Jak zostało szczegółowo opisane w poprzednim podrozdziale, uwzględnienie oddziaływania elektronowo-dziurowego na etapie obliczeń ciasnego wiązania, wiąże się z koniecznością przeprowadzenia kilku iteracji obliczeń, w celu uzyskania zbieżności w samouzgodnionym procesie. Pokazane jest to na Rys. 4.3, gdzie energie kilku najniższych stanów elektronowych i dziurowych przedstawiono w funkcji ilości przeprowadzonych iteracji. Zwróćmy uwagę na prawą stronę Rys. 4.3, gdzie widzimy strukturę poziomów energetycznych stanów dziurowych. W dalszej części pracy, przy analizie otrzymanych wyników, będziemy używać pojęć: najniższe stany dziurowe bądź stany dziurowe o najniższej energii. Ze względu na wprowadzone przez nas pojęcie dziury, jako stanu opisującego „brak” elektronu w paśmie walencyjnych, struktura ta jest niejako odwrócona. W szczególności stany dziurowe, zgodnie z powyższą definicją, mają ujemne energie. Po przeprowadzeniu procedury SCF, stany jednocząstkowe zmodyfikowane są w sposób uwzględniający wzajemną interakcję między elektronami i dziurami, a tym samym zmodyfikowane są ich energie. Powoduje to odpowiedni wzrost wartości energii dziur (i spadek energii elektronów), skutkujący tym, że część (najniższych) stanów dziurowych będzie miała energie dodatnie. Mimo to, do opisu wciąż będziemy używać podanych wyżej sformułowań.

Wpływ modyfikacji energii jednocząstkowych, w szczególności w kontekście dalszych obliczeń wielociałowych, zostanie jeszcze poruszony w podsumowaniu tego rozdziału.

Podsumowując, na Rys. 4.3 widzimy, że w porównaniu z typowym schematem TB-CI, w którym wykonuje się tylko pojedyncze obliczenia TB, a następnie używa się uzyskanych stanów jako bazy w obliczeniach CI, w procedurze SCF-CI wykonuje się kilka dodatkowych obliczeń TB, co skutkuje zwiększeniem kosztów obliczeniowych. Niemniej jednak okazuje się, że zaledwie kilka iteracji (zwykle około 10) prowadzi do zbieżności energii stanów elektronowych i dziurowych w przedziale błędu rzędu μeV .



RYSUNEK 4.4: Stan podstawowy ekscytonu dla CPQD o rozmiarach $H=4$ nm i $D=23.5$ nm, obliczony z zastosowaniem różnych przybliżeń, w funkcji ilości stanów dziurowych uwzględnianych w obliczeniach CI. Mniejszy wykres pokazuje energię wiązania ekscytonu. Oznaczenia (s) i (p) odnoszą się do liczby stanów elektronowych, odpowiednio 1 i 3 (2 i 6 z uwzględnieniem spinu), będących bazą w obliczeniach CI. Każdy stan dziurowy jest więc w rzeczywistości parą energetycznie zdegenerowanych stanów, ze względu na spin (degeneracja Kramersa). [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

Chociaż potencjalnie czasochłonne, te dodatkowe wysiłki obliczeniowe są nie tylko konieczne do włączenia dodatkowego pola elektrycznego (gdzie standardowe podejście TB-CI nie uzbieżniałoby się), ale także przynoszą korzyści w przypadku bez uwzględnienia pola. Zobrazowane jest to na Rys. 4.4, gdzie energia ekscytono-

wego stanu podstawowego i energia wiązania ekscytonu (obliczona w odniesieniu do różnicy energii stanów e_1 i h_1) przedstawione są w funkcji ilości stanów dziurowych uwzględnionych w obliczeniach CI. W szczególności widzimy znaczącą różnicę pomiędzy przypadkiem z użyciem metody SCF oraz przypadkiem bez uwzględnienia interakcji elektronowo-dziurowych (przykładowo czerwone kółka oraz zielone trójkąty).

Jak pokazano na Rys. 4.4, w obliczeniach stanu podstawowego ekscytonu, użycie metody SCF znacząco poprawia otrzymane wyniki. Nawet w przypadku, gdy efekty korelacji są praktycznie zaniebane (tj. liczba stanów dziurowych jest równa 1), przeprowadzenie dodatkowych obliczeń SCF, jest bardziej korzystne, niż zaniebanie procedury samouzgodnionej i próby poprawy rezultatu poprzez zwiększenie liczby konfiguracji CI (uwzględnienie wyższych stanów dziurowych); co widzimy porównując niebieski trójkąt po lewej stronie wykresu z czerwonym kółkiem po stronie prawej. Podając konkretne wartości, dla pojedynczej konfiguracji elektron-dziura z SCF odpowiednia energia wiązania jest równa -18 meV, a więc porównywalna z energią -17.6 meV otrzymaną bez SCF za to z użyciem aż 192 konfiguracji elektron-dziura (6 stanów elektronowych razy 32 stany dziurowe, z uwzględnieniem spinu). Niemniej jednak, zwiększenie bazy CI po zastosowaniu SCF, prowadzi do dalszej poprawy jakości wyników, dodatkowo zmniejszając energię wiązania do -20.5 meV. Ewolucja energii ekscytonowych ma charakter schodkowy, co odzwierciedla charakter stanów dziurowych, które pogrupowane są w pary (np. h_1 i h_2), gdzie jeden ze stanów przypomina stan wiążący, a drugi antywiązący, z bardzo małą (rzędu meV) różnicą energii pomiędzy nimi. Zauważmy ponadto, że uwzględnienie wyższych stanów elektronowych (dwa dodatkowe stany o charakterze p , w porównaniu do pojedynczego stanu podstawowego typu s) ma sens tylko wtedy, gdy uwzględniona jest wystarczająca liczba stanów dziurowych (przykładowo, różnica pomiędzy niebieskimi i zielonymi trójkątami, widoczna dopiero dla liczby stanów dziurowych powyżej 6). Jednak ze względów praktycznych, uwzględnienie jeszcze większej liczby stanów elektronowych i dziurowych w obliczeniach CI jest w naszym przypadku niemożliwe, w związku z rosnącą złożonością obliczeniową wyznaczania elementów macierzowych operatora kulombowskiego (Podrozdział 2.4). Dodatkowo łączy się to też z koniecznością znajdowania wyższych stanów wzbudzonych dziur, które są energetycznie bardzo blisko siebie (quasi-zdegenerowane), co często stanowi ogromne wyzwanie dla algorytmów szukających wartości własnych macierzy rzadkich (Cullum i Willoughby, 2002).

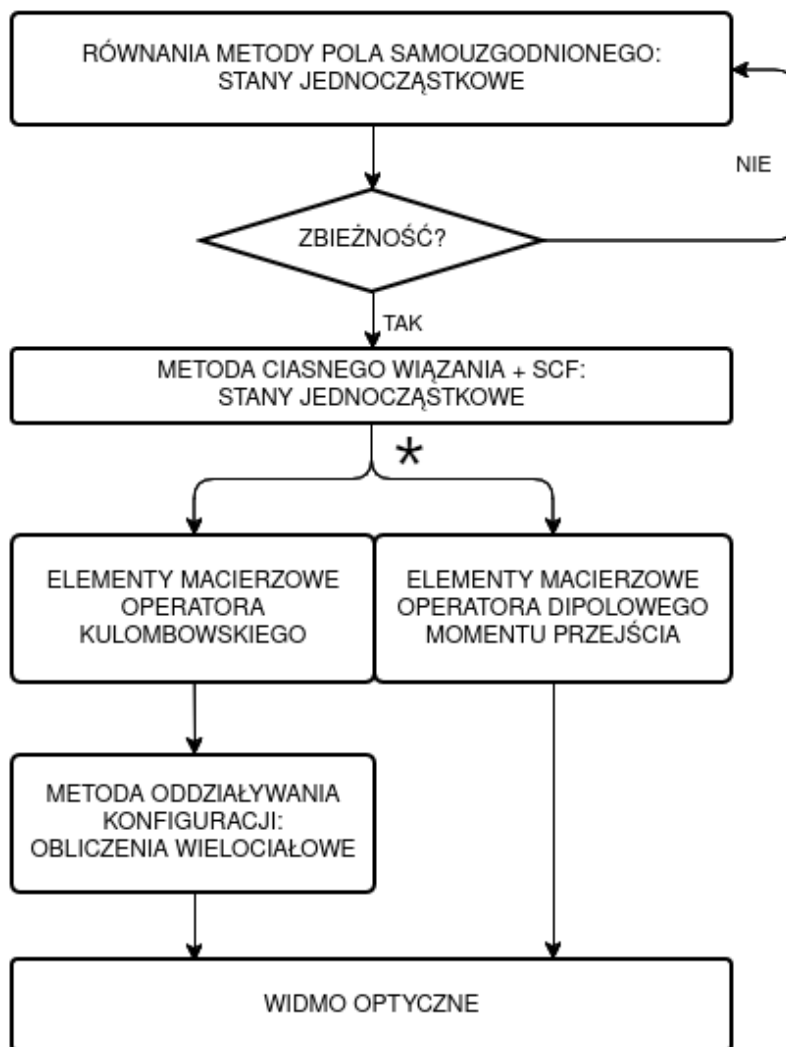
4.3 Podsumowanie

W rozdziale tym pokazaliśmy, że zastosowana przez nas metoda pola samouzgodnionego nie tylko umożliwia efektywne włączenie do modelowania pola elektrycznego, ale też znacznie polepsza wyniki obliczeń wielociałowych. W szczególności, nawet przeprowadzenie pojedynczej iteracji metody SCF pozwala na uzyskanie wyników jakościowo zbliżonych do podejścia w którym, w celu polepszenia wyników,

zwiększamy bazę stanów jednocząstkowych użytych do obliczeń.

Wykazaliśmy, że prawidłowe teoretyczne modelowanie systemów CPQD musi obejmować uwzględnienie interakcji elektron-dziura już na etapie obliczeń jednocząstkowych. Przede wszystkim, ich uwzględnienie w obliczeniach TB, prowadzi do znacznej redystrybucji przestrzennej rozkładu gęstości prawdopodobieństwa stanów dziurowych, sprawiając, że stają się one dobrej jakości bazą do dalszych obliczeń CI. Zaniedbanie interakcji na pierwszym etapie obliczeń, mimo tego, że efekty oddziaływania pomiędzy elektronami i dziurami są uwzględniane na późniejszym etapie (metoda oddziaływania konfiguracji), może skutkować brakiem możliwości prawidłowego uwzględnienia w modelowaniu dodatkowych potencjałów, takich jak spontaniczna polaryzacja lub zewnętrzne pole elektryczne.

Podsumowując, schemat obliczeń przedstawiliśmy na Rys. 4.5. W porównaniu do standardowego podejścia zobrazowanego na Rys. 2.8, pojawia się tutaj pętla odpowiadająca za procedurę SCF, przy czym oczywiście pętla ta zawiera każdorazowe policzenie odpowiednich potencjałów $V_{e/h}$. Komentarza wymaga też symbol *, pojawiający się po etapie uzyskania stanów jednocząstkowych. Ze względu na to, że metoda oddziaływania konfiguracji ma na celu uwzględnienie (między innymi) efektów interakcji elektronowo-dziurowej, przed przeprowadzeniem obliczeń z jej użyciem musimy odpowiednio zmodyfikować energie uzyskanych stanów. Polega to na odjęciu część energii związanej z oddziaływaniem ze stanem e_1 (stanami h_1, h_2) użytym(i) do obliczenia potencjału $V_{e/(h)}$ od wszystkich stanów dziurowych (elektronowych). W innym przypadku bowiem efekt ten byłby uwzględniony podwójnie.



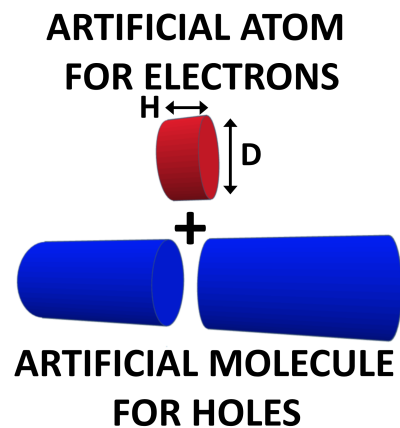
RYSUNEK 4.5: Schemat prowadzący od uzyskania stanów jednocząstkowych nanostruktury do obliczenia jej widma optycznego, zmodyfikowany przez dodanie procedury SCF.

Antywiążący charakter stanu podstawowego w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną

5

W rozdziale tym i kolejnym, przedstawimy wyniki obliczeń dla konkretnych układów, kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną (Akopian et al., 2010) typu II, o różnych wysokościach (H) oraz średnicach (D). Kropka kwantowa (Rys. 5.1) modelowana była przez umieszczenie segmentu ZB, o kierunku wzrostu $[111]$, pomiędzy dwiema sekcjami WZ, o kierunku wzrostu $[0001]$. Wysokość części ZB wahała się od 1 (pojedyncza sekwencja warstw ABC) do 5 nm, a średnica od 12 do 47 nm. W dalszej części pracy, przez odniesienie do wysokości kropki rozumiana jest wysokość sekcji ZB. Całkowita liczba atomów w kropkach, które były modelowane, osiągnęła prawie 4 miliony dla największego rozważanego układu.

CPQDs ze względu na swoją specyficzną budowę, nazywa się niekiedy sztucznymi atomami. Związane to jest, jak już wspominaliśmy wcześniej, z faktem, że związane w obrębie kropki elektrony mają dyskretne poziomy energetyczne (podobnie jak elektrony w atomach). Z kolei dwie sekcje wurcytu, w których zlokalizowane są dziury, tworzą swojego rodzaju quasi-molekułę, zbudowaną z lewej (lub dolnej) i prawej (lub górnej) sekcji wurcytu sprzęgniętych poprzez barierę blendy cynkowej.



RYSUNEK 5.1: Schemat badanych układów. Przez H i D oznaczony odpowiednio wysokość i średnicę CPQD. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

Pierwszym etapem naszych obliczeń było uzyskanie stanów jednocząstkowych i już na tym etapie trafiliśmy na ciekawe zagadnienie badawcze. Okazało się, że ze względu na specyficzną budowę CPQDs, dla pewnych ich rozmiarów, stan podstawowy dziury może mieć charakter antywiązący. Sytuacja ta, w połączeniu z efektami odkształceń, wynikającymi z niedopasowania stałych sieci ZB i WZ, prowadzić może do pojawienia się osobliwej struktury dwóch pików (Bouwes Bavinck et al., 2016) w widmie optycznym CPQDs.

Zanim przejdziemy do dokładnej analizy wyników, przypomnijmy pokrótce schemat obliczeń. Stany jednocząstkowe znajdowane są z wykorzystaniem metody ciasnego wiązania z parametryzacją sp^3s^* . Parametry z pracy Vogl et al., 1983 rozszerzyliśmy o elementy odpowiadające za interakcję spin-orbita (Podrozdział 2.3.3) i dopasowaliśmy do różnic w strukturach pasmowych blendy cynkowej i wurcytu (Podrozdział 3.1). W obliczeniach, wzorując się na pracy De i Pryor, 2010, założyliśmy wartość VBO równą 64.6 meV oraz wartość związaną z obecnością pola krystalicznego w fazie WZ równą 100 meV. Ponieważ wartości te w znaczący sposób wpływają na wyniki, w dalszej części pracy zostanie dokładniej przeanalizowany ich wpływ. W celu uwzględnienia interakcji elektronowo-dziurowych, przed przeprowadzeniem obliczeń wielociałowych, rozwiązany został układ sprzężonych równań (Rozdział 4). Kolejny, stanowiący duże wyzwanie, krok to policzenie elementów macierzowych operatora kulombowskiego. W tym celu użyta została najnowsza wersja kodu COULOMBO, który pozwala na przeprowadzenie wysoko wydajnych obliczeń w przestrzeni Fouriera (Podrozdział 2.4). Następnym etapem, mającym na celu uwzględnienie efektów oddziaływania i korelacji, były obliczenia z użyciem metody oddziaływania konfiguracji (Podrozdział 3.3). Znaczącą modyfikacją jest jednak użycie, jako funkcji wejściowych, stanów elektronowych i dziurowych obliczonych za pomocą SCF, zamiast stanów otrzymanych bezpośrednio z TB i nieuwzględniających interakcji elektronowo-dziurowych. Widma optyczne obliczone zostały z użyciem dipolowych momentów przejścia (Podrozdział 3.4.1). Efekty odkształceń, co będzie kluczowe w dalszej części rozdziału, uwzględnione zostały w macierzy hamiltonianu TB za pomocą reguł Slater-Koster i prawa skalowania Harrisona (Podrozdział 3.5).

5.1 Antywiązący charakter stanu podstawowego

Antywiązący charakter stanu podstawowego jest niezwykle i rzadką cechą mogącą występować w sztucznych molekułach, których przykładem jest (w odniesieniu do stanów dziurowych) kropka kwantowa definiowana fazą krystaliczną (Rys. 5.1). Do tej pory jego istnienie przewidziano (Jaskólski et al., 2004; Jaskólski et al., 2006) i zaobserwowano (Doty et al., 2009; Yakimov et al., 2012) w podwójnych kropkach kwantowych, a także w kryształach fotonicznych (Caselli et al., 2012) oraz w cząsteczkach adatomowych (Marques et al., 2017).

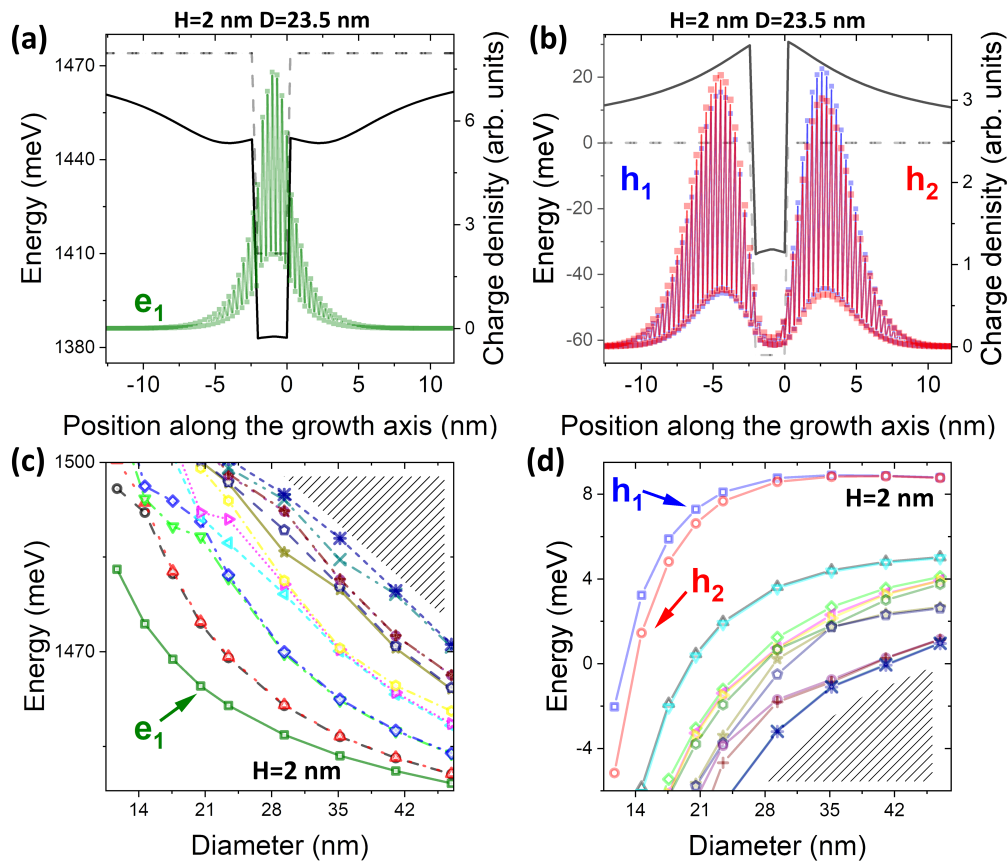
Na pierwszy rzut oka, można by argumentować, że funkcja falowa stanu podstawowego, ze względu na to, że nigdy nie przyjmuje wartości zerowej (Feynman i Co-

hen, 1956), nie może mieć charakteru antywiążącego. Jednak niemożność zmiany znaku, niezbędnego w przypadku stanów asymetrycznych, dotyczy tylko układów, w których nie uwzględniamy oddziaływania spin-orbita. W półprzewodnikowych kropkach kwantowych, występowanie oddziaływania spin-orbita (Chwiej i Szafran, 2010; Doty et al., 2009; Planelles et al., 2010) powoduje, że stan podstawowy może zmienić znak, a tym samym mieć charakter antywiążący. Widzimy zatem, że sytuacja w sztucznych molekułach może różnić się istotnie od tej w rzeczywistych molekułach dwuatomowych, gdzie stanem o niższej energii jest zawsze stan wiążący. Jest to interesujące zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i potencjalnych zastosowań. Tego typu stany quasi-molekularne mogłyby w zasadzie umożliwić inżynierię funkcji falowych, a tym samym kontrolowanie ich właściwości magnetycznych, spinowych i optycznych, co znaleźć może zastosowanie w optyce, transporcie oraz informatyce kwantowej (Sablon, 2008), a także symulacjach kwantowych (Caselli et al., 2012).

W dalszej części pokażemy, że specyficzna budowa badanych przez nas układów - dwie sekcje wurcytu rozdzielone sekcją blendy cynkowej, prowadzi do powstania quasi-molekularnych stanów dziurowych, które dla kropek o relatywnie dużych wysokościach i niewielkich średnicach mogą mieć charakter antywiążący.

Wyniki obliczeń jednocząstkowych, otrzymanych po zastosowaniu procedury SCF, przedstawione są na Rys. 5.2. W górnej części (Rys. 5.2 (a), (b)) widzimy rozkłady gęstości stanu podstawowego elektronu e_1 oraz dwóch pierwszych stanów dziurowych h_1 i h_2 , obliczonych dla konkretnej kropki kwantowej, o wymiarach $H = 2$ nm oraz $D = 23.5$ nm. Stan e_1 jest zlokalizowany głównie w sekcji ZB, przy czym widoczne są też znaczące „ogony” w obydwu sekcjach WZ. Przeciwnie wygląda sytuacja w przypadku stanów h_1 i h_2 , które są związane głównie w sekcjach WZ. Ich kształt jest jednak znacząco zmodyfikowany przez potencjał kulombowski pochodzący od stanów elektronowych. Całkowity potencjał wiążący, będący sumą potencjału wynikającego z różnicy w strukturze pasm ZB i WZ oraz potencjału kulombowskiego obliczonego w procesie SCF, zaznaczony jest czarną ciągłą linią. Widzimy więc wyraźny efekt „przyciągania” elektronu przez dziurę i vice versa, w otoczeniu kropki kwantowej. Stany h_1 i h_2 , bardzo do siebie podobne, wykazują jednak pewną asymetrię. Przejawia się ona w różnicach w wysokości pików. Dla stanu h_1 (niebieskiego) wyższy pik występuje w prawej sekcji WZ, podczas gdy dla stanu h_2 (czerwonego) pojawia się on w sekcji lewej. Różnica ta jest możliwa, ze względu na brak symetrii rotacyjno-inwersyjnej (na kierunku wzrostu). Ogólna symetria układu zredukowana jest do grupy punktowej C_{3v} (Singh i Bester, 2009), będącej podgrupą C_{6v} , która charakteryzowała materiał w przypadku kryształu objętościowego. Dokładny kształt rozkładu gęstości prawdopodobieństwa, w szczególności w przypadku stanów dziurowych, zależy silnie od wymiarów CPQD.

W dolnej części Rys. 5.2, przedstawione są widma energetyczne stanów elektronowych i dziurowych w funkcji średnicy kropki. Widzimy, że stany te, w obu przypadkach, przejawiają podobny trend, a mianowicie ich energia obniża się w miarę wzrostu średnicy kropki. Jednak ich struktura poziomów energetycznych znacząco się od siebie różni. W przypadku elektronów, widmo przypomina strukturę powło-



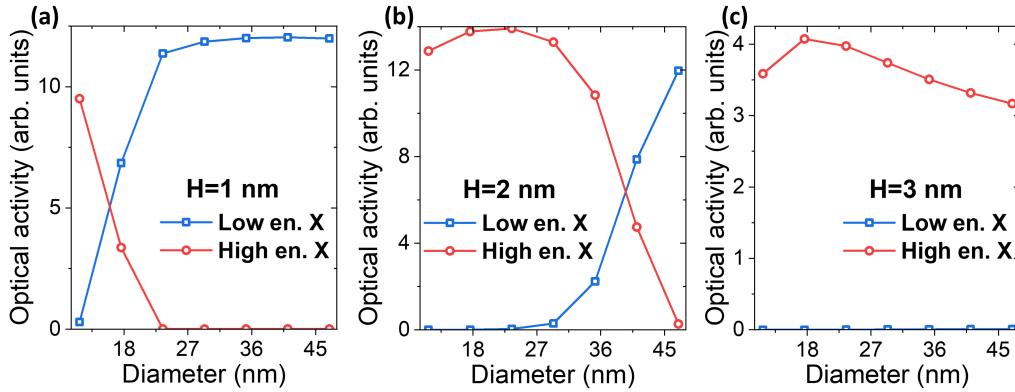
RYSUNEK 5.2: Rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla (a) stanu podstawowego elektronu e_1 i (b) stanu podstawowego dziury h_1 oraz pierwszego stanu wzbudzonego dziury h_2 , wraz z odpowiednimi potencjałami ograniczającymi (ciągłe linie) dla CPQD o wysokości 2 nm i średnicy 23.5 nm. Dla porównania (przerywane linie) przedstawiono potencjał związany jedynie z różnicami wartości energii pasm dla ZB i WZ. Energie kilku najniższych (c) stanów elektronowych oraz (d) stanów dziurowych dla CPQD o $H = 2$ nm w funkcji średnicy D . Zakreskowane obszary symbolicznie oznaczają wyższe stany wzbudzone. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

kową, charakterystyczną dla pojedynczej kropki kwantowej (1 stan typu s , 2 stany typu p itd.). Inaczej wygląda sytuacja w przypadku dziur, gdzie pojawiają się pary, zbliżonych do siebie energetycznie, stanów o charakterze quasi-molekularnym. Struktura taka spójna jest z obrazem sztucznej molekuly tworzonej przez sekcje WZ (Rys. 5.1). Rozszczepienie pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym dziury silnie zależy od średnicy kropki, waha się ono od kilku meV dla najmniejszej średnicy do zaledwie $12 \mu\text{eV}$ dla średnicy największej.

Rozkład gęstość prawdopodobieństwa pokazany na Rys. 5.2 (b) sam w sobie, ze względu na wysoce oscylujący charakter (związany z warstwowym ułożeniem

atomów), nie pozwala w prosty sposób określić charakteru stanu dziurowego. Jednak, ponieważ elektronowy stan podstawowy ma dobrze zdefiniowaną symetrię typu s (parzystość równa 1), obliczenie intensywności przejścia (proporcjonalnej do kwadratu modułu dipolowego momentu przejścia) dla rekombinacji pary elektron-dziura pozwala na pośrednie wyznaczenie symetrii stanu dziurowego.

W tym celu zbadaliśmy aktywność optyczną dla stanów ekscytonowych uzyskanych z obliczeń CI, przeprowadzonych dla stanu elektronowego e_1 oraz stanów dziurowych h_1 i h_2 . Każdy ze stanów ekscytonowych tworzony będzie z konfiguracji elektronowo-dziurowych, przy czym niższy energetycznie stan będzie zdominowany przez wkład od $|1\rangle_e |1\rangle_h$, a wyższy przez wkład od $|1\rangle_e |2\rangle_h$. Sytuacja taka pozwala nam na wyciągnięcie wniosków dotyczących wiążącego (parzystość równa 1) albo antywiążącego (parzystość równa 0) charakteru stanu podstawowego dziury h_1 , na podstawie aktywności optycznej stanu podstawowego ekscytonu. Wyniki obliczeń dla dwóch najniższych gałęzi ekscytonowych przedstawione są na Rys. 5.3.



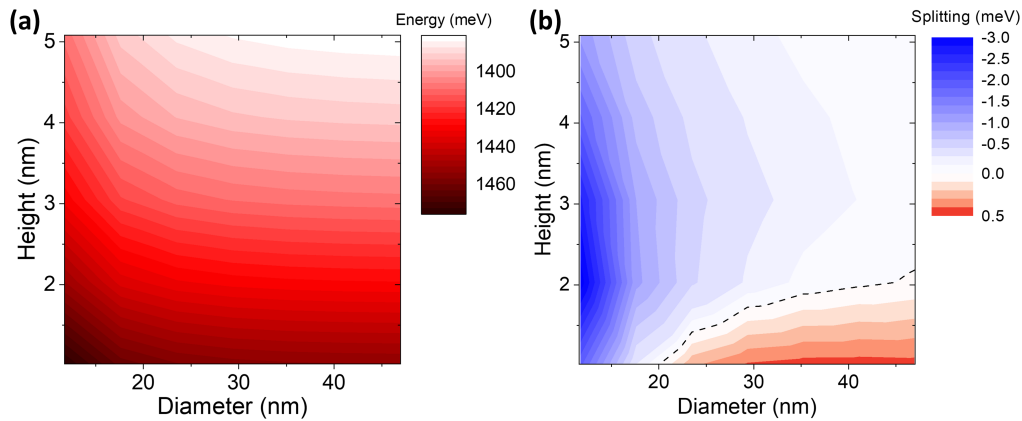
RYSUNEK 5.3: Aktywność optyczna dwóch najniższych gałęzi ekscytonowych w funkcji średnicy, dla trzech różnych wysokości kropki kwantowej (a-c). Dla $H = 3$ nm niższy stan ekscytonowy (niebieskie prostokąty) jest nieaktywny optycznie dla każdej ze średnic, co wskazuje na antywiązący charakter stanu dziurowego. Dla pozostałych wysokości zachowanie jest bardziej skomplikowane, wyższa gałąź ekscytonowa (czerwone kółka) staje się optycznie nieaktywna bądź obydwie gałęzie zmieniają swoją jasność. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

W rzeczywistości, w związku z uwzględnieniem w modelowaniu obecności spinu, każda z gałęzi składa się z czterech stanów ekscytonowych będących liniową kombinacją wielu konfiguracji (choć zdominowaną przez konfiguracje zbudowane ze stanów podstawowych elektronu i dziury). Po uwzględnieniu spinu, zamiast pojedynczej konfiguracji $|1\rangle_e |1\rangle_h$, rozważamy $|1\rangle_e^\uparrow |1\rangle_h^\downarrow$, $|1\rangle_e^\uparrow |1\rangle_h^\uparrow$, $|1\rangle_e^\downarrow |1\rangle_h^\uparrow$, $|1\rangle_e^\downarrow |1\rangle_h^\downarrow$, gdzie przez \uparrow i \downarrow oznaczamy symbolicznie kierunki spin-góra i spin-dół. Ze względu na reguły wyboru dotyczące spinu, stany te będą dzielić się na dwie nieznacznie od siebie oddalone energetycznie grupy, pierwszą składającą się z dwóch stanów ciemnych (zdominowanych przez konfiguracje o równoległym ustawieniu spinów

elektronu i dziury) i drugą z dwóch stanów jasnych (zdominowanych przez konfiguracje o anty-równoległym ustawieniu spinów). Zarówno stany jasne jak i ciemne są zdegenerowane, a wiąże się to z symetrią układu C_{3v} , dla której nie występuje rozszczepienie struktury subtelnej (Singh i Bester, 2009). Jednak, nawet w przypadku przejść spinowo dozwolonych, mogą one pozostać optycznie nieaktywne, jeśli dipolowy moment przejścia pomiędzy stanem elektronowym, a stanem dziurowym zanika. Zachowanie takie oczekiwane jest dla stanu elektronowego o symetrii typu s oraz stanu dziurowego o charakterze antywiązącym, ze względu na różne parzystości tych stanów. W takiej sytuacji zanikająca aktywność optyczna gałęzi ekscytonowej zdominowanej przez wkład od konfiguracji $|1\rangle_e |1\rangle_h$ będzie bezpośrednim wskaźnikiem antywiążącego charakteru stanu podstawowego dziury h_1 .

Jak pokazano na Rys. 5.3 dla większej wysokości kropki kwantowej ($H = 3$ nm) najniższa gałąź ekscytonowa pozostaje optycznie nieaktywna dla szerokiego zakresu średnic, co zgodnie z powyższą dyskusją oznacza, że dziurowy stan podstawowy ma charakter antywiązący. Analogicznie wyższa gałąź ekscytonowa wykazuje silną aktywność optyczną dla całego zakresu średnic, co wskazuje na wiążący charakter pierwszego stanu wzbudzonego dziury. Dla mniejszej wysokości CPQD wynoszącej 2 nm, stan podstawowy dziury o charakterze antywiązącym pojawia się dla zakresu średnic do 27 nm. W przypadku najmniejszej kropki kwantowej ($H = 1$ nm) sytuacja jest odwrotna: dla większych średnic niższa gałąź ekscytonowa staje się optycznie aktywna, dziurowy stan podstawowy ma zatem charakter wiążący. Jednak, nawet w przypadku małej wysokości CPQD, dla małej średnicy (13.7 nm) ponownie pojawia się dziurowy stan podstawowy o charakterze antywiązącym. Dla pewnych kombinacji wysokości/średnicy, sytuacja staje się bardziej skomplikowana, pojawia się obraz pośredni, w którym oba stany zamieniają się miejscami lub mieszają swoją aktywność optyczną. Niezależnie od tego, widzimy pewną zależność charakteru dziurowego stanu podstawowego od średnicy kropki kwantowej, występującą dla wszystkich jej wysokości.

W celu dalszej analizy, na Rys. 5.4 przedstawiamy wyniki obliczeń dla CPQDs o pięciu różnych wysokościach i siedmiu różnych średnicach. Dla czytelności, wyniki przedstawione są w postaci wykresu konturowego. Po lewej stronie (Rys. 5.4 (a)) pokazana jest energia stanu podstawowego ekscytonu, widoczna jest silnie monotoniczna zależność związana ze zmniejszeniem zarówno wysokości, jak i średnicy kropki kwantowej. Zależność ta jest bardziej widoczna w przypadku wysokości, co związane jest z silniejszym ograniczeniem przestrzennym dla elektronu w sekcji ZB; zwiększenie rozmiaru studni powoduje zmniejszenie energii stanu elektronowego. Po prawej stronie (Rys. 5.4 (b)) zobrazowane jest rozszczepienie pomiędzy stanami dziurowymi h_1 i h_2 , nasycenie barwy jest proporcjonalne do wielkości rozszczepienia, a kolor (niebieski/czerwony) wskazuje na charakter stanu podstawowego dziury (antywiązący/wiązący). Widzimy, że w kropkach kwantowych o dużej wysokości lub małej średnicy stan podstawowy dziury ma charakter antywiązącym, podczas gdy w kropkach o małej wysokości, mających jednocześnie dużą średnicę stan ten ma charakter wiążący; wynik ten pozostaje w zgodzie z wcześniejszą analizą (Rys. 5.3). Zależność rozszczepienia, pomiędzy dwoma najniższymi stanami dziurowymi, od



RYSUNEK 5.4: Wykresy konturowe ilustrujące zależność (a) energii ekscytonowego stanu podstawowego i (b) rozszczepienia pomiędzy dwoma najniższymi stanami dziurowymi (h_1 i h_2) od rozmiarów kropki. Linia przerywana rozdziela obszar, gdzie wartość rozszczepienia jest ujemna (kolor niebieski), a dziurowy stan podstawowy ma charakter antywiązący, od obszaru, gdzie wartość rozszczepienia jest dodatnia (kolor czerwony), a dziurowy stan podstawowy ma charakter wiążący. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

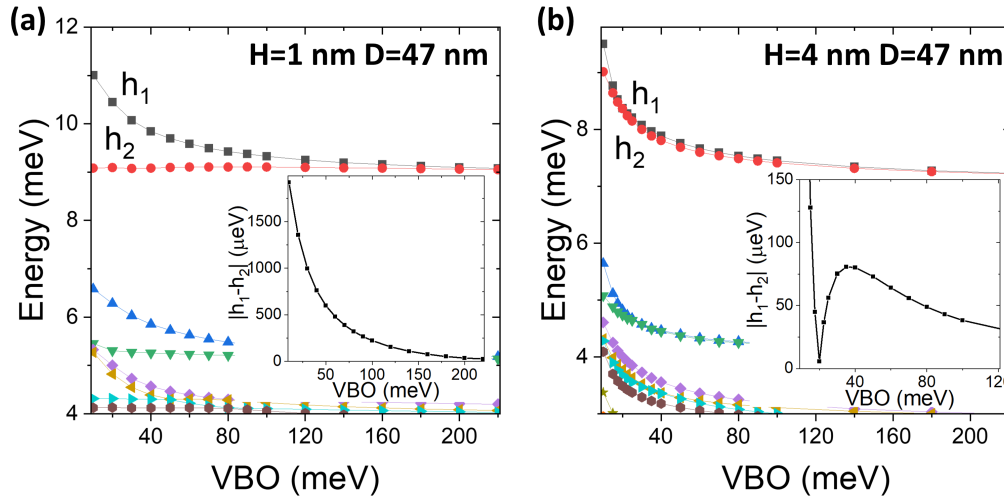
rozmiarów kropki kwantowej jest zgodna z przedstawieniem CPQD jako systemu utworzonego przez stany dziurowe zlokalizowane w dwóch sekcjach WZ i sprzężone ze sobą przez obszar ZB. Wartość tego sprzężenia zmienia się wraz z szerokością bariery (wysokością kropki), choć jak widać w lewym górnym rogu Rys. 5.4 (b) nie jest to zmiana monotoniczna, bowiem osiąga ona swe maksimum dla $H = 2-3$ nm.

5.2 Przesunięcie pasma walencyjnego

Rozsądnie jest założyć, że rozszczepienie między dwoma najniższymi stanami dziurowymi będzie zależeć, nie tylko od szerokości, ale również od wysokości bariery ZB. Wysokość ta definiowana jest poprzez przesunięcie wierzchołków pasm walencyjnych (VBO) pomiędzy fazami blendy cynkowej i wurcytu. W części tej przeanalizujemy wpływ VBO na widmo energetyczne dziur poprzez sztuczne zmienianie jego wartości. Efekt ten jest dodawany do modelowania poprzez odpowiednią modyfikację elementów diagonalnych w metodzie ciasnego wiązania (Podrozdział 3.6.2). Jako domyślną wartość, stosowaną w obliczeniach, których wyniki prezentujemy w pozostałych częściach pracy, zakładamy VBO równe 64.6 meV (De i Pryor, 2010).

W przypadku stanów dziurowych, sztuczne zwiększenie wartości VBO prowadzi do wzrostu wysokości odczuwanej przez nie bariery ZB. Jak można było się spodziewać, efekt taki, zwiększający separację pomiędzy sekcjami WZ w których są zlokalizowane dziury, w ogólności prowadzi do zmniejszenia rozszczepienia między

energiami stanów dziurowych. Dokładna analiza, dla dwóch rozmiarów CPQDs, przedstawiona jest na Rys. 5.5.



RYSUNEK 5.5: Energie dwóch najniższych stanów dziurowych h_1 i h_2 oraz rozszczepienie energii pomiędzy nimi (mniejsze wykresy) w funkcji wartości VBO, dla dwóch CPQDs o wyraźnie różnych wysokościach: (a) 1 nm i (b) 4 nm i takiej samej średnicy (47 nm). Dla mniejszej kropki kwantowej (a), w przedziale rozważanych wartości VBO, h_1 nie krzyżuje się z h_2 , tym samym h_1 zachowuje swój charakter wiążący. Jednak w wyższej kropce (b) dla małej wartości VBO (20 meV) występuje krzyżowanie się stanów dziurowych, zatem dla większych wartości VBO dziurowy stan podstawowy ma charakter antywiązący. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

Jak widzimy na Rys. 5.5 (a), dla CPQD o wysokości 1 nm i średnicy 47 nm, rozszczepienie pomiędzy stanami h_1 i h_2 zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości VBO. Dla układu tego, dla przyjętej referencyjnej wartości VBO = 64.6 meV, stan podstawowy dziury h_1 ma charakter wiążący (Rys.5.4 (b)). Z tego też powodu, stan h_1 jest bardziej podatny na zmiany VBO niż stan h_2 o charakterze antywiązącym. Jest to zgodne z uproszczonym obrazem stanu wiążącego, jako mającego większą wartość rozkładu gęstość prawdopodobieństwa pomiędzy dwoma głównymi maksimami, tj. w naszym przypadku w obszarze bariery ZB. Zmniejszenie wartości sprzężenia w obszarze ZB, poprzez zwiększenie wysokości bariery, prowadzi do wzrostu energii stanu o charakterze wiążącym.

Dla większej kropki kwantowej o wysokości wynoszącej 4 nm (Rys. 5.5 (b)), rozszczepienie energii pomiędzy stanami dziurowymi jest znacznie mniejsze (ponad 10-krotnie), co spowodowane jest szerszą barierą ZB, a tym samym mniejszym sprzężeniem występującym w jej obszarze. Ponadto, zachowanie dwóch najniższych stanów dziurowych h_1 i h_2 jest bardziej skomplikowane, w szczególności stany te krzyżują się ze sobą (co widoczne jest na mniejszym wykresie na Rys. 5.5 (b)) dla

wartości VBO wynoszącej około 20 meV. Skutkuje to zmianą charakteru stanu podstawowego, z wiążącego na antywiązący, co spójne jest z Rys. 5.4 (b).

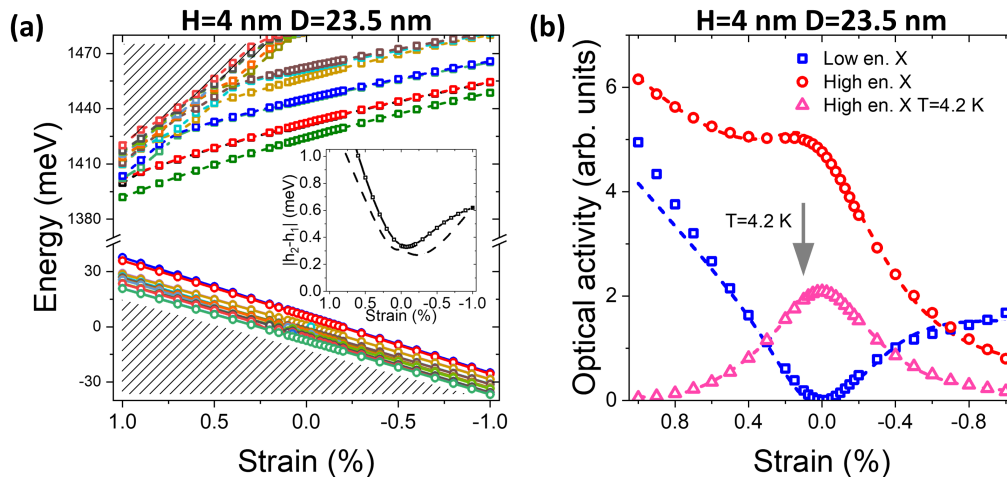
Podobne krzyżowanie poziomów dziurowych obserwuje się również dla kropek o wysokości 2 i 3 nm (dla VBO równego odpowiednio 35 i 30 meV; przy założeniu tej samej średnicy równej 47 nm). Stan podstawowy dziury, który dla przypadku VBO=0 meV, ma charakter wiążący, po krzyżowaniu poziomów, następującym na skutek zwiększania wartości VBO, zmienia charakter na antywiązący. Ze względu na to, że krzyżowania te występują dla stosunkowo małych wartości VBO, spodziewamy się, że pomimo szerokiego zakresu możliwych wartości VBO opisanych w literaturze, stan podstawowy o charakterze antywiązącym będzie występować w CPQDs o wystarczająco dużej wysokości.

5.3 Odształcenia

Efekty odształceń w CPQD są często pomijane lub zakłada się, że są stosunkowo niewielkie (Akopian et al., 2010; Bouwes Bavinck et al., 2016; Taherkhani et al., 2017), przy czym podawane w literaturze wartości niedopasowania sieci dla InP wahają się od 0.2% do około 1%. Niemniej jednak odształcenia wpływają na strukturę pasmową kryształu objętościowego poprzez stosunkowo duże potencjały deformacyjne, rzędu kilku eV (Vurgaftman et al., 2001). Zatem nawet niewielkie odształcenie może, w teorii, prowadzić do znaczących przesunięć wartości energii stanów jednocząstkowych, znacznie większych niż wartość rozszczepienia pomiędzy stanami dziurowymi o charakterze wiążącym i antywiązącym.

Zakładamy tutaj, że stała sieci jest większa w obszarze ZB ($a_{ZB} = 5.8687 \text{ \AA}$), a tym samym występujące tam odształcenia mają charakter ściskający (ujemny ślad tensora odształceń). Jednak dla kompletności badamy również przypadek mniejszej (niż WZ) stałej sieci ZB, prowadzący do występowania odształceń rozciągających (czyli dodatnim śladem tensora odształceń). Ponieważ większe wartości (powyżej 1% co do wartości bezwzględnej) odształceń dla sieci ZB/WZ nie były raportowane w literaturze (Dacal i Cantarero, 2011; Faria Junior i Sipahi, 2012; Kriegner et al., 2011; Marquardt et al., 2017), w dalszej analizie ograniczymy się do rozsądnego zakresu wartości od -1% do 1%.

Zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku, odształcenia ściskające/rozciągające prowadzą do ogólnego przesunięcia energii elektronów, odpowiednio ku fioletowi/czerwieni. Odształcenie, mimo że występuje głównie w obszarze ZB, może też przenikać poza kropkę, do segmentów WZ (Pryor et al., 1998), a tym samym wpływać również na energie stanów dziurowych. Szczegółowy wpływ odształceń na widma energetyczne stanów elektronowych i dziurowych, dla kropki kwantowej o wysokości $H = 4 \text{ nm}$ i średnicy $D = 23,5 \text{ nm}$, przedstawiony został na Rys. 5.6(a). Zauważmy, że w przypadku dużych odształceń rozciągających następuje szybka redukcja wartości energii wyższych stanów elektronowych (Marquardt et al., 2017), co widać w lewej górnej części wykresu. W sytuacji takiej możliwa jest zmiana kolejności stanów, szczególnie w kropkach o mniejszej średnicy.



RYSUNEK 5.6: Wpływ odkształceń na (a) widma energetyczne elektronów i dziur oraz (b) aktywność optyczną dwóch najniższych gałęzi ekscytonowych, z uwzględnieniem wpływu temperatury. Liniami przerywanymi zaznaczony jest wynik dopasowania do modelu opisanego w tekście. Rozważany zakres odkształceń przechodzi od rozciągających (znak dodatni) do ściskających (znak ujemny). Mniejszy wykres w części (a) przedstawia ewolucję rozszczepienia pomiędzy dwoma najniższymi stanami dziurowymi w funkcji odkształcenia, dla porównania zaznaczono też wynik dopasowania do modelu (czarna przerywana linia). [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

W efekcie zmiany energii stanów jednocząstkowych, obserwujemy także analogiczne przesunięcie energii stanu podstawowego ekscytonu; dla odkształceń ściskających przesunięcie ku fioletowi, a dla odkształceń rozciągających przesunięcie ku czerwieni. Przykładowo, dla analizowanej CPQD o wymiarach $H = 4$ nm i $D = 23.5$ nm (Rys. 5.6) dla odkształcenia -1% (ściskającego), przesunięcie to ma wartość 57 meV. W przypadku mniejszych kropek kwantowych, wartości przesunięć są większe (ok. 80 – 90 meV). Podobny efekt, o przeciwnym znaku przesunięcia, pojawia się dla odkształcenia rozciągającego.

Podobnie jak na widmo energii, odkształcenia silnie wpływają także na widmo optyczne ekscytonów, co pokazano na Rys. 5.6 (b). W przypadku braku odkształceń niższa gałąź ekscytonowa nie jest optycznie aktywna, co wskazuje na antywiązący charakter stanu podstawowego dziury. Wraz ze zwiększającą się wartością odkształcenia ściskającego (ujemnego), obie gałęzie zaczynają niejako zmieniać się swoją aktywnością optyczną, aktywność niższej gałęzi monotonicznie wzrasta, podczas gdy dla gałęzi wyższej wartość ta monotonicznie maleje. W przypadku dużych odkształceń ściskających aktywność optyczna niższej gałęzi może nawet przewyższyć aktywność gałęzi wyższej. Zachowanie takie wskazuje na to, że pod wpływem odkształceń, następuje silne mieszanie się stanów o charakterze wiążącym i antywiązącym. Co więcej, odkształcenie ściskające jest również odpowiedzialne za ogólną

redukcję całkowitej aktywności optycznej (zsumowanej z obu gałęzi), co związane jest ze zmniejszonym przestrzennym nakładaniem się na siebie stanów elektronowych i dziurowych.

W typowym eksperymencie fotoluminescencyjnym aktywność optyczna ekscytonów jest zależna również od temperatury, która wpływa na prawdopodobieństwa obsadzeń stanów ekscytonowych (Dekel et al., 2000). W zwykłych kropkach kwantowych (typu I) odstęp energii pomiędzy najniższym stanem ekscytonowym (powłoka s), a wzbudzonymi stanami ekscytonowymi (powłoka p) jest tak duży, że w eksperymentach w niskiej temperaturze (4.2 K) wyższe stany pozostają (praktycznie) nieobsadzone, a zatem są optycznie nieaktywne (nie partycypują) w procesie fotoluminescencji. W przypadku CPQD powinno to odgrywać mniejszą rolę, ponieważ odstęp energii między niższą i wyższą gałęzią ekscytonową jest znacznie mniejszy (zwykle o wartościach poniżej 1 meV). Jednak przy $T = 4.2$ K (czyli kT równym 0.36 meV, gdzie k jest stałą Boltzmana) zauważalnie zmniejsza się prawdopodobieństwo obsadzenia wyższej gałęzi ekscytonowej, a tym samym zmniejsza się jej aktywność optyczna. Efekt ten pokazany jest na Ryc. 5.6 (b) (różowe trójkąty), gdzie, po uwzględnieniu wpływu temperatury, widać wyraźny spadek aktywności optycznej dla wyższej gałęzi ekscytonowej.

5.3.1 Model odkształceń

Dla lepszego zrozumienia roli odkształceń, rozważmy prosty model, pomijający efekty oddziaływania i korelacji między elektronami i dziurami.

Hamiltonian ekscytonowy rozpiszmy w bazie dwóch funkcji powiązanych z lewą $|L\rangle = |e_1\rangle |h_L\rangle$ i prawą $|R\rangle = |e_1\rangle |h_R\rangle$ częścią CPQD, gdzie e_1 jest stanem elektronowym, a h_L i h_R odpowiednimi stanami dziurowymi. Ma on postać macierzy 2×2 :

$$H_{LR} = \begin{bmatrix} E_L & t \\ t & E_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E & t \\ t & E + \Delta \end{bmatrix}. \quad (5.1)$$

W powyższym wyrażeniu człon t jest odpowiedzialny za sprzężenie stanów dziurowych zlokalizowanych w lewym i prawym segmencie wurcytu, poprzez występującą między nimi sekcję blendy cynkowej, a Δ jest różnicą energii między stanami ekscytonowymi w obu segmentach. Ze względu na symetrię układu C_{3v} , możliwa jest sytuacja w której energie ekscytonowe E_L i E_R mają różne wartości; podobnie jak było to możliwe dla stanów dziurowych.

Wektory własne macierzy (5.1) będą mieć postać: $|1\rangle = \alpha_1 |L\rangle + \beta_1 |R\rangle$ i $|2\rangle = \alpha_2 |L\rangle + \beta_2 |R\rangle$, gdzie $\alpha_{1/2}$ i $\beta_{1/2}$ będą odpowiednimi współczynnikami rozwinięcia. Aktywność optyczną danego stanu możemy policzyć ze wzoru $I_{1/2} = |M|^2 (\alpha_{1/2} + \beta_{1/2})^2$, gdzie M to element macierzowy operatora dipolowego momentu przejścia, traktowany tutaj jako parametr. Stany elektronowe i dziurowe muszą mieć tą samą parzystość, aby utworzony przez nie stan był stanem jasnym. W najprostszym przypadku, z $\Delta = 0$ i $t < 0$, dziurowy stan podstawowy ma charakter wiążący ($\alpha_1 = \beta_1 = 1/\sqrt{2}$), a stan wzbudzony ma charakter antywiązący

($\alpha_2 = -\beta_2 = 1/\sqrt{2}$). W takim przypadku $I_1 = |M|^2$ i $I_2 = 0$, więc czysty stan antywiązący ma dokładnie zerową aktywność optyczną.

Do modelu możemy włączyć niewielkiej wartości odkształcenia, przy założeniu że są one liniowo zależne (od występującego odkształcenia). Dodajemy je zarówno dla wyrazów diagonalnych jak i pozadiagonalnych:

$$H_{LR}^{strain} = \begin{bmatrix} E + a_L\epsilon & t + a_{LR}\epsilon \\ t + a_{LR}\epsilon & E + \Delta + a_R\epsilon \end{bmatrix}, \quad (5.2)$$

gdzie ϵ jest odkształceniem (wartością niedopasowania sieci), a a_L, a_R są współczynnikami (potencjałami deformacyjnymi) odpowiedzialnymi za przesunięcia energetyczne odpowiednio w lewej i prawej sekcji WZ. Przesunięcia te mogą mieć różne wartości. Współczynnik a_{LR} opisuje zmianę wartości całki międzywęzłowej, wynikającą ze zmiany wysokości bariery, występującą na skutek odkształceń.

Hamiltonian z równania (5.1) możemy rozpisać także w bazie dwóch innych stanów ekscytonowych - jednego ze stanem dziurowym o charakterze antywiązącym (A) i drugiego ze stanem dziurowym o charakterze wiążącym (B):

$$H_{AB} = \begin{bmatrix} E + t + \frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & E - t + \frac{\Delta}{2} \end{bmatrix}. \quad (5.3)$$

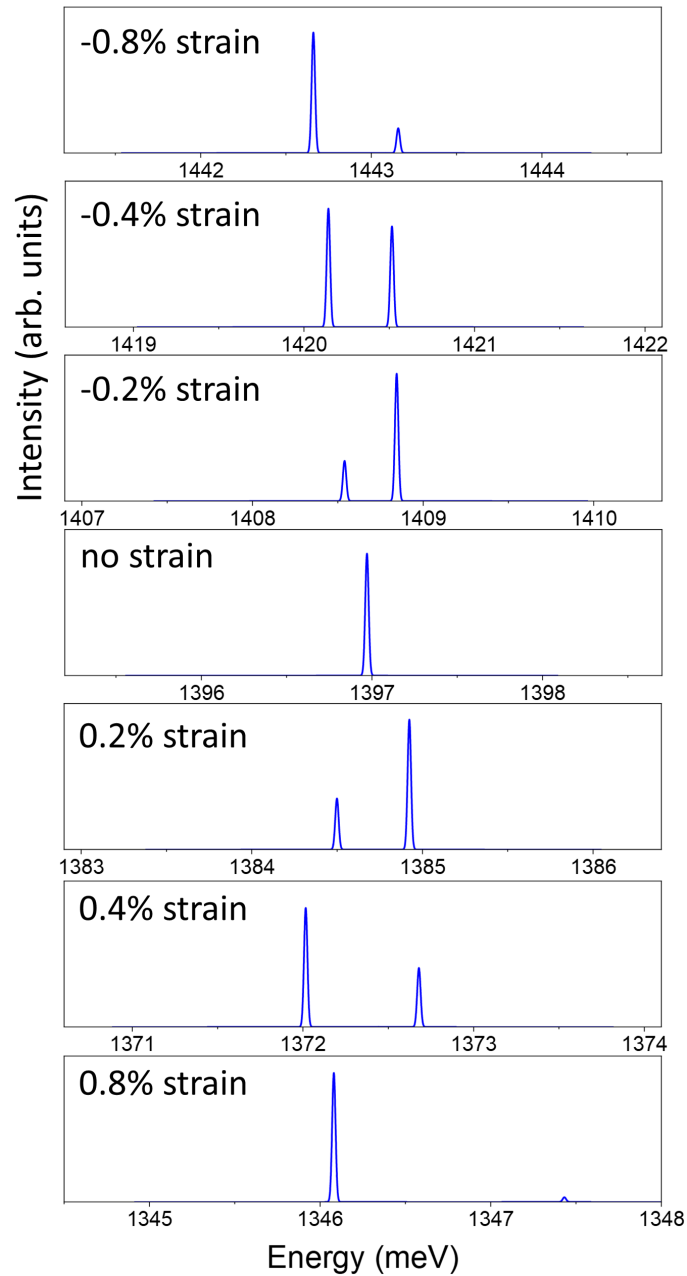
Podobnie, w bazie stanów A i B, możemy rozpisać hamiltonian uwzględniający odkształcenia (Rów. 5.2):

$$H_{AB}^{strain} = H_{AB} + \epsilon \begin{bmatrix} a_A & a_{AB} \\ a_{AB} & a_B \end{bmatrix}. \quad (5.4)$$

H_{AB}^{strain} jest sumą hamiltonianu nieuwzględniającego odkształceń - H_{AB} oraz części odpowiedzialnej za ich efekty, gdzie współczynnik $a_{A/B} = (a_L + a_R \mp 2a_{LR})/2$ opisuje potencjały deformacyjne dla przypadków, odpowiednio, antywiązącego i wiążącego, podczas gdy $a_{AB} = (a_L - a_R)/2$ odpowiada za efekty mieszania się stanów o charakterze wiążącym i antywiązącym spowodowane obecnością odkształceń.

Parametry, występujące w powyższych równaniach, znaleźliśmy przez dopasowanie do wyników obliczeń metodami atomistycznymi, uzyskując: $E = 1397.221$ meV, $t = 0.156$ meV, $\Delta = -0.056$ meV. Parametry a_A, a_B i a_{AB} różniły się w zależności od rodzaju odkształceń i wynosiły odpowiednio: $a_A = -57.48$ meV, $a_B = -56.99$ meV, $a_{AB} = 0.271$ meV dla odkształceń ściskających i $a_A = -57.206$ meV, $a_B = -57.26$ meV, $a_{AB} = 0.669$ meV dla odkształceń rozciągających. Wyniki dopasowania przedstawione są za pomocą przerywanych linii na Rys. 5.6 (b). Widzimy bardzo dobre dopasowanie modelu do punktów z obliczeń atomistycznych, także w przypadku uwzględnienia wpływu temperatury na prawdopodobieństwo obsadzenia wyższej gałęzi ekscytonowej. Powyższy model posłużył także do obliczenia rozszczepienia pomiędzy najniższymi stanami dziurowymi, co przedstawione jest na mniejszym wykresie Rys. 5.6 (a) (przerywana linia). Jednak, ze względu na prostotę modelu, nie można go dopasować z tak dobrą dokładnością, jak miało to miejsce w przypadku aktywność optycznej.

5.3.2 Struktura podwójnego pikę



RYSUNEK 5.7: Ekscytonowe widmo emisyjne dla CPQD o wymiarach $H = 4$ nm i $D = 23.5$ nm w funkcji odkształceń. W przypadku braku odkształceń występuje tylko jedna linia. Dla odkształceń o wartościach pośrednich, pojawia się charakterystyczna struktura podwójnego pikę, która jest wynikiem mieszania się stanów wiążącego i antywiążącego. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022a)]

Na koniec, aby lepiej zilustrować ewolucję intensywności emisji CPQD w funkcji odkształceń, na Rys. 5.7 ponownie pokazane jest widmo optyczne, tym razem w postaci pików fotoluminescencji, z uwzględnieniem wpływu temperatury oraz z uwzględnieniem skończonych szerokości linii ($10 \mu\text{eV}$). W przypadku braku odkształceń, w widmie występuje pojedyncza linia, związana z emisją z wyższej (ze stanem dziurowym o charakterze wiążącym h_2) gałęzi ekscytonowej, podczas gdy niższa gałąź ekscytonowa (ze stanem dziurowym o charakterze antywiązącym h_1) pozostaje optycznie nieaktywna. Inaczej sytuacja przedstawia się dla odkształcenia większego niż 0.8% (zarówno rozciągającego, jak i ściskającego), większa emisja związana jest z niższą gałęzią ekscytonową, podczas gdy emisja z gałęzi wyższej systematycznie maleje. Czynnikiem ten jest dodatkowo tłumiony przez wzrost różnicy energii między stanem podstawowym, a stanem wzbudzonymi, a tym samym zmniejszeniem prawdopodobieństwa obsadzenia stanu wyższego. Dla pośrednich wartości odkształcenia, w widmie pojawia się charakterystyczna struktura podwójnego pików (Bouwes Bavinck et al., 2016), gdzie pierwszy z nich występuje dla niższej energii, a drugi - dominujący dla energii wyższej (przypadek odkształceń $\pm 0.2\%$) lub obydwa piki są porównywalnej wysokości (przypadek odkształceń -0.4%).

5.4 Podsumowanie

Podsumowując krótko wyniki przedstawione w tym rozdziale, pokazaliśmy, że w CPQD może występować nietypowy dziurowy stan podstawowy o charakterze antywiązącym. Sytuacja taka prowadzi do zaniku aktywności optycznej niższej gałęzi ekscytonowej. Jednakże, widma CPQD silnie zależą od wymiarów kropki kwantowej, jej wysokości H i średnicy D , a także od efektów odkształceń, wynikających z niedopasowania stałych sieci ZB/WZ. Na skutek odkształceń może nastąpić mieszanie się stanów o charakterze antywiązącym i wiążącym, co silnie wpływa na ekscytonowe widmo optyczne, w szczególności na pojawienie się charakterystycznej struktury dwóch pików.

Wpływ pola krystalicznego i spontanicznej polaryzacji w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną

6

W rozdziale tym, przyjrzymy się dokładniej dwóm kolejnym efektom, które mogą silnie wpływać na strukturę stanów dziurowych w CPQD, a w wyniku tego także na ekscytonowe widmo optyczne. Pierwszym z nich jest wpływ pola krystalicznego, występującego w materiale o fazie krystalicznej wurcytu (De i Pryor, 2010; Faria Junior et al., 2014). Drugim zaś spontaniczna polaryzacja (Assali et al., 2017; Belabbes et al., 2013; Climente et al., 2016; Faria Junior i Sipahi, 2012), również pojawiająca się w materiale o fazie krystalicznej wurcytu. Obydwa efekty wiążą się więc z geometrycznymi własnościami badanych przez nas układów i włączane są do modelowania już na etapie obliczeń jednocząstkowych, poprzez odpowiednią modyfikację elementów diagonalnych macierzy ciasnego wiązania (Podrozdział 3.6.2 i Podrozdział 3.7).

Pierwszy ze wspomnianych efektów, rozszczepienie energii orbitali pod wpływem pola krystalicznego, związany jest z niższą symetrią sieci heksagonalnej WZ (w porównaniu do sieci regularnej ZB); rozszczepieniu ulegają stany będące, w sieci o wyższej symetrii, zdegenerowanymi. Chociaż stosunkowo słabe, rozszczepienie to silnie wpływa na charakter najniższych stanów dziurowych pojawiających się w widmie. Przesuwa ono stany lekkodziurowe w głąb widma, a pozostawia, jako stan podstawowy, stan o charakterze ciężkodziurowym, na skutek czego w widmie emisyjnym pojawia się światło o polaryzacji w płaszczyźnie kropki.

Drugi z efektów, który poddamy głębszej analizie - spontaniczna polaryzacja, pojawia się na skutek względnego przemieszczenie kationów i anionów w nieidealnej sieci heksagonalnej. Jej skutkiem jest pojawienie się wewnętrznego pola elektrycznego oraz związanego z nim potencjału różnicującego otaczające kropkę kwantową sekcje WZ. Spontaniczną polaryzację można uznać więc za potencjalny mecha-

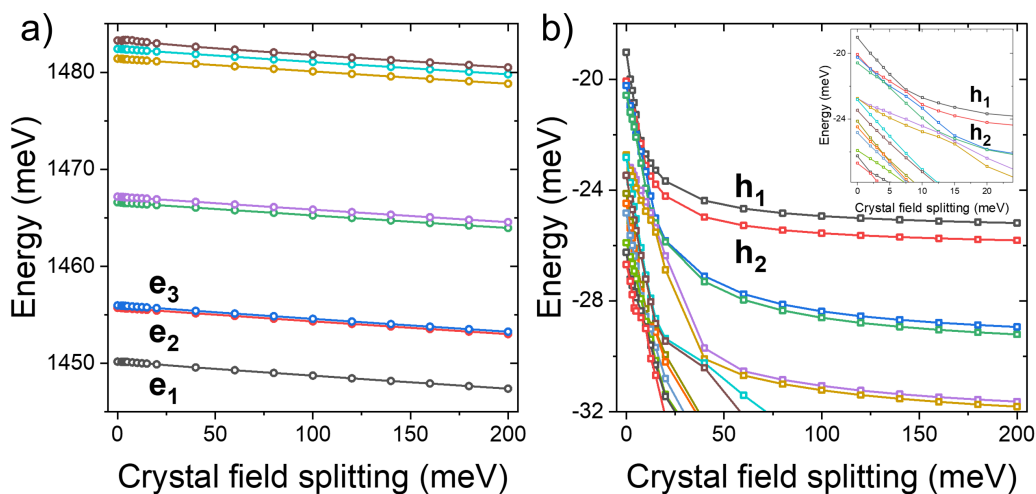
nizm powodujący mieszanie się, zdelokalizowanych w sekcjach WZ, stanów dziurowych, prowadząc w ten sposób do pojawienia się charakterystycznego podwójnego pików w ekscytonowych widmach optycznych CPQDs (Bouwes Bavinck et al., 2016).

Tak jak poprzednio, obliczenia przeprowadzone były z użyciem samouzgodnionego wariantu atomistycznej metody ciasnego wiązania, a następnie, w celu uwzględnienia efektów oddziaływania i korelacyjnych, z użyciem metody CI. Metoda pola samouzgodnionego, chociaż potencjalnie czasochłonna i kosztowna obliczeniowo, jest w tym przypadku niezbędna, ze względu na potrzebę włączenia dodatkowego pola elektrycznego (pochodzącego od spontanicznej polaryzacji). W modelowaniu założyliśmy wartość VBO równą 64.6 meV oraz domyślną wartość związaną z wpływem pola krystalicznego równą 100 meV. Rozważanymi przez nas układami były CPQDs o średnicy $D=23.5$ nm oraz dwóch różnych wysokościach $H = 1$ i $H = 4$ nm (odpowiadające jednej i czterem pojedynczym sekwencją ABC). Całkowita długość nanodrutu (kropki kwantowej ZB oraz otaczających ją dwóch sekcji WZ) wynosi w przybliżeniu 60 nm, co daje nam całkowitą liczbę atomów osiagającą niemal milion.

6.1 Pole krystaliczne

Zgodnie z przewidywaniami teorii pola krystalicznego (Podrozdział 3.6.1), w materiałach o fazie krystalicznej wurcytu, w związku z geometrią sieci, występuje efekt rozszczepienia poziomów energetycznych orbitali typu p (Bechstedt i Belabbes, 2013; De i Pryor, 2010; Jancu et al., 2010; Murayama i Nakayama, 1994a). Efekt ten ma swoje bezpośrednie przełożenie na układ pasm walencyjnych w strukturze pasmowej dla kryształu objętościowego WZ (Rys. 3.4). Z punktu widzenia modelowania atomistycznego, na skutek zróżnicowania energetycznego orbitali p_x, p_y od orbitala p_z , pojawia się rozszczepieniem pomiędzy pierwszym i drugim pasmem walencyjnym. Wartość tego rozszczepienia (bez uwzględnienia oddziaływania spin-orbita) równa jest różnicy energii pomiędzy dwoma grupami orbitali typu p (czyli $\Delta_{cr} = E_{p_x} - E_{p_z} = E_{p_y} - E_{p_z}$); do modelowania różnicę tę wprowadzamy za pomocą parametru CFS, tak jako opisano to w Podrozdziale 3.6.2. W uproszczonym rozumowaniu, uzyskane w ten sposób pasma - wyższe, o charakterze ciężkodziurowym, tworzone jest z orbitali typu p_x i p_y , podczas gdy niższe, o charakterze lekkodziurowym, z orbitali typu p_z . W rzeczywistości na układ pasm mają wpływ dwa parametry: Δ_{so} związany z oddziaływaniem spin-orbita oraz wspomniany już Δ_{cr} . W obliczeniach przyjmujemy wartość Δ_{so} równą 0.126 meV.

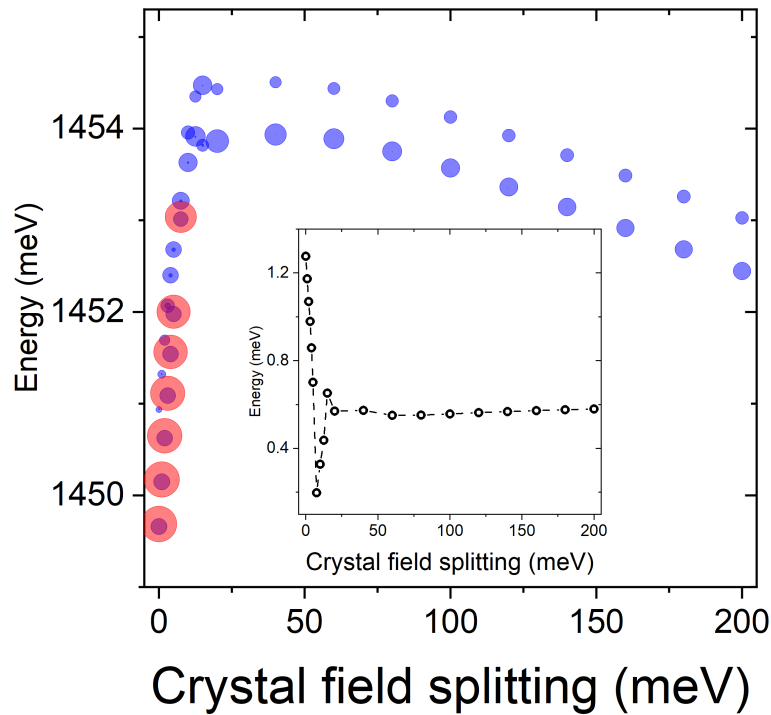
W dalszej części pracy, w celu zbadania wpływu pola krystalicznego na widma CPQDs, przeprowadzimy obliczenia w funkcji parametru CFS. Ponieważ jego wartość nie jest dokładnie znana dla fazy WZ InP, a pojawiające się w literaturze oszacowania pochodzą z szerokiego zakresu od 26 do nawet 303 meV (De i Pryor, 2010; Zhang et al., 2010), niekiedy bywa całkowicie ignorowana, w celu uniknięcia niejednoznaczności (Bouwes Bavinck et al., 2016). Po przeprowadzeniu wstępnych obliczeń, postanowiliśmy przeprowadzić dokładniejszą analizę dla CFS w zakresie od 0 do 200 meV.



RYSUNEK 6.1: Wpływ CFS na widma energetyczne stanów (a) elektronowych i (b) dziuowych. Podczas gdy elektrony wykazują względnie niewielki dryf energetyczny w funkcji CFS, struktura stanów dziuowych zmienia się drastycznie, zwłaszcza dla małych wartości rozszczepienia pola krystalicznego (mniejszy wykres). [Zaczerpnęto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

Na Rys. 6.1 przedstawiona została struktura energetyczna stanów elektronowych i dziuowych w funkcji (sztucznie zmienianej) wartości rozszczepienia orbitali typu p pod wpływem pola krystalicznego WZ. Widzimy, że dla CPQD o wysokości $H=1$ nm i średnicy $D=23.5$ nm, obecność pola krystalicznego ma bardzo silny wpływ na strukturę poziomów energetycznych stanów dziuowych. Ze względu na to, że stany elektronowe zlokalizowane są głównie w sekcji ZB, pole krystaliczne WZ stosunkowo słabo wpływa na ich widmo energetyczne. Wciąż jednak niepomijalna część ich rozkładu gęstości prawdopodobieństwa (tzw. ogony funkcji falowych, widoczne na Rys. 4.2) znajduje się w segmentach WZ, w których zlokalizowane są stany dziuowe. Ponieważ jako wynik obliczeń TB otrzymujemy energie wielu stanów z okolicy przerwy energetycznej, to w naturalny sposób stany z pasma przewodnictwa są „sprzężone” ze stanami z pasma walencyjnego, a tym samym zmiany w strukturze stanów dziuowych mogą wywoływać zmiany w strukturze stanów elektronowych. Efekt ten, widoczny jest jako nieznaczne przesunięcie wszystkich energii elektronowych ku czerwieni (w miarę zwiększającej się wartości CFS). Jak można by się spodziewać, sytuacja przedstawia się zdecydowanie inaczej w przypadku stanów dziuowych, zwłaszcza dla zakresu wartości poniżej 20 meV (mniejszy wykres na Rys. 6.1 (b)), gdzie widma zmieniają się w sposób zasadniczy. Na skutek zwiększenia wpływu pola krystalicznego, energie dziuowe zostają mocno przesunięte ku czerwieni. W szczególności, drastycznie wzrasta różnica energii pomiędzy dwoma najniższymi (h_1 , h_2), a dwoma kolejnymi stanami dziuowymi.

Następnym krokiem jest użycie uzyskanych stanów do obliczenia ekscytonowego widma energetycznego i optycznego. Wyniki, uzyskane w bazie złożonej z jednego (dwóch ze spinem) stanu elektronowego oraz czterech (ośmiu ze spinem) stanów dziurowych, przedstawione są na Rys. 6.2.



RYSUNEK 6.2: Widma energetyczne dwóch najniższych gałęzi ekscytonowych dla kropki kwantowej definiowanej fazą krystaliczną o wymiarach $H=1$ nm i $D=23.5$ nm. Wielkość poszczególnych kółek odpowiada aktywności optycznej stanu. Kolor czerwony, pojawiający się dla małych wartości CFS, oznacza emisję o polaryzacji w kierunku z (wzdłuż nanodrutu), podczas gdy kolor niebieski odpowiada polaryzacji w płaszczyźnie kropki (kierunki x, y). Mniejszy wykres przedstawia różnicę energii między niższą i wyższą gałęzią ekscytonową. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

Ponieważ struktura stanów dziurowych w istotny sposób zmienia się pod wpływem zmian wartości CFS, spodziewana jest także zmiana w widmie energii ekscytonowych. Jednak, różnica energii pomiędzy przypadkiem ze sztucznie zaniedbanym wpływem pola krystalicznego ($CFS=0$ meV) oraz przypadkiem z, względnie dużą, wartością równą 150 meV jest rzędu jedynie 4 meV. Wartość ta jest więc relatywnie mała, w porównaniu do innych czynników, takich jak niepewność co do dokładnej wartości energii przerwy wzbronionej w WZ (Wilhelm et al., 2012) lub wartości przesunięcia pasm walencyjnych pomiędzy różnymi fazami krystalicznymi (De i Pryor, 2010). Mimo niewielkich różnic energii, ekscytonowe widmo optyczne zmienia się znacząco wraz ze zmianą wartości CFS. W przypadku wyzerowania tej

wartości, dziurowy stan podstawowy ma wyraźny charakter lekkodziurowy, dominuje bowiem emisja spolaryzowana w kierunku z (czyli wzdłuż kierunków krystalograficznych $[111]$ dla ZB i $[0001]$ dla WZ). W przypadku stanów o charakterze ciężkodziurowym, emisja taka nie jest możliwa ze względu na reguły wyboru (Wilhelm et al., 2012). W zakresie niewielkich wartości CFS, struktura energetyczna stanów dziurowych, a zarazem stanów ekscytonowych jest dość niestabilna (mniejsze wykresy na Rys. 6.1 (b) i Rys. 6.2), ze względu na liczne krzyżowania pojawiające się w widmach dziurowych. Stabilizują się one dopiero dla wartości większych niż 40 meV, a stan podstawowy dziury/ekscytonu zyskuje charakter ciężkodziurowy; wskazuje na to emisja spolaryzowana w płaszczyźnie kropki (kierunek x/y). W ekscytonowym widmie optycznym możemy wtedy dostrzec charakterystyczną strukturę dwóch pików - para niebieskich kółek na Rys. 6.2. Większe z kółek odpowiada emisji z niższej gałęzi ekscytonowej, zdominowanej głównie przez konfigurację elektrono-dziurową utworzoną ze stanów e_1 i h_1 . Tak jak opisane to było w poprzednim rozdziale, gałąź ta składa się w rzeczywistości z czterech stanów ekscytonowych — dwóch ciemnych i dwóch jasnych. Druga, nieco słabsza emisja związana jest z wyższą gałęzią ekscytonową (jak poprzednio, w rzeczywistości cztery stany ekscytonowe, które składają się w głównej mierze z konfiguracji utworzonej przez stany e_1 i h_2).

Co prawda, zarówno niższa, jak i wyższa gałąź emitują światło spolaryzowane w płaszczyźnie kropki, niemniej ostateczna polaryzacja światła mierzona eksperymentalnie, może silnie zależeć od właściwości polaryzacyjnych nanodrudu (Tedeschi et al., 2020; van Dam et al., 2015). Zauważmy jeszcze, że ze względu na różnicę energii pomiędzy gałęziami ekscytonowymi, w typowym eksperymencie fotoluminescencyjnym, przeprowadzanym w niskiej temperaturze (4.2 K), wyższa gałąź prawdopodobnie nie byłaby optycznie aktywna, w związku z niskim prawdopodobieństwem jej obsadzenia (Dekel et al., 2000).

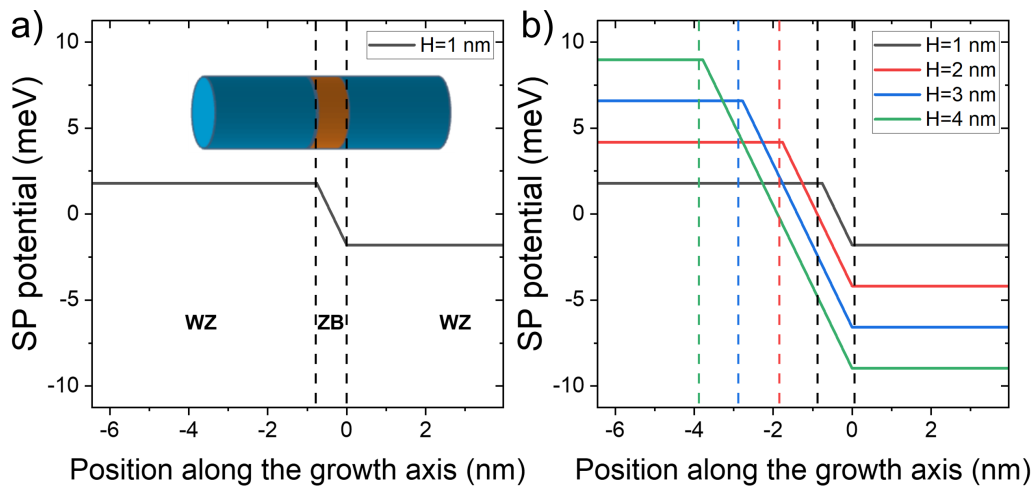
Wyniki przedstawione w tym rozdziale (Rys. 6.1 i Rys. 6.2) zostały uzyskane dla konkretnego układu (kropki kwantowej o wymiarach $H=1$ nm i $D=23.5$ nm), jednak wnioski dotyczące roli wpływu pola krystalicznego pojawiającego się w fazie krystalicznej wurcytu są ogólne w przypadku CPQDs. Przeprowadzone zostały, nieprezentowane tutaj ze względów praktycznych, obliczenia dla wielu różnych wysokości i średnic, zarówno dla przypadku z SCF jak i bez, oraz z uwzględnieniem różnych ilości stanów w bazie CI. Prezentowane dla wybranego układu zachowania i wyniki pojawiały się także dla innych wartości rozważanych parametrów układu.

Podsumowując zatem, włączenie w obliczenia efektu rozszczepienia energii orbitalnych w polu krystalicznym jest niezbędne do głębszego zrozumienia aktywności optycznej ekscytonów w CPQD i powinno zostać uwzględnione w modelowaniu; jednak wybór konkretnej wartości tego parametru nie odgrywa kluczowej roli; o ile jest on wybrany w ramach rozsądnego zakresu wartości.

6.2 Spontaniczna polaryzacja

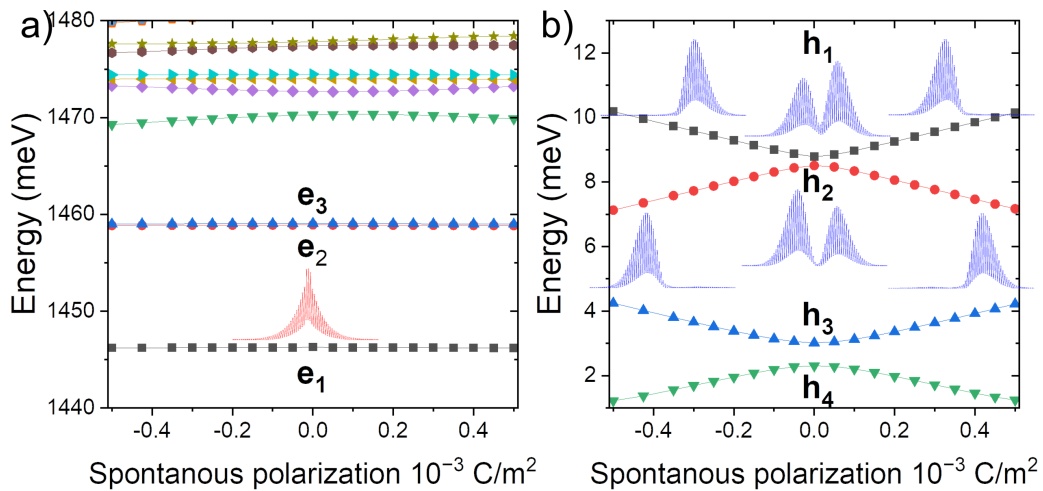
Kolejnym rozważanym przez nas efektem, mającym wpływ na właściwości ekscytacyjne CPQDs, jest spontaniczna polaryzacja (SP). W przypadku półprzewodników o strukturze blendy cynkowej, ze względu na wysoką tetraedralną symetrię sieci, efekt ten jest pomijalny. Z kolei w przypadku struktury wurcytu, jej anizotropia powoduje, że jony tworzące sieć są przesunięte względem idealnych pozycji, co skutkuje pojawieniem się SP. Mimo, że jej rola, w badanych przez nas układach, nie jest w pełni zrozumiana (Bauer et al., 2014), zdecydowaliśmy się włączyć ją do modelowania, ze względu na silny wpływ jaki wywiera na widma optyczne.

Na skutek różnicy w wartości spontanicznej polaryzacji P_{SP} pomiędzy różnymi fazami krystalicznymi (dla ZB zakładamy $P_{SP} = 0$), w nanodrucie pojawia się wewnętrzne pole elektryczne. Związany z tym polem potencjał, obliczany tak jak opisano w Podrozdziale 3.7, silnie zależy od rozmiaru kropki kwantowej. Jego konkretny kształt dla każdego z badanych przez nas układów ($H=1,2,3,4$ nm) przedstawiony jest na Rys. 6.3. Jak opisane było w Rozdziale 4, prawidłowe włączenie pola do modelowania jest możliwe tylko wtedy, gdy oddziaływanie elektronowo-dziurowe i wpływ pola są traktowane na równi. Obydwa efekty wchodzi do obliczeń na etapie TB, jeden poprzez zastosowanie procedury SCF, drugi za pomocą sztucznego przesunięcia energii diagonalnych.



RYSUNEK 6.3: (a) Potencjał pochodzący od spontanicznej polaryzacji (dla $P_{SP} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$) przedstawiony wzdłuż osi wzrostu nanodrutu. Jak widzimy, potencjał ma charakter schodkowy, a w obszarze ZB tworzy trójkątną studnię kwantową, co skutkuje różnicą potencjałów pomiędzy dwiema sekcjami WZ. (b) Różnica ta wzrasta (w miarę zmiany potencjału w obszarze ZB) wraz ze wzrostem wysokości kropki kwantowej. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

Ze względu na charakterystyczny kształt, nawet dla niewielkich wartości P_{SP} , potencjał pochodzący od spontanicznej polaryzacji będzie miał wpływ na widma CPQD. Na skutek monotonicznej zmiany wartości potencjału w obszarze ZB, pojawia się wyraźna różnica w jego wartościach pomiędzy sekcjami WZ. Zmiana ta widoczna jest na Rys. 6.3 (prawa strona), gdzie przedstawiliśmy przybliżenie na obszar kropki kwantowej. Potencjał wyśrodkowany jest w taki sposób by wartość 0 meV przypadła na środek kropki. Jego wartość w obydwu sekcjach wurcytu jest stała na całej ich długości, równa co do wartości bezwzględnej, różniąc się jedynie znakiem. Właśnie to zróżnicowanie będzie wpływać na wyniki już na etapie obliczeń jednocząstkowych, mimo że spontaniczna polaryzacja w fosforu indu jest efektem stosunkowo słabym. Przykładowe potencjały (Rys. 6.3) obliczone są dla wartości $P_{SP} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$, niewielkiej w porównaniu do tych występujących w azotkach (przykładowo dla AlN $P_{SP} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$ (Bechstedt i Belabbes, 2013)). Ze względu na duże rozbieżności w wartościach P_{SP} dla InP w fazie wurcytu, zdecydowaliśmy się na dokładniejsze badanie potencjalnego wpływu spontanicznej polaryzacji. Po przeglądzie dostępnej literatury (Belabbes et al., 2013; Dacal i Cantarero, 2016; Faria Junior et al., 2014; Hajlaoui et al., 2015) i przeprowadzeniu wstępnych obliczeń, postanowiliśmy ograniczyć analizę do wartości P_{SP} zmieniającej się w zakresie od -0.5 do $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$.



RYSUNEK 6.4: Ewolucja (a) stanów elektronowych i (b) stanów dziurowych w funkcji wartości spontanicznej polaryzacji P_{SP} . Widmo energetyczne elektronów pozostaje raczej „odporne” na wpływ spontanicznej polaryzacji, podczas gdy stany dziurowe ulegają silnemu zróżnicowaniu energetycznemu w miarę wzrostu wartości P_{SP} . Miniatury pokazują odpowiednie rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla stanu podstawowego elektronu (e_1), który praktycznie nie zmienia się w funkcji spontanicznej polaryzacji, oraz dla stanów dziurowych h_1 i h_2 , które zostają silnie oddzielone przestrzennie pod wpływem działania spontanicznej polaryzacji. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

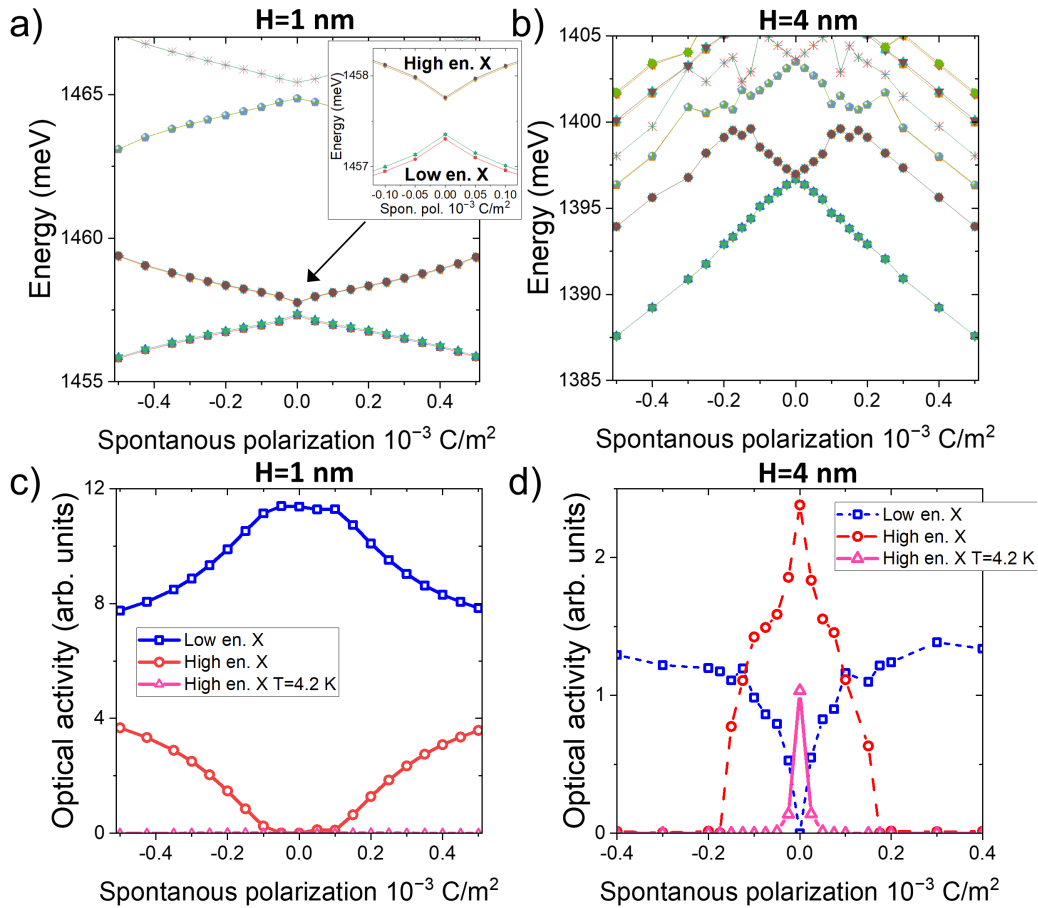
Potencjał pochodzący od spontanicznej polaryzacji prowadzi do utworzenia trójkątnej studni w sekcji ZB. Można zatem oczekiwać (zgodnie z rachunkiem zaburzeń pierwszego rzędu), że dla małych wartości P_{SP} , poprawka energetyczna spowodowana wpływem spontanicznej polaryzacji, dla stanów elektronowych (o parzystości równej 1 wzdłuż kierunku [111] w ZB), prawie zniknie. Jej ogólny wpływ, zarówno na energie, jak i rozkłady gęstości stanów elektronowych, powinien być zatem stosunkowo niewielki. Jak widać na Rys. 6.4, wyniki obliczeń potwierdzają teoretyczne predykcje; zarówno stany podstawowy elektronu e_1 , jak i dwa pierwsze stany wzbudzone e_2 i e_3 , są praktycznie odporne na obecność pola elektrycznego związanego ze spontaniczną polaryzacją.

Przeciwnie, jak można by się spodziewać, zachowują się stany dziurowe, na które spontaniczna polaryzacja ma silny wpływ. Nawet dla najmniejszej rozważanej wartości P_{SP} , obserwujemy wyraźne rozszczepienie poziomów energetycznych h_1 i h_2 . Efekt ten występuje, ponieważ odstęp energetyczny między poziomami dziurowymi są w CPQD znacznie mniejsze niż odstęp energetyczny pomiędzy poziomami elektronowymi, a spontaniczna polaryzacja wprowadza dodatkowo silną, efektywną różnicę potencjałów między “lewą”/“prawą” (lub “górną”/“dolną”) częścią WZ.

Ponieważ spontaniczna polaryzacja silnie wpływa na stany dziurowe, można spodziewać się, że równie silny wpływ będzie miała na stany ekscytonowe. Na Rys. 6.5 widzimy widma energetyczne i aktywność optyczną najniższych gałęzi ekscytonowych dla dwóch kropek kwantowych ($H=1$ nm i $H=4$ nm). Pierwszym, rzucającym się w oczy efektem, jest zwiększenie rozszczepienia energetycznego dwóch najniższych gałęzi ekscytonowych w miarę wzrostu wartości P_{SP} (Rys. 6.5 (a)). Efekt ten jest jeszcze wyraźniejszy w przypadku większej kropki (Rys. 6.5 (b)), gdzie wzrost potencjału spontanicznej polaryzacji w sekcji ZB jest mocniejszy. W przypadku $H=4$ nm, widzimy także gwałtowny spadek energii wyższych stanów wzbudzonych pojawiający się wraz ze wzrostem wartości P_{SP} . Jest to skutkiem ogólnego charakteru ewolucji stanów dziurowych, który sprowadza się do ich rozdzielania (na skutek działania pola pochodzącego od spontanicznej polaryzacji) pomiędzy dwa segmenty WZ (Rys. 6.4 (b)). Dla wystarczająco dużej wartości spontanicznej polaryzacji, najniższy stan dziurowy migruje do obszaru bardziej korzystnego energetycznie (lewego lub prawego segment WZ, w zależności od znaku P_{SP}). Zatem skomplikowane zachowanie energetyczne wyższych stanów ekscytonowych (Rys. 6.5 (b)) jest związane z krzyżowaniem się poziomów wzbudzonych stanów dziurowych.

Zauważmy, że uzyskane wyniki są praktycznie symetryczne względem znaku P_{SP} . Istnieje jednak niewielka asymetria związana z brakiem symetrii inwersji w systemie (na kierunku wzrostu), brak ten jest skutkiem różnicy geometrii między sieciami ZB (na kierunku [111]) i WZ (na kierunku [0001]).

Na koniec przeanalizujemy aktywność optyczną stanów ekscytonowych, przedstawioną na Rys. 6.5 (c) i (d). Dla mniejszej kropki kwantowej, o wysokości $H=1$ nm, stan podstawowy dziury h_1 ma charakter wiążący. Tak więc niższa gałąź ekscytonowa, utworzona głównie z konfiguracji złożonych ze stanów e_1 i h_1 , jest optycznie aktywna. Stan ten możemy bardzo dobrze opisać za pomocą uproszczonego obrazu, jako symetryczną kombinację liniową dwóch stanów dziurowych, zlokalizowanych



RYSUNEK 6.5: Widma energetyczne (górny rząd) i aktywność optyczna (dolny rząd) kilku najniższych poziomów ekscytacyjnych, dla CPQDs o dwóch różnych wysokościach $H=1 \text{ nm}$ (a, c) i $H=4 \text{ nm}$ (b, d) i tej samej średnicy $D=23.5 \text{ nm}$, w funkcji P_{SP} . Różowe trójkąty opisują – silnie wygaszoną – aktywność optyczną wyższej gałęzi ekscytacyjnej, uwzględniając niższe prawdopodobieństwo obsadzenia, z powodu niskiej temperatury (4.2 K). Mniejszy wykres (część a) przedstawia zbliżenie na energie niższej i wyższej gałęzi ekscytacyjnej dla małych wartości P_{SP} , widoczne jest rozszczepienie związane z wymianą elektronowo-dziurową, pojawiające się na skutek zmniejszenia ogólnej symetrii układu. [Zaczerpnięto z (Patera i Zieliński, 2022b)]

odpowiednio w prawym i lewym segmencie WZ. Podobnie, pierwszy stan wzbudzony dziury h_2 ma charakter antywiązący (wyższa gałąź ekscytacyjna pozostaje optycznie nieaktywna) i przypomina antysymetryczną kombinację liniową stanów dziurowych z dwóch segmentów WZ. Dla układu $H=4 \text{ nm}$ kolejność najniższych stanów dziurowych jest odwrócona, stan podstawowy h_1 ma rzadko spotykany charakter antywiązący. Widzimy to dla przypadku bez uwzględnienia spontanicznej polaryzacji ($P_{SP} = 0$), gdzie dominuje aktywność optyczna wyższej gałęzi eks-

cytonowej. Ze względu na parzystość stanów, przejście optyczne z niższej gałęzi ekscytonowej, składającej się głównie z konfiguracji z h_1 (parzystość równa 0) jest wzbronione. Z drugiej strony, wyższa gałąź ekscytonowa jest optycznie aktywna, ponieważ rekombinacja z e_1-h_2 jest dozwolona (ze względu na wiążący charakter stanu h_2 (parzystość równa 1)).

W obu przypadkach ($H=1$ nm i $H=4$ nm) spontaniczna polaryzacja skutecznie miesza stany dziurowe, zmieniając w ten sposób ich charakter ze stanów wiążący/antyywiążący, które zlokalizowane są jednocześnie w obu segmentach WZ, na stany dziurowe, z których każdy zlokalizowany jest w jednym z segmentów WZ. By lepiej zobrazować owe przejście od stanów dziurowych o czystym charakterze wiążącym/antyywiążącym do stanów dziurowych zlokalizowanych w lewej/prawej części WZ, powróćmy do ich obrazu jako kombinacji liniowych. Rozważmy stan $\gamma|1\rangle + \delta|2\rangle$, gdzie $|1\rangle$, $|2\rangle$ są odpowiednio stanem wiążącym i antyywiążącym. Po odpowiednim podstawieniu dostajemy $\gamma(1/\sqrt{2}|L\rangle + 1/\sqrt{2}|R\rangle) + \delta(1/\sqrt{2}|L\rangle - 1/\sqrt{2}|R\rangle)$, gdzie $|R\rangle$, $|L\rangle$ są z kolei stanem lewym i prawym. Dla przypadku nieuwzględniającego spontanicznej polaryzacji mamy $\gamma = 1, \delta = 0$ oraz $\gamma = 0, \delta = 1$, mieszanie następuje w efekcie zmiany współczynników, a w efekcie końcowym otrzymujemy stany $|R\rangle$ (dla $\gamma = 1/\sqrt{2}, \delta = -1/\sqrt{2}$) oraz $|L\rangle$ (dla $\gamma = 1/\sqrt{2}, \delta = 1/\sqrt{2}$). Obraz ten spójny jest z Rys. 6.5 (c) i (d), gdzie dla kropki o wysokości $H=1$ nm wyższa gałąź ekscytonowa zwiększa swoją aktywność optyczną wraz ze wzrostem wartości pola, podczas gdy dla kropki $H=4$ nm następuje zmniejszenie aktywności optycznej niższej gałęzi ekscytonowej.

Pokazaliśmy zatem, że obecność spontanicznej polaryzacji, jak każdy inny czynnik powodujący mieszanie się stanów dziurowych (przykładowo odkształcenia), może prowadzić do pojawienia się charakterystycznej struktury podwójnego pików w ekscytonowym widmie optycznym, widocznej na Rys. 6.5 (d). W tym miejscu warto ponownie wspomnieć, że w rzeczywistych eksperymentach fotoluminescencyjnych na aktywność optyczną ekscytonów wpływ miałyby jeszcze temperatura, która określa prawdopodobieństwem obsadzenia stanów ekscytonowych. Dla scenariusza eksperymentalnego (temperatury równej 4.2 K) i układu $H=1$ nm pokazanego na Rys. 6.5 (c), wyższa gałąź nie byłaby obsadzona ze względu na znaczną różnicę energii pomiędzy gałęziami, a aktywność optyczna dla tego przypadku (różowe trójkąty) byłaby zerowa. Z kolei, dla $H=4$ nm (Rys. 6.5 (d)), dla bardzo małej wartości spontanicznej polaryzacji, w widmie optycznym widoczny byłby podwójny pik (przecięcie niebieskich kwadratów i różowych trójkątów). Jednak w przypadku większych (choć wciąż stosunkowo małych) wartości P_{SP} struktura ta szybko zanika. Dalszy wzrost wartości pola spontanicznej polaryzacji, powyżej 10^{-3} C/m², doprowadziłby do zwiększenia separacji przestrzennej pomiędzy elektronem i dziurą, a co za tym idzie, dalszego spadku aktywności optycznej.

6.3 Podsumowanie

W rozdziale tym pokazaliśmy, że dwa efekty wiążące się z geometrycznymi właściwościami materiału w fazie krystalicznej wurcytu, a mianowicie obecność pola krystalicznego rozszczepiającego poziomy energetyczne orbitali typu p oraz obecność spontanicznej polaryzacji, mogą istotnie wpływać na widma ekscytonowe.

Udowodniliśmy, że chociaż zaniedbanie rozszczepienia orbitali, pod wpływem pola krystalicznego, w modelowaniu teoretycznym w niewielkim stopniu wpłynie na energie ekscytonów, będzie jednak wyraźnie zmieniało ich widmo optyczne, wpływając w szczególności na polaryzację emitowanego światła.

Dowiedliśmy także, że chociaż wartość spontanicznej polaryzacji dla InP jest stosunkowo słaba, efekty wynikające z jej obecności mogą silnie wpływać na energię stanów dziurowych, ich kształt (rozkład gęstości prawdopodobieństwa), a w szczególności zmieniać ich charakter ze stanów czysto wiążącego i antywiążącego na rozseparowane przestrzennie stany zlokalizowane w poszczególnych segmentach WZ. Zwłaszcza ostatni z efektów znacząco wpływa na ekscytonowe widmo optyczne, prowadząc do charakterystycznej zmiany aktywności optycznej dwóch najniższych gałęzi ekscytonowych, w której dopatrzeć się można, poszukiwanej przez nas, struktury dwóch pików.

W ostatnim z rozdziałów, jak przystało standardowo postępować, dokonamy w miarę zwięzłego podsumowania całości rozprawy.

Praca miała na celu przeprowadzenie teoretycznych obliczeń własności widmowych kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną. W szczególności obliczenia te były prowadzone w sposób atomistyczny (tzn. bez stosowania przybliżenia ośrodka ciągłego).

W pierwszych rozdziałach dyskutowane były kwestie metodologiczne. Przedstawiliśmy koncepcję oraz szczegóły, związane z charakterystyką badanych przez nas układów, stosowanych przez nas metod. Począwszy od metody ciasnego wiązania, używanej do znalezienia stanów jednocząstkowych, poprzez opis obliczeń elementów macierzowych operatora kulombowskiego i operatora dipolowego momentu przejścia, następnie przedstawienie szczegółów metody oddziaływania konfiguracji stosowanej do obliczeń wielociałowych, aż do sposobu finalnego znalezienia emisyjnego widma optycznego. Kluczowym wynikiem tej części było wyprowadzenie postaci hamiltonianu metody oddziaływania konfiguracji dla przypadku układów złożonych zarówno z elektronów, jak i dziur (Podrozdział 3.3.1), a także wyznaczenie wzorów na obliczanie jego elementów macierzowych (Podrozdział 3.3.3).

W kolejnym rozdziale pokazaliśmy, że teoretyczne modelowanie CPQDs wymaga uwzględnienia oddziaływania elektronowo-dziurowego już na etapie obliczeń metodą ciasnego wiązania. W tym celu zmodyfikowaliśmy standardową procedurę stosowaną do badania właściwości widmowych nanostruktur, wzbogacając ją o metodę pola samouzgodnionego. Stosowany przez nas schemat obliczeń przedstawiony jest na Rys. 4.5.

Ostatnie rozdziały prezentowały wyniki obliczeń dla szeregu CPQDs o różnych rozmiarach oraz z uwzględnieniem dodatkowych efektów, wpływającymi na ich własności widmowe, w szczególności efektów odkształceń, efektów wynikających z obecności spontanicznej polaryzacji w materiale o fazie krystalicznej wurcytu, a także efektów związanych z obecnością pola krystalicznego w tejże fazie.

Pokazaliśmy, że w kropkach kwantowych definiowanych fazą krystaliczną stan podstawowy dziury może mieć nietypowy charakter antywiązący. Konkretniej, że sprzężenie między dwoma sekcjami wurcytu prowadzi do powstania stanów quasi-molekularnych, które dla kropek o dużych wysokościach i średnicach mogą mieć charakter antywiązący. Co ważne, występowanie antywiążącego stanu podstawowego jest efektem, który konkuruje z odkształceniami, pochodzącymi od niewielkiego niedopasowania sieci pomiędzy różnymi fazami krystalicznymi. Podczas gdy rzeczywista wielkość tego niedopasowania jest dyskusyjna, pokazujemy, że nawet niewielkie odkształcenia mogą istotnie wpływać na widma ekscytonowe, prowadząc do „mieszania” się stanów antywiązących i wiążących, co skutkuje pojawieniem się charakterystycznej struktury podwójnej linii (Rys. 5.7) w widmach ekscytonowych CPQDs. Struktura ta, raportowana w wielu eksperymentach, jest bardzo charakterystyczna dla kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną (Bouwes Bavinck et al., 2016), jednak jej pochodzenie można przypisać kilku potencjalnym czynnikom obniżającym symetrię układu. Kolejnym takim mechanizmem jest spontaniczna polaryzacja, powodująca „mieszanie” się zdelokalizowanych w sekcjach wurcytu stanów dziurowych, prowadząc do zmiany ich charakteru na stany rozseparowane pomiędzy dwoma segmentami wurcytu, co skutkuje ponownym pojawieniem się struktury dwóch pików (Rys. 6.5 (d)). Pokazaliśmy również, że na widmo optyczne ekscytonów, a w szczególności na polaryzację emitowanego światła (Rys. 6.2) istotny wpływ mają efekty związane z rozszczepieniem energetycznym orbitali typu p , pojawiającym się na skutek obecności pola krystalicznego występującego w wurcyte. Głównym wyzwaniem w dokładniejszej analizie obydwu wspomnianych efektów jest duża rozbieżność związanych z nimi wartości raportowanych w literaturze. Podobnie, oprócz niepewności co do wartości spontanicznej polaryzacji i wpływu pola krystalicznego, istnieje znaczna niejednoznaczność kilku innych ważnych parametrów, takich jak przesunięcie wierzchołków pasm walencyjnych w strukturach pasmowych kryształów objętościowych o różnych fazach krystalicznych oraz wielkość odkształcenia spowodowanego różnicą pomiędzy stałymi sieci ZB i WZ. Wspomniane niepewności nieuchronnie wpływają na wszystkie metody modelowania nanostruktur InP, w których stosowane jest podejście półempiryczne, w tym np. metodę $k \cdot p$ oraz metody używające pseudopotencjałów.

Na zakończenie, chcielibyśmy podkreślić potrzebę dalszych badań, zarówno teoretycznych badań ab-initio, jak i prac eksperymentalnych, mających na celu dokładniejsze ustalenie kluczowych parametrów określających właściwości kropek kwantowych definiowanych fazą krystaliczną z InP. Krok ten pozwoli w przyszłości na osiągnięcie lepszej zgodności pomiędzy wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi. Umożliwi też uzgodnienie teoretycznych założeń dotyczących struktury badanych systemów, co zaowocować może efektywnym projektowaniem urządzeń optoelektronicznych opartych na CPQDs.

Bibliografia

- Akopian, N., Patriarche, G., Liu, L., Harmand, J.-C., & Zwiller, V. (2010). Crystal phase quantum dots. *Nano Lett.*, *10*(4), 1198–1201. <https://doi.org/10.1021/nl903534n>
- Alouane, M. H., Chauvin, N., Khmissi, H., Naji, K., Ilahi, B., Maaref, H., Patriarche, G., Gendry, M., & Bru-Chevallier, C. (2012). Excitonic properties of wurtzite inp nanowires grown on silicon substrate. *Nanotechnology*, *24*(3), 035704.
- Andrzejewski, J., Sek, G., O'Reilly, E., Fiore, A., & Misiewicz, J. (2010). Eight-band k.p calculations of the composition contrast effect on the linear polarization properties of columnar quantum dots. *Journal of Applied Physics*, *107*(7), 073509–1/12. <https://doi.org/10.1063/1.3346552>
- Assali, S., Lähnemann, J., Vu, T. T. T., Jöns, K., Gagliano, L., Verheijen, M., Akopian, N., Bakkers, E., & Haverkort, J. (2017). Crystal phase quantum well emission with digital control. *Nano letters*, *17*(10), 6062–6068.
- Bauer, B., Hubmann, J., Lohr, M., Reiger, E., Bougeard, D., & Zweck, J. (2014). Direct detection of spontaneous polarization in wurtzite GaAs nanowires [Publisher: American Institute of Physics]. *Applied Physics Letters*, *104*(21), 211902. <https://doi.org/10.1063/1.4880209>
- Bechstedt, F., & Belabbes, A. (2013). Structure, energetics, and electronic states of iii–v compound polytypes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *25*(27), 273201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/27/273201>
- Belabbes, A., Furthmüller, J., & Bechstedt, F. (2013). Relation between spontaneous polarization and crystal field from first principles [Publisher: American Physical Society]. *Physical Review B*, *87*(3), 035305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035305>
- Birman, J. L. (1959). Simplified LCAO Method for Zincblende, Wurtzite, and Mixed Crystal Structures. *Physical Review*, *115*(6), 1493–1505. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.1493>
- Bouwes Bavinck, M., Jöns, K. D., Zieliński, M., Patriarche, G., Harmand, J.-C., Akopian, N., & Zwiller, V. (2016). Photon cascade from a single crystal phase nanowire quantum dot. *Nano Lett.*, *16*(2), 1081–1085. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04217>
- Bykhovskii, A. D., Gelmont, B. L., & Shur, M. S. (1997). Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices

- [Publisher: American Institute of Physics]. *Journal of Applied Physics*, 81(9), 6332–6338. <https://doi.org/10.1063/1.364368>
- Cai, Y., & Thorpe, M. F. (1992). Length mismatch in random semiconductor alloys. ii. structural characterization of pseudobinaries. *Phys. Rev. B*, 46, 15879–15886. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15879>
- Caselli, N., Intonti, F., Riboli, F., Vinattieri, A., Gerace, D., Balet, L., Li, L. H., Francardi, M., Gerardino, A., Fiore, A., & Gurioli, M. (2012). Antibonding ground state in photonic crystal molecules. *Phys. Rev. B*, 86, 035133. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035133>
- Chadi, D. J. (1977). Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. *Phys. Rev. B*, 16, 790–796. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.790>
- Chwiej, T., & Szafran, B. (2010). Signatures of antibonding hole ground states in exciton spectra of vertically coupled quantum dots in an electric field. *Phys. Rev. B*, 81, 075302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075302>
- Climente, J. I., Segarra, C., Rajadell, F., & Planelles, J. (2016). Electrons, holes, and excitons in gaas polytype quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 119(12), 125705.
- Cullum, J., & Willoughby, R. (2002). *Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations*. SIAM, Philadelphia.
- Dacal, L. C. O., & Cantarero, A. (2016). An ab initio study of the polytypism in InP [Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group]. *Scientific Reports*, 6(1), 33914. <https://doi.org/10.1038/srep33914>
- Dacal, L. C., & Cantarero, A. (2011). Ab initio electronic band structure calculation of inp in the wurtzite phase. *Solid state communications*, 151(10), 781–784. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.03.003>
- Dalacu, D., Mnaymneh, K., Lapointe, J., Wu, X., Poole, P. J., Bulgarini, G., Zwiller, V., & Reimer, M. E. (2012). Ultraclean emission from inasp quantum dots in defect-free wurtzite inp nanowires. *Nano letters*, 12(11), 5919–5923.
- Datta, S. (2005). *Quantum transport: Atom to transistor*. Cambridge: Cambridge University Press.
- De, A., & Pryor, C. E. (2010). Predicted band structures of iii-v semiconductors in the wurtzite phase. *Phys. Rev. B*, 81, 155210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155210>
- Dekel, E., Regelman, D. V., Gershoni, D., Ehrenfreund, E., Schoenfeld, W. V., & Petroff, P. M. (2000). Cascade evolution and radiative recombination of quantum dot multiexcitons studied by time-resolved spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 62, 11038–11045. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11038>
- Doty, M. F., Climente, J. I., Korkusinski, M., Scheibner, M., Bracker, A. S., Hawrylak, P., & Gammon, D. (2009). Antibonding ground states in inas quantum-dot molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 047401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.047401>
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. (2007). *Group theory: Application to the physics of condensed matter*. Springer Science & Business Media.

- Faria Junior, P. E., Campos, T., & Sipahi, G. M. (2014). Interband polarized absorption in InP polytypic superlattices [Publisher: American Institute of Physics]. *Journal of Applied Physics*, 116(19), 193501. <https://doi.org/10.1063/1.4901209>
- Faria Junior, P., & Sipahi, G. (2012). Band structure calculations of inp wurtzite/zincblende quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 112(10), 103716. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4767511>
- Feynman, R. P., & Cohen, M. (1956). *The energy spectrum of the excitations in liquid helium, appendix a: Proof of non-degeneracy of the ground state, phd thesis*. California Institute of Technology. https://thesis.library.caltech.edu/1007/1/Cohen_m_1956.pdf
- Gawęłczyk, M. (2022). Atypical dependence of excited exciton energy levels and electron-hole correlation on emission energy in pyramidal inp-based quantum dots. *Scientific Reports*, 12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04084-z>
- Geijselaers, I., Vainorius, N., Lehmann, S., Pryor, C. E., Dick, K. A., & Pistol, M.-E. (2021). Atomically sharp, crystal phase defined gaas quantum dots. *Applied Physics Letters*, 119(26), 263102.
- Grundmann, M. (2010). *Physics of semiconductors* (Vol. 11). Springer.
- Hajlaoui, C., Pedesseau, L., Raouafi, F., Ben Cheikh Larbi, F., Even, J., & Jancu, J.-M. (2015). Ab initio calculations of polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of InAs and InP in the wurtzite phase. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 121(2), 246–249. <https://doi.org/10.1134/S106377611508018X>
- Harrison, W. A. (1980). *Electronic structure and the properties of solids*. Freeman, New York.
- Jancu, J.-M., Gauthron, K., Largeau, L., Patriarche, G., Harmand, J.-C., & Voisin, P. (2010). Type ii heterostructures formed by zinc-blende inclusions in inp and gaas wurtzite nanowires. *Applied Physics Letters*, 97(4), 041910. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.3473779>
- Jaskólski, W., Zieliński, M., & Bryant, G. W. (2004). Coupling and strain effects in vertically stacked double inas/gaas quantum dots: Tight-binding approach. *Acta Phys. Pol. A*, 106, 193.
- Jaskólski, W., Zieliński, M., Bryant, G. W., & Aizpurua, J. (2006). Strain effects on the electronic structure of strongly coupled self-assembled inas/gaas quantum dots: Tight-binding approach. *Phys. Rev. B*, 74, 195339. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.195339>
- Keating, P. N. (1966). Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Phys. Rev.*, 145, 637–645. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.637>
- Kittel, C. (Ed.). (2023). *Introduction to solid state physics*. John Wiley; Sons, New York.
- Kriegner, D., Wintersberger, E., Kawaguchi, K., Wallentin, J., Borgström, M. T., & Stangl, J. (2011). Unit cell parameters of wurtzite InP nanowires determined

- by x-ray diffraction. *Nanotechnology*, 22(42), 425704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/42/425704>
- Lee, S., Jönsson, L., Wilkins, J. W., Bryant, G. W., & Klimeck, G. (2001). Electron-hole correlations in semiconductor quantum dots with tight-binding wave functions. *Phys. Rev. B*, 63, 195318. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195318>
- Loitsch, B., Winnerl, J., Grimaldi, G., Wierzbowski, J., Rudolph, D., Morkötter, S., Döblinger, M., Abstreiter, G., Koblmüller, G., & Finley, J. J. (2015). Crystal phase quantum dots in the ultrathin core of gas–algaas core–shell nanowires. *Nano letters*, 15(11), 7544–7551.
- Marquardt, O., Ramsteiner, M., Corfdir, P., Geelhaar, L., & Brandt, O. (2017). Modeling the electronic properties of gas polytype nanostructures: Impact of strain on the conduction band character. *Phys. Rev. B*, 95, 245309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245309>
- Marques, Y., Obispo, A. E., Ricco, L. S., de Souza, M., Shelykh, I. A., & Seridonio, A. C. (2017). Antibonding ground state of adatom molecules in bulk dirac semimetals. *Phys. Rev. B*, 96, 041112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041112>
- Martin, G., Botchkarev, A., Rockett, A., & Morkoç, H. (1996). Valence band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy [Publisher: American Institute of Physics]. *Applied Physics Letters*, 68(18), 2541–2543. <https://doi.org/10.1063/1.116177>
- Martin, R. M. (1970). Elastic properties of zns structure semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1, 4005–4011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4005>
- Murayama, M., & Nakayama, T. (1994a). Chemical trend of band offsets at wurtzite/zincblende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Phys. Rev. B*, 49, 4710–4724. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4710>
- Murayama, M., & Nakayama, T. (1994b). Chemical trend of band offsets at wurtzite/zincblende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 49(7), 4710.
- Niquet, Y. (2006). Electronic and optical properties of in as/ ga as nanowire superlattices. *Physical Review B*, 74(15), 155304.
- Patera, M., & Zieliński, M. (2022a). Antibonding ground states in crystal phase quantum dots. *Phys. Rev. B*, 106, L041405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.L041405>
- Patera, M., & Zieliński, M. (2022b). Crystal field splitting and spontaneous polarization in InP crystal phase quantum dots. *Scientific Reports*, 12(1), 15561. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-19076-w>
- Planelles, J., Climente, J. I., Rajadell, F., Doty, M. F., Bracker, A. S., & Gammon, D. (2010). Effect of strain and variable mass on the formation of antibonding hole ground states in inas quantum dot molecules. *Phys. Rev. B*, 82, 155307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155307>

- Pryor, C., Kim, J., Wang, L. W., Williamson, A. J., & Zunger, A. (1998). Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots. *J. Appl. Phys.*, *83*(5), 2548–2554. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.366631>
- Rózański, P. T., & Zieliński, M. (2016). Linear scaling approach for atomistic calculation of excitonic properties of 10-million-atom nanostructures. *Phys. Rev. B*, *94*, 045440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.045440>
- Rózański, P. T., & Zieliński, M. (2019). Efficient computation of coulomb and exchange integrals for multi-million atom nanostructures. *Comput. Phys. Commun.*, *238*, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.12.011>
- Sablon, K. (2008). Artificial molecules: Antibonding molecular ground state for holes revealed. *Nanoscale Research Letters*, *4*(2), 191. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9220-7>
- Saito, T., & Arakawa, Y. (2002). Electronic structure of piezoelectric $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ quantum dots in gan calculated using a tight-binding method. *Physica E*, *15*(3), 169–181. [https://doi.org/doi:10.1016/S1386-9477\(02\)00515-5](https://doi.org/doi:10.1016/S1386-9477(02)00515-5)
- Schulz, S., Schumacher, S., & Czycholl, G. (2006). Tight-binding model for semiconductor quantum dots with a wurtzite crystal structure: From one-particle properties to coulomb correlations and optical spectra. *Phys. Rev. B*, *73*, 245327. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245327>
- Singh, R., & Bester, G. (2009). Nanowire quantum dots as an ideal source of entangled photon pairs. *Phys. Rev. Lett.*, *103*, 063601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.063601>
- Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, *36*, 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>
- Slater, J. C., & Koster, G. F. (1954). Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, *94*, 1498–1524. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1498>
- Szabo, A., & Ostlund, N. (1983). *Modern quantum chemistry*. MacMillan.
- Taherkhani, M., Willatzen, M., Mørk, J., Gregersen, N., & McCutcheon, D. P. S. (2017). Type-ii quantum-dot-in-nanowire structures with large oscillator strength for optical quantum gate applications. *Phys. Rev. B*, *96*, 125408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.125408>
- Tedeschi, D., Fonseca, H. A., Blundo, E., Granados del Águila, A., Guo, Y., Tan, H. H., Christianen, P. C., Jagadish, C., Polimeni, A., & De Luca, M. (2020). Hole and electron effective masses in single InP nanowires with a wurtzite-zincblende homojunction. *ACS nano*, *14*(9), 11613–11622.
- van Dam, D., Abujetas, D. R., Paniagua-Dominguez, R., Sánchez-Gil, J. A., Bakkers, E. P., Haverkort, J. E., & Gómez Rivas, J. (2015). Directional and polarized emission from nanowire arrays. *Nano letters*, *15*(7), 4557–4563.
- Vogl, P., Hjalmarson, H. P., & Dow, J. D. (1983). A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, *44*(5), 365–378. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90064-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(83)90064-1)

- Vurgaftman, I., Meyer, J. á., & Ram-Mohan, L. á. (2001). Band parameters for iii–v compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, *89*(11), 5815–5875. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
- Wilhelm, C., Larrue, A., Dai, X., Migas, D., & Soci, C. (2012). Anisotropic photonic properties of iii–v nanowires in the zinc-blende and wurtzite phase. *Nanoscale*, *4*(5), 1446–1454.
- Yakimov, A. I., Timofeev, V., Nikiforov, A., & Dvurechenskii, A. V. (2012). Antibonding ground state of holes in double vertically coupled ge/si quantum dots. *JETP letters*, *94*(10), 744–747.
- Yeh, C.-Y., Lu, Z., Froyen, S., & Zunger, A. (1992). Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, *46*(16), 10086.
- Zhang, L., Luo, J.-W., Zunger, A., Akopian, N., Zwiller, V., & Harmand, J.-C. (2010). Wide inp nanowires with wurtzite/zincblende superlattice segments are type-ii whereas narrower nanowires become type-i: An atomistic pseudopotential calculation. *Nano Lett.*, *10*(10), 4055–4060. <https://doi.org/10.1021/nl102109s>
- Zieliński, M. (2012a). Including strain in atomistic tight-binding hamiltonians: An application to self-assembled inas/gaas and inas/inp quantum dots. *Phys. Rev. B*, *86*, 115424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115424>
- Zieliński, M. (2012b). Multi-scale simulations of semiconductor nanostructures. *Acta Phys. Pol. A*, *122*, 312. <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/122/a122z2p15.pdf>
- Zieliński, M., Korkusinski, M., & Hawrylak, P. (2010). Atomistic tight-binding theory of multiexciton complexes in a self-assembled inas quantum dot. *Phys. Rev. B*, *81*, 085301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085301>