

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ДЫРОЧНЫЕ СПЕКТРЫ КРЕМНИЕВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

*В. А. Бурдов**

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603600, Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 6 августа 2001 г.

В рамках теории возмущений получены несколько первых одночастичных энергий и волновых функций электронов и дырок (по шесть) в сферических кремниевых квантовых точках в приближении огибающей (кр-метод). Показано, что для основного состояния дырок в валентной зоне применима модель изотропного закона дисперсии со средней обратной эффективной массой. Для электронного основного состояния в зоне проводимости, а также и для всех возбужденных состояний (как электронных, так и дырочных) становится существенной анизотропия закона дисперсии, имеющая место в объемном полупроводнике.

PACS: 03.65.-w, 73.20.Dx

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы как экспериментально, так и теоретически, интенсивно исследуются оптические свойства различных гетероструктур с полупроводниковыми квантовыми точками, посредством которых можно получать излучение в ближнем ИК диапазоне или даже в видимой части спектра. Кремний из-за его доступности является одним из наиболее перспективных материалов оптоэлектроники. В связи с этим представляет интерес расчет зонной структуры кремниевых квантовых точек.

Расчеты зонной структуры кремниевых квантовых точек проводились ранее с использованием различных методов: псевдопотенциала [1], модели сильной связи [2, 3], приближения локальной плотности [4]. Все эти методы являются довольно сложными и требуют больших объемов компьютерных вычислений. Их применение оправдано, когда речь идет о кристаллитах очень малых размеров (менее одного–двух нанометров), когда приближение эффективной массы уже не может дать удовлетворительных результатов.

Само приближение эффективной массы (или кр-метод) также использовалось для расчетов электронной структуры кремниевых нанокристаллов чуть больших размеров (более двух–трех наномет-

ров) [3, 5–7]. Однако эти расчеты, как и вычисления, выполненные в [1, 2, 4], были в основном посвящены определению энергии основного перехода в квантовых точках, т. е. перехода с нижнего уровня зоны проводимости на верхний уровень валентной зоны. При этом использованные для расчета двух основных состояний в валентной зоне и зоне проводимости модели гамильтониана огибающей были недостаточно точными (чуть подробнее об этом см. ниже) и требуют существенной корректировки.

В данной работе будет проведен аналитический расчет электронных и дырочных спектров кремниевых квантовых точек сферической формы (радиуса R) в приближении огибающей. Будем полагать, что размеры кристаллитов не настолько малы, чтобы существенно нарушить справедливость наших расчетов. При этом мы рассчитаем энергии не только основных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, но и нескольких возбужденных, а также волновые функции всех этих состояний, что необходимо, например, при определении вероятностей различных межзонных и внутризонных переходов.

2. ВАЛЕНТНАЯ ЗОНА

2.1. Метод расчета

Как известно (см., например, [8]), в приближении огибающей гамильтониан в валентной зоне без

*E-mail: burdov@phys.unn.runnet.ru

учета спин-орбитального взаимодействия (в кремнии оно довольно слабое) представляет собой матричный оператор 3×3 вследствие трехкратного вырождения спектра в Γ -точке. Диагональные элементы этой матрицы имеют вид

$$\hat{H}_{jj} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{jj} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{L+2M}{3} \hat{\mathbf{k}}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{L-M}{3} (\hat{\mathbf{k}}^2 - 3\hat{k}_j^2), \quad (1)$$

а недиагональные —

$$\hat{H}_{ij} = \hat{V}_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} N \hat{k}_i \hat{k}_j. \quad (2)$$

В выражениях (1), (2) m_0 — масса свободного электрона, $\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla$ — оператор волнового вектора, а числа L , M , N — безразмерные эмпирические параметры, равные соответственно 6.8, 4.43, 8.61 [9]. Гамильтониан \hat{H}_0 представляет собой результат усреднения по всем направлениям любого из диагональных элементов.

Задача состоит в решении матричного уравнения

$$\hat{H}_{ij} F_j(\mathbf{r}) = \mathcal{E} F_i(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $F_j(\mathbf{r})$ — огибающая, а \mathcal{E} — энергия. При этом будем предполагать, что квантовая точка находится в слое какого-либо широкозонного материала (например SiO_2), так что потенциальные барьеры как для дырок, так и для электронов можно считать бесконечно высокими. В соответствии с этим предположением значения огибающих на границе должны обращаться в нуль.

Как уже говорилось, расчеты, проведенные в [5–7], не являются, по всей видимости, достаточно строгими. В частности, в валентной зоне спектр рассчитывался либо с использованием гамильтониана Латтинжера [5] (когда исходный гамильтониан 6×6 разделяется на два: 4×4 и 2×2), что для кремния вряд ли оправдано в силу малости спин-орбитального расщепления, либо с помощью модели закона дисперсии, в котором анизотропия задается двумя эффективными массами [7], что требует дополнительного обоснования. В [3] использовался гамильтониан 6×6 , но рассчитывалась при этом только энергия основного состояния. Поэтому представляется необходимым более полный и точный расчет дырочных и электронных состояний.

Попробуем решать задачу на собственные функции и собственные значения (3) по теории возмущений, выбрав в качестве нулевого приближения гамильтониан

$$\hat{H}_{ij}^{(0)} = \delta_{ij} \hat{H}_0. \quad (4)$$

При этом все недиагональные элементы (2) и анизотропные добавки \hat{V}_{ij} к диагональным элементам будем считать возмущением.

Следует заметить, что анизотропия в кремнии достаточно сильная и, в частности, недиагональные элементы \hat{V}_{ij} по порядку величины сопоставимы с \hat{H}_0 и в этом смысле вряд ли могут считаться малыми. Однако надо учесть и специфический вид возмущения: оно не может связать «соседние» состояния невозмущенного гамильтониана (например, s и p , p и d и т. д.), а связывает только состояния с одинаковой четностью. Поэтому критерием применимости теории возмущений будет малость матричных элементов возмущения по отношению к энергии соответствующего разрешенного перехода, а это разность энергий, например, d - и s -состояний, которая действительно будет достаточно большой.

Ряды теории возмущений здесь могут быть построены почти так же, как это делается обычно (см., например, [10]). Специфика нашей задачи заключается лишь в том, что каждый энергетический уровень в валентной зоне имеет кратность вырождения в три раза большую ввиду матричного характера уравнения (3). Огибающие функции будем искать в виде разложения по базису собственных функций $|\alpha\rangle$ невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 :

$$F_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{j\alpha} |\alpha\rangle. \quad (5)$$

Греческими буквами будем обозначать состояния невозмущенной задачи, а латинскими — индекс блоховской функции в валентной зоне, изменяющийся от 1 до 3. Явный вид собственных функций $|\alpha\rangle$ хорошо известен: их радиальная часть представляет собой сферическую функцию Бесселя первого рода $j_l(\mu_l^n r/R)$, где μ_l^n — n -й корень данной функции, а угловую часть будем далее выбирать в виде действительных суперпозиций сферических гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, взятых с одним и тем же числом l , но с разными m . В результате, подставляя разложение (5) в уравнение (3), получаем следующее уравнение для определения энергий \mathcal{E} и коэффициентов разложения $C_{j\alpha}$:

$$(\mathcal{E} - E_{\beta}) C_{i\beta} = \sum_{\alpha} \sum_j C_{j\alpha} V_{ij}^{\beta\alpha}, \quad (6)$$

где E_{β} — собственные значения оператора \hat{H}_0 в состоянии $|\beta\rangle$, а $V_{ij}^{\beta\alpha} = \langle \alpha | \hat{V}_{ij} | \beta \rangle$. Дальнейшее решение уравнений (6) проводится стандартным образом и приводит к следующим результатам.

2.2. Энергии и волновые функции дырок в валентной зоне

Начнем с вычисления поправок к основному $1s$ -состоянию невозмущенной задачи. При определении поправок первого порядка к значению энергии и правильных волновых функций нулевого приближения ограничимся при суммировании по α в (5) и (6) лишь $1s$ -состоянием. Тогда получим, что поправки первого порядка к энергии отсутствуют, а само значение энергии,

$$\mathcal{E}_{0h} = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h R^2}, \quad (7)$$

не меняется, так же как и волновые функции

$$\begin{aligned} \Psi_{0(1)} &= v_x(\mathbf{r})|0\rangle, & \Psi_{0(2)} &= v_y(\mathbf{r})|0\rangle, \\ \Psi_{0(3)} &= v_z(\mathbf{r})|0\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $v_x(\mathbf{r})$, $v_y(\mathbf{r})$, $v_z(\mathbf{r})$ — блоховские функции, соответствующие Γ -точке зоны Бриллюэна, а $|0\rangle$ — функция $1s$ -состояния невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 . В (7) введена эффективная масса дырки

$$m_h = \frac{3m_0}{L + 2M}.$$

Отличная от нуля поправка к энергии появляется во втором порядке при учете в (5), (6) $1d$ - и $2s$ -состояний (остальные d - и s -состояния дают гораздо меньший вклад) невозмущенной задачи. Однако эта поправка не превышает нескольких процентов, поэтому ее учитывать не будем.

Обычно при исследовании спектров дырок в полупроводниках со структурой алмаза или цинковой обманки принимают во внимание и спин-орбитальное взаимодействие. Как показывают расчеты, спин-орбитальное расщепление $1s$ -уровня происходит в квантовой точке так же, как в объемном полупроводнике: четырехкратно вырожденный (с учетом спина) уровень поднимается к потолку валентной зоны на величину $\Delta/3 \approx 0.015$ эВ, а двукратно вырожденный уровень опускается на величину $2\Delta/3$ в глубь зоны. Однако величина спин-орбитального расщепления имеет тот же порядок малости, что и поправка второго порядка, поэтому спин-орбитальное расщепление также не учитываем.

Таким образом, для основного состояния с хорошей точностью остаются справедливыми выражения (7), (8), и, следовательно, даже при наличии сильной анизотропии спектра основное состояние дырок хорошо описывается изотропной моделью с

эффективной массой m_h , равной приблизительно $0.19m_0$.

Теперь перейдем к расчету поправок для $1p$ -состояний. Здесь мы также ограничимся поправками первого порядка для энергий, которые теперь будут отличны от нуля, и построим правильные функции нулевого приближения. Решая уравнение (6) без учета спина, получим, что девятикратно вырожденный уровень в первом порядке расщепляется на четыре уровня, самый высоколежащий из которых оказывается трехкратно вырожденным и имеет энергию

$$\mathcal{E}_{1h} = -\frac{\hbar^2 \mu_1^2}{2m_h R^2} \left(1 - \frac{2(2N + L - M)}{5(L + 2M)} \right), \quad (9)$$

где множитель перед скобкой представляет собой значение энергии $1p$ -состояния, а μ_1 — наименьший корень сферической функции Бесселя $j_1(x)$. Поправка в данном случае оказывается очень существенной и составляет по оценкам ровно половину от начального значения E_{1h} . При этом значение энергии \mathcal{E}_{1h} становится очень близким к значению энергии \mathcal{E}_{0h} (разница между ними составляет величину порядка двух процентов).

Поскольку энергия \mathcal{E}_{1h} остается трехкратно вырожденной, выбор волновых функций по-прежнему не однозначен. В частности, их можно выбрать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_{1(1)} &= \frac{v_y(\mathbf{r})|x\rangle - v_x(\mathbf{r})|y\rangle}{\sqrt{2}}, \\ \Psi_{1(2)} &= \frac{v_x(\mathbf{r})|z\rangle - v_z(\mathbf{r})|x\rangle}{\sqrt{2}}, \\ \Psi_{1(3)} &= \frac{v_z(\mathbf{r})|y\rangle - v_y(\mathbf{r})|z\rangle}{\sqrt{2}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ — действительные нормированные волновые функции $1p$ -состояний, преобразующиеся подобно координатам x , y , z .

Следующий уровень оказывается двукратно вырожденным с энергией

$$\mathcal{E}_{2h} = -\frac{\hbar^2 \mu_1^2}{2m_h R^2} \left(1 - \frac{4(N - L + M)}{5(L + 2M)} \right) \quad (11)$$

и волновыми функциями

$$\begin{aligned} \Psi_{2(1)} &= \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_x(\mathbf{r})|x\rangle + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_y(\mathbf{r})|y\rangle - \sqrt{\frac{2 + \sqrt{3}}{6}} v_z(\mathbf{r})|z\rangle, \\ \Psi_{2(2)} &= \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_x(\mathbf{r})|x\rangle - \\ &- \sqrt{\frac{2 + \sqrt{3}}{6}} v_y(\mathbf{r})|y\rangle + \frac{1}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_z(\mathbf{r})|z\rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Поправка к энергии оказывается меньше, чем в предыдущем случае, но по-прежнему остается существенной (более 30 %) и положительной, т. е. уровень \mathcal{E}_{2h} также поднят ближе к потолку валентной зоны по отношению к невозмущенному значению.

Оставшиеся два уровня, получающиеся в результате расщепления $1p$ -состояния, сдвигаются в глубь валентной зоны относительно значения E_{1h} . Один (трехкратно вырожденный) увеличивает энергию почти на 40 %, а второй (невырожденный) — на 100 %. Мы не будем здесь приводить выражения для энергий и волновых функций этих четырех состояний, поскольку они лежат достаточно глубоко в валентной зоне и полученные для них результаты могут оказаться слишком неточными по нескольким причинам. В частности, квадратичное приближение для элементов матричного оператора (1), (2), скорее всего, будет недостаточным при таких энергиях, а также заметное влияние на положение уровней может оказать $1p1f$ -гибридизация, которая в наших расчетах не была учтена.

Расщепление $1p$ -уровня оказывается очень сильным, и очевидно, что приближение изотропного закона дисперсии здесь уже не работает. Следует заметить, что, несмотря на очень большую величину поправок в первом порядке, более высокие порядки теории возмущений не приводят к существенным изменениям (по оценкам — единицы процентов). Также мы пренебрегли спин-орбитальным взаимодействием, которое для $1p$ -состояний дает поправки примерно на два порядка меньшие, чем для $1s$ -состояния. Везде далее спин-орбитальным взаимодействием будем пренебрегать.

Состояние $1d$ имеет уже пятнадцатикратное вырождение, однако следует учесть, что очень близко к $1d$ -уровню энергии E_{2h} расположен уровень энергии $2s$ -состояния E_{0h} . Поэтому при решении секулярного уравнения, получающегося из (6) в первом

порядке теории возмущений, необходимо учитывать и $2s$ -состояние. Таким образом, общее количество неизвестных коэффициентов становится равным восемнадцати.

В результате решения данной системы уравнений получаются семь различных уровней энергии, из которых четыре уровня (два трехкратно вырожденных, один невырожденный и один двукратно вырожденный) появляются при расщеплении $1d$ -уровня, а три трехкратно вырожденных появляются в результате $1d2s$ -гибридизации. Снова приведем здесь выражения лишь для тех значений энергии, которые смещаются ближе к потолку валентной зоны по сравнению со своими невозмущенными значениями и поэтому расположены в валентной зоне не слишком глубоко.

Самым высоколежащим оказывается трехкратно вырожденный уровень энергии, полученный в результате $1d2s$ -гибридизации,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{3h} &= -\frac{\hbar^2}{2m_h R^2} \frac{\mu_2^2 + 4\pi^2}{2} + \frac{\hbar^2 \mu_2^2}{2m_0 R^2} \times \\ &\times \left(\frac{12\sqrt{2}\pi N}{\sqrt{15}\mu_2(4\pi^2 - \mu_2^2)} - \frac{N + 2L - 2M}{14} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

имеющий самую большую величину поправки (немногим более 50 %) по отношению к энергии $1d$ -уровня. Параметр μ_2 в (13) — первый корень сферической функции Бесселя $j_2(x)$. Волновые функции выбираем следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_{3(1)} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(v_x(\mathbf{r})|200\rangle - \frac{v_y(\mathbf{r})|xy\rangle + v_z(\mathbf{r})|xz\rangle}{\sqrt{2}} \right), \\ \Psi_{3(2)} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(v_y(\mathbf{r})|200\rangle - \frac{v_x(\mathbf{r})|xy\rangle + v_z(\mathbf{r})|yz\rangle}{\sqrt{2}} \right), \\ \Psi_{3(3)} &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(v_z(\mathbf{r})|200\rangle - \frac{v_x(\mathbf{r})|xz\rangle + v_y(\mathbf{r})|yz\rangle}{\sqrt{2}} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

где $|200\rangle$ — волновая функция $2s$ -состояния.

Следующим (по направлению в глубь валентной зоны) оказывается также трехкратно вырожденный уровень

$$\mathcal{E}_{4h} = -\frac{\hbar^2 \mu_2^2}{2m_h R^2} \left(1 - \frac{6N}{7(L + 2M)} \right), \quad (15)$$

который имеет поправку чуть меньшую 50 % по отношению к энергии E_{2h} (множитель перед скобкой). Этот уровень получается в результате расщепления невозмущенного $1d$ -уровня без «подмешивания»

2s-состояния. Три волновые функции, соответствующие энергии (15), имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{4(1)} &= \frac{(3N/2 + L - M)v_x(\mathbf{r})(|x^2 - y^2| + \sqrt{3}|3z^2 - r^2|) + 3N(v_y(\mathbf{r})|xy| - v_z(\mathbf{r})|xz|)}{\sqrt{18N^2 + (3N + 2L - 2M)^2}}, \\ \Psi_{4(2)} &= \frac{(3N/2 + L - M)v_y(\mathbf{r})(|x^2 - y^2| - \sqrt{3}|3z^2 - r^2|) + 3N(v_z(\mathbf{r})|yz| - v_x(\mathbf{r})|xy|)}{\sqrt{18N^2 + (3N + 2L - 2M)^2}}, \\ \Psi_{4(3)} &= \frac{(3N + 2(L - M))v_z(\mathbf{r})|x^2 - y^2| + 3\sqrt{3}N(v_y(\mathbf{r})|yz| - v_x(\mathbf{r})|xz|)}{\sqrt{54N^2 + (3N + 2L - 2M)^2}}, \end{aligned} \quad (16)$$

где $|xy|$, $|xz|$, $|yz|$, $|x^2 - y^2|$, $|3z^2 - r^2|$ — функции 1d-состояния.

Отметим, что выражения (13)–(16) не являются точными даже в рамках первого приближения, однако более строгий учет отброшенных слагаемых повысил бы точность результата всего лишь на проценты, сделав при этом выражения (13)–(16) гораздо более громоздкими. Учитывая, что мы не принимали во внимание поправки второго порядка, которые также исчисляются процентами, запись выражений (13)–(16) в более простой форме является вполне оправданной.

Наконец, последний уровень, значение энергии которого здесь будет приведено, является двукратно вырожденным и получается из 1d-уровня:

$$\mathcal{E}_{5h} = -\frac{\hbar^2 \mu_2^2}{2m_h R^2} \left(1 - \frac{3N + 4L - 4M}{7(L + 2M)} \right), \quad (17)$$

а волновые функции двух вырожденных состояний могут быть выбраны в виде

$$\begin{aligned} \Psi_{5(1)} &= \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_x(\mathbf{r})|yz| + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_y(\mathbf{r})|xz| - \\ &- \sqrt{\frac{2 + \sqrt{3}}{6}} v_z(\mathbf{r})|xy|, \\ \Psi_{5(2)} &= \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_x(\mathbf{r})|yz| - \\ &- \sqrt{\frac{2 + \sqrt{3}}{6}} v_y(\mathbf{r})|xz| + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6(2 + \sqrt{3})}} v_z(\mathbf{r})|xy|. \end{aligned} \quad (18)$$

Величина поправки к уровню E_{2h} составляет немногим более 30 %.

3. ЗОНА ПРОВОДИМОСТИ

3.1. Метод расчета

Расчет электронного спектра и волновых функций в зоне проводимости кремния может быть проведен точно так же, как и в валентной зоне — по теории возмущений. При этом в качестве нулевого приближения опять можно выбрать усредненный по всем направлениям оператор Гамильтона, базис его собственных функций и спектр собственных значений.

Известно, что в зоне проводимости кремния симметрично относительно каждой из X -точек, расположенных на границе зоны Бриллюэна, находятся энергетические минимумы. В самих X -точках имеет место пересечение ветвей энергии, что порождает двукратное вырождение спектра в каждой из трех физически неэквивалентных X -точек (в целом — шестикратное).

Обычно, рассматривая электронные спектры в зоне проводимости кремния, пользуются моделью изоэнергетических поверхностей в форме эллипсоида вращения в \mathbf{k} -пространстве с двумя эффективными массами m_l и m_t , соответственно, продольной и поперечной. Однако такое представление справедливо только при не слишком больших энергиях в окрестности любого из шести минимумов. Учитывая, что разность энергий между X -точкой и точкой минимума составляет всего лишь 0.115 эВ [11], а энергии размерного квантования в нашей системе в несколько раз больше, делаем вывод, что модель изоэнергетической поверхности в форме эллипсоида вращения здесь неприменима.

Вместо этого нам придется записать \mathbf{kp} -гамильтониан задачи в окрестности каждой из трех X -точек, а не в окрестности минимума энергии, подобно тому, как это было сделано в [11, 12], что позволит существенно расширить диапазон рассматриваемых энергий. Выберем для определенности одну из трех X -точек, например, соответствующую

z -направлению [001], и вычислим спектр электронов в окрестности этой точки. В двух других X -точках спектр будет, естественно, таким же.

Ввиду двукратного вырождения блоховских состояний в каждой из X -точек гамильтониан задачи имеет вид матричного оператора 2×2 [11, 12] с элементами

$$\begin{aligned}\hat{H}_{11} &= \hat{H}_{22} = \frac{\hbar^2}{2m_t}(\hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_l}\hat{k}_z^2, \\ \hat{H}_{12} &= \hat{H}_{21}^\dagger = \hbar^2 \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_0} \right) \hat{k}_x \hat{k}_y + i \frac{\hbar^2 k_0}{m_l} \hat{k}_z,\end{aligned}\quad (19)$$

где значения m_t и m_l составляют соответственно 0.19 и 0.92 от массы свободного электрона, $k_0 = 0.144(2\pi/a)$ — расстояние в \mathbf{k} -пространстве от X -точки до точки ближайшего энергетического минимума, $a = 0.543$ нм — постоянная решетки, а значение \mathbf{k} и энергии отсчитывается от X -точки.

Усредняя матрицу (19) по направлениям, получаем гамильтониан нулевого приближения в виде (4), где оператор \hat{H}_0 теперь равен $\hbar^2 \hat{\mathbf{k}}^2 / 2m_e$, а m_e — эффективная изотропная электронная масса, получаемая при усреднении обратных эффективных масс:

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right).$$

Все, что не вошло в усредненный гамильтониан $\hat{H}_{ij}^{(0)}$, будем считать возмущением. В частности, диагональные элементы матричного оператора возмущения будут иметь вид

$$\hat{V}_{11} = \hat{V}_{22} = \frac{\hbar^2}{6} \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l} \right) (\hat{\mathbf{k}}^2 - 3\hat{k}_z^2),$$

а недиагональные элементы оператора возмущения будут совпадать с \hat{H}_{12} и \hat{H}_{21} .

Базис собственных огибающих функций невозмущенной задачи в зоне проводимости полностью совпадает с дырочным базисом нулевого приближения в валентной зоне, а спектр отличается только другим значением эффективной массы, которая теперь составляет $0.26m_0$. Соответственно, далее мы будем, как и при расчете спектра дырок, классифицировать электронные состояния по базису гамильтониана \hat{H}_0 и вновь используем для решения задачи разложение (5) и уравнение для коэффициентов разложения (6), в котором теперь суммирование по j проводится в пределах от 1 до 2.

3.2. Электронный спектр и волновые функции в зоне проводимости

Начнем с поправок к основному $1s$ -состоянию. В отличие от дырочного гамильтониана (1), (2),

недиагональные элементы гамильтониана (19) содержат слагаемые, линейные по \hat{k}_z . Вследствие этого возможно смешивание $1s$ - и $1p$ -состояний. Предварительный анализ показывает, что расщепление $1p$ -уровня без учета связи с $1s$ -состоянием, как и в валентной зоне, достаточно сильное, и самый нижний из отщепленных p -уровней практически перекрывается с $1s$ -уровнем. В валентной зоне возмущение не могло связать s - и p -состояния, поэтому s - и p -уровни получались независимо. В зоне проводимости возмущение может связывать s - и p -состояния, поэтому при сближении s - и p -уровни начнут взаимодействовать между собой.

В силу всего сказанного выше правильные функции нулевого приближения (5) будем искать в виде суперпозиции волновых функций $1s$ - и $1p$ -состояний. Тогда из уравнения (6) получим систему для коэффициентов разложения размерностью 8×8 , которая распадается на четыре системы размерностью 2×2 , из которых только две системы различны, а две другие полностью повторяют первые. Это свидетельствует о двукратном вырождении каждого из получающихся четырех уровней, что, по-видимому, является следствием полной симметрии двух долин относительно X -точки в объемном полупроводнике. При этом $1s$ -состояние смешивается с p_z -состоянием, а p_x - и p_y -состояния — между собой.

Основное состояние в зоне проводимости получается в результате sp_z -гибридизации и имеет энергию

$$\mathcal{E}_{0e} = \frac{E_e + E_{1e} - V}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_{1e} - E_e - V}{2} \right)^2 + U^2}, \quad (20)$$

где E_e и E_{1e} — энергии $1s$ - и $1p$ -состояний, U и V — абсолютные значения матричных элементов, равные

$$\begin{aligned}U &= \frac{\hbar^2 k_0}{m_l} |\langle 0 | \hat{k}_z | z \rangle| = \frac{\hbar^2 k_0}{m_l} \frac{2\pi\mu_1}{\sqrt{3}R(\mu_1^2 - \pi^2)}, \\ V &= |\langle z | \hat{V}_{11} | z \rangle| = \frac{\hbar^2}{R^2} \left(\frac{1}{m_t} - \frac{1}{m_l} \right) \frac{2\mu_1^2}{15}.\end{aligned}\quad (21)$$

Волновые функции могут быть выбраны в виде

$$\begin{aligned}\Phi_{0(1)} &= \cos(\lambda) u_{1z}(\mathbf{r}) |0\rangle + \sin(\lambda) u_{2z}(\mathbf{r}) |z\rangle, \\ \Phi_{0(2)} &= \cos(\lambda) u_{2z}(\mathbf{r}) |0\rangle - \sin(\lambda) u_{1z}(\mathbf{r}) |z\rangle,\end{aligned}\quad (22)$$

где $u_{1z}(\mathbf{r})$, $u_{2z}(\mathbf{r})$ — блоховские функции в X -точке, а угол λ определен соотношениями

$$\begin{aligned}\cos(2\lambda) &= \frac{(E_{1e} - E_e - V)/2}{\sqrt{(E_{1e} - E_e - V)^2/4 + U^2}}, \\ \sin(2\lambda) &= \frac{U}{\sqrt{(E_{1e} - E_e - V)^2/4 + U^2}}.\end{aligned}$$

Здесь и далее, как и для валентной зоны, мы не будем приводить выражения для энергетических поправок второго порядка, поскольку эти выражения получаются, как правило, довольно громоздкими, а значения поправок не превышают нескольких процентов.

Уровни p_x и p_y расщепляются очень сильно. При этом верхний отщепившийся уровень поднимается довольно высоко, и его положение нас не будет интересовать. Уровень, отщепившийся вниз, располагается вслед за основным состоянием и имеет энергию

$$\mathcal{E}_{1e} = \frac{\hbar^2 \mu_1^2}{2m_e R^2} \left(1 - \frac{2m_e}{5m_t} - \frac{2m_e}{15m_l} + \frac{8m_e}{15m_0} \right), \quad (23)$$

которая уменьшается относительно невозмущенного значения примерно на 45%. Волновые функции выбираем в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{1(1)} &= \frac{u_{1z}(\mathbf{r})|x\rangle + u_{2z}(\mathbf{r})|y\rangle}{\sqrt{2}}, \\ \Phi_{1(2)} &= \frac{u_{1z}(\mathbf{r})|x\rangle - u_{2z}(\mathbf{r})|y\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Следующий уровень \mathcal{E}_{2e} получается также в результате sp_z -гибридизации — как второе решение системы 2×2 :

$$\mathcal{E}_{2e} = \frac{E_e + E_{1e} - V}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{1e} - E_e - V}{2} \right)^2 + U^2}. \quad (25)$$

Соответствующие ему волновые функции записываем следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi_{2(1)} &= \cos(\lambda) u_{1z}(\mathbf{r})|z\rangle + \sin(\lambda) u_{2z}(\mathbf{r})|0\rangle, \\ \Phi_{2(2)} &= \cos(\lambda) u_{2z}(\mathbf{r})|z\rangle - \sin(\lambda) u_{1z}(\mathbf{r})|0\rangle. \end{aligned} \quad (26)$$

Отметим, что зависимость энергий \mathcal{E}_{0e} и \mathcal{E}_{2e} от размера квантовой точки описывается более сложной функцией, чем R^{-2} — она является промежуточной между R^{-2} и R^{-1} из-за наличия в гамильтониане возмущения слагаемых, линейных по \hat{k}_z .

Теперь рассмотрим $1d$ -состояние. Снова, ввиду близости $2s$ -состояния, для построения правильных волновых функций нулевого приближения и вычисления энергетических поправок первого порядка учтем в разложении (5) волновые функции $1d$ - и $2s$ -состояний, пренебрегая влиянием всех остальных. Сразу заметим, что, в отличие от расчетов в валентной зоне, теперь возможно также смешивание $1d$ - и $2s$ -состояний с $1p$ -состояниями, следовательно, необходимо включить в разложение (5) еще и функции $1p$ -состояний. Однако проведенные расчеты показывают, что подобная гибридизация почти

не влияет на положение уровней: сдвиги оказываются не больше поправок второго порядка, которые мы не учитываем. По этой причине гибридизацию $1d$ - и $2s$ -состояний с $1p$ -состояниями также не будем принимать во внимание для упрощения записи полученных выражений.

В результате находим, что гибридизация $2s$ -состояния происходит с состояниями $|xy\rangle$ и $|3z^2 - r^2\rangle$, однако состояние, полученное в результате взаимодействия состояний $|xz\rangle$ и $|yz\rangle$, обладает наименьшей энергией

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{3e} &= \frac{\hbar^2 \mu_2^2}{2m_e R^2} \times \\ &\times \left(1 - \frac{2(m_l - m_t)}{7(2m_l + m_t)} - \frac{6m_l}{7m_0} \frac{m_0 - m_t}{2m_l + m_t} \right). \end{aligned} \quad (27)$$

Волновые функции, соответствующие этому дважды вырожденному значению энергии, могут быть записаны в виде

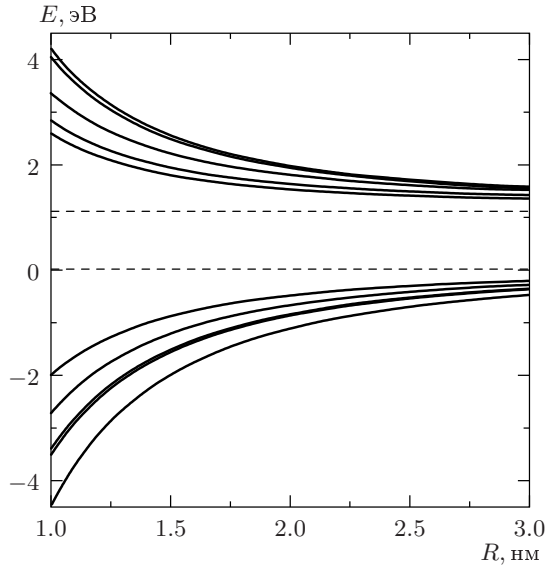
$$\begin{aligned} \Phi_{3(1)} &= \frac{u_{1z}(\mathbf{r})|xz\rangle - u_{2z}(\mathbf{r})|yz\rangle}{\sqrt{2}}, \\ \Phi_{3(2)} &= \frac{u_{1z}(\mathbf{r})|yz\rangle - u_{2z}(\mathbf{r})|xz\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (28)$$

При расщеплении d_{xz} - и d_{yz} -состояний рождается еще один уровень, однако он, как и уровень $d_{x^2-y^2}$ -состояния, имеет достаточно большую энергию, поднимаясь относительно невозмущенного значения. Поэтому эти состояния здесь не рассматриваем.

Несколько большей энергией обладают два состояния, полученные в результате $2sd$ -гибридизации (третье гибридованное состояние также отщепляется очень высоко и не рассматривается). Однако для определения энергий этих двух состояний приходится решать кубическое уравнение. При этом записать какое-либо явное аналитическое решение этого уравнения не удастся. Поэтому используем его численное решение, которое дает

$$\mathcal{E}_{4e} = \bar{E} - 0.481 E_{2e}, \quad \mathcal{E}_{5e} = \bar{E} - 0.45 E_{2e}, \quad (29)$$

где $\bar{E} = (E_{0e} + 2E_{2e})/3$. Соответствующие волновые функции запишем в виде



Зависимость энергии первых шести дырочных и электронных уровней от радиуса квантовой точки. Штриховые линии обозначают границы запрещенной зоны объемного кремния. Область отрицательных энергий — валентная зона, область выше верхней штриховой линии — зона проводимости

$$\begin{aligned}
 \Phi_{4(1)} &= u_{1z}(\mathbf{r})(0.765|3z^2 - r^2\rangle - 0.181|200\rangle) + \\
 &+ 0.618u_{2z}(\mathbf{r})|xy\rangle, \\
 \Phi_{4(2)} &= u_{2z}(\mathbf{r})(0.765|3z^2 - r^2\rangle - 0.181|200\rangle) + \\
 &+ 0.618u_{1z}(\mathbf{r})|xy\rangle, \\
 \Phi_{5(1)} &= u_{1z}(\mathbf{r})(0.519|3z^2 - r^2\rangle + 0.741|200\rangle) - \\
 &- 0.425u_{2z}(\mathbf{r})|xy\rangle, \\
 \Phi_{5(2)} &= u_{2z}(\mathbf{r})(0.519|3z^2 - r^2\rangle + 0.741|200\rangle) - \\
 &- 0.425u_{1z}(\mathbf{r})|xy\rangle.
 \end{aligned} \tag{30}$$

Уровни (27), (29), получившиеся из $1d$ - и $2s$ -уровней невозмущенной задачи, имеют близкие значения энергий, причем различие в значениях \mathcal{E}_{3e} и \mathcal{E}_{4e} не превышает одного процента, а энергия \mathcal{E}_{5e} отличается от них примерно на четыре процента.

Зависимость энергий электронов и дырок от радиуса квантовой точки приведена на рисунке. Начало отсчета энергии на рисунке соответствует потолку валентной зоны. Двумя штриховыми линиями отмечена запрещенная зона объемного кремния, ширина которой принята равной 1.1 эВ. Как в валентной зоне, так и в зоне проводимости показаны шесть первых уровней энергии. Различия в значениях энергий $\mathcal{E}_{0h}(R)$ и $\mathcal{E}_{1h}(R)$ незначительны (несколько процентов), поэтому эти две кривые на рисунке

практически сливаются в одну. Аналогичная ситуация имеет место для уровней $\mathcal{E}_{3h}(R)$ и $\mathcal{E}_{4h}(R)$, а также для кривых $\mathcal{E}_{3e}(R)$ и $\mathcal{E}_{4e}(R)$ в зоне проводимости (здесь различие еще меньше). Чуть выше уровней $\mathcal{E}_{3e}(R)$ и $\mathcal{E}_{4e}(R)$ проходит кривая $\mathcal{E}_{5e}(R)$, которая при увеличении радиуса также сливается с предыдущими двумя.

Энергии всех уровней, кроме $\mathcal{E}_{0e}(R)$ и $\mathcal{E}_{2e}(R)$, убывают с увеличением радиуса квантовой точки как R^{-2} . Энергии же основного и второго возбужденного состояний в зоне проводимости, как уже отмечалось, имеют некую промежуточную между R^{-2} и R^{-1} зависимость (не степенную), обусловленную sp_z -гибридизацией.

В заключение подчеркнем еще раз, что в зоне проводимости каждый уровень является не двукратно, а шестикратно вырожденным. При этом волновые функции оставшихся четырех состояний могут быть получены из приведенных выше путем просто переобозначения координатных осей.

Заметим также, что поскольку все состояния, как электронные, так и дырочные, остаются вырожденными, в выборе волновых функций для них существует определенный произвол. Например, они могут быть записаны в виде суперпозиции тех функций (соответствующих данному уровню энергии), выражения для которых были приведены выше.

Автор выражает благодарность Д. И. Тетельбауму за многочисленные плодотворные обсуждения данной работы.

Работа была поддержана РФФИ (проект № 00-02-17488).

ЛИТЕРАТУРА

1. L.-W. Wang and A. Zunger, J. Chem. Phys. **100**, 2394 (1994); A. Franceschetti and A. Zunger, Phys. Rev. B **62**, 2614 (2000).
2. J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948 (1992); E. Martin, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **50**, 18258 (1994); C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, Phys. Rev. Lett. **84**, 2457 (2000).
3. Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **62**, 5109 (2000).
4. B. Delley and E. F. Steigmeier, Appl. Phys. Lett. **67**, 2370 (1995).

5. T. Takagahara and K. Takeda, Phys. Rev. B **46**, 15578 (1992).
6. D. Babić, R. Tsu, and R. F. Greene, Phys. Rev. B **45**, 14150 (1992).
7. J. B. Khurgin, E. W. Forsythe, G. S. Tompa, and B. A. Khan, Appl. Phys. Lett. **69**, 1241 (1996).
8. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Наука, Москва (1978).
9. M. Voos, Ph. Uzan, C. Delalande, G. Bastard, and A. Halimaoui, Appl. Phys. Lett. **61**, 1213 (1992).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
11. А. А. Копылов, ФТП **16**, 2141 (1982).
12. А. А. Копылов, А. Н. Пихтин, ФТП **11**, 867 (1977).