

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДРОГОБИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Лешко Ольга Володимирівна

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СФЕРИЧНИХ
НЕКОНЦЕНТРИЧНИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК ТИПУ ЯДРО-
ОБОЛОНКА**

105 «Прикладна фізика та наноматеріали»
(шифр і назва спеціальності)

10 «Природничі науки»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.В. Лешко

Науковий керівник – **Білинський Ігор Васильович**, доктор фізико-математичних наук, професор

ДРОГОБИЧ – 2025

АНОТАЦІЯ

Лешко О. В. Оптичні властивості сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка. Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю **105 «Прикладна фізика та наноматеріали»** – Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Дрогобич, 2025.

Дисертація присвячена теоретичному дослідженню впливу параметра неконцентричності сферичної квантової точки типу ядро-оболонка на електронні та діркові стани і на оптичні параметри у таких системах. Дослідження виконувались для квантових точок у наближенні прямокутних потенціальних ям і бар'єрів, методу ефективної маси та моделі діелектричного континууму. Хвильові функції електрона і дірки та їхній енергетичний спектр розраховано методом плоских хвиль, варіаційним методом та методом скінчених елементів.

Дослідження впливу параметра неконцентричності у сферичних квантових точках типу ядро-оболонка є важливим для розуміння залежності електронних і діркових станів від розмірів шарів квантової точки, а також для корекції та прогнозування оптичних параметрів таких наноструктур. Результати дослідження можуть знайти застосування у розробці нових оптичних приладів, зокрема для покращення діючих параметрів світловипромінювальних діодів, детекторів електромагнітних хвиль, сонячних концентраторів.

У **вступі** висвітлено актуальність теми дисертації, окреслено її зв'язок із науковими програмами та планами, сформульовано мету і завдання дослідження. Розкрито наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Представлено інформацію про публікації, апробацію результатів,

особистий внесок автора, а також наведено опис структури та обсягу дисертації.

У **першому** розділі проведено аналіз літературних джерел, що стосуються багат шарових сферичних наночастинок, зокрема структур типу ядро-оболонка, з урахуванням впливу домішок і зовнішніх полів. Проаналізовано експериментальні та теоретичні роботи, які підтверджують важливість таких квантових точок у створенні неблимаючих світлодіодів та сонячних концентраторів. Проведено класифікацію багат шарових квантових точок за геометричними параметрами та характеристиками потенціального бар'єру. Встановлено, що відсутня послідовна аналітична теорія, яка описує електронні та діркові стани неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка як за наявності зовнішнього електричного поля чи домішок, так і без них. Також недослідженим є вплив параметра неконцентричності на оптичні властивості квантових точок типу ядро-оболонка.

У **другому** розділі запропоновано модель й теорію електронних і діркових станів сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка з використанням методу розкладу за плоскими хвилями і методу скінчених елементів. Розраховано залежності енергії електрона та дірки від розмірів шарів квантової точки та параметра неконцентричності. Отримано розщеплення енергетичних рівнів електрона й дірки при віддаленні ядра квантової точки від спільного центру. Показано, що за абсолютною величиною енергія основного стану електрона і дірки збільшується при зростанні параметра неконцентричності. Обчислення проведено для сферичних неконцентричних квантових точок гетеросистем $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /матриця та CdSe/CdS /матриця. Зокрема для останньої розраховано коефіцієнт оптичного поглинання з урахуванням розподілу Гауса за параметром неконцентричності. Отримані результати якісно та кількісно узгоджуються з експериментальними даними інших робіт.

У **розділі 3** обчислено спільний вплив водневоподібної домішки та параметра неконцентричності на електронні енергетичні спектри у сферичній неконцентричній квантовій точці гетеросистеми $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /матриця. Показано, що зміщення ядра квантової точки чи домішки у протилежних напрямках може призвести до чергування виродження та розщеплення енергетичних рівнів електрона збуджених станів. При певних конфігураціях у розташуванні ядра квантової точки і домішки спостерігаються ефекти компенсації, що зумовлюють часткове відновлення сферичного розподілу електронної густини. Проаналізовано граничний випадок дуже великої оболонки, коли можна розглядати просту квантову точку. У цьому випадку досліджено вплив домішок на поверхні від радіуса квантової точки. Розглянуто одну домішку; дві діаметрально розташовані домішки; чотири і шість домішок, що розташовані у вершинах правильного тетраедра і октаедра відповідно. Проаналізовано отримане розщеплення електронних рівнів збуджених станів, яке узгоджується з результатами теорії груп.

У **розділі 4** у рамках моделі ефективної маси та моделей діелектричного континууму і пружного середовища розвинуто теорію електронних і діркових станів у простій сферичній наночастинці. На основі електронних та діркових станів визначено енергію обмінної взаємодії, енергію розщеплення на світлі та темні екситонні стани, а також вплив поляризації та деформації на них. Встановлено, що для квантової точки гетеросистеми InAs/GaAs поляризація та деформація чинять протилежні ефекти: поляризація збільшує енергію електрона, дірки та розщеплення за абсолютною величиною, а деформація – зменшує. Ці ефекти частково компенсуються, однак вплив деформації на зазначені характеристики залишається дещо більшим, наприклад, врахування деформації змінює енергію розщеплення на 0.1 меВ більше, ніж врахування поляризації за умови, що коли радіус квантової точки становить 3.5 нм. Отримані результати дають змогу стверджувати, що для квантових точок гетеросистем, де різниця діелектричних проникностей шарів та параметрів

ґратки є меншою, ніж в InAs/GaAs, внесок поляризації та деформації буде ще меншим і його впливом в обчисленнях енергій дірок та електронів можна нехтувати.

На основі запропонованої моделі й теорії сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка визначено залежність електрон-діркової взаємодії від параметра неконцентричності. Проаналізовано квантові точки гетеросистеми CdSe/CdS/матриця як з тонкою, так і з товстою оболонкою. У результаті розрахунків показано, що зростання радіуса оболонки зумовлює зменшення енергії електрон-діркової обмінної взаємодії, а це веде до зменшення розщеплення темного і світлого станів екситонів. Отриманий результат пояснюється зменшенням перекриття хвильових функцій електрона й дірки в оболонках великого радіуса, що, відповідно, зменшує енергію обмінної взаємодії. Виявлено, що для фіксованих радіусів ядра та оболонки зміщення ядра від спільного центру має різний вплив залежно від радіуса оболонки. Для малих радіусів оболонки існує монотонне зростання енергії обмінної взаємодії зі збільшенням параметра неконцентричності. Для більших радіусів оболонки така залежність стає немонотонною. Це зумовлено перекриттям хвильових функцій у системах з великими оболонками, де хвильові функції електрона і дірки можуть мати складний розподіл у просторі. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

У **п'ятому розділі** розраховано спільний вплив електричного поля та параметра неконцентричності на електронні та діркові стани сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка. Показано, що для різних відхилень від концентричності можна прикласти зовнішнє електричне поле, що компенсує вплив неконцентричності на електронні чи діркові спектри. При таких конфігураціях наночастинки й електричного поля відбувається відновлення сферично-симетричного розподілу електронної чи діркової густини. Також визначено зміну ефективної оптичної щільності під дією електричного поля у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-

оболонка. Встановлено, що електричним полем можна регулювати значення ефективної оптичної щільності, зокрема отримати її такою, яка є у сферичній концентричній квантовій точці.

Практичне значення отриманих результатів

Дослідження показали, що зміщення ядра відносно оболонки суттєво впливає на оптичні властивості квантових точок типу ядро-оболонка, що дозволяє цілеспрямовано коригувати їхні характеристики. Це особливо важливо для розробки неблимаючих світлодіодів, оскільки оптимізація електрон-діркових взаємодій і домішкових станів зменшує втрати енергії. Також результати можуть бути використані для конструювання інфрачервоних детекторів для нічного бачення чи терагерцових детекторів для безконтактного контролю безпеки. Крім того, встановлені закономірності допомагають знизити вплив дефектів, що покращує стабільність і довговічність оптоелектронних пристроїв. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування характеристик квантових точок та їх адаптації до конкретних потреб промисловості.

Виявлений вплив неконцентричності та електричного поля на енергетичні рівні дозволяє створювати високоефективні люмінесцентні центри для покращення енергопередачі у сонячних концентраторах. Це відкриває можливості для підвищення ефективності пристроїв перетворення сонячної енергії завдяки зменшенню втрат випромінювання. Такі результати будуть сприяти розробці новітніх матеріалів для фотоніки з контрольованими оптичними властивостями. Таким чином, отримані наукові результати мають широке практичне значення для сучасних технологій у сферах енергетики, оптоелектроніки та наноматеріалів.

Ключові слова: домішка, електронні і діркові стани, енергетичні спектри, напівпровідникова наночастинка, обмінна взаємодія, оптичний коефіцієнт поглинання, параметр неконцентричності, сферична неконцентрична квантова точка типу ядро-оболонка.

SUMMARY

Leshko O. V. Optical Properties of Spherical Non-Concentric Core-Shell Quantum Dots. - Manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (Candidate of Physical and Mathematical Sciences) in the specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials" – Physics of Semiconductors and Dielectrics – Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Drohobych, 2025.

The dissertation is devoted to the theoretical study of the influence of the non-concentricity parameter of a spherical core-shell quantum dot on the electronic and hole states, as well as on the optical parameters of such systems. The investigations were conducted for quantum dots within the approximation of rectangular potential wells and barriers, the effective mass method, and the dielectric continuum model. The electron and hole wave functions and their energy spectra were calculated using the plane wave method, the variational method, and the finite element method.

The study of the influence of the non-concentricity parameter in spherical core-shell quantum dots is important for understanding the dependence of electronic and hole states on the layer dimensions of the quantum dot, as well as for the correction and prediction of the optical parameters of such nanostructures. The results of the research can be applied in the development of new optical devices, particularly in improving the performance of light-emitting diodes, electromagnetic wave detectors, and solar concentrators.

The **introduction** outlines the relevance of the dissertation topic, its connection with scientific programs and plans, and formulates the aim and objectives of the research. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are highlighted. Information is provided about publications, the approbation of results,

the author's personal contribution, as well as a description of the structure and scope of the dissertation.

The **first chapter** presents a review of the literature related to multilayer spherical nanoparticles, particularly core-shell structures, taking into account the influence of impurities and external fields. Experimental and theoretical works confirming the importance of such quantum dots in the development of non-blinking light-emitting diodes and solar concentrators are analyzed. A classification of multilayer quantum dots based on geometric parameters and potential barrier characteristics is provided. It is established that there is no consistent analytical theory describing the electronic and hole states of non-concentric core-shell quantum dots, either in the presence or absence of external electric fields or impurities. Additionally, the influence of the non-concentricity parameter on the optical properties of core-shell quantum dots remains insufficiently explored.

In the **second chapter**, a model and theory of electronic and hole states in a spherical non-concentric core-shell quantum dot are proposed, using the plane wave expansion method and the finite element method. The dependencies of electron and hole energies on the layer dimensions of the quantum dot and the non-concentricity parameter are calculated. A splitting of the energy levels of electrons and holes is obtained as the core of the quantum dot is displaced from the common center. It is shown that the absolute value of the ground state energy of both electron and hole increases with the growth of the non-concentricity parameter. Calculations were performed for spherical non-concentric quantum dots based on GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /matrix and CdSe/CdS/matrix heterosystems. For the latter, the optical absorption coefficient was calculated taking into account a Gaussian distribution over the non-concentricity parameter. The obtained results show good qualitative and quantitative agreement with experimental data from other studies.

Chapter 3 presents calculations of the combined influence of a hydrogen-like impurity and the non-concentricity parameter on the electronic energy spectra of a spherical non-concentric quantum dot in the GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /matrix heterosystem.

It is shown that displacing the quantum dot core and the impurity in opposite directions can lead to alternating degeneracy and splitting of the electron excited-state energy levels. In certain configurations of the core and impurity positions, compensation effects are observed, which lead to partial restoration of the spherical distribution of electron density. The limiting case of a very large shell, where the system can be considered as a simple quantum dot, is analyzed. In this case, the influence of surface impurities as a function of the quantum dot radius is studied. The following impurity configurations are considered: a single impurity; two diametrically positioned impurities; four and six impurities located at the vertices of a regular tetrahedron and octahedron, respectively. The resulting splitting of the electron excited-state levels is analyzed and found to be consistent with group theory predictions.

In **Chapter 4**, within the framework of the effective mass approximation, dielectric continuum, and elastic medium models, a theory of electron and hole states in a simple spherical nanoparticle is developed. Based on the obtained electron and hole states, the exchange interaction energy, the energy splitting between bright and dark exciton states, and the influence of polarization and strain on these quantities are determined. It is established that, for an InAs/GaAs heterostructure quantum dot, polarization and strain have opposite effects: polarization increases the electron and hole energies and the splitting in absolute value, while strain decreases them. These effects partially compensate each other; however, the influence of strain remains somewhat stronger. For instance, considering strain changes the splitting energy by more than 0.1 meV, which is greater than the contribution from polarization when the quantum dot radius is 3.5 nm. The obtained results suggest that in heterostructure quantum dots with smaller differences in dielectric constants and lattice parameters than in InAs/GaAs, the contribution of polarization and strain will be even smaller and can be neglected when calculating electron and hole energies.

Based on the proposed model and theory of spherical non-concentric core-shell quantum dots, the dependence of the electron-hole interaction on the non-

concentricity parameter is determined. Quantum dots based on the CdSe/CdS/matrix heterosystem are analyzed for both thin and thick shells. Calculations show that increasing the shell radius leads to a decrease in the electron–hole exchange interaction energy, which results in a smaller splitting between the dark and bright exciton states. This result is explained by the reduced overlap of the electron and hole wave functions in large-radius shells, which, in turn, lowers the exchange interaction energy. It is found that for fixed core and shell radii, the displacement of the core from the common center affects the system differently depending on the shell radius. For small shell radii, there is a monotonic increase in exchange interaction energy with increasing non-concentricity. For larger shell radii, this dependence becomes non-monotonic. This is due to the complex spatial distribution of electron and hole wave functions in systems with large shells. The obtained results show good agreement with experimental data.

In **Chapter 5**, the combined influence of an external electric field and the non-concentricity parameter on the electron and hole states of a spherical non-concentric core–shell quantum dot is calculated. It is shown that for different deviations from concentricity, it is possible to apply an external electric field that compensates the effect of non-concentricity on the electron or hole spectra. In such configurations of the nanoparticle and the electric field, a restoration of the spherically symmetric distribution of the electron or hole density occurs. Additionally, the variation of the effective optical bandgap under the influence of an electric field in a spherical non-concentric core–shell quantum dot is determined. It is found that the electric field can be used to tune the value of the effective optical bandgap, including restoring it to the value corresponding to a spherical concentric quantum dot.

The practical significance of the obtained results.

Studies have shown that the displacement of the core relative to the shell significantly affects the optical properties of core–shell quantum dots, enabling targeted tuning of their characteristics. This is especially important for the development of non-blinking light-emitting diodes, as optimizing electron–hole

interactions and impurity states reduces energy losses. The results can also be applied in the design of infrared detectors for night vision or terahertz detectors for contactless security screening. Furthermore, the identified patterns help mitigate the effects of defects, enhancing the stability and longevity of optoelectronic devices. The obtained results can be used to predict the properties of quantum dots and adapt them to specific industrial applications.

The discovered influence of non-concentricity and electric field on energy levels enables the creation of highly efficient luminescent centers to improve energy transfer in solar concentrators. This opens up opportunities to increase the efficiency of solar energy conversion devices by reducing radiation losses. Such findings will contribute to the development of advanced materials for photonics with tunable optical properties. Thus, the scientific results obtained have broad practical significance for modern technologies in the fields of energy, optoelectronics, and nanomaterials.

Keywords: impurity, electronic and hole states, energy spectrum, semiconductor nanoparticle, exchange interaction, optical absorption coefficient, non-concentricity parameter, spherical non-concentric core-shell quantum dot.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті, опубліковані у виданнях, що входять до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

1. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V. Electron-hole exchange interaction in a spherical quantum dot with regard material deformation and polarization charges. *Journal of Physical Studies*. 2022. Vol. 26, № 1. P. 1720:1-10.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії обмінної взаємодії у сферичній квантовій точці з урахуванням

деформації та поляризаційних зарядів на гетеромежі квантова точка-матриця, побудовано графічно усі залежності).

2. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V., Holskyi V. B. Electron energy spectrum of the spherical GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum dot with several impurities on the surface. *Condensed Matter Physics*. 2023. Vol. 26, №. 2. P. 23704: 1–8.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона за наявності домішок на поверхні квантової точки, побудовано графічно усі залежності, проаналізовано результати на предмет узгодження з результатами теорії груп).

3. Bilynskyi I., Leshko R., Leshko O., Terletska H., Pazuyk R., Voitovych Kh. Impurity states in non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, № 1. P. 98-103.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона та його хвильові функції у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка за наявності донорної домішки не у центрі наносистеми, побудовано графічно усі залежності).

4. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V., Popov M. Yu., Ocheretyanyi A. O. Electron and hole energy spectrum of non-concentric spherical core-shell quantum dot under an externally applied electric field. *Condensed Matter Physics*. 2024. Vol. 27, №. 4. P.43703: 1-8.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона та дірки та їхні хвильові функції, обчислено ширину оптичної щілини і її залежність від величини електричного поля, побудовано графічно усі залежності).

5. Leshko R. Ya., Leshko O. V., Bilynskyi I. V., Pazyuk R. I. Electron-hole exchange interaction in the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Journal of Physical Studies*. 2025. Vol. 26, № 1. P. 1720:1-10.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки обмінної взаємодії як функції параметра неконцентричності квантової точки типу ядро-оболонка, побудовано графічно усі залежності).

Наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

6. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V., Slusarenko M. A. Electron energy spectrum of the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Micro and Nanostructures*. 2023. Vol. 181. P. 207615:1-8.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона та його хвильові функції, проведено порівняння результатів у граничних випадках переходу неконцентричної квантової точки у концентричну, побудовано графічно усі залежності).

7. Leshko R. Ya., Leshko O. V., Bilynskyi I. V., Holskyi V. B. Optical absorption coefficient of non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Optics Communications*. 2024. Vol. 566. P. 130722:1-5.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки оптичного коефіцієнта поглинання з врахуванням дисперсії за розташування ядра квантової точки, проведено порівняння з експериментальними даними, побудовано графічно усі залежності).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

8. Leshko R., Leshko O. Interband and intraband electromagnetic wave absorption of non-concentric spherical core-shell quantum dots. *VIII Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2023*. Дніпро, 22-24 листопада 2023 р. С. 258-259.

(Особистий внесок автора: обчислено коефіцієнт оптичного поглинання сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка, що зумовлений міжзрівневими переходами електрона).

9. Leshko O. V., Leshko R. Ya. Effect of electric field of the electron and hole energy spectra of non-concentric spherical core-shell quantum dot. *XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ivano-Frankivsk, October 09-14, 2023. P. 46.
(Особистий внесок автора: обчислено енергетичний спектр електрона і дірки та їхні хвильові функції у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка).
10. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V. Interlevel absorption of electromagnetic waves of the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *International Scientific and Technical Conference "Laser Technologies. Lasers and Their Application. LTLA-2023"*. Truskavets, Ukraine, Rzeszów, Poland, June 29 - June 30, 2023. P. 11.
(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки оптичного коефіцієнта поглинання з врахуванням дисперсії за розташування ядра, проведено порівняння з експериментальними даними).
11. Leshko R. Ya. Leshko O. V., Shypytyak T. E. Features of the electronic energy spectrum of non-concentric spherical core-shell quantum dots. *IX Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9)*. Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023. P. 120.
(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергетичного спектра електрона різними методами у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка, проведено порівняння коефіцієнтів поглинання для різних розмірів квантової точки).
12. Leshko R. Ya., Leshko O. V., Bilynskyi I. V. The influence of impurities and electric fields on light absorption by spherical non-concentric core-shell quantum dots. *XI-th International Conference "Topical Problems of Semiconductor Physics"*. Prykarpattya, Drohobych, Ukraine, May 27-31, 2024. P. 44.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергетичного спектра домішки і досліджено зміни у спектральному коефіцієнті поглинання при зміні параметра неконцентричності сферичної квантової точки типу ядро-оболонка за наявності електричного поля і без нього).

13. Bilynskyi I., Popov M., Leshko R., Leshko O. The doped non-concentric core-shell quantum dots under applied electric field. IX Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2024. Дніпро, 27-29 листопада 2024 р. С. 271-272.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергетичного спектра електрона за наявності домішки або електричного поля, побудовано всі графічні залежності).

14. Лешко Р., Лешко О., Хомин П. Електронні і діркові енергетичні спектри сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка. «Лашкарівські читання». Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників. Київ, 3-4 квітня 2025 р. С. 37-38.

(Особистий внесок автора: методом скінчених елементів проведено числові розрахунки енергетичного спектра електрона та дірки у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка, порівняно отримані результати з результатами, які отримано методом плоских хвиль, побудовано всі графічні залежності).

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень.....	18
Вступ.....	19
Розділ 1. Багатошарові квантові точки.....	28
1.1. Характеристики квантових точок типу ядро-оболонка.....	29
1.2. Класифікація квантових точок типу ядро-оболонка.....	35
1.3. Теорія енергетичних спектрів багатошарових квантових точок	41
1.4. Теорія оптичного поглинання.....	49
Висновки до розділу 1.....	58
Розділ 2. Енергетичний спектр електронів і дірок та оптичне поглинання сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка	59
2.1. Теорія електронних та діркових спектрів сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка.....	60
2.2. Розрахунок енергетичного спектру електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка методом плоских хвиль.....	67
2.3. Розрахунок енергетичного спектру електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка методом скінченних елементів.....	75
2.4. Спектральний коефіцієнт поглинання електромагнітних хвиль, що зумовлений міжрівневими квантовими переходами електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка.....	79
2.5. Оптичний коефіцієнт поглинання, що зумовлений міжзонними квантовими переходами у сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка.....	83
Висновки до розділу 2.....	90

Розділ 3. Домішкові стани у квантових точках типу ядро-оболонка.....	92
3.1. Модель сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка з мілкою домішкою.....	93
3.2. Енергетичний спектр електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка за наявності домішки.....	98
3.3. Вплив домішок на поверхні квантової точки електронні спектри	103
Висновки до розділу 3.....	110
Розділ 4. Електрон-діркова обмінна взаємодія у сферичних неконцентричних квантових точках типу ядро-оболонка.....	112
4.1. Модель деформації та поляризації гетеромежі КТ-матриця.....	113
4.2. Розщеплення темних і світлих екситонних станів простої сферичної квантової точки: вплив поляризації та деформації.....	117
4.3. Вплив параметра неконцентричності та розмірів шарів сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка на обмінну взаємодію.....	132
Висновки до розділу 4.....	137
Розділ 5. Вплив електричного поля на електронні і діркові стани сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка.....	139
5.1. Модель і метод розрахунку електронних і діркових станів сферичної неконцентричної квантової точки в електричному полі.....	140
5.2. Електронні і діркові спектри та ефективна оптична щільність сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка в електричному полі	145
Висновки до розділу 5.....	152
Основні результати та висновки.....	154
Список використаних джерел.....	158
Додаток.....	170

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КТ – квантова точка;

КТЯО – квантова точка ядро-оболонка;

СККТЯО – сферична концентрична квантова точка типу ядро-оболонка;

СНККТЯО – сферична неконцентрична квантова точка типу ядро-оболонка.

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. На даний час низькорозмірні наносистеми стали базовими елементами сучасної оптоелектроніки, зокрема у таких приладах як детектори випромінювання, світловипромінюючі діоди та сонячні концентратори. Важливо зазначити, що ефективність роботи двох останніх значно збільшується завдяки використанню квантових точок (КТ) типу ядро-оболонка, які забезпечують покращені оптичні та електронні властивості порівняно з іншими типами наносистем. Використання КТ ядро-оболонка дозволяє значно підвищити ефективність поглинання і випромінювання світлової енергії, що робить ці матеріали важливими компонентами для розвитку нових поколінь світловипромінюючих пристроїв та високоефективних сонячних концентраторів.

Використання КТ типу ядро-оболонка у світловипромінювальних діодах веде до зменшення миготіння [1-2]. Це досягається завдяки розділенню електронів і дірок у різних шарах КТ типу ядро-оболонка або впровадженню плавно змінного потенціалу обмеження [3-4]. Обидва варіанти ведуть до зменшення безвипромінювальної рекомбінації на поверхневих пастках і дефектах [5]. Ще одним способом вирішення проблеми миготіння є впровадження домішки у КТ, яка буде утримувати квазічастинку ближче до центру, зменшуючи ймовірність того, що частинка потрапить в поверхневу пастку. Це дозволяє покращити стабільність оптичних властивостей КТ, оскільки зменшується ймовірність деградації їх ефективності через поверхневі дефекти. Таким чином, досліджуючи домішкові стани у КТ типу ядро-оболонка, можна не тільки знизити вплив поверхневих ефектів, але й прогнозувати ефективність оптичного випромінювання чи поглинання такими КТ, що є важливим для їхнього подальшого використання у високоефективних оптоелектронних пристроях.

Ще однією важливою сферою застосування КТ типу ядро-оболонка є сонячні концентратори, які використовуються у прозорих чи напівпрозорих матеріалах для передачі світлової енергії до сонячних комірок. Завдяки широкій оболонці у цих КТ спостерігається великий зсув Стокса [6-7], що унеможливорює багатократне поглинання люмінесцентними центрами. Це значно підвищує ефективність передачі енергії, оскільки зменшується втрата енергії через повторне поглинання, а отже, збільшується надходження енергії до сонячних комірок, що сприяє поліпшенню їхньої загальної ефективності в процесі енергетичної конверсії.

На сьогодні найбільш дешевими технологіями отримання КТ типу ядро-оболонка є колоїдні технології синтезу. Застосування цих технологій забезпечує отримання КТ типу ядро-оболонка, які за формою близькі до сферичної. Однак жодні технологічні процеси не дають 100% гарантії, що КТ типу ядро-оболонка будуть концентричними. Завжди існує ймовірність того, що ядро буде зміщене від центра КТ. Це може реалізуватися внаслідок багатьох факторів, наприклад градієнту температури, земної гравітації, відцентрової сили у центрифугі чи флуктуацій під час росту КТ. Неконцентричність у сферичних КТ типу ядро-оболонка може також з'явитися і внаслідок цілеспрямованого катіонного обміну [8-9]. Отже, в більшості випадків сферичні КТ типу ядро оболонка є неконцентричними.

Зважаючи на вище описане, електронний і дірковий енергетичні спектри сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка (СНКТЯО) будуть значною мірою залежати від величини зміщення ядра від центру (параметра неконцентричності), оскільки це зміщення впливає на просторовий розподіл електронів та дірок, а також на їхню взаємодію. Цей параметр також матиме суттєвий вплив на домішкові стани. Окрім того, зміщення ядра впливає на електрон-діркову обмінну взаємодію, яка є важливим фактором у формуванні зсуву Стокса. Крім цього, варто зазначити, що усі перелічені параметри СНКТЯО можна змінювати шляхом прикладання зовнішнього

електричного поля, що дає можливість значно коригувати властивості КТ та їхні оптичні параметри для специфічних застосувань.

Тому дослідження впливу домішок, електричного поля на енергетичні спектри КТ типу ядро-оболонка та дослідження впливу параметра неконцентричності на оптичні властивості СНКТЯО є **актуальними** з наукової точки зору для побудови теорії СНКТЯО і практичної в плані створення неблимаючих світлодіодів і високоефективних люмінесцентних центрів у сонячних концентраторах.

Об’єкт дослідження – сферичні КТ InAs/GaAs та сферичні неконцентричні КТ GaAs/Al_xGa_{1-x}As, CdSe/CdS типу ядро-оболонка.

Предмет дослідження – електронні та діркові стани, оптичне поглинання та розщеплення темних і світлих екситонних станів у СНКТЯО.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота повністю відповідає основним напрямкам наукової діяльності кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка. Основні результати дисертанткою отримані в рамках виконання таких тем:

1. Кафедральна тема “Отримання та дослідження фізичних властивостей нанокompозитних матеріалів на основі широкозонних напівпровідників” (2022–2025 роки).

2. “Фотополімерні матриці та наноносії при конструюванні біосенсорів для моніторингу стану довкілля та якості питної води” (2021–2023; державний реєстраційний номер 0121U109539).

3. “Вплив зовнішніх полів на синтез, сенсорні властивості квантових точок для медичних застосувань в умовах війни.” (2024–2025 роки, державний реєстраційний номер 0124U001093).

4. “Біонанокomплекси напівпровідникова квантова точка – протеїн для біомедичних застосувань: синтез, дослідження, характеристика з використанням машинного навчання” (2025-2027, 0125U002002).

Дисертанткою проведено теоретичні дослідження електронних і діркових станів, оптичного спектру поглинання, розщеплення темних і світлих екситонних станів з урахуванням впливу домішок, електричного поля у сферичних неконцентричних КТ типу ядро-оболонка.

Метою дисертаційного дослідження є розроблення аналітичної теорії сферичних неконцентричних КТ типу ядро-оболонка і визначення впливу параметра неконцентричності, електричного поля і домішок на оптичні властивості таких КТ.

Для досягнення мети у дисертації потрібно виконати такі основні **завдання**:

1. Розвинути теорію електронних і діркових станів сферичних неконцентричних КТ типу ядро-оболонка.
2. Отримати залежності оптичного коефіцієнта поглинання від параметра неконцентричності сферичної квантової точки типу ядро-оболонка.
3. Дослідити вплив донорної домішки на електронні стани СНКТЯО.
4. Встановити вплив поляризаційних зарядів на межі КТ-матриця та всесторонньої деформації КТ-матриця на енергію розщеплення темних і світлих екситонних станів у простій КТ.
5. Провести розрахунок розщеплення темних і світлих екситонних станів у СНКТЯО.
6. Проаналізувати вплив електричного поля на електронні і діркові стани та оптичну щільність у СНКТЯО.

Методи дослідження

Енергетичні спектри електронів та дірок у СНКТЯО розраховано методом розкладу за плоскими хвилями і методом скінчених елементів при розв'язуванні стаціонарного рівняння Шредінгера в наближенні моделі ефективної маси і моделі прямокутних потенціальних ям та бар'єрів. Вплив поляризації та деформації квантова точка-матриця враховано в рамках діелектричного і пружного континуумів відповідно. Оптичний коефіцієнт

поглинання СНКТЯО розраховувався у дипольному наближенні. Розщеплення темних і світлих екситонних станів у СНКТЯО обчислено на основі електрон-діркової обмінної взаємодії у рамках простої та складної моделей валентної зони.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

- розвинуто аналітичну теорію електронних і діркових станів у СНКТЯО;
- досліджено вплив параметра неконцентричності на оптичний коефіцієнт поглинання СНКТЯО. Встановлено, що врахування дисперсії КТ CdSe/CdS за цим параметром дає ліпше узгодження теоретичного оптичного коефіцієнта поглинання з експериментальними даними спектрів поглинання;
- показано, що наявність донорної домішки у СНКТЯО, яка зміщена протилежно до зміщення ядра КТ зумовлює чергування виродження та розщеплення енергетичних рівнів збуджених електронних станів. При певних конфігураціях у розміщенні ядра КТ і домішки спостерігається протилежні їхні впливи, що зумовлює часткове відновлення сферично-симетричного розподілу електронної густини;
- досліджено вплив параметра неконцентричності на величину електрон-діркової обмінної взаємодії у СНКТЯО CdSe/CdS. Показано, що зі збільшенням радіуса оболонки енергія електрон-діркової взаємодії зменшується, що зменшує розщеплення темного і світлого станів екситонів. Виявлено, що при фіксованих розмірах ядра та оболонки зміщення ядра від центру КТ має різний вплив залежно від радіуса оболонки: для малих радіусів енергія обмінної взаємодії зростає монотонно, а для більших — стає немонотонною. Отримані результати узгоджуються з експериментальними даними;

- встановлено, що прикладанням зовнішнього електричного поля до СНКТЯО можна регулювати розмір ефективної оптичної щілини. Показно, що прикладене електричне поле протилежно до напрямку зміщення ядра КТ від центра зумовлює відновлення виродження розщеплених електронних і діркових рівнів, яке виникає через неконцентричність КТ.

Практичне значення одержаних результатів

Теоретичні результати дисертаційного дослідження можуть бути використані при вдосконаленні технологій створення КТ типу ядро-оболонка з врахуванням параметра їхньої неконцентричності для використання у світлодіодах, сонячних концентраторах, лазерах, фотодетекторах нового покоління, елементах квантових обчислювальних систем, а також у біомедичних сенсорах та флуоресцентній візуалізації. Дослідження неконцентричних КТ типу ядро-оболонка дозволяє прогнозувати оптичні властивості та значно знижувати вплив дефектів на їхню ефективність. Зокрема, отримані результати будуть сприяти розробці неблимаючих світлодіодів завдяки оптимізації електрон-діркових взаємодій і домішкових станів. Також встановлені закономірності впливу параметра неконцентричності сферичної КТЯО й електричного поля значно допоможуть у створенні високоефективних люмінесцентних центрів для покращення енергопередачі у сонячних концентраторах нового покоління.

Достовірність отриманих результатів підтверджується застосуванням добре перевірених та апробованих аналітичних і чисельних методів теоретичної фізики для розв'язання рівняння Шредінгера (таких як варіаційний метод, метод розкладу за плоскими хвилями та метод скінчених елементів), а також їхньою узгодженістю з результатами, отриманими в інших теоретичних та експериментальних наукових роботах. Ще одним підтвердженням достовірності отриманих результатів є добра збіжність отриманих результатів у граничних випадках з точними розв'язками відповідних простіших задач. Крім

того достовірність отриманих теоретичних результатів забезпечується їхньою якісною та кількісною узгодженістю з експериментальними даними, що стосуються смуг поглинання і зсуву Стокса у квантових точках типу ядро-оболонка.

Особистий внесок здобувачки. Дисертанткою обчислено енергетичний спектр електрона і дірки у СНКТЯО [6*, 11*-12*, 14*] методом розкладу за плоскими хвилями і методом скінчених елементів [14*], розраховано розщеплення енергетичних рівнів і їхні залежності від розмірів КТ, що зумовлені параметром неконцентричності. Встановлено, що оптичне поглинання СНКТЯО залежить від параметра неконцентричності і його дисперсії [7*, 8*, 10*]. Зокрема дисперсія параметра неконцентричності зумовлює збільшення ширини смуг оптичного поглинання. Це врахування покращує збіжність теоретичних результатів з експериментальними результатами інших дослідників. У роботах [1*, 5*] визначено електрон-діркову обмінну взаємодію і розщеплення темних та світлих екситонних станів. Показано, що врахування поляризаційних зарядів та деформації на гетеромежі КТ-матриця у простій сферичній квантовій точці веде до компенсації їхніх впливів [1*], тому для СНКТЯО ці впливи не враховуються. У роботах [2*, 3*, 12*, 13*] досліджено вплив мілких водневоподібних домішок на електронні стани простої [2*] КТ та КТ типу ядро-оболонка [3*]. Показано, що протилежні зміщення ядра КТ і водневоподібної домішки ведуть до відновлення сферичної симетрії електронної густини. Вплив електричного поля на електронні і діркові стани СНКТЯО досліджено у роботах [4*, 9*, 12*]. Показано можливість керування ефективною оптичною щільною прикладанням зовнішнього електричного поля, що відкриває перспективи цілеспрямованого налаштування спектральних характеристик квантових точок, зокрема зміщення положення максимумів поглинання та випромінювання, оптимізації параметрів фотолюмінесценції, а також створення елементів оптоелектроніки та нанофотоніки. Дисертантка також брала активну участь у постановці задач,

формуванні моделей, розробленні та написанні комп'ютерних програм для обчислень, аналізі та візуалізації отриманих результатів, написанні та оформленні рукописів статей, тез доповідей, представленні результатів на міжнародних та Всеукраїнських конференціях, проводила усі обчислення у системах комп'ютерної математики.

Публікації. Результати дисертаційного дослідження опубліковані в 14 наукових працях, з них: 7 статей (усі 7 статей видані у фахових журналах, усі 7 статей індексуються у базі Scopus/Web of Science та 4 статі у журналах, що мають Impact Factor; 2 з них у журналах з кuartилями Q1-Q2, а 5 – у журналах з кuartилями Q3-Q4; з них 5 статей у вітчизняних журналах, 2 – у зарубіжних) та 7 праць, що є матеріалами Всеукраїнських чи міжнародних конференцій.

Апробація матеріалів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи були представлені та обговорювалися на Всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях:

1. “VIII Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2023” (Дніпро, 22-24 листопада 2023);
2. “XIX international Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems” (Ivano-Frankivsk, October 09-14, 2023);
3. International scientific and technical conference “Laser technologies. Lasers and their application. LTLA-2023” (Truskavets, Ukraine, Rzeszów, Poland, June 29 – June 30, 2023);
4. “IX Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-9)” (Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023);
5. XI-th International Conference “Topical problems of semiconductor physics” (Prykarpattya, Drohobych, Ukraine, May 27-31, 2024);
6. “IX Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2024” (Дніпро, 27-29 листопада 2024).
7. “Лашкарівські читання”. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 3-4 квітня 2025).

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з переліку умовних скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків та списку із 98 джерел використаної літератури, одного додатку. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 174 сторінки, у тому числі містить 32 рисунки та 3 таблиці.

РОЗДІЛ 1

БАГАТОШАРОВІ КВАНТОВІ ТОЧКИ

У цьому розділі здійснено детальний огляд наукових робіт, що стосуються синтезу, вивчення властивостей і класифікації багатошарових КТ, зокрема особливу увагу приділено КТ типу ядро-оболонка. Зокрема, розглянуто перші дослідження, присвячені отриманню КТ як найпростіших систем, так і структур типу ядро-оболонка. Значна увага приділяється класифікації КТ типу ядро-оболонка за різними критеріями, такими як хімічний склад, геометрична форма, кількість наночарів, характер зонної структури, а також закономірності чергування потенціальних ям і бар'єрів у різноманітних шарах структури. Крім того, наведено результати експериментальних досліджень, які демонструють, що сферичні КТ типу ядро-оболонка можуть бути не тільки ідеально концентричними, а й неконцентричними.

Для випадку сферичних концентричних багатошарових КТ здійснено аналіз теорії енергетичних спектрів електронів і дірок у таких наноструктурах. Зазначена теорія базується на використанні методу ефективної маси, а також на моделі прямокутних потенціальних ям і бар'єрів. У рамках цих моделей можна отримати аналітичні розв'язки рівняння Шредінгера. Окрім того, розглянуто методи обчислення енергетичних спектрів електронів і дірок у сферичній концентричній багатошаровій КТ з урахуванням дії зовнішніх електричних і магнітних полів.

У цьому ж розділі проаналізовано два різні теоретичні підходи, які дозволяють визначити спектральні коефіцієнти поглинання електромагнітних хвиль, яке зумовлене як міжзонними, так і внутрізонними переходами.

Описані у наноструктури та теоретичні моделі є відправними точками для подальшого розвитку та удосконалення теорії електронних і діркових станів у сферичних неконцентричних КТ типу ядро-оболонка, зокрема за умов прикладання зовнішнього електричного поля, а також у присутності домішок.

1.1. Характеристики квантових точок типу ядро-оболонка

З моменту свого першого синтезу КТ стали справжньою революцією у науці та технологіях. Перші квантові точки (CuCl) були синтезовані у скляній матриці ще в 80-х роках О. Онущенком та А. Єкимовим [10] та незалежно від них група Л. Брюса [11, 12] створила КТ у колоїдній суспензії, використовуючи розчини сульфїду кадмію. Тоді же була запропонована перша теорія для цих наноструктур, доводячи, що їхні унікальні оптичні властивості зумовлені квантово-механічними ефектами. А сам термін «квантова точка» вперше з'явився у статті М. Рїда [13] в 1986 році, запропонований, за словами Л. Брюса і Д. Чемла, під час їхньої спільної роботи в Bell Labs. Сьогодні ж КТ широко застосовуються у багатьох галузях і завдяки своїм унікальним властивостям, КТ продовжують відкривати нові перспективи для інновацій і залишаються важливим елементом у сучасній науці та техніці.

КТ є низьковимірними напівпровідниковими структурами, у яких носії заряду обмежені у трьох вимірах, що призводить до формування дискретних енергетичних рівнів та унікальних електронних властивостей. Їхній синтез є складним процесом із великою кількістю методів для отримання частинок різної форми та розмірів. Нові форми та розміри, що регулюються у процесі росту, а також оптоелектронні властивості напівпровідникових КТ викликали значний фундаментальний і технологічний інтерес. Це призвело до потенційних їхніх застосувань у фотоніці, фотоелектроніці та біомедицині. Дослідження та синтез КТ проводяться для різних сполук, що охоплюють структури типів II-VI, IV-IV, III-V та I-III-VI [14-17]. КТ на основі матеріалів II-VI, таких як CdSe та CdTe, демонструють високий квантовий вихід, але через їхню токсичність комерційне застосування таких матеріалів є обмеженим. Водночас КТ на основі сполук I-III-VI виявилися перспективною альтернативою традиційним КТ на основі кадмію завдяки їхній меншій токсичності, екологічно чистішим методам

синтезу, великому зсуву Стокса та широким керованим оптоелектронним властивостям.

КТ характеризуються великим співвідношенням площі поверхні до об'єму, що призводить до значної кількості атомів на їхній поверхні. Це, своєю чергою, сприяє інтенсивним безвипромінювальним рекомбінаційним процесам, які можуть суттєво впливати на їхні оптичні властивості. Поверхневі стани таких наноструктур слугують центрами захоплення носіїв заряду, що змінює динаміку фотолюмінесценції, зменшуючи її інтенсивність та тривалість. Для зниження впливу поверхневих пасток та покращення квантового виходу люмінесценції на ядро КТ наносять оболонку з іншого матеріалу. Вибір матеріалу оболонки залежить від його ширини забороненої зони та розриву зон на межі з ядром, що дозволяє оптимізувати просторове розташування електронів і дірок у структурі. Такі гетероструктури отримали назву квантові точки ядро-оболонка (КТЯО) та є перспективними для використання у світловипромінювальних діодах, біомедичних маркерах, сонячних концентраторах та фотокаталізі. Оболонка навколо ядра також забезпечує хімічну стабільність та зменшує безвипромінювальну рекомбінацію, що призводить до високого квантового виходу люмінесценції. Оболонка захищає ядро КТ від окислення, запобігаючи утворенню вільних іонів важких металів [18, 19]. Ще однією перевагою нанесення оболонки на ядро КТ є можливість легування специфічними іонами, такими як Fe, Mn, Cu, Ag, Ni [20-24], що дозволяє ефективно локалізувати домішки і суттєво впливати на фізичні властивості КТ. Керування складовими матеріалами, складом, розміром, морфологією та поверхневими властивостями у КТЯО забезпечує високий рівень контролю над цільовими властивостями [25]. Завдяки покращеному квантовому виходу, вузьким спектрам випромінювання та поглинання, а також підвищеній фотостабільності, КТЯО сприяли значному прогресу в біомедичних застосуваннях (біосенсори, біомаркування, біовізуалізація) та у

фотоелектричних пристроях, таких як сонячні елементи та люмінесцентні сонячні концентратори.

Розвиток технологій синтезу КТ зробив можливим створення КТЯО різної форми (рисунок 1.1). Окрім сферичної форми були синтезовані кубічні КТ [26-28], КТ у формі призми [29, 30], шестикутника [31], октаедра [32, 33], диска [34], нитки [35], стержня [36].

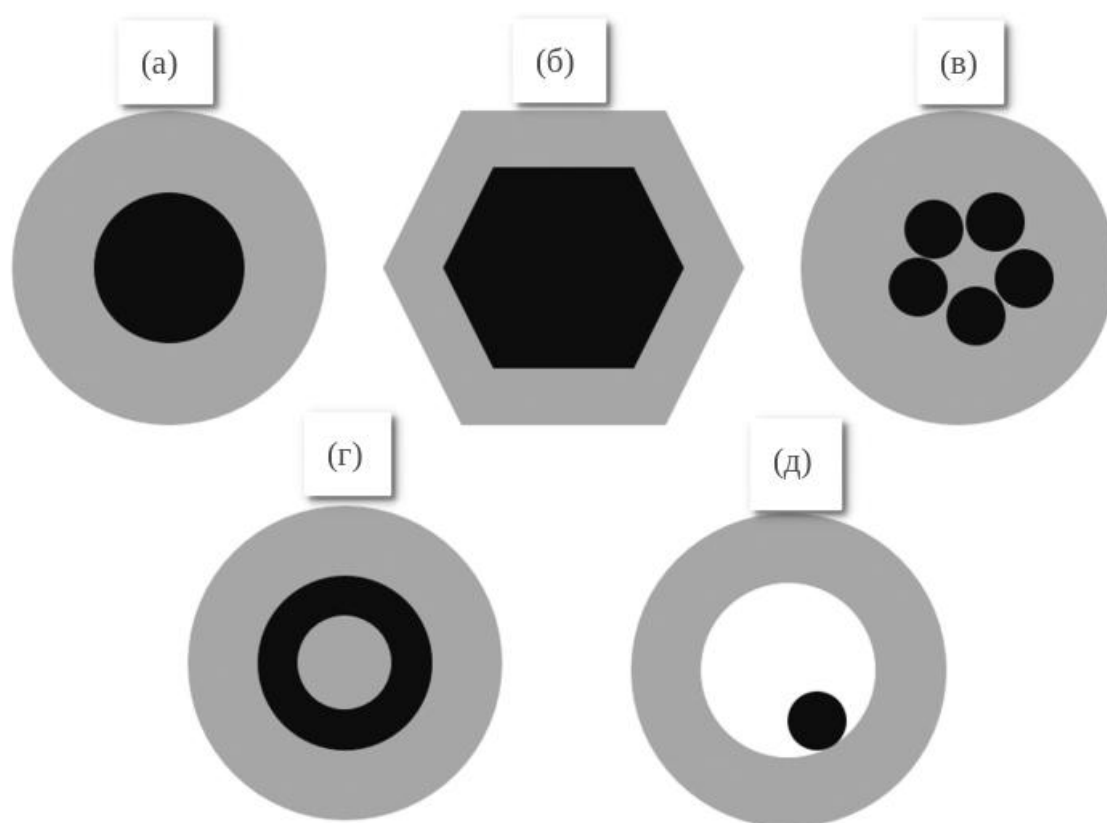


Рисунок 1.1. Геометричне зображення КТЯО: а – сферичні, б – гексагональні, в – багатьма ядрами і одною оболонкою, г – ядро з багатьма оболонками (багатошарова КТ), д – рухоме ядро в середині порожнистої оболонки [37].

Різні типи КТЯО схематично зображені на рисунку 1.1. Найбільш поширеними є сферичні концентричні квантові точки ядро-оболонка (СККТЯО) (рисунок 1.1.а), де просте сферичне ядро повністю покрите

оболонкою з іншого матеріалу. Різні форми КТЯО також викликають великий науковий інтерес завдяки їх унікальним властивостям. Такі наночастинки зазвичай утворюються, коли ядро має несферичну форму, як показано на рисунку 1.1.б. КТ з кількома ядрами утворюються, коли один матеріал оболонки наноситься на декілька дрібних КТ одночасно (рисунок 1.1.в). Концентричні наночастинки з багатьма оболонками зображені на рисунку 1.1.г. Такі частинки також відомі як багат шарові металодіелектричні наноструктури або "наноматрьошки" і головним чином цінуються за їхні плазмонні властивості [38-40]. Крім того, можливо синтезувати частинку, де рухоме ядро знаходиться всередині рівномірної порожнистої оболонки (рисунок 1.1.д). Це досягається шляхом двошарового покриття матеріалу ядра та видалення першого шару за допомогою відповідної технології.

Коли мова йде про колоїдні технології отримання КТЯО, то у більшості випадків вони матимуть форму, яка близька до сферичної. Однак нема жодної гарантії, що сферичні КТЯО будуть концентричними. Завжди існує ймовірність того, що ядро буде зміщене від спільного центра КТ. Особливо таке зміщення характерне для КТЯО з широкою оболонкою, які використовуються у сонячних концентраторах. Також формування неконцентричної структури відбувається при катіонному обміні при створенні КТЯО PbSe/CdSe [9]. Заміна Pb^{2+} на Cd^{2+} дозволяє формувати тонку оболонку CdSe навколо ядра PbSe. Неконцентрична структура утворюється через анізотропний процес катіонного обміну на певних кристалографічних гранях ядра PbSe. Катіонний обмін Pb^{2+} на Cd^{2+} проходить нерівномірно на різних кристалографічних гранях, що призводить до нерівномірного росту оболонки CdSe навколо ядра. Це підтверджується зображеннями трансмісійної електронної мікроскопії, де видно різну товщину оболонки на різних гранях [9]. Сформовану неконцентричну структуру видно на рисунку 1.2.

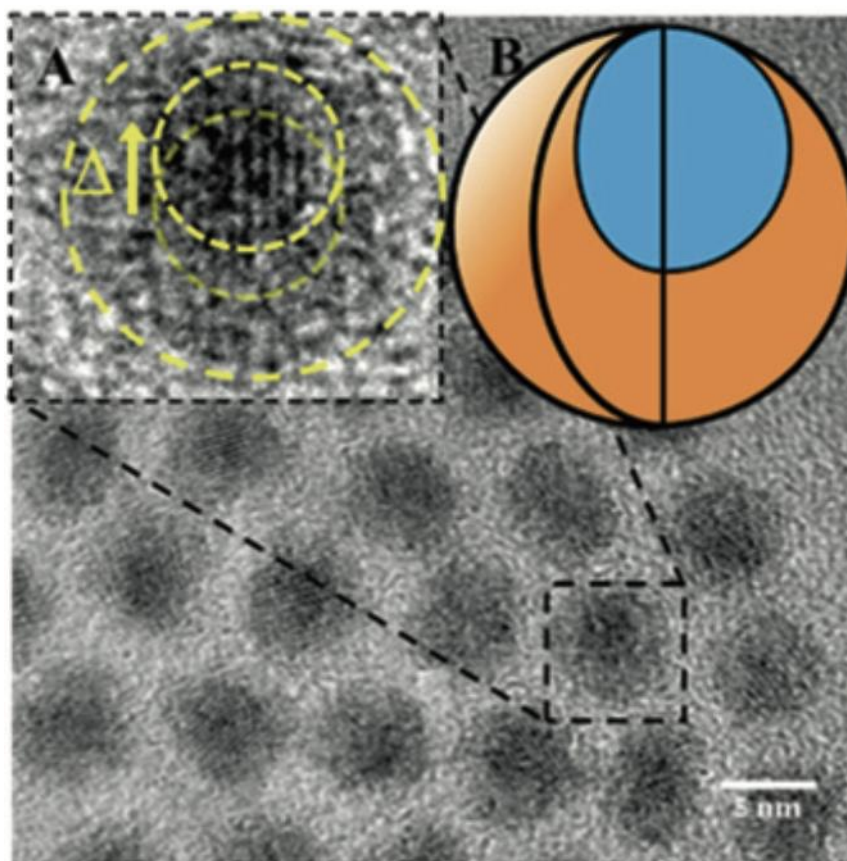


Рисунок 1.2. ТЕМ-зображення неконцентричної квантової точки PbSe/CdSe з ядром і оболонкою [9].

СНКТЯО також можуть утворюватися внаслідок впливу градієнту температури під час синтезу, що змінює швидкість осадження матеріалу оболонки на різних ділянках ядра. Розчинники та поверхнево-активні речовини можуть відігравати важливу роль у формуванні симетрії структури, сприяючи або, навпаки, перешкоджаючи рівномірному осадженню матеріалу. Умови росту, такі як швидкість додавання реагентів та їх концентрація, визначають ступінь неконцентричності оболонки. Крім того, під час синтезу можуть виникати внутрішні механічні напруження, які викривляють границі між ядром і оболонкою, що також сприяє асиметричному розподілу матеріалу.

Оскільки неконцентричність змінює геометрію системи, вона безпосередньо впливає на енергетичний спектр носіїв заряду. Наприклад, квантовий ефект обмеження буде відрізнятися в різних частинах КТ через варіацію товщини оболонки, що спричиняє зміщення енергетичних рівнів. Це також впливає на хвильові функції носіїв зарядів, змінюючи ймовірність випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації, що змінює на фотолюмінесцентні властивості КТ.

Крім того, наявність градієнта потенціалу внаслідок неконцентричності може створювати додаткові локалізовані стани, які змінюють спектр поглинання. У результаті, такі структури можуть мати більший зсув Стокса порівняно з концентричними аналогами [6, 7, 25], що важливо для застосувань у квантовій оптиці та біомаркерних дослідженнях. Додавання домішок у неконцентричні КТЯО також суттєво змінює енергетичну структуру, оскільки вони можуть розташовуватися в енергетично вигідних позиціях у системі. Вплив зовнішніх електричних полів на такі структури також є особливим, оскільки неоднорідний розподіл заряду всередині КТ сприяє виникненню дипольного моменту, що призводить до додаткового зміщення спектрів поглинання та випромінювання. Саме тому у цій дисертаційній роботі визначено вплив параметра неконцентричності сферичних КТЯО на електронні, діркові стани та оптичні параметри КТЯО (оптичний коефіцієнт поглинання, розщеплення темних і світлих станів екситона). Також досліджено вплив домішок, зовнішніх електричних полів на зазначені стани та параметри.

1.2. Класифікація квантових точок типу ядро-оболонка

З появою КТЯО різного типу існує необхідність їх класифікації для систематизації властивостей і характеристик. Здебільшого основними критеріями класифікації є структура КТ, яка може бути однорідною або гетероструктурною (ядро-оболонка), а також розмір, форма та тип напівпровідникового матеріалу. Класифікація за структурою енергетичних зон дозволяє розрізняти КТ за типом енергетичних розривів зон і особливостями локалізації носіїв заряду, що важливо для їх використання в оптоелектроніці, біомедицині та енергетиці. Отже, за структурою зон і їхнім взаємним розташуванням виділяють КТЯО таких типів [41] (рисунок 1.3):

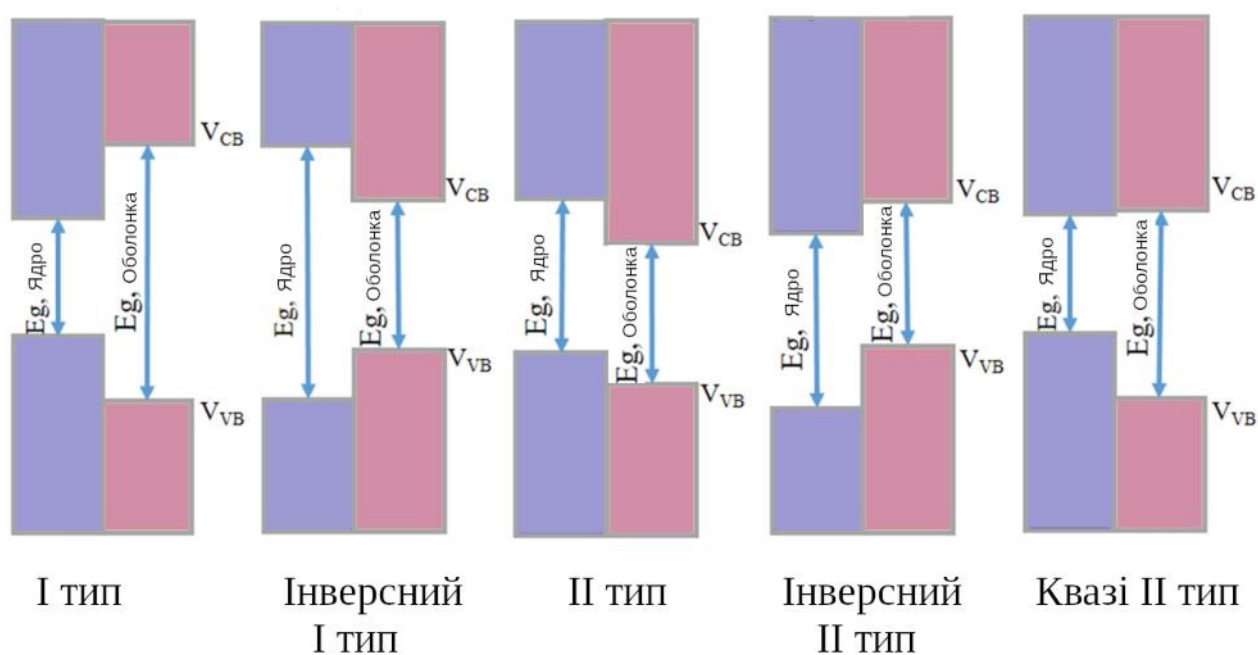


Рисунок 1.3. Класифікація КТЯО на основі ширини забороненої зони та взаємного розташування зони провідності та валентної зони. Зліва на право: I тип, інверсний I тип, II тип, інверсний II тип, квазі II тип.

1. I тип, де краї зони провідності й валентної зони оболонки мають вищі й нижчі енергетичні значення, ніж у матеріалу ядра відповідно. Це означає,

що заборонена зона оболонки більша, ніж у ядра, і забезпечує ефективне утримання носіїв заряду у ядрі.

2. Інверсний I тип, де краї зони провідності й валентної зони оболонки менші й більші, ніж у ядра, відповідно. У такому випадку заборонена зона оболонки менша, ніж у ядра, і носії заряду частково або повністю утримуються в матеріалі оболонки залежно від її розмірів.
3. II тип, де краї зони провідності та валентної зони оболонки менші, ніж у ядра. Це призводить до того, що електрони здебільшого локалізуються в оболонці, а дірки – у ядрі.
4. Інверсний II тип, де краї зони провідності й валентної зони оболонки більші, ніж у ядра, через що електрони локалізуються у ядрі, а дірки – в оболонці. “Перетікання” носіїв заряду в оболонку знижує хімічну стабільність системи КТЯО, проте збільшує зсув Стокса, який можна налаштовувати шляхом зміни розмірів структури.
5. Квазі II тип, у якому краї валентної зони оболонки нижчі, ніж у ядра, що створює помітний енергетичний зсув валентної зони (подібно до I типу). Однак краї зони провідності ядра та оболонки майже вирівняні, що забезпечує мінімальний зсув зони провідності. У такій структурі електрони делокалізуються по всій квантовій точці, тоді як дірки залишаються локалізованими у ядрі.

Ще досить поширеною є класифікація на основі значення потенціального бар'єру матриці, в якій перебуває багаточарова КТ (рисунки 1.4):

А. Закрита КТ, у якій висота потенціального бар'єру матриці є більшою або рівною за усі висоти потенціальних бар'єрів шарів КТ.

Б. Відкрита КТ, у якої висота потенціального бар'єру матриці є найменшою за усі значення вершин і дна потенціальних ям і бар'єрів КТ шарів КТ.

В. Частково відкрита/закрита (змішана). У таких КТ умови 1 або 2 виконуються для деяких ям і бар'єрів шарів КТ.

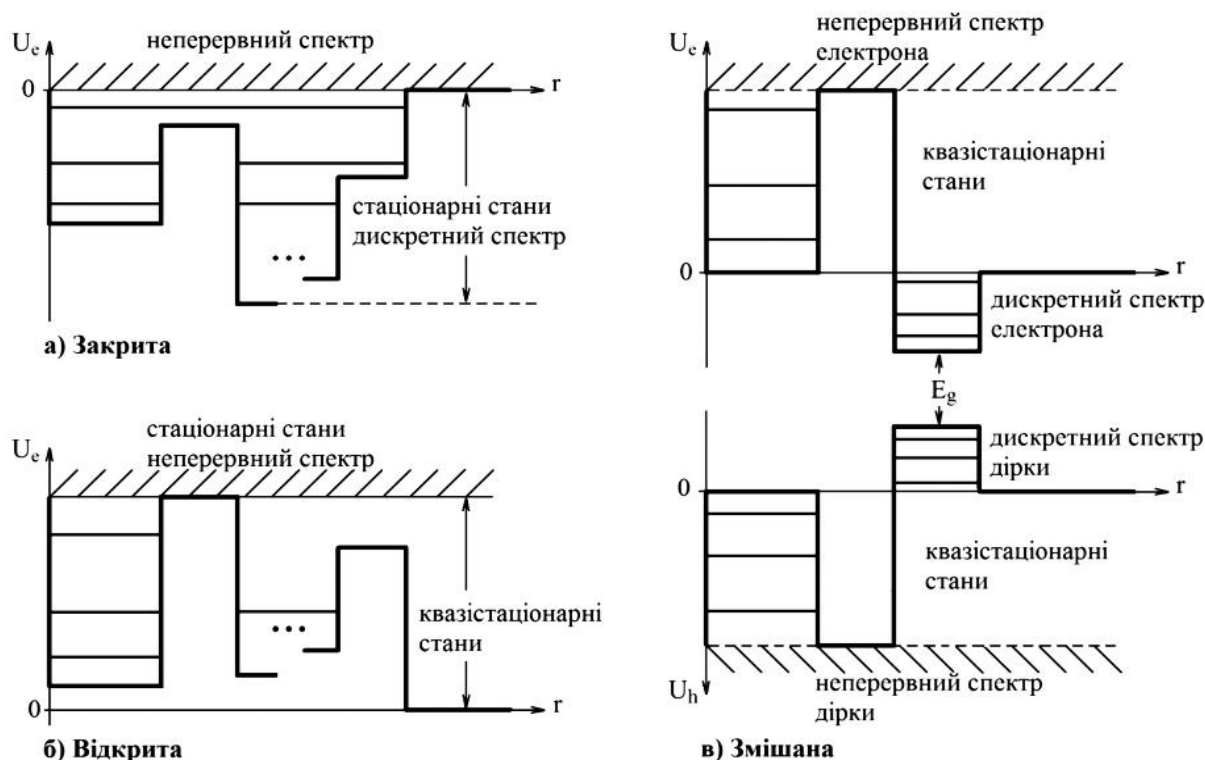


Рисунок 1.4. Потенціальні профілі електрона в закритій (а) і відкритій (б) та електрона і дірки у змішаній (в) багатошаровій сферичній квантовій точці.

Квантові точки також можна класифікувати як напружені та ненапружені залежно від деформації кристалічної ґратки на межі між ядром і оболонкою. Напружені КТ виникають, коли матеріали ядра й оболонки мають значну невідповідність параметрів ґратки, що створює механічну напругу. Ця напруга впливає на енергетичну структуру КТ, спричиняючи зсув енергетичних рівнів і зміну ширини забороненої зони [42-46]. Наприклад, напружені системи можуть мати покращені властивості локалізації носіїв заряду, але вони менш стабільні через можливість утворення дефектів. Залежно від співвідношення параметрів ґратки матеріалів ядра та оболонки напруга може бути стискаючою (якщо оболонка має менший параметр ґратки) або розтягуючою (якщо оболонка має більший параметр ґратки). Ненапружені КТ утворюються, коли ядро та оболонка мають майже ідентичні параметри ґратки, що забезпечує кращу структурну стабільність. Напруження в ґратці відіграє важливу роль у

налаштуванні оптичних і електронних властивостей, зокрема в створенні матеріалів для лазерів та фотодетекторів. Типові представники напружених КТ є CdSe/ZnS, InAs/GaAs, Si/Ge.

На межах між різними шарами КТ можуть виникати і поляризаційні заряди через різницю діелектричних проникностей матеріалів. Поляризаційні заряди впливають на локалізацію електронів і дірок, змінюючи енергетичний спектр КТ [46-49]. У таких КТ спостерігається збільшення сил взаємодії між носіями заряду, що може як покращувати, так і погіршувати ефективність випромінювання. Оскільки електрони та дірки розділяються в просторі через внутрішнє поле поляризації, це може збільшити час рекомбінації. У деяких випадках це корисно для КТ у сонячних елементах, оскільки продовжений час життя носіїв сприяє покращенню ефективності фотогенерованого струму. Поляризаційні ефекти також важливі для пристроїв, що працюють у високочастотних полях, таких як терагерцові детектори [51, 52]. Контроль поляризаційних зарядів дозволяє створювати КТ із бажаними характеристиками для оптоелектроніки.

КТ також класифікуються за матеріалами, які утворюють ядро та оболонку, зокрема за приналежністю до різних груп періодичної системи. Наприклад, КТ можуть бути створені з елементів IV-VI груп (PbSe, PbS), II-VI груп (CdSe, ZnS) або III-V груп (InP, GaAs). Матеріали IV-VI груп характеризуються малою шириною забороненої зони і високою діелектричною проникністю, що робить їх ефективними для роботи в інфрачервоному діапазоні. КТ II-VI груп зазвичай використовують для видимого діапазону завдяки їхній ширшій забороненій зоні. У свою чергу, матеріали III-V груп забезпечують високу квантову ефективність і стабільність, що важливо для лазерів і світлодіодів. Вибір матеріалів залежить від необхідних оптичних і електронних характеристик, а також від сфери застосування КТ.

КТЯО також класифікуються залежно від того, чи містять вони домішки в ядрі, оболонці або на гетеромежі між ними. Наявність домішок у різних

частинах КТ суттєво впливає на їхні електронні, оптичні та структурні властивості, що визначає їхнє застосування в оптоелектроніці, біомедичних дослідженнях і нанотехнологіях. КТ із домішками в ядрі зазвичай утворюються шляхом введення домішкових атомів у початковий матеріал ядра під час синтезу. Домішки можуть бути як акцепторного, так і донорного типу, що змінює рівень енергетичних станів носіїв заряду всередині ядра. Це, у свою чергу, впливає на ширину забороненої зони, спектр випромінювання та ступінь локалізації електронів і дірок. Контрольоване легування ядра дозволяє регулювати квантовий вихід люмінесценції, створювати матеріали з необхідними властивостями для лазерів, світлодіодів і сенсорних пристроїв.

КТ із домішками в оболонці створюються, коли під час росту оболонки додають домішкові атоми, які впливають на взаємодію носіїв заряду між ядром і оболонкою. Оскільки оболонка часто використовується для пасивації поверхні ядра та зменшення поверхневих дефектів, введення домішок дозволяє оптимізувати бар'єрний потенціал та покращити стабільність КТ. Домішки в оболонці також можуть створювати додаткові енергетичні рівні, що сприяє зміні спектральних характеристик та підвищенню квантового виходу люмінесценції. Це особливо корисно для розробки матеріалів із покращеними оптичними властивостями, зокрема в інфрачервоній та ультрафіолетовій областях спектра.

Крім того, можливе розміщення домішкових атомів безпосередньо на гетеромежі між ядром і оболонкою. Такі домішки можуть спричиняти додаткову локалізацію носіїв заряду та впливати на енергетичний спектр усієї КТ, що відкриває нові можливості для створення складних наноструктур із керованими властивостями.

Отже, домішки часто відіграють вирішальну роль у квантовому виході фотолюмінесценції з впливом на рекомбінаційні процеси носіїв заряду. Наприклад, домішки, які знижують кількість пасток для зарядів, збільшують ефективність випромінювання. У деяких випадках домішкові атоми можуть

виступати як активні центри, що забезпечують додаткові оптичні переходи, такі як магнітно-оптичні ефекти або зміни в оптичній нелінійності.

З точки зору геометричних форм КТЯО існує значна різноманітність структур, які виходять за межі традиційних сферичних форм. Окрім сферичних КТ, активно досліджуються кубічні структури, які демонструють специфічні властивості завдяки своїй симетрії та великим площам граней [26-28]. КТ у формі призм привертають увагу завдяки можливостям використання у напрямленому перенесенні зарядів, що корисно для створення високоефективних фотодетекторів [29, 30]. Шестикутні КТ забезпечують покращену стабільність у багатошарових системах і демонструють перспективні властивості для оптоелектроніки [31]. Октаедричні структури, які мають високу симетрію, забезпечують більш точний контроль за енергетичними рівнями [32, 33]. Діскові ж КТ відзначаються високим співвідношенням площі поверхні до об'єму, що підвищує їхню ефективність у застосуваннях, пов'язаних із сенсорами та каталізом [34]. Нанонитки й наностержні є ще одним класом структур, які забезпечують анізотропні властивості через їхню витягнуту форму. Це робить їх ідеальними для використання у фотоніці, сонячних елементах та квантових лазерах [35, 36]. Кожна з цих форм КТ має власні властивості, які можуть бути налаштовані залежно від потреб.

Як показує аналіз досліджень та наведеної класифікації КТЯО, існує потреба у врахуванні впливу концентричних і неконцентричних структур на локалізацію носіїв заряду. Саме порушення концентричності сферичних КТЯО спричинить зміну енергетичних рівнів електронів, дірок (а відповідно й оптичних властивостей) цими структурами за наявності домішок і без них. Цим питанням і присвячена дисертаційна робота.

1.3. Теорія енергетичних спектрів багат шарових квантових точок

Оскільки КТЯО є частинним випадком багат шарових КТ, то у цьому параграфі розглянуто енергетичних спектрів у багат шарових сферичних КТ. Центральною їхньою характеристикою є одностатинкові стани у них. У рамках моделі прямокутних ям і бар'єрів і стрибкоподібної зміни ефективної маси електронні стани можна знайти з статіонарного рівняння Шредінгера:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (1.1)$$

де

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m(r)} \vec{\nabla} + V(r) \quad (1.2)$$

– гамільтоніан електрона у КТ,

$$m(r) = \sum_{i=0}^N m_i \sigma(r - r_i) \quad (1.3)$$

– ефективна маса електрона, $(N-1)$ – кількість шарів КТ, N -й шар – матриця,

$$\sigma(r - r_i) = \begin{cases} 1, & r_{i-1} < r < r_i, \\ 0, & \text{в іншій області,} \end{cases} \quad (1.4)$$

$$r_{-1} = 0, r_N = \infty.$$

Потенціальну енергію електрона відраховано від дна найглибшої потенціальної ями:

$$V(r) = \sum_{i=0}^N V_i \sigma(r - r_i). \quad (1.5)$$

Якщо вважати, що V_N є найбільшим від всіх V_i , тоді багат шарова КТ (згідно з класифікацією, що наведена у попередньому параграфі) є закритою. У такому випадку існують дискретні електронні енергетичні рівні. Враховуючи сферичну симетрію задачі, хвильову функцію можна подати у вигляді добутку радіальної складової на сферичну:

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega), \quad (1.6)$$

де $Y_{lm}(\Omega)$ – сферичні функції, l – орбітальне квантове число, m – магнітне квантове число. Це можливо зробити, бо система є концентричною. Для СНКТЯО такий підхід не годиться.

Після підстановки функції (1.6) в рівняння (1.1) можна отримати набір радіальних рівнянь для всіх шарів КТ і матриці. Їхні розв'язки виражаються лінійними комбінаціями сферичних функцій Бесселя $j_l(x)$, Неймана $n_l(x)$ і Ханкеля $h_l^\pm(x)$, які мають задовольняти умовам неперервності хвильової функції і неперервності потоку густини ймовірності на всіх гетеромежах. Ці розв'язки можна записати так [53-56]:

$$R_{nl}(r) = A_l \left(j_l(k_0 r) \sigma(r-r_0) + \alpha_N^{nl} h_l^+(i\chi_N r) \sigma(r-r_N) + \sum_{i=1}^{N-1} [\alpha_i^{nl} J_l(K_i r) + \beta_i^{nl} H_l(K_i r)] \sigma(r-r_i) \right), \quad (1.7)$$

де

$$J_l(K_i r) = \begin{cases} j_l(k_i r), & V_i \leq E, \\ h_l^+(i\chi_i r), & V_i > E, \end{cases} \quad H_l(K_i r) = \begin{cases} n_l(k_i r), & V_i \leq E, \\ h_l^-(i\chi_i r), & V_i > E, \end{cases} \quad (1.8)$$

$$K_i = \begin{cases} k_i = \hbar^{-1} \sqrt{2m_i(E - V_i)}, & V_i \leq E, \\ i\chi_i = \hbar^{-1} \sqrt{2m_i(V_i - E)}, & V_i > E. \end{cases} \quad (1.9)$$

З умов неперервності хвильових функцій і потоків густини ймовірності можна отримати дисперсійне рівняння, з якого визначається енергія електрона. Наприклад, для тришарової закритої КТ (рисунок 1.5.) дисперсійне рівняння матиме вигляд [56]:

$$\frac{m_1 J_l(K_1 r_1) W_1 - m_2 J'_l(K_1 r_1) W_2}{m_1 N_l(K_1 r_1) W_1 - m_2 N'_l(K_1 r_1) W_2} = \frac{m_0 J_l(K_0 r_0) J'_l(K_0 r_0) - m_1 J'_l(K_0 r_0) J_l(K_0 r_0)}{m_0 J_l(K_0 r_0) N'_l(K_0 r_0) - m_1 J'_l(K_0 r_0) N_l(K_0 r_0)}, \quad (1.10)$$

де

$$\begin{aligned} W_1 &= J_l(K_1 r_1) - N_l(K_1 r_1) Q_l(K_2 r_2), \\ W_2 &= J'_l(K_1 r_1) - N_l(K_1 r_1) Q_l(K_2 r_2), \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$Q_l(K_2 r_2) = \frac{m_2 h_l^{+'}(i\chi_3 r_2) J_l(K_2 r_2) - m_3 h_l^{+'}(i\chi_3 r_2) J_l'(K_2 r_2)}{m_2 h_l^{+'}(i\chi_3 r_2) N_l(K_2 r_2) - m_3 h_l^{+'}(i\chi_3 r_2) N_l'(K_2 r_2)}. \quad (1.12)$$

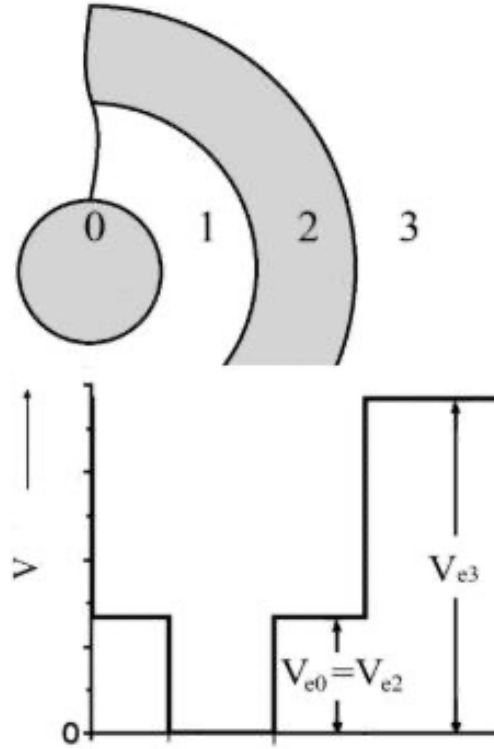


Рисунок 1.5. Геометрична модель сферичної концентричної закритої тришарової КТ та її модель потенціальних ям та бар'єрів.

Отже, при заданому орбітальному квантовому числі l рівняння (1.10) може мати (або не мати) розв'язки, які позначаються числом n . Тому енергія електрона E_{nl} визначається квантовими числами n та l .

З умов неперервності хвильової функції і потоку густини ймовірності (граничних умов Бенденієла-Дюка)

$$\begin{aligned} R_{nl}^{(i)}(r_i) &= R_{nl}^{(i+1)}(r_i) \\ \frac{1}{m_i} \frac{d R_{nl}^{(i)}(r)}{dr} \Big|_{r=r_i} &= \frac{1}{m_{i+1}} \frac{d R_{nl}^{(i+1)}(r)}{dr} \Big|_{r=r_{i+1}} \end{aligned} \quad (1.13)$$

визначаються коефіцієнти $\alpha_1^l, \alpha_2^l, \alpha_3^l, \beta_1^l, \beta_2^l$, які мають вигляд:

$$\begin{aligned}\alpha_1^l &= D_l^{(-1)}(K_0 r_0) \left[J_l(K_0 r_0) N'_l(K_0 r_0) - \frac{m_1}{m_0} N_l(K_0 r_0) J'_l(K_0 r_0) \right], \\ \beta_1^l &= D_l^{(-1)}(K_0 r_0) \left[J_l(K_0 r_0) J'_l(K_0 r_0) + \frac{m_1}{m_0} J_l(K_0 r_0) J'_l(K_0 r_0) \right], \\ \alpha_2^l &= D_l^{(-1)}(K_1 r_1) \left[C_l(K_1 r_1) N'_l(K_1 r_1) - \frac{m_2}{m_1} N_l(K_1 r_1) C'_l(K_1 r_1) \right], \\ \beta_2^l &= D_l^{(-1)}(K_1 r_1) \left[-C_l(K_1 r_1) J'_l(K_1 r_1) + \frac{m_2}{m_1} J_l(K_1 r_1) C'_l(K_1 r_1) \right], \\ \alpha_3^l &= \left[h^+(i\chi_3 r_2) \right]^{(-1)} \left[\alpha_2^l J_l(K_2 r_2) + \beta_2^l N_l(K_2 r_2) \right],\end{aligned}\tag{1.14}$$

$$\begin{aligned}D_l(K_1 r_1) &= J_l(K_1 r_1) N'_l(K_1 r_1) - N_l(K_1 r_1) J'_l(K_1 r_1), \\ C_l(K_1 r_1) &= \alpha_1^l J_l(K_1 r_1) + \beta_1^l N_l(K_1 r_1).\end{aligned}$$

А з умови нормування хвильової функції визначається коефіцієнт A_l

$$\begin{aligned}A_l &= \left(\int_0^{r_0} r^2 J_l^2(K_0 r) dr + \int_{r_0}^{r_1} r^2 \left| \alpha_1^l J_l(K_1 r) + \beta_1^l N_l(K_1 r) \right|^2 dr \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1}^{r_2} r^2 \left| \alpha_2^l J_l(K_2 r) + \beta_2^l N_l(K_2 r) \right|^2 dr + \int_{r_2}^{\infty} r^2 \left| \alpha_3^l h_l^+(i\chi_3 r) \right|^2 dr \right)^{(-1/2)}.\end{aligned}\tag{1.15}$$

Таким чином, у сферичній наногетеросистемі, що включає ядро та два шари в навколишньому середовищі, енергетичний спектр і хвильові функції електрона в зв'язаних стаціонарних станах повністю визначаються геометричними розмірами, матеріальними параметрами та вибраними граничними умовами.

Діркові стани у рамках простої параболічної моделі валентної зони визначаються аналогічно.

Якщо розглядати відкриту сферичну концентричну багатошарову КТ, то тут використовується або підхід S-матриці [55-58], або підхід аналізу густини ймовірності [55-58], або метод “випромінювання” [59, 60].

Використовуючи вище описану теорію, проведено обчислення в різноманітних одношарових і багатошарових сферичних концентричних КТ як закритого, так і відкритого типів [53-60]. У цій серії робіт обчислено залежності

енергії електрона та дірки від геометричних параметрів закритої КТ, встановлено густини ймовірності перебування електрона та дірки в основному та збудженому станах. Також визначено енергії утворення екситона. У відкритій КТ існують квазістаціонарні стани електрона чи дірки. Для таких систем досліджено залежності функцій розподілу густини ймовірності як функцію енергії, що дало змогу визначити енергії та півширини квазістаціонарних станів. Обчислення, що проведені методами S-матриці та методом “випромінювання” підтверджують отримані результати. На основі півширин квазістаціонарних станів електрона визначено час життя електрона в цих станах.

Не менш важливим результатом є описання еволюції та формування квазістаціонарного спектру електрона і дірки при граничному переході від закритої до відкритої КТ [55, 56].

З урахуванням особливостей залежності енергії електрона і дірки та їхнього просторового розташування, виникла практична потреба просторового розділення зазначених квазічастинок електричними чи магнітними полями. Такі дії можуть збільшити час життя екситона і зменшувати миготіння КТ.

Розрахунок впливу електричного чи магнітного полів на енергію електрона здійснено шляхом розв’язання рівняння Шредінгера методом розкладу за функціями (1.6), (1.7) [61]:

$$\psi_{jm}(\vec{r}) = \sum_{n,l} c_{nlm}^j \Psi_{nlm}(\vec{r}). \quad (1.16)$$

Наприклад, у [61] для двоямної сферичної КТ CdSe/ZnS/CdSe/ZnS у прикладеному магнітному полі гамільтоніан записано за допомогою безрозмірних величин:

$$\hat{H} = -\vec{\nabla} \frac{1}{m(r)} \vec{\nabla} + \frac{\eta}{\hbar m(r)} \hat{L}_z + \frac{(\eta r \sin \theta)^2}{4 m(r)} + V(r), \quad (1.17)$$

де $\eta = \frac{e \hbar B}{2 m_e c R_y}$, B – індукція магнітного поля, $R_y = \frac{\hbar^2}{2 m_e a_b^2}$ – енергія

Рідберга, $\hat{L}_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ – оператор проекції моменту імпульсу на вісь z . На

основі функцій (1.16) отримано секулярне рівняння:

$$|H_{n,l;n'l'} - E_{jm} \delta_{n,n'} \delta_{l,l'}| = 0, \quad (1.18)$$

де матричні елементи визначаються так:

$$H_{nl,n'l'} = (E_{nl}^0 \delta_{n',n} + m \eta I'_{n'l',nl}) \delta_{l',l} + \frac{1}{4} \eta^2 (\alpha_{l,m} \delta_{l',l+2} + \beta_{l,m} \delta_{l',l} + \gamma_{l,m} \delta_{l',l-2}) I''_{n'l',nl}, \quad (1.19)$$

$$I'_{n'l',nl} = \int_0^\infty \frac{r^2}{m(r)} R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) dr,$$

$$I''_{n'l',nl} = \int_0^\infty \frac{r^4}{m(r)} R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) dr,$$

$$\alpha_{l,m} = -\sqrt{\frac{[(l+2)^2 - m^2][(l+1)^2 - m^2]}{(2l+5)(2l+3)^2(2l+1)}},$$

$$\beta_{l,m} = 1 - \frac{((l+1)^2 - m^2)}{(2l+1)(2l+3)} - \frac{(l^2 - m^2)}{4l^2 - 1},$$

$$\gamma_{l,m} = -\sqrt{\frac{[(l-1)^2 - m^2](l^2 - m^2)}{(2l+1)(2l-1)^2(2l-3)}}.$$

З матричного рівняння (1.18) знайдено енергію електрона. Цей метод застосовано у серії робіт [61-64], де досліджено зміни енергетичних спектрів квазічастинок під дією магнітного поля. Визначено вплив зовнішнього магнітного поля на енергії електрона і дірки в багатошаровій КТ CdSe/ZnS/CdSe/H₂O. Показано, що тунелювання електрона із зовнішньої потенціальної ями у внутрішню внаслідок дії магнітного поля змінює сили осциляторів квантових переходів. Також визначено залежності енергетичного спектру у трійній багатошаровій КТ CdSe/ZnS/CdSe/ZnS/CdSe/H₂O як функцію магнітного поля. Встановлено, що збільшення ширини другої потенціальної ями змінює плавність тунелювання електрона (в основному стані) внаслідок дії

магнітного поля із зовнішньої потенціальної ями у внутрішню (ядро КТ). Проаналізовано ефект Ааронова-Бома у двоямних багат шарових КТ, де ядро є потенціальним бар'єром. Встановлено, що зменшення радіуса ядра зумовлює збільшення періоду осциляцій електрона в основному стані. У цих роботах також при розв'язанні рівняння Шредінгера використано метод розкладу хвильової функції (що описує КТ в електричному чи магнітному полі) за функціями задачі без зовнішніх полів, які виражаються аналогічно до (1.7).

У зазначених вище роботах розглянуто випадки, коли ядро КТ є як потенціальною ямою, так і потенціальним бар'єром. Окрім КТ I типу активно досліджуються сферичні концентричні КТЯО II типу [65] як в магнітному полі так і без нього.

Окрім впливу магнітного поля розвинуто теорію, яка враховує також вплив електричного поля на СККТЯО [66, 67]. Розглянуто також і спільний вплив як магнітного, так і електричного поля на електронний та дірковий спектри СККТЯО [68, 69]. Зокрема для взаємоперпендикулярних електричного та магнітного полів, які прикладені до багат шарової КТ ZnS/CdSe/ZnS, показано, що в енергетичному спектрі електрона наявні області антикросингів, а його нижня частина зміщується в низькоенергетичну область під дією електричного поля. Показано, що при спільній дії паралельних електричних і магнітних полів вплив електричного поля є більшим для станів, у яких менше значення модуля магнітного квантового числа. Усе це зумовлює зникнення ефекту Ааронова-Бома при напруженості електричного поля 40кВ/см. Загалом результати свідчать про можливість регулювання спектральних характеристик таких наноструктур за допомогою зовнішнього магнітного поля.

Теоретичне дослідження домішок у багат шарових сферичних КТ є не менш важливим завданням сучасної нанофізики, оскільки домішки істотно впливають на електронні та оптичні властивості наноструктур. У роботах [70-73] розглядається вплив донорних домішок на електронний енергетичний

спектр квантових точок. Зокрема визначено зміни енергетичного спектру електрона сферичної наноплівки ZnS/CdSe/ZnS за умови спільного впливу магнітного поля й донорної домішки. Встановлено, що під дією кулонівської взаємодії електрона з домішковим іоном зменшується вплив магнітного поля на енергетичні рівні та зникає ефект Ааронова-Боме. Якщо нецентральна домішка розташована перпендикулярно до напрямку магнітного поля, то найнижчий стан електрона містить часткові внески зі станів з різними значеннями магнітного квантового числа. Це відбувається внаслідок порушення циліндричної симетрії системи. А при зростанні величини магнітного поля внесок станів, які характеризуються більшим значенням модуля магнітного квантового числа, зростає.

Оскільки можна визначати як електронні, так і діркові стани, то на їхній основі проведено обчислення екситонних і біекситонних станів [74-77], визначено енергії утворення екситонів та вплив товщини шарів КТ на ці стани.

Таким чином огляд теоретичних робіт показує, що добре розвинута теорія багат шарових сферичних концентричних КТ, зокрема і СККТЯО. У рамках моделі прямокутних потенціальних ям і бар'єрів та методу ефективної маси розраховано електронні, діркові та екситонні стани з впливом на них домішок, електричних та магнітних полів. Однак варто зазначити, що відсутні послідовні теоретичні дослідження, які дають змогу проводити розрахунки СНКТЯО. З врахуванням параметра неконцентричності можуть проявлятися нові ефекти, що змінюватимуть одночастинкові стани у таких КТ. Це все спонукає до послідовного теоретичного вивчення СНКТЯО, впливу на них електричного поля та домішок і до аналізу оптичних властивостей з урахуванням параметра неконцентричності. Саме ці питання будуть розв'язані у дисертаційній роботі.

1.4. Теорія оптичного поглинання

Дисертаційна робота присвячена оптичним властивостям СНКТЯО. Тому у цьому параграфі аналізується теорія, що буде застосована до обчислення оптичного коефіцієнта поглинання.

У загальному випадку експеримент з оптичного поглинання полягає у вимірюванні того, наскільки слабшає світловий пучок після проходження через зразок товщиною d . Якщо падаюча електромагнітна хвиля є монохроматичною та поширюється перпендикулярно до поверхні зразка, то інтенсивність пройденого випромінювання задається виразом:

$$I_d = \frac{I_0(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1.20)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка, R – коефіцієнт відбивання зразка, α – коефіцієнт поглинання на частоті ω електромагнітної хвилі. Для середовищ, в яких поглинання є слабким, R визначається так:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (1.21)$$

де n – показник заломлення зразка. Для вимірювань поглинання електромагнітних хвиль, які досліджують в околі енергій, близьких до енергії забороненої зони гетероструктур, залежністю від ω у рівняннях (1.20) і (1.21) часто можна знехтувати.

Щоб обчислити коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$, спочатку визначається ймовірність квантового переходу за одиницю часу W при поглинанні фотона. Як наслідок, знаючи W , можна отримати $\alpha(\omega)$.

Щоб записати гамільтоніан взаємодії електрона з фотоном, ми починаємо з гамільтоніана, який описує рух електронів у кристалі в електромагнітному полі:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} \left(\vec{p} - \frac{|e|\hbar}{c} \vec{A} \right)^2 + e\varphi + V(\vec{r}), \quad (1.22)$$

де $\vec{A}$ і ϕ – векторний і скалярний потенціали електромагнітного поля відповідно. Розглядаючи калібрування Ландау, гамільтоніан можна розділити на дві частини: перша відповідає руху електронів у кристалі (перші два доданки), а друга (останні два доданки) зображає взаємодію електронів із випромінюванням:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} \hat{p}^2 + V(\vec{r}) - \frac{|e|\hbar}{m_0 c} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2 \hbar^2}{2m_0 c^2} A^2. \quad (1.23)$$

Доданком, що пропорційний A^2 , при низьких інтенсивностях випромінювання нехтують. Відповідно до цього гамільтоніан, що описує взаємодію з електромагнітним випромінюванням, має вигляд:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{|e|\hbar}{m_0 c} \vec{p} \cdot \vec{A}. \quad (1.24)$$

Нехай вектор-потенціал електромагнітної хвилі задається у вигляді плоскої хвилі з хвильовим вектором $\vec{k}$ і циклічною частотою ω :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= A_0 \vec{e}_r \cos[(\vec{k} \cdot \vec{r}) - \omega t] = \\ &= \frac{1}{2} A_0 \vec{e}_r \left\{ \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r})] \exp(i\omega t) + \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})] \exp(-i\omega t) \right\}, \\ \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = A_0 \vec{e}_r \frac{\omega}{c} \sin[(\vec{k} \cdot \vec{r}) - \omega t], \end{aligned} \quad (1.25)$$

де $\vec{e}_r$ – вектор поляризації випромінювання, а $\vec{E}$ – вектор напруженості електромагнітного поля. Розглядаючи N фотонів в об'ємі V , необхідно порівняти густину енергії фотонів і середню густину енергії електромагнітного випромінювання:

$$\frac{1}{V} N \hbar \omega = \frac{\overline{E^2}}{4\pi} = \frac{A_0^2 \omega^2}{8c^2 \pi}. \quad (1.26)$$

Звідси

$$A_0 = 2c \sqrt{\frac{2N \hbar \pi}{\omega V}}. \quad (1.27)$$

Підставляючи (1.27) в (1.24), отримаємо:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi N \hbar}{\omega V}} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}) (\vec{e}_r \cdot \vec{p}). \quad (1.28)$$

За типових експериментальних умов хвильовим вектором фотона можна безпечно знехтувати: амплітуда хвилі змінюється на відстанях (довжина хвилі $2\pi/k \approx 1$ мкм), які значно перевищують будь-який характерний електронний розмір (хвилю де Бройля чи ефективний радіус Бора у кристалі). Враховуючи це і дипольне наближення у розкладі експоненти у ряд Тейлора для однофотонного наближення ($N = 1$), отримуємо

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi \hbar}{\omega V}} (\vec{e}_r \cdot \vec{p}). \quad (1.29)$$

Таким чином, гамільтоніан одноелектронної наноструктури у першому порядку (лінійне поглинання), нехтуючи будь-якими внесками від спін-орбітальних членів, можна записати як:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (1.30)$$

де $\hat{H}_0$ – гамільтоніан наноструктури у відсутності електромагнітного поля. Впливи, що пов'язані зі змінним у часі магнітним полем хвилі, були знехтувані.

Електромагнітне збурення залежить від часу. Тому воно спричинює переходи між початковими станами $|i\rangle$ та кінцевими станами $|f\rangle$, де $|i\rangle$ позначає власний стан $\hat{H}_0$ з енергією ε_i . Надалі враховуємо, що енергія кінцевого стану завжди більша за енергію початкового стану $\varepsilon_f > \varepsilon_i$.

“Золоте правило” Фермі дає змогу обчислити ймовірність квантового переходу за одиницю часу $\tilde{W}_{if}$, яка зумовлена збуренням $\hat{H}_{\text{int}}$ при переході з початкового $|i\rangle$ в кінцевий $|f\rangle$ стан:

$$\tilde{W}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar \omega). \quad (1.31)$$

У випадку, коли рівні $|i\rangle$ та $|f\rangle$ є частково або повністю заповненими, необхідно враховувати неможливість переходів як із порожнього рівня, так і на вже заповнений рівень. Тому ймовірність за одиницю часу, з якою електрон здійснює перехід $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$, що еквівалентна поглинанню фотона, дорівнює:

$$W_{if} = \tilde{W}_{if} f(\varepsilon_i) [1 - f(\varepsilon_f)], \quad (1.32)$$

де $f(\varepsilon_\nu)$ – середнє число заселеності рівня $| \nu \rangle$:

$$f(\varepsilon_\nu) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_\nu - \mu}{k_b T}\right)}, \quad (1.33)$$

де k_b – стала Больцмана, T – абсолютна температура, μ – хімічний потенціал.

Результатом переходів $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ є втрата енергії $\hbar \omega W_{if}$ електромагнітною хвилею. Зворотні (вимушені) переходи спричинять ймовірність переходів за одиницю часу:

$$\tilde{W}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \hbar \omega) \quad (1.34)$$

і це дає загальний внесок у випромінювання фотонів

$$W_{fi} = \tilde{W}_{fi} f(\varepsilon_f) [1 - f(\varepsilon_i)]. \quad (1.35)$$

Отже, загальне зменшення енергії, що зумовлене переходами $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ або $|f\rangle \rightarrow |i\rangle$ за одиницю часу визначається так:

$$\hbar \omega (W_{if} - W_{fi}). \quad (1.36)$$

Сумуючи за всіма станами, можна отримати сумарну ймовірність зменшення енергії електромагнітного випромінювання за одиницю часу:

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2\hbar \pi e^2}{m_0^2 \omega V} \sum_{i,f} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar \omega) |\langle f | \vec{e}_r \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 [f(\varepsilon_i) - f(\varepsilon_f)] . \quad (1.37)$$

Відповідно оптичний коефіцієнт поглинання електромагнітного випромінювання набуде вигляду:

$$\alpha(\omega) = \frac{W(\omega)}{nc} = \gamma \sum_{i,f} \frac{1}{m_0} |\vec{e}_r \cdot \vec{p}_{if}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar \omega) [f(\varepsilon_i) - f(\varepsilon_f)] , \quad (1.38)$$

де

$$\gamma = \frac{4\pi^2 e^2}{nc m_0 \omega V},$$

$$\vec{p}_{if} = \langle i | \vec{p} | f \rangle.$$

Тут n – показник заломлення, а γ має розмірність оберненої довжини. Тому вираз під знаком суми є безрозмірним. Цей коефіцієнт поглинання (1.38) не враховує спонтанне випромінювання через класичний опис електромагнітного випромінювання. Однак такий підхід не впливає на практичне визначення оптичного коефіцієнта поглинання.

Величина $\vec{p}_{if}$ пропорційна дипольному матричному елементу і визначає правила відбору для дозволених оптичних переходів. Щоб використати загальний вираз для оптичного коефіцієнта поглинання, необхідно задати модель енергетичних рівнів. У випадку простих зон хвильову функцію можна задати добутком функції Блоха $u_{v_i}(\vec{r})$ зони v_i на ефективну огинаючу функцію $f_i(\vec{r})$, яка відповідає за рух електрона у відповідній зоні:

$$\psi_i(\vec{r}) = u_{v_i}(\vec{r}) f_i(\vec{r}) . \quad (1.39)$$

Аналогічний випадок зберігається і для кінцевого стану. Розглянемо скалярний добуток в (1.38) і врахуємо (1.39). Тоді

$$\begin{aligned} \vec{e}_r \cdot \vec{p}_{if} &= \vec{e}_r \int_V \psi_i^*(r) \vec{p} \psi_f(r) d^3 r , \\ \vec{e}_r \cdot \vec{p}_{if} &= \vec{e}_r \left\langle u_{v_i} \left| \vec{p} \right| u_{v_f} \right\rangle \int_V f_i^*(\vec{r}) f_f(\vec{r}) d^3 r + \delta_{if} \vec{e}_r \int_V f_i^*(\vec{r}) \vec{p} f_f(\vec{r}) d^3 r , \\ \left\langle u_{v_i} \left| \vec{p} \right| u_{v_f} \right\rangle &= \int_{V_0} u_{v_i}^*(\vec{r}) \vec{p} u_{v_f}(\vec{r}) d^3 r , \end{aligned}$$

де V_0 – об'єм елементарної комірки. Дозволені оптичні переходи поділяються на дві категорії. З одного боку, це внутрішньозонні переходи $v_i = v_f$, які залежать від дипольних матричних елементів між огинаючими функціями. З іншого боку, це міжзонні переходи, правила відбору яких такі: а) інтеграл перекриття між огинаючими функціями не дорівнює нулю; б) атомоподібний дипольний матричний елемент не дорівнює нулю, який встановлює правила відбору для поляризації світлової хвилі. Надалі розглядаються міжзонні переходи, тому

$$\vec{e}_r \cdot \vec{p}_{if} = E_p \int_V f_i^*(\vec{r}) f_f(\vec{r}) d^3 r ,$$

де введено матричний елемент

$$E_p = \vec{e}_r \langle u_{v_i} | \vec{p} | u_{v_f} \rangle .$$

Врахувавши це, при низьких температурах (1.38) запишеться у вигляді:

$$\alpha(\lambda) = A \lambda \sum_{i,j} |\langle i | j \rangle|^2 \delta(\varepsilon_j - \varepsilon_i - 2 \pi \hbar c / \lambda) \quad (1.40)$$

де

$$A = \frac{e^2}{m \varepsilon_0 c n} E_p,$$

ε_0 – електрична стала. Тут також використано зв'язок циклічної частоти з довжиною хвилі.

Запропоновані формули будуть використані для обчислення міжзонного оптичного коефіцієнта поглинання для СНКТЯО у наступному розділі.

Інший підхід, що дає змогу визначати оптичний коефіцієнт поглинання для внутрішньозонних переходів ґрунтується на підході матриці густини. Зміна з часом оператора матриці густини визначається рівнянням, яке враховує вплив електромагнітного поля та релаксацію:

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \frac{1}{i \hbar} [\hat{H} + V(t), \hat{\rho}]_{mn} - \hat{\Gamma}_{mn} (\rho_{mn} - \rho_{mn}^{(0)}), \quad (1.41)$$

де $\hat{H}$ – гамільтоніан незбуреної системи (без електромагнітного поля), $\rho_{mn}^{(0)}$ – рівноважна матриця густини, $\hat{\Gamma}$ – оператор затухання, що зумовлений різними факторами розсіювання, $V(t)$ – мале збурення,

$$\hat{H} |m\rangle = E_m |m\rangle.$$

Для розв'язання (1.41) його зручно подати в інтегральній формі:

$$\rho_{mn}(t) = \int_{-\infty}^t \left(\Gamma_{mn} \rho_{mn}^{(0)} + \frac{i}{\hbar} \sum_{m'} [\rho_{mm'}(t') V(t')_{m'n} - V(t')_{mm'} \rho_{m'n}(t')] \right) e^{(i \omega_{mn} + \Gamma_{mn})(t' - t)} dt', \quad (1.42)$$

що дасть можливість застосовувати теорію збурень, де

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n) / \hbar = E_{mn} / \hbar.$$

За наявності зовнішнього електромагнітного випромінювання, яке слід вважати збуренням I порядку малості, матричні елементи ρ_{mn} варто подати у вигляді суми:

$$\rho_{mn}(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \rho_{mn}^{(i)}(t). \quad (1.43)$$

Підстановка суми (1.43) в інтегральне рівняння (1.42) дає вираз

$$\rho_{mn}^{(k)}(t) = \int_{-\infty}^t \left(\frac{i}{\hbar} \sum_{m'} [\rho_{mm'}^{(k-1)}(t') V(t')_{m'n} - V(t')_{mm'} \rho_{m'n}^{(k-1)}(t')] \right) e^{(i\omega_{mn} + \Gamma_{mn})(t'-t)} dt', \quad (1.44)$$

який є своєрідним рекурентним співвідношенням для визначення матриці густини, $k = 1, 2, \dots$. Знаючи $\rho_{mn}^{(0)}$

$$\rho_{mn}^{(0)} = \delta_{mn} \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)}{\sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)},$$

це рівноважний розподіл Больцмана, можна визначити матрицю густини з довільною точністю. У лінійному наближенні

$$\rho_{mn}(t) = \rho_{mn}^{(0)}(t) + \rho_{mn}^{(1)}(t).$$

Тоді

$$\begin{aligned} \rho_{mn} = \rho_{mn}^{(0)} + \rho_{mn}^{(1)} = \delta_{mn} \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)}{\sum_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)} \frac{\rho_{nn}^{(0)} - \rho_{mm}^{(0)}}{\hbar} \times \\ \times \left(\frac{q z_{mn} \tilde{E}_z e^{-i\omega_0 t}}{(\omega_{mn} - \omega_0) - i\Gamma_{mn}} + \frac{q z_{mn} \tilde{E}_z^* e^{i\omega_0 t}}{(\omega_{mn} + \omega_0) - i\Gamma_{mn}} \right). \end{aligned} \quad (1.45)$$

Для дворівневої системи $n, m = 1, 2$. Тоді матриця густини буде також розмірністю 2×2 .

Розглянемо лінійно поляризовану вздовж осі z монохроматичну хвилю, вектор напруженості електромагнітного поля можна подати у формі:

$$\vec{E}(t) = [\tilde{E}_z e^{-i\omega_0 t} + \tilde{E}_z^* e^{i\omega_0 t}] \vec{e}_z, \quad (1.46)$$

де $\vec{e}_z$ – вектор поляризації. Якщо довжина електромагнітної хвилі набагато більша від характерних електронних відстаней зразків (а це справедливо для нанокристалів), на які вона падає, то у їхніх межах фаза хвилі майже не змінюється. Тому її зміна та зміна модуля вектора електромагнітного поля у межах розглядуваної наносистеми нехтується. З такими наближеннями формула для визначення взаємодії заряду q з електромагнітним полем хвилі, що падає, запишеться у формі:

$$V(\vec{r}, t) = q \vec{r} \cdot [\tilde{E}_z e^{-i\omega t} + \tilde{E}_z^* e^{i\omega t}] \vec{e}_z = q z [\tilde{E}_z e^{-i\omega t} + \tilde{E}_z^* e^{i\omega t}]. \quad (1.47)$$

Тоді матричний елемент (1.47) у зображенні, де $\hat{H}$ є діагональним, запишеться:

$$V_{mn} = q z_{nm} [\tilde{E}_z e^{-i\omega t} + \tilde{E}_z^* e^{i\omega t}]. \quad (1.48)$$

Під дією електромагнітної хвилі середовище поляризується. Надалі вважаємо, що середовище є ізотропним. Відповідно до загальної теорії матриці густини середнє значення проекції вектора поляризації на вісь z пов'язане із середнім значенням дипольного моменту одиниці об'єму формулою:

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{1}{V} \text{Sp}(q \hat{z} \hat{\rho}) = \\ &= \frac{1}{V} (q z_{12} \rho_{21} + q z_{21} \rho_{12}) = \frac{q}{V} (z_{12} \rho_{21} + z_{21} \rho_{12}). \end{aligned} \quad (1.49)$$

Якщо врахувати явний вигляд матриці густини у лінійному наближенні (1.45), то (1.49) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{|q z_{21}|^2}{V} \left[\tilde{E}_z e^{(-i\omega_0 t)} \frac{(\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)})}{(E_{21} - \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{21}} - \frac{(\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})}{(E_{12} - \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{12}} \right] + \\ &+ \tilde{E}_z^* e^{(i\omega_0 t)} \left[\frac{(\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)})}{(E_{21} + \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{21}} - \frac{(\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})}{(E_{12} + \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{12}} \right]. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Звідси видно, що діелектрична сприйнятливість χ має вигляд:

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\left(\frac{(\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}) \sigma |q z_{21}|^2}{(E_{21} - \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{21}} \right) + \left(\frac{(\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) \sigma |q z_{21}|^2}{(-E_{21} - \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{12}} \right) \right), \quad (1.51)$$

де $\sigma=1/V$. В експериментах досить часто розглядають частоти падаючих електромагнітних хвиль такі, які близькі до резонансних енергій. Тому другий доданок в (1.51) є малий і ним нехтують. За умови умові $E_2>E_1$ і при низьких температурах ($T\rightarrow 0$) знаходимо границю і отримаємо:

$$\chi \epsilon_0 = \sigma \frac{|q z_{21}|^2}{(E_{21} - \hbar \omega_0) - i \hbar \Gamma_{21}}. \quad (1.52)$$

Уявна частина від цієї величини дає змогу визначити лінійний коефіцієнт міжрівневого поглинання лінійно поляризованих електромагнітних для дворівневої системи:

$$\alpha(\omega_0) = \omega_0 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon}} \text{Im}(\chi \epsilon_0) = \omega_0 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon}} \frac{\sigma \hbar \Gamma_{21} |q z_{21}|^2}{(E_{21} - \hbar \omega_0)^2 + (\hbar \Gamma_{21})^2}. \quad (1.53)$$

Цю формулу було використано у ряді різних робіт, зокрема у [49, 51, 52], для розрахунку оптичного коефіцієнта поглинання, що зумовлений міжрівневими переходами електрона.

Отже, вирази (1.40) та (1.53) для спектрального коефіцієнта поглинання дозволяють розрахувати оптичні властивості наноструктур у різних режимах взаємодії світла з матеріалом. Це і реалізовано у цій дисертаційній роботі для СНКТЯО.

Висновки до розділу 1

1. Проведено ґрунтовний літературний огляд робіт, що стосуються багат шарових сферичних КТ, зокрема СККТЯО з урахуванням впливу домішок та зовнішніх полів.
2. Проаналізовано експериментальні та прикладні роботи, в яких показано важливість КТ типу ядро-оболонка у створенні неблимаючих світлодіодів та сонячних концентраторів.
3. Проведено класифікацію багат шарових КТ на основі їхньої геометрії, взаємного розміщення зон та потенціального бар'єру матриці.
4. Розглянуто теорію сферичних багат шарових КТ, в тому числі і СККТЯО, проаналізовано можливість її застосування до цих систем. Показано, що відсутні роботи, де наявна послідовна аналітична теорія електронних і діркових станів у СНКТЯО.
5. Встановлено, що у літературі відома лише теорія, що описує вплив домішок і зовнішніх полів на електронні, діркові стани та оптичні властивості СККТЯО.

Як видно з представленого огляду робіт, відсутня послідовна аналітична теорія електронних і діркових станів сферичних неконцентричних КТ типу ядро-оболонка. Нез'ясованими залишаються питання про вплив зовнішнього електричного поля та положення домішок на електронні і діркові стани в СНКТЯО. Також не досліджено вплив параметра неконцентричності на електрон-діркову обмінну взаємодію, оптичні властивості таких КТ, зокрема оптичний коефіцієнт поглинання. Саме розв'язання цих задач подано у дисертаційній роботі [1*-14*].

РОЗДІЛ 2

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ЕЛЕКТРОНІВ І ДІРОК ТА ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ СФЕРИЧНИХ НЕКОНЦЕНТРИЧНИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОНКА

У цьому розділі представлена аналітична теорія для опису електронних і діркових енергетичних характеристик СНКТЯО. Використовується метод плоских хвиль для розв'язку рівняння Шредінгера. Метод плоских хвиль дає змогу отримати аналітичні вирази для матричних елементів кінетичної та потенціальної енергії на базисі плоских хвиль. Ці матричні елементи використовується для діалогізації гамільтоніана СНКТЯО і визначення енергії електрона або дірки у СНКТЯО. На основі обчислених результатів побудовано та проаналізовано графіки залежностей енергії електрона чи дірки від параметра неконцентричності.

У розділі також проведено порівняння енергетичних спектрів для концентричних, а також неконцентричних квантових точок. Це порівняння дає можливість встановити межі застосування методу плоских хвиль для СНКТЯО. Результати розрахунків підтвердили високу точність методу розкладу за плоскими хвилями при моделюванні енергетичних спектрів у неконцентричних квантових точках. Запропонована методика дозволяє швидко та точно визначати енергетичні рівні носіїв заряду в напівпровідникових КТ.

Окремо розглядається оптичний коефіцієнт поглинання, обчислений з урахуванням гаусівського розподілу за розташуванням ядра. У розділі досліджується як зміщення ядра і розподіл його положення впливають на зміну піків оптичного поглинання в системі. А сам аналіз зміни у спектрі поглинання дозволяє оцінити як неконцентричність КТ ядро-оболонка впливає на оптичні властивості квантових точок. Врахування перелічених факторів дає змогу більш точно моделювати оптичні властивості квантових точок типу ядро-оболонка.

Результати цих досліджень опубліковано у роботах [6*, 7*, 8*, 10*, 14*].

2.1. Теорія електронних та діркових спектрів сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка

Як показано у розділі 1, при аналізі експериментальних досліджень встановлено, що більшість сферичних КТ типу ядро-оболонка є геометрично неконцентричними, тобто центр ядра не збігається з центром КТЯО. У зв'язку з цим у подальшому досліджується модель системи, в якій ядро зміщене відносно центру КТЯО.

Розглядається напівпровідникова сферична КТ типу ядро-оболонка з радіусом ядра r_0 і ефективною масою електрона в ньому m_0 , яка оточена оболонкою з радіусом r_1 та ефективною масою електрона в ній m_1 . Квантова точка перебуває у матриці, ефективна маса електрона в якій m_2 . У цій моделі припускається, що діелектричні проникності кожного шару КТ мають дуже близькі значення, як і сталі ґратки матеріалів КТ. Саме тому не враховується вплив поляризаційних та деформаційних ефектів.

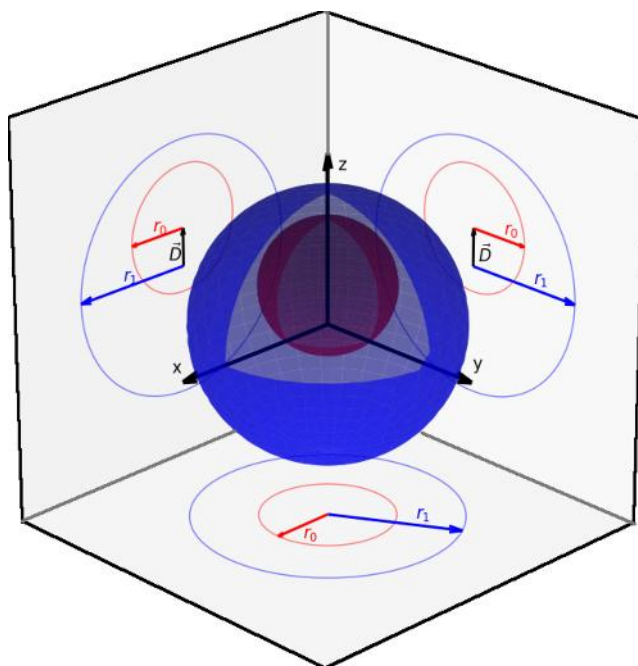


Рисунок 2.1. Схематичне зображення моделі і геометричні параметри СНКТЯО.

У найбільш загальному випадку ядро КТ зміщене від центру сферичної КТЯО на відстань, яку позначено через D , де $r_1 - r_0 < D$. Для зручності аналізу подальших результатів введено ще параметр неконцентричності, який визначається за формулою:

$$\zeta = \frac{D}{r_1 - r_0}, \quad \zeta \in [0; 1]. \quad (2.1)$$

Вісь аплікату Oz декартової системи координат напрямлена вздовж зміщення ядра, а центр системи координат перебуває у центрі КТЯО (рисунку 2.1). Інші осі координат Ox та Oy не пов'язані зі зміщенням ядра.

Гамільтоніан електрона такої СНКТЯО у рамках методу ефективної маси та прямокутних потенціалів має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m(\vec{r})} \vec{\nabla} + U(\vec{r}), \quad (2.2)$$

де

$$m(\vec{r}) = \begin{cases} m_0, & \vec{r} \in \text{ядро}, \\ m_1, & \vec{r} \in \text{оболонка}, \\ m_2, & \vec{r} \in \text{матриця} \end{cases} \quad (2.3)$$

– ефективна маса електрона з врахуванням розглядуваних областей,

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in \text{ядро}, \\ U_{01}, & \vec{r} \in \text{оболонка}, \\ U_{02}, & \vec{r} \in \text{матриця} \end{cases} \quad (2.4)$$

– потенціальна енергія обмеження електрона. U_{01} , U_{02} – потенціальні бар'єри, що зумовлені розривом зон, причому $U_{01} < U_{02}$.

Надалі для зручності запису формул та проведення обчислень використовується безрозмірна система одиниць, де енергія вимірюється в одиницях ефективної енергії Рідберга $Ry^* = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_b^{*2}}$, а відстані – в одиницях

ефективного радіуса Бора $a_b^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_0 e^2}$. e – елементарний заряд, а ε – середнє

значення діелектричної проникності системи. Таке введення середнього значення є виправданим, якщо діелектричні проникності шарів КТЯО мають близькі значення, про що вже згадувалося раніше. Отже, в зазначених безрозмірних величинах гамільтоніан (2.2) набуде вигляду:

$$\hat{H} = -\vec{\nabla} \frac{m_0}{m(\vec{r})} \vec{\nabla} + \tilde{U}(\vec{r}), \quad (2.5)$$

де $\tilde{U}(\vec{r}) = U(\vec{r})/Ry^*$. Надалі у формулі (2.5) значок тильди над потенціальною енергією не пишеться.

Для розв'язання рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (2.5) використано метод розкладу за плоскими хвилями [78-80]. Згідно з методом хвильову функцію подано у вигляді:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n_x, n_y, n_z} C_{n_x, n_y, n_z} \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z), \quad (2.6)$$

де

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i[(k_x + n_x K_x)x + (k_y + n_y K_y)y + (k_z + n_z K_z)z]\} \quad (2.7)$$

– плоскі хвилі, які є ортонормовані

$$\int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'_x, n'_y, n'_z}^{(0)*}(x, y, z) \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) dx dy dz = \delta_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}}$$

в кубі з ребром довжиною L , в якому перебуває КТЯО і матриця. Центр куба знаходиться у початку координат.

$$K_x = K_y = K_z \equiv 2\pi/L. \quad (2.8)$$

У роботах [78-80] доведено, що висока точність результатів досягається, коли суму обмежити наступними значеннями:

$$n_x \in [-n_{\max}, \dots, n_{\max}], n_y \in [-n_{\max}, \dots, n_{\max}], n_z \in [-n_{\max}, \dots, n_{\max}], \\ n_{\max} = 7 \quad (2.9)$$

і розглядати розмір куба $L = 2.5 + 2r_1$. Крім того, як показали обчислення в роботах [78-80, 2*-7*] результати не залежать від значень проекцій хвильового

вектора (k_x, k_y, k_z) , якщо застосовувати вище зазначені параметри. Тому для зручності надалі в усіх формулах і обчисленнях приймається, що $k_x=k_y=k_z=0$.

Після підстановки (2.6) у рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (2.5), домножування цього рівняння зліва на спряжену функцію (2.7) та інтегрування по кубу отримано систему лінійних однорідних рівнянь відносно коефіцієнтів розкладу:

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \left(T_{n_x', n_y', n_z'} + U_{n_x', n_y', n_z'} - E \delta_{n_x', n_y', n_z'} \right) C_{n_x, n_y, n_z} = 0. \quad (2.10)$$

Спочатку обчислено матричний елемент кінетичної енергії:

$$T_{n_x', n_y', n_z'} = - \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n_x', n_y', n_z'}^{(0)*}(x, y, z) \vec{\nabla} \frac{m_0}{m(\vec{r})} \vec{\nabla} \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) dx dy dz.$$

Враховуючи ермітовість оператора імпульсу, що входить в кінетичну енергію, отримано

$$T_{n_x', n_y', n_z'} = \frac{1}{L^3} \left[(k_x + n_x' K_x)(k_x + n_x K_x) + (k_y + n_y' K_y)(k_y + n_y K_y) + (k_z + n_z' K_z)(k_z + n_z K_z) \right] \times \\ \times \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{m_0}{m(\vec{r})} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dx dy dz,$$

де вектор

$$\vec{\lambda} = \frac{2\pi}{L} ((n_x' - n_x), (n_y' - n_y), (n_z' - n_z)). \quad (2.11)$$

Як було зазначено вище, для обчислень $k_x=k_y=k_z=0$ і $K_x=K_y=K_z \equiv 2\pi/L$. Тому

$$T_{n_x', n_y', n_z'} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x' n_x + n_y' n_y + n_z' n_z) \frac{1}{L^3} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{m_0}{m(\vec{r})} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dx dy dz.$$

Інтеграл розбивається на три інтеграли: у матриці, в оболонці та в ядрі:

$$J = \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{m_0}{m(\vec{r})} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV = \int_{\text{в матриці}} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в оболонці}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_0} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

Далі додається і віднімається інтеграл по всій області радіусом r_1 (кулі r_1):

$$J = \int_{\text{в матриці}} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в кулі } r_1} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV - \int_{\text{в кулі } r_1} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \\ + \int_{\text{в оболонці}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_0} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

Перший та другий доданки можна об'єднати в один інтеграл:

$$J = \int_{\text{у кубі зі стороною } L} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV - \int_{\text{у кулі } r_1} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в оболонці}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_0} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

У першому інтегралі відношення ефективних мас можна винести з-під знака інтегралу. Вираз, що залишиться під інтегралом – це умова ортонормованості функцій (2.7) помножена на L^3 . Тому

$$J = L^3 \frac{m_0}{m_2} \delta_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} - \int_{\text{у кулі } r_1} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в оболонці}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_0} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

Далі додамо і віднімемо ще один інтеграл пов'язаний з ядром:

$$J = L^3 \frac{m_0}{m_2} \delta_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} - \int_{\text{у кулі } r_1} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в оболонці}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_0} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \\ + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV - \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

Третій і п'ятий інтеграли об'єднаємо:

$$J = L^3 \frac{m_0}{m_2} \delta_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} - \int_{\text{у кулі } r_1} \frac{m_0}{m_2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{у кулі } r_1} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \\ + \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_0} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV - \int_{\text{в ядрі}} \frac{m_0}{m_1} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

Наступним етапом в аналітичних обчисленнях об'єднано другий і третій та четвертий і п'ятий доданки:

$$J = L^3 \frac{m_0}{m_2} \delta_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} + \int_{\text{у кулі } r_1} \left(-\frac{m_0}{m_2} + \frac{m_0}{m_1} \right) e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV + \int_{\text{в ядрі}} \left(\frac{m_0}{m_0} - \frac{m_0}{m_1} \right) e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} dV.$$

При обчисленні другого інтегралу не виникає ніяких труднощів. Детальніше розглянемо останній інтеграл. Цей інтеграл обчислено, використовуючи таку заміну:

$$\vec{r} = \vec{r}' - \vec{D}, \quad \text{а } dx = dx', dy = dy', dz = dz', dV = dV'.$$

Тому інтеграл у ядрі зведеться до такого:

$$\int_{\text{в ядрі}} e^{i\vec{\lambda}\cdot\vec{r}} dV = \int_{\text{в ядрі}} e^{i\vec{\lambda}\cdot\vec{r}'+i\vec{\lambda}\cdot\vec{D}} dV' = e^{i\vec{\lambda}\cdot\vec{D}} \int_{\text{в ядрі}} e^{i\vec{\lambda}\cdot\vec{r}'} dV'.$$

Такі перетворення абсолютно коректні, коли L є дуже великим порівно з зміщенням D . Розрахунки показали, що при запропонованих значеннях L , таке наближення є виправданим. Проведення обчислення останнього інтегралу не представляє труднощів.

Отже, згрупувавши потрібні вирази, отримано матричні елементи кінетичної енергії $T_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}$ аналітично:

$$T_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x' n_x + n_y' n_y + n_z' n_z) I_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}. \quad (2.12)$$

Матричні елементи потенціальної енергії $U_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}$ отримано аналогічно:

$$U_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z} = U_{02} \delta_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z} + \frac{1}{L^3} \left\{ (U_{01} - U_{02}) S_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}(r_1) - U_{01} S_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}(r_0) e^{i\vec{D}\cdot\vec{\lambda}} \right\}, \quad (2.13)$$

де

$$I_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z} = \frac{m_0}{L^3} \left\{ \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_1} \right) S_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}(r_0) e^{i\vec{D}\cdot\vec{\lambda}} + \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) S_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}(r_1) \right\} + \frac{m_0}{m_2} \delta_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}, \quad (2.14)$$

$$S_{n_x', n_y', n_z', n_x, n_y, n_z}(b) = 4\pi \begin{cases} \frac{b^3}{3}, & n_x = n_x' \wedge n_y = n_y' \wedge n_z = n_z', \\ \frac{\sin(\lambda b) - \lambda b \cos(\lambda b)}{\lambda^3}, & n_x \neq n_x' \vee n_y \neq n_y' \vee n_z \neq n_z' \end{cases} \quad (2.15)$$

$$\vec{D} = (0, 0, D).$$

Отже, з системи рівнянь (2.10) і умови нормування

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} |C_{n_x, n_y, n_z}|^2 = 1$$

можна визначити як невідомі коефіцієнти C_{n_x, n_y, n_z} розкладу хвильової функції, так і відповідну енергію електрона. Як видно з отриманих формул (2.12)-(2.15),

усі матричні елементи виражаються у вигляді аналітичних виразів, що значно спрощує подальші обчислення. Завдяки цьому можливо швидко виконувати чисельні розрахунки з високим рівнем точності, що є особливо важливим при моделюванні квантових систем. Зазначений підхід може бути застосований також до опису діркових станів у СНКТЯО, за умови, що дірка моделюється з використанням простої ізотропної ефективної маси, яка не враховує анізотропії або складної структури валентної зони.

Таким чином, запропонований підхід, що ґрунтується на методі розкладу за плоскими хвилями, є потужним інструментом при обчисленні енергетичного спектру та хвильових функцій електрона або дірки несиметричних систем, зокрема в СНКТЯО. Його застосовано до обчислення електронних і діркових спектрів та хвильових функцій напівпровідникових СНКТЯО. Це і реалізовано у наступному параграфі.

2.2. Розрахунок енергетичного спектру електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка методом плоских хвиль

Розрахунки енергетичних рівнів електронних станів у СНКТЯО були виконані на основі фізичних параметрів, характерних для напівпровідникової гетероструктури GaAs/Al_{0.4}Ga_{0.6}As/матриця. Для цього використовувалися такі матеріальні характеристики, як ефективна маса електрона та висота потенціального бар'єру: $m_0 = 0.067 m_e$, $m_1 = 0.1 m_e$, $m_2 = m_e$, $U_{01} = 297$ меВ [81, 82], $U_{02} = 1000$ меВ, де m_e – маса вільного електрона у вакуумі.

Як було сказано раніше, потрібна висока точність результатів досягалася в тих випадках, коли n_{max} дорівнювало 7 при $L = 2.5 + 2r_1$. У таблиці 2.1 наведено результати обчислень енергії основного стану електрона для різних значень зміщень ядра D та максимального значення n_{max} . Як можна побачити з наведених даних, запропоновані параметри n_{max} , L забезпечують добру збіжність результатів. Це означає, що відносна похибка значень для кожного наступного n_{max} поступово зменшується, що свідчить про коректність вибору параметрів і підтверджує ефективність використаного підходу. Слід також наголосити на тому, що в разі, коли зміщення ядра КТ D дорівнює нулю, ми маємо справу з випадком сферичної концентричної КТЯО. У такій ситуації енергію електрона можна обчислити, виходячи з аналітичних розв'язків, представлених у рівняннях (1.7)-(1.12). Використовуючи ці рівняння, було отримано значення енергії основного стану електрона $E = 116.58091033$ меВ. У той же час результат, отриманий методом розкладу за плоскими хвилями, дає значення $E = 116.65027195$ меВ (таблиця 2.1), що відрізняється від точного значення всього на 0,06%. Це підтверджує високу точність застосованого методу та правильність обраних параметрів для проведення подальших розрахунків у СНКТЯО.

Таблиця 2.1. Енергія основного стану електрона у СНКТЯО
для різних значень D і $n_{\max}$. Радіуси КТ: $r_0 = 50 \text{ \AA}$, $r_1 = 70 \text{ \AA}$

$D, \text{ \AA}$	$n_{\max}$	$E, \text{ меВ}$	$ (E_{n_{\max},i} - E_{n_{\max},i-1})/E_{n_{\max},i} 100 \%$
20	2	126.8303397	-
	3	123.5503158	2.93 %
	4	121.9984604	1.27 %
	5	120.1469004	1.54 %
	6	119.1003357	0.87 %
	7	119.02053219	0.07 %
10	2	122.59939256	-
	3	121.08894069	1.24 %
	4	119.99055110	0.91 %
	5	119.35929290	0.53 %
	6	118.83986796	0.44 %
	7	118.74019621	0.08 %
0	2	121.2035341	-
	3	118.98397275	1.86 %
	4	118.00929941	0.82 %
	5	117.12043297	0.75 %
	6	116.72122047	0.34 %
	7	116.65027195	0.06 %

Зважаючи на наведені результати у таблиці 2.1, можна зробити висновок, що використання методу розкладу за плоскими хвилями є ефективним підходом для обчислення енергетичних рівнів у СНКТЯО. Така мала відмінність між точним значенням та отриманими значеннями згідно з методом розкладу за плоскими хвилями для СККТЯО свідчить про високу точність підходу. Таким чином, з огляду на отримані результати, для всіх наступних

обчислень, виконаних у рамках цієї дисертаційної роботи, були використані параметри $n_{max} = 7$ та $L = 2.5 + 2r_1$. Саме ці параметри забезпечують високу точність і збіжність розрахунків, що робить їх оптимальним вибором для проведення подальших теоретичних досліджень СНКТЯО.

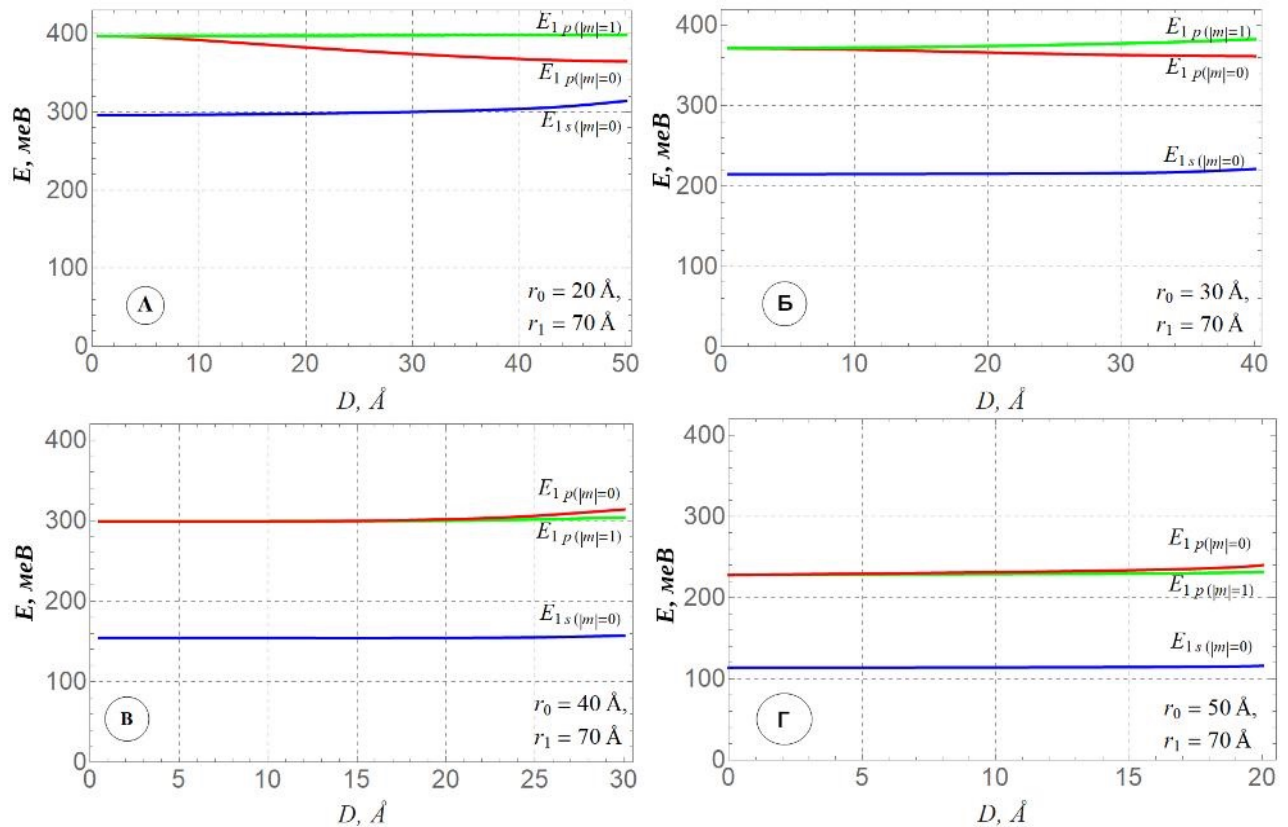


Рисунок 2.2. Електронні енергетичні рівні 1s- та 1p-подібних станів як функції зміщення ядра КТ D для фіксованого радіуса оболонки $r_1 = 70$ Å і різних радіусах ядра: $r_0 = 20$ Å (рисунок А), $r_0 = 30$ Å (рисунок Б), $r_0 = 40$ Å (рисунок В), $r_0 = 50$ Å (рисунок Г). $E_{1s|m=0}$ (синій колір) – енергія 1s-подібного стану, $E_{1p|m=0}$ (червоний колір) – енергія 1p-подібного стану (коли $|m|=0$), $E_{1p|m=1}$ (зелений колір) – енергія 1p-подібного стану (коли $|m|=1$).

Перш за все для обчислень був зафіксований зовнішній радіус СНКТЯО $r_1 = 70$ Å і розрахована залежність енергетичних рівнів 1s- і 1p-подібних станів електрона як функції зміщення ядра D для різних значень радіуса ядра КТЯО

r_0 (рисунок 2.2). Для обчислення густини ймовірності знаходження електрона в цих станах використано та подано контурний графік (рисунок 2.3).

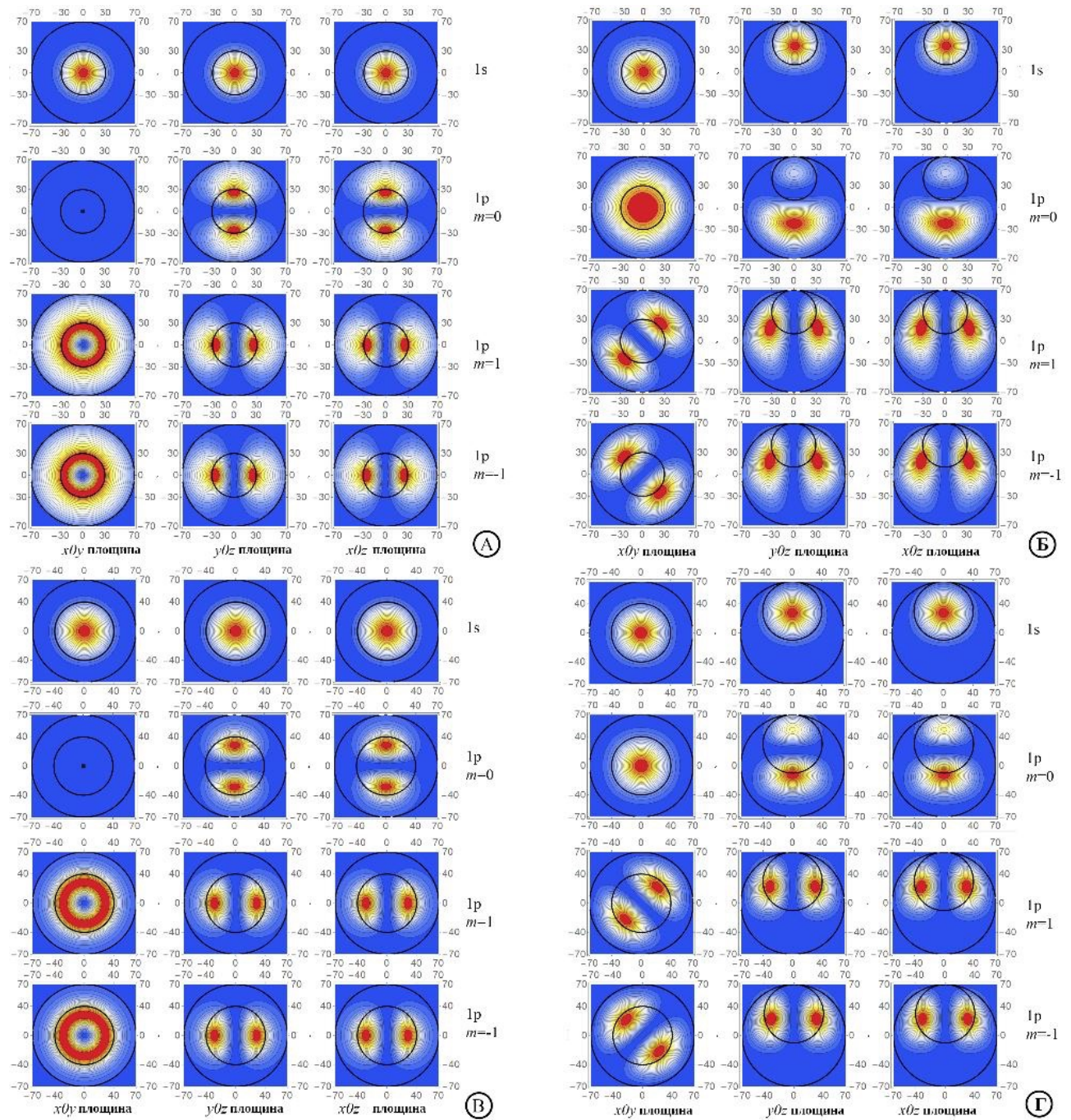


Рисунок 2.3. Контурний графік густини ймовірності перебування електрона у СНКТЯО з радіусом оболонки $r_1 = 70$ Å; радіусами ядра: $r_0 = 30$ Å (рисунки А та Б), $r_0 = 40$ Å (рисунки В та Г); зміщеннями ядра $D = 0$ (рисунки А та Б), $D = r_1 - r_0$ (рисунки Б та Г).

З рисунка 2.2 видно слабку залежність $1s$ -подібного енергетичного рівня від зміщень ядра D для більших радіусів ядра r_0 (рисунок 2.2.В і рисунок 2.2.Г). Для менших радіусів ядра r_0 $1s$ -подібний енергетичний рівень більш інтенсивно залежить від D (рисунок 2.2.А і рисунок 2.2.Б) у порівнянні з попереднім випадком (рисунок 2.2.В і рисунок 2.2.Г). Отриману залежність можна пояснити аналізом густини ймовірності для електрона (рисунок 2.3). Якщо радіус ядра $r_0 = 30 \text{ \AA}$ (рисунок 2.3.А і рисунок 2.3.Б), ймовірність перебування електрона у $1s$ -подібному стані за межами ядра КТЯО більша, ніж у випадку, коли радіус ядра $r_0 = 40 \text{ \AA}$ (рисунок 2.3.В і рисунок 2.3.Г).

Для $1p$ -подібних електронних станів спостерігається розщеплення енергетичних рівнів. Дану залежність можна пояснити порушенням сферичної симетрії задачі та збереженням циліндричної. Також видно, що у випадку радіусів ядра $r_0 = 20 \text{ \AA}$ (рисунок 2.2.А) або $r_0 = 30 \text{ \AA}$ (рисунок 2.2.Б) енергетичні рівні електрона з модулем магнітного квантового числа $|m| = 0$ є меншими, ніж рівні з $|m| = 1$. Проте, якщо радіуса ядра $r_0 = 40 \text{ \AA}$ (рисунок 2.2.В) або $r_0 = 50 \text{ \AA}$ (рисунок 2.2.Г), то отримано протилежні результати. Ці результати також пояснюються ймовірністю просторового розташування електрона. Наприклад, для радіуса ядра $r_0 = 30 \text{ \AA}$ (рисунок 2.3.Б) ймовірність знаходження електрона в ядрі у $1p$ -подібному електронному стані (коли $|m| = 0$) є більшою, ніж у стані з $|m| = 1$. Для радіуса ядра $r_0 = 40 \text{ \AA}$ (рисунок 2.3.Г) отримано протилежні результати. Отже, можна зробити висновок: $1p$ -подібний стан (коли $|m| = 0$ або $|m| = 1$), який має більшу ймовірність знаходження електрона в ядрі, має нижчу енергію. Крім того, для $1s$ - і $1p$ -подібних електронних станів у випадку $D = 0$ (параметр неконцентричності $\zeta = 0$) отримані результати добре узгоджуються з розрахунками за формулами з робіт [54, 55] для закритих багаточарових сферичних концентричних КТ.

Для кращого розуміння порядку $1p$ -подібних електронних рівнів у СНКТЯО для випадку $D = r_1 - r_0$ (параметр неконцентричності $\zeta = 1$) подано графіки залежності енергії електрона від радіуса ядра КТЯО (рисунок 2.4). З

рисунка 2.4 видно, що зі збільшенням радіуса ядра r_0 (за умови, що радіус оболонки $r_1 = 70 \text{ \AA}$ і параметр неконцентричності $\zeta = 1$) порядок 1р-подібних електронних рівнів змінюється при $r_0 = 34 \text{ \AA}$. Причина такої залежності була пояснена раніше, яка полягає у просторовій зміні ймовірності перебування електрона у різних шарах КТЯО.

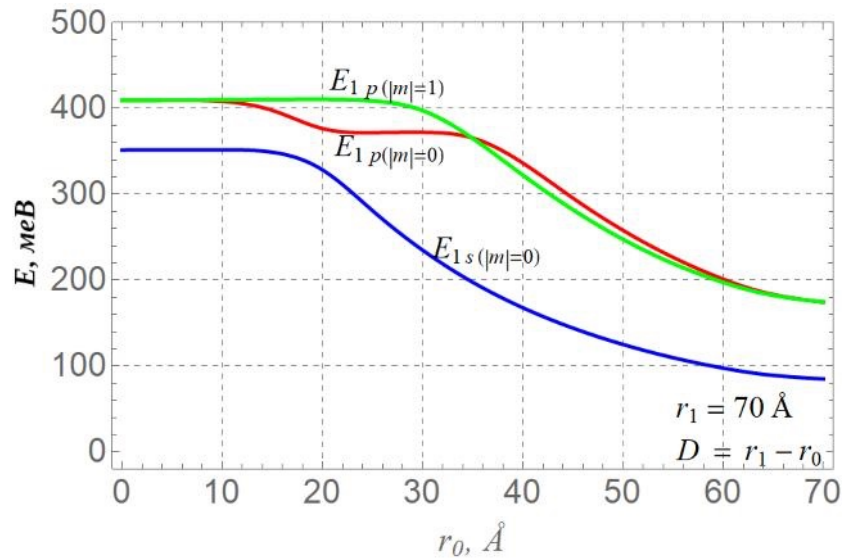


Рисунок 2.4. Електронні енергетичні рівні як функції радіуса ядра r_0 СНККЯО, параметр неконцентричності $\zeta = 1$. Радіус оболонки $r_1 = 70 \text{ \AA}$.

Також обчислено залежність 1s- і 1р-подібних енергетичних рівнів електрона як функцію зміщення ядра D для різних радіусів оболонки r_1 при фіксованому радіусі ядра $r_0 = 40 \text{ \AA}$ (рисунки 2.5). З рисунка 2.5 видно, що в граничному випадку (коли $r_0 \rightarrow 0$) отримані результати енергій електрона відповідають результатам окремої КТ з ефективною масою m_1 , що перебуває у матриці з ефективною масою m_2 , які отримуються з точного розв'язку рівняння Шредінгера для окремої КТ у матриці. Якщо ж розмір ядра КТЯО r_0 збільшується, то енергія електрона зменшується. Для 1р-подібних станів спостерігається розщеплення енергетичних рівнів електрона та зміна їхнього порядку для значень модуля магнітного квантового числа $|m| = 0$ або $|m| = 1$.

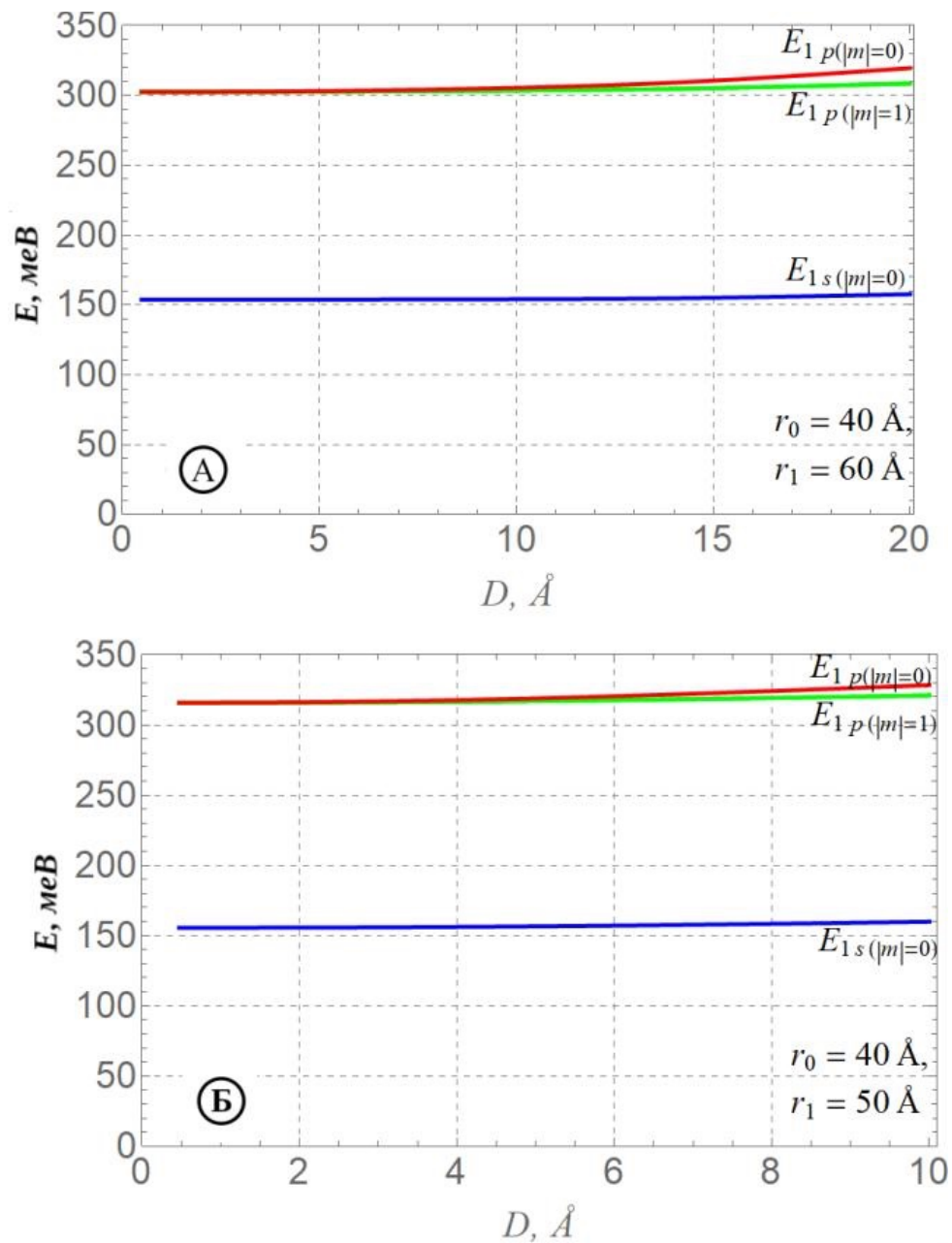


Рисунок 2.5. Електронні енергетичні рівні електрона як функції розташування ядра D у сферичній КТЯО для фіксованого радіуса ядра $r_0=40$ Å і різних значень радіуса оболонки r_1 : $r_1=60$ Å (рисунок А), $r_1=50$ Å (рисунок Б).

Як видно, проведені розрахунки продемонстрували, що метод розкладу за плоскими хвилями забезпечує високу точність при обчисленнях енергетичних рівнів електронів СНКТЯО, що підтверджується незначним відхиленням від

аналітичного розв'язку (0,06%) у випадку концентричних КТЯО. Отримано, що енергія 1s-подібного стану слабо залежить від зміщення ядра D для великих радіусів ядра r_0 , і суттєво — для менших r_0 . При цьому 1p-подібні рівні демонструють розщеплення, що пов'язано з порушенням сферичної симетрії. Показано, що ймовірність просторового розташування електрона суттєво впливає на енергетичні рівні. Зокрема, електрон у 1p-подібному стані з більшою густиною ймовірності в ядрі має нижчу енергію.

Внаслідок розщеплення енергетичних рівнів збуджених електронних станів у СНКТЯО відбуваються помітні зміни у значеннях спектрального коефіцієнта міжрівневого поглинання електромагнітного випромінювання. Ці зміни безпосередньо впливають на оптичні властивості наноструктури, зокрема на спектри поглинання та фотолюмінесценції, що має важливе значення для розробки елементів оптоелектроніки, таких як інфрачервоні детектори або лазери. Аналіз впливу розщеплення енергетичних рівнів на міжрівневе поглинання електромагнітних хвиль буде розглянуто в параграфі 2.4, де також обговорюються відповідні отримані результати для лінійної та циркуляційно поляризованої електромагнітної хвилі, що падає на СНКТЯО.

2.3. Розрахунок енергетичного спектру електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка методом скінченних елементів

З метою перевірки достовірності та підтвердження аналітичних результатів та результатів обчислень, отриманих на попередніх етапах дослідження, було здійснено детальний чисельний аналіз впливу просторового зміщення ядра відносно геометричного центру КТЯО на енергетичні рівні електронних станів у СНКТЯО. Для проведення цього аналізу використовувався метод скінченних елементів. Обчислення було реалізовано в комерційному багатофункціональному середовищі COMSOL Multiphysics, яке дозволяє будувати тривимірні моделі квантових систем, враховувати просторову залежність потенціалу та ефективної маси, а також виконувати власне чисельне розв'язання рівняння Шредінгера для заданих граничних умов.

Для моделювання використано Coefficient Form PDE interface (інтерфейс рівнянь в частинних похідних у коефіцієнтній формі) до задачі на власні значення. У програмі також використано 3D розмірність простору. Усі рівняння, параметри гетеросистеми і її розміри записувалися з використанням безрозмірних величин: енергія вимірюється в одиницях ефективної енергії Рідберга $Ry^* = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_b^{*2}}$, а відстані – в одиницях ефективного радіуса Бора

$$a_b^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_0 e^2}.$$

Для обчислень було побудовано три геометричні елементи: куб стороною L , та дві кулі радіусами r_1 і r_0 . Для кожної з відповідних областей КТЯО були задані характерні фізичні параметри шарів, зокрема значення ефективної маси електрона, а також висоти потенціального бар'єру на межі між ядром і оболонкою та оболонкою і матрицею. На зовнішній поверхні області, яка має форму куба, були задані граничні умови типу Діріхле, що забезпечують

занулення хвильової функції на межі області, імітуючи нескінченно високий потенціальний бар'єр. Такий підхід дозволяє ефективно обмежити простір розв'язання рівняння Шредінгера без втрати фізичної точності для локалізованих станів. Натомість на межах між різними матеріальними шарами, зокрема на поверхнях сферичних областей, що описують ядро та оболонку, були встановлені умови неперервності – як самої хвильової функції, так і потоку густини ймовірності. Це забезпечує фізично коректний опис переходу електрона через межі розділу матеріалів із різними ефективними масами та потенціалами. Змінюючи розташування кулі радіусом r_0 , проводилося переобчислення енергії та хвильових функцій.

При використанні методу скінченних елементів було використано трикутну сітку, параметри якої підбиралися таким чином, щоб отримана енергія електрона СККТЯО збігалася з точними результатами, які отримуються з рівнянь (1.7)-(1.12). Наприклад, для сферичної КТЯО гетеросистеми GaAs/Al_{0.4}Ga_{0.6}As/матриця з радіусом ядра $r_0 = 20 \text{ \AA}$ та радіусом оболонки $r_1 = 70 \text{ \AA}$ у результаті отримано такі параметри сітки:

- максимальна довжина елемента – 0.15;
- мінімальна довжина елемента – 0.04;
- максимальна швидкість росту елемента – 1.5;
- коефіцієнт кривизни – 0.6;
- роздільна здатність вузьких областей – 1;
- кількість вершинних елементів – 20;
- кількість крайових елементів – 432;
- кількість граничних елементів – 10342;
- кількість елементів – 286121;
- мінімальна якість елемента – 0.1651.

Ці ж параметри використано для обчислення і СНКТЯО. Результати обчислення енергії електрона для основного стану подано у таблиці 2.2. Також у цій таблиці подано результати, що отримані методом плоских хвиль.

Отримані результати чисельного аналізу чітко демонструють, що метод скінченних елементів забезпечує хорошу узгодженість із методом плоских хвиль при визначенні енергетичних рівнів електрона у СНКТЯО. Відносне відхилення між двома підходами не перевищує 1.84%, що свідчить про високу точність, надійність та стабільність виконаних розрахунків. Проведений аналіз отриманих значень підтверджує, що енергія основного стану електрона (E_{1S}) практично не відрізняється в обох методах, що вказує на їхню узгодженість та правильність чисельного підходу. Водночас енергії збуджених станів (E_{1P}) виявляють дещо більшу чутливість до вибору чисельного методу, що можна пояснити складнішою формою хвильових функцій для цих рівнів, вищою залежністю від просторової дискретизації, а також впливом змін у геометрії області розв'язку.

Таблиця 2.2. Енергія основного та двох збуджених станів електрона у СНКТЯО для різних значень зміщень ядра D , що визначена методом плоских хвиль і методом скінченних елементів, а також ν – відносне відхилення методу скінченних елементів від методу плоских хвиль. Радіуси КТ: $r_0 = 20 \text{ \AA}$, $r_1 = 70 \text{ \AA}$

D , $\text{\AA}$	$E_{1S(m =0)}$, меВ		ν , %	$E_{1P(m =0)}$, меВ		ν , %	$E_{1P(m =1)}$, меВ		ν , %
	Метод плоских хвиль	Метод скінченних елементів		Метод плоских хвиль	Метод скінченних елементів		Метод плоских хвиль	Метод скінченних елементів	
0	298.213	298.683	0.16	388.009	387.267	0.19	390.009	387.267	0.70
20	298.630	299.373	0.25	380.023	376.775	0.85	392.369	388.955	0.87
30	299.863	300.646	0.26	371.954	368.13	1.03	395.045	389.922	1.30
40	303.701	302.831	0.29	366.597	361.955	1.27	394.885	389.805	1.29
50	310.007	307.977	0.65	361.393	354.741	1.84	398.071	390.922	1.80

Як видно з наведених результатів у таблиці 2.2, метод скінченних елементів є досить ефективним інструментом для детального та гнучкого дослідження КТ, особливо у випадках, коли необхідно враховувати складні граничні умови, неоднорідний розподіл матеріальних параметрів або можливі зміщення геометричних областей усередині системи. Завдяки своїй гнучкості та можливості точно описувати локальні варіації фізичних характеристик, цей метод дозволяє отримувати достовірні результати навіть у складних геометричних конфігураціях, проводити верифікації отриманих чисельних даних, що підсилює достовірність висновків дослідження. Водночас метод плоских хвиль залишається важливим чисельно-аналітичним підходом, який може бути більш зручним для розв'язку задач із періодичними граничними умовами, що часто зустрічаються в зонній теорії твердого тіла, а також для випадків, коли важливо отримати аналітичні вирази або апроксимаційні рішення. Використовуючи метод скінченних елементів, було підтверджено правомірність застосування методу плоских хвиль та отриманих на його основі результатів для подібних задач. Саме тому цей метод використовується надалі в наступних розділах дисертації.

2.4. Спектральний коефіцієнт поглинання електромагнітних хвиль, що зумовлений міжрівневими квантовими переходами електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка

Зміна порядку енергетичних рівнів розщеплених станів є важливою для аналізу оптичних міжрівневих переходів електрона, наприклад квантовий перехід $1s-1p$, який є дозволений у дипольному наближенні. Однак слід відзначити, що для лінійно поляризованої електромагнітної хвилі квантові переходи можливі між станами, коли магнітне квантове число не змінюється $\Delta m = 0$, а для циркуляційно поляризованої, – коли змінюється на одиницю $\Delta m = \pm 1$. А оскільки основний стан має значення магнітного квантового числа тільки 0, то відповідно для лінійно поляризованої електромагнітної хвилі можливий перехід у перший збуджений стан з модулем магнітного квантового числа $|m| = 0$, а для циркуляційно поляризованої хвилі, – в стани з модулем магнітного квантового числа $|m| = 1$.

Оскільки є розщеплення енергетичних рівнів збуджених станів електрона для сферичної неконцентричної КТЯО, то зміна поляризації електромагнітної хвилі зумовить зміну енергії квантового переходу, а відповідно і розташування піку смуги поглинання.

Зважаючи на це все, було проведено обчислення оптичного коефіцієнта поглинання, що зумовлений міжрівневими квантовими переходами електрона між $1s-1p$ станами. Розглянуто монохроматичну електромагнітну хвилю, що поляризована лінійно або циркуляційно, і яка падає на СНКТЯО. Розглядаються слабкі інтенсивності випромінювання, тобто такі інтенсивності, які недостатні для прояву нелінійних ефектів. Енергії квантів випромінювання $\hbar \omega$ такі, що можуть спричинити міжрівневі переходи електрона між рівнями $1s-1p$. Для обчислення використано формулу, як і в [49], яка отримуються на основі підходу матриці густини для дворівневої системи

$$\chi \epsilon_0 = \frac{\sigma |q z_{21}|^2}{(E_2 - E_1 - \hbar \omega) - i \hbar \Gamma_{21}},$$

де ϵ_0 – електрична стала, χ – діелектрична сприйнятливість, σ – концентрація квантових точок, q – заряд частинки (для електрона $q = -e$), z_{21} – дипольний момент міжрівневого переходу між 1s-1p станами, E_1, E_2 – енергії початкового (1s) і кінцевого (1p) станів, $\hbar \Gamma_{21}$ – енергія релаксації, що зумовлена різними факторами розсіювання, зокрема й електрон-фононою взаємодією. У випадку низьких температур її можна оцінити як $\hbar \Gamma_{21} \approx k_b T$, де k_b – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Уявна частина від діелектричної сприйнятливості дає спектральний коефіцієнт поглинання електромагнітної хвилі:

$$\alpha(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon}} \operatorname{Im}(\chi \epsilon_0) = \omega_0 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon}} \frac{\sigma \hbar \Gamma_{21} |q z_{21}|^2}{(E_{21} - \hbar \omega)^2 + (\hbar \Gamma_{21})^2}, \quad (2.16)$$

де $E_{12} = E_2 - E_1$, μ_0 – магнітна стала.

Для циркуляційно поляризованої електромагнітної хвилі формула (2.16) видозміниться

$$\alpha(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon}} \frac{\sigma \hbar \Gamma_{21} |q(x_{21} + iy_{21})|^2}{(E_{21} - \hbar \omega)^2 + (\hbar \Gamma_{21})^2}.$$

Таким чином, на основі наведених формул проведено обчислення оптичного коефіцієнту поглинання лінійно та циркуляційно поляризованої електромагнітної хвилі сферичної неконцентричної КТЯО.

З рисунка 2.6 видно, що максимум смуги поглинання лінійно поляризованої електромагнітної хвилі (при квантовому переході, коли $\Delta m = 0$) зсунутий в область менших енергій порівняно з випадком циркуляційно поляризованої електромагнітної хвилі (при квантових переходах, коли $\Delta m = \pm 1$). Такий зсув пояснюється специфічним розщепленням енергетичних рівнів збуджених р-подібних станів, яке докладно розглянуто раніше. Це розщеплення є причиною виникнення різниці в розташуванні піків оптичного поглинання для різних випадків поляризації електромагнітної хвилі. Також слід

зазначити, що поступове зменшення неконцентричності системи і перехід до сферичної концентричної КТЯО призведе до того, що ці дві спектральні смуги почнуть зливатися в єдиний пік. Це пояснюється тим, що у випадку СККТЯО відсутнє порушення сферичної симетрії квантової системи і відповідно відсутнє розщеплення енергетичних рівнів р-станів.

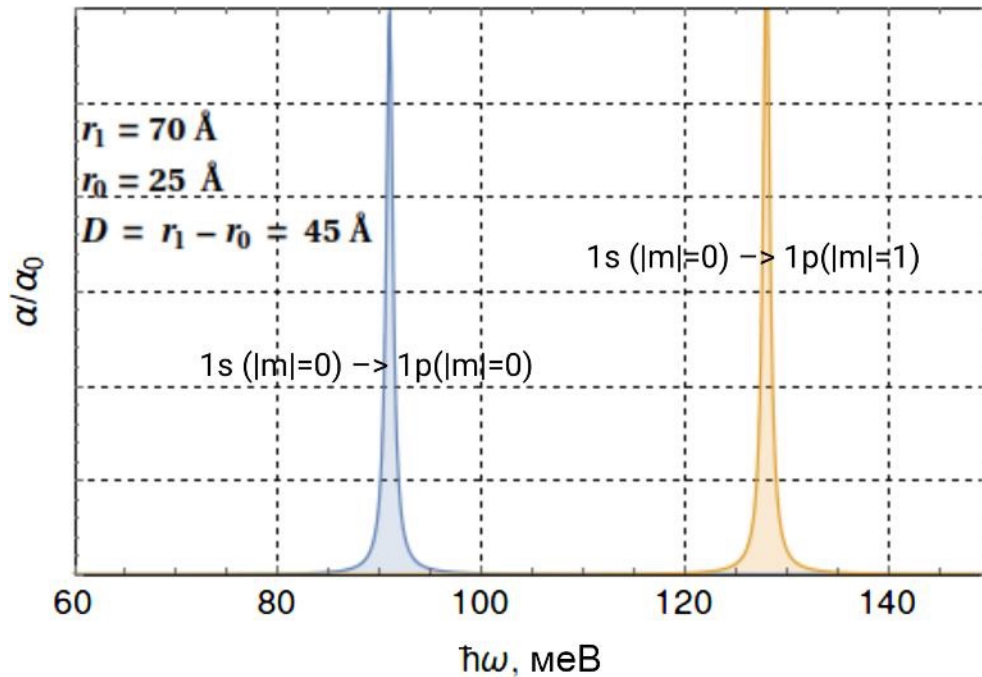


Рисунок 2.6. Відносний оптичний коефіцієнт поглинання (що зумовлений міжрівневими квантовими переходами електрона) як функція енергії падаючого кванта електромагнітної хвилі $\hbar\omega$. Радіуси ядра та оболонки СККТЯО та зміщення ядра від центра сферичної КТЯО вказано на рисунку. Синя смуга (ліворуч) відповідає поглинанню лінійно поляризованої електромагнітної хвилі, а жовта смуга (справа) – циркуляційно поляризованій. $\alpha_0 = \max(\alpha)$.

Таким чином, у СККТЯО як циркуляційно, так і лінійно поляризована електромагнітна хвиля будуть поглинатися однаково. Це означає, що квантова система втрачає свою анізотропність відносно поляризації падаючого випромінювання, і всі переходи 1s-1p стають енергетично виродженими. На

відміну від цього, у разі СНКТЯО зберігається різниця між поглинанням циркуляційно та лінійно поляризованих хвиль. Тобто, параметр неконцентричності сферичної КТЯО відіграє важливу роль у формуванні спектральних характеристик системи та може використовуватися для цілеспрямованого регулювання оптичних властивостей таких наноструктур. Ці особливості є важливими для практичного застосування, зокрема, у створенні пристроїв для контролю поляризаційного стану світла, оптичних сенсорів та інших нанофотонних технологій.

2.5. Оптичний коефіцієнт поглинання, що зумовлений міжзонними квантовими переходами у сферичних неконцентричних квантових точок типу ядро-оболонка

Розглядається система, що складається з ансамблю СНКТЯО, які є ідентичними за геометричними параметрами – радіусами ядра r_0 та оболонки r_1 . КТЯО в ансамблі розташовані на достатньо великій відстані одна від одної, що дозволяє знехтувати ефектами квантового тунелювання між ними. При цьому просторовий розподіл положень ядра у кожній сферичній КТЯО характеризується статистичною варіацією, яка описується гаусівськоподібною функцією розподілу:

$$f(D) = C e^{-\frac{(D-\bar{D})^2}{2s^2}}, \quad (2.17)$$

D – розташування ядра (змінна величина), $\bar{D}$ – середнє значення розташування ядра в КТЯО; s – параметр, що пов'язаний з середнім квадратичним відхиленням. Розглядається випадок, коли максимальне значення зміщення ядра $D_m = r_1 - r_0 > D$ (коли ядро не виходить за межі оболонки). Отже, нормований розподіл в діапазоні $(0, D_m)$ набуде вигляду:

$$f(D, s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{s} \frac{e^{-\frac{(D-\bar{D})^2}{2s^2}}}{\operatorname{erf}\left(\frac{D_m - \bar{D}}{s\sqrt{2}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\bar{D}}{s\sqrt{2}}\right)}, \quad (2.18)$$

$$\int_0^{D_m} f(D, s) dD = 1,$$

де $\operatorname{erf}(z)$ – функція помилок. Середнє квадратичне відхилення змінної величини D відповідно до розподілу (2.18) визначається так:

$$\sigma^2 = \int_0^{D_m} f(D, s) (D - \bar{D})^2 dD. \quad (2.19)$$

Вираз (2.19) пов'язує параметр s з середнім квадратичним відхиленням σ .

Розглядається система (яка містить різні за розташуванням ядра СНКТЯО), яка опромінюється лінійно поляризованою електромагнітною хвилею з частотою $\omega = 2\pi c/\lambda$ (де c – швидкість світла, а λ – довжина електромагнітної хвилі) слабкої інтенсивності, що недостатня для виникнення нелінійних ефектів. За таких умов оптичний коефіцієнт поглинання такої системи, який зумовлений міжзонними прямими переходами при низьких температурах визначається за формулою (1.38) або [83]:

$$\alpha(\lambda) = A \lambda \sum_{i,j} |\langle i|j \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - 2\pi \hbar c / \lambda) \quad (2.20)$$

де $A = \frac{e^2}{m \epsilon_0 c} \frac{1}{\epsilon^{1/2}} E_p$, ϵ_0 – електрична стала, $\hbar \omega$ – енергія кванта випромінювання, E_p – матричний елемент Кейна [83], $|i\rangle$ та $|j\rangle$ – початковий і кінцевий стани відповідно. Надалі розглядається дворівнева система: $|i\rangle = \delta(\vec{r}^{\{e\}} - \vec{r}^{\{h\}})$, $E_i = 0$; $|j\rangle = \psi^{\{e\}}(\vec{r}^{\{e\}}) \psi^{\{h\}}(\vec{r}^{\{h\}})$, $E_j = E^{\{e\}} + |E^{\{h\}}| + E_g$, де E_g – енергія забороненої зони масивного кристала, $E^{\{e\}}$ – енергія основного стану електрона, $E^{\{h\}}$ – енергія основного стану дірки. Тобто перед оптичним поглинанням нема електрона у зоні провідності і нема дірки у валентній зоні. Після поглинання утворюється електрон-діркова пара. Отже,

$$|\langle i|j \rangle|^2 \equiv I_{overlap} = \left| \int \psi^{\{e\}*}(\vec{r}) \psi^{\{h\}}(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (2.23)$$

– інтеграл перекриття. Враховуючи це, вираз (2.20) набуде вигляду:

$$\alpha(\lambda) = A I_{overlap} \lambda \delta(E^{\{e\}} + |E^{\{h\}}| + E_g - 2\pi \hbar c / \lambda). \quad (2.24)$$

Оскільки енергія електрона і дірки, хвильові функції та інтеграл перекриття залежать від розташування ядра D у СНКТЯО, то середнє значення коефіцієнта поглинання за розподілом (2.17) визначається так:

$$\alpha(\lambda) = A \lambda \int_0^{D_m} f(D, s) I_{overlap}(D) \delta(E^{\{e\}}(D) + |E^{\{h\}}(D)| + E_g - 2\pi \hbar c / \lambda) dD. \quad (2.25)$$

З врахуванням властивості дельта-функції Дірака

$$\delta(f(x)) = \sum_p \frac{\delta(x - x_p)}{\left| \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x=x_p}},$$

де x_p – нулі функції $f(x)$, отримано оптичний коефіцієнт поглинання у вигляді:

$$\alpha(\lambda) = A \lambda \sum_p \frac{f(D_p, s) I_{\text{overlap}}(D_p)}{\left| \frac{\partial (E^{\{e\}}(D) + |E^{\{h\}}(D)| + E_g - 2\pi \hbar c / \lambda)}{\partial D} \right|_{D=D_p}}, \quad (2.26)$$

$D_p = D_p(\lambda)$ – нулі функції $F(D, \lambda) = E^{\{e\}}(D) + |E^{\{h\}}(D)| + E_g - 2\pi \hbar c / \lambda$.

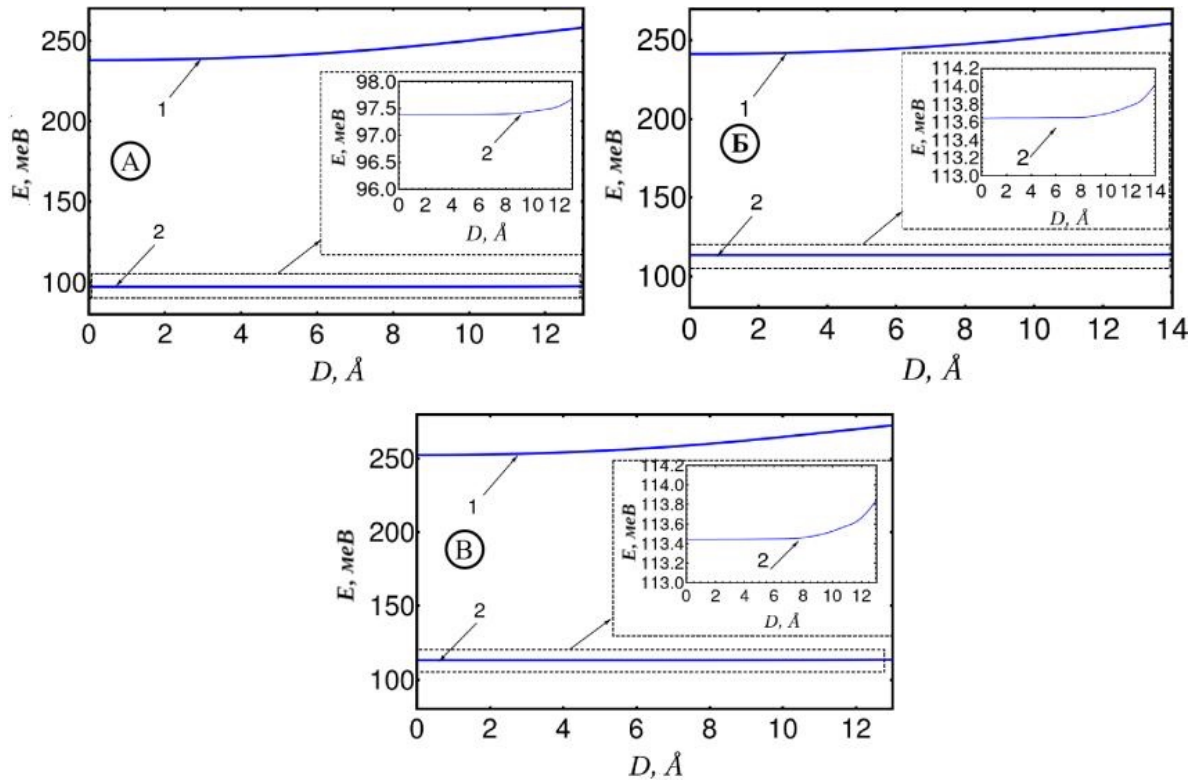


Рисунок 2.7. Залежність енергії основного стану електрона $E^{\{e\}}$ (криві 1) та дірки $|E^{\{h\}}|$ (криві 2) від розташування ядра в СНКТЯО.

А) $r_0 = 13 \text{ Å}$, $r_1 = 26 \text{ Å}$; Б) $r_0 = 12 \text{ Å}$, $r_1 = 26 \text{ Å}$; В) $r_0 = 12 \text{ Å}$, $r_1 = 25 \text{ Å}$.

Використовуючи формулу (2.26), обчислено коефіцієнт поглинання як функцію довжини хвилі з врахуванням розподілу квантових точок за

розташуванням ядра. Також для зручності введено відносне відхилення $\eta = \sigma / D_m \cdot 100\%$. Обчислення проведено для СНКТЯО CdSe/CdS/матриця, використовуючи такі параметри [82, 84]:

$$m_0^{\{e\}} = 0.12 m_e, m_1^{\{e\}} = 0.25 m_e, m_2^{\{e\}} = m_e, m_0^{\{h\}} = 2.14 m_e, m_1^{\{h\}} = 0.7 m_e, m_2^{\{h\}} = m_e, \\ U_1^{\{e\}} = 90 \text{ меВ}, U_2^{\{e\}} = 2000 \text{ меВ}, U_1^{\{h\}} = 270 \text{ меВ}, U_2^{\{h\}} = 2000 \text{ меВ}, \\ E_{g0} = 1680 \text{ меВ}, E_{g1} = 2460 \text{ меВ}, \varepsilon_0 = 5.8, \varepsilon_1 = 5.5, \varepsilon = (\varepsilon_0 + \varepsilon_1) / 2 = 5.65.$$

Перед здійсненням обчислень оптичного коефіцієнта міжзонного поглинання було проведено попередній розрахунок енергії основного стану електрона та дірки як функції зміщення ядра у СНКТЯО. Для забезпечення можливості порівняння чисельних результатів із експериментальними даними, геометричні параметри ядра та оболонки були вибрані відповідно до умов, реалізованих у роботі [85], а саме – розміри наноструктури та матеріальні характеристики відповідають тим, що використовувалися в зазначених дослідженнях. Це дозволяє перевірити адекватність застосованої теоретичної моделі та достовірність одержаних розрахункових залежностей.

З рисунка 2.7 чітко видно, що енергії основного стану електрона і дірки за абсолютною величиною зростають при зміщенні ядра від центра КТЯО. Зокрема електронний рівень основного стану $E^{\{e\}}(D)$ зростає швидше, ніж відповідний дірковий $E^{\{h\}}(D)$. Ці результати також добре якісно узгоджуються із результатними, що отримані для іншої СНКТЯО у параграфі 2.2. Слід відзначити, що $E^{\{e\}}(13) - E^{\{e\}}(0) \approx 20 \text{ меВ}$ і $|E^{\{h\}}(13)| - |E^{\{h\}}(0)| \approx 0.3 \text{ меВ}$ (рисунок 2.7.А). Подібна ситуація є і для варіантів Б і В (рисунок 2.7). Це означає, що для СНКТЯО CdSe/CdS зміни енергії основного стану електрона є більш чутливі, ніж для дірки при порушенні концентричності КТЯО. Ці залежності енергії основного стану електрона і дірки від зміщення ядра були безпосередньо використані для подальших обчислень оптичного коефіцієнта міжзонного поглинання.

На рисунку 2.8 подано залежність відносного коефіцієнта міжзонного поглинання світла від довжини падаючої хвилі для систем квантових точок

типу ядро-оболонка з нульовим середнім зміщенням ядра від центру $\bar{D}=0$. Таким чином, у цьому випадку квантові точки ядро-оболонка в середньому є концентричними. Однак урахування можливих відхилень від концентричності (4%, 10%, 20%) призводить до розширення смуги поглинання.

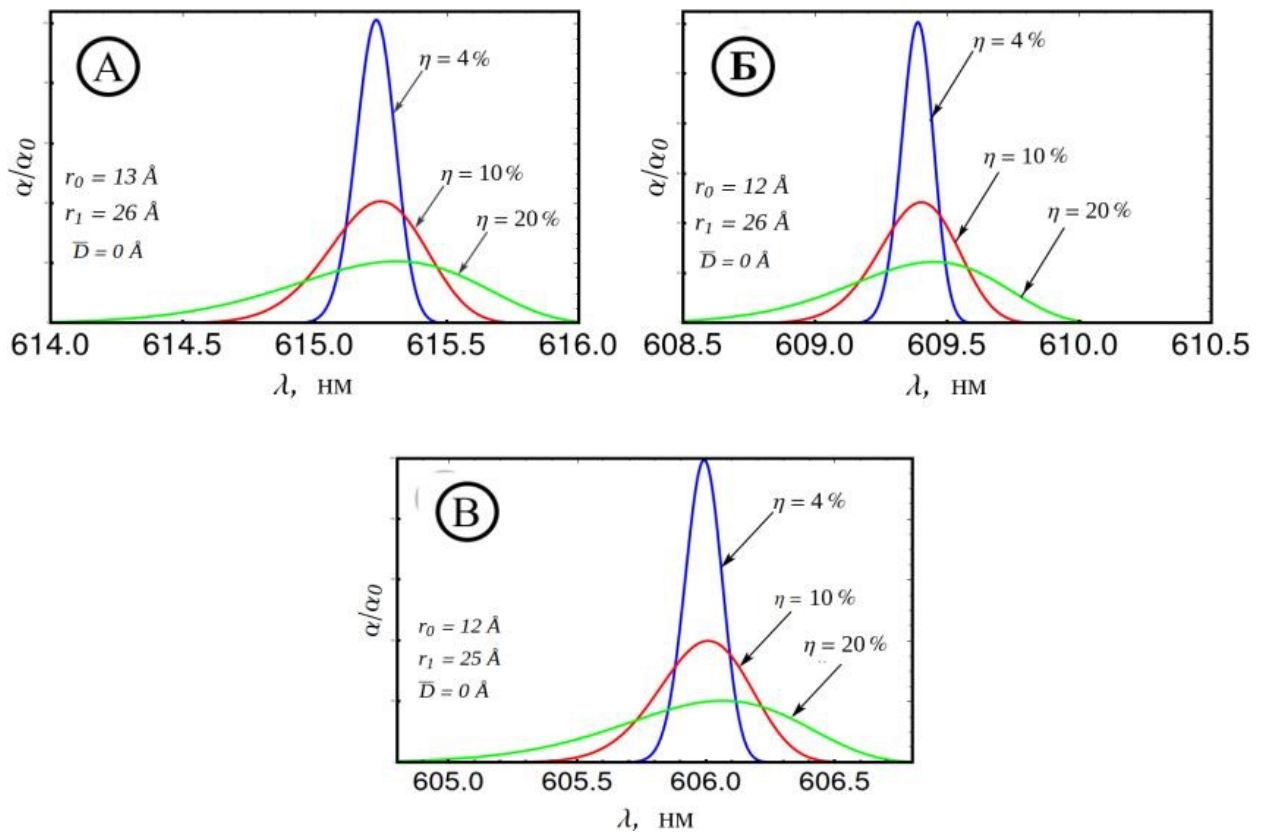


Рисунок 2.8. Залежність відносного міжзонного оптичного коефіцієнта поглинання від довжини падаючої електромагнітної хвилі. Середнє зміщення ядра у СНКТЯО $\bar{D}=0$, $\alpha_0 = \max(\alpha(\lambda))$. Геометричні розміри КТЯО вказано на рисунку.

Якщо ж відхилення від середнього значення відсутні $\eta \rightarrow 0$, смуга поглинання наближається до дельта-подібної лінії поглинання. Таким чином, навіть незначні відхилення від концентричності у КТЯО призводять до розширення спектральних смуг поглинання, що чітко ілюструється на рисунку 2.8.

Наприклад, у випадку А (рисунок 2.8) півширина смуги поглинання становить 0.27 нм при відносному відхиленні положення ядра на $\eta=4\%$, а при $\eta=20\%$ півширина смуги поглинання у сферичній КТЯО дорівнює 0.93 нм.

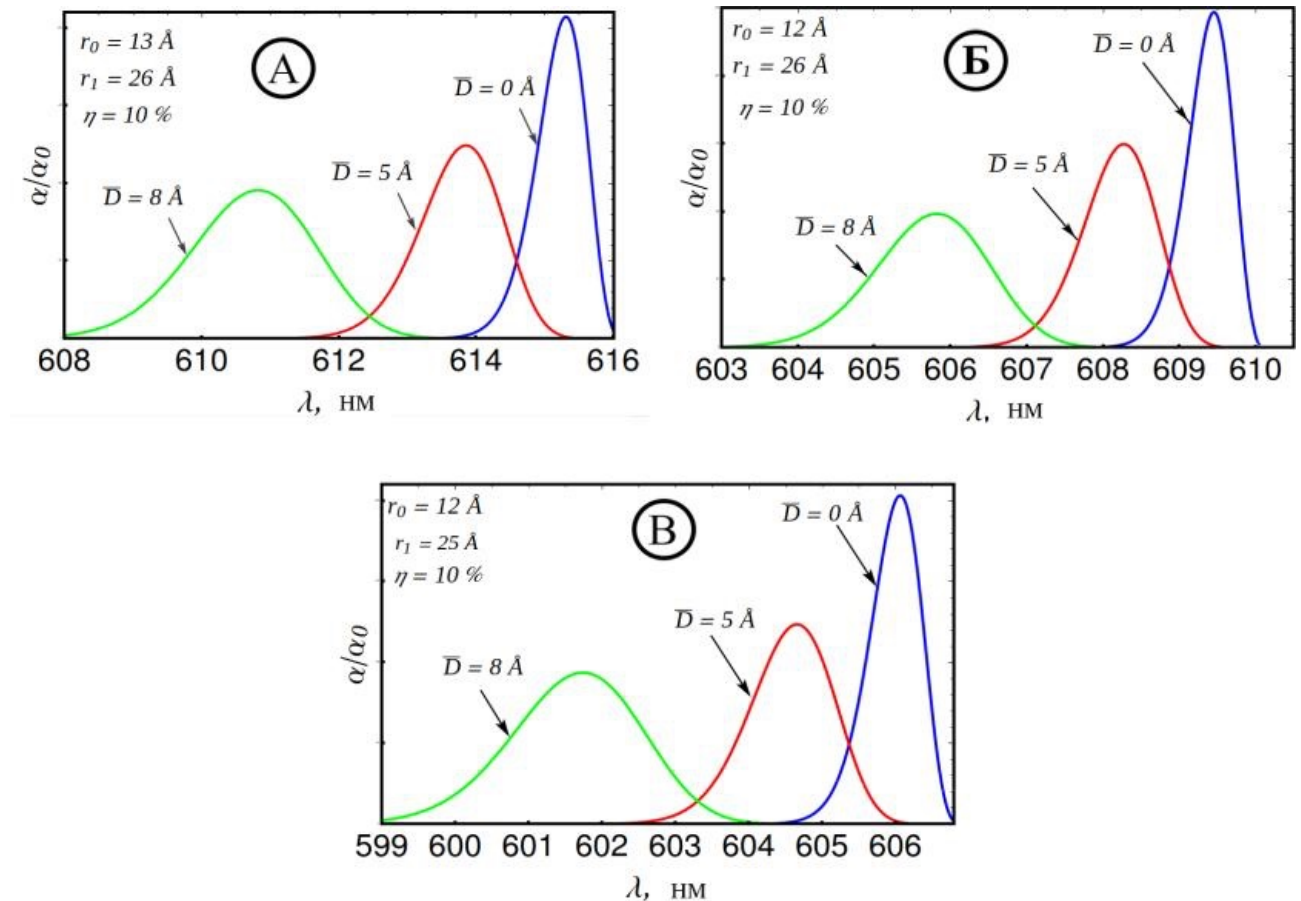


Рисунок 2.9. Залежність відносного міжзонного оптичного коефіцієнта поглинання від довжини падаючої хвилі. Відносьне відхилення ядра $\eta=10\%$, $\alpha_0 = \max(\alpha(\lambda))$. Геометричні розміри КТЯО вказано на рисунку.

Однак, якщо середнє положення ядра сферичної КТЯО не дорівнює нулю (рисунок 2.9), то смуги поглинання зміщуються в бік коротших хвиль (вищих енергій). Це повністю узгоджується з результатами залежності енергій електрона та дірки від положення ядра сферичної КТЯО (рисунок 2.7). Крім того, з рисунка 2.9 видно, що збільшення середнього зміщення ядра $\bar{D}$ призводить до розширення півширини смуг поглинання. Наприклад, при $\bar{D}=0$

півширина становить 0.51 нм (рисунок 2.9.А). А при $\bar{D}=8 \text{ \AA}$ півширина смуги поглинання збільшується до 2.52 нм.

Отримані теоретичні результати якісно та кількісно узгоджуються з результатами експерименту з оптичного поглинання КТЯО роботи [85] для зразка S5. Там показано, що край поглинання знаходиться на довжині хвилі 584 нм. Порівнюючи отримані теоретично результати, бачимо, що для випадку СККТЯО поглинання відбувається на довжині 606 нм (рисунок 2.8.В), 609.5 нм (рисунок 2.8.Б), 615.2 нм (рисунок 2.8.А). А коли середнє відхилення від концентричності становить 8 $\text{\AA}$, тоді піки поглинання розташовані на довжинах хвилі 601.7 нм (рисунок 2.9.В), 605.8 нм (рисунок 2.9.Б), 611.2 нм (рисунок 2.9.А), що значно ближче до експериментального значення.

Висновки до розділу 2

У цьому розділі запропоновано аналітичну теорію для СНКТЯО з використанням методу плоских хвиль, отримано аналітичні вирази для всіх матричних елементів. На основі цієї теорії проведено обчислення енергії електрона та дірки в СНКТЯО, досліджено вплив зміщення ядра від центра КТЯО на оптичний коефіцієнт поглинання з врахуванням дисперсії КТЯО за параметром неконцентричності. У межах цього дослідження:

1. Розраховано енергію електрона в залежності від геометричного розташування ядра КТЯО. Показано, що має місце розщеплення р-подібних рівнів, зумовлене пониженням симетрії через зміщення ядра КТ від центру. Встановлено, що зміщення ядра збільшує енергію основного стану за абсолютною величиною як електрона, так і дірки.
2. Метод скінченних елементів продемонстрував високу ефективність для моделювання КТЯО зі складними геометричними конфігураціями та неоднорідними матеріальними параметрами з врахуванням зміщення областей. Це дозволило не лише отримати достовірні результати, а й підтвердити правомірність застосування методу плоских хвиль як надійного чисельно-аналітичного підходу для подібних задач. Відносне відхилення між двома підходами не перевищує 2%.
3. Виявлено зміну порядку р-подібних електронних рівнів. Причина цієї залежності полягає у зміні ймовірності перебування електрона в шарах КТЯО. Залежність енергетичних рівнів електрона від D впливає на коефіцієнт поглинання електромагнітної хвилі, особливо на положення піку. Наприклад, лінійно поляризовані та циркулярно поляризовані електромагнітні хвилі поглинатимуться на різних енергіях (коли $D \neq 0$) під час міжрівневого переходу $1s-1p$, оскільки правило відбору визначає $\Delta m = 0$ для лінійної поляризації та $\Delta m = 1$ для циркулярної поляризації.

Однак $1p$ -рівні є розщепленими, тому енергетичні переходи відбуваються при різних енергіях.

4. Показано, що врахування розкиду положення ядра в СНКТЯО за гаусівськоподібним розподілом призводить до розширення смуг поглинання. Зокрема, для досліджених СНКТЯО та їхніх розмірів це розширення може досягати 3 нм. Отримані результати щодо положення смуг поглинання краще узгоджуються з експериментальними даними роботи [85], якщо припустити, що КТЯО були неконцентричні.

РОЗДІЛ 3

ДОМІШКОВІ СТАНИ У КВАНТОВИХ ТОЧКАХ ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОНКА

Домішки у СНКТЯО змінюють енергетичний спектр і просторову локалізацію електронів, створюючи кулонівський потенціал і порушуючи симетрію системи. Їхній вплив важливий для вивчення оптичних та електронних властивостей КТЯО, що використовуються в сонячних концентраторах та неблимаючих світлодіодах. Тому у розділі розглядається СНКТЯО з мілкою домішкою. Домішка розташована вздовж осі z на певній відстані від центру КТ. Гамільтоніан системи враховує кулонівську взаємодію електрона з іоном домішки та поданий у відповідних безрозмірних одиницях. Для розв'язання рівняння Шредінгера застосовано метод розкладу за плоскими хвилями. Отримано аналітичний вираз для матричних елементів потенціальної енергії, що містять залежності від розташування домішки відносно центра КТ. Досліджено основний та збуджені стани електрона. Виконано порівняння для різних конфігурацій розташування домішки та ядра квантової точки.

Розглянуто випадок, коли домішка залишається в центрі ядра, але саме ядро зміщується відносно центру КТ. Виявлено значний вплив такого зміщення на розщеплення енергетичних рівнів через зміну симетрії потенціального профілю. Визначено умови, за яких відбувається компенсація впливу зміщень ядра та домішки. Також аналізується вплив невеликої кількості домішок на поверхні квантової точки, їхній вплив на енергетичні рівні та зміни електронних властивостей системи. Розглядаються випадки симетричного розташування одної, двох (даіметрально розташованих), чотирьох (розташовані у вершинах правильного тетраедра) і шести (розташованих у вершинах правильного октаедра) домішок. Проводиться порівняння отриманих результатів і розщеплень енергетичних рівнів електрона з теорією груп.

Результати цих досліджень опубліковано у роботах [2*, 3*, 12*, 13*].

3.1. Модель сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка з мілкою домішкою

Розглядається СНКТЯО. Радіус ядра КТ становить r_0 , оболонки – r_1 . Ядро КТ зміщене по осі z на вектор $\vec{D}=(0,0,D)$ від центра КТЯО. Також на осі z розташована мілка водневоподібна донорна домішка у точці $\vec{D}_{im}=(0,0,D_{im})$ від центру КТЯО (рисунок 3.1). Ефективна маса електрона у ядрі КТЯО – m_0 , в оболонці – m_1 , у матриці – m_2 . У цій задачі, як і в попередньому розділі, прийнято, що діелектричні проникності кожного шару КТЯО мають досить близькі значення, як і сталі ґратки матеріалів КТ. Тому не враховується вплив поляризаційних та деформаційних ефектів на межі КТ-матриця.

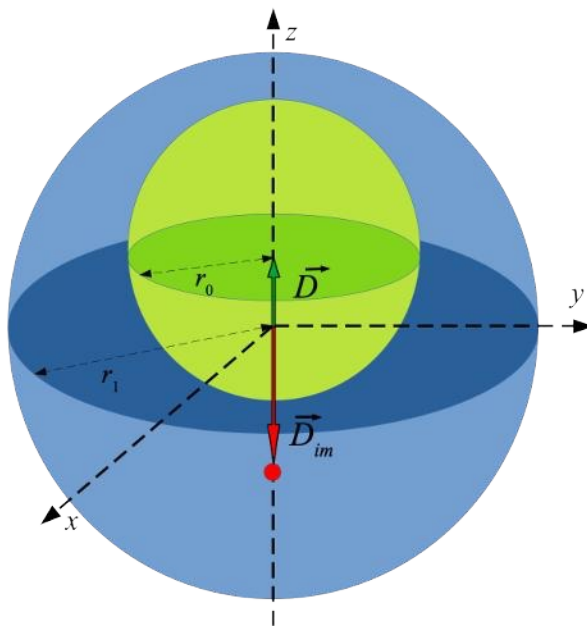


Рисунок 3.1. Геометрична модель СНКТЯО, яка містить мілку водневоподібну донорну домішку. $\vec{D}_{im}=(0,0,D_{im})$ – вектор, що задає положення домішки, $\vec{D}=(0,0,D)$ – вектор, що задає зміщення ядра. r_0 , і r_1 – радіуси ядра і оболонки відповідно.

Гамільтоніан електрона СНКТЯО, коли енергія вимірюється в одиницях ефективної енергії Рідберга $Ry^* = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_b^{*2}}$, а відстані – в одиницях ефективного радіуса Бора $a_b^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_0 e^2}$, набуде вигляду:

$$\hat{H} = -\vec{\nabla} \frac{m_0}{m(\vec{r})} \vec{\nabla} + U(\vec{r}) + V(\vec{r}, \vec{D}_{im}), \quad (3.1)$$

де енергія кулонівської взаємодії електрона з іоном домішки у введеній системі одиниць має вигляд:

$$V(\vec{r}, \vec{D}_{im}) = -\frac{2}{|\vec{r} - \vec{D}_{im}|}, \quad (3.2)$$

а $U(\vec{r})$ – потенціальна енергія обмеження, яка задається формулою (2.4). Тобто до гамільтоніану СНКТЯО без домішки (2.5) додано доданок, що відповідає за кулонівську взаємодію з іоном мілкої донорної домішки.

Для розв'язання рівняння Шредінгера для електрона з гамільтоніаном (3.1) використано метод розкладу за плоскими хвилями, який описано у параграфі 2.1. Згідно з методом, хвильову функцію електрона у СНКТЯО подано у вигляді розкладу:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n_x, n_y, n_z} C_{n_x, n_y, n_z} \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z), \quad (3.3)$$

де

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i[(k_x + n_x K_x)x + (k_y + n_y K_y)y + (k_z + n_z K_z)z]\} \quad (3.4)$$

– плоскі хвилі, які є ортонормовані

$$\int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'_x, n'_y, n'_z}^{(0)*}(x, y, z) \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) dx dy dz = \delta_{n'_x, n_x} \delta_{n'_y, n_y} \delta_{n'_z, n_z}$$

в кубі з довжиною ребра L .

Після підстановки хвильової функції (3.3) у рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (3.1), домножуванням його на ермітово спряжену функцію до

(3.4) отримано лінійну однорідну систему рівнянь відносно коефіцієнтів розкладу:

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} (T_{n_x', n_y', n_z'} + U_{n_x', n_y', n_z'} + V_{n_x', n_y', n_z'} - E \delta_{n_x', n_y', n_z'}) C_{n_x, n_y, n_z} = 0. \quad (3.5)$$

Матричні елементи кінетичної та потенціальної енергії мають вигляд (2.11) та (2.12):

$$T_{n_x', n_y', n_z'} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \{ n_x' n_x + n_y' n_y + n_z' n_z \} I_{n_x', n_y', n_z'},$$

$$U_{n_x', n_y', n_z'} = U_{02} \delta_{n_x', n_y', n_z'} + \frac{1}{L^3} \left\{ (U_{01} - U_{02}) S_{n_x', n_y', n_z'}(r_1) - U_{01} S_{n_x', n_y', n_z'}(r_0) e^{i\vec{D} \cdot \vec{\lambda}} \right\},$$

де

$$S_{n_x', n_y', n_z'}(b) = 4\pi \begin{cases} \frac{b^3}{3}, & n_x = n_x' \wedge n_y = n_y' \wedge n_z = n_z', \\ \frac{\sin(\lambda b) - \lambda b \cos(\lambda b)}{\lambda^3}, & n_x \neq n_x' \vee n_y \neq n_y' \vee n_z \neq n_z', \end{cases}$$

а

$$I_{n_x', n_y', n_z'} = \frac{m_0}{L^3} \left(\left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_1} \right) S_{n_x', n_y', n_z'}(r_0) e^{i\vec{D} \cdot \vec{\lambda}} + \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) S_{n_x', n_y', n_z'}(r_1) \right) + \frac{m_0}{m_2} \delta_{n_x', n_y', n_z'}.$$

Вектори $\vec{D}$ і $\vec{\lambda}$ задаються формулами:

$$\vec{D} = (0, 0, D)$$

і

$$\vec{\lambda} = \frac{2\pi}{L} ((n'_x - n_x), (n'_y - n_y), (n'_z - n_z))$$

відповідно.

А матричний елемент кулонівської взаємодії (3.2) визначено таким чином:

$$V_{n_x', n_y', n_z'} = \langle n'_x, n'_y, n'_z | \frac{-2}{|\vec{r} - \vec{D}_{im}|} | n_x, n_y, n_z \rangle =$$

$$= -\frac{1}{L^3} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(i[(n'_x - n_x)K_x x + (n'_y - n_y)K_y y + (n'_z - n_z)K_z z]) \frac{2}{|\vec{r} - \vec{D}_{im}|} dx dy dz =$$

$$= -\frac{1}{L^3} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(i\vec{\lambda} \cdot \vec{D}_{im}) \frac{2}{|\vec{r} - \vec{D}_{im}|} dx dy dz.$$

Враховуючи координати вектора домішки, проведено заміну змінних:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= x, \bar{y} = y, \bar{z} = z - D, \\ d\bar{x} &= dx, d\bar{y} = dy, d\bar{z} = dz, \\ d\bar{V} &= dV.\end{aligned}$$

Така заміна дає змогу винести за межі інтегралу експоненту, яка містить параметр – розташування домішки і “позбутися” цього параметра у знаменнику кулонівської взаємодії. У результаті отримано:

$$V_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} = -\frac{1}{L^3} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2-D_{im}}^{L/2-D_{im}} \exp(i\vec{\lambda}(\vec{r} + \vec{D}_{im})) \frac{2}{r} d\bar{x} d\bar{y} d\bar{z}.$$

Далі значки “–” над змінними опускаються. Наступним кроком вводиться система координат так, що вектор $\vec{\lambda}$ співпадає з віссю Oz. Після цього здійснено перехід до сферичної системи координат й отримано:

$$V_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} = -\frac{1}{L^3} \exp(i\vec{\lambda} \vec{D}_{im}) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta} \sin\theta d\theta \int_0^{R_0} \exp(i\lambda r \cos\theta) \frac{2}{r} r^2 dr. \quad (3.6)$$

Зважаючи на великі значення довжини ребра куба L та малі зміщення домішки D_{im} ($D_{im} \ll L$), було введено об'єм кулі радіусом

$$R_0 = L \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.7)$$

що дорівнює об'єму куба довжиною L . Такий схожий підхід також був реалізований у роботі [79], де досліджувалася енергія зв'язку донорної домішки у прямокутній паралелепіпедоподібній КТ. Далі було обчислено інтеграл аналітично й отримано матричний елемент кулонівської взаємодії між електроном та іоном мілкої водневоподібної домішки:

$$V_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} = -\frac{3}{4\pi R_0^3} e^{i\vec{\lambda} \vec{D}_{im}} S(R_0), \quad (3.8)$$

де $S(R_0)$ визначається формулою (2.14), а $\vec{\lambda}$ – (2.15). В аналітичному вигляді виразів для $S(R_0)$ і $\vec{\lambda}$ враховуються випадки однакових та різних значень пар чисел $n_x, n_x', n_y, n_y', n_z, n_z'$.

На основі наведених математичних виразів було сформовано та розв'язано систему лінійних однорідних рівнянь, що описують квантово-механічну поведінку електрона у СНКТЯО у присутності однієї донорної домішки. Розв'язання цієї системи дало змогу визначити дискретний енергетичний спектр електрона в такій наноструктурі з урахуванням просторової неоднорідності потенціального профілю. Додатково до цієї системи рівнянь враховано умову нормування хвильової функції

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 dV = 1$$

і було обчислено всі невідомі коефіцієнти, що входять до її аналітичного розкладу в межах обраної моделі. Це, своєю чергою, дало змогу повністю визначити хвильову функцію електрона в СНКТЯО, яка необхідна для подальшого розрахунку оптичних параметрів такої наносистеми. Отримані результати чисельного моделювання, їхня інтерпретація та фізичне пояснення розглядаються у наступному параграфі.

3.2. Енергетичний спектр електрона у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка за наявності домішки

Обчислення проведено для СНКТЯО з мілкою водневоподібною донорною домішкою для гетеросистеми $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{матриця}$, $x = 0.4$, параметри якої подано у попередньому розділі: $m_0 = 0.067 m_e$, $m_1 = 0.1 m_e$, $m_2 = m_e$, $U_{01} = 297 \text{ меВ}$ [81, 82], $U_{02} = 1000 \text{ меВ}$, де m_e – маса вільного електрона у вакуумі. Розглянуто два випадки розмірів ядра і оболонки:

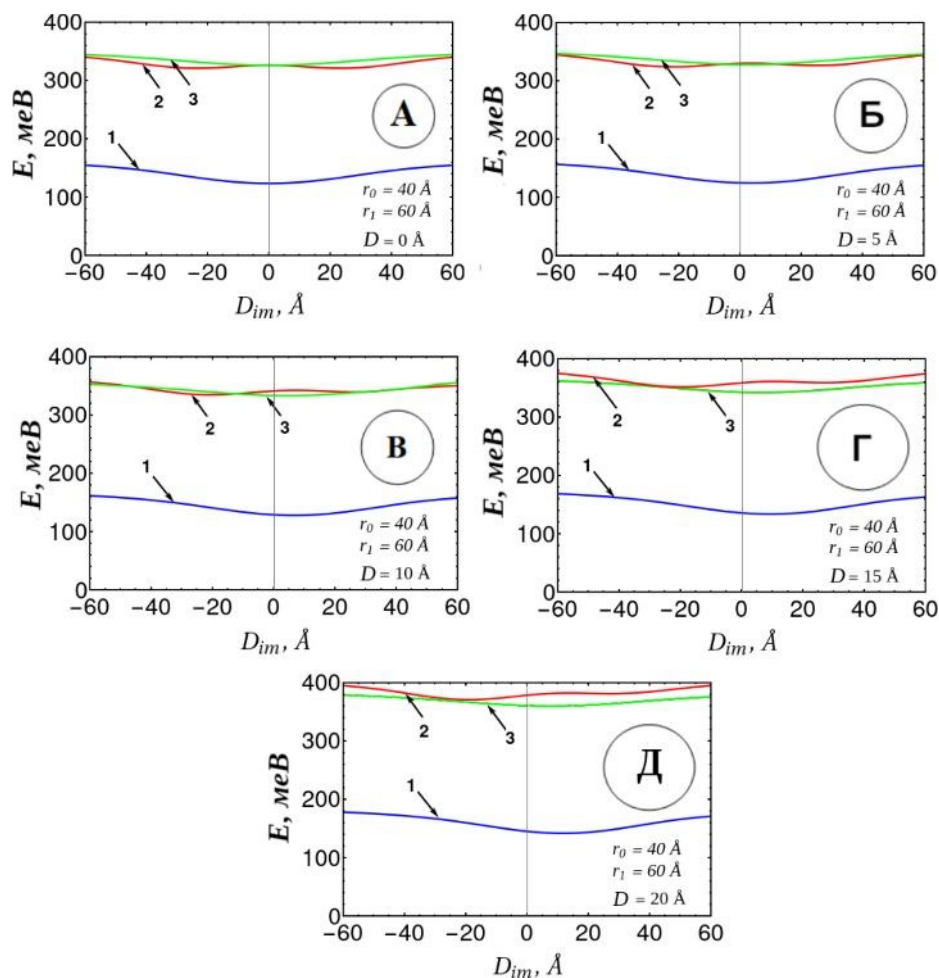


Рисунок 3.2. Випадок І. Залежність енергії електрона від положення домішки для різних конфігурацій положення ядра D у СНКТЯО. Криві 1 відповідають енергії основного стану, червоні криві 2 – енергії р-подібного стану ($|m| = 0$), а зелені криві 3 зображують енергію р-подібного стану ($|m| = 1$). Радіуси КТЯО і розташування ядра наведено на рисунку.

I) $r_0 = 40 \text{ \AA}$, $r_1 = 60 \text{ \AA}$;

II) $r_0 = 40 \text{ \AA}$, $r_1 = 70 \text{ \AA}$.

Для цих двох випадків була обчислена енергія електрона основного 1s-подібного стану та збуджених 1p-подібних станів як функції розташування домішки у КТЯО (рисунок 3.2, 3.3).

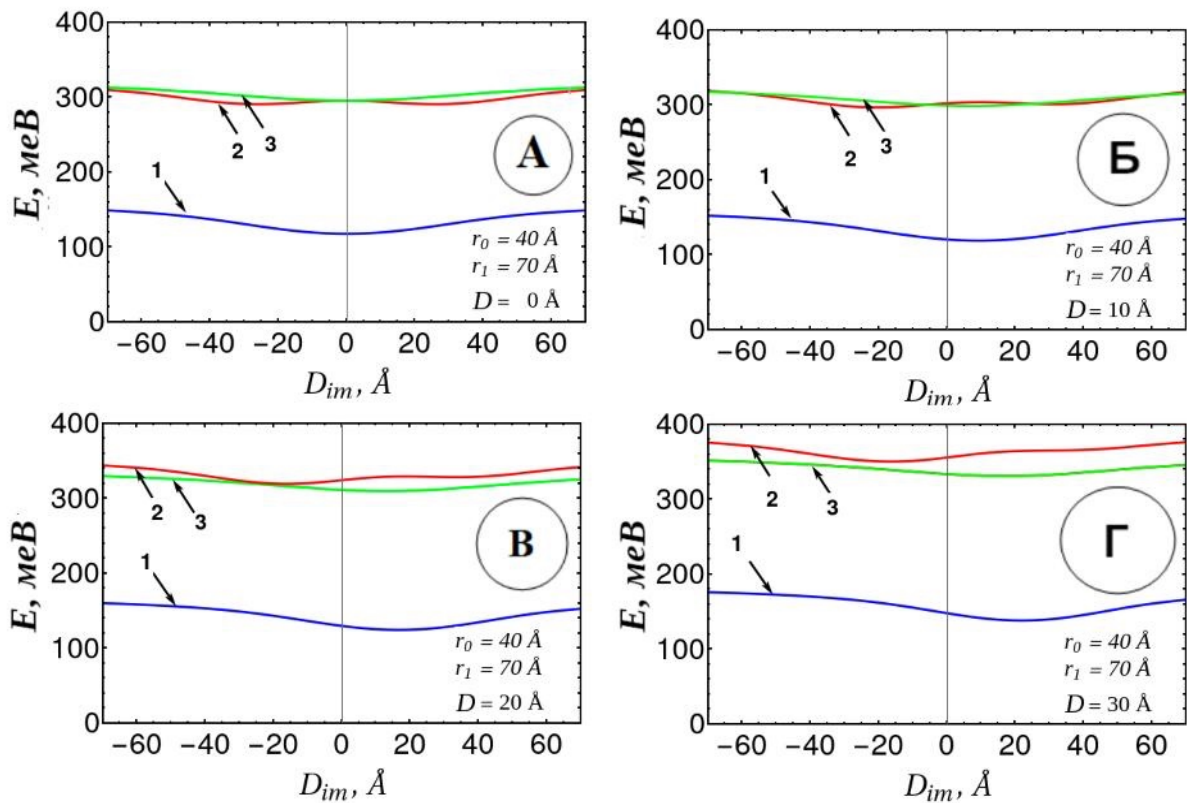


Рисунок 3.3. Випадок II. Залежність енергії електрона від положення домішки для різних конфігурацій положення ядра D у СНКТЯО. Криві 1 – енергія основного стану електрона, червоні криві 2 – енергія р-подібного стану електрона (коли $|m| = 0$), а зелені криві 3 – енергія р-подібного стану електрона (коли $|m| = 1$). Радіуси КТЯО та розташування ядра наведено на рисунку.

Загалом, на рисунку 3.2 можна побачити, що енергія електрона зростає зі зміщенням ядра від центру КТЯО. Цей ефект менш помітний для основного

стану електрона, тоді як для збуджених станів він більш виражений. Зокрема, енергетичні рівні збуджених р-подібних станів розщеплюються відповідно до значення $|m|$ через порушення сферичної симетрії. Однак існують значення розташування домішки D_{im} , для яких спостерігається відновлення виродженості, що призводить до зміни порядку енергетичних рівнів. Ця залежність виникає через те, що зміщення ядра КТЯО може компенсуватися протилежним зміщенням домішки. Зміна цих параметрів призводить до чергування розщеплених р-подібних рівнів. Коли домішка у центрі КТЯО $D_{im} = 0$ (рисунок 3.2.А), р-подібні рівні лише розщеплюються для СНКТЯО, але порядок рівнів не змінюється. Аналогічна зміна порядку рівнів також була розглянута в попередньому розділі у СНКТЯО без домішки.

Аналогічні розрахунки енергії електрона за наявності домішки (рисунок 3.3) були виконані для СНКТЯО з більшим радіусом оболонки (випадок II).

Для всебічного аналізу також обчислена енергію електрона для фіксованих положень домішки, змінюючи положення D ядра КТЯО. Ці залежності представлені на рисунку 3.4. Видно, що зміщення ядра КТ також зумовлює розщеплення енергетичних рівнів збуджених р-подібних станів. Однак чергування рівнів відбувається лише при значних змінах положення домішки, і не спостерігається коливальний характер залежності енергії збудженого стану від положення ядра КТ. Це пояснюється тим, що зміна положення ядра КТ має сильніший вплив, ніж зміна положення домішки. Іншими словами, енергія кулонівської взаємодії між домішкою та електроном є меншою, ніж величина потенціальної ями КТ. Це підтверджується великим значенням ефективного борівського радіуса для електрона в КТ. А великий ефективний борівський радіус свідчить про те, що взаємодія електрона з ядром КТ впливає на електронну структуру сильніше, ніж взаємодія електрона з іоном домішки. Це підкреслює важливість розташування ядра КТ у визначенні енергетичних рівнів та властивостей електронів у КТЯО. Однак протилежні

зміщення ядра КТЯО і домішки можуть частково компенсувати їхній взаємний вплив. Як наслідок, на всіх рисунках спостерігаються точки відновлення виродженості енергетичних р-подібних станів (коли $D \neq 0$ і $D_{im} \neq 0$).

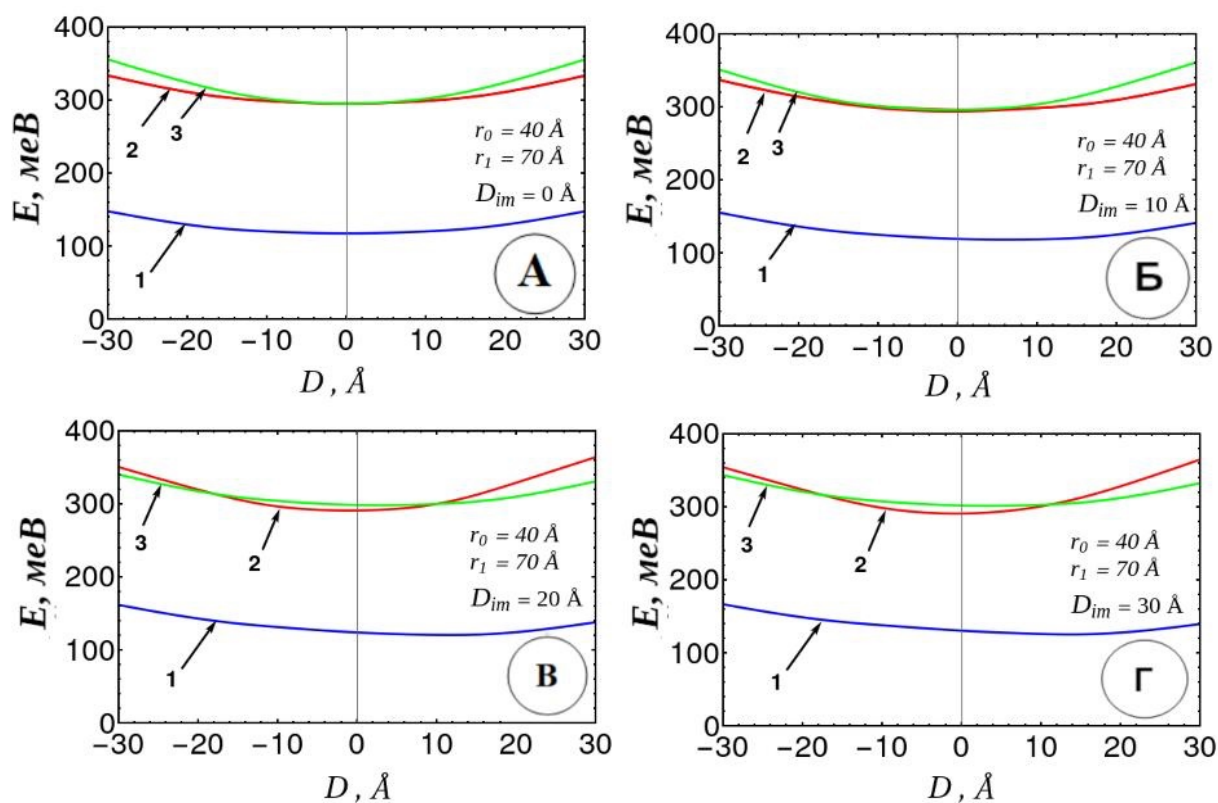


Рисунок 3.4. Випадок II. Залежність енергії електрона як функція розташування ядра КТЯО при різних фіксованих положеннях іона домішки D_{im} у СНКТЯО. Криві 1 – енергія основного стану електрона, червоні криві 2 – енергія р-подібного стану електрона (коли $|m| = 0$), а зелені криві 3 – енергія р-подібного стану електрона (коли $|m| = 1$). Радіуси КТЯО та значення розташування домішки наведено на рисунку.

Ще одним цікавим випадком, який заслуговує на детальніший аналіз, є ситуація, коли мілка водневоподібна донорна домішка розташована в центрі ядра КТЯО, але саме ядро разом із домішкою може знаходитися поза центром КТЯО (рисунок 3.5). З рисунка 3.5 видно, що одночасне зміщення ядра КТ і

водневоподібної домішки (за умови, що домішка залишається в центрі ядра КТЯО $D = D_{im}$) зумовлює помітне розщеплення енергетичних рівнів електрона.

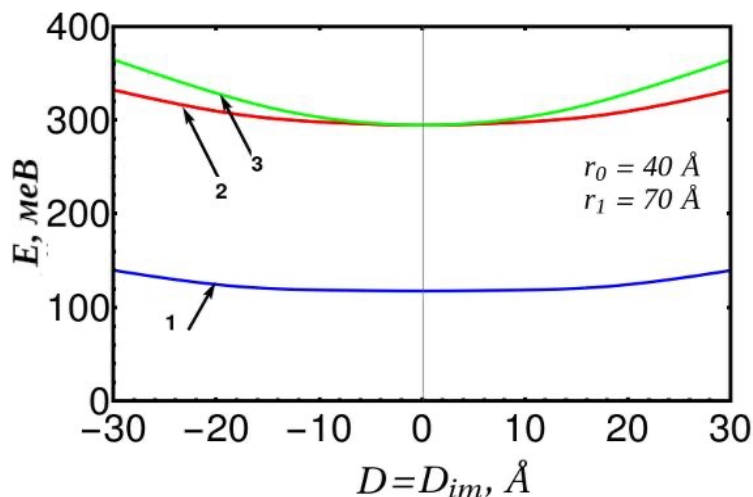


Рисунок 3.5. Випадок II. Залежність енергії електрона від розташування ядра КТ з мілкою водневоподібною донорною домішкою. Крива 1 – енергія основного стану електрона, крива 2 – енергія р-подібного стану електрона (коли $|m| = 0$), крива 3 – енергія р-подібного стану електрона (коли $|m| = 1$). Радіуси КТЯО наведено на рисунку.

Цей ефект зумовлений тим, що при зміщенні змінюється симетрія потенціального профілю, що впливає на хвильові функції електрона та його відповідні енергетичні рівні. Зміщення як домішки, так і ядра КТ підсилює ефект розщеплення, що особливо добре спостерігається для вищих збуджених станів. Аналіз також показує, що для як основного, так і збуджених енергетичних рівнів таке зміщення спричиняє монотонне зростання енергії електрона. Це пояснюється тим, що при зміщенні ядра КТ відбувається зміна форми потенціального бар'єру, що безпосередньо впливає на локалізацію електрона та його енергетичний спектр.

3.3. Вплив домішок на поверхні квантової точки електронні спектри

У разі значного збільшення радіуса оболонки, тобто при виконанні умови $r_1 \gg r_0$, у граничному випадку КТЯО переходить у просту сферичну КТ, де вплив зовнішньої межі з радіусом r_1 на електронні властивості стає незначним. У такій ситуації можна вважати, що просторове зміщення ядра відносно центра КТЯО практично не впливає на енергетичні характеристики одноелектронних станів. Водночас, присутність домішок, особливо локалізованих поблизу поверхні ядра КТ, продовжує відігравати суттєву роль у формуванні енергетичного спектра електрона. З практичної точки зору, особливу увагу слід приділяти випадку, коли домішкові атоми або іони розташовуються безпосередньо на поверхні КТ, оскільки саме така конфігурація є характерною для багатьох реальних наноструктур, що формуються в умовах хімічного синтезу. Домішки потрапляють на поверхню КТ в ході колоїдного синтезу, де вони або адсорбуються на поверхні під час росту, або утворюють симетричні структури, здатні зв'язуватися з поверхневими атомами. Рівномірність розподілу домішок забезпечується контролем параметрів адсорбції – використанням самолімітованих молекулярних моношарів і оптимізованою термальною обробкою, що гарантує рівномірне покриття без утворення кластерів.

Розглядається сферична напівпровідникова КТ радіусом r_0 , ефективною масою m_0 , що оточена середовищем (напівпровідником чи діелектриком) з ефективною масою m_1 . Діелектрична проникність і сталі ґратки обидвох середовищ мають близьке значення, тому ефекти поляризації та деформації на межі КТ-матриця не враховуються. А на поверхні ядра КТ розташовані іони домішок. Розглядається випадок, що поверхнева концентрація домішок не перевищує $\sigma = 0,0022 \text{ \AA}^{-2}$. Наприклад, для $r_0 = 30 \text{ \AA}$, $S_{\text{поверхня}} = \pi r_0^2 \approx 2827 \text{ \AA}^2$, тому $2827 \text{ \AA}^2 \times 0,0022 \text{ \AA}^{-2} \approx 6$. Це означає, що для КТ радіусом $r_0 = 30 \text{ \AA}$ кількість домішок на поверхні ядра КТ може бути не більше 6. У такому випадку

гамільтоніан електрона в системі одиниць, де енергія вимірюється в одиницях ефективної енергії Рідберга, а відстані – в одиницях ефективного радіуса Бора набуде вигляду:

$$\hat{H} = -\vec{\nabla} \frac{m_0}{m(\vec{r})} \vec{\nabla} + U(\vec{r}) + V(\vec{r}, \vec{D}_1, \vec{D}_2, \dots, \vec{D}_N), \quad (3.9)$$

де

$$V(\vec{r}, \vec{D}_1, \vec{D}_2, \dots, \vec{D}_N) = \sum_{j=1}^N V_j(\vec{r}, \vec{D}_j) = - \sum_{j=1}^N \frac{2}{|\vec{r} - \vec{D}_j|} \quad (3.10)$$

– кулонівська енергія взаємодії між j -м іоном (що розташований в точці D_j) і електроном, N – кількість домішок на поверхні, $U(\vec{r})$ – потенціальна енергія обмеження для електрона в заданій наногетеросистемі.

Для розв'язання рівняння Шредінгера в цьому випадку використано також метод плоских хвиль. Відповідні матричні елементи подано у розділі 2. А матричний елемент (3.10) буде визначатися аналогічно до (3.8):

$$V_{\substack{n_x', n_y', n_z' \\ n_x, n_y, n_z}} = - \frac{3}{4\pi R_0^3} S(R_0) \sum_{j=1}^N e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{D}_j}. \quad (3.11)$$

Безпосередні обчислення електронного спектру проведено для сферичної КТ наногетеросистеми GaAs/Al_xGa_{1-x}As/матриця, $x=0.4$. Параметри цієї наногетеросистеми наведено у другому розділі. Розглянуто випадки симетричного розташування домішок на поверхні ядра сферичної КТ (рисунок 3.6). Розглянуто чотири випадки:

а) один іон домішки:

$$\vec{D}_1 = (0, 0, r_0);$$

б) два діаметрально розташовані іони домішок:

$$\vec{D}_1 = (0, 0, -r_0), \vec{D}_2 = (0, 0, r_0);$$

в) чотири іони домішок, що розташовані у вершинах правильного тетраедра:

$$\begin{aligned} \vec{D}_1 &= 1/\sqrt{3}(r_0, r_0, r_0), & \vec{D}_2 &= 1/\sqrt{3}(-r_0, -r_0, -r_0), \\ \vec{D}_3 &= 1/\sqrt{3}(-r_0, r_0, -r_0), & \vec{D}_4 &= 1/\sqrt{3}(r_0, -r_0, -r_0); \end{aligned}$$

г) шість іонів домішок, що розташовані у вершинах правильного октаедра:

$$\begin{aligned}\vec{D}_1 &= (0, 0, r_0), & \vec{D}_2 &= (0, 0, -r_0), \\ \vec{D}_3 &= (0, r_0, 0), & \vec{D}_4 &= (0, -r_0, 0), \\ \vec{D}_5 &= (r_0, 0, 0), & \vec{D}_6 &= (-r_0, 0, 0).\end{aligned}$$

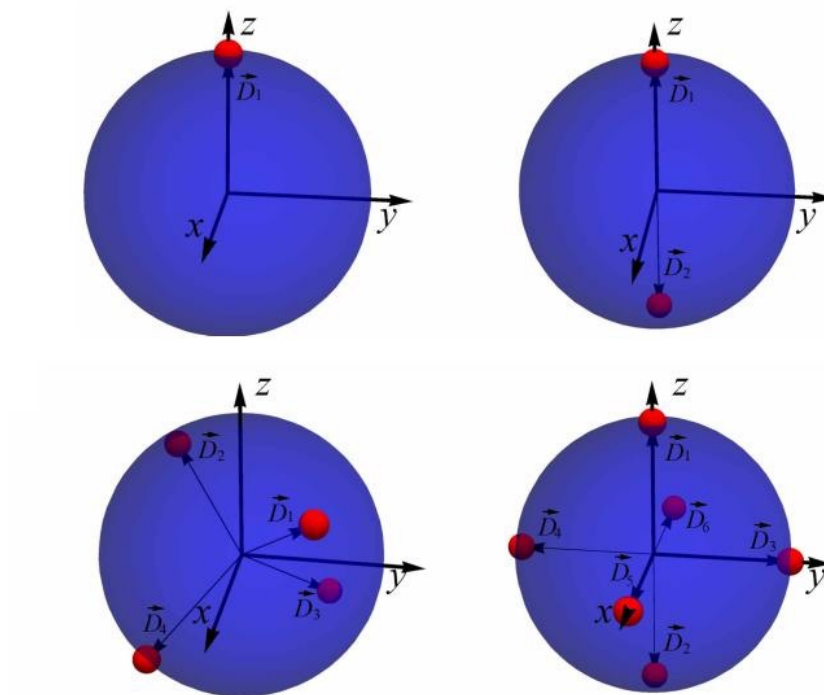


Рисунок 3.6. Розташування іонів домішок на поверхні ядра КТ: один іон домішки; два діаметрально розташовані іони домішок; чотири іони домішок, що розташовані у вершинах правильного тетраедра; шість іонів домішок, що розташовані у вершинах правильного октаедра.

Обчислення проведено для всіх вищезгаданих випадків. При обчисленнях дотримувалася умова, що поверхнева концентрація домішок не перевищує $0.0048 \text{ \AA}^{-2}$. Якщо на поверхні ядра КТ знаходиться один або два іони домішок, енергетичний спектр електрона зображений на рисунку 3.7 як функція радіуса ядра КТ.

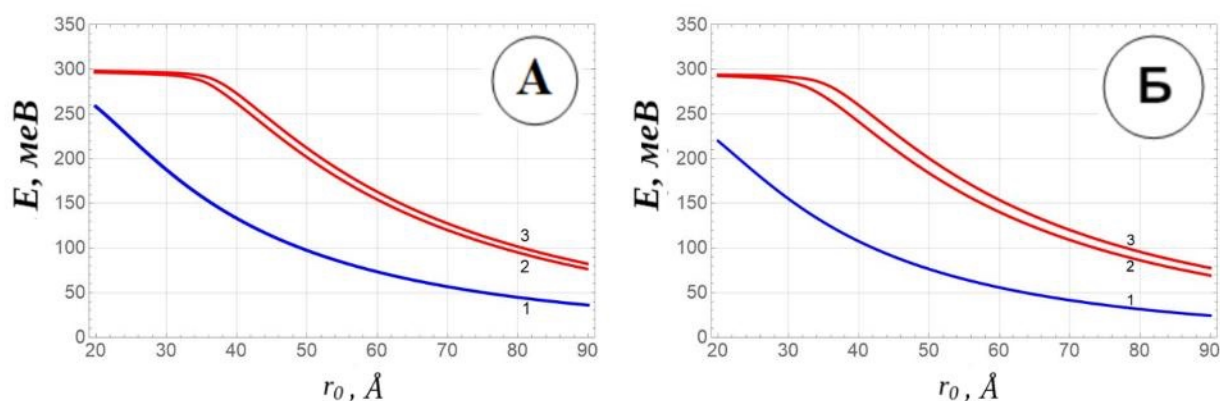


Рисунок 3.7. Енергії електрона (s- and p-подібних станів) як функції радіуса ядра КТ з одним домішковим іоном (рисунок А) і двома діаметрально розташованими іонами домішок (рисунок Б) на поверхні ядра КТ.

З рисунка 3.7 видно, що енергетичні рівні електрона зменшуються зі збільшенням радіуса КТ. У випадку однієї домішки також можна використати методи розв'язання рівняння Шредінгера (варіаційний метод та метод розкладу на основі хвильових функцій, що описують домішку у центрі КТ), представлені у [86]. У випадку двох іонів, розташованих діаметрально на поверхні КТ, можна ще використати метод розв'язання рівняння Шредінгера з використанням лінійної комбінації варіаційних функцій, що описаний у [87]. Усі методи дають однакові результати для одного та двох іонів домішки відповідно. Розбіжність не перевищує 4.47%. Це порівняння, а також аналіз результатів (отриманих методом плоских хвиль), дозволяє ідентифікувати рівні на рисунку 3.7: 1 – перший s-подібний стан; 2, 3 – перші p-подібні стани (магнітне квантове число $m_l = 0, \pm 1$). Розщеплення енергії p-подібних станів у випадку однієї домішки можна пояснити порушенням сферичної симетрії (коли домішка не перебуває в центрі КТ). Це розщеплення спостерігається для всіх радіусів КТ. Для малих радіусів КТ розщеплення є малим, але все ж присутнє. Наявність двох діаметрально розташованих іонів на поверхні КТ призводить до меншої енергії електрона, ніж у випадку одного іона на поверхні. Ці два

випадки (А) та (Б) демонструють, що метод плоских хвиль може бути успішно поширений і на випадки (В) та (Г) розташування домішок на поверхні КТ (рисунок 3.8).

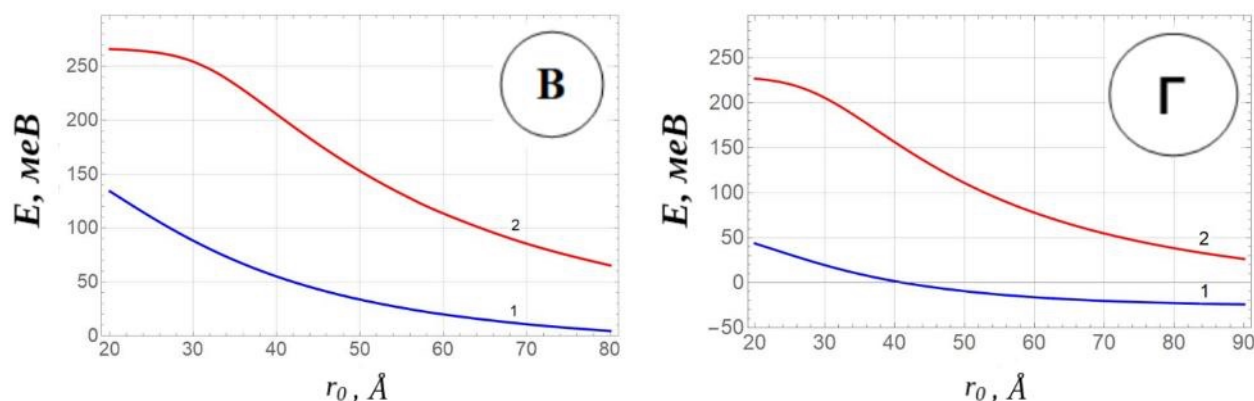


Рисунок 3.8. Енергії електрона в s- і р-подібних станах у сферичній КТ як функції радіуса ядра КТ з чотирма іонами домішок (рисунок В) і шістьма іонами домішок (рисунок Г) на поверхні ядра КТ.

Результати обчислень енергії електрона представлені на рисунку 3.8. (випадки В і Г) та в таблиці 3.1. Коли на поверхні сферичної КТ перебувають чотири або шість домішок у вершинах правильного тетраедра і октаедра відповідно, то не спостерігається розщеплення р-подібних рівнів (див. також таблицю 3.1). У випадках однієї домішки (випадок А рисунок 3.7) або двох (випадок Б рисунок 3.7) діаметрально розташованих домішок енергії р-подібних станів розщеплюються. Отже, можна зробити висновок, що у випадках (В) і (Г) симетрія розташування домішок на поверхні сферичної КТ не спричиняє розщеплення р-подібних рівнів.

Розглянемо детальніше, що відбувається з d-подібними енергетичними рівнями електрона в різних симетричних випадках розташування іонів домішок на поверхні сферичної КТ. У випадках (А) і (Б) ми також спостерігаємо розщеплення d-подібних рівнів відповідно до значень $|m_l| = 0, 1, 2$, тобто ми отримуємо три окремі енергетичні рівні. Така структура рівнів зумовлена

порушенням сферичної симетрії та появою циліндричної симетрії, що впливає на характер енергетичного спектра. Для циліндричної симетрії "добрим" квантовим числом є саме $|m_l|$, тому кількість розщеплених електронних рівнів визначається можливими значеннями цього квантового числа.

Таблиця 3.1. Електронні енергетичні рівні у сферичній КТ з чотирма і шістьма іонами домішок на поверхні КТ. Радіус КТ $r_0 = 70 \text{ \AA}$.

4 іона		6 іонів	
$E, \text{ меВ}$	рівень	$E, \text{ меВ}$	рівень
10.7	$s (l = 0, m_l = 0)$	-20.3	$s (l = 0, m_l = 0)$
85.4	$p (l = 1, m_l = -1)$	54.8	$p (l = 1, m_l = -1)$
85.4	$p (l = 1, m_l = 0)$	54.8	$p (l = 1, m_l = 0)$
85.4	$p (l = 1, m_l = 1)$	54.8	$p (l = 1, m_l = 1)$
173.9	$d (l = 2, m_l = -1)$	138.5	$d (l = 2, m_l = -2)$
173.9	$d (l = 2, m_l = 0)$	138.5	$d (l = 2, m_l = 2)$
173.9	$d (l = 2, m_l = 1)$	150.7	$d (l = 2, m_l = -1)$
180.3	$d (l = 2, m_l = -2)$	150.7	$d (l = 2, m_l = 0)$
180.3	$d (l = 2, m_l = 2)$	150.7	$d (l = 2, m_l = 1)$
216.6	$s (l=0, m_l=0)$	187.4	$s (l=0, m_l=0)$

У випадку (В) є тетраедрична симетрія у розташуванні іонів домішок, що накладає певні обмеження на можливі розщеплення рівнів. Відповідно до теорії кристалічного поля та симетрійного аналізу теорії груп [88], у цьому випадку d-подібні рівні електрона повинні розщеплюватися на два окремих рівні:

- трикратно вироджений рівень;
- двократно вироджений рівень.

Аналогічна картина спостерігається у випадку (Г), де наявна октаедрична симетрія у розташуванні іонів домішок на поверхні КТ. Проте, порівняно з випадком тетраедричної симетрії у розташуванні домішок і відповідно до теорії кристалічного поля та симетрійного аналізу теорії груп [88], d-подібні рівні

електрона у цьому випадку також розщеплюються на два рівні, але порядок виродженості змінюється:

- двократно вироджений енергетичних рівень;
- трикратно вироджений енергетичних рівень.

Усе це свідчить про те, що загальна картина розщеплення енергетичних рівнів електрона у випадках (В) і (Г) зберігає подібну структуру, однак відмінності проявляються у порядку розташування вироджених рівнів. Особливої уваги заслуговує той факт, що в полях із тетраедричною та октаедричною симетрією енергетичні рівні електрона р-подібних станів залишаються нерозщепленими. Це явище наочно проілюстровано на графічній інтерпретації, поданій на рисунку 3.8. Зазначений результат добре узгоджується з теоретичними передбаченнями, отриманими в рамках симетрійного аналізу теорії груп, та підтверджує меншу чутливість р-рівнів електрона до впливу полів вказаної симетрії. На противагу їм, d-рівні електрона демонструють більшу чутливість до таких збурень, що зумовлює їхнє розщеплення в аналогічних умовах.

Таким чином, проведений аналіз і результати обчислень показують, що розщеплення d-подібних рівнів значною мірою залежить від характеру симетрії поля, що визначається розташуванням домішок на поверхні. У випадку циліндричної симетрії (одна або дві діаметрально розташовані домішки) отримуються три окремі d-подібні енергетичні рівні, тоді як у випадках тетраедричної та октаедричної симетрій – два d-подібні рівні, але з різним ступенем виродженості. Всі ці результати узагальнено в таблиці 3.1, де представлено основні характеристики розщеплення р- і d-подібних енергетичних рівнів електрона у кожному з розглянутих випадків.

Висновки до розділу 3

1. Запропоновано методику визначення енергії електрона в СНКТЯО за наявності мілкої водневоподібної донорної домішки. Побудована модель враховує просторове взаємне розміщення домішки та ядра КТ, зокрема їхнє зміщення вздовж осі z . Проведені чисельні обчислення засвідчили, що потенціал просторового обмеження має більш виражений вплив на енергетичні характеристики електронного стану, ніж кулонівська енергія взаємодії між електроном і домішковим іоном. Це означає, що навіть незначне зміщення ядра КТ відносно центра координат спричинює суттєвіші зміни в електронному спектрі, порівняно зі зміною положення домішки в межах тієї ж наногетероструктури $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{матриця}$. Отримані результати підкреслюють домінуючу роль геометрії наноструктури у формуванні енергетичних рівнів КТЯО.
2. Крім того, було встановлено, що взаємодія між двома факторами – зміщенням ядра КТ та положенням домішки – у СНКТЯО може призводити до цікавого ефекту: часткового відновлення виродження збуджених p -подібних електронних станів. Це спостерігається для певних конфігурацій, коли геометричні порушення симетрії, викликані окремо ядром і домішкою, частково компенсують один одного. Аналіз показав, що як зміщення ядра, так і зміщення домішки сприяють підвищенню енергії електрона, оскільки порушують сферичну симетрію потенціального профілю. Таким чином, енергетичний спектр у СНКТЯО визначається складною конкуренцією між потенціалом обмеження та кулонівським потенціалом домішок.
3. Показано, що для одного і двох діаметрально розташованих домішкових іонів на поверхні ядра КТ (за умови дуже великої

оболонки) спостерігається циліндрична симетрія. Тому встановлено розщеплення енергетичних рівнів електрона за модулем магнітного квантового числа. У випадку чотирьох домішок, розташованих у вершинах правильного тетраедра на поверхні КТ, та у випадку шести домішок, розташованих на вершинах правильного октаедра, s- і p-подібні рівні не розщеплюються. Але d-подібні рівні розщеплюються на два: один трикратно вироджений рівень і один двократно вироджений рівень (для чотирьох домішок); один двократно вироджений рівень і один трикратно вироджений рівень (для шести домішок). Кількість розщеплених d-подібних рівнів однакова, але порядок розщеплення є різним.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОН-ДІРКОВА ОБМІННА ВЗАЄМОДІЯ У СФЕРИЧНИХ НЕКОНЦЕНТРИЧНИХ КВАНТОВИХ ТОЧКАХ ТИПУ ЯДРО- ОБОЛОНКА

У цьому розділі досліджується сферична КТ у матриці, на межі якої виникають поляризаційні заряди через різницю діелектричних проникностей матеріалів. Ці заряди впливають на розподіл електростатичного потенціалу всередині системи, змінюючи потенціальну енергію зарядженої частинки. Крім того, відбувається деформація КТ-матриці, яка зумовлена невідповідністю сталих ґраток матеріалу КТ та матриці, що призводить до появи напружень і викликає додаткові зміни глибини потенціальної ями.

Для обчислення основного стану електрона і дірки застосовується варіаційний метод Рітца. Використовуючи гамільтоніан електрон-діркової обмінної взаємодії, обчислюється величина енергетичного розщеплення екситонного стану на темні та світлі, аналізується вплив поляризаційних зарядів та деформаційних ефектів. Отримані результати дозволяють провести порівняльний аналіз внесків ефектів поляризації та деформації в загальну структуру енергетичних рівнів. Показано, що для напівпровідникової гетеросистеми InAs/GaAs, яка має неузгодження сталих ґраток до 7%, ці два ефекти можуть частково або навіть повністю компенсувати один одного.

Беручи до уваги отримані результати для простої сферичної КТ, проводиться подальше дослідження електрон-діркової обмінної взаємодії в СНКТЯО. Розглядаються випадки товстих і тонких оболонок. Особлива увага приділяється аналізу залежності енергії розщеплення темних і світлих екситонних станів від геометричних параметрів КТ, таких як товщина шарів оболонки, розмір КТ та зміщення ядра відносно центру.

Отримані результати опубліковано у роботах [1*, 5*, 11*].

4.1. Модель деформації та поляризації на гетеромежі КТ-матриця

Розглядається гетеросистема InAs/GaAs з когерентно напруженою сферичною КТ InAs радіуса r_0 . Вважається, що КТ є пружною дилатаційною сферою, яка поміщена у сферичну порожнину в матриці GaAs (об'єм порожнини менший за об'єм сфери на ΔV) [42-44]. Тому КТ зазнає всесторонньої деформації стиску, а матриця — розтягу. Електрони та дірки у такій гетеросистемі з КТ локалізовані в прямокутній сферично-симетричній потенціальній ямі:

$$U_{conf}(r_j) = \begin{cases} 0 & r_j \leq r_0, \\ U_{0;j} & r_j > r_0, \end{cases} \quad j=e, h. \quad (4.1)$$

Для дірок енергетична вісь у валентній зоні спрямована вниз. Зміна перенормованої потенціальної енергії під впливом всесторонньої деформації КТ-матриця, яка зумовлена неузгодженістю сталих ґраток матеріалів InAs та GaAs, подано у вигляді:

$$\Delta U_j^{(i)} = a_j^{(i)} \gamma^{(i)}, \quad (4.2)$$

де

$$\gamma^{(i)} = Sp(\tilde{\gamma}^{(i)}), \quad (4.3)$$

$\tilde{\gamma}^{(i)}$ — тензор деформації, $a_j^{(i)}$ — константи гідростатичного деформаційного потенціалу зони провідності та валентної зони, $i=1$ (InAs), 2 (GaAs).

Для того, щоб знайти компоненти тензора деформації було розв'язано рівняння рівноваги для зміщень атомів в матеріалах КТ і матриці:

$$\vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{u} = 0. \quad (4.4)$$

Для сферичної симетрії розв'язок рівняння рівноваги можна записати для радіальної складової у двох областях (КТ і матриці):

$$u_r^{(1)} = C_1 r + \frac{C_2}{r^2}, \quad r < r_0, \quad (4.5)$$

$$u_r^{(2)} = C_3 r + \frac{C_4}{r^2}, \quad r_0 \leq r < R_0, \quad (4.6)$$

де R_0 – радіус матриці, що визначається за формулою (3.7) і його можна також трактувати як радіус сфери релаксації механічних напруг. З умови скінченності зміщення у початку координат $C_2 = 0$. Знаючи поле зміщень можна визначити компоненти тензора деформації, який у сферичній системі координат визначається формулами:

$$\tilde{\gamma}_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad \tilde{\gamma}_{\theta,\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r}, \quad \tilde{\gamma}_{\varphi\varphi} = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{u_\theta}{r} \operatorname{ctg} \theta + \frac{u_r}{r}. \quad (4.7)$$

Тому

$$\tilde{\gamma}_{rr}^{(1)} = \tilde{\gamma}_{\varphi\varphi}^{(1)} = \tilde{\gamma}_{\theta\theta}^{(1)} = C_1, \quad (4.8)$$

$$\tilde{\gamma}_{rr}^{(2)} = C_3 - \frac{2C_4}{r^3}, \quad \tilde{\gamma}_{\varphi\varphi}^{(2)} = \tilde{\gamma}_{\theta\theta}^{(2)} = C_3 + \frac{C_4}{r^3}. \quad (4.9)$$

Радіальні компоненти тензора механічного напруження у свою чергу пов'язані з компонентами тензора деформацій:

$$\sigma_{rr}^{(i)} = \frac{E^{(i)}}{(1+\nu^{(i)})(1-2\nu^{(i)})} \left[(1+\nu^{(i)}) \tilde{\gamma}_{rr}^{(i)} + \nu^{(i)} (\tilde{\gamma}_{\varphi\varphi}^{(i)} + \tilde{\gamma}_{\theta\theta}^{(i)}) \right], \quad (4.10)$$

E, ν – модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона відповідно, $i=1$ (InAs), 2 (GaAs).

По черзі, підставляючи (4.8) і (4.9) в (4.3) знаходимо

$$\begin{aligned} \gamma^{(1)} &= 3C_1, \\ \gamma^{(2)} &= 3C_3. \end{aligned} \quad (4.11)$$

А коефіцієнти C_1, C_3 знайдено з граничних умов для зміщень і механічних напружень на межах КТ-матриця [42-44]:

$$\begin{cases} 4/3 \pi r_0^2 (u_r^{(2)}|_{r=r_0} - u_r^{(1)}|_{r=r_0}) = \Delta V, \\ \sigma_{rr}^{(1)}|_{r=r_0} = \sigma_{rr}^{(2)}|_{r=r_0} + P_l, \quad P_l = \frac{2\alpha}{r_0}, \\ \sigma_{rr}^{(2)}|_{r=R_0} = -\sigma_{ef}(N-1), \end{cases} \quad (4.12)$$

де ліва частина першого рівняння трактується як геометрична різниця об'ємів ΔV сферичного включення і порожнини, $\Delta V = 4/3 \pi r_0^3 f$, u_r – радіальне

зміщення. Параметр f – це параметр неузгодженості сталих ґраток матеріалів КТ і матриці:

$$f = \frac{a^{InAs} - a^{GaAs}}{a^{InAs}} \approx 7\% ,$$

P_l – тиск Лапласа, що зумовлений кривизною поверхні, α – поверхнева енергія КТ, σ_{ef} – усереднене поле пружних деформацій [42-44]. Таким чином з граничних умов (4.12) визначено C_1, C_3 , а значить і $\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}$ та відповідно і величину зміщення зон $\Delta U_j^{(i)} = a_j^{(i)} \gamma^{(i)}$.

Отже, додаткова потенціальна енергія електрона чи дірки, що зумовлена деформацією КТ-матриця визначається так:

$$U_d(r_j) = \begin{cases} 0 & r_j \leq r_0, \\ U_{0,d;j} & r_j > r_0, \end{cases} \quad (4.13)$$

де

$$U_{0,d;j} = -|a_j^{(1)} \gamma^{(1)}| - |a_j^{(2)} \gamma^{(2)}| ,$$

$\gamma^{(i)}$ визначається з формул (4.11)-(4.12) і не залежить від $\vec{r}_j$.

Матеріали КТ і матриці описуються діелектричними проникностями ϵ_1, ϵ_2 . Відповідно до [46, 90, 91] потенціальна енергія взаємодії зарядженої квазічастинки (електрона чи дірки) з поляризаційними зарядами, які ця частинка сама індукує (потенціал самодії), матиме вигляд:

$$U_p(r_j) = \frac{e^2}{4\epsilon(r_j)} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \int_0^\infty dr_0 \frac{\tanh(w(r_0)) + \frac{r_0}{L} \cdot \text{sech}(w(r_0))}{r_0^2 - r_j^2}, \quad (4.14)$$

$$\epsilon(r_j) = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \tanh(w(r_j)) \right],$$

$$w(r_j) = \frac{r_j - a}{L},$$

L – параметр перехідного шару, що співрозмірний зі сталою ґратки, де діелектрична проникність змінюється від значення ϵ_1 у КТ до значення ϵ_2 у матриці. Потенціальна енергія (4.14) отримана на основі розв'язку рівняння

Пуассона з урахуванням координатної залежності діелектричної проникності поблизу гетеромежі.

Отже, сумарна потенціальна енергія електрона (дірки) складається з кількох складових, кожна з яких відображає певний фізичний механізм взаємодії в неоднорідній наноструктурі. Зокрема:

- потенціал обмеження (4.1), що зумовлений розривом зон на межах між матеріалами КТ та матриці;
- деформаційний потенціал (4.3), який виникає через невідповідність сталих ґратки між матеріалами КТ і матриці. Така невідповідність створює поле механічних напружень, що, у свою чергу, змінює положення країв зон і впливає на енергетичні рівні;
- поляризаційний потенціал самодії (4.14), який враховує взаємодію зарядженої квазічастинки з поляризаційними зарядами, індукованими нею самою на межі між шарами з різною діелектричною проникністю. Цей потенціал має електростатичну природу й впливає на енергетичні рівні, особливо в наноструктурах із сильною різницею в значеннях діелектричних проникностей.

Таким чином, повна картина потенціального профілю, у якому перебуває електрон або дірка, враховує як зонні, так і пружні та електростатичні ефекти, що забезпечує детальний опис квантово-механічної поведінки носіїв:

$$U = U_{conf} + U_d + U_p. \quad (4.15)$$

Отримані вирази для потенціальної енергії використано для обчислення енергії обмінної взаємодії у КТ.

4.2. Розщеплення темних і світлих екситонних станів простої сферичної квантової точки: вплив поляризації та деформації

Згідно з описаними моделями поляризації та деформації у КТ, гамільтоніан електрона у КТ має вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m_e} \vec{\nabla} + U(r_e) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m_e} \vec{\nabla} + U_{conf}(r_e) + U_d(r_e) + U_p(r_e) = \\ &= \hat{H}_e^0 + U_d(r_e) + U_p(r_e),\end{aligned}\tag{4.16}$$

де

$$m_e = \begin{cases} m_e^{(1)} & r_e \leq r_0, \\ m_e^{(2)} & r_e > r_0 \end{cases}$$

– ефективна маса електрона.

Якщо $U_d=0$ і $U_p=0$, то ефекти поляризації та деформації не враховуються.

Рівняння Шредінгера для електрона у сферичній КТ з урахуванням та без урахування деформації КТ-матриця можна розв'язати точно. Розв'язки виражаються через добуток сферичних гармонік на сферичні функції Бесселя. Для основного стану ці розв'язки можна подати у вигляді:

$$\psi_{e;m_s}(\vec{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} S_{e;m_s} r_e^{-1} \begin{cases} A_e^{(1)} \sin(k r_e), & r_e \leq r_0, \\ A_e^{(2)} \exp(-\chi r_e), & r_e > r_0, \end{cases}\tag{4.17}$$

де $S_{e;m_s}$ – це спінова функція, $m_s = \pm 1/2$ – спінове квантове число,

$$k = \sqrt{\frac{2m_e^{(1)}}{\hbar^2} E}.$$

Коли деформація КТ-матриця нехтується, то

$$\chi = \sqrt{\frac{2m_e^{(2)}}{\hbar^2} (U_{0;e} - E)},$$

а коли враховується, то

$$\chi = \sqrt{\frac{2m_e^{(2)}}{\hbar^2} (U_{0,e} + U_{0,d,e} - E)}.$$

З граничних умов Бен-Деніала-Дюка та умови нормування

$$\int |\psi_{e;m_s}(\vec{r}_e)|^2 dV = 1$$

коефіцієнти $A_e^{(1)}, A_e^{(2)}$ і енергія електрона можуть бути визначені з урахуванням або без урахування деформації КТ-матриця.

Для врахування поляризаційного потенціалу самодії (4.4) було використано варіаційний метод Рітца. Варіаційну хвильову функцію електрона вибрано у вигляді:

$$\begin{aligned} \psi_{e;m_s}^{(V)}(\vec{r}_e) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} S_{e;m_s} R_e^{(V)}(r_e) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} S_{e;m_s} r_e^{-1} \begin{cases} A_e^{(1,V)} \sin(\alpha r_e), & r_e \leq r_0, \\ A_e^{(2,V)} \exp(-\beta r_e), & r_e > r_0, \end{cases} \end{aligned} \quad (4.18)$$

де α і β – варіаційні параметри. З умов неперервності для функції (4.18), та потоку густини ймовірності, отримано

$$A_e^{(1,V)} = A_e^{(2,V)} \exp(-r_0 \beta) \sec(\alpha r_0), \quad (4.19)$$

$$\beta = \frac{m_e^{(1)} - m_e^{(2)} + m_e^{(2)} \alpha r_0 \cot(\alpha r_0)}{r_0 m_e^{(1)}}, \quad \beta > 0. \quad (4.20)$$

Таким чином, варіаційна функція (4.18) має два параметри $A_e^{(2,V)}$ та α . Варіаційний параметр α та енергія основного стану електрона були визначені через мінімізацію функціоналу:

$$G_e(\alpha) = \frac{\langle \psi_{e;m_s}^{(V)}(\vec{r}_e) | \hat{H}_e | \psi_{e;m_s}^{(V)}(\vec{r}_e) \rangle}{\langle \psi_{e;m_s}^{(V)}(\vec{r}_e) | \psi_{e;m_s}^{(V)}(\vec{r}_e) \rangle}. \quad (4.21)$$

Константа $A_e^{(2,V)}$ визначається з умови нормування функції (4.18).

Гамільтоніан електрона (4.6) не залежить від спінових змінних, отже, енергія електрона також не залежить від спіну. Таким чином, визначено основний стан електрона з урахуванням та без урахування ефектів деформації та поляризації.

Аналогічним чином можна визначити основний стан дірки та відповідну енергію, якщо припустити, що валентна зона описується простою параболічною дисперсійною залежністю. При цьому також слід знехтувати ефектом виродження енергетичних зон у валентній зоні поблизу точки Γ – центра зони Брілюєна. Таке наближення дає змогу ввести ізотропну ефективну масу дірки у КТ і матриці та скористатися аналогічними розв’язками як і для електрона.

Щоб врахувати складну структуру валентної зони для діркових станів, слід використовувати багатозонну модель, зокрема модель із сильною спін-орбітальною взаємодією для обчислення діркових станів [50, 60, 90]. Ефективні маси дірок (легких і важких) у кожному середовищі позначено $m_{lh}^{(1)}$, $m_{hh}^{(1)}$ та $m_{lh}^{(2)}$, $m_{hh}^{(2)}$ відповідно. Вісь енергії у валентній зоні спрямована вниз (тоді максимум валентної зони переходить у мінімум). Якщо знехтувати хвилястістю ізоенергетичних поверхонь у k -просторі, гамільтоніан дірки задається наступним чином:

$$\hat{H}_h = \frac{1}{2} \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma \right) \hat{p}^2 - \gamma (\vec{\hat{p}} \cdot \vec{\hat{J}})^2 + U(r_h), \quad (4.22)$$

де $\vec{\hat{p}}$ – оператор імпульсу, $\vec{\hat{J}} = \vec{i} \hat{J}_x + \vec{j} \hat{J}_y + \vec{k} \hat{J}_z$ – оператор спіну $j=3/2$. γ_1, γ – параметри Латтінджера, які пов’язані з ефективними масами важкої та легкої дірок співвідношеннями:

$$m_{hh} = \frac{m_e}{\gamma_1 + 2\gamma},$$

$$m_{lh} = \frac{m_e}{\gamma_1 - 2\gamma}.$$

Розв’язок рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (4.22) для основного стану (якщо вважати, що $U_p = 0$) має форму [50, 60, 90]:

$$\begin{aligned} \psi_{h;M}(r_h, \theta_h, \varphi_h) &= 2 \sum_{l=0,2} (-1)^{M-3/2} R_l(r_h) \sum_{m_l, m_j} \begin{pmatrix} l & 3/2 & 3/2 \\ m_l & m_j & -M \end{pmatrix} Y_{l, m_l}(\theta_h, \varphi_h) S_{h; m_j} = \\ &= R_0(r_h) |l=0, j=3/2, f=3/2, M\rangle + R_2(r_h) |l=2, j=3/2, f=3/2, M\rangle. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Тут $\vec{\hat{F}} = \vec{\hat{L}} + \vec{\hat{J}}$ повний оператор моменту імпульсу дірки, $\hbar f(f+1)$, $\hbar l(l+1)$, $\hbar M$, $\hbar m_l$, $\hbar m_j$ – власні значення операторів квадрату повного моменту імпульсу, квадрату орбітального моменту імпульсу, проекції повного моменту імпульсу, проекції орбітального моменту імпульсу, проекції спінового моменту імпульсу відповідно; $S_{h;m_j}$ чоририкомпонентні спінові функції; Y_{l,m_l} – сферичні гармоніки, що власними функціями оператора квадрату орбітального моменту імпульсу; $\begin{pmatrix} l & 3/2 & 3/2 \\ m_l & m_j & -M \end{pmatrix}$ – 3-ї символи, $R_0(r_h), R_2(r_h)$ – радіальні функції.

В області КТ розв'язки можна виразити сумами функцій Бесселя першого роду:

$$R_0^{(1)}(r_h) = A_{1;h}^{(1)} \frac{-J_{1/2}(k_{hh}^{(1)} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(1)} \frac{J_{1/2}(k_{lh}^{(1)} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.24)$$

$$R_2^{(1)}(r_h) = A_{1;h}^{(1)} \frac{J_{5/2}(k_{hh}^{(1)} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(1)} \frac{J_{5/2}(k_{lh}^{(1)} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.25)$$

$$\text{де } k_{hh}^{(1)} = \sqrt{\frac{2m_{hh}^{(1)}}{\hbar^2} E}, \quad k_{lh}^{(1)} = \sqrt{\frac{2m_{lh}^{(1)}}{\hbar^2} E}.$$

А в області матриці розв'язки можна подати за допомогою модифікованих функцій Бесселя другого роду:

$$R_0^{(2)}(r_h) = A_{1;h}^{(2)} \frac{K_{1/2}(k_{hh}^{(2)} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(1)} \frac{-K_{1/2}(k_{lh}^{(2)} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.26)$$

$$R_2^{(2)}(r_h) = A_{1;h}^{(2)} \frac{K_{5/2}(k_{hh}^{(2)} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(2)} \frac{K_{5/2}(k_{lh}^{(2)} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.27)$$

де

$$k_{hh}^{(2)} = \sqrt{\frac{2m_{hh}^{(2)}}{\hbar^2} (U_{0;h} - E)}, \quad k_{lh}^{(2)} = \sqrt{\frac{2m_{lh}^{(2)}}{\hbar^2} (U_{0;h} - E)}, \quad (4.28)$$

якщо знехтувати впливом деформації КТ-матриця. Якщо ж його врахувати, тоді

$$k_{hh}^{(2)} = \sqrt{\frac{2m_{hh}^{(2)}}{\hbar^2} (U_{0;h} + U_{0d;h} - E)}, \quad k_{lh}^{(2)} = \sqrt{\frac{2m_{lh}^{(2)}}{\hbar^2} (U_{0;h} + U_{0d;h} - E)}. \quad (4.29)$$

Радіальні хвильові функції мають задовольняти граничним умовам на гетеромежі КТ-матриця [60]. З цих граничних умов та умови нормування можна визначити енергію дірки та невідомі коефіцієнти у радіальних хвильових функціях. Причому якщо брати (4.28), тоді не будуть враховані ефекти деформації. З (4.29) – будуть. А щоб врахувати вплив поляризаційних зарядів (потенціалу самодії (4.14)), використано також варіаційний метод Рітца (як і для простої моделі валентної зони). Тоді радіальні складові варіаційної хвильової функції записано у КТ і матриці у вигляді:

$$R_0^{(1,V)}(r_h) = A_{1;h}^{(1,V)} \frac{J_{1/2}(\alpha \sqrt{m_{hh}^{(1)}} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(1,V)} \frac{J_{1/2}(\alpha \sqrt{m_{lh}^{(1)}} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.30)$$

$$R_2^{(1,V)}(r_h) = A_{1;h}^{(1,V)} \frac{J_{5/2}(\alpha \sqrt{m_{hh}^{(1)}} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(1,V)} \frac{J_{5/2}(\alpha \sqrt{m_{lh}^{(1)}} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.31)$$

$$R_0^{(2,V)}(r_h) = A_{1;h}^{(2,V)} \frac{K_{1/2}(\beta \sqrt{m_{hh}^{(2)}} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(2,V)} \frac{K_{1/2}(\beta \sqrt{m_{lh}^{(2)}} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.32)$$

$$R_2^{(2,V)}(r_h) = A_{1;h}^{(2,V)} \frac{K_{5/2}(\beta \sqrt{m_{hh}^{(2)}} r_h)}{\sqrt{r_h}} + A_{2;h}^{(2,V)} \frac{K_{5/2}(\beta \sqrt{m_{lh}^{(2)}} r_h)}{\sqrt{r_h}}, \quad (4.33)$$

де α і β – варіаційні параметри. На основі граничних умов [60], було виражено коефіцієнти в (4.31)-(4.33) біля функцій Бесселя через один коефіцієнт $A_{1;h}^{(1,V)}$, а також варіаційний параметр β виражено через α :

$$A_{2;h}^{(1,V)} = g_1(\alpha, A_{1;h}^{(1,V)}) , \quad (4.34)$$

$$A_{1;h}^{(2,V)} = g_2(\alpha, A_{1;h}^{(1,V)}) , \quad (4.35)$$

$$A_{2;h}^{(2,V)} = g_3(\alpha, A_{1;h}^{(1,V)}) , \quad (4.36)$$

$$\beta = g_4(\alpha, A_{1;h}^{(1,V)}) . \quad (4.37)$$

Ці коефіцієнти підставлено у (4.30)-(4.33). У результаті варіаційна хвильова функція залежить від $A_{1;h}^{(1,V)}$ і α :

$$\begin{aligned} \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) = & R_0^{(V)}(r_h \alpha, A_{1;h}^{(1,V)}) |l=0, j=3/2, f=3/2, M\rangle + \\ & + R_2^{(V)}(r_h \alpha, A_{1;h}^{(1,V)}) |l=2, j=3/2, f=3/2, M\rangle. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Енергія дірки та параметр α можна визначити шляхом мінімізації функціоналу:

$$G_h(\alpha) = \frac{\langle \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) | \hat{H}_h | \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) \rangle}{\langle \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) | \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) \rangle}. \quad (4.39)$$

Завдяки сферичній симетрії енергія не залежить від M . Коефіцієнт $A_{1;h}^{(1,V)}$ визначено з умови нормування для функції (4.38). Таким чином, знайдено енергію основного стану дірки та хвильову функцію у багатозонній моделі, яка враховує і поляризацію, і деформацію на межі КТ-матриця.

Знайдені хвильові функції електрона і дірки використано для визначення енергії екситона у сферичній КТ. Відповідно гамільтоніан екситона у КТ запишеться у вигляді суми:

$$\hat{H}_{exciton} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + \hat{H}_{ex} + W(\vec{r}_e, \vec{r}_h) + E_g, \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)}{(\varepsilon_1 n + \varepsilon_2(n+1))} \frac{(r_e^n r_h^n)}{r_0^{(2n+1)}} P_n(\cos \theta) + \\
& + \frac{1}{\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_h^n)}{(r_e^{(n+1)})} P_n(\cos \theta), \quad r_e < r_0, \quad r_h < r_0, \quad r_h < r_e, \\
& \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)}{(\varepsilon_1 n + \varepsilon_2(n+1))} \frac{(r_e^n r_h^n)}{r_0^{(2n+1)}} P_n(\cos \theta) + \\
& + \frac{1}{\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_e^n)}{(r_h^{(n+1)})} P_n(\cos \theta), \quad r_e < r_0, \quad r_h < r_0, \quad r_e < r_h, \\
& \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{(\varepsilon_1 n + \varepsilon_2(n+1))} \frac{(r_e^n)}{(r_h^{(n+1)})} P_n(\cos \theta), \quad r_e < r_0, \quad r_h > r_0, \\
& \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{(\varepsilon_1 n + \varepsilon_2(n+1))} \frac{(r_h^n)}{(r_e^{(n+1)})} P_n(\cos \theta), \quad r_e > r_0, \quad r_h < r_0, \\
& \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n}{(\varepsilon_1 n + \varepsilon_2(n+1))} \frac{r_0^{(2n+1)}}{(r_e^{(n+1)} r_h^{(n+1)})} P_n(\cos \theta) + \\
& + \frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_h^n)}{(r_e^{(n+1)})} P_n(\cos \theta), \quad r_e > r_0, \quad r_h > r_0, \quad r_h < r_e, \\
& \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n}{(\varepsilon_1 n + \varepsilon_2(n+1))} \frac{r_0^{(2n+1)}}{(r_e^{(n+1)} r_h^{(n+1)})} P_n(\cos \theta) + \\
& + \frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r_e^n)}{(r_h^{(n+1)})} P_n(\cos \theta), \quad r_e > r_0, \quad r_h > r_0, \quad r_e < r_h,
\end{aligned}$$

(4.41)

– потенціальна енергія взаємодії електрона з діркою, яка враховує пряму взаємодію і взаємодію з “чужими” поляризаційними зарядами (тобто електрон індукує поляризаційні заряди, а дірка з ними взаємодії і дірка індукує поляризаційні заряди, а електрон з ними взаємодіє) [92], де $P_n(x)$ – поліноми Лежандра. E_g – енергія забороненої зони, $\hat{H}_e$, $\hat{H}_h$ – гамільтоніани електрона і дірки відповідно, що враховують взаємодії електрона і дірки з власними поляризаційними зарядами. $\hat{H}_{ex}$ – гамільтоніан електрон-діркової обмінної взаємодії [93, 94]:

$$\hat{H}_{ex} = -(2/3) E_{ex} (a_0^{(1)})^3 \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) (\vec{\sigma} \times \vec{J}) = -B \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h) (\vec{\sigma} \times \vec{J}). \quad (4.42)$$

де $\vec{\sigma}, \vec{J}$ – оператори спіна електрона і дірки відповідно, E_{ex} – константа обмінної взаємодії, що визначається з формул [93, 95]:

$$\hbar \omega_{st} = (8/(3\pi)) (a_0^{(1)}/a_{ex})^3 E_{ex},$$

де $a_0^{(1)}$ – стала ґратки КТ, a_{ex} – екситонний радіус у КТ, $\hbar\omega_{st} = 0.0025$ меВ [96].

Щоб визначити енергію екситона і його хвильову функцію, то на першому етапі було знехтувано обмінною взаємодією (4.42) в гамільтоніані екситона (4.40). Тоді

$$\hat{H}_{exciton} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + W(\vec{r}_e, \vec{r}_h) + E_g.$$

Хвильову функцію екситона сконструйовано з добутку функцій (4.18) та аналогічної, що стосується дірки у простій моделі валентної зони. Якщо ж врахувати складну структуру валентної зони, тоді хвильова функція дірки має вигляд (4.38). Ці функції враховують взаємодію з власними поляризаційними зарядами та деформацію. Взаємодію електрона і дірки з «чужими» поляризаційними зарядами та між собою містить вираз (4.41). Тому, щоб врахувати (4.41), проведено ітераційну процедуру:

1-ітерація: усереднюється (4.41) на хвильових функціях дірки

$$W^{(1)}(\vec{r}_e) = \langle \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) | W(\vec{r}_e, \vec{r}_h) | \psi_{h;M}^{(V)}(\vec{r}_h) \rangle ;$$

Розв'язується рівняння Шредінгера для електрона з усередненим $W^{(1)}(\vec{r}_e)$

$$(\hat{H}_e + W^{(1)}(\vec{r}_e)) \psi_{e;m_s}^{(V,1)}(\vec{r}_e) = E_e^{(1)} \psi_{e;m_s}^{(V,1)}(\vec{r}_e)$$

варіаційним методом за формулами аналогічними до (4.18)-(4.39) і визначається $\psi_{e;m_s}^{(V,1)}(\vec{r}_e)$. Далі усереднюється (4.41) на хвильових функціях електрона $\psi_{e;m_s}^{(V,1)}(\vec{r}_e)$:

$$W^{(1)}(\vec{r}_h) = \langle \psi_{e;m_s}^{(V,1)}(\vec{r}_e) | W(\vec{r}_e, \vec{r}_h) | \psi_{e;m_s}^{(V,1)}(\vec{r}_e) \rangle.$$

Далі розв'язується рівняння Шредінгера для дірки

$$(\hat{H}_h + W^{(1)}(\vec{r}_h)) \psi_{h;M}^{(V,1)}(\vec{r}_h) = E_h^{(1)} \psi_{h;M}^{(V,1)}(\vec{r}_h)$$

таким самим варіаційним методом.

2-ітерація: усереднюється (4.41) на хвильових функціях дірки $\psi_{h;M}^{(V,1)}(\vec{r}_h)$:

$$W^{(2)}(\vec{r}_e) = \langle \psi_{h;M}^{(V,1)}(\vec{r}_h) | W(\vec{r}_e, \vec{r}_h) | \psi_{h;M}^{(V,1)}(\vec{r}_h) \rangle.$$

Розв'язується рівняння Шредінгера для електрона з усередненим $W^{(2)}(\vec{r}_e)$ Як і ітерації 1.

Ітерації продовжуються до тих пір, коли відносна зміна різниці енергій електрона і дірки поточної ітерації та попередньої стає менша 5%:

$$(E_e^{(i)} - E_e^{(i-1)}) / E_e^{(i)} 100 < 5 \%$$

і

$$(E_h^{(i)} - E_h^{(i-1)}) / E_h^{(i)} 100 < 5 \%.$$

Як показали обчислення, збіжність досягається після 3-ї ітерації. Після цього отримані хвильові функції електрона і дірки

$$\begin{aligned} \psi_{h;m_s^{(h)}}^{(conv)} &= \psi_{h;m_s^{(h)}}^{(V3)}, \\ \psi_{e;m_s^{(e)}}^{(conv)} &= \psi_{e;m_s^{(e)}}^{(V3)} \end{aligned} \quad (4.43)$$

вже враховують (4.41) і їх можна використати для розрахунку обмінної взаємодії (4.42).

В однозонній моделі для валентної зони та зони провідності електрон і дірка мають спин 1/2. Тому для визначення енергії обмінної взаємодії використано електрон-діркову хвильову функцію у формі лінійної комбінації

добутків функцій (4.43). Якщо врахувати, що валентна зона описується простим параболічним законом дисперсії, тоді

$$\psi_{e-h} = \sum_{m_s^{(e)}=-1/2}^{1/2} \sum_{m_s^{(h)}=-1/2}^{1/2} C_{m_s^{(e)}, m_s^{(h)}} \psi_{e; m_s^{(e)}}^{(conv)}(\vec{r}_e) \psi_{h; m_s^{(h)}}^{(conv)}(\vec{r}_h). \quad (4.44)$$

Відповідно матриця електрон-діркової обмінної взаємодії набуде вигляду:

$$\begin{pmatrix} Z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -Z & 2Z & 0 \\ 0 & 2Z & -Z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z \end{pmatrix}, \quad (4.45)$$

де

$$\begin{aligned} Z &= B \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty |R_e^{(conv)}(r)|^2 |R_h^{(conv)}(r)|^2 r^2 dr = \\ &= (2/3) E_{ex} (a_0^{(1)})^3 \int_0^\infty |R_e^{(conv)}(r)|^2 |R_h^{(conv)}(r)|^2 r^2 dr = E_{ex} Y \end{aligned} \quad (4.46)$$

– інтеграл перекриття електронних та діркових хвильових функцій.

Власні значення (4.45) визначають енергію обмінної взаємодії електрон-діркової пари. Отримано чотири власні значення. Три з них дорівнюють Z . Це відповідає оптично активному стану з загальним спіном електрон-діркової пари, що дорівнює 1. Одне власне значення дорівнює $-3Z$. Це відповідає оптично пасивному стану з загальним спіном електрон-діркової пари, що дорівнює 0 (так званий темний стан). Отже, в однозонній моделі валентної зони та зони провідності енергетичний електрон-дірковий рівень має чотирикратне виродження. А електрон-діркова взаємодія розщеплює їх на два рівні. Відповідно енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів дорівнює:

$$E_{sp} = 4Z = 4E_{ex} Y. \quad (4.47)$$

У багатозонній моделі валентної зони спін дірки дорівнює $3/2$. У цьому випадку для визначення обмінної взаємодії хвильову функцію електрон-діркової пари слід подати у вигляді:

$$\psi_{e-h} = \sum_{m_s^{(e)}=-1/2}^{1/2} \sum_{M=-3/2}^{3/2} C_{m_s^{(e)}, m_s^{(h)}} \psi_{e; m_s^{(e)}}^{(conv)}(\vec{r}_e) \psi_{h; M}^{(conv)}(\vec{r}_h). \quad (4.48)$$

Тоді матриця електрон-діркової обмінної взаємодії набуде вигляду:

$$\begin{pmatrix} -3/2X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3/2X & -\sqrt{3}X & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}X & -X/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X/2 & -2X & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2X & X/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -X/2 & -\sqrt{3}X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}X & 3X/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3/2X \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

де

$$\begin{aligned} X &= K \frac{1}{40\pi} \int_0^\infty |R_{el}^{(conv)}(r)|^2 \left(10 |R_0^{(conv)}(r)|^2 + 2 |R_2^{(conv)}(r)|^2 \right) r^2 dr \\ &= \frac{2}{3} E_{ex} (a_0^{(1)})^3 \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty |R_{el}^{(conv)}(r)|^2 \left(|R_0^{(conv)}(r)|^2 + 0.2 |R_2^{(conv)}(r)|^2 \right) r^2 dr =: \\ &= E_{ex} Y_{mb} . \end{aligned} \quad (4.50)$$

Власні значення матриці (4.49) визначають енергію обмінної взаємодії електрона й дірки. Таким чином, ми отримуємо вісім власних значень. Три з них дорівнюють $5/2X$. Це відповідає оптично активному стану з повним спіновим моментом електрон-дірка, що дорівнює 1. П'ять власних значень дорівнюють $-3/2X$. Це відповідає оптично пасивному стану з повним спіновим моментом електрон-дірка, що дорівнює 2 (так званий темний стан). Отже, у багатозонній моделі валентної зони та однострунній моделі зони провідності 8-кратно вироджений електрон-дірковий енергетичний рівень розщеплюється на два рівні. Енергія розщеплення дорівнює

$$E_{sp} = 4 X = 4 E_{ex} Y_{mb} . \quad (4.51)$$

Оскільки розщеплення відбувається між оптично активним і пасивним станом, то величина розщеплення дає вагомий внесок у зсув Стокса у КТ.

Безпосередні обчислення електрон-діркової обмінної взаємодії та енергії розщеплення проведено для КТ гетеросистеми InAs/GaAs, параметри якої взято з робіт [42, 43, 81, 82]:

$$a_e^{(\text{InAs})} = -5.08 \text{ eV}, a_h^{(\text{InAs})} = 1 \text{ eV}, a_e^{(\text{GaAs})} = -7.17 \text{ eV}, a_h^{(\text{GaAs})} = 1.16 \text{ eV},$$

$$\varepsilon_1 = 15.15, \varepsilon_2 = 12.9,$$

$$m_e^{(1)} = 0.023 m_e, m_e^{(2)} = 0.063 m_e,$$

$$m_h^{(1)} = 0.41 m_e, m_h^{(2)} = 0.51 m_e,$$

$$U_{0;e} = 830 \text{ meV}, U_{0;h} = 262 \text{ meV}.$$

Спочатку проаналізовано результати, які стосуються випадку коли валентна зона описується простим параболическим законом дисперсії.

На рисунку 4.1 подано залежність енергії розщеплення між темними і світлими станами екситона внаслідок електрон-діркової обмінної взаємодії від радіуса КТ. Також подано різниці енергій (рисунок 4.1.Б):

$$1) \Delta E_{\text{sp;pol}} = E_{\text{sp;pol}} - E_{\text{spl}}, \quad (4.52)$$

де E_{spl} – енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів, яка обчислена без врахування поляризації і деформації, тобто коли припустити, що $U_d = 0$ і $U_p = 0$; $E_{\text{sp;pol}}$ – енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів, яка обчислена з врахуванням тільки внеском поляризаційних зарядів на межі КТ-матриця ($U_d = 0$ і $U_p \neq 0$);

$$2) \Delta E_{\text{sp;def}} = E_{\text{sp;def}} - E_{\text{spl}}, \quad (4.53)$$

де $E_{\text{sp;def}}$ – енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів, яка обчислена з врахуванням тільки внеском деформації КТ та матриці ($U_d \neq 0$ і $U_p = 0$);

$$3) \Delta E_{\text{sp;total}} = E_{\text{sp;total}} - E_{\text{spl}}, \quad (4.54)$$

де $E_{\text{sp;total}}$ – енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів, яка обчислена з врахуванням як деформації КТ-матриця, так і поляризаційних зарядів ($U_d \neq 0$ і $U_p \neq 0$).

З рисунка 4.1 видно, що ефекти поляризації та деформації чинять протилежні впливи на енергію розщеплення. Деформація КТ-матриця спричинює зменшення енергії розщеплення. Причиною такої залежності є зменшення інтеграла перекриття функцій електрона та дірки (4.28). Це також можна пояснити різними значеннями констант гідростатичного потенціалу деформації. Для електрона їхня різниця є більшою, ніж для дірки. Таким чином, потенціал деформації впливає на електрон і дірку з різною інтенсивністю. Це призводить до більшого зміщення просторового розташування хвильових функцій електрона та дірки. Внаслідок цього інтеграл перекриття зменшується, що, у свою чергу, спричиняє зменшення енергії розщеплення (крива 2 на рисунок 4.1.А).

Поляризаційні заряди, що виникають на межі КТ-матриця, формують поляризаційний потенціал самодії (4.4). Він має однакову форму для дірки та електрона. Однак, якщо враховувати поляризаційний потенціал, спостерігається протилежний ефект порівняно з деформацією: енергія розщеплення збільшується (крива 3 на рисунку 4.1.А). Це можна пояснити координатною залежністю поляризаційного потенціалу (див. рисунок 2 у [46]). Хоча в [46] розглядається інша гетеросистема КТ, але якісна залежність поляризаційного потенціалу залишається тією самою, оскільки діелектрична проникність КТ є більшою, ніж діелектрична проникність матриці. Тобто потенціал (4.4) ніби "підштовхує" хвильові функції електрона та дірки до межі КТ з обох боків. У результаті інтеграл перекриття збільшується, що призводить до зростання енергії розщеплення (крива 3 на рисунок 4.1.А) у порівнянні з випадком, коли поляризаційні заряди не враховуються. Цей результат для сферичної КТ також добре узгоджується з іншими дослідженнями [48].

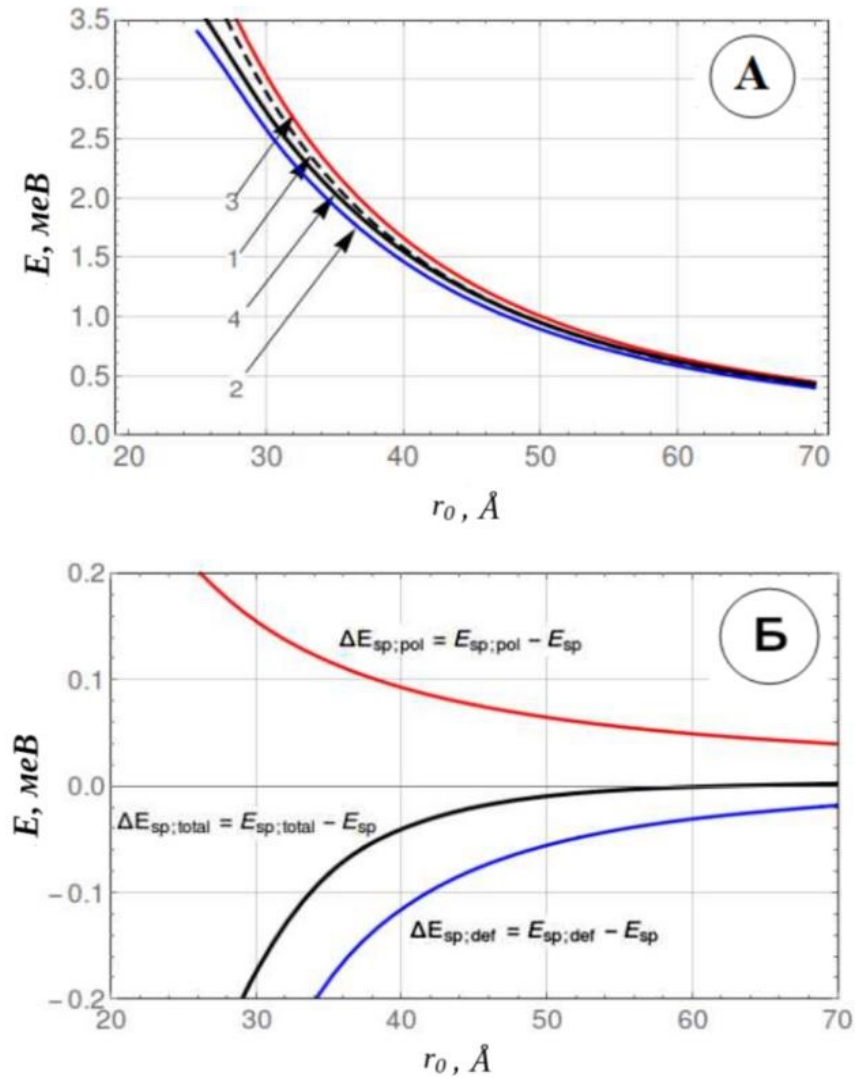


Рисунок 4.1. А) – енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів. 1 – без урахування поляризаційних і деформаційних ефектів; 2 – з урахуванням лише деформації квантової точки та матриці; 3 – з урахуванням лише поляризаційних зарядів; 4 – з урахуванням як поляризації, так і деформації. Б) – часткові внески: червона крива – лише поляризації ($\Delta E_{\text{sp};\text{pol}}$), синя крива – лише деформації ($\Delta E_{\text{sp};\text{def}}$), чорна крива – а також одночасно поляризації та деформації ($\Delta E_{\text{sp};\text{total}}$) у енергію розщеплення.

Щоб чітко бачити числові значення результатів, то на рисунку 4.1.Б подано відповідні різниці енергії розщеплення (4.30)-(4.32). Як видно ефекти

поляризації та деформації частково компенсуються. Некомпенсована область знаходиться при радіусах КТ менших $50 \text{ \AA}$. Однак і в цьому діапазоні сумарний вплив ефектів поляризації та деформації на енергію розщеплення темних і світлих станів екситона складає не більше 0.5 меВ при радіусах $20 \text{ \AA}$ і зменшується при збільшенні радіуса КТ.

Для багатозонної моделі валентної зони для дірок ми отримали таку ж якісну залежність енергії розщеплення від радіуса КТ, як і для однозонної моделі. Усі причини залежностей від поляризації та деформації залишаються тими самими, що й в однозонній моделі. Однак енергія розщеплення в багатозонній моделі дещо менша, ніж в однозонній. Ця залежність пов'язана з інтегралами перекриття у формулі (4.46). Вона містить добуток двох функцій Бесселя одного порядку $|R_{el}^{(conv)}(r)|^2 |R_0^{(conv)}(r)|^2$, які стосуються електрона і дірки, як і в однозонній моделі. Крім того, інтеграл перекриття включає добуток двох функцій Бесселя різного порядку $|R_{el}^{(conv)}(r)|^2 |R_2^{(conv)}(r)|^2$, що зменшує значення інтегралу перекриття. Саме тому в цій моделі енергія розщеплення є дещо меншою, ніж в однозонній моделі. Наприклад, для радіуса КТ $r_0 = 40 \text{ \AA}$ E_{spl} становить 1.39 меВ для моделі, де враховується складна структура валентної зони. У простій параболічній моделі валентної зони енергія розщеплення темних і світлих станів екситона при такому ж радіусі КТ $r_0 = 40 \text{ \AA}$ становить 1.51 меВ . Тобто результати відрізняються на 8% . Для менших радіусів КТ від $40 \text{ \AA}$ ця різниця дещо збільшується до 10% , а для більших радіусів – зменшується і прямує до нуля. Тобто при обчисленні розщеплення темних і світлих екситонних станів для КТ гетеросистеми InAs/GaAs можна користуватися простою параболічною моделлю зони провідності.

Крім того, відмінністю між цими двома моделями є кількість світлих і темних екситонних станів. В однозонній моделі є один темний стан, тоді як у багатозонній – п'ять. Кількість світлих екситонних станів в обох моделях однакова – три.

Слід відзначити, що в обидвох розглянутих моделях – як в однозонній, так і в багатозонній – сумарний внесок ефектів поляризації та деформації в енергію обмінної взаємодії між електроном і діркою є порівняно незначним. Це зумовлено тим, що ці два ефекти діють у протилежних напрямках і частково компенсують один одного. Така взаємна компенсація спостерігається на прикладі гетероструктур типу InAs/GaAs, де має місце суттєве неузгодження параметрів кристалічної ґратки, яке становить приблизно 7%, а також помітна різниця в діелектричних проникностях матеріалів, що досягає близько 15%. Внаслідок цього сумарний вплив обох ефектів на енергію обмінної взаємодії залишається малим.

З іншого боку, в гетеросистемах з кращою структурною і електричною сумісністю, таких як CdSe/CdS або GaAs/Al_xGa_{1-x}As, зазначені параметри відрізняються ще менше: зокрема, відносне неузгодження ґратки є меншим за 4%, а різниця в діелектричних проникностях - меншою за 10%. Це дозволяє вважати вплив поляризаційних та деформаційних ефектів несуттєвим і часто ним можна знехтувати без втрати точності в розрахунках. Саме такий підхід застосовано в наступному параграфі для сферичних нанокристалів типу ядро-оболонка CdSe/CdS під час обчислення електрон-діркової обмінної взаємодії та визначення енергії розщеплення між темними та світлими екситонними станами.

4.3. Вплив параметра неконцентричності та розмірів шарів сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка на обмінну взаємодію

Розглянуто СНКТЯО CdSe/CdS, що знаходиться у матриці. Електронний і дірковий спектри обчислено, використовуючи гамільтоніан (2.2) і метод розкладу за плоскими хвилями, що презентовано у розділі 2. Було проведено обчислення для розмірів шарів КТ таких, які є в експериментальних дослідженнях робіт [97, 98]. Радіус ядра $r_0=15\text{ \AA}$, а радіуси зовнішньої оболонки:

А) $r_1=23\text{ \AA}$;

Б) $r_1=31\text{ \AA}$;

В) $r_1=43\text{ \AA}$;

Г) $r_1=71\text{ \AA}$.

Тобто розглянуто тонкі та товсті оболонки.

Якщо в цих КТ концентричність порушена, тоді енергія електрона і дірки буде залежати від відстані D – розташування ядра відносно центру КТЯО. Залежності енергії основного стану електрона і дірки (за абсолютною величиною) подано на рисунок 4.2. З рисунка видно, що енергія електрона та дірки зростає, коли ядро КТ зміщується від спільного центру. Однак зі збільшенням радіуса оболонки ця залежність стає менш вираженою. Це зумовлено тим, що на електрон і дірку менше впливає друга гетерогема (оболонка-матриця). Крім того енергія дірки за абсолютною величиною є меншою від енергії електрона. Це зумовлено тим, що ефективна маса дірки є більшою. У зв'язку з цим на графіках більш помітною є залежність енергії основного стану електрона, ніж дірки від розташування ядра КТ. Отримані результати добре узгоджуються з результатами з розділу 2 для гетеросистеми GaAs/Al_{0,4}Ga_{0,6}As.

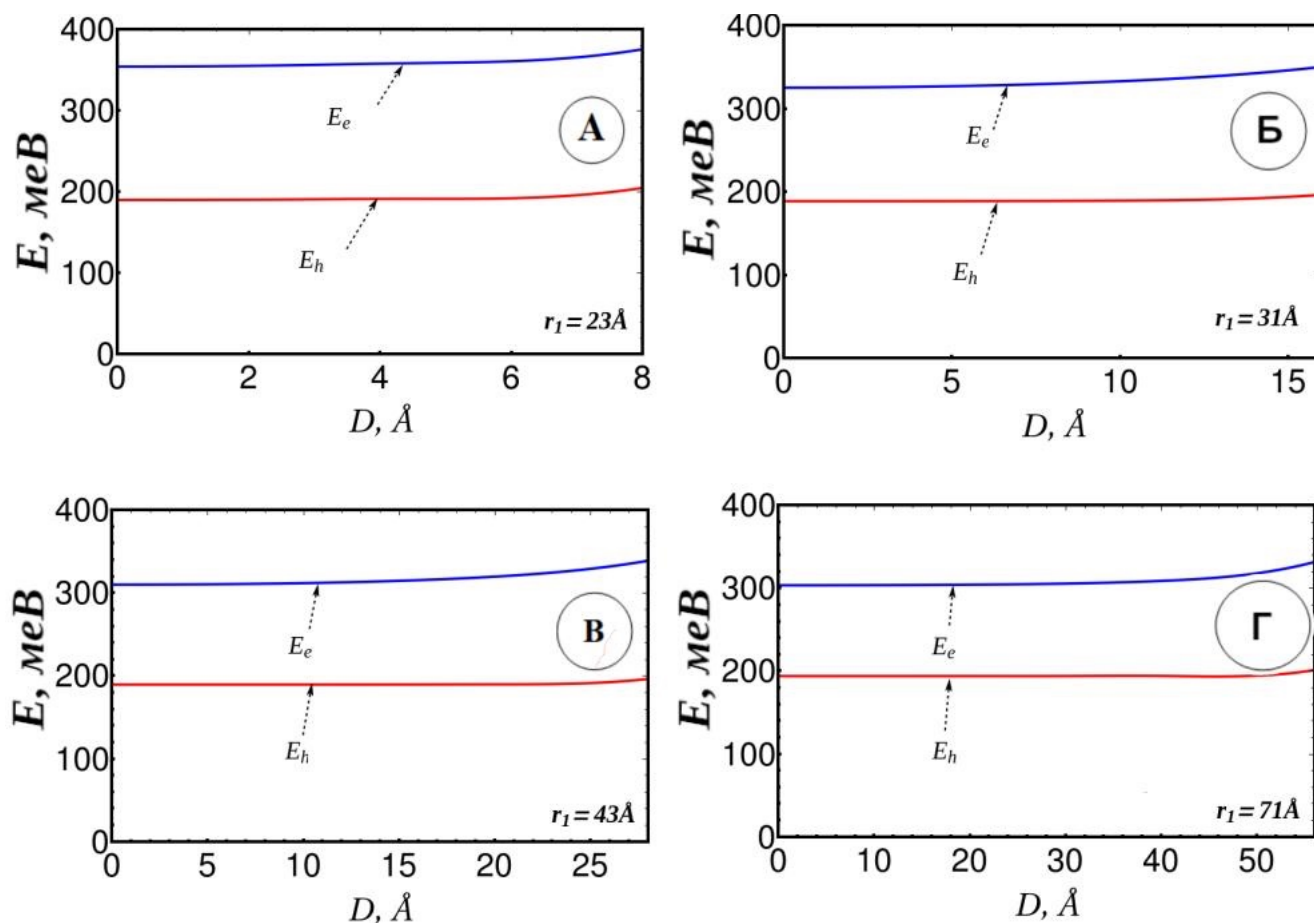


Рисунок 4.2. Енергія основного стану електрона та дірки як функція зміщення ядра D для різних радіусів оболонки. Радіус ядра становить $r_0 = 15 \text{ Å}$. Радіуси оболонки наведено на рисунку.

На основі знайдених значень енергії електрона та дірки і їхніх хвильових функцій було проведено обчислення енергії обмінної взаємодії на основі формул аналогічних до (4.44)-(4.51), в яких враховано інший вигляд хвильових функцій, зокрема у (4.44). Відносно зміщення просторового розподілу хвильових функцій електрона та дірки зумовлює зміни їхньої енергії обмінної взаємодії. Відповідно і енергія розщеплення темних і світлих екситонних станів буде залежати від відстані D від центру КТЯО. Результати розрахованої залежності енергії розщеплення, що зумовлена електрон-дірковою обмінною

взаємодією, від параметра D – зміщення ядра від спільного центру КТЯО подано на рисунку 4.3. З рисунка 4.3 видно, що енергія розщеплення в концентричній КТ ($D=0$) зменшується зі збільшенням радіуса оболонки від 23 до 71 Å. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними, опублікованими в [97].

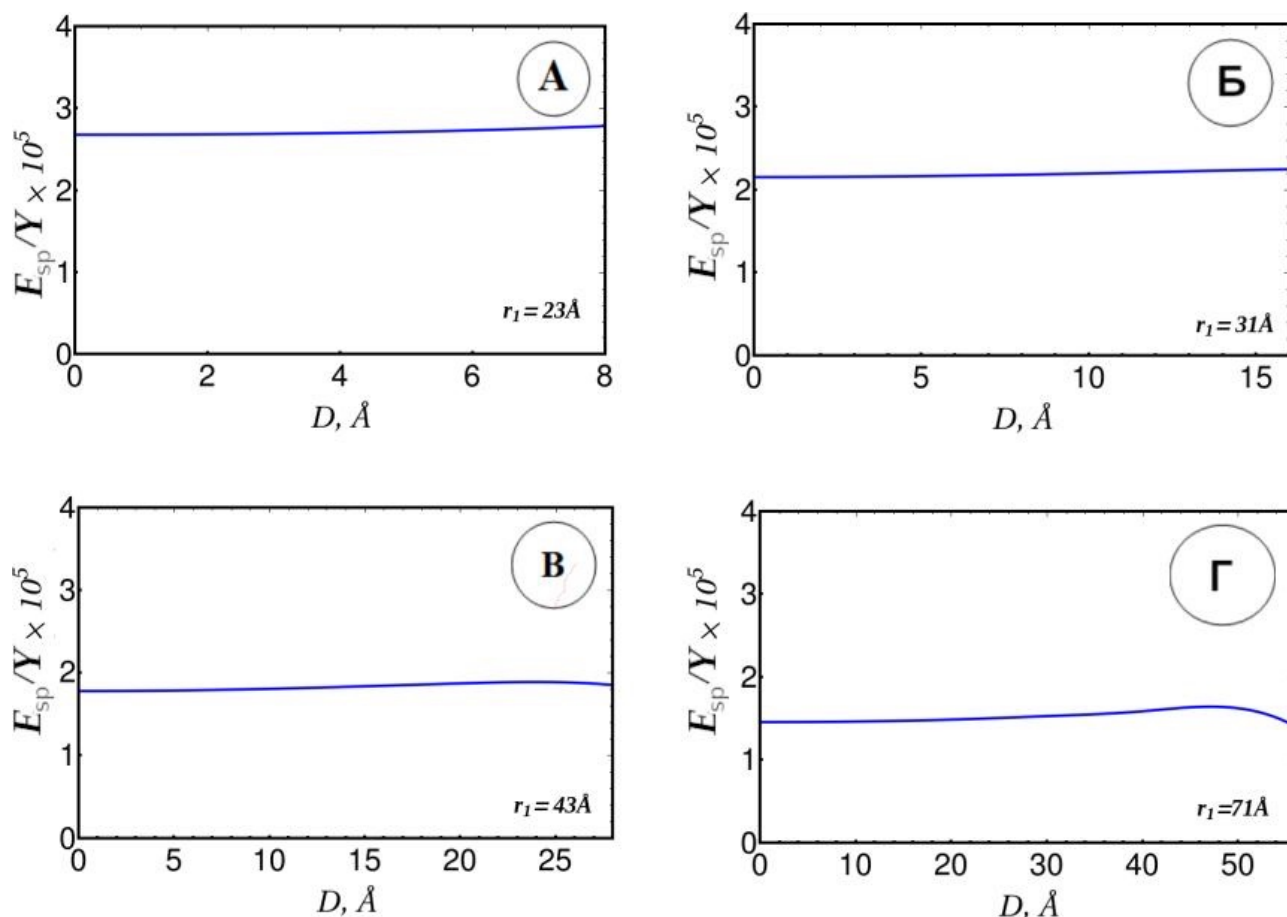


Рисунок 4.3. Безрозмірна енергія розщеплення темного та світлого екситонних станів як функція зміщення ядра D для різних радіусів оболонки. Радіус ядра становить $r_0 = 15$ Å. Радіуси оболонки наведено на рисунку.

Також спостерігається монотонне зростання обмінної енергії зі збільшенням відстані D для КТЯО з малим і середнім радіусом оболонки ($r_1 = 23$ Å) та ($r_1 = 31$ Å). Якщо радіус оболонки великий (наприклад, $r_1 = 43$ Å або $r_1 = 71$ Å), спостерігається немонотонна залежність. Таку поведінку можна пояснити на

основі розподілу густини ймовірності для електрона та дірки в СККТЯО (рисунок 4.4 і рисунок 4.5).

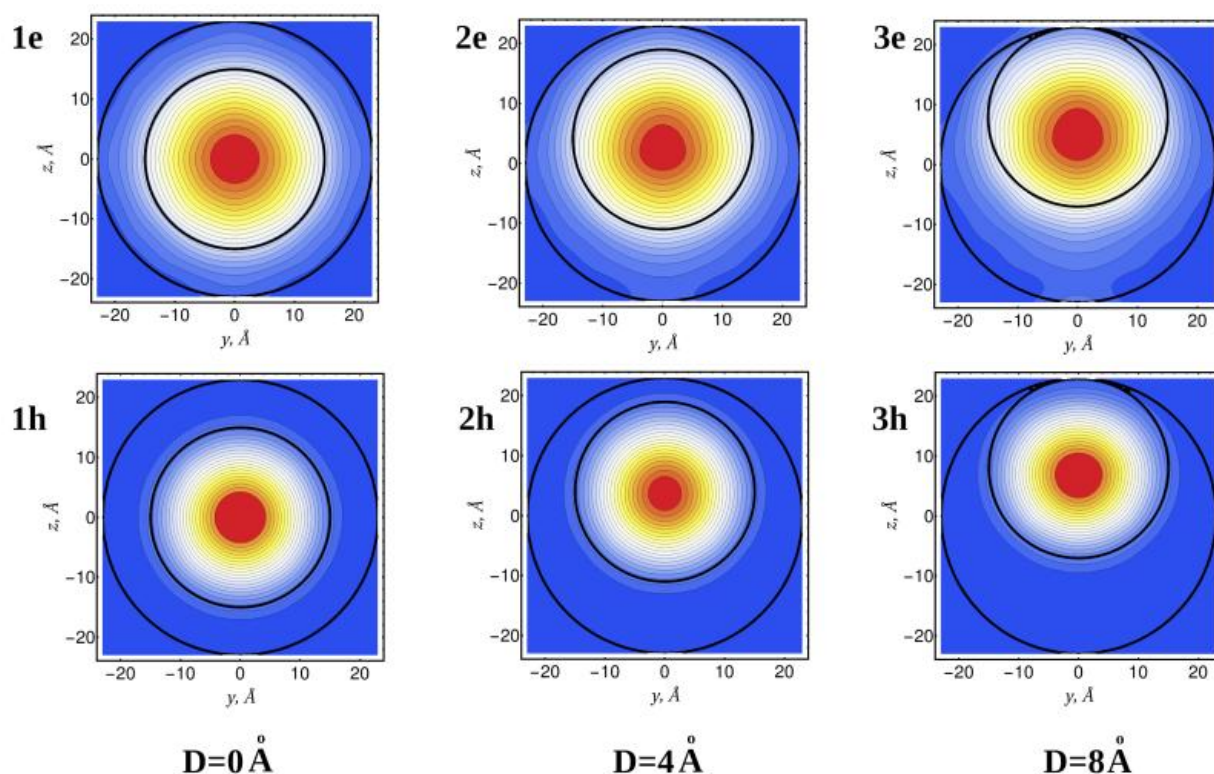


Рисунок 4.4. Розподіл густини ймовірності електрона (1e, 2e, 3e) та дірки (1h, 2h, 3h) у квантовій точці ядро-оболонка у площині XOY. Радіус оболонки $r_1 = 23 \text{ Å}$, радіус ядра $r_0 = 15 \text{ Å}$.

Зі збільшенням товщини оболонки (для СККТЯО) хвильова функція електрона проникає з ядра в оболонку через неглибоку потенціальну яму в ядрі КТ. Для дірки відповідна потенціальна яма є глибшою і ефективна маса дірки більша, що призводить до більш локалізованої хвильової функції в ядрі. У результаті перекриття хвильових функцій електрона і дірки зменшується, що спричиняє зниження значення інтегралу Y . Отже, обмінна взаємодія в СККТЯО зменшується зі збільшенням товщини оболонки. Однак при фіксованих розмірах ядра r_0 та оболонки r_1 зміщення ядра КТЯО від її центра супроводжується зростанням енергії обмінної взаємодії.

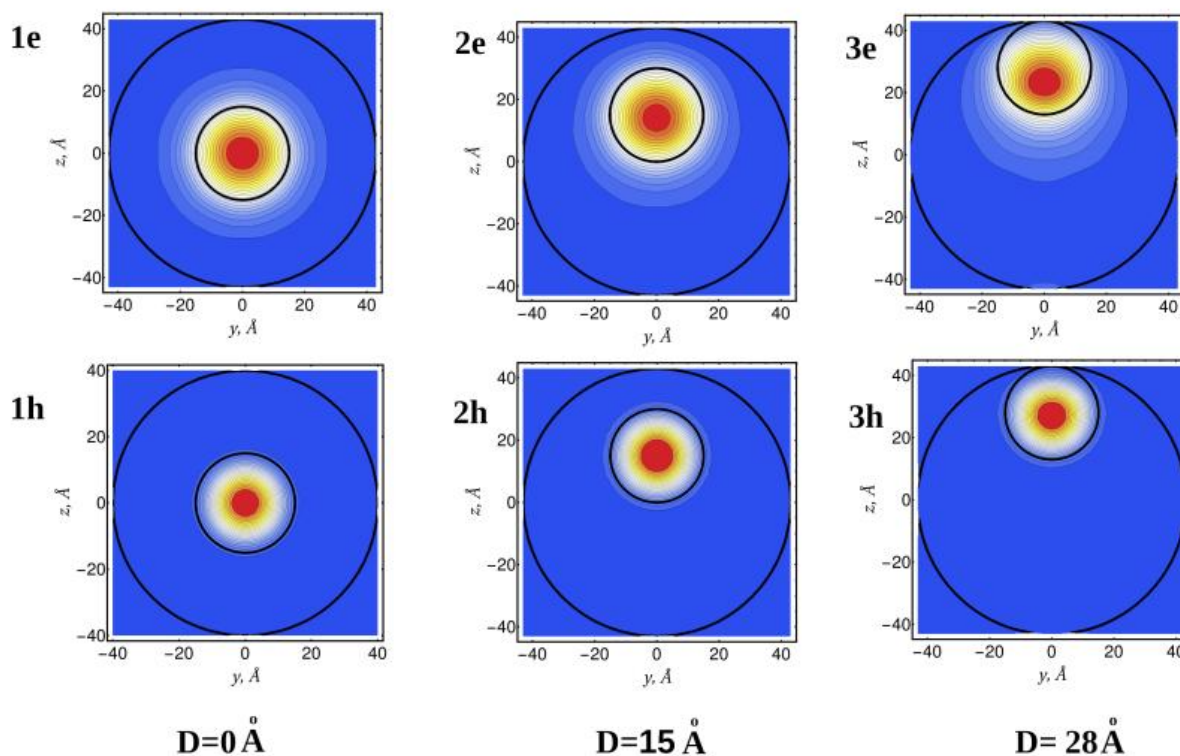


Рисунок 4.5. Розподіл густини ймовірності електрона (1e, 2e, 3e) та дірки (1h, 2h, 3h) у квантовій точці ядро-оболонка у площині XOY. Радіус оболонки $r_1 = 43 \text{ Å}$, радіус ядра $r_0 = 15 \text{ Å}$.

Наприклад, у випадку $r_1 = 23 \text{ Å}$ перекриття хвильових функцій електрона та дірки монотонно зростає зі зміщенням ядра. Це пояснюється тим, що електрон “відчуває” вплив межі оболонка-матриця при будь-якому зміщенні ядра. У випадку $r_1 = 43 \text{ Å}$ електрон не відразу “відчуває” вплив межі оболонка-матриця, тому зростання відбувається повільно і майже непомітно при малих зміщеннях ядра. Однак, коли зміщення стає значним (фрагмент 3e на рисунку 4.5) і ядро наближається до межі оболонка-матриця, цей вплив стає помітним, і хвильова функція електрона витісняється з ядра в протилежний бік зміщення. Для дірки подібна ситуація не спостерігається, оскільки вона набагато сильніше утримується потенціальною ямою. Як результат, перекриття хвильових функцій зменшується, що призводить до зниження обмінної взаємодії.

Висновки до розділу 4

1. Для простої сферичної КТ розраховано електрон-діркову взаємодію, що враховує поляризаційні заряди на поверхні КТ та деформацію КТ-матриця. Для гетеросистеми InAs/GaAs показано, що деформація КТ-матриця призводить до зменшення енергії розщеплення темних і світлих екситонних станів, в той час як поляризація збільшує цю енергію. Відповідно їхні впливи частково компенсуються, а для радіусів КТ більших $50 \text{ \AA}$ – повністю. Отримано, що загальний ефект зменшує енергію розщеплення на $0,2 \text{ меВ}$ для радіуса сферичної КТ $30 \text{ \AA}$ і на $0,02 \text{ меВ}$ для радіуса $50 \text{ \AA}$ для гетеросистеми InAs/GaAs. Для більших радіусів КТ ця різниця зникає. Причина такої залежності полягає в просторових змінах розподілу хвильових функцій електрона і дірки у простій сферичній КТ.
2. Встановлено, що ефекти поляризації та деформації на межі КТ-матриця InAs/GaAs чинять незначний вплив на енергію електрон-діркової обмінної взаємодії через їхню компенсацію. Поляризація цю енергію збільшує, а деформація — її зменшує. Для КТ гетеросистем з меншими різницями параметрів ґратки та діелектричних проникностей шарів, ніж в КТ гетеросистеми InAs/GaAs, впливом поляризації і деформації на межі КТ-матриця можна знехтувати, що і було зроблено для СНКТЯО CdSe/CdS.
3. Для СНКТЯО CdSe/CdS визначено енергії та хвильові функції основного стану електрона та дірки, а також досліджено їхні залежності від товщини оболонки та зміщення ядра в КТЯО. Результати показують, що зміщення ядра змінює симетрію системи і призводить до зростання енергій електрона та дірки за абсолютною величиною. Для КТЯО з більшим радіусом оболонки ($r_1 = 43 \text{ \AA}$,

$r_1 = 71 \text{ \AA}$) цей ефект проявляється повільніше, ніж для КТЯО з меншим радіусом оболонки ($r_1 = 23 \text{ \AA}$, $r_1 = 31 \text{ \AA}$).

4. Розраховано обмінну енергію у СНКТЯО CdSe/CdS, що визначає розщеплення на темні і світлі стани екситона. Встановлено, що енергія розщеплення між темними і світлими екситонними станами зменшується з ростом радіуса оболонки, а зміщення ядра з центру КТЯО спричиняє її зростання. Встановлено, що для малих радіусів оболонки ($r_1 = 23 \text{ \AA}$, $r_1 = 31 \text{ \AA}$) обмінна енергія зростає монотонно, а для великих ($r_1 = 43 \text{ \AA}$, $r_1 = 71 \text{ \AA}$) – немонотонно, що пов'язано з взаємним просторовим розташуванням хвильових функцій електрона та дірки. Отримані результати узгоджуються з експериментальними даними.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ЕЛЕКТРОННІ І ДІРКОВІ СТАНИ СФЕРИЧНОЇ НЕКОНЦЕНТРИЧНОЇ КВАНТОВОЇ ТОЧКИ ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОНКА

У цьому розділі розглядається вплив зовнішнього електричного поля на електронні та діркові стани СНКТЯО. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на КТЯО актуальне для керування їхніми оптичними та електронними властивостями. Це дозволяє оптимізувати елементи на основі КТЯО, зокрема лазери, фотодетектори й сенсори.

Для аналізу впливу електричного поля використовується метод плоских хвиль. Розглядаються різні випадки зміщення ядра від спільного центра нанокристала у напрямку зовнішнього електричного поля і в протилежному напрямку. Таке зміщення значно впливає на розподіл густини ймовірності електронної та діркової хвильових функцій. Для цих варіантів проведено розрахунки залежності енергії електрона і дірки від величини зовнішнього електричного поля. Аналізується розщеплення енергетичних рівнів збуджених станів електрона і дірки. Визначено умови, за яких це розщеплення зменшується або взагалі зникає. Зокрема, розглядаються конфігурації розташування ядра квантової точки та відповідні значення електричного поля, при яких спостерігається відновлення сферичної симетрії електронної або діркової густини розподілу заряду.

Додатково, на основі отриманих енергетичних спектрів було виконано розрахунки ефективної оптичної щільності КТЯО. Було встановлено її залежність від напруженості зовнішнього електричного поля. Окремо визначено критичні значення електричного поля для СНКТЯО, при яких ефективна оптична щільність набуває такого ж значення, як і у структурі СККТЯО.

Результати проведених досліджень опубліковані у наукових роботах [4*, 9*, 12*].

5.1. Модель і метод розрахунку електронних і діркових станів сферичної неконцентричної квантової точки в електричному полі

Розглянуто напівпровідникову СНКТЯО. Радіус ядра КТ становить r_0 , а радіус оболонки – r_1 . КТЯО характеризується ефективною масою електрона m_0 у ядрі та m_1 в оболонці. КТ розміщена в масивній матриці з ефективною масою електрона m_2 . Додатково вважається, що сталі ґратки матеріалів гетеросистеми та їхні діелектричні проникності мають близькі значення, через що нехтується вплив поляризаційних і деформаційних ефектів. Використовується середнє значення діелектричної проникності ϵ . У цьому розділі значна увага приділяється випадку, коли ядро КТ зміщене від центру КТЯО на відстань D уздовж осі z (як показано на рисунку 5.1), де $r_1 - r_0 \leq D$, тобто ядро не виходить за межі оболонки. До описаної наногетеросистеми прикладено незмінне стаціонарне зовнішнє електричне поле напруженістю:

$$\vec{F} = (F_x, F_y, F_z). \quad (5.1)$$

Відповідно потенціальна енергія взаємодії електрона з зовнішнім прикладеним електричним полем набуде вигляду:

$$V(\vec{r}) = -\vec{d} \cdot \vec{F} = e \vec{r} \cdot \vec{F} = e(x F_x + y F_y + z F_z), \quad (5.2)$$

де $\vec{d}$ – дипольний момент, e – елементарний заряд ($-e$ – заряд електрона).

Надалі розглядається випадок, що електричне поле напрямлене вздовж осі z . Тому

$$\vec{F} = (0, 0, F_z) = (0, 0, F). \quad (5.3)$$

Використовуючи систему одиниць, де енергії вимірюються в одиницях ефективної енергії Рідберга $Ry^* = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_b^{*2}}$, а відстані – в одиницях ефективного

радіуса Бора $a_b^* = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_0 e^2}$ (як і в розділі 2), гамільтоніан електрона у СНКТЯО

набуде вигляду:

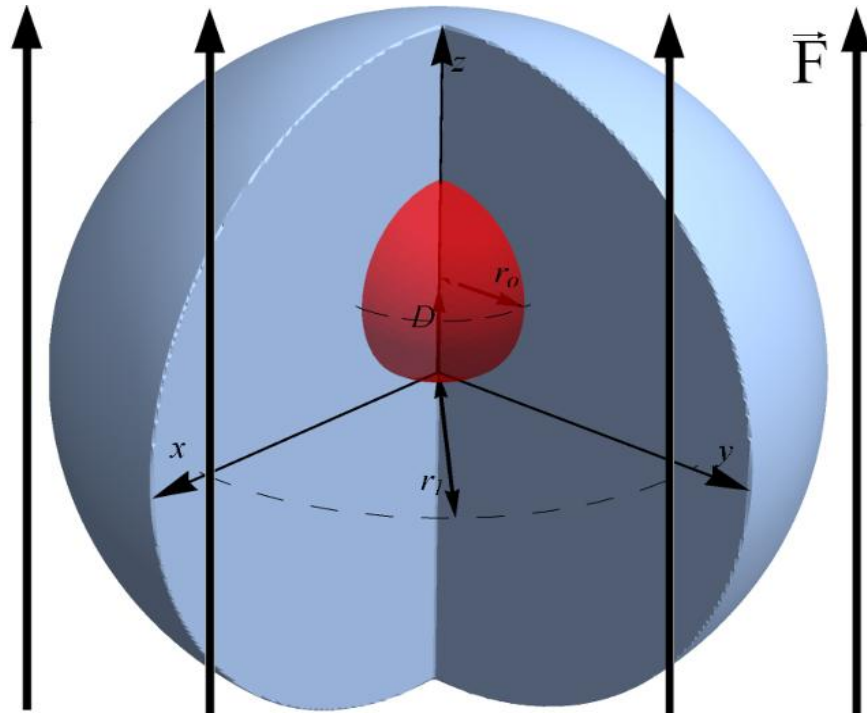


Рисунок 5.1. Геометрична модель СНКТЯО і прикладене зовнішнє електричне поле напруженістю $\vec{F}$. Радіус ядра – r_0 , радіус оболонки r_1 , D – відстань, на яку зміщено ядро від центра КТЯО.

$$\hat{H} = -\nabla \cdot \left(\frac{m_0}{m(\vec{r})} \nabla \right) + \tilde{U}(\vec{r}) + \tilde{V}(\vec{r}), \quad (5.4)$$

де

$$m(\vec{r}) = \begin{cases} m_0, & \vec{r} \in \text{ядро}, \\ m_1, & \vec{r} \in \text{оболонка}, \\ m_2, & \vec{r} \in \text{матриця} \end{cases}$$

– ефективна маса електрона у наносистемі,

$$\tilde{V}(\vec{r}) = V(\vec{r})/Ry^*,$$

$$\tilde{U}(\vec{r}) = U(\vec{r})/Ry^*,$$

а потенціальна енергія обмеження $U(\vec{r})$ має вигляд (2.4)

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in \text{ядро}, \\ U_{01}, & \vec{r} \in \text{оболонка}, \\ U_{02}, & \vec{r} \in \text{матриця}. \end{cases}$$

Надалі значок тильди всюди опускається.

Для розв'язання рівняння Шредінгера для електрона з гамільтоніаном (5.4), як і в розділі 2, використано метод розкладу за плоскими хвилями, згідно з яким хвильову функцію електрона подано у вигляді розкладу:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n_x, n_y, n_z} C_{n_x, n_y, n_z} \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z), \quad (5.5)$$

де

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp \{ i [(k_x + n_x K_x) x + (k_y + n_y K_y) y + (k_z + n_z K_z) z] \}$$

– плоскі хвилі, які є ортонормовані

$$\int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'_x, n'_y, n'_z}^{(0)*}(x, y, z) \psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) dx dy dz = \delta_{n'_x, n'_y, n'_z}$$

в кубі з ребром L , в якому перебувають КТЯО і матриця. Центр куба знаходиться у початку координат.

Відповідні матричні елементи кінетичної та потенціальної енергії обмеження виражено формулами (2.12) і (2.13) з розділу 2:

$$T_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 [n'_x n_x + n'_y n_y + n'_z n_z] I_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z},$$

$$U_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z} = U_{02} \delta_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z} + \frac{1}{L^3} \left\{ (U_{01} - U_{02}) S_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z}(r_1) - U_{01} S_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z}(r_0) e^{i\vec{D} \cdot \vec{\lambda}} \right\},$$

де

$$S_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z}(b) = 4\pi \begin{cases} \frac{b^3}{3}, & n_x = n'_x \wedge n_y = n'_y \wedge n_z = n'_z, \\ \frac{\sin(\lambda b) - \lambda b \cos(\lambda b)}{\lambda^3}, & n_x \neq n'_x \vee n_y \neq n'_y \vee n_z \neq n'_z, \end{cases}$$

а

$$I_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z} = \frac{m_0}{L^3} \left(\left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_1} \right) S_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z}(r_0) e^{i\vec{D} \cdot \vec{\lambda}} + \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) S_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z}(r_1) \right) + \frac{m_0}{m_2} \delta_{n'_x, n'_y, n'_z, n_x, n_y, n_z}.$$

Вектори $\vec{D}$ і $\vec{\lambda}$ виражаються формулами:

$$\vec{D} = (0, 0, D),$$

і

$$\vec{\lambda} = \frac{2\pi}{L} ((n'_x - n_x), (n'_y - n_y), (n'_z - n_z))$$

відповідно.

Матричний елемент потенціальної енергії (5.2), що зумовлена взаємодією електрона з прикладеним зовнішнім електричним полем, яке напрямлене вздовж осі z , отримано у вигляді:

$$V_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} = F L \delta_{n'_x, n_x} \delta_{n'_y, n_y} \begin{cases} 0, & n'_z = n_z, \\ \frac{-i(-1)^{n_z - n'_z}}{2\pi(n_z - n'_z)}, & n'_z \neq n_z \end{cases} \quad (5.6)$$

Лінійну однорідну систему рівнянь

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \left(T_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} + U_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} V_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} - E \delta_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} \right) C_{n_x, n_y, n_z} = 0 \quad (5.7)$$

або

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \left(H_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} - E \delta_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} \right) C_{n_x, n_y, n_z} = 0, \quad (5.8)$$

де

$$H_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} = T_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} + U_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} V_{\substack{n'_x, n'_y, n'_z \\ n_x, n_y, n_z}} \quad (5.9)$$

записано у матричній формі

$$\begin{pmatrix} H_{\substack{-n_{max}, -n_{max}, -n_{max} \\ -n_{max}, -n_{max}, -n_{max}}} & \dots & H_{\substack{-n_{max}, -n_{max}, -n_{max} \\ n_{max}, n_{max}, n_{max}}} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{\substack{n_{max}, n_{max}, n_{max} \\ -n_{max}, -n_{max}, -n_{max}}} & \dots & H_{\substack{n_{max}, n_{max}, n_{max} \\ n_{max}, n_{max}, n_{max}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\substack{-n_{max}, -n_{max}, -n_{max}}} \\ \dots \\ C_{\substack{n_{max}, n_{max}, n_{max}}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_{\substack{-n_{max}, -n_{max}, -n_{max}}} \\ \dots \\ C_{\substack{n_{max}, n_{max}, n_{max}}} \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

або

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = E \mathbf{C}. \quad (5.11)$$

Діагоналізація матриці $\mathbf{H}$ та врахування умови нормування для вектора $\mathbf{C}$

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} |C_{n_x, n_y, n_z}|^2 = 1$$

дає змогу визначити енергію електрона й усі невідомі коефіцієнти C_{n_x, n_y, n_z} , а відповідно й хвильову функцію (5.5).

Як і в розділі 2, потрібна точність результатів досягається, коли суму в розкладі (5.5) обмежити [78-80]

$$n_x \in [-n_{\max}, \dots, n_{\max}], n_y \in [-n_{\max}, \dots, n_{\max}], n_z \in [-n_{\max}, \dots, n_{\max}], \quad n_{\max} = 7$$

і розглядати $L=2.5 + 2r_1$.

Виходячи з моделі, згідно з якою валентна зона може бути описана простою ізотропною параболічною дисперсійною залежністю, у розрахунках вводяться ефективні маси дірки. Це наближення дозволяє застосовувати аналогічні математичні підходи для опису як електронних, так і діркових станів у напівпровідникових наноструктурах. Оскільки енергетичний спектр діркових станів може бути визначений у рамках аналогічної моделі, всі отримані формули для електронних стнів були безпосередньо застосовані і до діркових станів. При цьому здійснено відповідну заміну ефективних мас частинок, потенціалу обмеження, а також враховано знак заряду дірки, що впливає на взаємодію із зовнішніми електричним полем.

Такий підхід дозволяє отримати узгоджені результати для обох типів носіїв заряду, а також проаналізувати особливості їхньої залежності в різних фізичних умовах. Зокрема, це дає змогу простежити також, як змінюються енергетичні рівні дірки у відповідь на варіацію геометричних параметрів наноструктури, напруженості електричного поля або зміщення ядра КТЯО від спільного центру.

Безпосередні розрахунки та числові результати, що стосуються як електронних, так і діркових станів у СНКТЯО, детально представлені у наступному параграфі. У ньому розглянуто енергетичні спектри носіїв заряду, їхні хвильові функції, а також проаналізовано вплив геометричних параметрів системи на структуру енергетичних рівнів електрона і дірки.

5.2. Електронні і діркові спектри та ефективна оптична щільність сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка в електричному полі

Обчислення проведено для СНКТЯО гетероструктури $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x = 0.4$, використовуючи фізичні параметри, як у розділі 3, однак розглянуто матрицю, у якій розрив зон між оболонкою КТ і матрицею є дуже великим. Тому приймається, що $U_{02} = 6000$ меВ. Залежність енергетичних рівнів електрона та дірки від величини прикладеного електричного поля вздовж осі z подано на рисунку 5.2. Тут розглянуто три випадки:

- концентричний випадок $D = 0$ (перша колонка графіків (А, Г, Є, И, Й, М) на рисунку 5.2);
- випадок, коли центри ядра і оболонки зміщені на відстань $D = (r_1 - r_0)/2$ (друга колонка графіків (Б, Д, Ж, І, К, Н) на рисунку 5.2);
- випадок $D = (r_1 - r_0)$, коли межі ядра і оболонки дотикаються (третя колонка графіків (В, Е, З, Ї, Л, О) на рисунку 5.2).

У всіх цих випадках радіус ядра сферичної КТЯО становить $r_1 = 50$ Å.

З графіків на рисунку 5.2 видно, що залежність енергії дірки обчислена у діапазоні значень електричного поля від $-60 \cdot 10^6$ В/м до $60 \cdot 10^6$ В/м, тоді як для електрона цей діапазон становив $-200 \cdot 10^6$ В/м до $200 \cdot 10^6$ В/м. Такий вибір діапазонів зумовлений методом плоских хвиль, який вимагає існування нескінченно високих потенціальних стінок на межах куба зі сторонами довжиною L .

Енергетична модель потенціальних ям і бар'єрів схематично зображена на рисунку 5.3, де видно, що зі збільшенням величини електричного поля зони нахиляються ще більше. Тому при великих значеннях напруженості електричного поля можуть виникати умови, за яких електрон чи дірка з найбільшою ймовірністю будуть перебувати в області від r_2 до L , тобто поблизу поверхні куба зі стороною L . Відповідно енергетичні рівні електрона чи дірки

також будуть розташовуватися в цій області (рисунк 5.3).

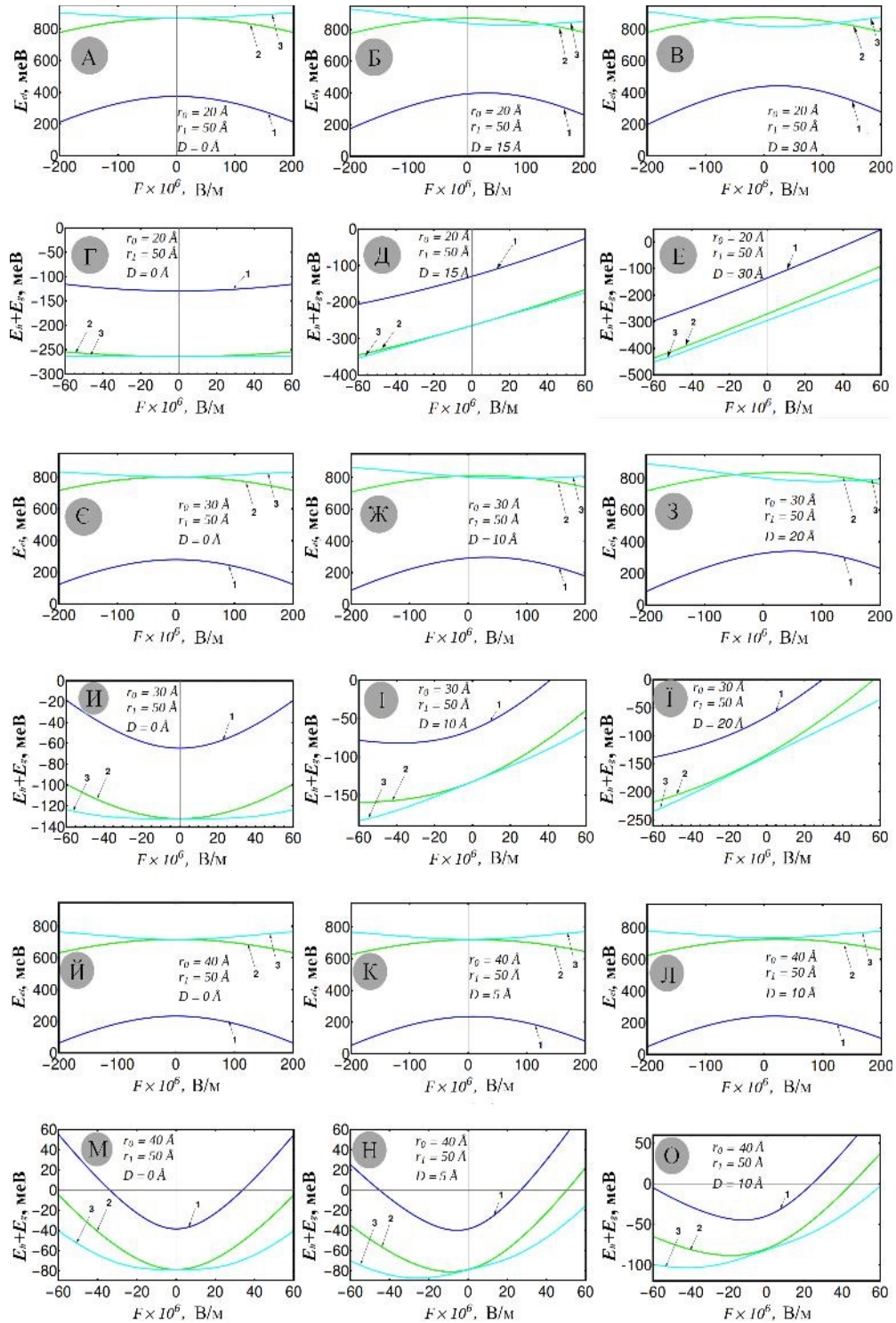


Рисунок 5.2. Енергетичні рівні електрона (рисунки А, Б, В, Є, Ж, З, Й, К, Л) і дірки (рисунки Г, Д, Е, И, І, М, Н, О) як функції електричного поля. 1 – енергія основного стану (s-подібні рівні); 2, 3 – енергії збуджених станів (р-подібні рівні); 2 – магнітне квантове число $|m_l| = 0$; 3 — $|m_l| = 1$.

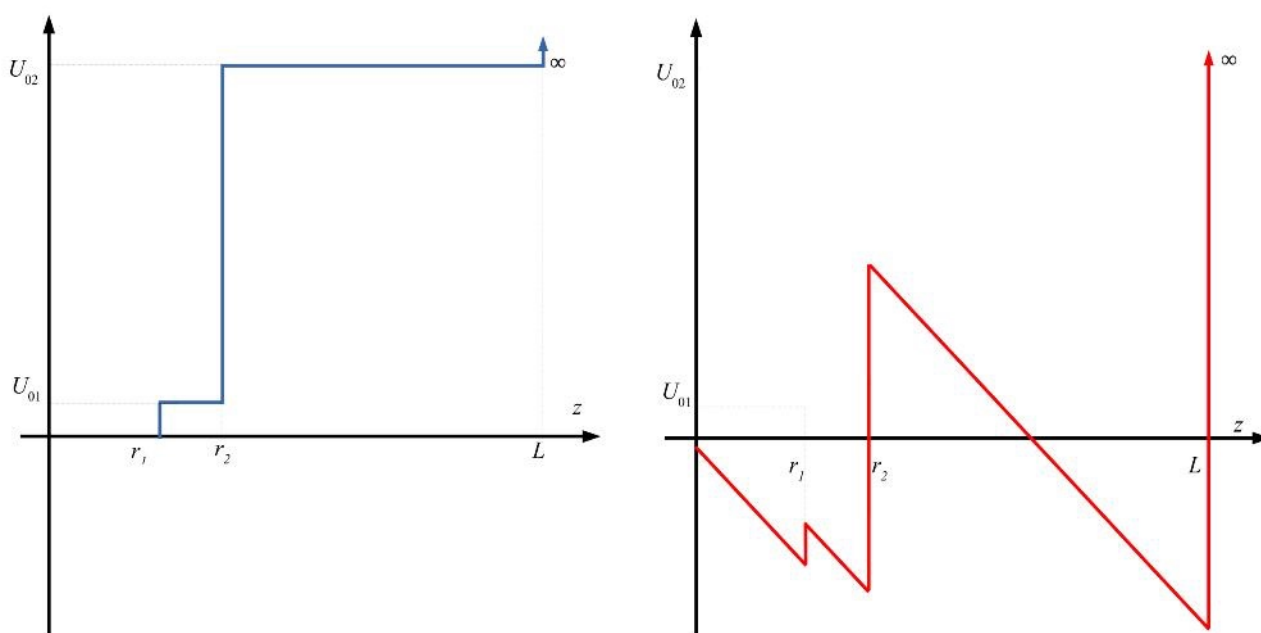


Рисунок 5.3. Енергетична модель потенціальних ям і бар'єрів у z -напрямку для СККТЯО без електричного поля (ліва частина; синій колір) та з електричним полем (права частина; червоний колір).

Оскільки L є великим, то ця ситуація відповідає випадку, коли частинка (електрон або дірка) покидає КТЯО. У дисертації не розглядаються такі випадки. Таким чином, для електрона та дірки існують певні значення електричного поля, при яких відбувається зазначений процес. Тому для вибраних радіусів ядра, оболонки та зміщення ядра від центру КТЯО (як на рисунку 5.2) значення електричного поля, при яких не спостерігається вихід електрона або дірки з КТЯО, є тими, що зазначені вище. Оскільки ефективні маси дірок є більшими, їхня енергія відповідно нижча за абсолютною величиною. Отже, тунельний ефект у матрицю для дірок може відбуватися при менших значеннях електричного поля.

У випадку СККТЯО прикладене електричне поле спричиняє розщеплення енергетичних $1p$ -подібних рівнів електрона і дірки (рисунки 5.2 А, Г, Є, И, Й, М). Однак у випадку СНКТЯО енергетичні рівні електрона і дірки розщеплюються навіть в нульовому електричному полі за магнітним квантовим

числом $|m_l|$. Величина розщеплення залежить від розміру шарів КТЯО, що проаналізовано у розділі 2. Крім того, також там же доведено, що розщеплення p -подібних рівнів може змінювати порядок розташування. В електричному полі ці рівні можуть знову стати виродженими або розщеплення може ще збільшитися.

Для СНКТЯО якщо електричне поле спрямоване вздовж осі z ($F \uparrow z$, $F > 0$), то електричне поле «штовхає» електрон із зсунутого ядра до оболонки в напрямку $-z$ (протилежно до напрямку електричного поля). У цьому випадку відбуваються компенсаційні ефекти. Тобто, при певному значенні величини електричного поля відновлюється початкова сферична симетрія (подібно до випадку СККТЯО). Подальше збільшення величини електричного поля знову порушує цю сферичну симетрію. Тому для енергії основного стану, з збільшенням величини напруженості електричного поля, спостерігається максимум у залежності $E(F)$. Наприклад, це спостерігається на рисунку 5.2. Також слід відзначити, що p -подібні рівні можуть мати 1 або 2 точки відновлення виродження (для $D > 0$). Одна точка відновлення виродження завжди спостерігається, коли $F > 0$. Друга точка може виникнути при $D > 0$ і $F < 0$, коли одночасно і змінюється порядок p -подібних рівнів.

Для підтвердження висновків щодо відновлення початкової сферичної симетрії побудовано графіки, що ілюструють розподіл густини ймовірності електрона в основному стані для СНКТЯО при різних значеннях напруженості електричного поля (рисунок 5.4). Можна спостерігати, що від'ємні значення (коли поле спрямоване протилежно до осі z) напруженості електричного поля спричиняють подальше зсування максимуму густини ймовірності вздовж осі z (рисунок 5.4, $F < 0$). Тоді як додатні значення ($F > 0$) призводять до відновлення сферичної симетрії ($F = 65 \cdot 10^6$ В/м) та до подальшого зсування максимуму густини ймовірності в протилежному напрямку до осі z .

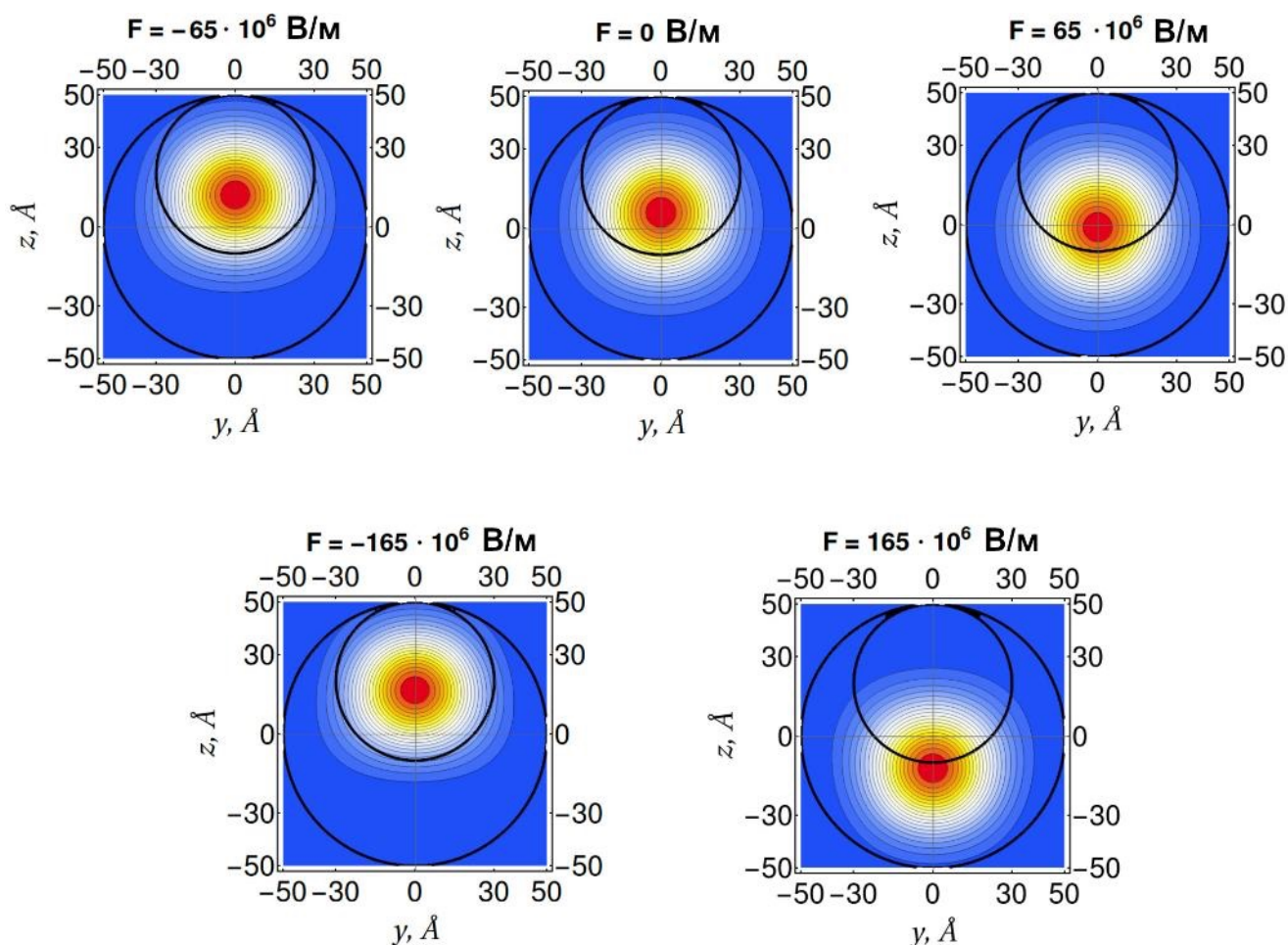


Рисунок 5.4. Проекція густини ймовірності розташування електрона в СНКТЯО при різних значеннях величини напруженості прикладеного електричного поля. Радіус ядра $r_0 = 30 \text{ Å}$, радіус оболонки $r_1 = 50 \text{ Å}$, зміщення ядра $D = 20 \text{ Å}$. Значення напруженості електричного поля вказано на рисунку.

Подібні залежності енергії від величини електричного поля також спостерігаються і для діркових станів у СНКТЯО. При цьому відновлення сферичної симетрії для СНКТЯО відбудеться при від'ємних і менших за абсолютною величиною значеннях напруженості електричного поля.

Маючи залежності електронних і діркових станів від величини напруженості електричного поля у СНКТЯО, можна визначити ефективну оптичну щілину, як функцію напруженості електричного поля. Цей результат зображений на рисунку 5.5. З рисунка 5.5 видно, що для СККТЯО (криві 1,

рисуюнок 5.5), прикладання зовнішнього електричного поля зменшує ефективну оптичну щілину. Також видно, що при відсутності електричного поля ($F = 0$ В/м) ефективна оптична щілина більша у випадку СНКТЯО. Крім того, чим більше зміщення ядра D (більший параметр неконцентричності), тим більша оптична щілина (криві 1, 2, 3 на рисунку 5.5 при $F = 0$ В/м).

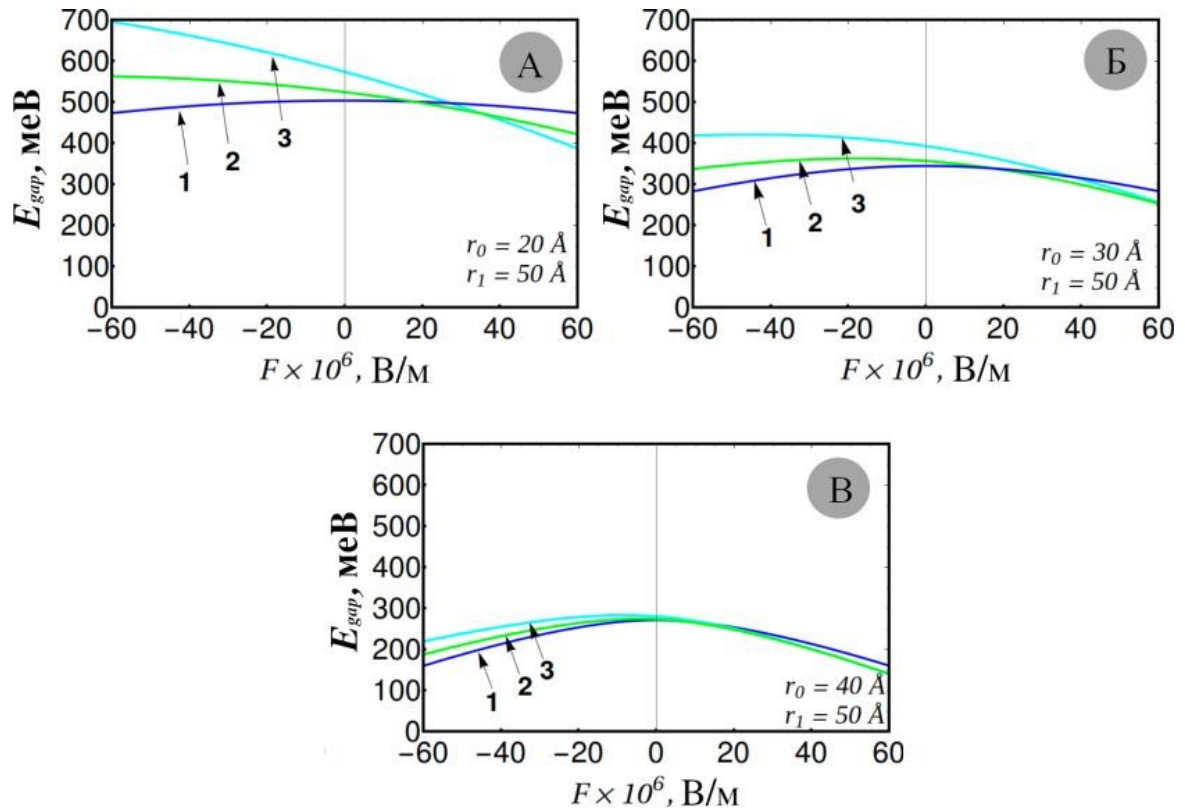


Рисунок 5.5. Ефективна оптична щілина ($E_{\text{gap}} = E_e - E_h - E_g$) як функція величини напруженості електричного поля у СНКТЯО. Радіус оболонки $r_1 = 50$ Å. Радіуси ядра СНКТЯО: $r_0 = 20$ Å (рисуюнок А), $r_0 = 30$ Å (рисуюнок Б), $r_1 = 40$ Å (рисуюнок В). Крива 1 відповідає концентричній КТЯО $D = 0$; крива 2 відповідає $D = (r_1 - r_0)/2$; крива 3 відповідає $D = (r_1 - r_0)$.

Прикладене ненульове електричне поле спричиняє суттєву зміну величини оптичної щілини, впливаючи на енергетичні рівні як електронів, так і дірок. Зокрема, коли напруженість електричного поля збільшується, відбувається

зростання енергетичних рівнів електронів, тоді як енергетичні рівні дірок, навпаки, знижуються. Це призводить до збільшення ефективної оптичної щільності, що суттєво впливає на оптичні властивості КТ. У протилежному випадку, коли взаємне зміщення рівнів змінюється у зворотному напрямку (енергія електрона падає, а дірки зростає), спостерігається зменшення величини ефективної оптичної щільності.

Таким чином, зміна напруженості прикладеного електричного поля дозволяє керувати значенням ефективної оптичної щільності та добиватися її відповідності значенням, характерним для системи СККТЯО. Це спостерігається на перетинах кривої 1 з кривими 2 і 3 (рисунок 5.5), що вказує на можливість регулювання енергетичних параметрів системи за допомогою електричного поля. Звісно, досягнення таких змін відбувається при різних значеннях напруженості електричного поля, а залежність між напруженістю та величиною оптичної щільності не є лінійною. Вона змінюється внаслідок ефектів, пов'язаних із просторовою локалізацією хвильових функцій електронів та дірок та дією самого електричного поля.

Зміна ефективної оптичної щільності у КТЯО безпосередньо впливає на положення максимуму спектра поглинання та фотолюмінесценції. Зі збільшенням ефективної оптичної щільності спектральні піки зсуваються в бік коротших хвиль (синій зсув), а зі зменшенням — у бік довших хвиль (червоний зсув). Це і визначає колір випромінювання, енергію фотонів та ефективність перетворення світла у світлодіодах, лазерах, сонячних елементах та фотодетекторах.

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що зміщення ядра відносно оболонки в СНКТЯО значно впливає на енергетичні рівні електрона та дірки. Це зміщення змінює симетрію КТЯО та взаємодію з прикладеним електричним полем (яке паралельно чи антипаралельно напрямлене до зміщення ядра КТ), що може зумовити відновлення або сильніше порушення сферичної симетрії, а також спричинити зміну порядку розщеплених енергетичних рівнів. Тобто відбувається відновлення виродження p -подібних енергетичних рівнів або збільшення їхнього розщеплення за модулем магнітного квантового числа. Таким чином, маємо перехід симетрії задачі від циліндричної до сферичної при одночасній зміні розташування ядра і величини та напрямку напруженості електричного поля.
2. Залежність енергії електрона чи дірки у СНКТЯО від величини напруженості прикладеного електричного поля показує, що зі зростанням напруженості електричного поля відбувається викривлення зонної структури – зони провідності та валентної зони – що призводить до зменшення глибини потенціальної ями. У результаті підвищується ймовірність тунельного виходу частинки (електрона чи дірки) за межі КТЯО у матрицю при великих значеннях напруженості прикладеного електричного поля.
3. Доведено, що прикладання зовнішнього електричного поля спричинює розщеплення енергетичних рівнів електрона і дірки, зокрема $1p$ -подібних рівнів електрона і дірки за модулем магнітного квантового числа. Для випадку СНКТЯО це розщеплення може відбуватися навіть без електричного поля (завдяки неконцентричності наноструктури) за величиною модуля магнітного квантового числа

$|m_i|$. Це ще раз підкреслює вплив геометрії та розмірів КТЯО на енергетичні рівні електрона чи дірки.

4. Встановлено, що прикладене зовнішнє електричне поле впливає на значення ефективної оптичної щілини у СНКТЯО. Зокрема, за певних напрямків та величин електричного поля спостерігається збільшення ефективної оптичної щілини, що зумовлено одночасним підвищенням енергетичних рівнів електронних станів та зниженням енергетичних рівнів діркових станів. Така зміна енергетичного розподілу носіїв заряду пов'язана з зміщенням їхніх хвильових функцій у протилежних напрямках, що зменшує ступінь просторового перекриття та підсилює внесок електростатичної взаємодії. У протилежному випадку, коли електричне поле сприяє зближенню носіїв заряду, ефективна оптична щілина зменшується завдяки зростанню кулонівської взаємодії між електроном і діркою. Таким чином, показано, що зовнішнє електричне поле може слугувати ефективним інструментом керованого налаштування енергетичних характеристик КТЯО. Зокрема, за певних параметрів поля можна досягти такого значення ефективної оптичної щілини в СНКТЯО, яке є характерним для СККТЯО.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі з використанням методу ефективної маси та моделі прямокутних потенціальних ям і бар'єрів, методу розкладу за плоскими хвилями, варіаційним методом і методом скінчених елементів досліджено електронні, діркові стани та оптичні властивості сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка з мілкою водневоподібною донорною домішкою і без неї, а також проаналізовано вплив електричного поля на ці стани. Це дало змогу вперше:

1. Розвинути аналітичну теорію, що описує електронні та діркові стани в сферичних неконцентричних квантових точках типу ядро-оболонка. Це дозволяє адекватно моделювати як основні, так і збуджені квантові стани носіїв заряду. Крім того, модель було узагальнено для випадків впливу зовнішніх електричних полів. Таким чином, розроблена аналітична теорія є універсальним інструментом для дослідження спектральних властивостей неконцентричних сферичних наногетероструктур, а також дозволяє прогнозувати й інтерпретувати результати експериментів, пов'язаних з керованим впливом зовнішніх полів на такі системи.
2. Встановити, що просторове зміщення ядра КТЯО відносно геометричного центру призводить до модифікації енергетичного спектра: зокрема, спостерігається розщеплення р-подібних рівнів, а також зростання енергії основного стану як електрона, так і дірки. Це явище безпосередньо пов'язане зі зменшенням симетрії системи, що порушує виродженість рівнів та змінює конфігурацію хвильових функцій носіїв заряду. Додатково показано, що врахування статистичного розкиду положення ядра відносно центру КТ,

змодельованого у вигляді гаусівського розподілу, дозволяє пояснити додаткове спостережуване експериментально розширення смуг оптичного поглинання. Такий підхід забезпечує кращу узгодженість теоретичних результатів із даними експериментальних фотоспектроскопічних вимірювань.

3. Встановити, що вплив донорної домішки на електронні стани СНКТЯО залежить від її просторового розташування відносно ядра квантової точки. Зміщення ядра КТ має більший вплив на електронний спектр, ніж зміна положення домішки, що зумовлено домінуванням потенціалу обмеження над кулонівською взаємодією. Показано, що конкуренція між зміщенням ядра та розташуванням домішок може частково відновлювати виродження енергетичних рівнів збуджених р-подібних станів. Визначено умови, за яких відбувається розщеплення енергетичних рівнів, що впливає на оптичні властивості СНКТЯО.
4. Встановити, що поляризаційні ефекти, а також пружна деформація, зумовлена неоднорідністю сталих ґратки у гетероструктурах із простою сферичною КТ типу InAs/GaAs, здійснюють сумарний незначний вплив на енергетичне розщеплення світлих (оптично дозволених) і темних (оптично заборонених) екситонних станів. Зокрема, ці ефекти змінюють величину енергетичного зсуву між згаданими станами за рахунок виникнення додаткових електричних полів і пружних потенціалів на межі поділу матеріалів. Однак результати чисельного моделювання свідчать про те, що зі зростанням радіуса КТ зазначені ефекти поступово компенсуються або суттєво зменшуються внаслідок зниження градієнтів деформаційного напруження та поляризаційних зарядів. Для наноструктур із відносно великими радіусами КТ ця компенсація є настільки ефективною, що вплив поляризації та деформації можна вважати незначним. У випадку малих КТ ці ефекти хоча й присутні, проте їхній внесок в енергетичну структуру екситонів виявляється

слабким. Таким чином, у гетеросистемах, для яких характерна незначна невідповідність сталих ґратки матеріалів і невелика різниця між їхніми діелектричними проникностями, вплив як поляризації, так і пружної деформації можна з обґрунтованою точністю нехтувати при моделюванні екситонних властивостей.

5. Розрахувати вплив просторового зміщення ядра та товщини оболонки на енергію основного стану електрона та дірки й обмінну взаємодію у СНКТЯО на прикладі наноструктури CdSe/CdS. Показано, що зміщення ядра відносно геометричного центру призводить до зменшення симетрії потенціального профілю, що, в свою чергу, викликає зростання енергій основних станів електрона і дірки за абсолютною величиною, а також спричиняє збільшення енергії обмінного розщеплення між світлими та темними екситонними станами. Отримані результати свідчать, що така асиметрія структури суттєво впливає на просторове перекриття хвильових функцій носіїв заряду, що й обумовлює зміну енергії екситонних переходів. Окремо проаналізовано вплив товщини оболонки на величину енергії обмінного розщеплення: встановлено, що для малих радіусів оболонки ця енергія зростає майже монотонно зі збільшенням її товщини, що пов'язано з підвищенням ступеня локалізації хвильових функцій у центральній частині КТЯО. Проте при досягненні певного критичного значення товщини оболонки відбувається зміна просторової локалізації станів, зокрема – часткове зміщення хвильових функцій у область оболонки, що призводить до немонотонного характеру залежності енергії розщеплення. Подібна залежність обумовлена поєднанням геометрії та властивостей матеріалів.
6. Визначити, що електричне поле суттєво впливає на електронні та діркові стани у СНКТЯО, зокрема викликає розщеплення 1р-подібних рівнів та зміну енергетичних рівнів через порушення або часткове відновлення сферичної симетрії. Вплив електричного поля посилюється при зміщенні

ядра відносно оболонки, що визначає характер взаємодії системи з електричним полем. Показано, що електричне поле змінює ефективну оптичну щілину СНКТЯО: при збільшенні електричного поля енергетичні рівні електрона зростають, а рівні дірки зменшуються, що збільшує оптичну щілину, тоді як у протилежному випадку вона зменшується. Встановлено, що електричне поле також впливає на виродження р-подібних рівнів, спричиняючи їх розщеплення або, навпаки, відновлення виродження в залежності від взаємного розташування ядра та напрямку поля. Це дозволяє керувати ефективною оптичною щілиною та спектральними властивостями КТЯО.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ruimin Wang, Yanpeng Zhang, Chenli Gan, Javed Muhammad, Min Xiao, Controlling blinking in multilayered quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 96, P. 151107:1-3.
2. Ying Fu, Johnny Jussi, Louise Elmlund, Simon Dunne, Qin Wang, and Hjalmar Brismar. Intrinsic blinking characteristics of single colloidal CdSe-CdS/ZnS core-multishell quantum dots. *Physical Review B*. 2019. Vol. 99. P. 035404:1-9.
3. Benard Omogo, Feng Gao, Pooja Bajwa, Mizuho Kaneko, and Colin D. Heyes, Reducing Blinking in Small Core–Multishell Quantum Dots by Carefully Balancing Confinement Potential and Induced Lattice Strain: The “Goldilocks” Effect. *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, No 4. P. 4072:1-34.
4. Taekjip Ha, How nanocrystals lost their blink. *Nature*. 2009. Vol. 459. P. 649-650.
5. Jau Tang, Marcus R. A. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123. P. 054704:1-12.
6. Wenwen Ma, Wenjing Li, Mengyan Cao, Ruiyuan Liu, Xiujian Zhao, Xiao Gong. Large Stokes-shift AIE fluorescent materials for high-performance luminescent solar concentrators. *Organic Electronics*. 2019. Vol. 73. P. 226-230.
7. Moraitis P., Schropp R.E.I., Sark W.G.J.H.M. Nanoparticles for Luminescent Solar Concentrators – A review. *Optical Materials*. 2018. Vol. 84. P. 636-645.
8. Charles J. BarrowsPradip ChakrabortyLindsey M. KornowskeDaniel R. Gamelin. Tuning Equilibrium Compositions in Colloidal $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

- Nanocrystals Using Diffusion Doping and Cation Exchange. *ACS Nano*. 2015. Vol. 10, No 1. P 910-918.
9. Gary Zaiats and other. PbSe/CdSe Thin-Shell Colloidal Quantum Dots. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2015. Vol. 229, No 1-2. P. 3-21
 10. Ekimov A. I., Efros Al. L., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*. 1985. Vol. 56, No 11. P. 921-924.
 11. Brus L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *Journals of Physical Chemistry*. 1983. Vol. 79. P. 5566-5571.
 12. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. P. 4403-4409.
 13. Reed M. A., Bate R. T., Bradshaw K., Duncan W. M., Frensley W. R., Lee J. W., Shih H. D. Spatial quantization in GaAs–AlGaAs multiple quantum dots. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1986. Vol. 4. P. 358-360.
 14. Soheyli E., Sahraei R., Nabiyouni G.. Aqueous based synthesis of N-acetyl-L-cysteine capped ZnSe nanocrystals with intense blue emission. *Optical Materials*. 2016. Vol. 60. P. 564-570.
 15. Whitworth G.K.G.L., Dalmases M., Taghipour N. Solution-processed PbS quantum dot infrared laser with room-temperature tunable emission in the optical telecommunications window. *Nature Photonics*. 2021. Vol. 15. P. 738-742.
 16. Sabzevari Z., Sahraei R., Jawhar N. N., Yazici A. F., Mutlugun E., Soheyli E. Long-time stable colloidal Zn-Ag-In-S quantum dots with tunable midgap-involved emission. *Journal of Applied Physics*. 2021. Vol. 129. P. 063107.
 17. Awais Ali, Wei Jiang, Yonghyeok Choi, Eunhwa Jeon. Enhanced charge balance with antibiotics in both electron and hole transport layers of

- InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS-based quantum dot light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol 900. P. 163449:1-9.
18. Pan Z. W., Dai Z. R., Xu L., Lee S. T., Wang Z. L. Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of SiO powders. *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 2507-2514.
 19. Murray C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM Journal of Research and Development*. 2001. Vol. 45, No 1. P. 47-56.
 20. Soheyli E., Sahraei R., Nabiyouni G., Hatamnia A. A., Rostamzad A., Soheyli S. Aqueous-based synthesis of Cd-free and highly emissive Fe-doped ZnSe(S)/ZnSe(S) core/shell quantum dots with antibacterial activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 529. P. 520-530.
 21. Choi J., Yoon S., Kim F. S., Kim N. Aqueous-phase synthesis and color-tuning of core/shell/shell inorganic nanocrystals consisting of ZnSe, (Cu, Mn)-doped ZnS, and ZnS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 671. P. 360-365.
 22. Zhao H., Li X., Cai M., Liu C., You Y., Wang R., Channa A. I., Lin F., Huo D., Xu G., Tong X., Wang Z. M. Role of copper doping in heavy metal-free InP/ZnSe core/shell quantum dots for highly efficient and stable photoelectrochemical cell. *Advanced Energy Materials*. 2021. Vol. 11. P. 1-10.
 23. Soheyli E., Behrouzi S., Sharifirad Z., Sahraei R. Multi-colored type-I Ag-doped ZnCdS/ZnS core/shell quantum dots with intense emission. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No 9. P. 11501-11507.
 24. Santanu Jana, Bhupendra B. Srivastava, Somnath Jana, Riya Bose, Narayan Pradhan. Multifunctional doped semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012. Vol. 3. P. 2535-2540.

25. Zou H., Luo Z., Yang X., Xie Q., Zhou Y. Toward emerging applications using core-shell nanostructured materials: a review. *Journal of Materials Science*. 2022. Vol. 57. P. 10912-10942.
26. Ahmed J., Sharma S., Ramanujachary K. V., Lofland S. E., Ganguli A. K. Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 336. No 15. P. 814-819.
27. Song Q., Zhang Z. J. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2004. Vol. 126, No 19. P. 6164-6168.
28. Yamada M., Kon S., Miyake M. Synthesis and size control of Pt nanocubes with high selectivity using the additive effect of NaI. *Chemistry Letters*. 2005. Vol. 34, No 7. P. 1050-1051.
29. Hu J. S., Guo Y. G., Liang H. P., Wan L. J., Jiang L. Three-dimensional selforganization of supramolecular self-assembled porphyrin hollow hexagonal nanoprisms. *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 127, No 48. P. 17090-17095.
30. Jitianu M., Goia D. V. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 309, No 1. P. 78-85.
31. Wu L., Yu J. C., Zhang L., Wang X., Li S. Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177, No 10. P. 3666-3674.
32. Schmidt E., Vargas A., Mallat T., Baiker A. Shape-Selective Enantioselective Hydrogenation on Pt Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131, No 34. P. 12358-12367.

33. Wang Z. L., Ahmad T. S., El-Sayed M. A. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. *Surface Science*. 1997. Vol. 380, No 2-3. P. 302-310.
34. Qu X., Omar L., Le T. B. H., Tetley L., Bolton K., Chooi K. W., Wang W., Uchegbu I. F. Polymeric Amphiphile Branching Leads to Rare Nanodisc Shaped Planar Self-Assemblies. *Langmuir*. 2008. Vol. 24, No 18. P. 9997-10004.
35. Kline T. R., Tian M., Wang J., Sen A., Chan M. W. H., Mallouk T. E. Template-Grown Metal Nanowires. *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45, No 19. P. 7555-7565.
36. Bok H.-M., Kim S., Yoo S.-H., Kim S. K., Park S. Synthesis of Perpendicular Nanorod Arrays with Hierarchical Architecture and Water Slipping Superhydrophobic Properties. *Langmuir*. 2008. Vol. 24, No 8. P. 4168-4173.
37. Ghosh Chaudhuri R., Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 112, No 4. P. 2373-2433.
38. Bardhan R., Mukherjee S., Mirin N. A., Levit S. D., Nordlander P., Halas N. J. Nanosphere-in-a-Nanoshell: A Simple Nanomatrix. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 114, No 16. P. 7378-7383.
39. Wang H., Brandl D. W., Nordlander P., Halas N. J. Plasmonic Nanostructures: Artificial Molecules. *Accounts of Chemical Research*. 2007. Vol. 40, No 1. P. 53-62.
40. Wang S., Jarrett B. R., Kauzlarich S. M., Louie A. Y. Core/Shell Quantum Dots with High Relaxivity and Photoluminescence for Multimodality Imaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2007. Vol. 129, No 13. P. 3848-3856.

41. Sahu A., Kumar D. Core-shell quantum dots: A review on classification, materials, application, and theoretical modeling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 924. P. 166508:1-22.
42. Dan'kiv O. O., Peleshchak R. M. Strain-renormalized energy spectra of electrons and holes in InAs quantum dots in the InAs/GaAs heterosystem. *Technical Physics Letters*. 2005. Vol. 31, № 8. P. 691–694.
43. Dan'kiv O. O., Peleshchak R. M. Influence of impurity on electronic transition in coherent-strained quantum dot. *Functional Materials*. 2006. Vol. 13, № 1. P. 14-20.
44. Kuzyk O., Dan'kiv O., Peleshchak R., Stolyarchuk I. Baric properties of CdSe-core / ZnS / CdS / ZnS-multilayer shell quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2022. Vol. 143. P. 115381:1-7.
45. Hols'kyi V. B., Leshko R. Ya. The influence of deformations on single electron states in a molecule formed from three quantum dots of the heterosystem InAs/GaAs. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, No. 4. P. 686-692.
46. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Leshko R. Ya. The effect of polarization charges on energy of univalent and bivalent donors in a spherical quantum dot. *Condensed Matter Physics*. 2008. – Vol. 11, № 4. P. 653-661.
47. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Leshko R. Ya. Hydrogenic impurity in a two-layer spherical quantum dot. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2009. Vol. 12, № 2. P. 155-161.
48. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Shakleina I. O., Kogoutiuk I. Dielectric mismatch in finite barrier cubic quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2010. Vol. 43, No 1. P. 161-166.
49. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Leshko R. Ya. The effect of the polarization charges on the optical properties of a spherical quantum dot with an off-

- central hydrogenic impurity. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2011. Vol. 44. P 476-482.
50. Bilynskiy I. V., Leshko R. Ya., Bandura H. Ya. Electron and hole spectrum taking into account deformation and polarization in the quantum dot heterostructure InAs/GaAs. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, No. 1. P. 146-152.
 51. Huber A. J., Keilmann F., Wittborn J., Aizpurua J., Hillenbrand R. Terahertz Near-Field Nanoscopy of Mobile Carriers in Single Semiconductor Nanodevices. *Nano Letters*. 2008. Vol. 8, No 11. P. 3766-3770.
 52. Wei Wu, Dibyendu Dey and Hooman Mohseni. A voltage tunable quantum dot photodetector for terahertz detection. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43. P. 155101: 1-6.
 53. Tkach M. V., Seti Ju. O. Exciton in closed and opened quantum dot. *Condensed Matter Physics*. 2007. Vol. 10, № 1(49). P. 23-31.
 54. Ткач М. В., Войцехівська О. М., Головацький В. А., Маханець О. М., Гришук А. М. Спектри квазічастинок у багат шарових напівпровідникових наногетеросистемах. *Журнал фізичних досліджень*. 2006. Т. 10, № 4. С. 315-329.
 55. Tkach N. V., Sety Y. A. Properties of the electron spectrum of a closed two-well spherical quantum dot and evolution of the spectrum with the outer-well width. *Semiconductors*. 2006. Vol. 40. P. 1083-1092.
 56. Ткач М. В., Сеті Ю. О., Войцехівська О. М. Квазічастинки у наносистемах. *Квантові точки, дроти і плівки: посібник*. Чернівці: Книги-XXI, 2015. 386 с.
 57. Ткач М. В., Сеті Ю. О. , Фартушинський Р. Б. Спектри та хвильові функції електрона, дірки та екситона у простій відкритій сферичній наногетеросистемі. *Журнал фізичних досліджень*. 2005. Т. 9, № 4. С. 343-348.

58. Tkach M, Holovatsky V., Voitsekhivska O., Berezovsky Ya. Electron resonance states in opened spherical two-barrier nanoheterostructures. *Ukrainian Journal of Physics*. 2001. V. 46, No 8. P. 859-864.
59. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Leshko R. Ya. Stationary and quasistationary states of hydrogenic impurity in a spherical quantum antidot. *Ukr. J. Phys.* 2009. Vol. 54, № 10. P. 1021-1026.
60. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V. The hole energy spectrum of an open spherical quantum dot within the multiband model. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2019. Vol.110. P 10-14.
61. Holovatsky V. A., Bernik I. B., Yakhnevych M. Ya. Effect of magnetic field on electron spectrum and probabilities of intraband quantum transitions in spherical quantum-dot-quantum-well. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2016. Vol. 83. – P. 256-262.
62. Головацький В. А., Бернік І. Б., Яхневич М. Я. Вплив магнітного поля на енергетичний спектр та локалізацію електрона у багат шарових сферичних наноструктурах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 2. С. 180-187.
63. Головацький В. А., Бернік І. Б., Яхневич М. Я. Вплив магнітного поля на сили осциляторів міжзонних квантових переходів у двоямній сферичній квантовій точці. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2016. Т. 7, № 4. С.28-36.
64. Holovatsky V. A., Bernik I. B., Yakhnevych M. Ya. Effect of magnetic field on energy spectrum and localization of electron in CdS/HgS/CdS/HgS/CdS spherical nanostructure. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 2017. Vol. 508. P.112-117.
65. Holovatsky V., Holovatskyi I, Chubrei M., Duque C. Theoretical modeling of magnetic field effects on the optical properties of type-II core-shell quantum dot. *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13. P. 7125-7133.

66. Chafai A., Essaoudi I., Ainane A., Dujardin F., Ahuja R., Chafai A., Essaoudi I., Ainane A. ZnTe/CdSe type-II core/shell spherical quantum dot under an external electric field. *OAJ Materials and Devices*. 2018. Vol. 3. P. 0504.
67. Holovatsky V. A., Chubrei M. V., Duque C. A. Core-shell type-II spherical quantum dot under externally applied electric field. *Thin Solid Films*. 2022. Vol. 747. P. 139142:1-8.
68. Holovatsky V. A., Holovatsky I. V., Yakhnevych M. Ya. Joint effect of electric and magnetic field on electron energy spectrum in spherical nanostructure ZnS/CdSe/ZnS. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. Vol. 104. P. 58-63.
69. Holovatsky V. A., Chubrei M. V. Optical absorption in core-shell quantum antidot under applied co-directed electric and magnetic fields. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. Vol. 751. P. 149-157.
70. Holovatsky V. A., Voitsekhivska O. M., Yakhnevych M. Ya. Effect of magnetic field and donor impurity on electron spectrum in spherical core-shell quantum dots. *Superlattice and Microstructure*. 2018. Vol. 116. P. 9-16.
71. Holovatsky V. A., Voitsekhivska O. M., Yakhnevych M. Ya. Optical properties of GaAs/Al_xGa_{1-x}As/GaAs quantum dot with off-central impurity driven by electric field. *Condensed Matter Physics*. 2018. Vol. 21, No. 1. P. 13703:1-9.
72. Taş H., Şahin M. The electronic properties of a core/shell/well/shell spherical quantum dot with and without a hydrogenic impurity. *Applied Physics*. 2012. Vol. 111, No 8. P. 083702:1-8.
73. Holovatsky V. A., Frankiv I. B. Oscillator strength of quantum transition in multi-shell quantum dots with impurity. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2013. Vol. 15. P.88-93.

74. Pratima Sen, Saikat Chattopadhyay, Joseph Thomas Andrews, Pranay Kumar Sen. Impact of shell thickness on exciton and biexciton binding energies of a ZnSe/ZnS core-shell quantum dot. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. Vol. 71, No 9. P. 1201-1205.
75. Niculescu E., Cristea M., Spandonide A. Exciton states in CdSe/ZnS core-shell quantum dots under applied electric fields. *Superlattices and Microstructures*. 2013. Vol. 63. P.1-9.
76. Seok-Seong Kim, Kyu Hwang Yeon, Suc-Kyoung Hong, Seog Woo Nam. Exciton eigenstates and biexciton interaction energies in a spherical core/shell semiconductor hetero-nano structure. *Current Applied Physics*. 2014. Vol. 14, No 9. P. 1325-1330.
77. Hayrapetyan D. B., Baghdasaryan D. A., Kazaryan E. M., Pokutnyi S. I., Sarkisyan H. A. Exciton states and optical absorption in core/shell/shell spherical quantum dot. *Chemical Physics*. 2018. Vol. 506. P. 26-30.
78. Li Shu-Shen, Xia Jian-Bai. Application of Plane Wave Method to the Calculation of Electronic States of Nano-Structures. *Chinese Physics Letters*. 2006. Vol 23. P. 1896-1899.
79. Shu-Shen Li and Jian-Bai Xia. Binding energy of a hydrogenic donor impurity in a rectangular parallelepiped-shaped quantum dot: Quantum confinement and Stark effects. *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101. P. 093716:1-6.
80. Djillali Nasri, Nadir Sekkal. General properties of confined hydrogenic impurities in spherical quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2010. Vol 42. P. 2257-2263.
81. Adachi, S. GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*. 1985. Vol. 58. P. R1–R29.
82. Otfried Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*. Springer Science & Business Media, 2004. 691 p.

83. Gerald Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les Editions de Physique. 1988. 357 p.
84. Christos Grivas, Chunyong Li, Peristera Andreakou, Pengfei Wang, Ming Ding, Gilberto Brambilla, Liberato Manna, Pavlos Lagoudakis. Single-mode tunable laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals. *Nature Communication*. 2013. Vol 4. P. 2376:1-9.
85. Finn Purcell-Milton, Visheratina A. K, Kuznetsova V. A, Ryan A., Orlova A. O., and Gun'ko Y. K. Impact of shell thickness on photoluminescence and optical activity in chiral CdSe/CdS core/shell quantum dots. *ACS Nano*. 2017. Vol. 11, No 9. P. 9207-9214.
86. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Leshko R. Ya., Turyanska L. M. The effect of the polarization charges on the optical properties of a spherical quantum dot with an off-central hydrogenic impurity. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2011. Vol. 44, No 2. P. 476-482.
87. Boichuk V. I., Bilynskyi I. V., Leshko R. Ya., Turyanska L. M. Optical properties of a spherical quantum dot with two ions of hydrogenic impurity. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2013. Vol. 54. P. 281-287.
88. Knox R., Gold A. *Symmetry in the solid state*. W.A. Benjamin, Inc, New York, Amsterdam. 1964. 344 p.
89. Landau L. D., Lifshits E. M. *Theory of Elasticity*. Pergamon, New York. 1959. 165 p.
90. Leshko R. Ya., Bilynskyi, I.V. Combined effect of both polarization charges and deformation on energy spectrum of InAs/GaAs quantum dot. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2020. Vol. 115. P. 113703:1-5.
91. Boichuk V. I., Leshko R. Ya., Karpyn D. S. The effect of shallow impurities on the light absorption by the nanocrystals CdS. *Ukrainian Journal of Physics*. 2018. Vol. 63, No 12. P. 1088-1094.

92. Boichuk V. I., Kubay R. Yu., Hodovanets H. M., Shevchuk I. S. A study of the effect of polarization on electron, hole and exciton energy spectra of Si/SiO₂ and β -HgS/CdS spherical semiconductor nanoheterosystems. *Journal of Physical Studies*. 2006. Vol. 10, No 3. P. 220-226.
93. Efros Al. L., Rosen M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, No 7. P. 4843-4856.
94. Boichuk V.I., Leshko R. Ya., Sokolnyk O. A. The influence of electron-hole exchange interaction of colloidal CdS quantum dots on the value of the resonant stokes shift. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No 3. P. 227-233.
95. Bagga A., Chattopadhyay P. K., Ghosh S. Origin of Stokes shift in InAs and CdSe quantum dots: Exchange splitting of excitonic states. *Physical Review B*. 2006. Vol. 74. P. 035341:1-7.
96. Banin U., Lee J. C., Guzelian A. A., Kadavanich A. V., Alivisatos A. P. Exchange interaction in InAs nanocrystal quantum dots. *Superlattices and Microstructures*. 1997. Vol. 22, No 4. P. 559-568.
97. Brovelli S., Schaller R., Crooker S., Garcia-Santamaria F., Chen Y., Viswanatha R., Hollingsworth J.A., Htoon H., Klimov V. I. Nano-engineered electron-hole exchange interaction controls exciton dynamics in core-shell semiconductor nanocrystals. *Nature Communications*. 2011. Vol. 2. P. 280:1-8.
98. Garcia-Santamaria F., Brovelli S., Viswanatha R., Hollingsworth J. A., Htoon H., Crooker S. A., Klimov V. I. Breakdown of Volume Scaling in Auger Recombination in CdSe/CdS Heteronanocrystals: The Role of the Core-Shell Interface. *Nano Letters*. 2011. Vol. 11. P. 687-693.

Додаток

Наукові статті, опубліковані у виданнях, що входять до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

- 1*. Leshko R. Ya., Bilynskiy I. V., Leshko O. V. Electron-hole exchange interaction in a spherical quantum dot with regard material deformation and polarization charges. *Journal of Physical Studies*. 2022. Vol. 26, № 1. P. 1720:1-10 (Scopus, Q4).

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії обмінної взаємодії у сферичній квантовій точці з урахуванням деформації та поляризаційних зарядів на гетеромежі квантова точка-матриця, побудовано графічно усі залежності).

- 2*. Leshko R. Ya., Bilynskiy I. V., Leshko O. V., Holskyi V. B. Electron energy spectrum of the spherical GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum dot with several impurities on the surface. *Condensed Matter Physics*. 2023. Vol. 26, №. 2. P. 23704: 1-8 (Scopus, Q4).

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона за наявності домішок на поверхні квантової точки, побудовано графічно усі залежності, проаналізовано результати на предмет узгодження з результатами теорії груп).

- 3*. Bilynskiy I., Leshko R., Leshko O., Terletska H., Pazuyk R., Voitovych Kh. Impurity states in non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, № 1. P. 98-103 (Scopus, Q3).

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона та його хвильові функції у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка за наявності донорної домішки не у центрі наносистеми, побудовано графічно усі залежності).

- 4*. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V., Popov M. Yu., Ocheretyanyi A. O. Electron and hole energy spectrum of non-concentric spherical core-shell quantum dot under an externally applied electric field. *Condensed Matter Physics*. 2024. Vol. 27, №. 4. P.43703: 1-8 (Scopus, Q4).
(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона та дірки та їхні хвильові функції, обчислено ширину оптичної щілини і її залежність від величини електричного поля, побудовано графічно усі залежності).
- 5*. Leshko R. Ya., Leshko O. V., Bilynskyi I. V., Pazyuk R. I. Electron-hole exchange interaction in the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Journal of Physical Studies*. 2025. Vol. 26, № 1. P. 1720:1-10 (Scopus Q3).
(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки обмінної взаємодії як функції параметра неконцентричності квантової точки типу ядро-оболонка, побудовано графічно усі залежності).

**Наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях,
проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core
Collection та/або Scopus**

- 6*. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V., Slusarenko M. A. Electron energy spectrum of the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Micro and Nanostructures*. 2023. Vol. 181. P. 207615:1-8 (Scopus, Q2).
(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергії електрона та його хвильові функції, проведено порівняння результатів у граничних випадках переходу неконцентричної квантової точки у концентричну, побудовано графічно усі залежності).
- 7*. Leshko R. Ya., Leshko O. V., Bilynskyi I. V., Holskyi V. B. Optical absorption coefficient of non-concentric spherical core-shell quantum dot. *Optics Communications*. 2024. Vol. 566. P. 130722:1-5 (Scopus, Q2).

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки оптичного коефіцієнта поглинання з врахуванням дисперсії за розташування ядра квантової точки, проведено порівняння з експериментальними даними, побудовано графічно усі залежності).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

- 8*. Leshko R., Leshko O. Interband and intraband electromagnetic wave absorption of non-concentric spherical core-shell quantum dots. *VIII Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2023*. Дніпро, 22-24 листопада 2023 р. С. 258-259.

(Особистий внесок автора: обчислено коефіцієнт оптичного поглинання сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-оболонка, що зумовлений міжсрівневими переходами електрона).

- 9*. Leshko O. V., Leshko R. Ya. Effect of electric field of the electron and hole energy spectra of non-concentric spherical core-shell quantum dot. *XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ivano-Frankivsk, October 09-14, 2023. P. 46.

(Особистий внесок автора: обчислено енергетичний спектр електрона і дірки та їхні хвильові функції у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка).

- 10*. Leshko R. Ya., Bilynskyi I. V., Leshko O. V. Interlevel absorption of electromagnetic waves of the non-concentric spherical core-shell quantum dot. *International Scientific and Technical Conference "Laser Technologies. Lasers and Their Application. LTLA-2023"*. Truskavets, Ukraine, Rzeszów, Poland, June 29 - June 30, 2023. P. 11.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки оптичного коефіцієнта поглинання з врахуванням дисперсії за розташування ядра, проведено порівняння з експериментальними даними).

- 11*. Leshko R. Ya. Leshko O. V., Shypytyak T. E. Features of the electronic energy spectrum of non-concentric spherical core-shell quantum dots. *IX Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9)*. Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023. P. 120.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергетичного спектра електрона різними методами у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка, проведено порівняння коефіцієнтів поглинання для різних розмірів квантової точки).

- 12*. Leshko R. Ya., Leshko O. V., Bilynskyi I. V. The influence of impurities and electric fields on light absorption by spherical non-concentric core-shell quantum dots. *XI-th International Conference "Topical Problems of Semiconductor Physics"*. Prykarpattya, Drohobych, Ukraine, May 27-31, 2024. P. 44.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергетичного спектра домішки і досліджено зміни у спектральному коефіцієнті поглинання при зміні параметра неконцентричності сферичної квантової точки типу ядро-оболонка за наявності електричного поля і без нього).

- 13*. Bilynskyi I., Popov M., Leshko R., Leshko O. The doped non-concentric core-shell quantum dots under applied electric field. *IX Всеукраїнська науково-практична конференція MEICS-2024*. Дніпро, 27-29 листопада 2024 р. С. 271-272.

(Особистий внесок автора: виконано аналітичні та числові розрахунки енергетичного спектра електрона за наявності домішки або електричного поля, побудовано всі графічні залежності).

- 14*. Лешко Р., Лешко О., Хомин П. Електронні і діркові енергетичні спектри сферичної неконцентричної квантової точки типу ядро-

оболонка. «Лашкарьовські читання». Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників. Київ, 3-4 квітня 2025 р. С. 37-38.

(Особистий внесок автора: методом скінчених елементів проведено числові розрахунки енергетичного спектра електрона та дірки у сферичній неконцентричній квантовій точці типу ядро-оболонка, порівняно отримані результати з результатами, які отримано методом плоских хвиль, побудовано всі графічні залежності).