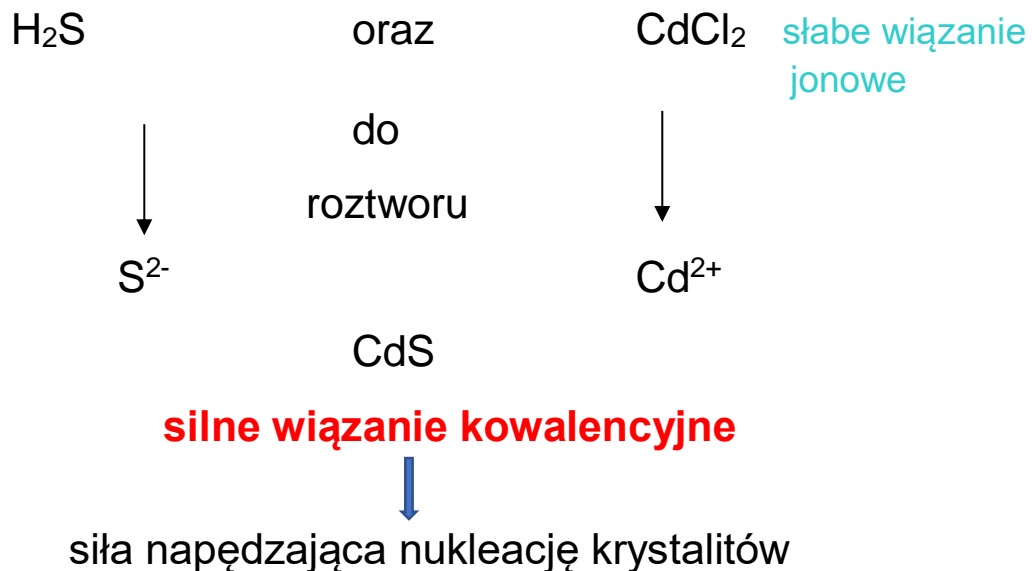


Kropki kwantowe

- **Koloidalne** - metody syntezy chemicznej (w roztworach) (w organicznych rozpuszczalnikach ale także w wodzie)

np.



- wprowadzone do roztworu powierzchniowo czynne „stabilizatory” (pasywacja powierzchni nanokryształitów) hamują dalszy wzrost
- szybka, jednoczesna nukleacja b.małych, jednakowych kryształitów ($R \sim 1nm$)
- metody selekcji rozmiarów (nawet do $\sim 5\%$)

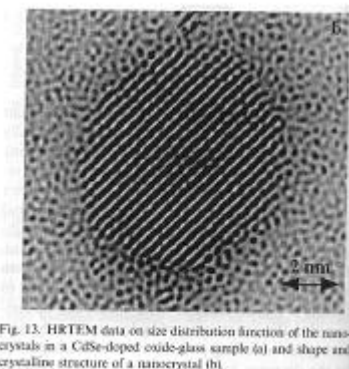
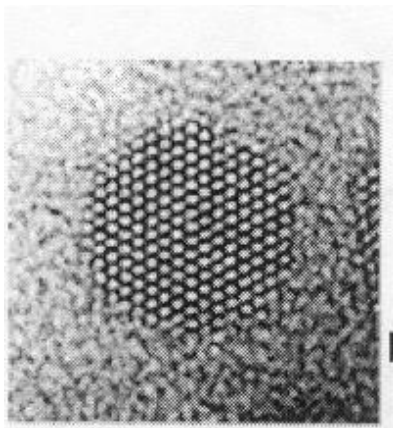
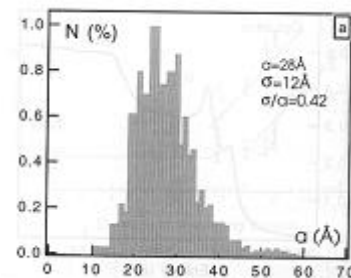
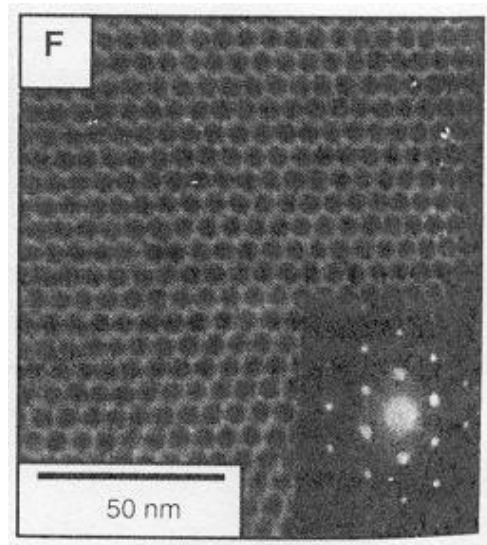


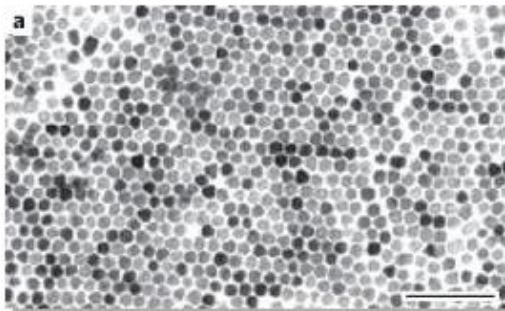
Fig. 13. HRTEM data on size distribution function of the nanocrystals in a CdSe-doped oxide-glass sample (a) and shape and crystal structure of a nanocrystal (b).



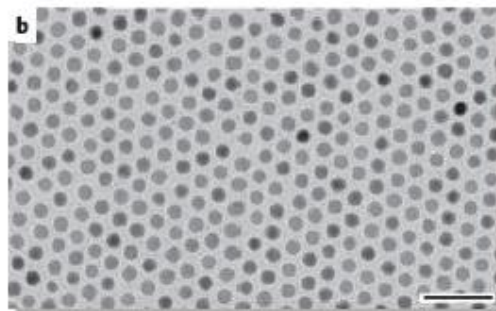
możliwość tworzenia gęsto upakowanych **sieci 2D i 3D**
InAs



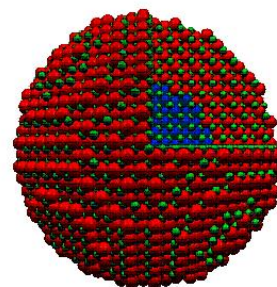
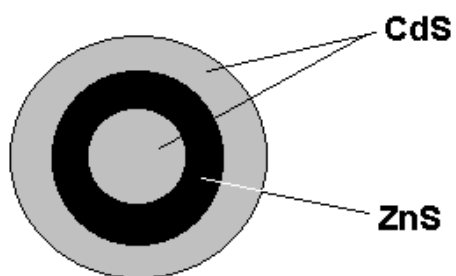
CdSe



kobaltowe (metaliczne)



możliwość syntezy nanokrystalitów **wielowarstwowych**



In - czerwony; As - zielony; Ga - niebieski

Widma optyczne (**)

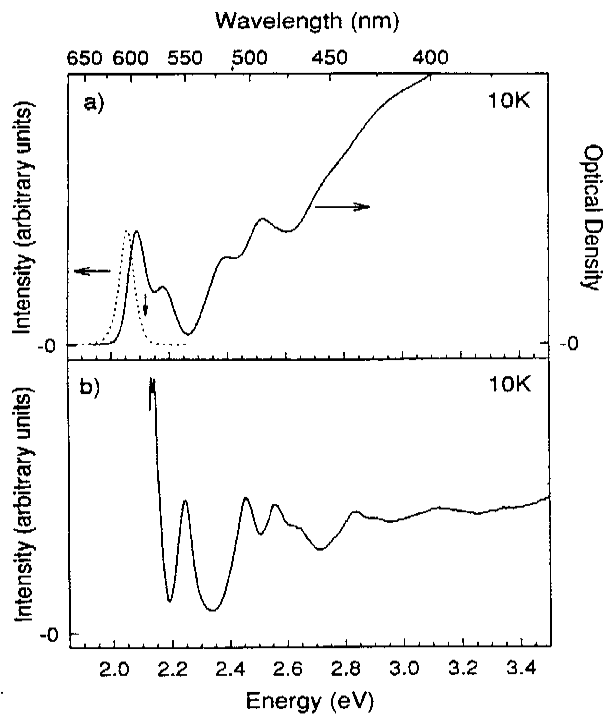


FIG. 1. (a) Absorption (solid line) and photoluminescence (dashed line) spectra for ~ 28 - \AA -radius quantum dots. In luminescence the sample was excited at 2.655 eV (467.0 nm). The downward arrow marks the emission position used in PLE. (b) PLE scan for ~ 28 - \AA -radius dots.

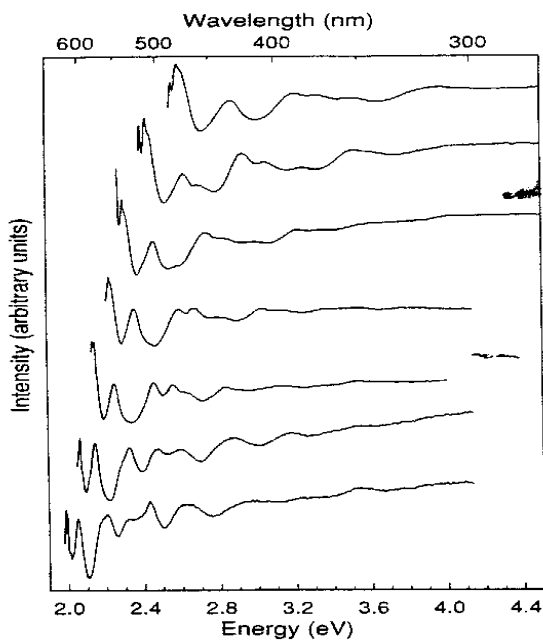
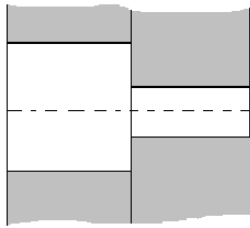


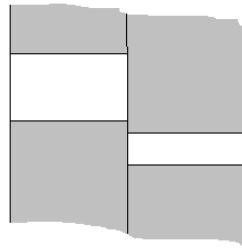
FIG. 2. Normalized PLE scans for seven different size quantum dot samples. Size increases from top to bottom and ranges from ~ 15 to ~ 43 \AA in radius. In many scans a broad lamp artifact appears at ~ 3.5 eV. This feature was ignored in the data analysis.

Studnie kwantowe

Rodzaje heterozłąc:



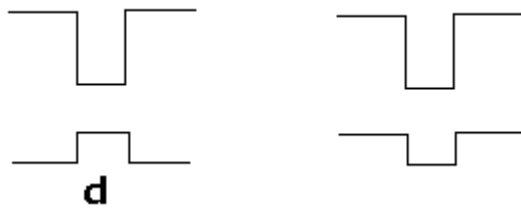
I rodzaju



II rodzaju

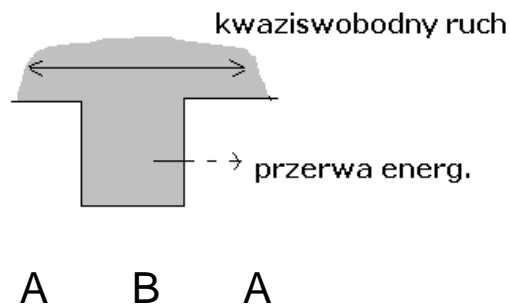
**przeniesienie ładunku -
złącze przewodzące**

studnie kwantowe:



jeśli szerokość studni, d , jest mezoskopowych rozmiarów to

ruch ewentualnych nośników (elektronów na dnie pasma przewodnictwa czy dziur w paśmie walencyjnym), który jest kwazi-swobodny w litym jednorodnym ośrodku 3D, może zostać istotnie ograniczony w kierunku prostopadłym do płaszczyzny złącz w obszarze ośrodka tworzącego „studnię”



W obszarze A nie mogą istnieć elektrony o energiach z dna pasma obszaru B

Jeśli szerokość studni jest b. mała to kwazi-swobodny ruch nośników w obszarze B (o energiach bliskich dna pasma) staje się **kwazi-dwuwymiarowy**

przestrzenne ograniczenie klasycznego ruchu cząstki prowadzi do kwantyzacji (dyskretyzacji) widma energii

Dla studni 3D (otoczenie nanokrystalitu materiałem o dużej przerwie energetycznej, np. powietrzem) elektrony, np. z pasma przewodnictwa, są uwięzione w 3-wymiarach przestrzennych

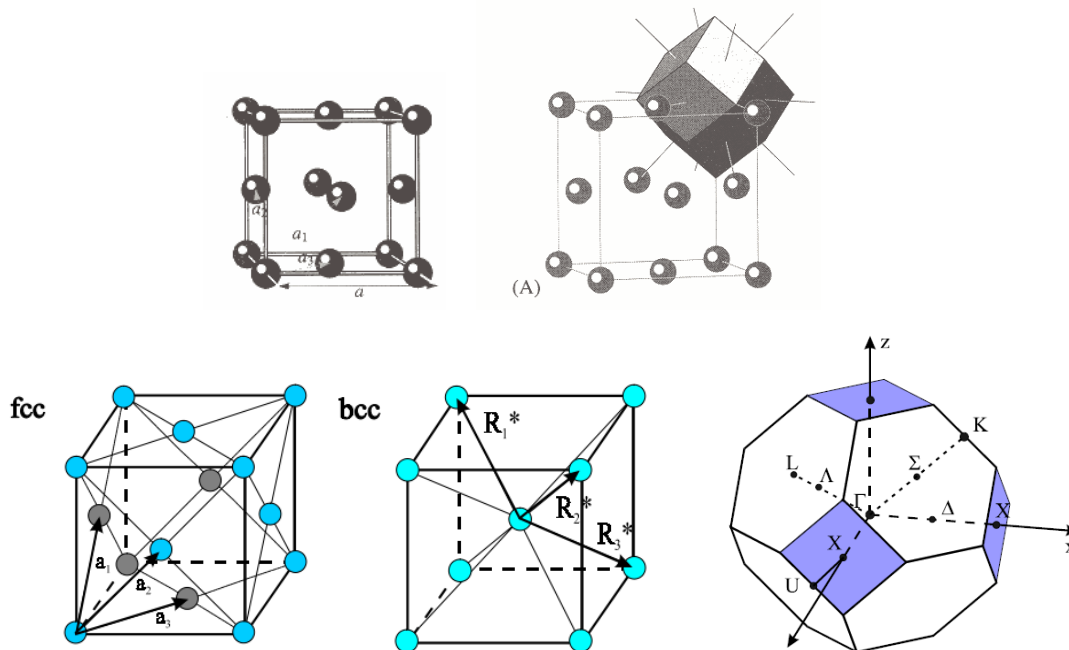
Takie studnie mają geometrię nanokrystalitu a modelujemy je prostokątnymi barierami potencjału zakładając kwaziswobodne nośniki wewnątrz krystalitu (kropki kwantowej) o masie efektywnej m^* takiej jak dla materiału litego (objętościowego).

Metody opisu struktury energetycznej kropek kwantowych

Lite kryształy

Periodyczna sieć krystaliczna i sieć odwrotna,

Sieć powierzchniowo centrowana fcc i objętościowo centrowana bcc



Komórka elementarna i 1 BZ – strefa Brillouina – komórka elementarna w sieci odwrotnej

Twierdzenie Blocha

W idealnym kryształ, w przybliżeniu jednoelektronowym

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

(*)

$V(\mathbf{r})$ - periodyczny, $V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, \mathbf{R} - wektor sieci prostej

$T_{\mathbf{R}}$ - operator translacji o wektor sieci Bravais, \mathbf{R} ; $[\mathbf{H}, T_{\mathbf{R}}] = 0$

$$T_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

ale φ musi być też funkcją własną $T_{\mathbf{R}}$,

przy translacji o elementarny wektor sieci np. \mathbf{a}_1

$$T_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r}) = \lambda_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r})$$

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r})$$

$e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ - to wartości własne operatora translacji o wektor \mathbf{R}

to definiuje wektor falowy \mathbf{k} ,

\mathbf{k} numeruje wartości własne T , a zatem wartości własne \mathbf{H}

jest jedną z postaci tw. Blocha

Funkcja o postaci (2)

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

gdzie

$U_k(r)$ jest funkcją o periodyczności sieci

spełnia warunek (1); (2) jest inną postacią tw. Blocha

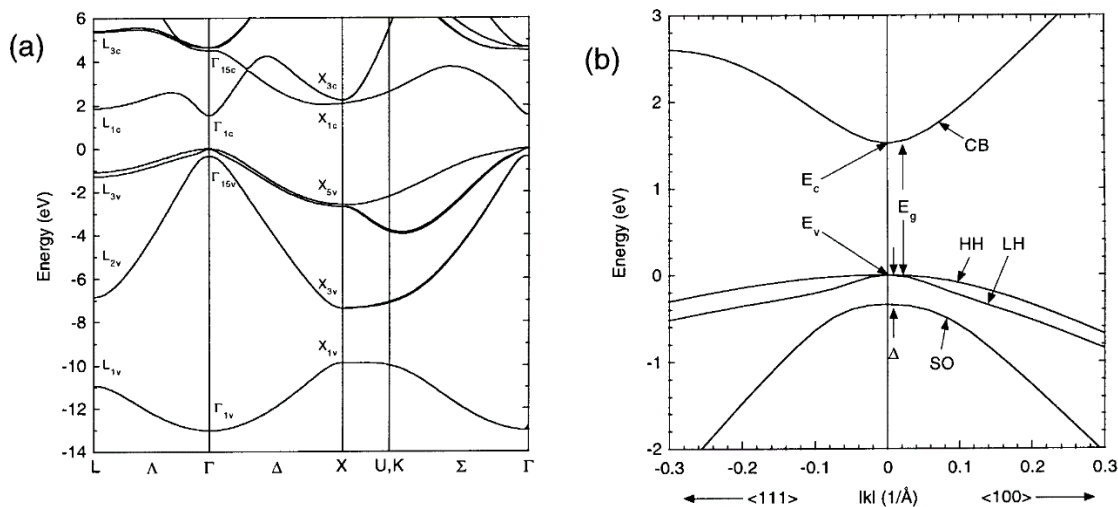
wektory falowe k' i k różniące się dyskretnym wektorem sieci odwrotnej K , odpowiadają równoważnym reprezentacjom grupy T

a tym samym rozwiązania równani (*) i energie muszą zależeć od k
 $E(k)$; takich rozwiązań jest więcej – stąd PASAMA - i wszystkie zależą od k

Cała informacja o kryształach jest zawarta w funkcji

Blochowskiej $U_k(r)$, a informacja o periodyczności zawarta jest w czynniku „fali płaskiej” - $\exp(ikr)$

Przykładowe pasma dla fcc



Takie pasma otrzymujemy metodami:

- prawie swobodnych elektronów
- ciasnego wiązania
- kp

obliczenia są ograniczone do jednej komórki elementarnej
w metodzie kp posługujemy się pojęciem masy efektywnej

Koncepcja masy efektywnej

(tensora odwrotności masy efektywnej – przy omawianiu metody kp);

Zauważmy:

- **swobodne elektrony**

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)$$

krzywizna $E(k)$ określa „masę” cząstek

- **elektrony prawie swobodne w kryształach**
 - na dnie pasma „masa” jest dodatnia (niekoniecznie m)
 - w szczycie pasma „masa” jest < 0
 - w punkcie przegięcia $E(k)$ „masa” może być nieokreślona

stany nieobsadzone w szczycie pasma walencyjnego opisujemy koncepcją „dziury” z masą dodatnią wynikającą z krzywizny $E(k)$ w szczycie pasma i ładunkiem dodatnim (brak elektronu w paśmie)

Nanokryształy – kropki kwantowe

Twierdzenie Blocha przestaje obowiązywać (brak periodyczności),

teraz **jednocząstkowe funkcje** wyglądają tak

$$\phi_n(\mathbf{r}) = f_n(r)u(\mathbf{r})$$

Gdzie

$f(r)$ to tzw. funkcja obwiedni opisująca globalny efekt uwiązania elektronu w nanokryształe

Każde z pasm ulega dyskretyzacji na szereg dyskretnych poziomów energetycznych – uwiązanie elektronu w stanie zlokalizowanym w obszarze QD

Stany elektronów opisujemy jako stany kwaziswobodnych cząstek, ale uwięzionych, o masach efektywnych takich jak dla litych materiałów blisko brzegów pasm

Ich widma optyczne (**) odpowiadają przejściom pomiędzy dyskretnymi stanami dziurowymi (zakres energetyczny pasma walencyjnego) a elektronowymi (zakres pasma przewodnictwa)

Jednopasmowe równania dotyczą właśnie funkcji obwiedni

Koncepcja eksyctonu

Jednocząstkowe poziomy energetyczne w pasmach i przerwa energetyczna E_g obliczane w przybliżeniu jednoelektronowym są tylko przybliżeniem rzeczywistej energetycznej struktury układu wieloelektronowego;

Rachunek wieloelektronowy uwzględniający ściśle kulombowskie oddziaływanie między elektronami i efekty korelacji elektronowej daje zwykle mniejszą przerwę energetyczną,

W przybliżeniu jednoelektronowym efekt ten uwzględniamy poprzez dopuszczenie kulombowskiego oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowaną „dziurą” wykreowaną po wzbudzeniu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a elektronem, który po wzbudzeniu obsadza jakiś stan w paśmie przewodnictwa;

tzn. mamy

- elektron o ładunku $-e$ i masie m_e^* oraz

- dziurę o ładunku $+e$ i masie m_h^* ,

które oddziałują kulombowsko (podobnie jak elektron i proton w atomie wodoru) i w efekcie mamy ujemną energię wiązania – pomniejszającą przerwę energetyczną,

w litym kryształach to wygląda tak:

$$\left[\frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{k|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g) \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$$

$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ – to funkcja pary e-h [bez kulombowskiego oddziaływania to po prostu iloczyn funkcji obwiedni $f_e(r_e) f_h(r_h)$]

Dla nanokryształów kulombowskie oddziaływanie musi uwzględniać fakt uwięzienia elektronu i dziury w obszarze nanokryształu

(publikacje L.E. Brus)