

# Nanofyzika

Řešení Schrodingerovy rovnice  
pro nanostruktury



# Obsah

- 1) Motivace – nahléd nad pevnými látkami
- 2) Elektrony v pevné látce
  - 1) Fermiho plyn
  - 2) Pásová struktura, Fermiho hladina, hustota stavu
  - 3) Elektrony a díry v polovodičích
- 3) Aproximace efektivní hmotností
  - 1) Okrajové podmínky – kvantová restrikce
  - 2) Heterostruktury - kvantové jámy, dráty a tečky
  - 3) Realní hodnoty pro kvantové tečky
  - 4) Koloidní heterostruktury
- 4) Metoda Empirického pseudopotenciálu
  - 1) Základní principy
  - 2) Aplikace na CdSe a Si struktury
- 5) Složitější přístupy k popisu pevné látky



# Pevná látka

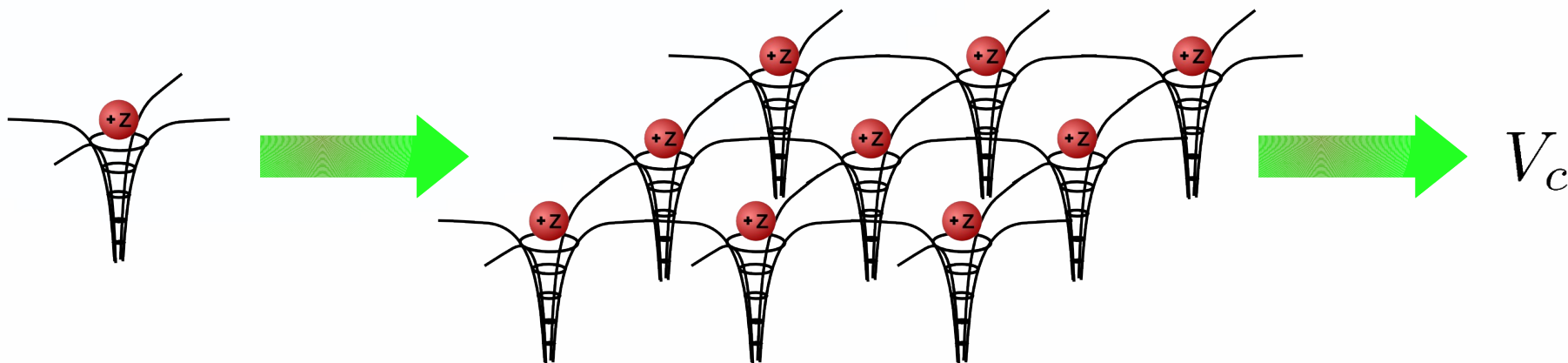
## Pevná látka

### Kladně nabitá jádra

- bodové náboje
- uspořádané do krystalu
- tvoří **krystalový potenciál**

### Elektrony

- pohybují se v potenciáli jader
- způsobují, že pevná látka drží pohromadě – mechanismy mohou být různé



# Fermiho elektronový plyn

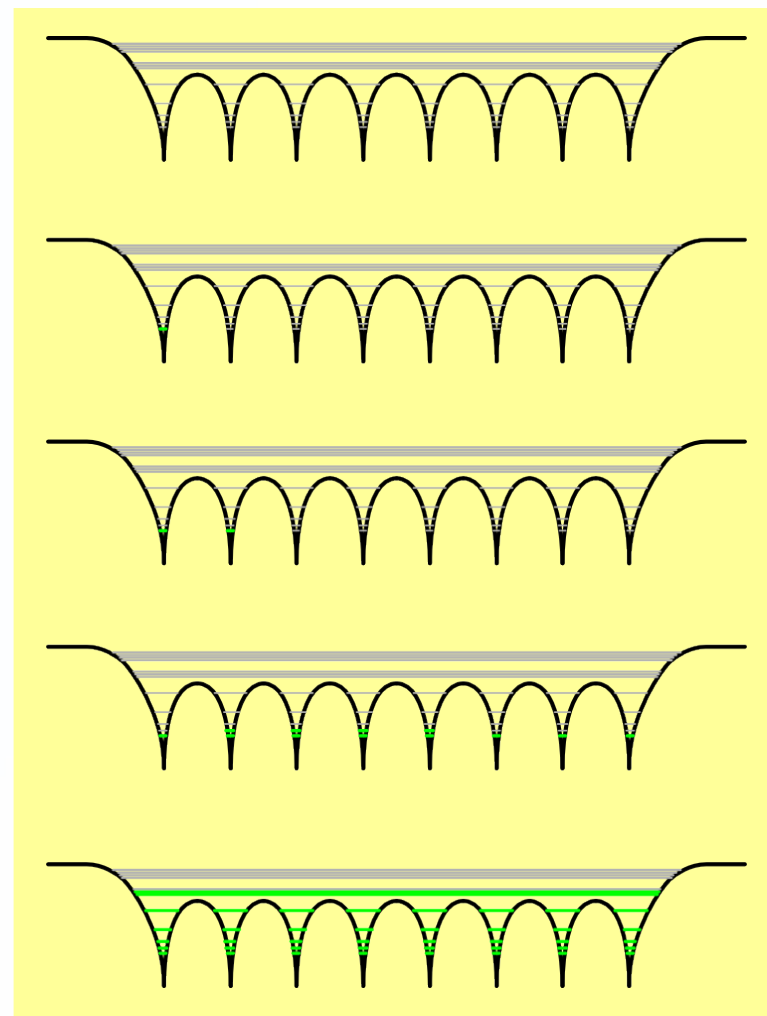
## Elektrony

### Fermiony – řídí se Pauliho vylučovacím principem

- vložíme-li do krystalového potenciálu jeden elektron, sedne si na nejnižší hladinu, další sedne na vyšší hladinu
- pevná látka obvykle neutrální

### Fermiho hladina

- v neutrální pevné látce je daný počet elektronů -  $N$
- při absolutní nule obsazují  $N$  nejnižších hladin
- nejvyšší obsazená hladina – Fermiho hladina
- chemické, optické, tepelné vlastnosti dány elektrony v okolí Fermiho hladiny

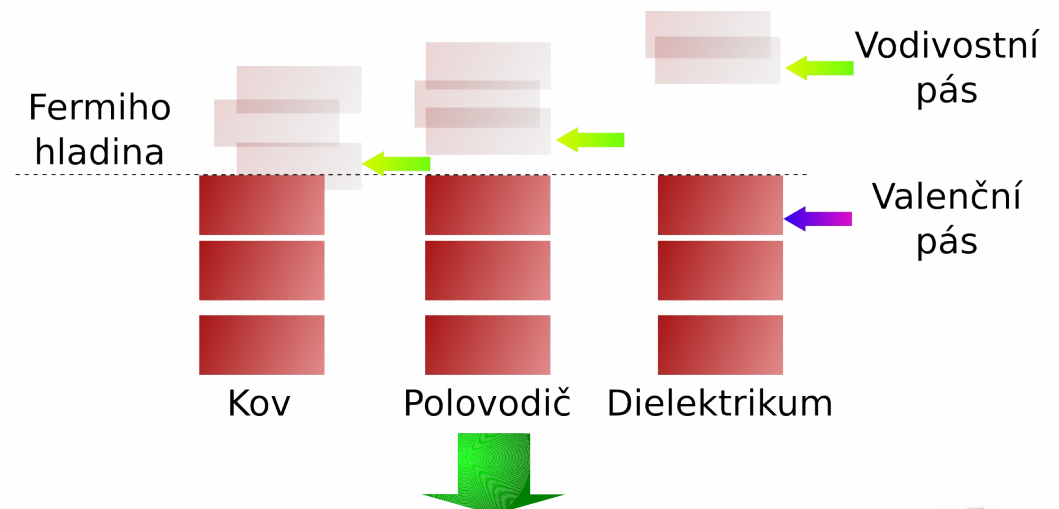
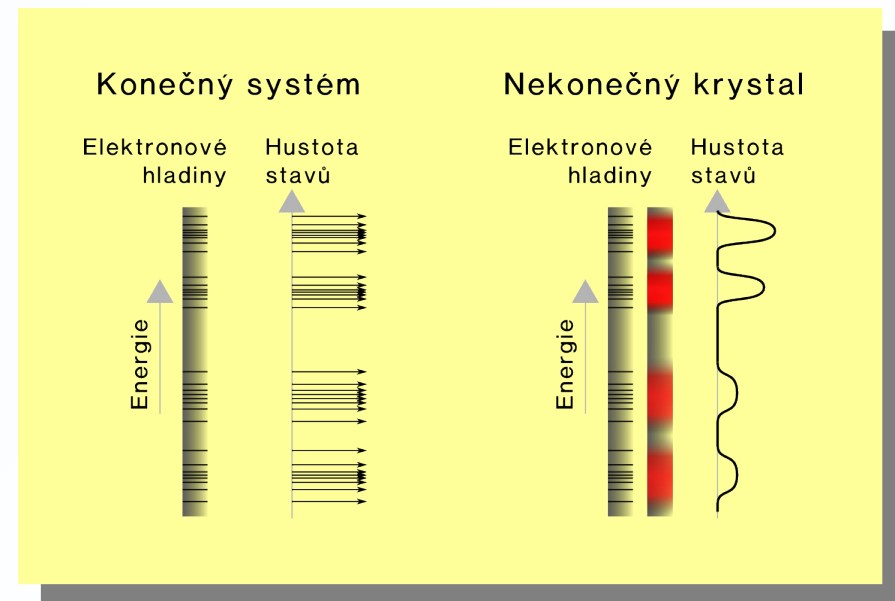


# Fermiho elektronový plyn

## Hustota stavů

- konečný kus pevné látky obsahuje dané množství elektronových hladin na daných energiích
- půjdeme-li v limitě k nekonečně velkému krystalu, hladiny vytvoří rozdělení – **hustota stavů**

- elektronové hladiny v periodických krystalech se zhlukují do pásů
- spektrum krystalu je tvořeno systémem pásů
- okolí Fermiho hladiny rozhoduje o charakteru pevné látky



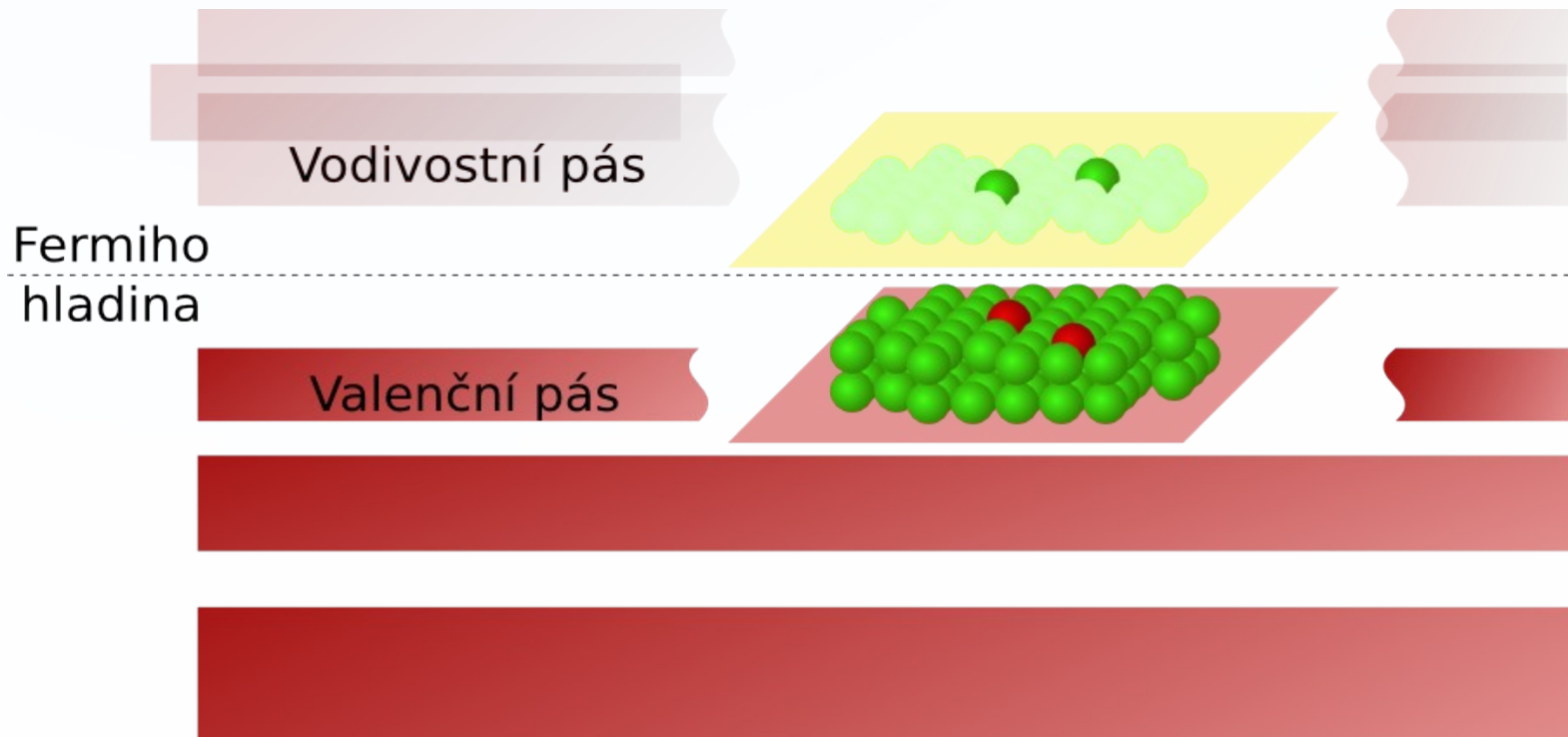
**Předmět našeho zájmu**



# Elektrony a díry v polovodiči

## Polovodič

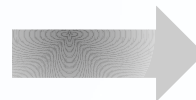
- neobsahuje volné nosiče náboje – izolant
- elektron ve vodivostním pásu se může pohybovat – vodivost
- vakance ve valenčním pásu taky – kvazičástice - díra



# Obecný popis pevné látky

## Problém popisu

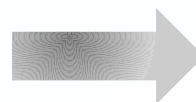
- pevná látka je obecně mnohočásticový systém, částice spolu navíc interagují
- problém je analyticky řešitelný pro jeden elektron
- numerické řešení funguje pro max. ~5 elektronu



$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_I + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{II} + \hat{V}_{eI}$$
$$\Psi = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m)$$

## Born-Oppenheimerova aproximace

- jádra jsou obecně mnohem těžší – kinetická energie zanedbatelná
- Born-Oppenheimerova aproximace – polohy jader vstupují do problému pouze jako parametr
- vlnová funkce elektronu je stále **korelovaná** - příliš obecná – mnoho proměnných – neřešitelnost

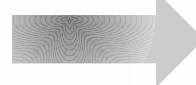


$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI}$$
$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m)$$



# Obecný popis pevné látky

• snaha převést problém do tvaru, aby vlnová funkce elektronu byla **nekorelovaná** – problém pak řešíme pro každý elektron zvlášť – jednočásticový problém



$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eI}$$

$$\Psi = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_m(\vec{r}_m)$$





# O čem vlastně budou následující dvě přednášky???

- obecný nahléd na to, co se děje v pevných látkách, zejména v polovodičích
- zaměříme se na nanostruktury – elektrony a díry již nejsou kuličky, ale musíme brát v potaz jejich vlnový charakter
- nebudeme zabíhat do matematických podrobností
- základní přístupy k řešení problému popisu elektronů v nanostrukturách – zejména numerickému
- ukázky výsledků



# Elektrony a díry v polovodiči

- čistý polovodič za normálních okolností neobsahuje volné nosiče náboje – izolant
- ve prázdném vodivostním pásu však mohou existovat elektrony, které vedou proud (proto vodivostní pás)
- podobně, v plném valenčním pásu mohou existovat vakance – díry – které se mohou pohybovat (podobná situace jako bublinky v pivu)



# Obsah

- 1) Motivace – nahléd nad pevnými látkami
- 2) Elektrony v pevné látce
  - 1) Fermiho plyn
  - 2) Pásová struktura, Fermiho hladina, hustota stavu
  - 3) Elektrony a díry v polovodičích
- 3) **Aproximace efektivní hmotností**
  - 1) Okrajové podmínky – kvantová restrikce
  - 2) Heterostruktury - kvantové jámy, dráty a tečky
  - 3) Reální hodnoty pro kvantové tečky
  - 4) Koloidní heterostruktury
- 4) Metoda Empirického pseudopotenciálu
  - 1) Základní principy
  - 2) Aplikace na CdSe a Si struktury
- 5) Složitější přístupy k popisu pevné látky

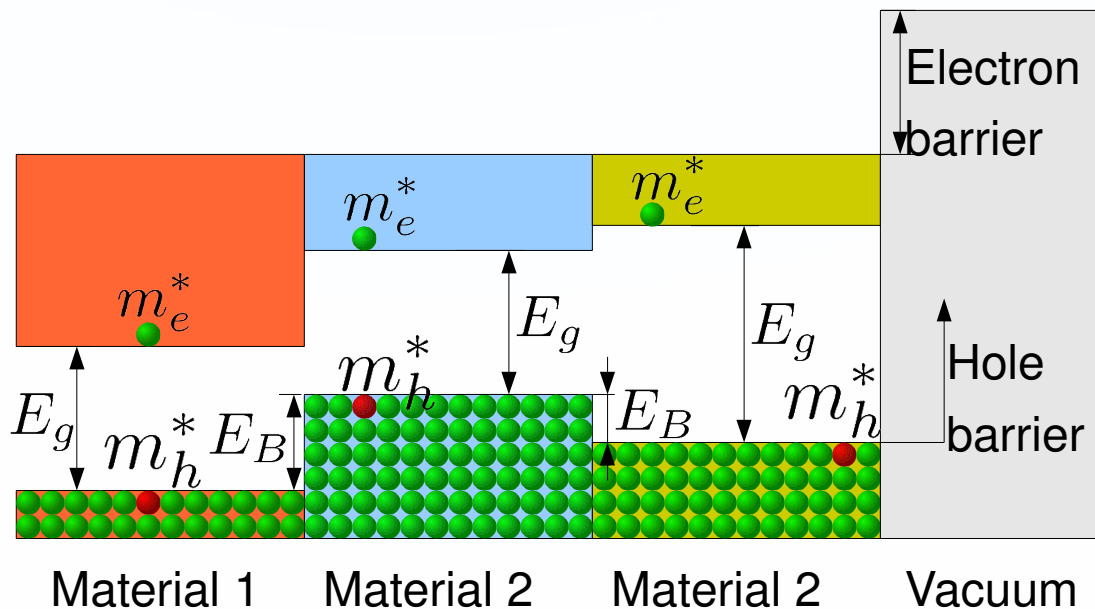


# Aproximace efektivní hmotností

- elektrony v pevné látce – složitý problém
- polovodič – v základním stavu – valenční pás obsazený – vodivostní pás prázdný
- zajímají nás jenom odchylky od základního stavu – excitace
- elektrony a díry
- za jistých předpokladu je lze popisovat jako volné částice, které mají náboj a coulombicky spolu mohou interagovat – popisu odpovídá Schrodingerova rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi = E\psi$$

- jako volná částice – hmotnost elektronu je nahrazena tzv. efektivní hmotností



# Aproximace efektivní hmotností

## Efektivní hmotnost

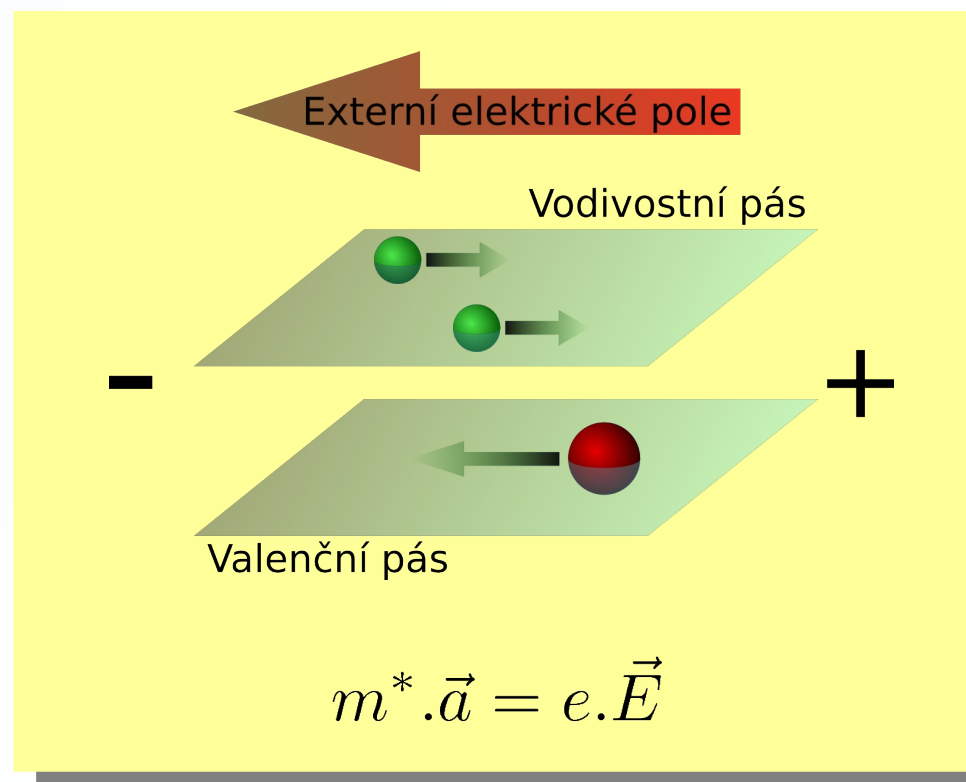
- závisí na **materiálu, elektron/díra**
- udává zrychlení nosiče náboje v elektrickém poli
- vzniká difrakcí nosiče náboje na krystalové mřížce

## Coulombická interakce

- elektrony a díry spolu Coulombicky interagují

$$E_{coul.} = \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}|}$$

$\epsilon_r$  - relativní permitivita prostředí



Vázaný stav -  
Exciton



# Kvantové jámy

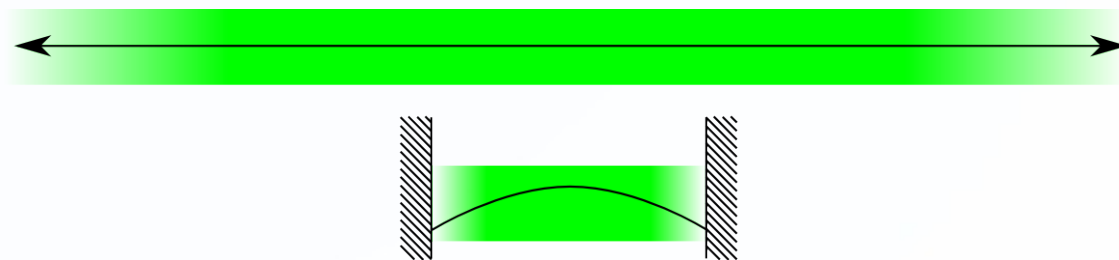
- spektra známých potenciálu

Coulombicky, kvadraticky, nekonečna jama, konečna jama



# Princip kvantové restrikce

- v pevné látce odpovídají jsou elektrony v delokalizovaných stavech, jejich vlnové funkce jsou nekonečné
- jestliže je ale krystal konečný, na jeho okraji musí vlnové funkce vymyzet – okrajové podmínky
- okrajové podmínky vnesou



# Nekonečná potenciálová jáma

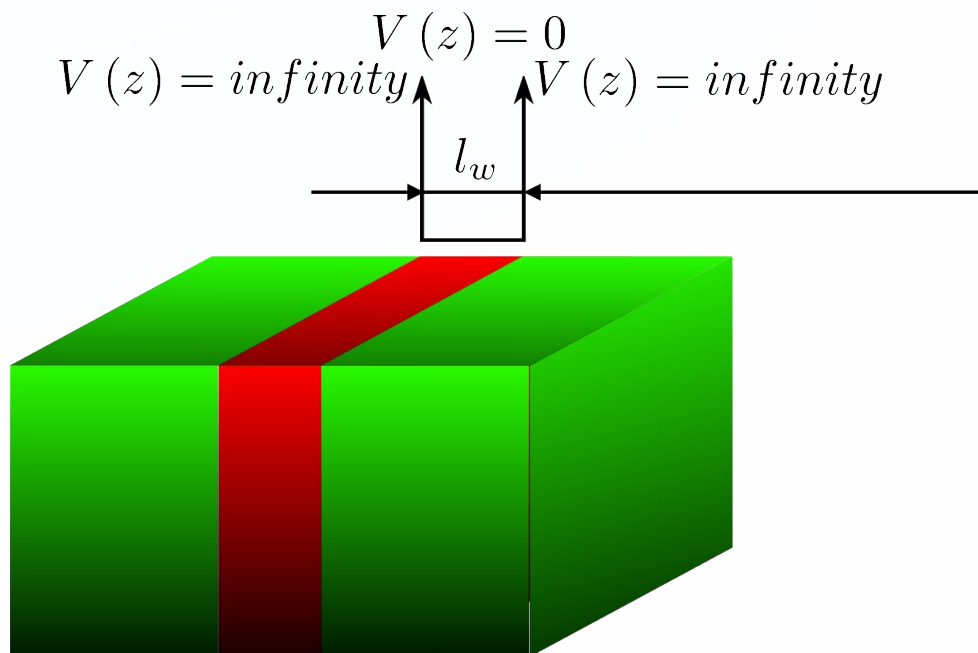
Částice v nekonečné potenciálové jámě je popsána Schrodingerovou rovnicí:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(x, y, z) \psi = E\psi \quad V(x, y, z) = V(z) \quad \psi = \psi_{x,y} \cdot \psi_z$$

Separací proměnných lze rovnici přepsat na dvě nezávislé:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_z + V(z) \psi_z = E\psi \quad \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi_{x,y} = E\psi_{x,y}$$

Analogie kovového vlnovodu – nulové okrajové podmínky na okraji jámy





# Nekonečná potenciálová jáma

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(x, y, z) \psi = E\psi$$

$$\psi = \psi_{x,y} \cdot \psi_z$$

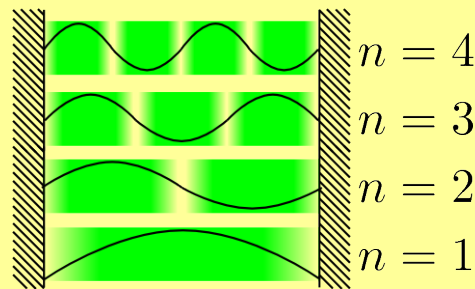
Separací proměnných lze rovnici přepsat na dvě nezávislé

Směr kolmý na jámu:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_z + V(z) \psi_z = E\psi$$

$$\psi_z = A \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \sin(k_z z)$$

$$k_z = \frac{\pi n}{l_w} \quad n \in \mathbb{N}$$



V rovině jámy:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi_{x,y} = E\psi_{x,y}$$

$$\psi_{x,y} = \frac{1}{A} \exp(i(k_x x + k_y y))$$

$$k_x, k_y \in \mathbb{R}$$

Celková energie vlastního stavu pak je

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m l_w^2} + \frac{\hbar^2 |k_{x,y}|^2}{2m}$$

Energie pasu roste s kvadrátem  $n$

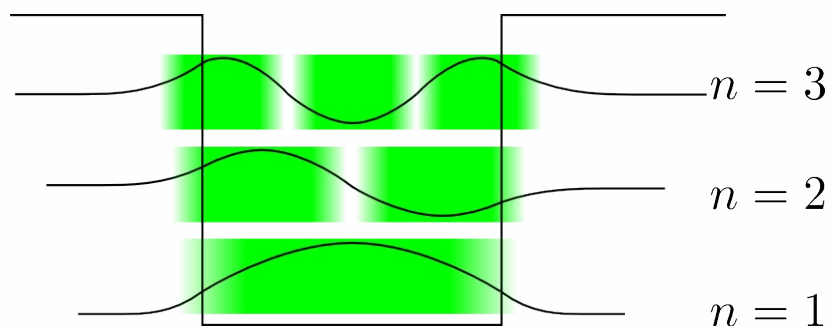
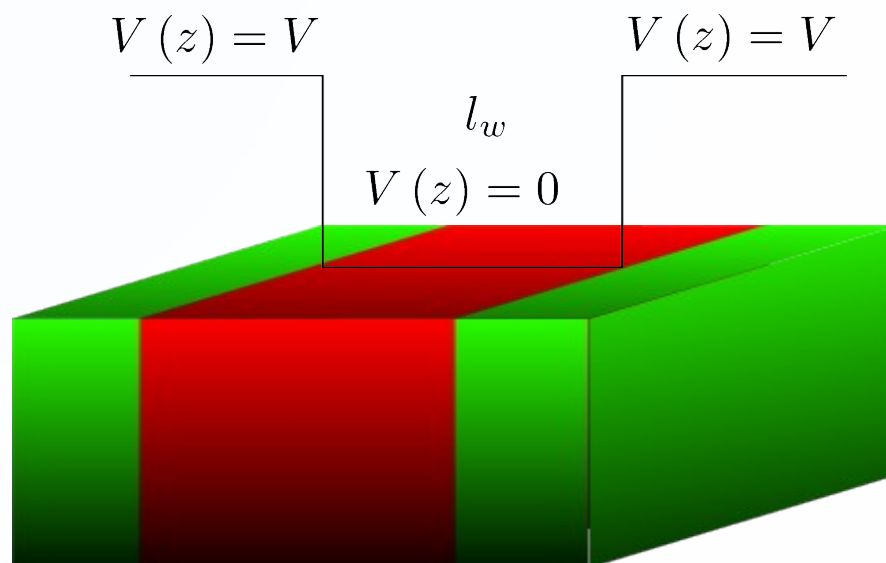
$$\psi(x, y, z) = 0$$



# Konečná potenciálová jáma

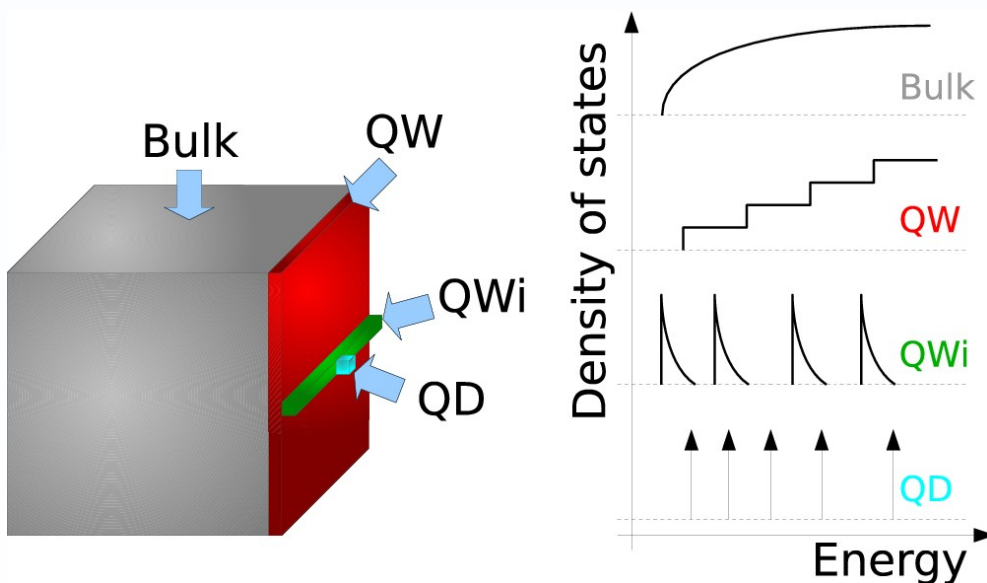
Částice v konečné potenciálové jámě je popsána Schrodingerovou rovnicí:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(x, y, z) \psi = E\psi \quad V(x, y, z) = V(z) \quad \psi = \psi_{x,y} \cdot \psi_z$$



# Hustota stavů v nanostrukturách

- podle počtu dimenzí, které jsou omezeny
- **kvantové jámy, dráty a tečky**
- charakteristický vliv na hustotu stavů



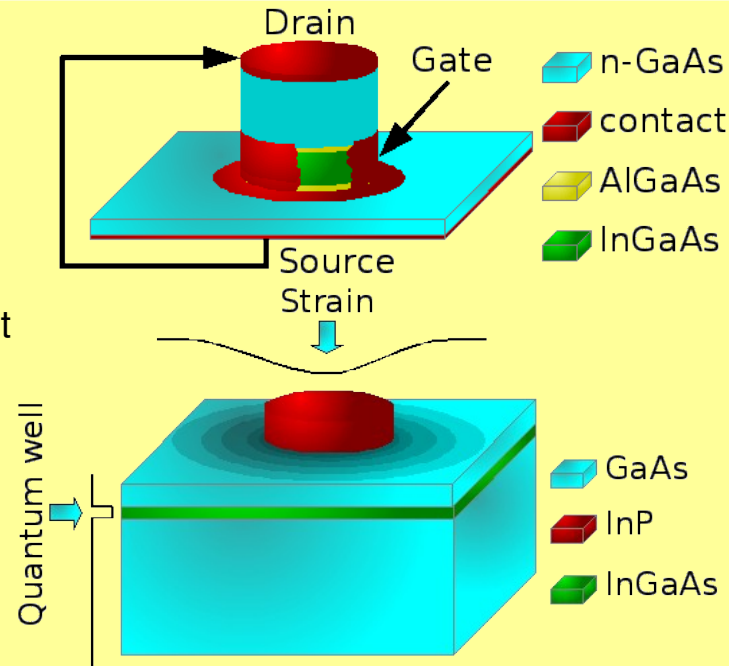
Zajímají nás  
hlavně kvantové  
tečky



# Různé typy kvantových teček

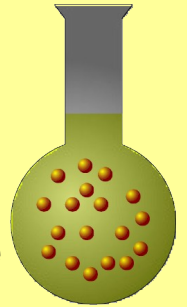
## Litografické techniky

Použijeme planární strukturu, obvykle kvantovou jámu a litograficky vytvoříme omezení ve směru roviny substrátu. Obecně můžeme vytvářet složit



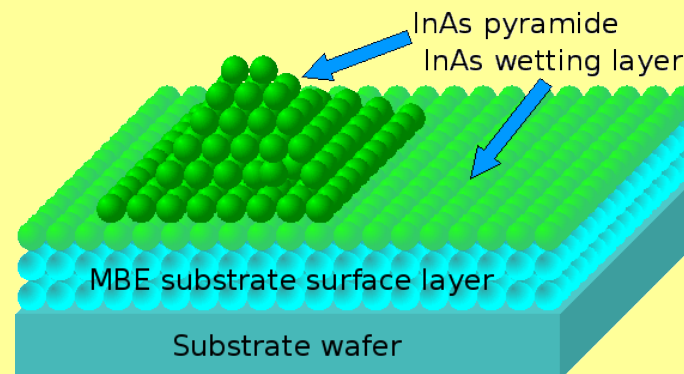
## Mokrý chemická cesta

Touto cestou připravujeme nanokrystaly v roztoku, obvykle sférický tvar, je ale možno připravovat i exotické tvary jako tyčky, jehly, čtyřstěny, čtyřnožky atd.

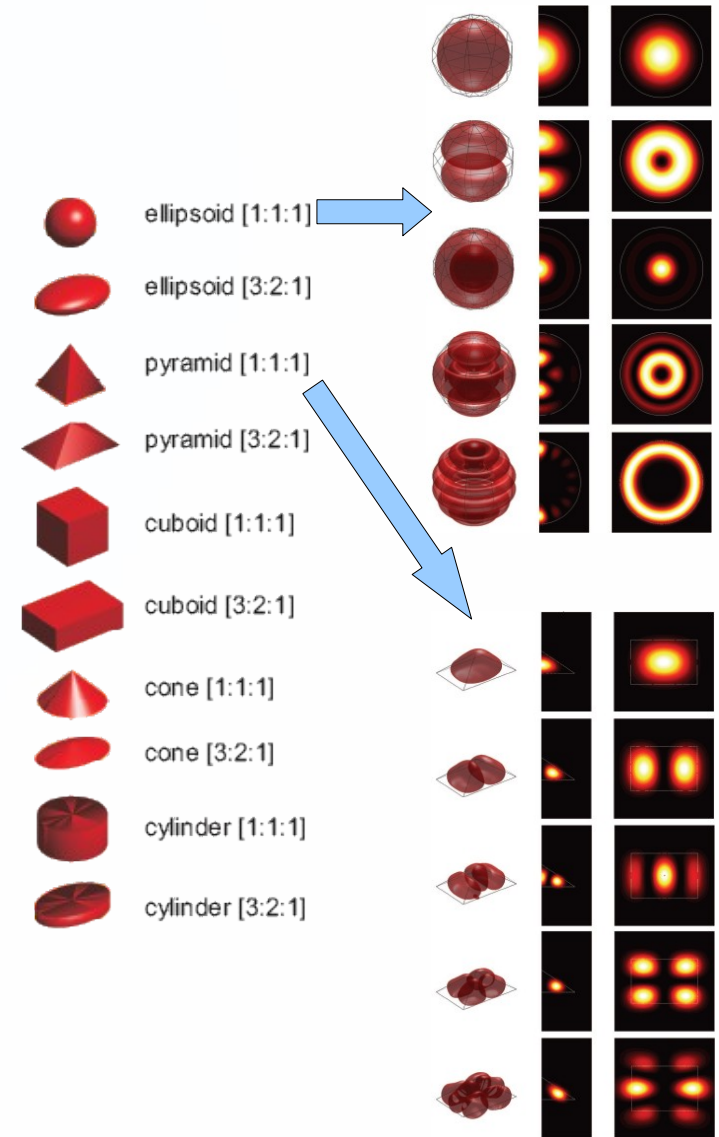
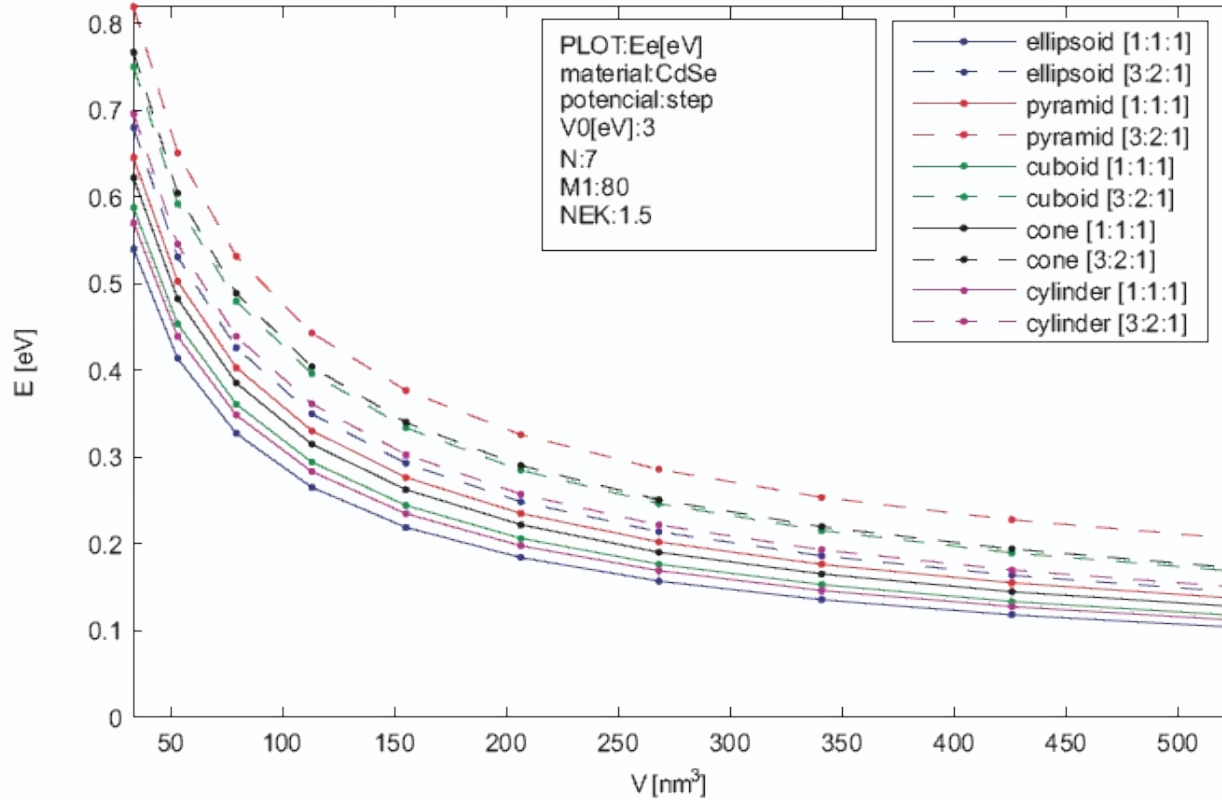


## Samoorganizace

Při epitaxním růstu může docházet k vzniku nestabilit, které se projeví vznikem ostrůvku. Obvykle pyramidální nebo čočkovitý tvar.

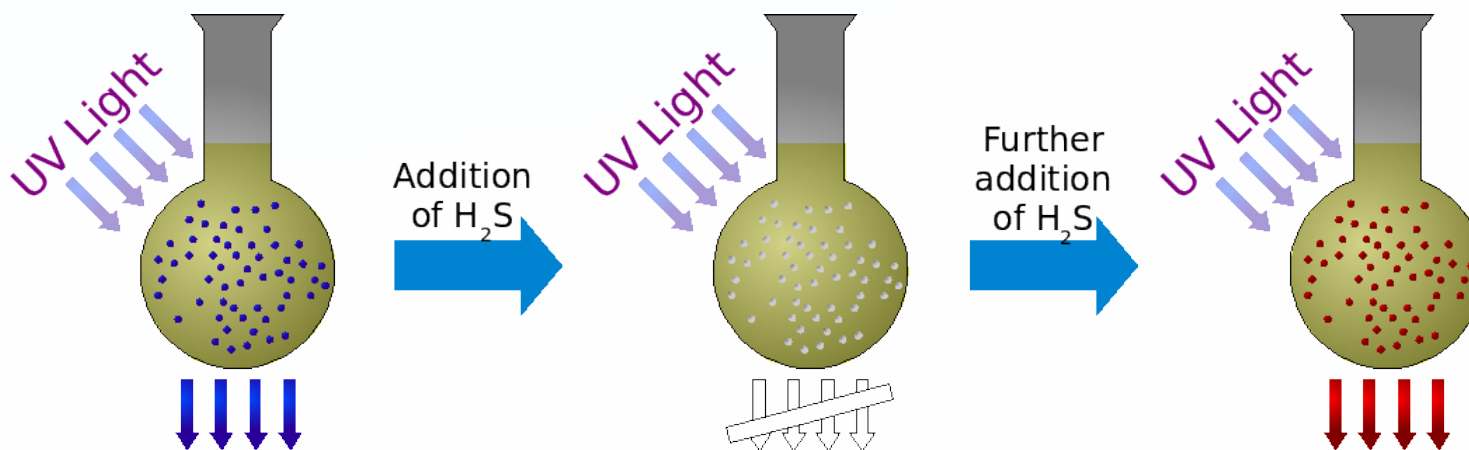


# Reálné hodnoty pro kvantové tečky



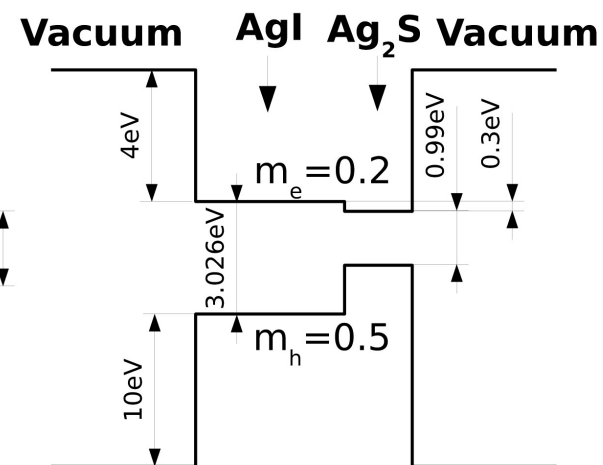
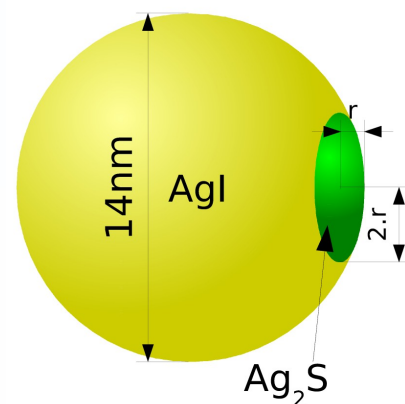
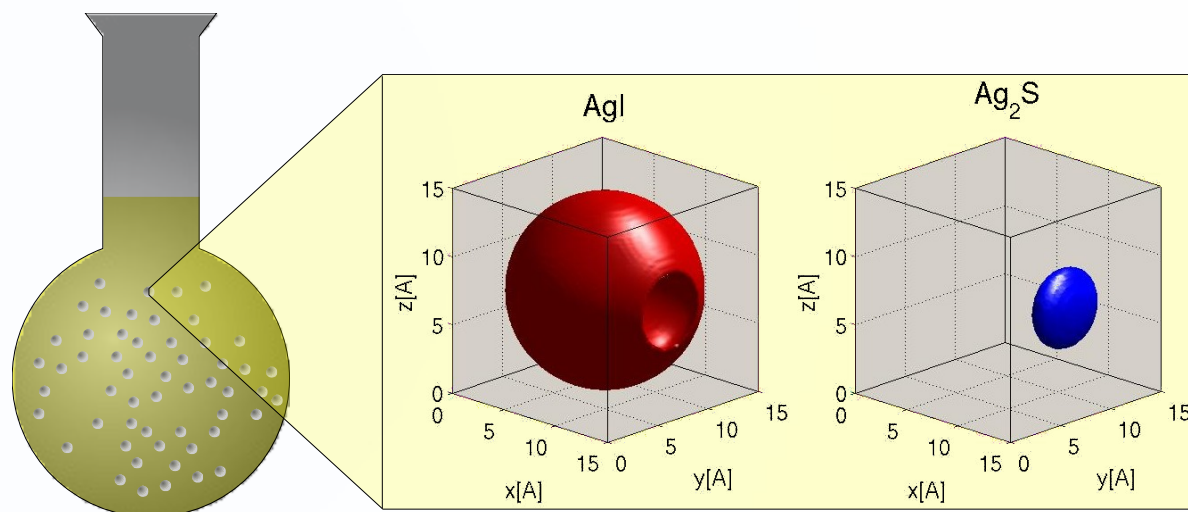
# Aproximace efektivní hmotností

- byla měřená luminiscence nanokrystalu AgI v roztoku
- krystaly vykazovali luminiscenci v oblasti kolem 400nm
- přidáním malé koncentrace síry do roztoku luminiscence zhasla
- při zvyšování koncentrace se objevila luminiscence kolem 900nm a postupně se posouvala k delším vlnovým délkám

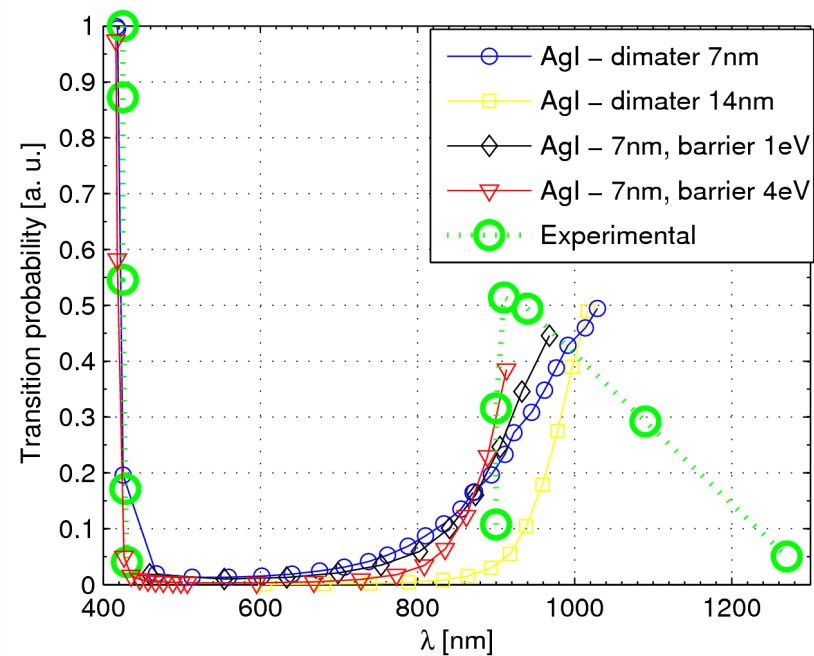
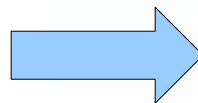
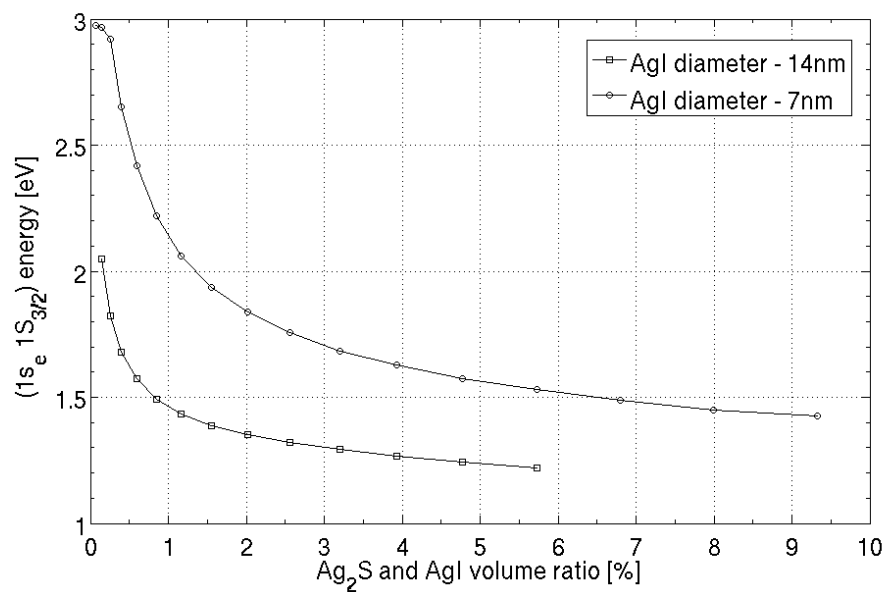
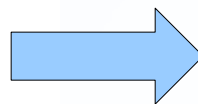
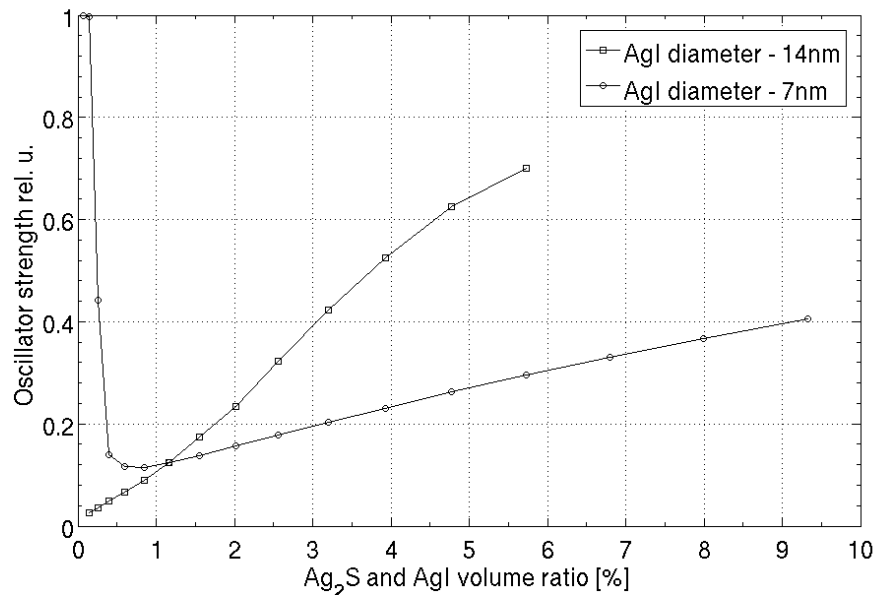


# Aproximace efektivní hmotností

- VYSVĚTLENÍ: přidávání síry vedlo k vzniku ostrůvku sulfidu, v které fungovali jako pasti pro elektrony



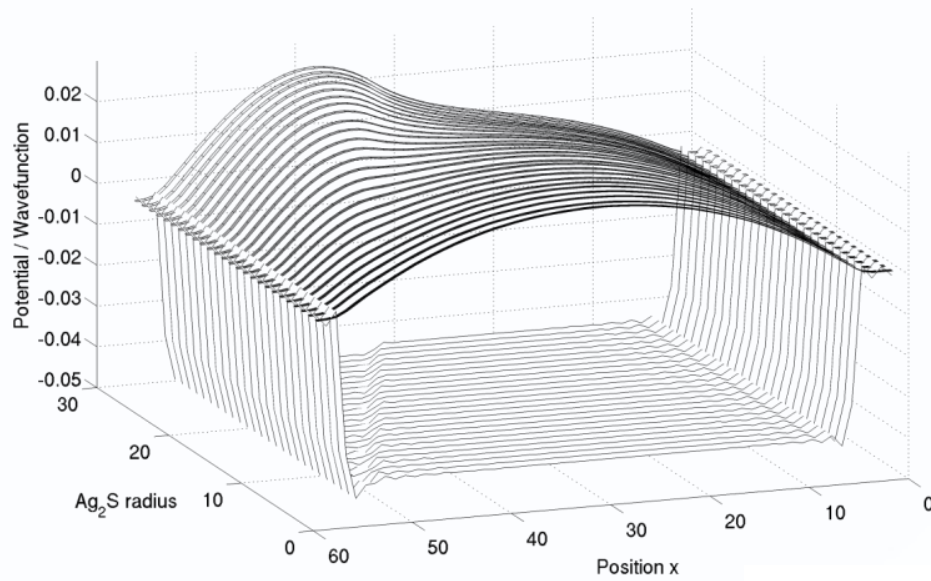
# Aproximace efektivní hmotností



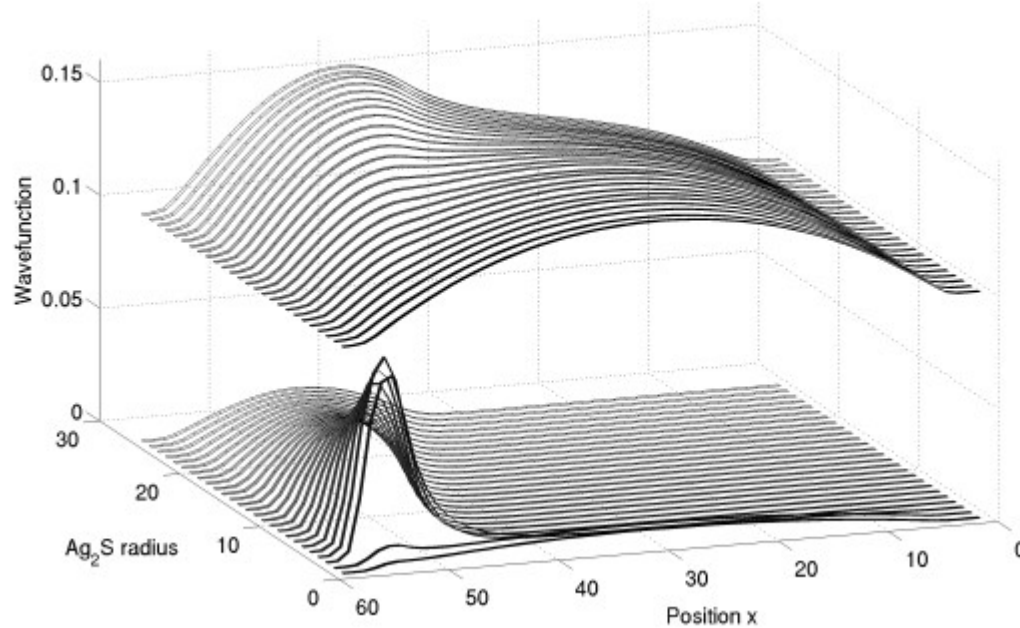
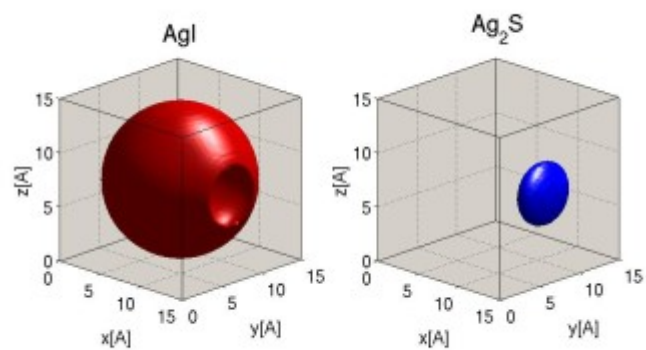
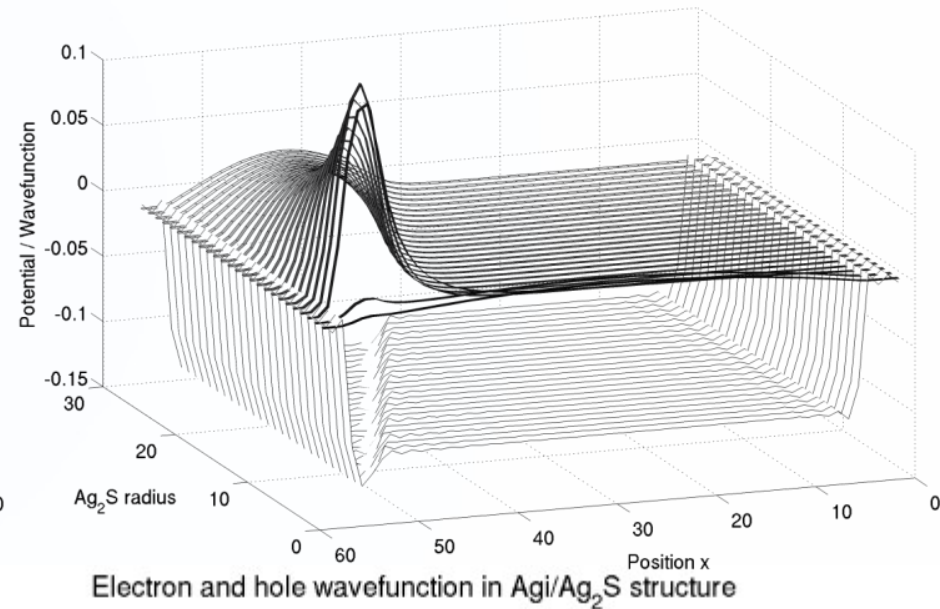


# Separace náboje v heterostruktuře AgI/Ag<sub>2</sub>S

Electron



Hole



# Obsah

- 1) Motivace – nahléd nad pevnými látkami
- 2) Elektrony v pevné látce
  - 1) Fermiho plyn
  - 2) Pásová struktura, Fermiho hladina, hustota stavu
  - 3) Elektrony a díry v polovodičích
- 3) Aproximace efektivní hmotností
  - 1) Okrajové podmínky – kvantová restrikce
  - 2) Heterostruktury - kvantové jámy, dráty a tečky
  - 3) Realní hodnoty pro kvantové tečky
  - 4) Koloidní heterostruktury
- 4) **Metoda Empirického pseudopotenciálu**
  - 1) Základní principy
  - 2) Aplikace na CdSe a Si struktury
- 5) Složitější přístupy k popisu pevné látky



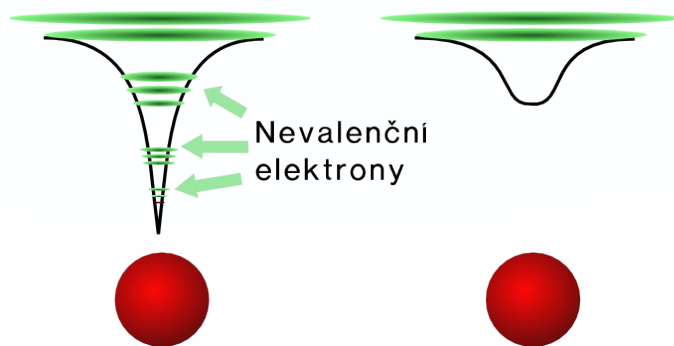
- vycházíme z obecného tvaru Hamiltonianu v Born-Oppenheimerově aproximaci
- chceme odstránit interakční člen
- využijeme dva fakty

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI}$$

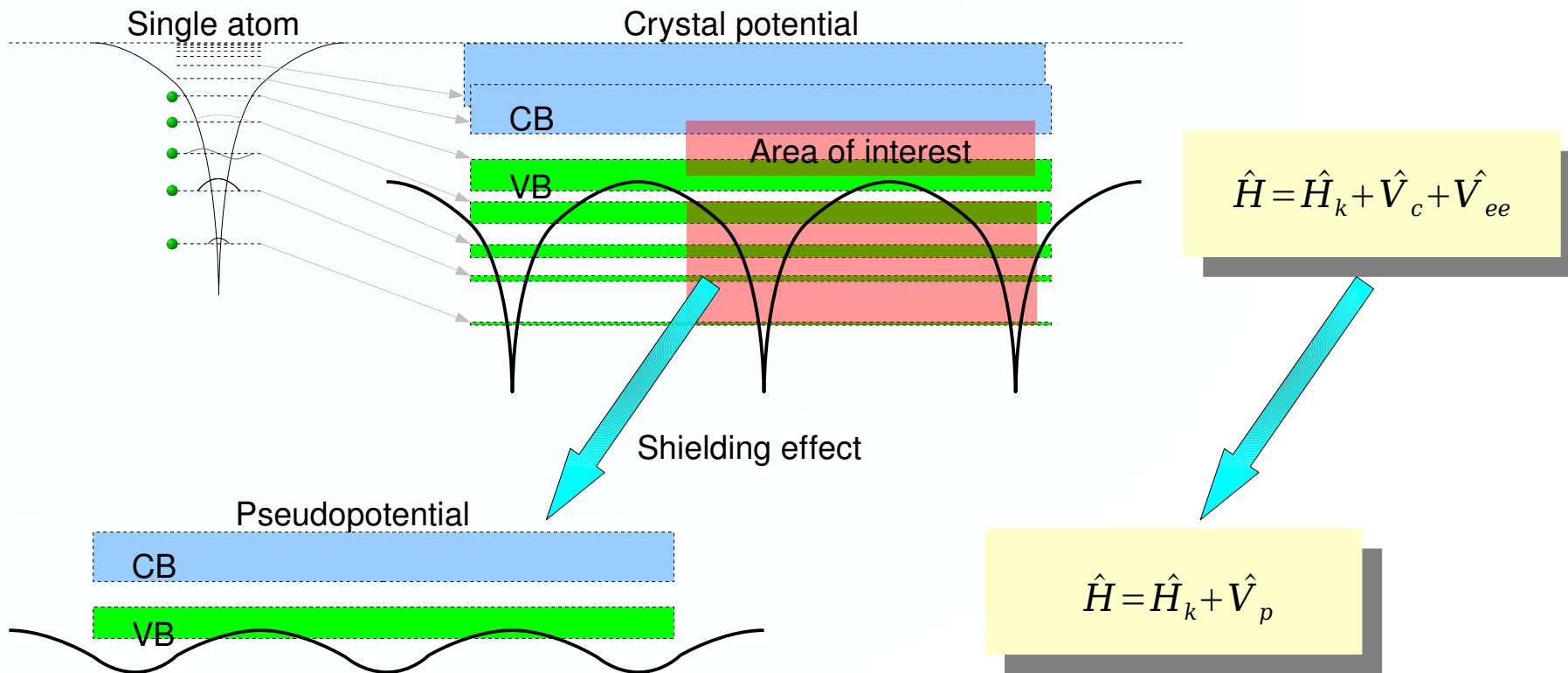
$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m)$$

Do meziatomární interakce vstupují jen valenční elektrony – nevalenční vrstvy jsou prakticky nezměněny – nevalenční elektrony vytvářejí potenciál, vyhlazují Coulombický potenciál jader, tento jejich vliv můžeme zahrnout do nevalenčního

Valenční elektrony také vytvářejí potenciál, v kterém se sami pohybují – tento potenciál taky zahrneme do krystalového potenciálu – dále ho vyhladíme a zároveň se zbavíme mezielektronové interakce



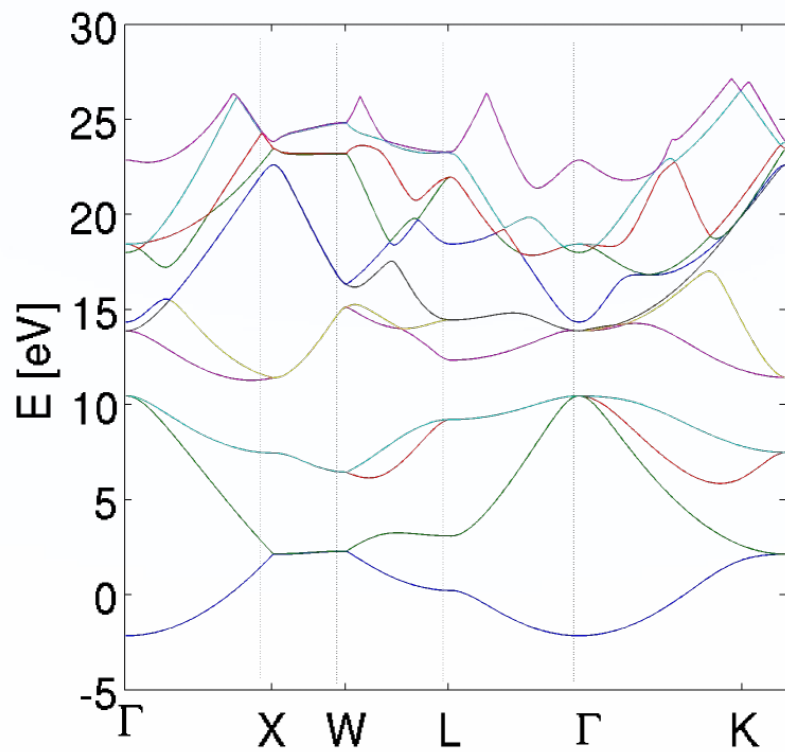
- metoda byla puvodně použita pro popis pásové struktury nekonečných krystalu



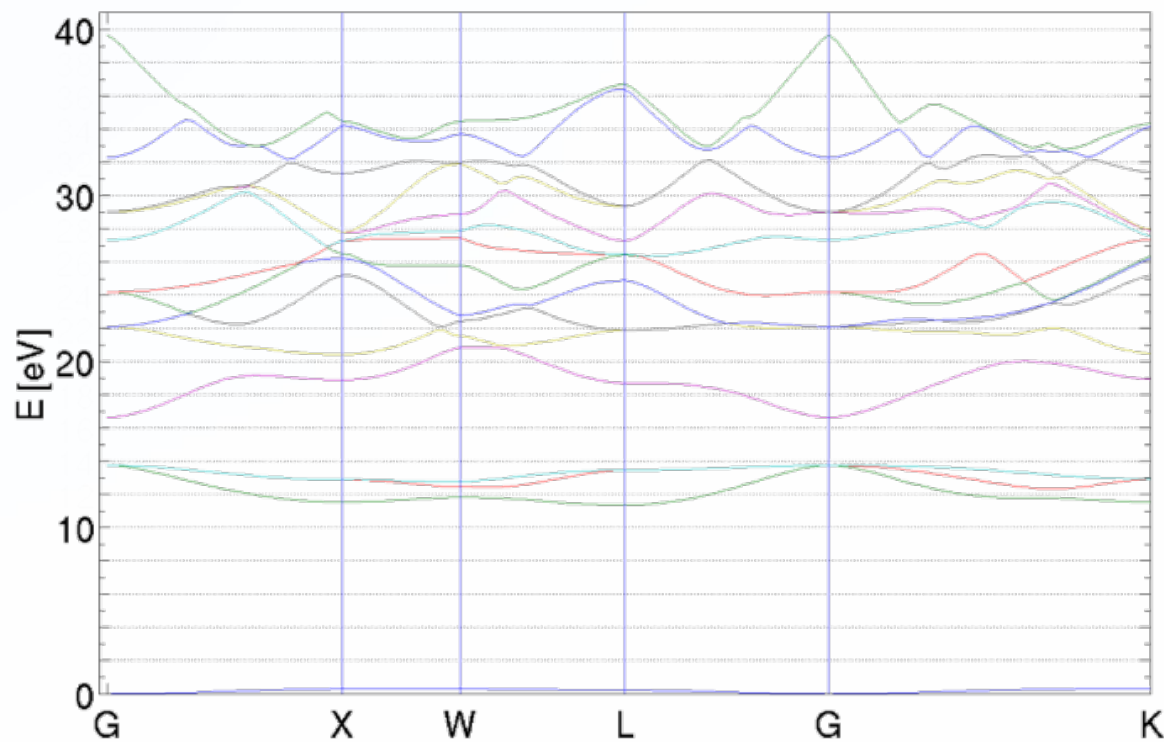
- Hamiltonian s krystalovým potenciálem a s interakčním členem se zredukuje na jednočásticový tvar
- Periodicita mřížky umožňuje přejít při řešení k fourierově koeficientum – maticový problém
- při volbě pseudopotenciálu existuje jistá volnost – umožňuje volit pseudopotenciál hladký
- k popisu běžných polovodičů stačí 3/6 reálných koeficientu a dostáváme velmi dobrou shodu s reálnou pásovou strukturou



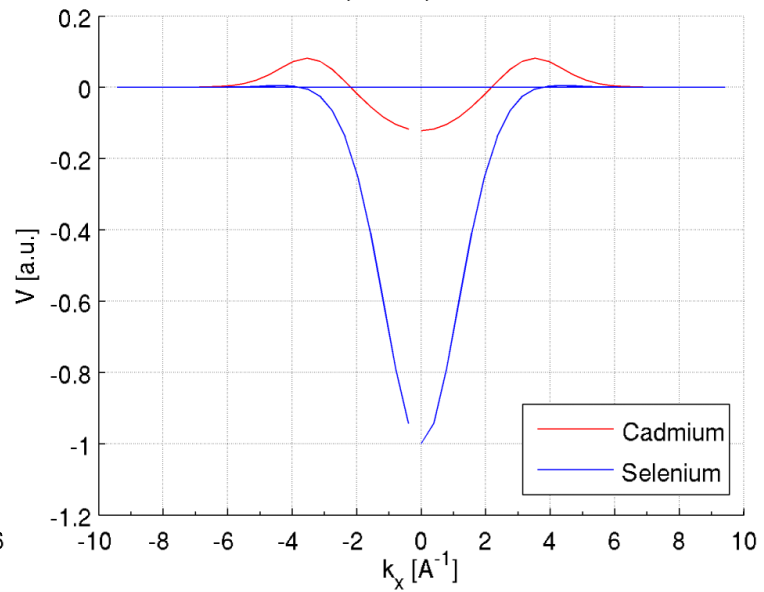
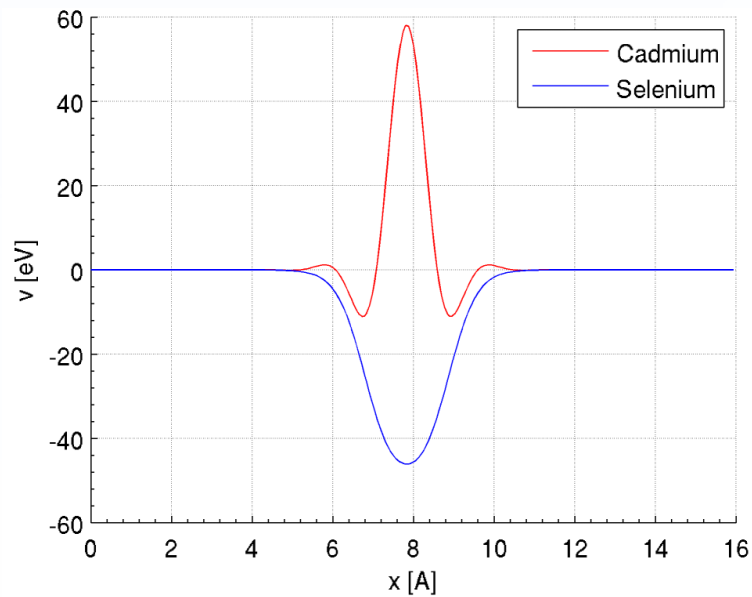
•pásová struktura křemíku



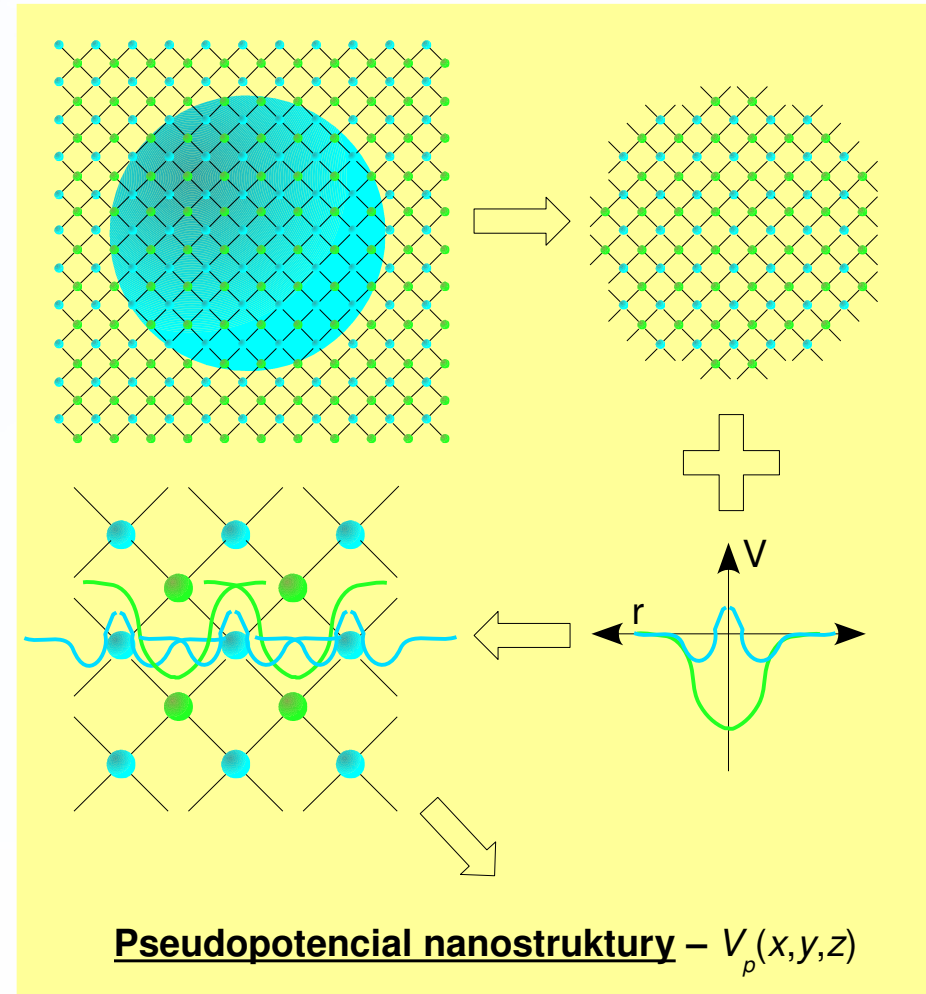
•pásová struktura CdSe



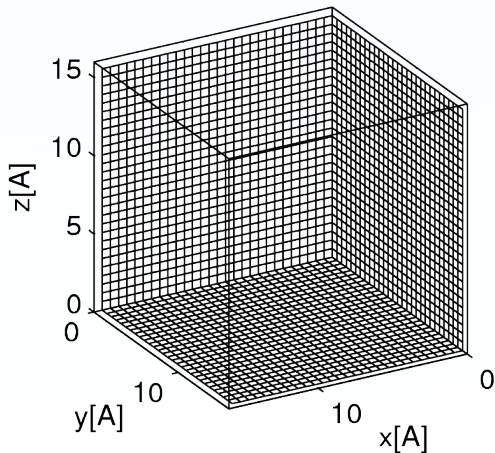
- v 80. letech vznikla myšlenka, že by se tato metoda mohla použít na neperiodické struktury – nanočástice
- nyní už nemůžeme pseudopotenciál rozvíjet do fourierovi řady, ale potřebujeme znát jeho tvar pro samostatný atom
- tvar získáme fitováním



- 1) **polohy jader** – na základe bulkového krystalu
- 2) **Coulombický potenciál jadier** -> pseudopotencial - do každého jadra umiestnime pseudopotencial daného prvku – súčet = celkový pseudopotencial
  - obsahuje už pole vytvorené elektrónmi
  - nemusíme explicitne riešiť interakciu elektrónov – jednočasticový problém
- 3) **riešime pohyb elektrónov** - Schrodingerova rovnica – elektrónové hladiny



- výpočet prebieha v boxe v tvare kocky
- implicitne používame bázu rovinných vln (napr. 31x31x31 vln)
- vlastné hodnoty hľadáme pomocou iteratívneho algoritmu, používame funkciu *eigs*, ktorá je štandardnou súčasťou Matlabu – v každom kroku potrebujeme počítať akciu hamiltonianu



1) Definujeme nanoštruktúru



2) Riešime elektrónové spektrum štruktúry

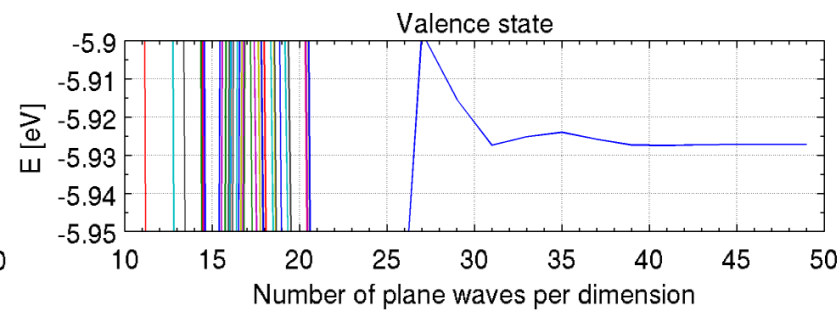
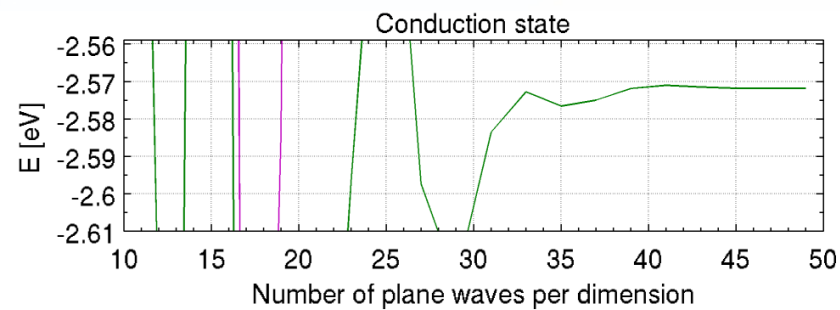
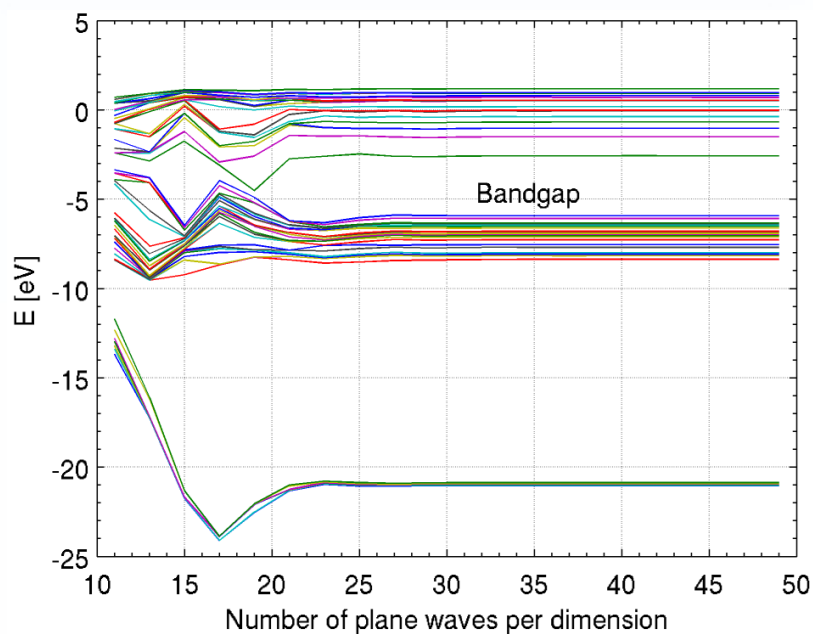
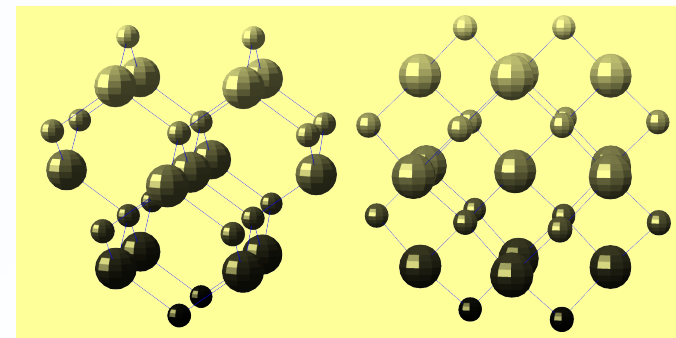


3) Počítame hodnoty pozorovateľných



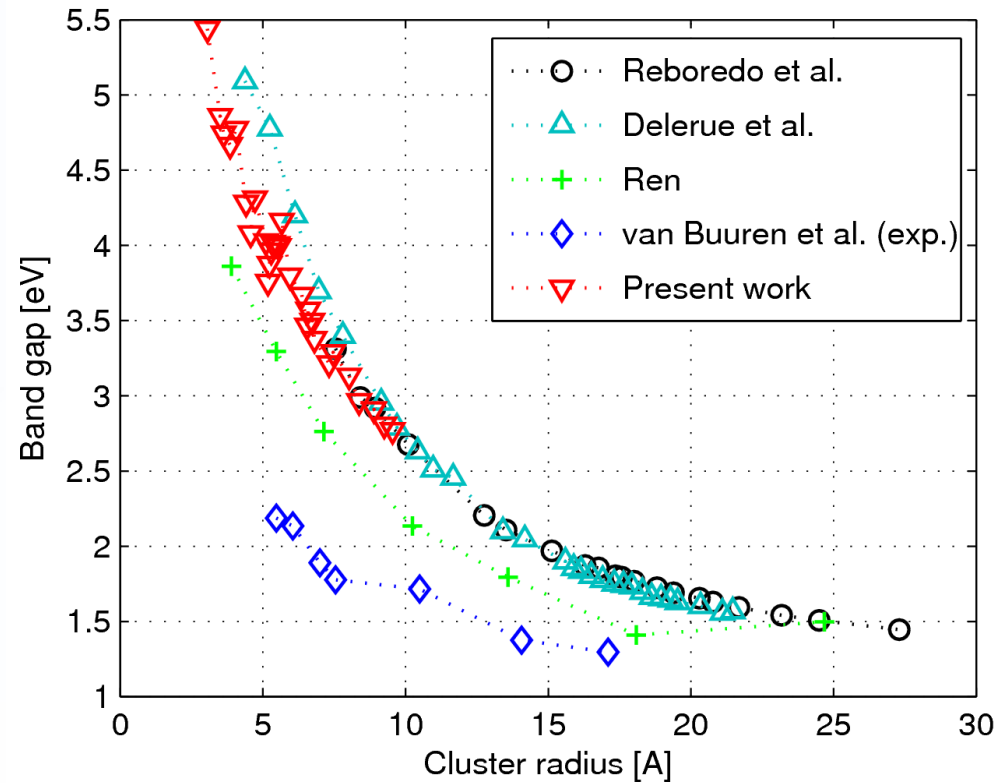
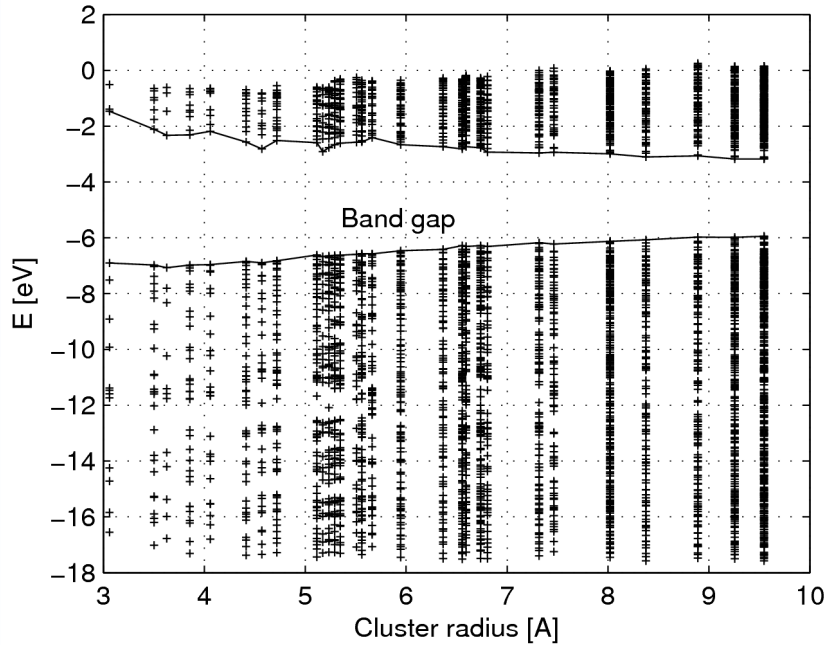


- počítali sme spektrum klastra  $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{16}$
- postupne sme zvyšovali počet bazických rovinných vln
- asi pri  $31 \times 31 \times 31$  rovinných vlnách sme dosiahli konvergenciu – fluktuácie klesli pod  $0.01 \text{ eV}$

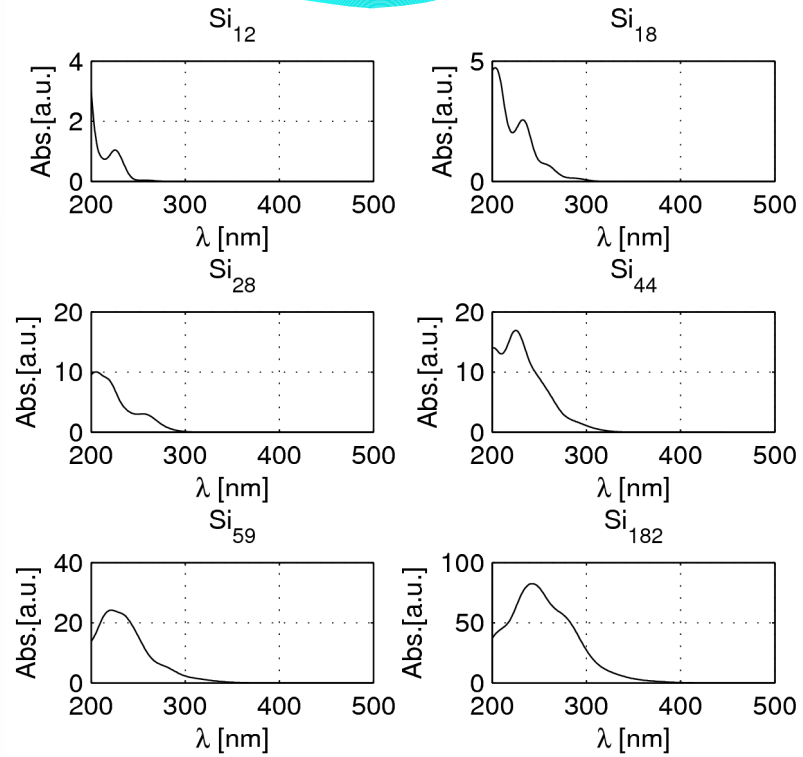
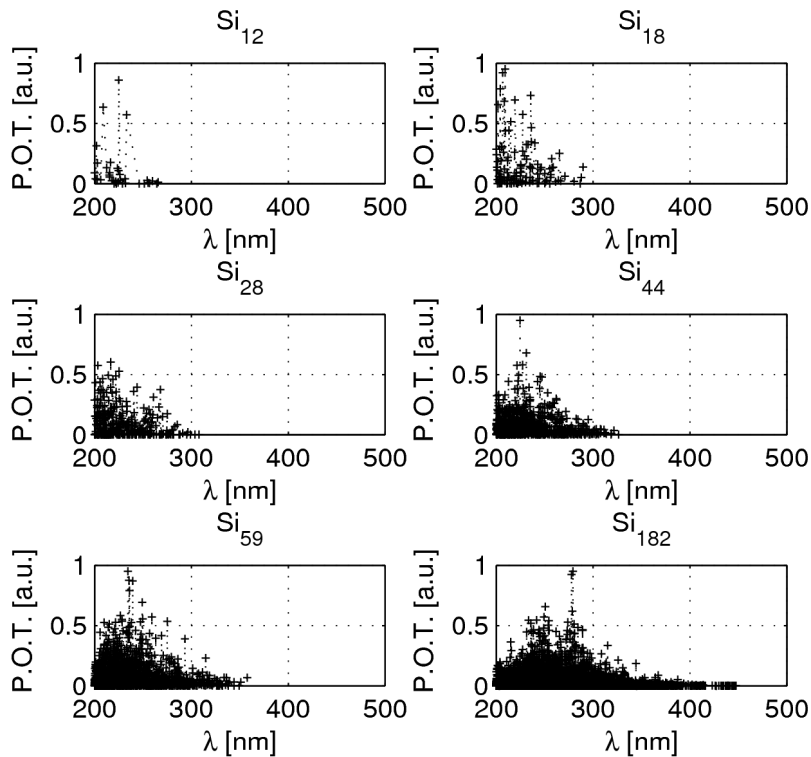
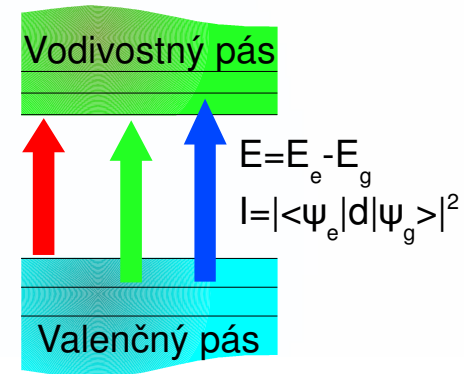


- základná otázka – ako závisí band-gap na veľkosti
- naše výpočty sme porovnali s prácami iných autorov – práca Reboredo et al. je najrelevantnejšia, pretože používa taktiež EPM – dobrá zhoda

- ostatné práce – TR modely



- optické vlastnosti – prechody z valenčného do vodivostného pásu
- absorbcia – nehomogénne rozšírenie vplyvom nemonodisperzity vzorku – gaussovský rozšírenie

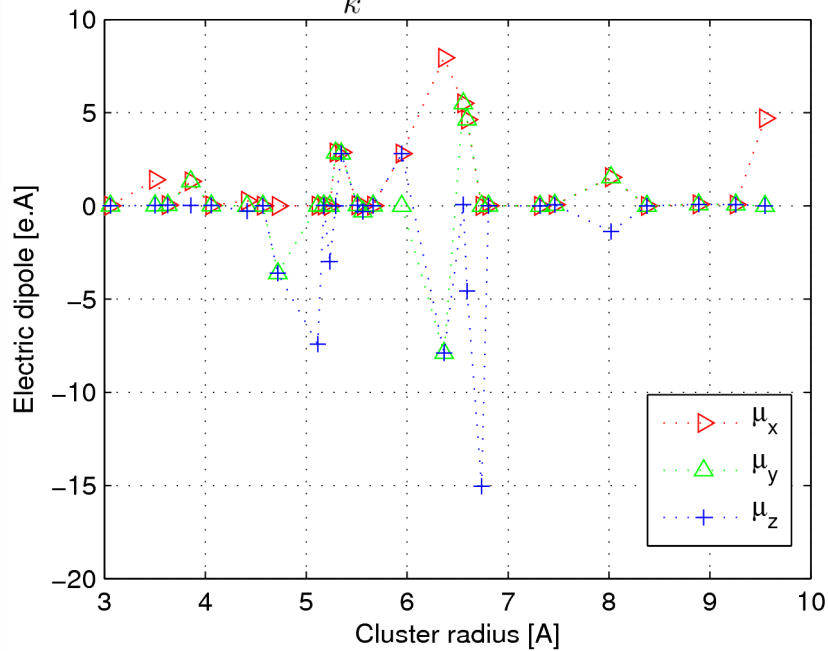


- na základe vlnových funkcií vieme určiť celkovú elektronovú hustotu

$$\rho = -e \cdot \sum_m |\psi_m|^2$$

- keď potom zahrnieme príspevok jadier ako bodových nábojov – vieme získať dipólový moment

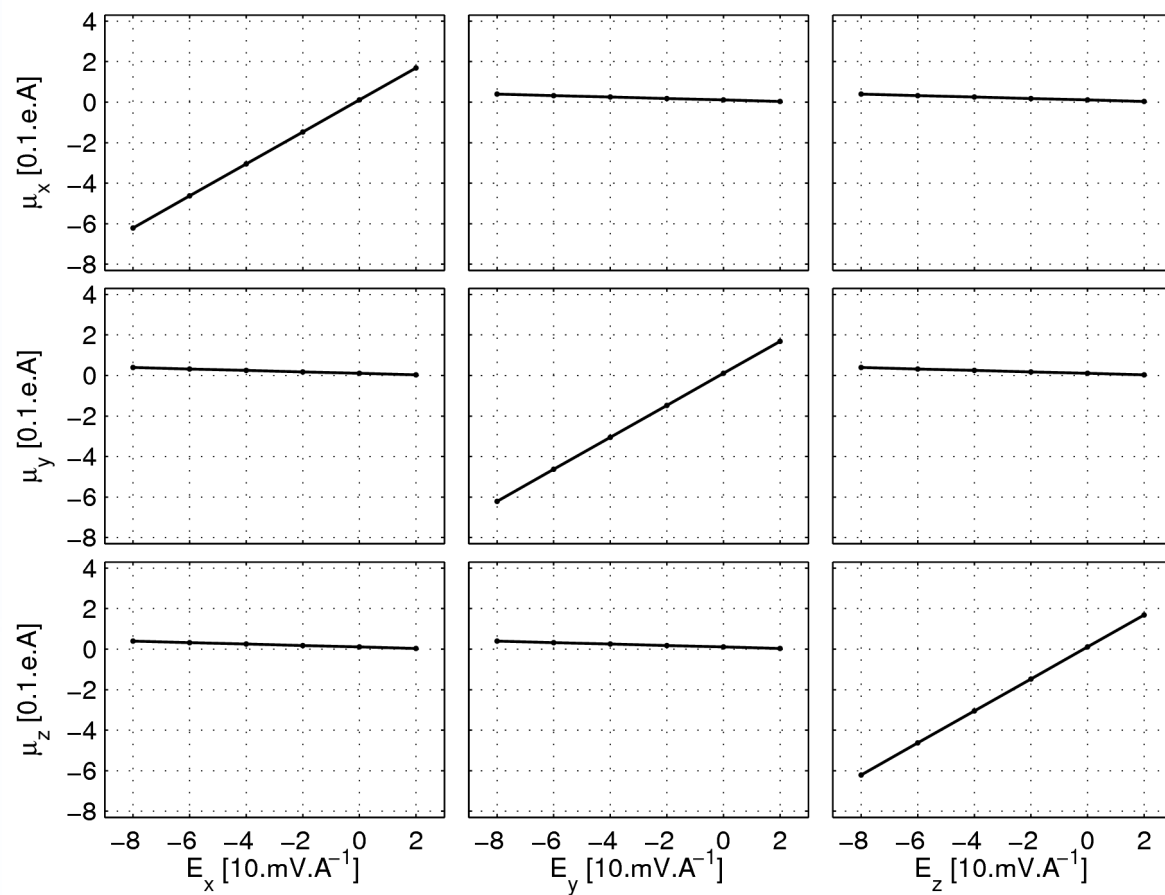
$$\vec{\mu} = \sum_k Z'_k \vec{r}_k + \int \rho \vec{r} dV$$



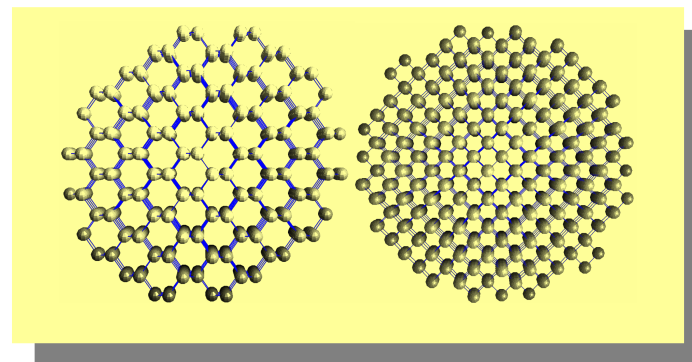
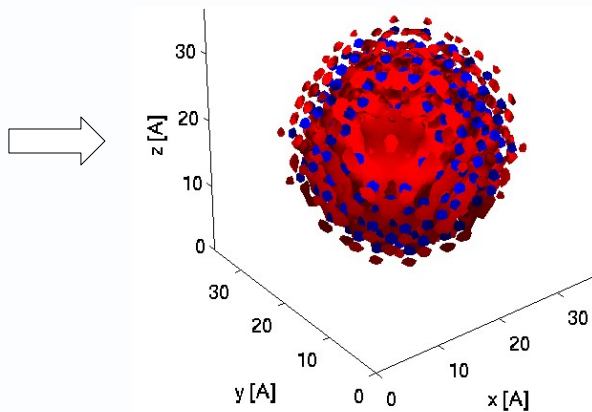
- na nanoštruktúru aplikujeme externé elektrické pole formou statického potenciálu

$$\varphi = \vec{x} \cdot \vec{E}$$

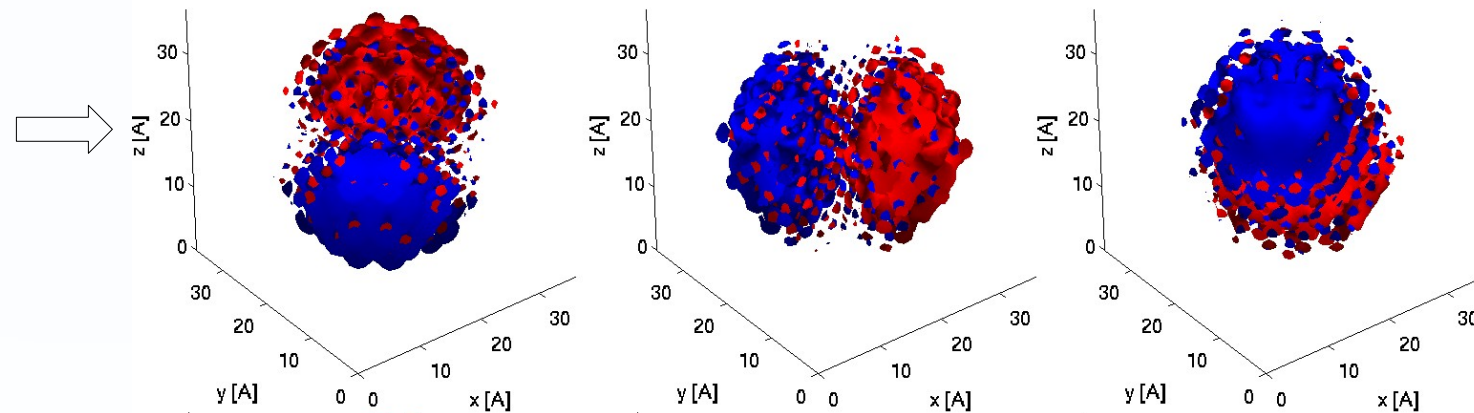
- pre rôzne hodnoty intenzity potom vieme získať hodnoty dipólového momentu



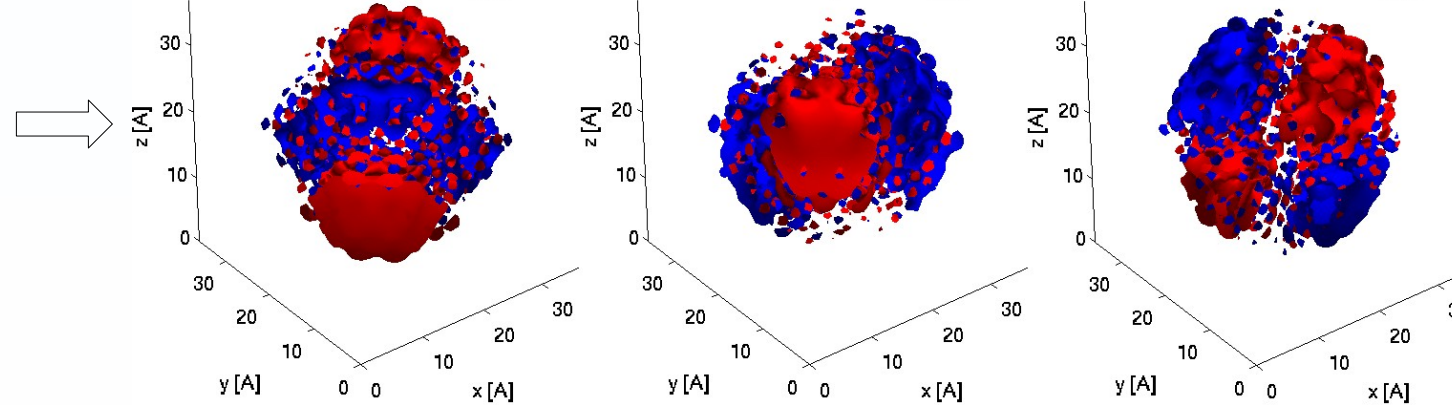
Stav s S-symetriou



Stavy s P-symetriou



Stavy s D-symetriou



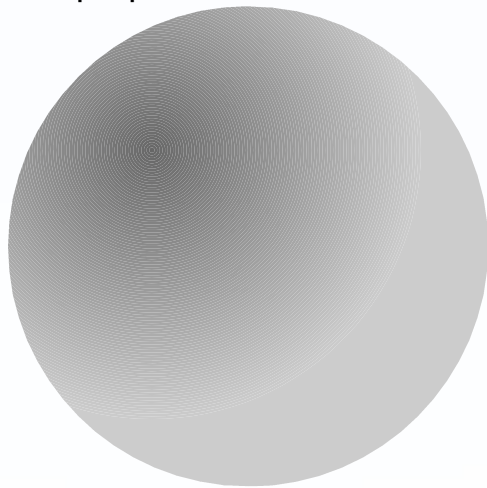
# Obsah

- 1) Motivace – nahléd nad pevnými látkami
- 2) Elektrony v pevné látce
  - 1) Fermiho plyn
  - 2) Pásová struktura, Fermiho hladina, hustota stavu
  - 3) Elektrony a díry v polovodičích
- 3) Aproximace efektivní hmotností
  - 1) Okrajové podmínky – kvantová restrikce
  - 2) Heterostruktury - kvantové jámy, dráty a tečky
  - 3) Realní hodnoty pro kvantové tečky
  - 4) Koloidní heterostruktury
- 4) **Metoda Empirického pseudopotenciálu**
  - 1) Základní principy
  - 2) Aplikace na CdSe a Si struktury
- 5) Složitější přístupy k popisu pevné látky



## Makroskopické metódy

- pevná látka = kontinuum
- vychádzajú zo znalosti pásovej štruktúry polovodiča
- vhodné pre väčšie objekty  $\sim >2\text{nm}$
- EMA, k.p aproximácia



## Mikroskopické metódy

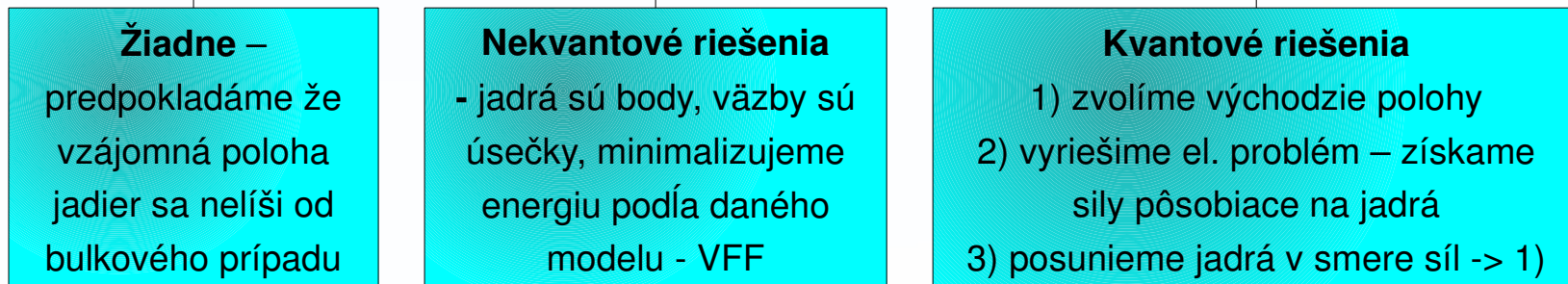
- polohy jednotlivých jadier
- elektróny sa pohybujú v potenciáli jadier
- postihujú viac efektov
- väčšia výpočtová náročnosť





- metódy sa vyvíjali už dlho – obmedzenie na prísne periodické štruktúry
- posledné desaťročia – aplikácia metód na nanoštruktúry
- vznikajú špecifické problémy
- takmer vždy uvažujeme Born-Oppenheimerovu aproximáciu – jadrá sú pevné počas riešenia elektrónového obalu – neznamená, že polohy jadier neriešime
- rôzne možnosti, ako získať polohu jadier

## Riešenie polohy jadier

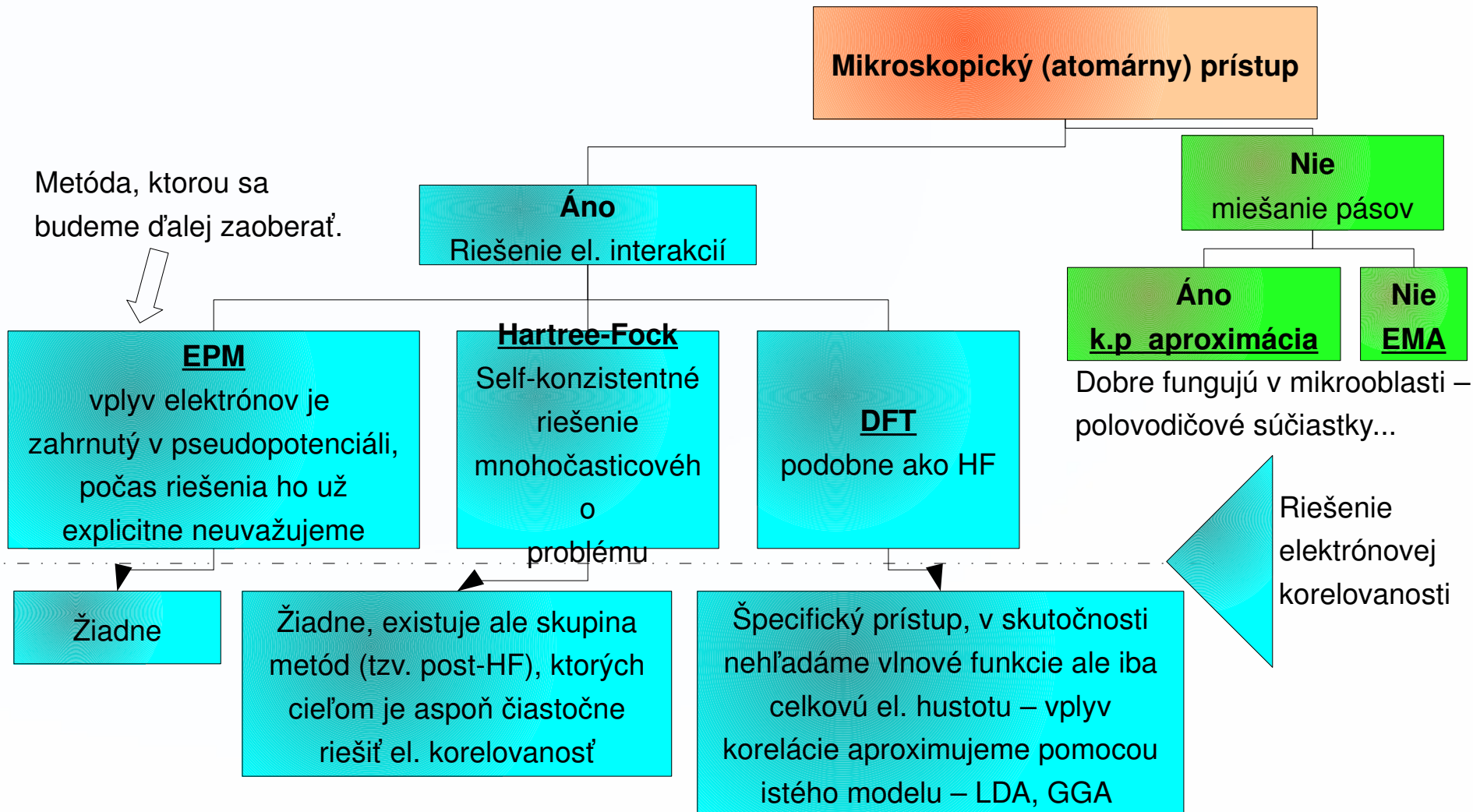


Pre koloidné nanoštruktúry je predpoklad dobre splnený – ďalej budeme uvažovať túto aproximáciu

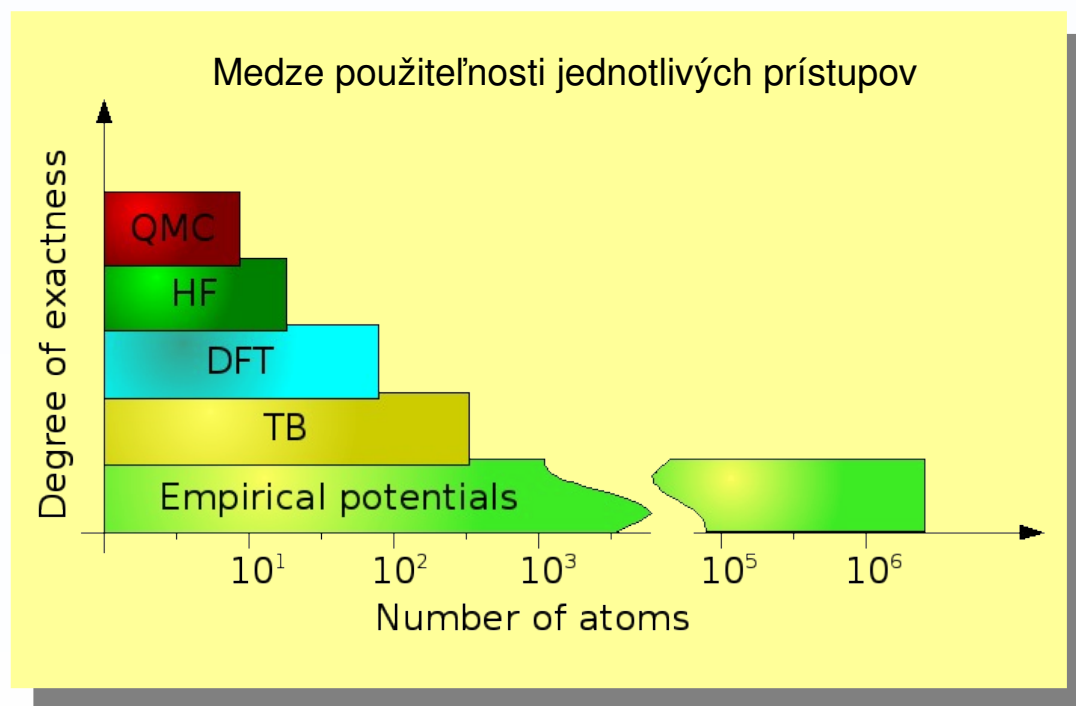


# Mikroskopický (atomárny) prístup

Metóda, ktorou sa budeme ďalej zaoberať.



Bohužiaľ, najsofistikovanejšie a najpresnejšie metódy sú zároveň aj výpočtovo najnáročnejšie.



- QMC a HF, resp. post-HF metódy sú použiteľné skôr v oblasti molekulovej chémie
- metóda DFT bola aplikovaná na nanoštruktúry, limitovaná veľkosť
- metóda empirického pseudopotencialu je ideálny kandidát – boli demonštrované výpočty pre 10<sup>6</sup> atómov – nemožné inou (mikroskopickou) metódou
- EPM zachováva atomárny prístup – veľká výhoda oproti EMA



Děkuju za pozornost!

