

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

利用 $k \cdot p$ 法計算垂直耦合雙量子點的電子結構



Multi-band $k.p$ theory for the electronic structure of vertically
coupled double quantum dots

研究生：黃上瑜

指導教授：鄭舜仁 教授

中華民國九十七年十月

利用 $k \cdot p$ 法計算垂直耦合雙量子點的電子結構

Multi-band $k.p$ theory for the electronic structure of vertically
coupled double quantum dots

研究生：黃上瑜

Student : Shang-Yu Huang

指導教授：鄭舜仁 教授

Advisor : Shun-Jen Cheng



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Electrophysics

October 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年十月

利用 $k \cdot p$ 法計算垂直耦合雙量子點的電子結構

學生：黃上瑜

指導教授：鄭舜仁 博士

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘 要

本篇論文主要是利用多能帶 $k \cdot p$ 法配合波包近似法來討論垂直耦合自組式雙量子點系統的電子結構。對於電子的電子結構部份我們主要是用單能帶模型；而對於電洞的電子結構我們則是採用四能帶模型，在本論文中所用到的數值方法有平面波展開法和有限差分法。

垂直耦合雙量子點系統和單量子點系統來比較，前者提供了額外可調變的參數，例如，利用改變雙量子點系統間的距離、偏壓等，可以大幅改變系統的電子結構。而且在基礎研究方面，雙量子點系統可以類比於人造分子，電子的行為會和分子類似基態通常都是對稱的 bonding states，而第一激發態為反對稱的 anti-bonding states。然而，最新的研究卻發現因為重電洞態和輕電洞態的混成大部分的情況下雙量子點中電洞的基態竟是反對稱的 anti-bonding states [7]。

這篇論文中，我們利用自行發展的數值程式先驗證了文獻[7]的理論與分析，然後進一步考慮實際量子點的形狀、應變和擴散的效應。我們確認對截角金字塔的雙量子點而言，隨著量子點間距離增加電洞基態轉變為 anti-bonding states 的臨界距離僅約 1 (nm)，而且應變效應有助於 anti-bonding states 電洞基態的形成。

Multi-band $k \cdot p$ theory for the electronic structure of vertically coupled double quantum dots

Student : Shang-Yu Huang

Advisor : Shun-Jen Cheng

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, a theoretical study of the electronic structure of vertically coupled InAs/GsAs self-assembled double quantum dots is presented. The single-band (four-band) $k \cdot p$ model was used to calculate the electron structure of a single electron (a valence hole) confined in the double dot system. The numerical calculations were implemented using both of the plane wave expansion and finite difference methods.

As compared with single dot systems, coupled double quantum dots with extra tuning parameters for the inter-dot coupling, such as inter-dot distance or applied bias field, allow for more controllability of the electronic structure. With the engineered atomic-like electronic structure, a coupled double dot is often referred to as an artificial molecule and provides an interesting playground for fundamental research. In atomic physics, the ground states of a real molecule are known to be the bounding states and the first excited states to be anti-bounding states. In solid-state artificial molecules, an electron does have bounding-like ground states but a valence hole shows more complex features. Remarkably, recent studies showed that the ground states of a valence hole in a coupled quantum dot show an anti-bounding-like character.[7] The reversal of the type of the hole ground states was attributed to the significant heavy-hole-light-hole intermixing in the spatial region between dots.

In this work, I carried out the numerical $k \cdot p$ calculations for vertically coupled InAs/InGsAs self-assembled double quantum dots and confirmed the reversal of the type of the valence hole ground states, as previously revealed in literature.[7] Furthermore, I studied the effect of strain on the electronic structure of the double quantum dots. The calculation shows that the critical inter-dot distance is about 1nm, above which the hole ground states of double are anti-bounding-like. The strain in a dot molecule makes the anti-bonding-like ground states even more stable and decreases the critical inter-dot distance.

致謝

首先感謝鄭舜仁老師兩年來的指導，讓我得以窺探固態物理這個對我來說是全然陌生的領域，也讓我原本在念資訊工程系所學的專長可以在這個領域發揮，並且從而學習到做研究所講求的嚴謹態度，以及專注的精神，也謝謝口試委員在口試上所提出來的寶貴意見，讓我受益良多。

很感謝我的父母對我的長久以來的支持，女友和家人親戚的鼓勵，讓我無後顧之憂來交大念書與學習。在交大這兩年生活中，常常給我實用建議的學長書楷、彥廷和志彬，還有同學志豪、廷力、晟齊、志宣和祥智在課業上的討論，還有學弟妹瑋玲、虔震、勇達、文廷、克銘、徐燁等，跟你們的相處是我這輩子難忘的回憶。也很感謝學君、俊宏、柏青、繼元、柏佐、和鵬、欣儀、淳雅、依伶、亭樺等，讓我這兩年的碩士生活得以更加精彩。最後感謝上帝，賜與我在我這一生有一個美麗的碩士生活。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
第一章、導論	1
1.1 量子點簡介	1
1.2 理論文獻	3
1.3 研究動機	3
1.4 章節概要	4
第二章、K·P 法和應變	5
2.1 K·P 法	6
2.2 Multi-band method	8
2.3 Envelope Function Approximation(EFA)	10
2.4 特徵函數	12
2.5 應變的模擬並且文獻的比較	14
第三章、數值方法	31
3.1 平面波展開法	32
3.2 有限差分法	36
3.3 四能帶模型收斂性與驗證討論	37
第四章、單量子點系統和雙量子點系統	43
4.1 單量子點	43
4.2 雙量子點	48
第五章、結論	59
參考文獻	61
附錄 A、材料參數	62
附錄 B、擴散現象	64

表目錄

表 A.1 材料參數.....	62
-----------------	----



圖目錄

圖 1.1.1、量子點 TEM 所測量的圖	1
圖 1.1.2、垂直耦合雙量子點 TEM 所測量的圖	2
圖 2.1、理論流程圖	5
圖 2.4.1、截角金字塔型的量子點	13
圖 2.4.2、電子的位能圖	13
圖 2.4.3、電洞的位能圖	14
圖 2.5.1、未受到應變時的晶格排列	15
圖 2.5.2、受到應變後的晶格排列	16
圖 2.5.3、受到應變前後晶格的排列	16
圖 2.5.1、跟文獻比較金字塔型單量子點在 Z 軸方向應變	25
圖 2.5.2、跟文獻比較金字塔型單量子點因為應變所造成 band-edge 改變	26
圖 2.5.3、長方體型單量子點 z 方向(a)應力分布、(b)hydrostatic strain 和 biaxial strain 分布和(c)band edge	28
圖 2.5.4、金字塔型單量子點 z 方向(a)應力分布、(b)hydrostatic strain 和 biaxial strain 分布和(c)band edge	29
圖 2.5.5、截角金字塔型單量子點 z 方向(a)應力分布、(b)hydrostatic strain 和 biaxial strain 分布和(c)band edge	30
圖 3.1、程式的流程圖	31
圖 3.3.1、文獻上四能帶模型的位能圖	38
圖 3.3.2、利用有限差分法計算四能帶模型雙量子點能階與文獻比較	39
圖 3.3.3、利用有限差分法計算四能帶模型雙量子點波函數與文獻比較	40
圖 3.3.4、雙量子點 $D=2(\text{nm})$ 四能帶模型收斂圖(a)能量(b)收斂百分比	41
圖 4.1.1、截角金字塔型單量子點電子能階	44
圖 4.1.2、截角金字塔型單量子點電子的(a)基態和(b)第一激發態的波函數在 xz 平面的分佈	44
圖 4.1.3、截角金字塔型單量子點電洞能階	45
圖 4.1.4、截角金字塔型單量子點電洞在 xz 平面上基態波函數實部的分佈	46

圖 4.1.5、截角金字塔型單量子點電洞在 xz 平面上基態波函數 虛部的分佈.....	46
圖 4.1.6、截角金字塔型單量子點 xy 平面上應變分佈.....	47
圖 4.1.7、截角金字塔型單量子點 xz 平面上應變分佈.....	47
圖 4.2.1、截角金字塔型雙量子點示意圖.....	49
圖 4.2.2、截角金字塔型雙量子點電子能階跟距離的關係圖(考 慮應變).....	49
圖 4.2.3、雙量子點系統受到應變後導帶邊緣的改變分佈.....	50
圖 4.2.4、截角金字塔型雙量子點電子在 $D=1(\text{nm})$ 時波函數的 分佈(考慮應變).....	50
圖 4.2.5、截角金字塔型雙量子點電洞能階跟距離的關係圖(不 考慮應變).....	51
圖 4.2.6、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=0.6(\text{nm})$ 基態波函 數的實部分佈(不考慮應變).....	54
圖 4.2.7 截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=0.6(\text{nm})$ 基態波函數 的虛部分佈(不考慮應變).....	54
圖 4.2.8、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=4(\text{nm})$ 基態波函數 的實部分佈(不考慮應變).....	55
圖 4.2.9、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=3(\text{nm})$ 基態波函數 的虛部分佈(不考慮應變).....	55
圖 4.2.10、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=3(\text{nm})$ 基態波函數 的實部分佈(不考慮 S 項和應變).....	56
圖 4.2.11、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=4(\text{nm})$ 基態波函數 的虛部分佈(不考慮 S 項和應變).....	56
圖 4.2.12、截角金字塔型雙量子點電洞能階跟距離的關係圖 (考慮應變).....	57
圖 4.2.13、雙量子點系統受到應變後價帶邊緣的改變分佈.....	58
圖 A1、InAs 和 GaAs 材料參數相對位置圖.....	63
圖 B.1、三維有限位能井能階的收斂圖.....	65
圖 B.3、擴散現象位能的分佈.....	66
圖 B.4、三維有限位能井能階的收斂圖(考慮擴散效應).....	67
圖 B.5、有限差分法能階的收斂百分比(考慮擴散效應).....	68

第一章、導論

1.1 量子點簡介

在半導體產業的蓬勃發展下，半導體元件越做越小，其目的做最主要是降低功率、降低成本和使積體電路上的元件密度變大。但是當電子元件越來越小的時候，巨觀的古典理論就不適用了，取而代之的是微觀的量子力學。換句話說當元件尺寸小於某一個範圍時，我們就要考慮量子侷限效應。在半導體中電子的德布洛伊波長約 20(nm)，當電子元件的尺寸約等於或小於德布洛伊(de Broglie)波長時，量子侷限效應(quantum confinement effect)便會十分顯著，例如，系統的能量將不能視為連續性的，而是離散的。

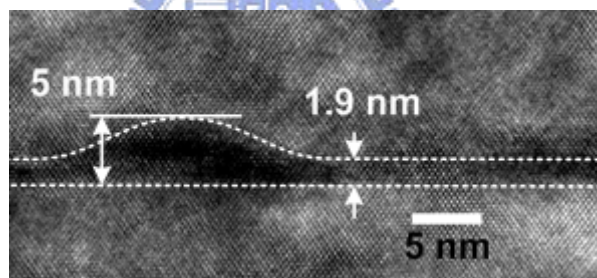


圖 1.1.1 自組式單量子點 TEM 所測量的圖

資料來源：交通大學電物系張文豪老師實驗室

量子點(quantum dot)又被稱為準零維系統(quasi-zero dimensional system)，如圖 1.1.1。在奈米科學裡面維度通常是考慮有沒有量子侷限效應來稱之，像是量子點是三維侷限所以被稱為準零維系統。二維侷限的系統有量子線(quantum wire)，而一維侷限的系統有量子井(quantum well)。量子點因為電子和電洞的運動在三個方向上被侷限，而有著類似原子的離散能

階，故量子點又被稱為人造原子(artificial atom)[1][2]。量子點的應用[3][4][5]有量子點雷射、單電子電晶體、單光子產生器、生物螢光檢測、多體物理理論的驗證和紅外光偵測器…等。

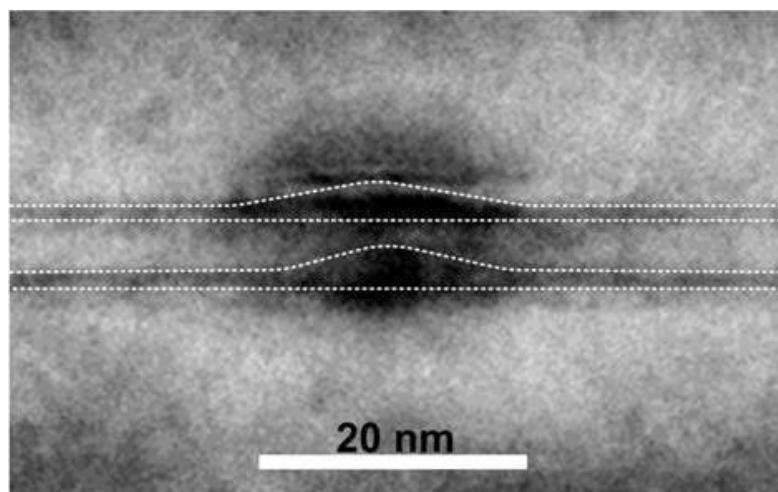


圖 1.1.2 垂直耦合雙量子點 TEM 所測量的圖

資料來源：交通大學電物系張文豪老師實驗室

雙量子點(double quantum dots)又被稱為人造分子(artificial molecule)或是量子點分子(quantum dot molecule)[6][7]，如圖 1.1.1，當我們將兩個量子點越來越靠近時，兩量子點會發生耦合而產生 bonding states 和 anti-bonding states，此現象很類似分子，所以稱為人造分子。一般而言對於雙量子點系統來說電子的電子結構會和雙原子分子類似，基態為 bonding states，而第一激發態為 anti-bonding states，但是在電洞的電子結構則不一定會和雙原子分子的電子結構類似，會變得比較複雜。雙量子點系統對於量子電腦的發展是具有潛力的，它的一些電子結構的特性可以用來當做量子電腦的量子

位元(Qubit)[6]。

1.2 理論文獻

對於電子的電子結構部分，我們主要採用單一能帶有效質量近似法來計算。而電洞的理論計算就比較複雜了，這裡我們用由 Luttinger 和 Kohn 於 1955 年所提出來的四能帶的 $k \cdot p$ 理論[8][9]，這一個理論把重電洞態和輕電洞態給考慮進來，所以跟單能帶理論比起來複雜得多。更精確的 $k \cdot p$ 理論有六能帶 [9]、八能帶 $k \cdot p$ [10] 理論甚至更多能帶 $k \cdot p$ 理論，但是也需要更多的計算時間和記憶體空間。

在計算電子和電洞的電子結構中，我們先用波包近似法配合平面波展開法或是有限差分法來求解，平面波展開法和有限差分法[11]最主要的不同是有限差分法是一個稀疏矩陣，所以需要的資源較少，所以我們主要以有限差分法為主。同時我們也考慮了應變的效應[12]和擴散效應[13]。

1.3 研究動機

垂直耦合雙量子點系統和單量子點系統來比較，前者提供了額外可調變的參數，例如，利用改變雙量子點系統間的距離、偏壓等，可以大幅改變系統的電子結構。對於垂直耦合雙量子點系統來說電子的基態為 bonding states，這是和雙原子分子相同，但對於電洞的電子結構則不一定，大部分

的情況基態為 anti-bonding states，這也是我們有興趣的地方。本文主要在討論距離不同時，雙量子點的電子結構。

1.4 章節概要

第一章，我們主要是對於量子點和垂直耦合雙量子點做一個簡單的介紹。

第二章，主要是針對多能帶的 $k \cdot p$ 理論做一個詳細的描述，和波包近似法

法在量子點系統上的應用，並且考慮因為基板和量子點材料上的晶格常數

不匹配所產生應變的效應，然後在應變的計算上跟文獻做比較以確保程式

的正確性，最後在得到包含應變的完整哈密頓算符(Hamiltonian)。第三章，

主要是描述單能帶模型(one-band model) 和四能帶模型(four-band model)的

數值工作，在本論文中我們採用 one-band model 主要是來描述電子的電子

結構。four-band model 描述電洞並利用平面波展開法和有限差分法[13]來解

決薛丁格方本徵方程式。第四章，一開始對於單量子點系統的討論，之後

進入到垂直耦合雙量子點的點論，我們主要關心的是隨著雙量子點間耦合

的增加(距離之減少)在電子和電洞基態上的能階和波函數的分佈變化。尤其

是電洞的行為會發生一些有趣的現象。第五章，是本篇論文的結論和進而

討論未來可以延續性的工作。

第二章、K·P 法和應變

這一章我們主要介紹的是我們基本的理論架構，如下圖 2.1。一開始我們先決定了我們量子點的形狀大小和材料，之後一步一步產生我們完整的 Hamiltonian，我們會分別對流程圖的項目一一的做介紹，先從 k·p 法、Luttinger-Kohn's Model、Envelope Function Approximation 然後是特徵函數，最後是考慮應變(strain)的效應。

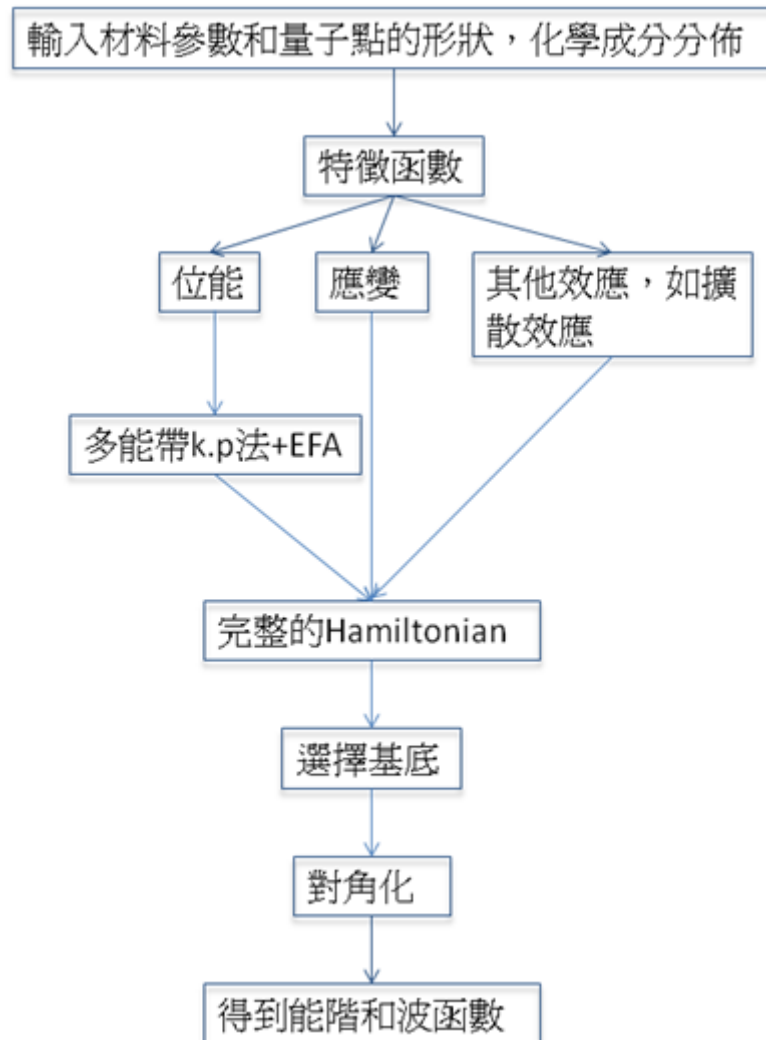


圖 2.1、理論流程圖

2.1K·P 法

在固態的系統中，我們知道它是由原子以週期性來排列的。換句話說，電子或其他帶電荷的粒子在固態的系統中所受到的位能也是成週期性的排列如公式(2.1.1)式

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.1.1)$$

$$\vec{T} = n_1 \hat{a}_1 + n_2 \hat{a}_2 + n_3 \hat{a}_3$$

在這裡 $V(\vec{r})$ 是來自原子的位能，而不是外加的位能。 \vec{T} 是一個平移的向量， n_1 、 n_2 、 n_3 是整數，而 \hat{a}_1 、 \hat{a}_2 、 \hat{a}_3 晶格向量。根據 Bloch's theorem 當電子在呈週期性的位能中，它的波函數可以表示成 Bloch's function，如(2.1.2)式

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$$

在方程式中 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 所表示的是電子在晶體中具有平面波的特性，而 $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ 表示的是電子局部的波函數，是一個週期為 \vec{T} 的函數。現在我們來考慮我們的 Schrödinger's equation，如(2.1.3)式

$$H_0 \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (2.1.3)$$

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r})$$

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla$$

H_0 是哈密頓量(Hamiltonian)，將(2.1.2)式代入 Schrödinger's equation (2.1.3)式，可得

$$H_0\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.4)$$

(2.1.4)式可改寫成(2.1.5)式

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.5)$$

然後將(2.1.5)式展開成(2.1.6)式

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + \frac{\vec{p}^2}{2m_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ = E_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

可以將(2.1.6)式整理成(2.1.7)式

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\vec{p}^2}{2m_0} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} E_n u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

我們把(2.1.7)式兩邊同時消去 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 可得(2.1.8)式

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.8)$$

方程式中出現了 $\frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p}$ 項，所以才稱之 $k \cdot p$ 法。現在我們進一步來考慮自旋角動量耦合(spin-orbital coupling)，我們的哈密頓量可以把(2.1.3)式改寫成

(2.1.9)式

$$(H_0 + H_{s.o.})\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}) \quad (2.1.9)$$

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}), \vec{p} = -i\hbar\nabla,$$

$$H_{s.o.} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}V \times \vec{p}$$

$\vec{\sigma}$ 是包力自旋矩陣(Pauli spin matrix) ,

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

藉由(2.1.3)式到(2.1.8)式類似的運算步驟，最後我們得到類似(2.1.8)式的形式，只是多加了考慮自旋角動量的部分，如(2.1.10)式，

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{\Pi} + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.10)$$

$$\vec{\Pi} = \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}V$$

2.2 Multi-band method

在導電帶(conduction band)我們只考慮單能帶模型(one-band model)，接下來我們考慮將(2.1.4)式利用 Löwdin 的微擾理論[14]來求得 $k \cdot p$ 等效的哈密頓量 [15]，結果如(2.2.1)式

$$E_c(\vec{k}) = E_c(\vec{k} = 0) + \frac{\hbar^2}{2m_0 m^*} \vec{k}^2 \quad (2.2.1)$$

$$m^* \equiv \frac{1}{1 + \frac{2}{m_0} \frac{(P_{cv})^2}{E_g}} \quad (2.2.2)$$

其中 m^* 稱之為有效質量(參數值在附錄 A)，對於不同的材料中會有不同的有效質量，(2.2.1)式很清楚的表示當 \vec{k} 很接近零時，電子在塊材的行為表現跟在真空中行的為表現很像，其中的差異是在有效質量的不同。在真空中 $m^* = 1$ ，而在許多半導體塊材中 m^* 會小於1，也就是說電子在塊材中的表

現好像質量變小了。在(2.2.2)式中 $P_{cv} = \langle c|\hat{P}|v\rangle$ 指的是導帶和價帶之間動量矩陣元素，而 $E_g = E_c - E_v$ 是導帶和價帶的能量差。在價電帶(valence band)的部分，我們考慮四能帶模型(four-band model)，這裡所採取的基底是 $|J = \frac{3}{2}, m_j = \frac{3}{2}\rangle$ 、 $|J = \frac{3}{2}, m_j = \frac{1}{2}\rangle$ 、 $|J = \frac{3}{2}, m_j = \frac{-1}{2}\rangle$ 和 $|J = \frac{3}{2}, m_j = \frac{-3}{2}\rangle$ ， J 是總角動量，而 m_j 是指總角動量空間量子化在 z 方向的分量。[9]

$$H^{LK} = - \begin{bmatrix} P_k + Q_k & -S_k & R_k & 0 \\ -S_k^\dagger & P_k - Q_k & 0 & R_k \\ R_k^\dagger & 0 & P_k - Q_k & S_k \\ 0 & R_k^\dagger & S_k^\dagger & P_k + Q_k \end{bmatrix} \begin{matrix} |3/2, 3/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle \end{matrix} \quad (2.2.3)$$

$$P_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.2.4)$$

$$Q_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) \quad (2.2.5)$$

$$R_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} [-\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) + 2i\gamma_3 k_x k_y] \quad (2.2.6)$$

$$S_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} 2\sqrt{3}\gamma_3 (k_x - ik_y)k_z \quad (2.2.7)$$

在這裡 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 是Luttinger參數(參數值在附錄A)，不同的參數代表不同的材料。在這個模型下我們可以將電洞分成兩種，分別是重電洞和輕電洞，而重電洞的有效質量通常比輕電洞大，而且總角動量也不一樣。 $P_k + Q_k$ 是對應到重電洞態的矩陣元素， $P_k - Q_k$ 是對應到輕電洞態的矩陣元素，而 R_k 和 S_k 是表示重電洞帶和輕電洞帶之間的耦合。

2.3 Envelope Function Approximation(EFA)

當我們的系統中加入位能，而且這個位能在空間中是緩慢變化時，我們的哈密頓量改成(2.3.1)式

$$H = H_{bulk} + V(\vec{r}) \quad (2.3.1)$$

這裡 $V(\vec{r})$ 是一個緩慢變化的外加位能。此時我們可以用 EFA 來簡化我們的方程式，我們用 envelope function $g(\vec{r})$ 來取代 Bloch's wave function 中的 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 而得到(2.3.2)式

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N g_n(\vec{r})u_{n,\vec{k}=0}(\vec{r}) \quad (2.3.2)$$

N 是指考慮 N 個 band，而下標 n 是指第 n 個 band 的 envelope function。然後將式代入式且經過一些運算，我們可以得到 multi-band model 如(2.3.3)式

$$\sum_{n=1}^N [H_{m,n}(\vec{k} \rightarrow -i\nabla) + V(\vec{r})\delta_{m,n}] g_n(\vec{r}) = E g_m(\vec{r}) \quad (2.3.3)$$

在單能帶模型和四能帶模型藉由 envelope function approximation 可以將(2.2.1)式、(2.2.3)式、(2.2.4)式、(2.2.4)式、(2.2.6)式和(2.2.7)式做以下的替代 $k_x \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial x}, k_y \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial y}, k_z \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial z}$ 。

當我們考慮量子點系統時，在量子點內部和外部材料不同所以對於單能帶模型來描述電子行為時有效質量 m^* 亦不同，四能帶模型中的 $\gamma_1、\gamma_2、\gamma_3$ 在量子點內部和外部也不同，所以在邊界條件上處理起來會很複雜。在此我做一個假設，在量子點系統因為我們比較有興趣的是低能量態，尤其是基態和第一激發態，基態和第一激發態波函數最主要還是分佈在量

子點內部，僅有少比例波函數會跑到外面，所以可以忽略外部材料參數上的差異，而近似成時有效質量 m^* 和 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 在系統中皆為常數，然後我們得到結果如下：

單能帶模型：

當考慮到有效質量 m^* 是位置的函數時如(2.3.4)式

$$E_c(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{m^*(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{m^*(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial z} \right) + V_c(\vec{r}) \quad (2.3.4)$$

當把有效質量 m^* 視為常數時如(2.3.5)式

$$E_c(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0 m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_c(\vec{r}) \quad (2.3.5)$$

四能帶模型：

$$H^{LK} + V_v = - \begin{bmatrix} P_k + Q_k & -S_k & R_k & 0 \\ -S_k^\dagger & P_k - Q_k & 0 & R_k \\ R_k^\dagger & 0 & P_k - Q_k & S_k \\ 0 & R_k^\dagger & S_k^\dagger & P_k + Q_k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_v \end{bmatrix} \quad (2.3.6)$$

$$P_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.3.7)$$

$$Q_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.3.8)$$

$$R_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sqrt{3} \left[-\gamma_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + 2i\gamma_3 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right] \quad (2.3.9)$$

$$S_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} 2\sqrt{3}\gamma_3 \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.3.9)$$

(2.3.5)式是我們量子點系統電子的哈密頓量，而(2.3.6)式~(2.3.10)式則是量子點系統電洞的哈密頓量，之後我們可以選擇一組正交歸一的基底來展開哈密頓量。至於(2.3.5)式中的位能 $V_c(\vec{r})$ 和(2.3.6)式中的位能 $V_v(\vec{r})$ 和量子點的形狀有關，這部分我們將在下一章來討論。

2.4 特徵函數

在這篇論文中，所描述是量子點模型，在2.3節中我們做一個近似假設，我們假設在量子點系統中的 m^* 和 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 參數視為常數。然而為了描述量子點的形狀，我們定義一個函數 $X_{QD}(\vec{r})$ 叫特徵函數，特徵函數的值在量子點中為一，而其他地方為零

$$X_{QD}(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \text{in dot} \\ 0, & \text{out of dot} \end{cases} \quad (2.4.1)$$

例如，截角金字塔型量子點的特徵函數如(2.4.2)式

$$X_{QD}(x, y, z) = \begin{cases} 1, & 0 \leq z \leq a_z \wedge \\ & \frac{a_x}{2h}z - \frac{a_x}{2} \leq x \leq -\frac{a_x}{2h}z + \frac{a_x}{2} \wedge \\ & \frac{a_y}{2h}z - \frac{a_y}{2} \leq y \leq -\frac{a_y}{2h}z + \frac{a_y}{2} \\ 0, & \text{out of dot} \end{cases} \quad (2.4.2)$$

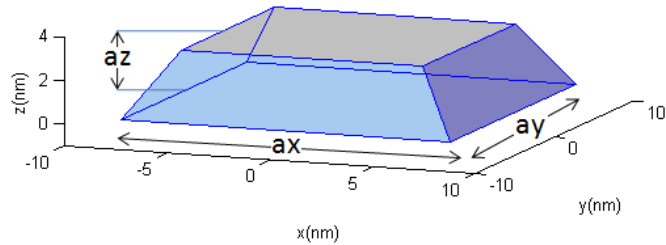


圖 2.4.1、截角金字塔型的量子點

a_x, a_y, a_z 是指量子點的兩底邊和高，而 $h (h > a_x)$ 指的是當截角金字塔型的量子點的頂端還沒有被截去時，一個完整金字塔的高。

接下來我們來描述電子和電洞在量子點系統中位能：

在電子的部分：

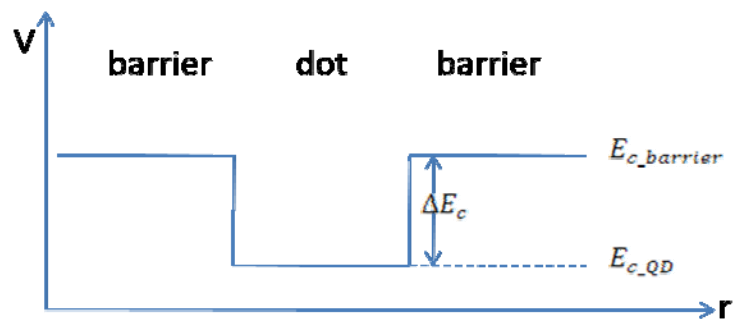


圖 2.4.2、電子的位能圖

藉由圖 2.4.2 我們可以用特徵函數來表示電子的位能函數如(2.4.3)式

$$V_c(x, y, z) = E_{c_barrier} - \Delta E_c \cdot X_{QD}(x, y, z) \quad (2.4.3)$$

在這裡 $\Delta E_c = E_{c_barrier} - E_{c_QD}$ 。

在電洞的部分：

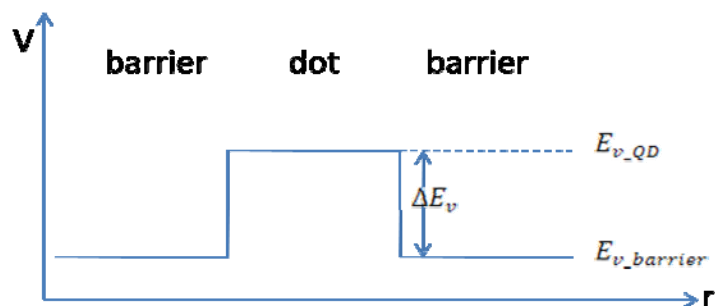


圖 2.4.3、電洞的位能圖

藉由圖 2.4.3 我們可以用特徵函數來表示電洞的位能函數如(2.4.4)式

$$V_v(x, y, z) = E_{v_barrier} - \Delta E_v \cdot X_{QD}(x, y, z) \quad (2.4.4)$$

在這裡 $\Delta E_v = E_{v_barrier} - E_{v_QD}$ 。

在實際的計算上，我們需要取一個參考點來表示位能函數，在這裡我們把 E_{c_QD} 和 E_{v_QD} 都取為零。在我們實際的計算上，Barrier 的材料為 GaAs，QD 的材料為 InAs， $E_{c_barrier}$ 、 E_{c_QD} 、 $E_{v_barrier}$ 和 E_{v_QD} 參數都列在附錄 A。

2.5 應變的模擬並且文獻的比較

當我們的系統是異質介面時，如果兩種材料的晶格不匹配時，會產生應變，晶格常數小的材料晶格常數會被拉大，而晶格常數大的材料晶格常數會被縮小，這些現象在界面上最為顯著，最後會達到一個平衡的狀態。當我們的量子點系統是 InAs/GaAs 時，InAs 的晶格常數比 GaAs 的晶格常數來的大，晶格不匹配度大約 7%，所以在此量子點系統中 InAs 會被壓縮，而造成量子點內的 band edge energy 會有改變。現在我們來先來討論應變分佈的

計算，之後再來考慮 band edge energy 考慮應變後的改變情況，並與現有文獻來做比較。

應變基本介紹：

當我們有要在一塊基板上長一層薄膜，基板和薄膜材料因為晶格不匹配時，系統要維持一個穩定的狀態所以產生隨機分佈的島狀物，來達到系統能量最低的狀態，此島狀物也就是自組式量子點[15]。所以原本是週期性排列的晶格會有晶格被偏移的現象，或者應該可以說是晶格離開原本的位置而到達一個系統平衡時的位置。可以看圖 2.5.1 式晶格原本的狀態，而圖 2.5.2 是受外力使的晶格離開原本的位置。我們假設對於某一個晶格位置 \vec{r} 當他受到應變後的位置為 \vec{r}' 其關係如公式(2.5.1)式

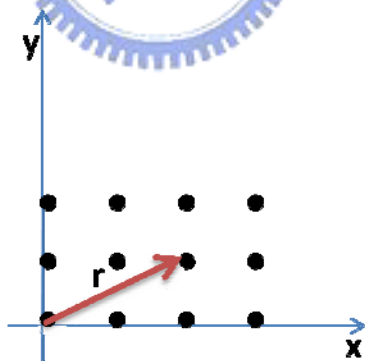


圖 2.5.1、未受到應變時的晶格排列

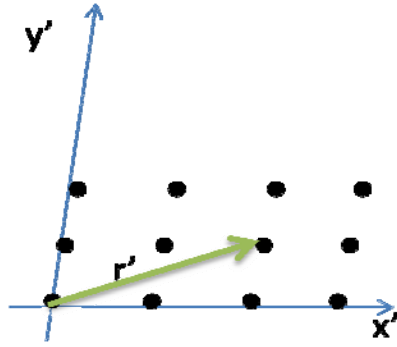


圖 2.5.2，受到應變後的晶格排列

$$\begin{aligned}\hat{i}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\hat{i} + \varepsilon_{xy}\hat{j} + \varepsilon_{xz}\hat{k} \\ \hat{j}' &= \varepsilon_{yx}\hat{i} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{j} + \varepsilon_{yz}\hat{k} \\ \hat{k}' &= \varepsilon_{zx}\hat{i} + \varepsilon_{zy}\hat{j} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{k}\end{aligned}\quad (2.5.1)$$

\hat{i} 、 \hat{j} 、 \hat{k} 是未受到應變時的單位向量， \hat{i}' 、 \hat{j}' 、 \hat{k}' 是受到應變後的單位向量。其中的 ε_{xx} 、 ε_{xy} 、 ε_{xz} 、 ε_{yx} 、 ε_{yy} 、 ε_{yz} 、 ε_{zx} 、 ε_{zy} 、 ε_{zz} 是單位向量的改變量，而 ε_{xx} 、 ε_{yy} 、 ε_{zz} 稱之為正應變(normal strain)，其餘稱為剪應變(shear strain)。

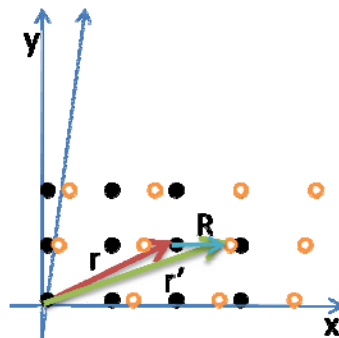


圖 2.5.3、受到應變前後晶格的排列

圖 2.5.3 所表示的是晶格受到應變前後的排列，這裡我們定義一個向量 \vec{R} 來表示某一個晶格在受到應變前後的位移量

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} =$$

$$(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{xz})\hat{i} + (\varepsilon_{yx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yz})\hat{j} + (\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{zz})\hat{k} \quad (2.5.2)$$

這裡 $r = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ 且 $r' = x'\hat{i} + y'\hat{j} + z'\hat{k}$ 分別表示某一個晶格受到應變前後的位置。我們可以把 \vec{R} 寫成函數形式來描述每一個不同的晶格在受到應變前後的位移量。

$$\vec{R}(\vec{r}) = u(\vec{r})\hat{i} + v(\vec{r})\hat{j} + w(\vec{r})\hat{k}$$

$$u(\vec{r}) = \varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{xy}(\vec{r}) + \varepsilon_{xz}(\vec{r})$$

$$v(\vec{r}) = \varepsilon_{yx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) + \varepsilon_{yz}(\vec{r})$$

$$w(\vec{r}) = \varepsilon_{zx}(\vec{r}) + \varepsilon_{zy}(\vec{r}) + \varepsilon_{zz}(\vec{r}) \quad (2.5.3)$$

接下來我們可以把(2.5.3)式用泰勒展開式展開成(2.5.4)式

$$\begin{aligned} \vec{R}(\vec{r}) = & \left[u(0) + \frac{\partial u}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial u}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial u}{\partial z}\hat{k} + \text{high order terms} \right] \\ & + \left[v(0) + \frac{\partial v}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial v}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial v}{\partial z}\hat{k} + \text{high order terms} \right] \\ & + \left[w(0) + \frac{\partial w}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial w}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial w}{\partial z}\hat{k} + \text{high order terms} \right] \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

當 $\vec{R}(0)$ 時是晶格原本的位置，選取適當參考點 $\vec{R}(0) = u(0)\hat{i} + v(0)\hat{j} + x(0)\hat{k} = 0$ ，並且不考慮高次項可以得(2.5.5)式

$$\begin{aligned} \vec{R}(\vec{r}) \approx & \left[\frac{\partial u}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial u}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial u}{\partial z}\hat{k} \right] + \left[\frac{\partial v}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial v}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial v}{\partial z}\hat{k} \right] \\ & + \left[\frac{\partial w}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial w}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial w}{\partial z}\hat{k} \right] \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

可以比較(2.5.2)式和(2.5.5)式我們可以得下(2.5.6)式

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u}{\partial x} &\equiv \varepsilon_{xx}, \frac{\partial u}{\partial y} \equiv \varepsilon_{xy}, \frac{\partial u}{\partial z} \equiv \varepsilon_{xz} \\
\frac{\partial v}{\partial x} &\equiv \varepsilon_{yx}, \frac{\partial v}{\partial y} \equiv \varepsilon_{yy}, \frac{\partial v}{\partial z} \equiv \varepsilon_{yz} \\
\frac{\partial w}{\partial x} &\equiv \varepsilon_{zx}, \frac{\partial w}{\partial y} \equiv \varepsilon_{zy}, \frac{\partial w}{\partial z} \equiv \varepsilon_{zz}
\end{aligned} \tag{2.5.6}$$


最後我們可以整理成

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R} = \vec{r} + \bar{\varepsilon}\vec{r} \tag{2.5.7}$$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \text{稱之為應變張量(strain tensor)}$$

在一般的情況下，應力系數比較常用 e_{xx} 、 e_{yy} 、 e_{zz} 、 e_{xy} 、 e_{xz} 和 e_{yz} 來表示，

定義如(2.5.8)式



$$\begin{aligned}
e_{xx} &\equiv \varepsilon_{xx} \\
e_{yy} &\equiv \varepsilon_{yy} \\
e_{zz} &\equiv \varepsilon_{zz} \\
e_{xy} &\equiv \frac{1}{2}(\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx}) \\
e_{xz} &\equiv \frac{1}{2}(\varepsilon_{xz} + \varepsilon_{zx}) \\
e_{yz} &\equiv \frac{1}{2}(\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy})
\end{aligned} \tag{2.5.8}$$

接下來我們考慮應力和應變的關係，應力我們只考慮六個分量 τ_{xx} 、 τ_{yy} 、 τ_{zz} 、

τ_{xy} 、 τ_{xz} 和 τ_{yz} ，應力和應變的關係基本上是遵守虎克定律(Hooke's Law)，

且系統是立方晶體時，可以簡化系統的彈性系數，應力和應變其關係如(2.5.9)

式

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ 2e_{xy} \\ 2e_{xz} \\ 2e_{yz} \end{bmatrix} \quad (2.5.9)$$

C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 是彈性系數。

接下來我們先要求出量子點受應力後的位移分佈，然後可以在求得量子點的應變分佈。首先我們可以從古典力學中，從彈性材料的彈性能密度來推導出格林函數 [7]。我們可以將系統受到外力產生應變後，系統能量達到平衡時，我們可以推導出應力和應力產生位移之間的關係如(2.5.10)式，這是一個二次微分方程。



$$\lambda_{iklm} \frac{\partial^2 u_l(\vec{r})}{\partial x_k \partial x_m} = -f_i(\vec{r}) \quad (2.5.10)$$

這裡 $f_i(\vec{r})$ 表示系統所受外力， $u_l(\vec{r})$ 表示的是因應力產生的位移分佈， λ_{iklm} 是彈性模數的張量(tensor of elastic moduli)，表示應力和位移之間的關係[11]。我們可以藉由解微分方程(2.5.10)式來得到位移分佈 $u_l(\vec{r})$ ，但是解微分方程不一定有解析解，而且通常需要花費很多時間，所以我們借助格林函數來求得位移分佈 $u_l(\vec{r})$ ，我們假設存在一個格林函數 $G_{ln}(\vec{r})$ ，且滿足(2.5.11)式。

$$\lambda_{iklm} \frac{\partial^2 G_{ln}(\vec{r})}{\partial x_k \partial x_m} = -\delta(\vec{r})\delta_{in} \quad (2.5.11)$$

這裡 $G_{ln}(\vec{r})$ 也稱為 Green's tensor，它所表示的意義是因為在參考原點受到 n 方向的力和在 \vec{r} 處所造成在 l 方向的位移量之間的關係。這裡我們假設量子

點和能障的彈性系數都相同，量子點最初被壓成和能障材料的晶格大小相同，應力是源自表面晶格不匹配且均勻分佈，還有彈性系數在系統形變時是被固定的，如此一來量子點系統在實空間的位移分佈 $u_i^s(\vec{r})$ 可以表示成(2.5.12)式，也就是格林函數和應力的 convolution，如(2.5.12)式右邊的第二項，(2.5.12)式的 $G_{in}(\vec{r} - \vec{r}')$ 可以看成在某一點單位力所造成的位移量分佈，在量子點系統應力的來源是量子點表面，所以對把 $G_{in}(\vec{r} - \vec{r}')$ 乘上表面應力 σ_{nk}^T 然後對量子點表面積分可得因表面受到應力的位移分佈。

$$u_i^s(\vec{r}) = u_i^T X_{QD}(\vec{r}) + \int G_{in}(\vec{r} - \vec{r}') \sigma_{nk}^T dS'_k \quad (2.5.12)$$

在位移分佈(2.5.12)式右邊的第一項 $u_i^T X_{QD}(\vec{r})$ 是來自於量子點被均勻壓縮。在我們的模型中我們是將晶格常數小的材料的內部挖出一個空洞，此空洞的形狀即為量子點的形狀，然後將晶格常數大的材料均勻壓縮再放到此空洞中。對於 $u_i^s(\vec{r})$ 的表示單量子點(single QD)。 u_i^T 表示因為初始應變(initial strain)所造成的系統位移量。 $X_{QD}(\vec{r})$ 就是特徵函數。 σ_{nk}^T 是量子點表面的應力，因為晶格不匹配所產生的，和初始應變有關，其中 n 表示形變的方向， k 表示施力的方向。 $\sigma_{nk}^T = \lambda_{nkpr} \varepsilon_{pr}^T$ ， ε_{pr}^T 是初始應變， p 表示形變的方向， r 表示施力的方向。藉由高斯定理(Gauss's theorem)以及(2.5.6)式和(2.5.8)式可得(2.5.13)式

$$\varepsilon_{i,j}^{iso}(\vec{r}) =$$

$$\varepsilon_{i,j}^T X_{QD}(\vec{r}) + \int_{QD} \left[\frac{\partial G_{in}(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial x_j \partial x_k} + \frac{\partial G_{jn}(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial x_i \partial x_k} \right] \lambda_{nkpr} \varepsilon_{pr}^T dV' \quad (2.5.13)$$

$\varepsilon_{i,j}^{iso}(\vec{r})$ 的上標 iso 表示等向性材料， $\varepsilon_{i,j}^T(\vec{r})$ 是應變分佈，T 表示源自初始應變，i 表示形變的方向，j 表示施力的方向。

這裡

$$\lambda_{nkpr} = C_{12} \delta_{ik} \delta_{lm} + C_{44} (\delta_{il} \delta_{mk} + \delta_{im} \delta_{kl}) \quad (2.5.14)$$

(2.5.14) 是表示等向性的材料，也是本論文實際計算所用的公式。當我們考慮非等向性時(2.5.14)式要改成(2.5.15)式

$$\lambda_{nkpr} = C_{12} \delta_{ik} \delta_{lm} + C_{44} (\delta_{il} \delta_{mk} + \delta_{im} \delta_{kl}) + C_{an} \sum_{p=1}^3 \delta_{ip} \delta_{kp} \delta_{lp} \delta_{mp} \quad (2.5.15)$$

$$C_{an} = C_{11} - C_{12} - 4C_{44}$$

C_{an} 這項是描述非等向性的部分。

接下來要對(2.5.13)式積分是很不容易的，所將它轉換到 k 空間來處理，也就是我們用平面波當做基底來展開應變所以造成的效應。這樣的處理方法最大的好處是方便將應變加入到用平面波基底展開的哈密頓量中。

$$\varepsilon_{i,j}^{iso}(\vec{k}_n) = \varepsilon_{i,j}^T \tilde{X}_{QD}(\vec{k}_n) - \frac{(2\pi)^3}{2} [k_i G_{j,n}(\vec{k}_n) + k_j G_{i,n}(\vec{k}_n)] \lambda_{nkpr} \varepsilon_{pr}^T \tilde{X}_{QD}(\vec{k}_n) \quad (2.5.16)$$

(2.5.16) 式是對(2.5.13)式做傅立葉轉換，這裡也利用到 convolution 定理，這裡 $\tilde{X}_{QD}(\vec{k}_n)$ 式量子點特徵函數的傅立葉轉換如(2.5.17)式。(2.5.16) 式其實也

可以看成是對時空間 $\varepsilon_{i,j}^{iso}(\vec{r})$ 的傅立葉級數的係數， $\varepsilon_{i,j}^{iso}(\vec{r})$ 可由(2.5.18)式來表示

$$\tilde{X}_{QD}(\vec{k}_n) = \frac{1}{L_x L_y L_z} \int X_{QD}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}_n \vec{r}} d\mathbf{v} \quad (2.5.17)$$

$$\varepsilon_{i,j}^{iso}(\vec{r}) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \tilde{\varepsilon}_{i,j}^{iso}(\vec{k}_n) e^{i\vec{k}_n \vec{r}} \quad (2.5.18)$$

這裡

$$\vec{k}_n = \frac{2\pi n_x}{L_x} \hat{i} + \frac{2\pi n_y}{L_y} \hat{j} + \frac{2\pi n_z}{L_z} \hat{k}$$

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z}$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

接下來我們來求(2.5.16)式中的格林函數 $G_{j,n}(\vec{k}_n)$ 和 $G_{i,n}(\vec{k}_n)$ 這兩項，我們對(2.5.11)式做傅立葉轉換可以得到格林函數在k空間中的表示式

$$\lambda_{iklm} k_m k_k \tilde{G}_{ln}(\vec{k}) = \frac{\delta_{in}}{(2\pi)^3} \quad (2.5.19)$$

把(2.5.14)代入(2.5.19)式中可得到格林函數 $G_{j,n}(\vec{k}_n)$ 和 $G_{i,n}(\vec{k}_n)$ ，最後在代入到(2.5.16)式可以得到(2.5.20)式

$$\tilde{\varepsilon}_{i,j}^{iso}(\vec{k}_n) = \varepsilon_0 \tilde{X}_{QD}(\vec{k}_n) \left(\delta_{i,j} - \frac{3C_{12} + 2C_{44}}{C_{12} + 2C_{44}} \frac{k_i k_j}{k^2} \right) \quad (2.5.20)$$

(2.5.20)式是考慮等向性的結果，當考慮成非等向性的系統時(2.5.20)式要用(2.5.21)式來取代

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_{i,j}^s(\vec{k}_n) = & \\ \varepsilon_0 \tilde{X}_{QD}(\vec{k}_n) & \left\{ \delta_{i,j} - \frac{(C_{11} + 2C_{12}) \frac{k_i k_j}{k^2}}{1 + (C_{12} + C_{44}) \sum_{p=1}^3 \frac{k_p^2}{C_{44} k^2 + C_{an} k_p^2}} \right. \\ & \left. \times \frac{1}{2} \left[\frac{1}{C_{44} + C_{an} \frac{k_i^2}{k^2}} + \frac{1}{C_{44} + C_{an} \frac{k_j^2}{k^2}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.5.21)$$

這裡 $k_p, p = 1, 2, 3$ 有下列對應關係

$$k_1 = k_x, k_2 = k_y, k_3 = k_z$$

以上是對於應變計算的介紹。接下來我們參考文獻[9]而得到加上應變的四能帶哈密頓量。

在單能帶模型方面：，在導帶我們考慮單能帶模型是具有等向性的，受到應變後能階會改變，而且能階的改變量和量子點受應力壓縮或膨脹後體積改變率呈線性關係。(2.5.22)式中 a_c 是常數，而 $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ 表示的是體積改變率。所以將原本(2.2.1)式將修正成(2.5.22)式

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0 m^*} \vec{k}^2 + V_c(\vec{r}) + a_c (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (2.5.22)$$

在四能帶模型方面：關於四能帶模型比較複雜，詳細推導可以參考 [9]，我們的總哈密頓量為 $H = H^{LK} + H^e + V_v$

$$H^\varepsilon = - \begin{bmatrix} P_\varepsilon + Q_\varepsilon & -S_\varepsilon & R_\varepsilon & 0 \\ -S_\varepsilon^\dagger & P_{k\varepsilon} - Q_\varepsilon & 0 & R_\varepsilon \\ R_\varepsilon^\dagger & 0 & P_\varepsilon - Q_\varepsilon & S_\varepsilon \\ 0 & R_\varepsilon^\dagger & S_\varepsilon^\dagger & P_\varepsilon + Q_\varepsilon \end{bmatrix} \begin{matrix} |3/2, 3/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle \end{matrix} \quad (2.5.23)$$

$$P_\varepsilon = -a_v(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (2.5.24)$$

$$Q_\varepsilon = -\frac{b_v}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) \quad (2.5.25)$$

$$R_\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2}b_v(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) - id_v\varepsilon_{xy} \quad (2.5.26)$$

$$S_\varepsilon = -d_v(\varepsilon_{xz} - i\varepsilon_{yz}) \quad (2.5.27)$$

這裡參數 a_c 、 a_v 、 b_v 和 d_v 都列在附錄 F。

和文獻的比較，文獻上[16]量子點的形狀式金字塔型，底邊長為 12(nm)，而高是 6(nm)。圖 2.5.1 是和比較黑色的線是文獻上的結果，而彩色的線是我們模擬出來的結果，在這部分我們是用 (2.5.18)式來求得，先計算(2.5.18)式中的每一項係數 $\tilde{\varepsilon}_{ij}^{iso}(\vec{k}_n)$ ，然後代回(2.5.18)式，圖 2.5.1 是應變的部分

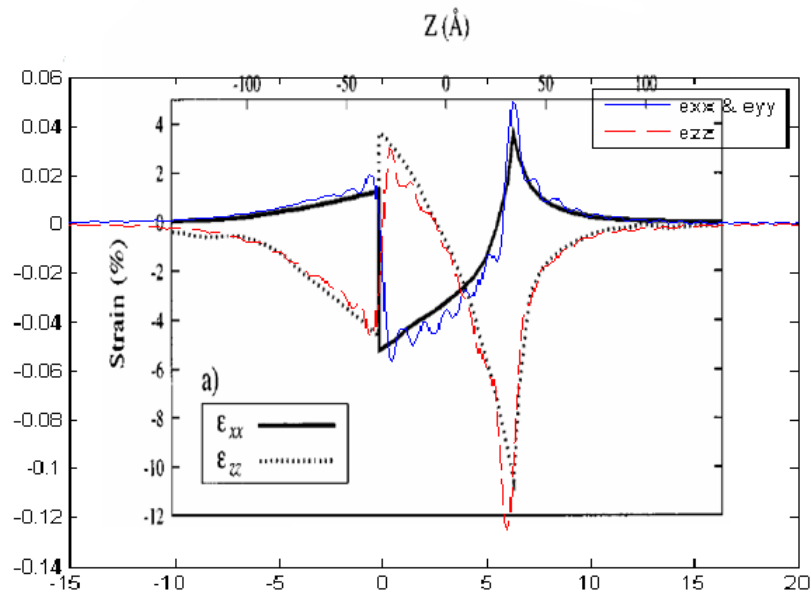


圖 2.5.1、跟文獻比較金字塔型單量子點在 Z 軸方向應變

資料來源：參考文獻[16]

藉由(2.5.18)式和(2.5.19)式我們可以得到 $\epsilon_{xx}(\vec{r})$ 、 $\epsilon_{yy}(\vec{r})$ 、 $\epsilon_{zz}(\vec{r})$ ，至於因為應變而產生 band-edge energy 的改變量可以由下列(2.5.28)、(2.5.29)和(2.5.30)

來描述，現在我們將導電帶和價電帶分開來討論：

導電帶部分：

$$E_c(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + a_c [\epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) + \epsilon_{zz}(\vec{r})] \quad (2.5.28)$$

這裡 $V_c(\vec{r})$ 是(2.4.4)式

價電帶部分：

HH：

$$E_{HH}(\vec{r}) = V_v(\vec{r}) + a_v[\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) + \varepsilon_{zz}(\vec{r})] + \frac{b_v}{2}[\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) - 2\varepsilon_{zz}(\vec{r})] \quad (2.5.29)$$

LH：

$$E_{LH}(\vec{r}) = V_v(\vec{r}) + a_v[\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) + \varepsilon_{zz}(\vec{r})] \quad (2.5.30)$$

$$- \frac{b_v}{2}[\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) - 2\varepsilon_{zz}(\vec{r})] \quad (2.5.29)$$

這裡 $V_v(\vec{r})$ 是(2.4.5)式

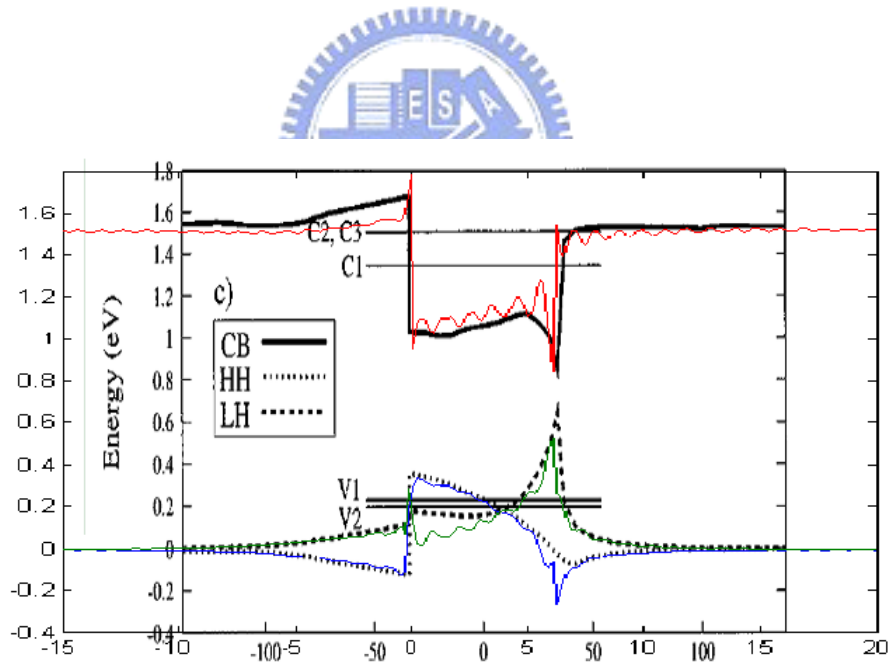


圖 2.5.2、跟文獻比較金字塔型單量子點因為應變所造成 band-edge 改變

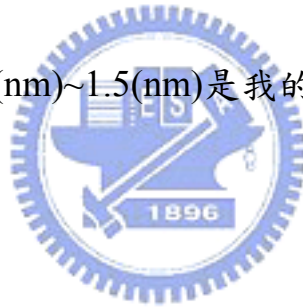
資料來源：參考文獻[16]

$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ 被稱之為 hydrostatic strain， $\varepsilon_{zz} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$ 被稱之為

biaxial strain。而圖(2.5.2)中紅色的部分是(2.5.28)式加上(2.4.4)式，是金字塔型量子點導電帶的 band edge，而藍色的線和綠色的線分別表示重電洞帶和輕電洞帶的 band edge，分別由(2.5.29)式加上(2.4.4)式和(2.5.30)式加上(2.4.4)式來表示。由圖 2.5.1 和圖 2.5.2 來看我們的結果是可以接受的。

接下來我們針對三種不同形狀的量子點來計算 Z 軸方向上的應變分佈，我們選擇的大小都是底邊 16(nm)和高 3(nm)來做模擬，分別針對 ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} 做圖、還有 hydrostatic strain 和 biaxial strain 做圖以及對量子點系統 band edge 做圖。

長方體型量子點：在-1.5(nm)~1.5(nm)是我的的量子點的範圍



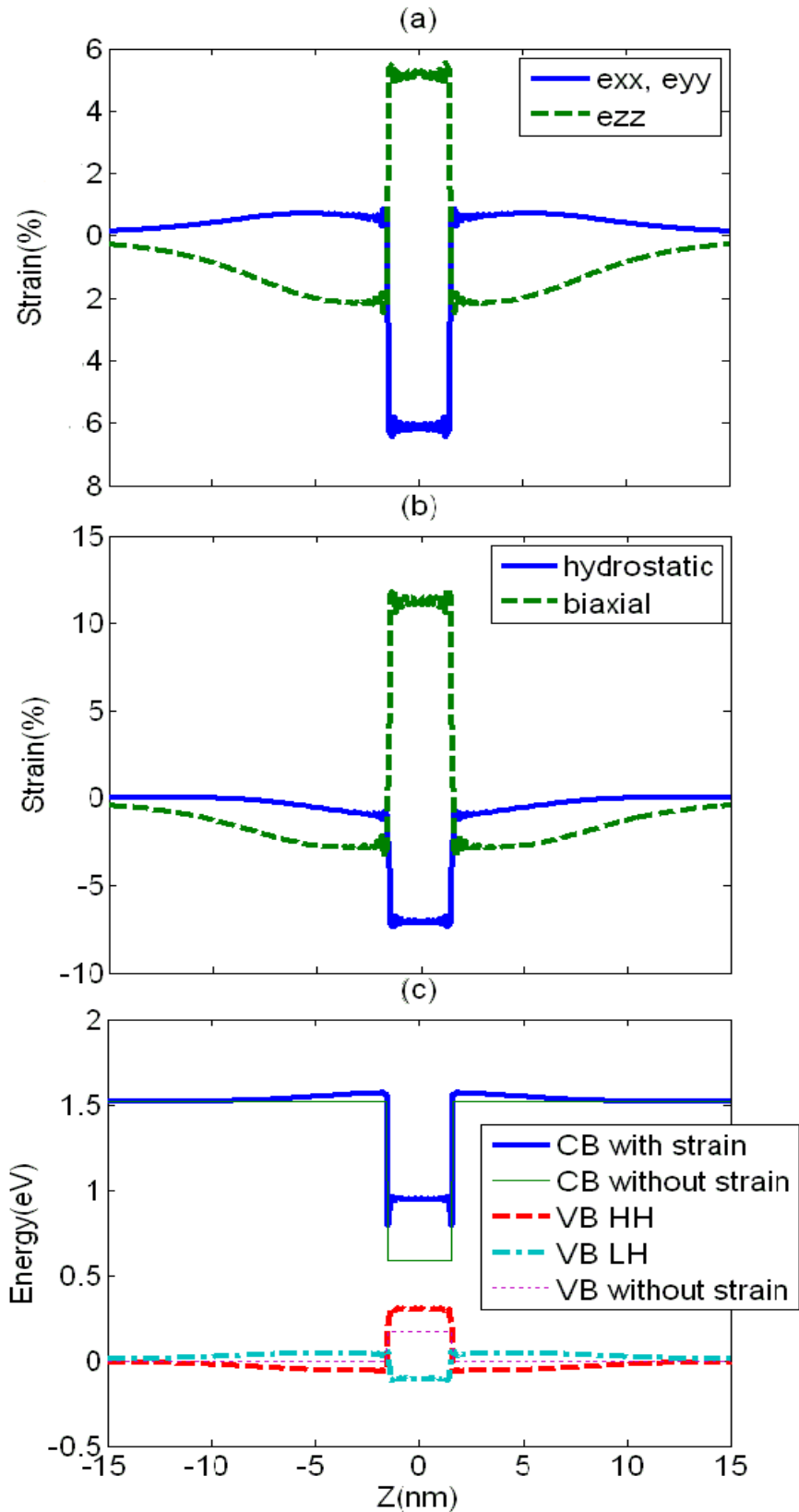


圖 2.5.3、長方體型單量子點 z 方向(a)應力分佈、(b)hydrostatic strain 和 biaxial strain 分佈和(c)band edge。

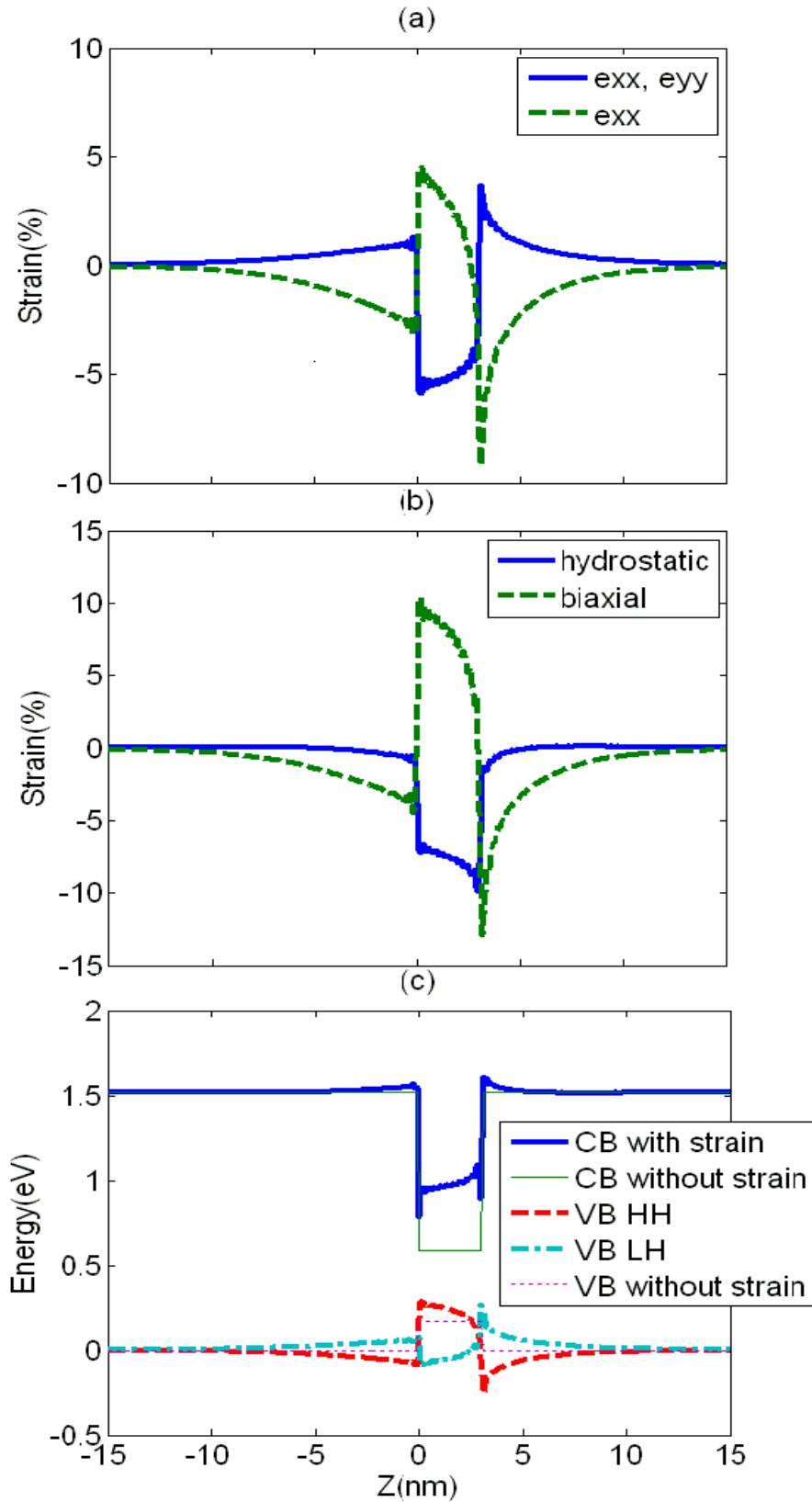


圖 2.5.4、金字塔型單量子點 z 方向(a)應力分佈、(b)hydrostatic strain 和 biaxial strain 分佈和(c)band edge。

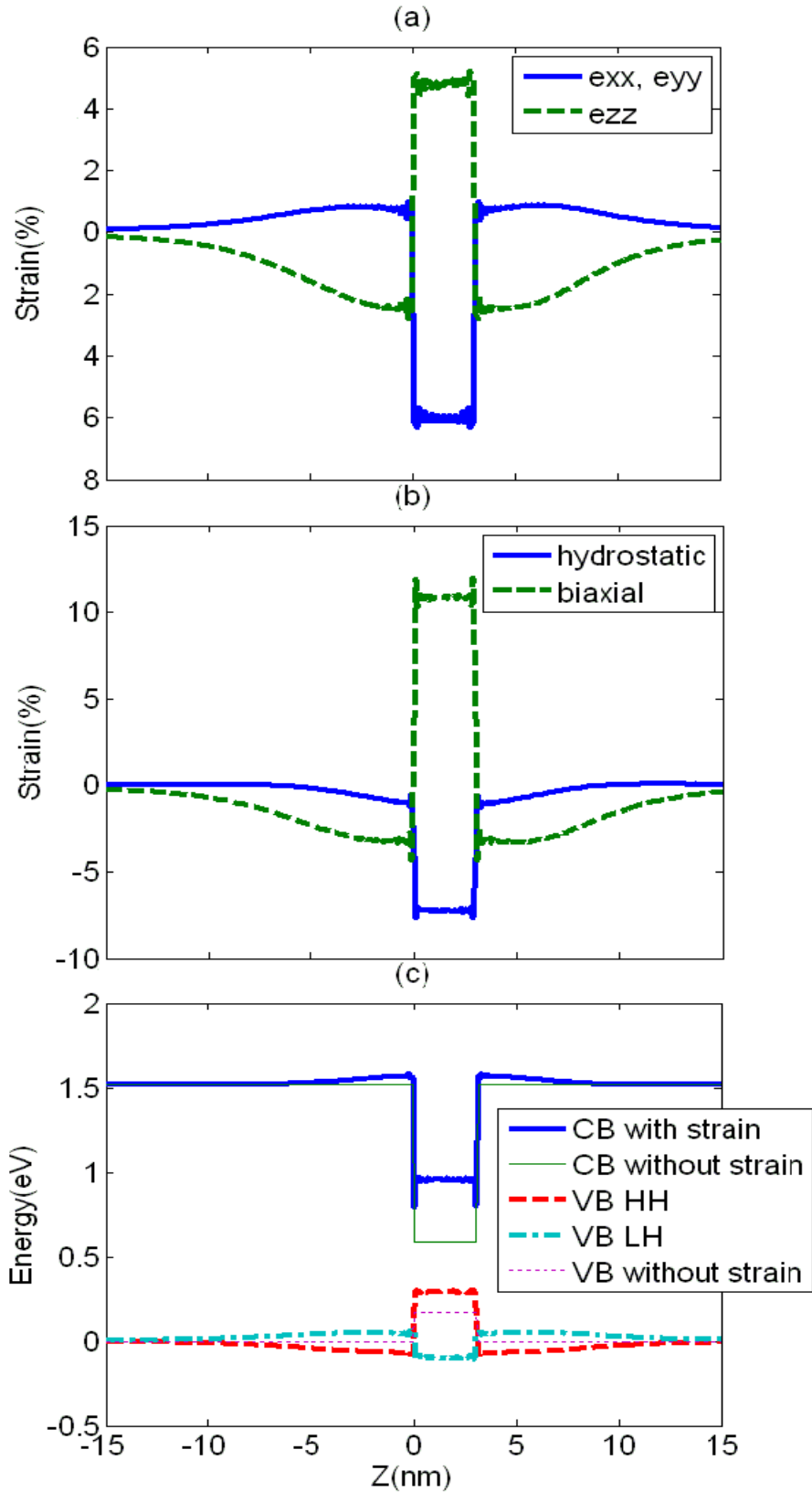


圖 2.5.5、截角金字塔型單量子點 z 方向(a)應力分佈、(b)hydrostatic strain 和 biaxial strain 分佈和(c)band edge。

第三章、數值方法

這一章主要是介紹我們所用的數值方法並驗證我們所寫的程式的收斂性與正確性。我們主要用的數值方法是以平面波展開法和有限差分法為主。程式皆用 Matlab 來撰寫程式碼。下面圖 3.1 是程式的流程圖。一開始先選擇系統材料的參數和量子點形狀，在考慮其應變的效應和他的效應，然後用平面波展開法和有限差分法轉成矩陣形式，最後在對矩陣對角化可得到我們要的能階和波函數。

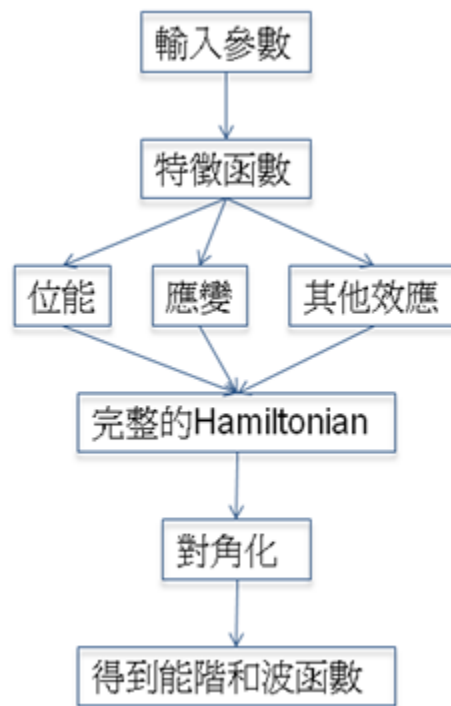


圖 3.1

程式的流程圖

3.1 平面波展開法

假設有一個薛丁格方程式如(3.1.1)式，在量子力學可以用一組正交歸一的基底函數來展開我們的波函數如(3.1.2)式，我們將(3.1.2)式代入(3.1.1)式中並且兩邊同乘以 $\langle\phi_m|$ 可以得(3.1.3)式，然後可以將(3.1.3)式用矩陣形式來表達如(3.1.4)式，對角化後可以得到我們要的能階和波函數。這樣一來我們不用直接去解微分方程式，而是把它轉換成解矩陣力學的方法。在這一節我們會推導出用平面波展開法在單能帶模型和四能帶模型的矩陣元素，也就是(3.1.4)式中的 $\langle\phi_m|H|\phi_n\rangle$ 。

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.1.1)$$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (3.1.2)$$

$$\sum_n c_n \langle\phi_m|H|\phi_n\rangle = E \cdot c_m \quad (3.1.3)$$

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & \\ \vdots & \dots & \vdots & \\ \vdots & \langle\phi_m|H|\phi_n\rangle & \vdots & \\ \vdots & & \ddots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ c_m \\ \vdots \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ c_m \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.1.4)$$

平面波展開法：平面波展開法有幾個特點，所展開的矩陣每一項矩陣元素都是要做一個三維積分，但是對於某些形狀的量子點來說是有解析解的，如此可以節省很多時間，如果沒有解析解的情況下，只能用純數值的方法，如此一來會花費很多時間。現在我們選取的是一組三維的平面波函數(3.1.5)式來展開我們 $k \cdot p$ Hamiltonian，我們把我們的系統看成是在空間中呈週期性的排列，只要週期取得夠大不讓兩個週期量子點系統的波函數有

互相影響，我們就可以假設這樣的系統等同於一個單獨存在空間中的量子點系統。平面波展開法所展開的矩陣不是稀疏(sparse)矩陣，所以為了達到一個不錯的收斂值將需要很大的記憶體空間，除了平面波展開法外，還有有限差分和有限元素法，這兩種分法所形成的矩陣是稀疏矩陣，可以不需要太大的記憶體空間。

在這裡平面波基底函數定義為：

$$|n_x, n_y, n_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y L_z}} e^{i\left(\frac{2\pi n_x}{L_x}x + \frac{2\pi n_y}{L_y}y + \frac{2\pi n_z}{L_z}z\right)} \quad (3.1.5)$$

因為是三維的關係所以我們用 n_x 、 n_y 和 n_z 來分別表示不同方向的平面波， n_x 、 n_y 和 n_z 都是整數，範圍為 $-N_x \leq n_x \leq N_x$ ， $-N_y \leq n_y \leq N_y$ ， $-N_z \leq n_z \leq N_z$ 。 N_x 、 N_y 和 N_z 是我們所選取平面波中 n_x 、 n_y 和 n_z 的最大值。 L_x 、 L_y 和 L_z 是我們所選取系統的週期。接下來我們要求得的是我們矩陣元素

$$\begin{aligned} \langle m_x, m_y, m_z | H | n_x, n_y, n_z \rangle = & \\ \frac{1}{L_x L_y L_z} \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} \int_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} e^{-i\left(\frac{2\pi m_x}{L_x}x + \frac{2\pi m_y}{L_y}y + \frac{2\pi m_z}{L_z}z\right)} & \\ \times \left[H e^{i\left(\frac{2\pi n_x}{L_x}x + \frac{2\pi n_y}{L_y}y + \frac{2\pi n_z}{L_z}z\right)} \right] dx dy dz & \quad (3.1.6) \end{aligned}$$

這裡(3.1.6)式是一個三重積分，在 $\langle m_x, m_y, m_z | H | n_x, n_y, n_z \rangle$ 中也包含了位能項 $\langle m_x, m_y, m_z | V | n_x, n_y, n_z \rangle$ 如(3.1.7)式

$$\langle m_x, m_y, m_z | V | n_x, n_y, n_z \rangle = E_{out} \delta_{m_x, n_x} \delta_{m_y, n_y} \delta_{m_z, n_z} - (\Delta E) \tilde{X}_{QD} \quad (3.1.7)$$

這裡 E_{out} 是量子點外部的位能， ΔE 是量子點外部位能和量子點外部位能的差， \tilde{X}_{QD} 特徵函數的傅立葉轉換。我們用平面波展開法的時候，就如(3.1.6)式的積分，這一積分等同於對特徵函數做傅立葉轉換如(3.1.6)式，在這部分對於某些形狀會有解析解，例如，立方體和金字塔型的量子點等等，至於沒有解析解的形狀也可以用數值去做運算但是會需要較多的執行時間。接下來我們要推導出單能帶模型和四能帶模型的矩陣元素。

單能帶模型的矩陣元素：

我們單能帶模型的哈密頓量如(2.5.22)式，(3.1.8)式是我們用(3.1.5)式來展開導電帶電子的波函數，(3.1.9)式是我們導電帶電子的的矩陣元素。

$$|\psi(\vec{r})\rangle = \sum_{n_x=-N_x}^{N_x} \sum_{n_y=-N_y}^{N_y} \sum_{n_z=-N_z}^{N_z} C_{n_x, n_y, n_z} |n_x, n_y, n_z\rangle \quad (3.1.8)$$

這裡 C_{n_x, n_y, n_z} 式對應到 $|n_x, n_y, n_z\rangle$ 的係數

$$\begin{aligned} \langle m_x, m_y, m_z | H | n_x, n_y, n_z \rangle = & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0 m^*} \left[\left(\frac{2\pi n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{2\pi n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{2\pi n_z}{L_z} \right)^2 \right] \right\} \times \delta_{m_x, n_x} \delta_{m_y, n_y} \delta_{m_z, n_z} \\ & + E_{c_barrier} \times \delta_{m_x, n_x} \delta_{m_y, n_y} \delta_{m_z, n_z} \\ & - (\Delta E_c) \times \tilde{X}_{QD} (k_{m_x - n_x}, k_{m_y - n_y}, k_{m_z - n_z}) \\ & + \langle m_x, m_y, m_z | a_c [\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) + \varepsilon_{zz}(\vec{r})] | n_x, n_y, n_z \rangle \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

位能項的推導在附錄 A，這裡 $\Delta E_c = E_{c_barrier} - E_{c_QD}$ ， $E_{c_barrier}$ 是量子點外部的位能， E_{c_QD} 是量子點內部的位能。

四能帶模型的矩陣元素：

在四能帶模型中我們的哈密頓量如(2.3.6)式~(2.3.10)式和(2.5.23)式~(2.5.27)式。我們電洞薛丁格方程式的數學形式如(3.1.10)式

$$-\begin{bmatrix} P+Q & -S & R & 0 \\ -S^\dagger & P-Q & 0 & R \\ R^\dagger & 0 & P-Q & S \\ 0 & R^\dagger & S^\dagger & P+Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1(\vec{r}) \\ g_2(\vec{r}) \\ g_3(\vec{r}) \\ g_4(\vec{r}) \end{bmatrix} + \mathbb{I} \cdot V_v \begin{bmatrix} g_1(\vec{r}) \\ g_2(\vec{r}) \\ g_3(\vec{r}) \\ g_4(\vec{r}) \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} g_1(\vec{r}) \\ g_2(\vec{r}) \\ g_3(\vec{r}) \\ g_4(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (3.1.10)$$

這裡 $P = P_k + P_\epsilon$ 、 $Q = Q_k + Q_\epsilon$ 、 $R = R_k + R_\epsilon$ 、 $S = S_k + S_\epsilon$ ， $P + Q$ 是對應到重電洞態的矩陣元素， $P - Q$ 則是對應到輕電洞態的矩陣元素，而 R 和 S 是表示重電洞帶和輕電洞帶之間的交互作用，並且都有考慮應變所造成的影響。 \mathbb{I} 是單位矩陣(identity matrix)。 $g_M(\vec{r})$ ， $M=1、2、3、4$ 分別對應到 $|J = \frac{3}{2}, m_j = 3/2\rangle$ 重電洞態、 $|J = 3/2, m_j = 1/2\rangle$ 輕電洞、 $|J = 3/2, m_j = -1/2\rangle$ 輕電洞、 $|J = 3/2, m_j = -3/2\rangle$ 重電洞的波函數，我們可以展開成(3.1.11)式

$$|g_M(\vec{r})\rangle = \sum_{n_x=-N_x}^{N_x} \sum_{n_y=-N_y}^{N_y} \sum_{n_z=-N_z}^{N_z} C_{n_x, n_y, n_z}^M |n_x, n_y, n_z\rangle \quad (3.1.11)$$

這裡 C_{n_x, n_y, n_z}^M 是對應到不同 M 和 $|n_x, n_y, n_z\rangle$ 的係數，依照先前單能帶模型的

方式我們可推導出四能帶模型所有的矩陣元素，接下來對矩陣做對角化後可以得到能階，然後再利用(3.1.8)式與(3.1.11)式我們就可以求得電子與電洞的波函數。

3.2 有限差分法

有限差分法特色是將微分方程用差分的方法來近似，將系統分成小區塊來求解，當我們區塊取的越小時，所求得解也就越準確，而且其所產生的矩陣是稀疏矩陣。這一節我們在這裡先推導出一維的情形，三維的情形可以容易從一維的式子推廣而得，首先針對一維的情形，我們從微分定義開始出發如(3.2.1)式，假設系統的邊界條件為 $\psi(0) = 0$ ， $\psi(L) = 0$ ，這裡我們只考慮 $0 \sim L$ 這個範圍，我們將系統切成 $N+1$ 個格點，每一個格點的間距為 $\Delta x = L/N$ ，我們可以定義 $\psi_0 = \psi(0)$ 、 $\psi_1 = \psi(\Delta x)$ 、...、 $\psi_n = \psi(n\Delta x)$ 、...、 $\psi_N = \psi(N\Delta x) = \psi(L)$ ，如此一來我們可以將(3.2.1)式改寫成(3.2.2)式，至於二階微分可以改寫成(3.2.3)式

$$\frac{d}{dx}\psi \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\psi(x + \Delta x) - \psi(x)}{\Delta x} \quad (3.2.1)$$

$$\frac{d}{dx}\psi \approx \frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{\Delta x} \quad (3.2.2)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi \approx \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{\Delta x^2} \quad (3.2.3)$$

現在我們給出一維薛丁格方程式如(3.2.4)式，並且兩邊同時除以 $\frac{\hbar^2}{2m_0}$ 而改寫成(3.2.5)式，

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.2.4)$$

$$-\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m_0 V(x)}{\hbar^2} \psi(x) = \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \psi(x) \quad (3.2.5)$$

我們再將(3.2.3)式代入(3.2.5)得到下列(3.2.6)式

$$-\frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{\Delta x^2} + \frac{2m_0 V_n}{\hbar^2} \psi_n = \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \psi_n \quad (3.2.6)$$

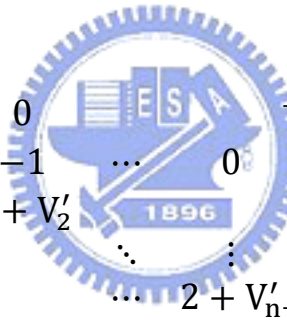
在將(3.2.6)式轉換成(3.2.7)式

$$-\psi_{n+1} + 2\psi_n - \psi_{n-1} + V'_n \psi_n = E' \psi_n \quad (3.2.7)$$

這裡 $V'_n = \frac{2m_0 V_n \Delta x^2}{\hbar^2}$, $E' = \frac{2m_0 E \Delta x^2}{\hbar^2}$

對於不同的 n 我們會有一組聯立方程式，最後可以寫成矩陣形式如(3.2.8)

式



$$\begin{bmatrix} 2 + V'_0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 + V'_1 & -1 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 + V'_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 2 + V'_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix} = E' \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix} \quad (3.2.8)$$

然後對角化(3.2.8)式就可以得到我們要的波函數，然後將求得的特徵值帶入

$E = \frac{\hbar^2}{2m_0 E \Delta x^2} E'$ 後得到真實的能階。三維情形有限差分法的矩陣可以容易從

式(3.2.1)-(3.2.8)推廣而得。

3.3 四能帶模型收斂性與驗證討論

這裡我們來驗證程式的收斂性和正確性，這裡是用有限差分法(單能帶模型的討論在附錄 B)。我們找了文獻[7]來驗證程式的正確與否。這篇文獻是描述雙量子點系統，不考慮應變，量子點形狀為圓盤形，如圖 3.3.1，此

系統在徑方向上只是無窮位能井，而 z 方向上是有限深位能井。這裏我們用有限差分法來計算，圖 3.3.2 和圖 3.3.3，是我們計算出來的結果。先從圖 3.3.2 來看，文獻是右邊的圖，我們計算的是左邊的圖。這是隨量子點距離改變，電洞的基態和第一激發態在 bonding states 和 anti-bonding states 之間的轉換，我們的計算為了讓程式收斂性比較好，所以在此多加了擴散效應，所以總體的能量值會比文獻的值大，不過在一些趨勢上都是符合的。而圖 3.3.3 是針對量子點距離為 4(nm) 時所畫的波函數圖形，右邊的圖是文獻所給的，我們計算的是左邊的圖，我們在此所給的是實部的波函數，從比較兩圖可知是很相像的，所以我們有限差分法在計算四能帶理論的結果是可信的。

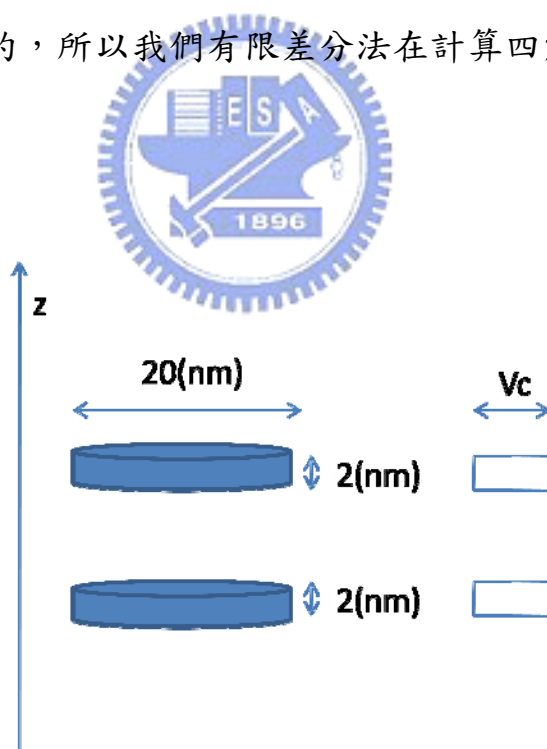


圖 3.3.1、文獻上四能帶模型的位能圖

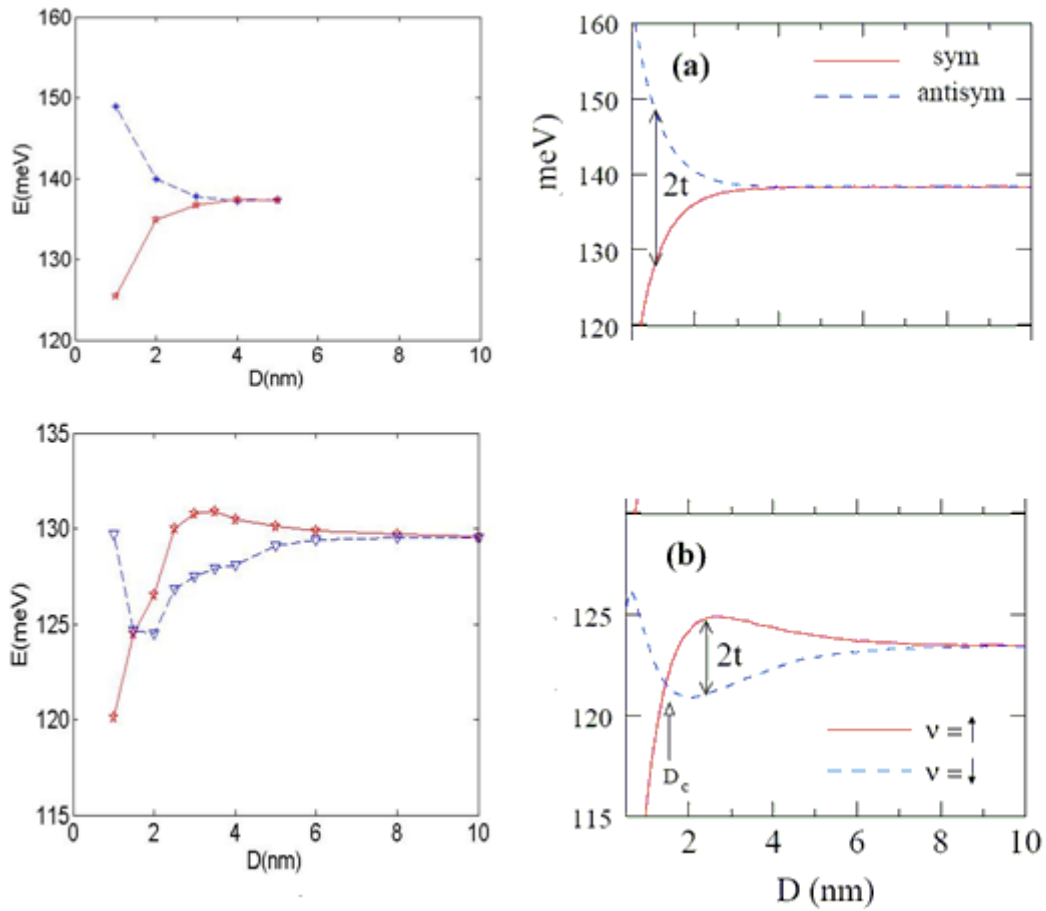


圖 3.3.2、利用有限差分法計算四能帶模型雙量子點能階與文獻比較

，這裡是能量跟距離的關係。左圖是我們計算的結果，右圖是文獻的圖。

資料來源：參考文獻[7]

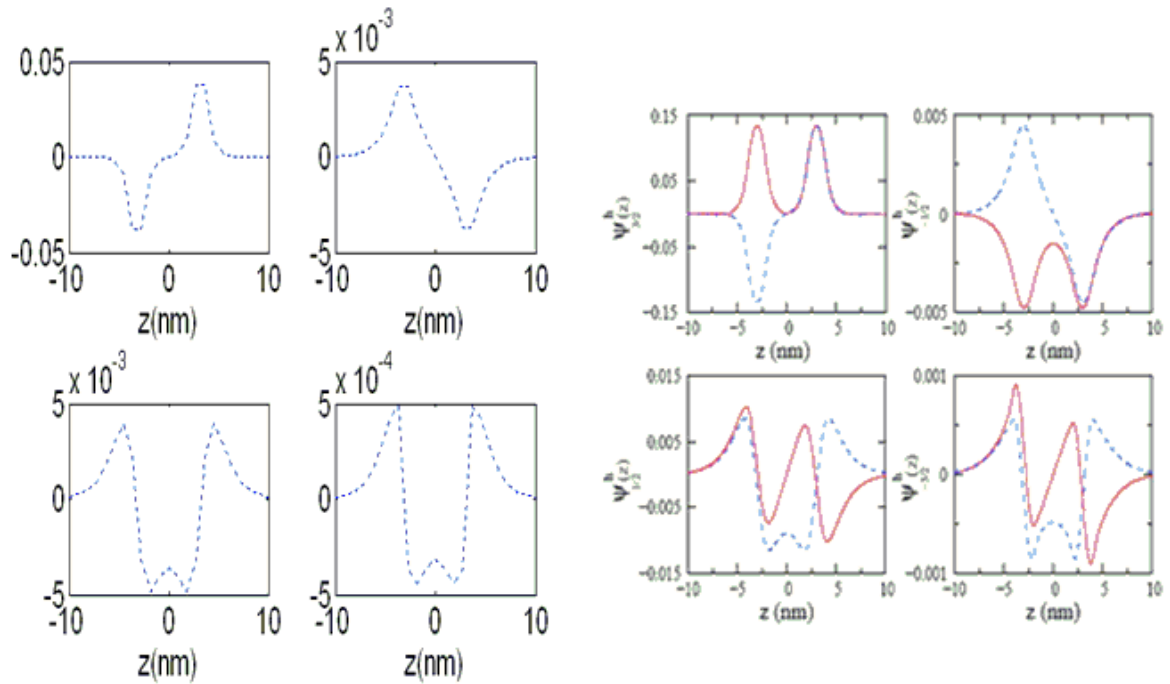


圖 3.3.3、利用有限差分法計算四能帶模型雙量子點波函數與文獻比較。

左圖是我們計算的結果，右圖是文獻的圖。大致上整個趨勢是符合的。

資料來源：參考文獻[7]

截角雙量子點金字塔加應變的收斂性：

接下來我們所考慮的量子點形狀是截角金字塔型的，這也是在我們的論文中所主要考慮的的形狀。

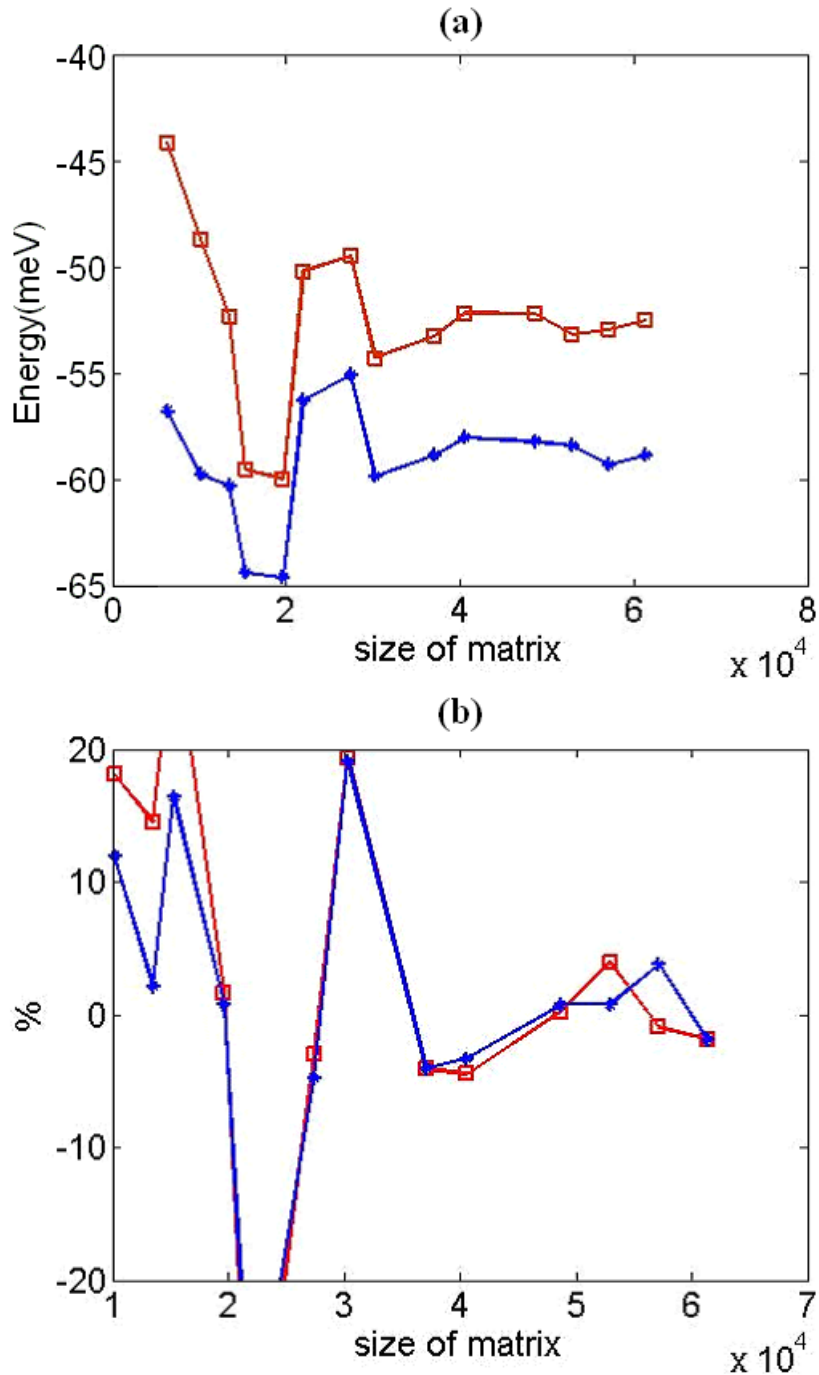


圖 3.3.4、雙量子點 $D=2(\text{nm})$ 四能帶模型收斂圖(a)能量(b)收斂百分比

我們假設截角金字塔量子點在量子點內是 InAs，而外部是 GaAs，其的底邊為 $18(\text{nm})$ ，高為 $3(\text{nm})$ ，而 InAs 和 GaAs 價電帶能量差為 $260(\text{meV})$ ，

這裡取兩個量子點距離為 2(nm)。材料的參數見附錄 A。首先我們先求出截角金字塔單量子點電洞的基態和第一激發態的能量差 ΔE_s 做為我們用來比較雙量子點能量的收斂性，這裡 $\Delta E_s = 25.6(\text{meV})$ 可得到圖 3.3.4。圖 3.3.4(a)是對截角金字塔雙量子點的電洞能階隨矩陣大小而做圖。而圖 3.3.4(b)是則對圖 3.4.5(a)所做的收斂百分比圖，橫軸也是矩陣的大小，而縱軸是針對電洞能階的基態和第一激發態的收斂百分比圖，也是根據(3.3.1)式

$$\text{收斂值} = \frac{E_{n+1} - E_n}{\Delta E_s} 100\% \quad (3.3.1)$$

由圖 3.3.4(a)可知當矩陣大小大於 40000×40000 時，能量值會有振盪，振盪約為 2 個 meV 左右，而從圖 3.3.4(b)可知收斂範圍約在 5%。所以我們的程式是可信的。



第四章、單量子點系統和雙量子點系統

這一章是我們主要計算的結果，我們一開始先列出單量子點電子和電洞的能階與波函數。接著進入到雙量子點系統，來討論雙量子點系統電子結構隨距離大小不同有什麼樣的改變。在這一章我們主要會將重心放在電洞的討論，我們會先討論不加應變時電洞的電子結構，然後才考慮加上應變後對電洞電子結構的改變。

4.1 單量子點

現在我們來看所計算出的電子和電洞的電子結構，首先我們先來決定我們單量子點系統的參數(附錄 A)，這裡我們量子點的形狀是截角金字塔型的如圖 2.4.1，且 $a_x = a_y = 18(\text{nm})$, $a_z = 3(\text{nm})$ 。而在材料方面，量子點是 InAs 外面包覆著 GaAs，並且考慮應變效應和擴散現象。

電子部分：

這裡我們的系統具有三個能量態，基態能量只有一個，而第一激發態是雙重簡併，因為我們的系統是在 x 方向和 y 方向是具有對稱性的如圖 4.1.1，粗線是因為受到應變效應的 band-edge，而綠色虛線是不考慮應變的 band-edge，由圖 4.1.1 可知因為應變使的量子點內 band-edge 會提升，這是因為量子點在系統中是被壓縮的，所以能量會升高。

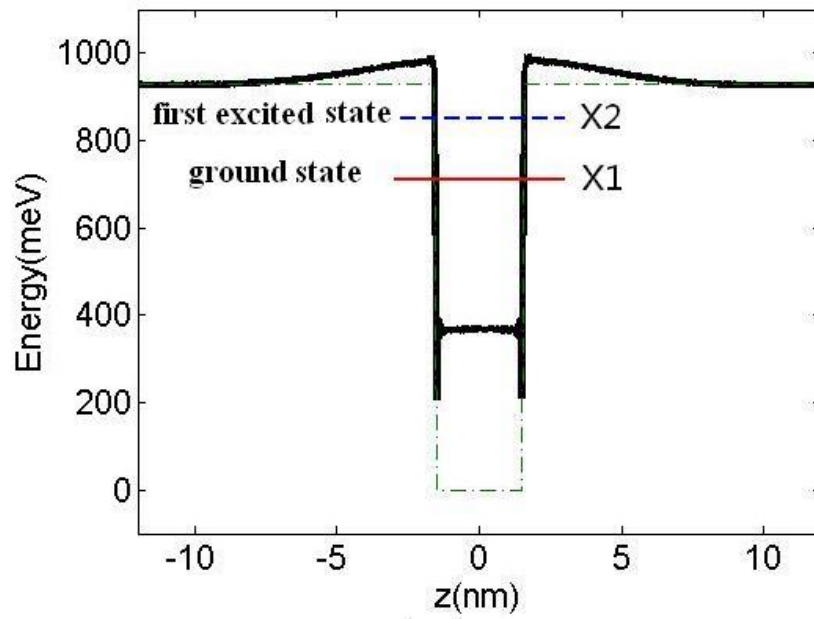


圖 4.1.1、截角金字塔型單量子點電子能階，

在這裡只有三個束縛態，基態、和雙重簡併的第一激發態

圖 4.1.2 所繪的圖是單量子點電子的能帶結構，帶單能帶有限差分法所計算出的波函數都為實數

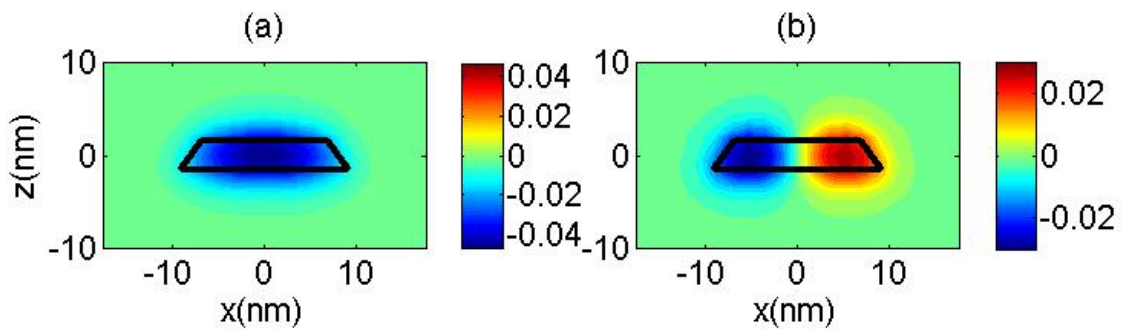


圖 4.1.2、截角金字塔型單量子點電子的(a)基態和(b)第一激發態的波函數在 xz 平面的分佈

電洞部分：

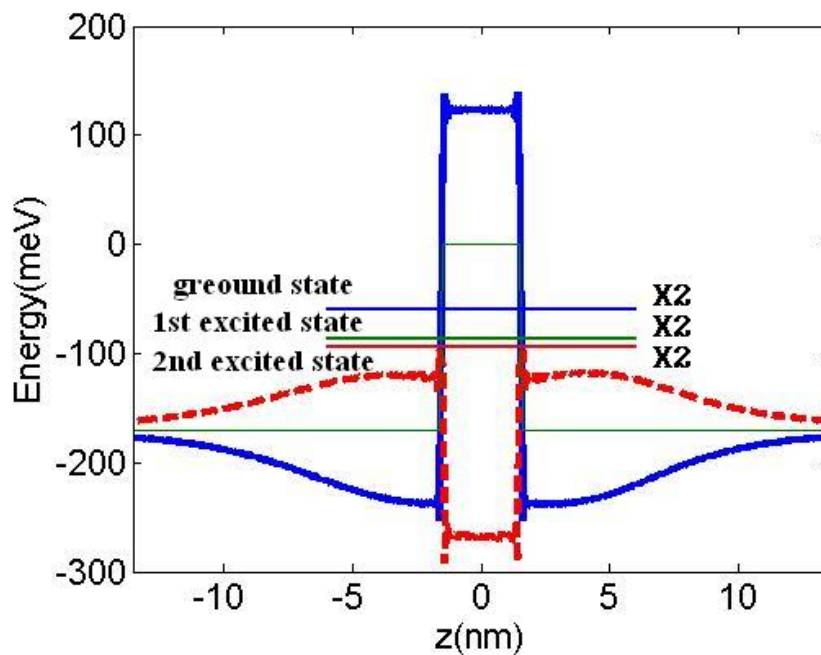


圖 4.1.3、截角金字塔型單量子點電洞能階，

且兩兩簡併，這裡的第一激發態和第二激發態能量是非常接近的。

圖 4.1.4 和圖 4.1.5 分別表示截角金字塔型單量子點電洞在 xz 平面上基態波函數實部的分佈和虛部分佈，由圖可知重電洞態喜歡待在量子點內，而輕電洞態則是喜歡待在量子點的外部的邊緣。接下來我們來看圖 4.1.6 和圖 4.1.7，從圖中我們可以清楚知道應變在量子點系統中的分佈，其中正應變 e_{xx} , e_{yy} 和 e_{zz} 對於系統的影響與大於剪應變 e_{xy} , e_{xz} 和 e_{yz} ，所以在這裡我們不會對剪應變的影響進一步討論。

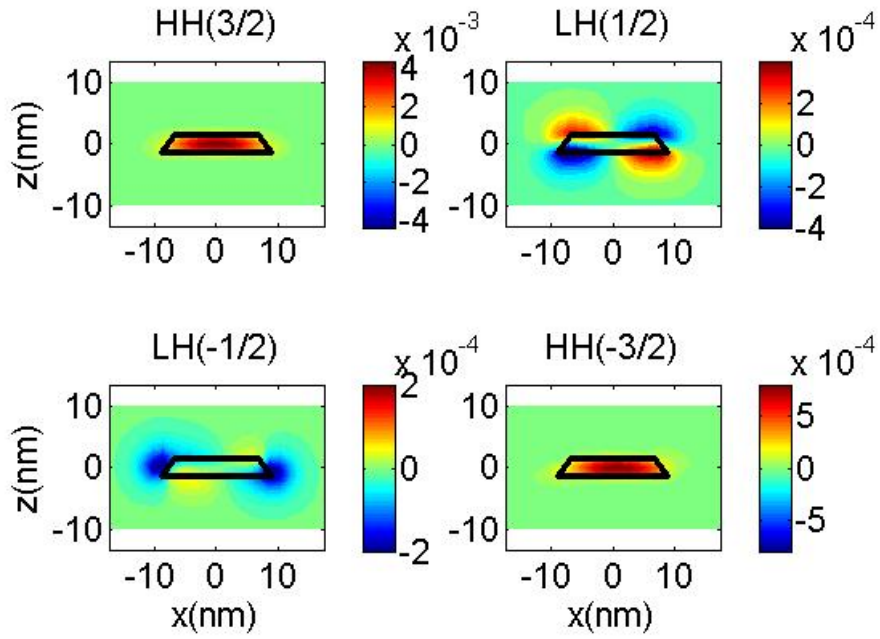


圖 4.1.4、截角金字塔型單量子點電洞在 xz 平面上基態波函數實部的分佈

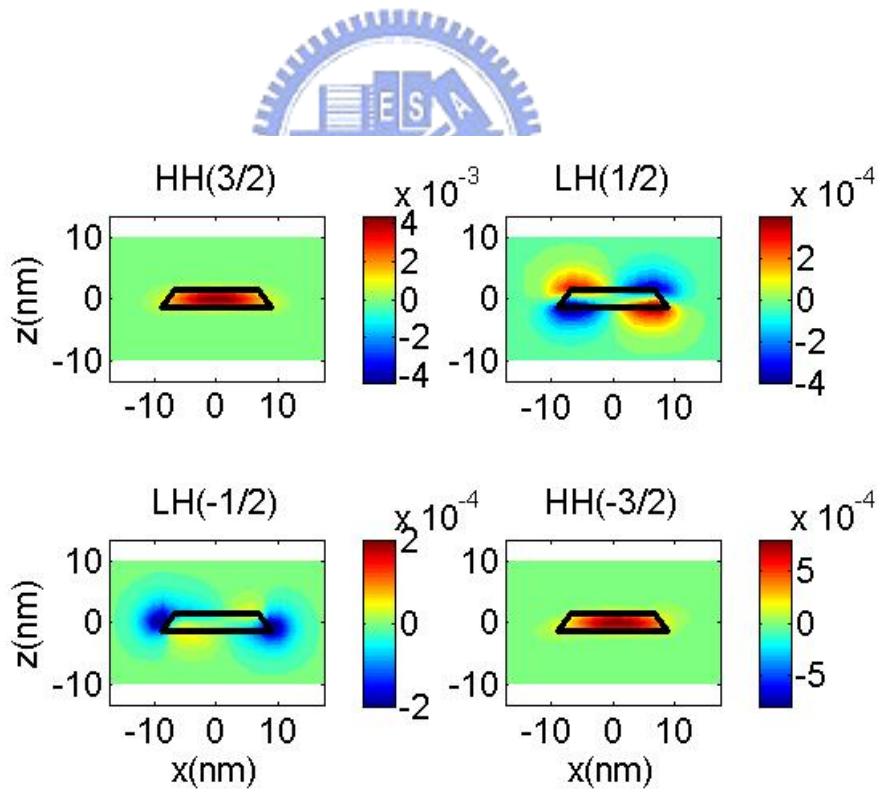


圖 4.1.5、截角金字塔型單量子點電洞在 xz 平面上基態波函數虛部的分佈

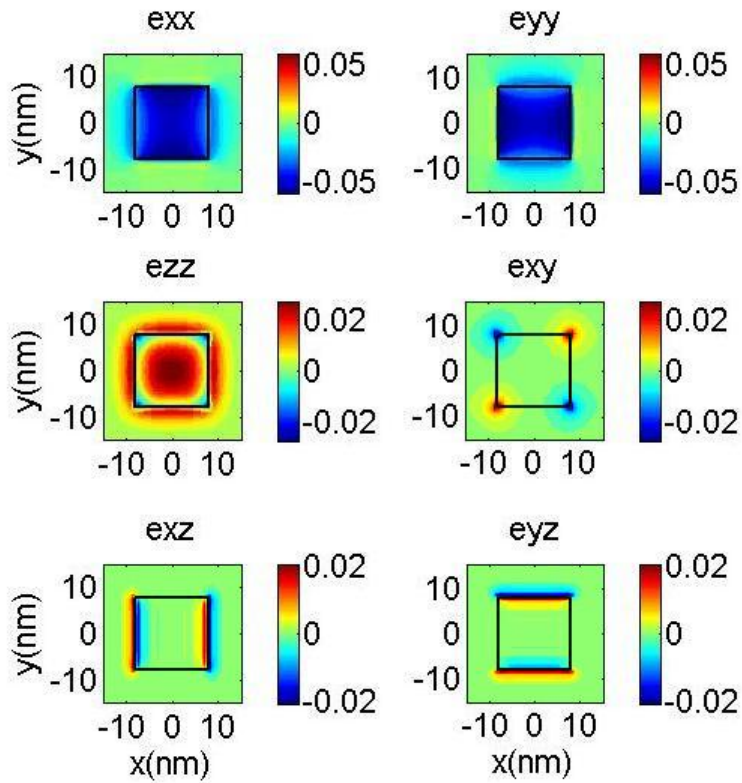


圖 4.1.6、截角金字塔型單量子點 xy 平面上應變分佈

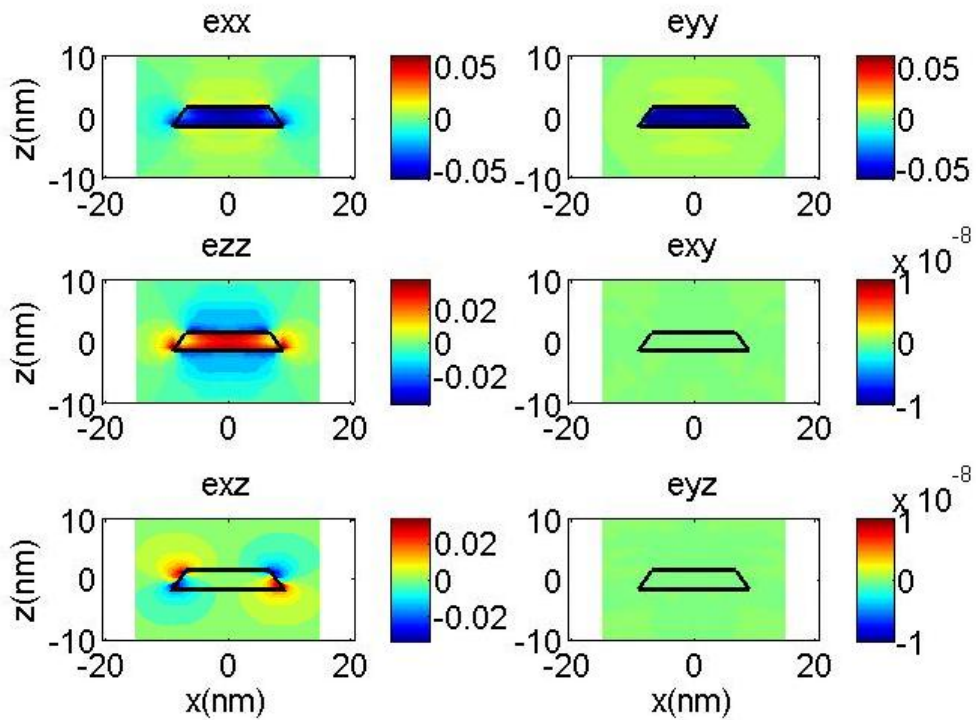


圖 4.1.7、截角金字塔型單量子點 xz 平面上應變分佈

4.2 雙量子點

至於雙量子點我們主要討論的是，當雙量子點間距離的不同時，電子和電洞的電子結構會有什麼樣的改變，在這裡我們主要考慮的是在 z 方向的電子結構。首先我們來討論雙量子點的參數和前一節一樣，不過在雙量子點系統多了一個參數，也就是雙量子點距離 D 。圖 4.2.1 所表示的是當我的兩量子點距離越來越近時對能階的影響。我們可以從雙原子分子來看，當兩個原子距離很遠的時候，彼此是幾乎不受影響的。但是隨著距離越來越接近，則會有鍵結的產生，現在我們把焦點放在個別原子的基態。當兩個原子隨著接近而發生鍵結時個別原子的基態便會混成而產生 bonding states 和 anti-bonding states，bonding states 的能量都是比 anti-bonding states 來的小。經由計算的結果我們發現雙量子點系統也是具有一樣的性質，參考圖 4.2.4 這裏我們只秀出 $D=1(\text{nm})$ 時，雙量子點系統的基態和激發態波函數。圖 4.2.4(a)和圖 4.2.4(c)分別表示基態在 z 軸和 x-z 平面的波函數圖，而圖 4.2.4(b)和圖 4.2.4(d)分別表示第一激發態在 z 軸和 x-z 平面的波函數圖，我們可以看到基態是 bonding states 而第一激發態是 anti-bonding states。不過和真實雙原子分子所不同的是我們可以任意控制量子點的距離，而真實雙原子分子只有在某些距離下才式穩定的。另外一個不同是雙量子點大小比雙原子分子大很多且能階的值比較小，非常適合用來研究多體物理的理論和實驗。

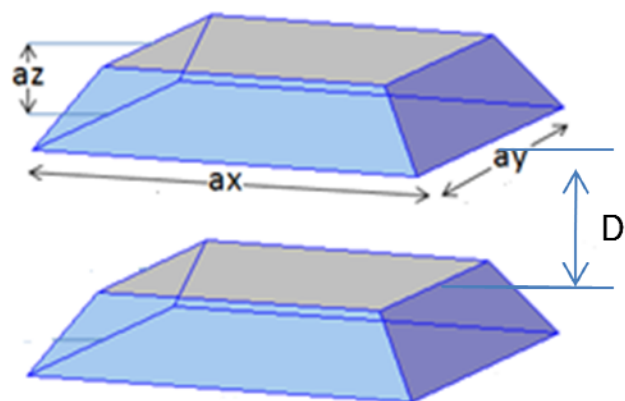


圖 4.2.1、截角金字塔型雙量子點示意圖

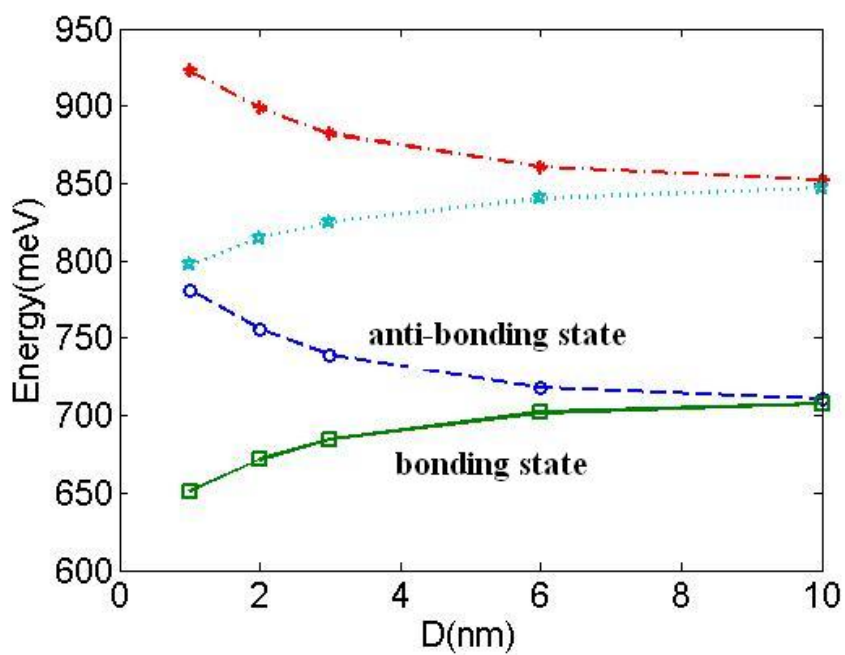


圖 4.2.2、截角金字塔型雙量子點電子能階跟距離的關係圖(考慮應變)

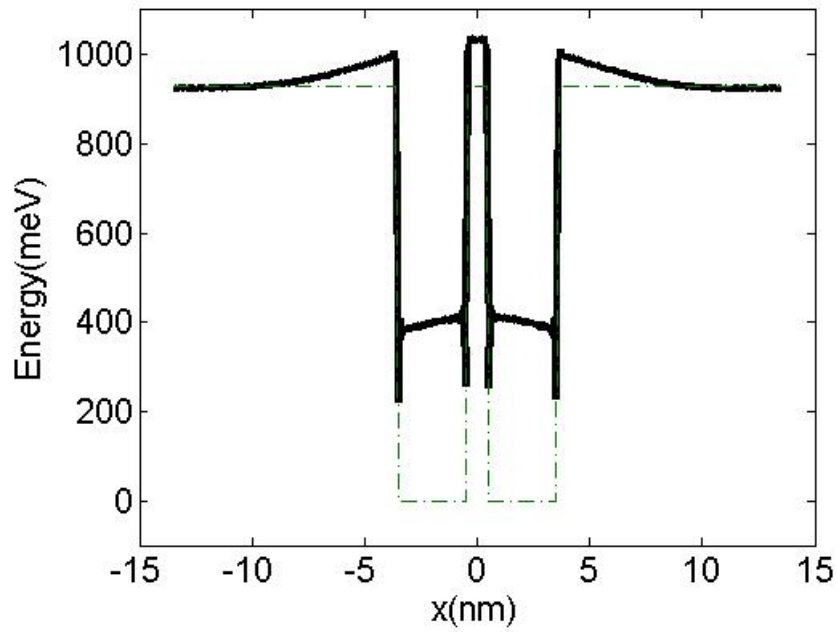


圖 4.2.3、雙量子點系統受到應變後導帶邊緣的改變分佈

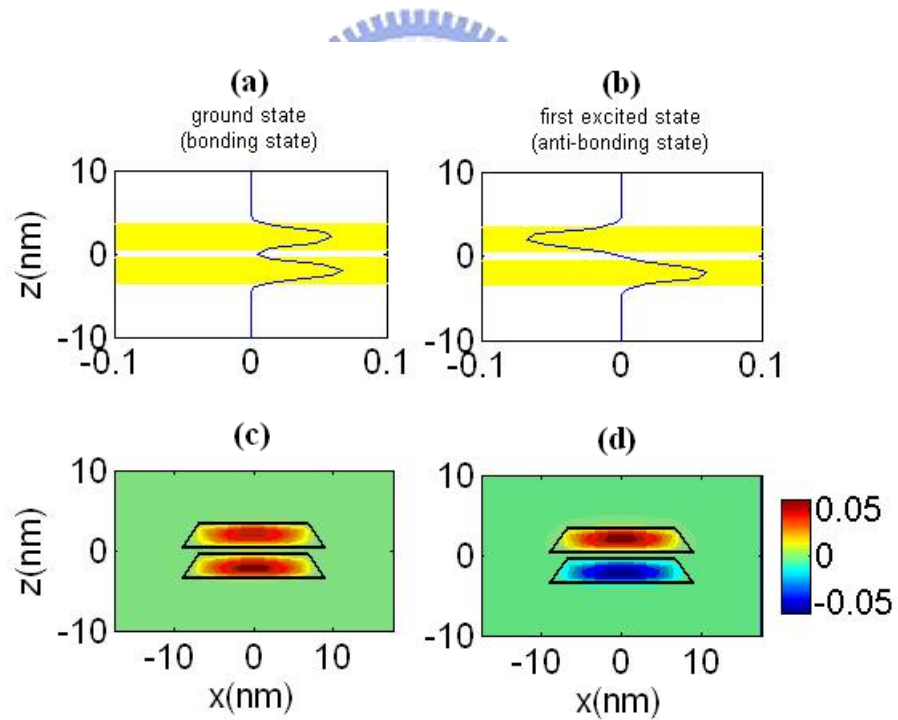


圖 4.2.4、截角金字塔型雙量子點電子在 $D=1(\text{nm})$ 時波函數的分佈(考慮應變)

現在我們來看電洞的部分，這裡我們先不考慮應變的效應之後我們再來考慮加應變後有什麼改變，電洞在雙量子點系統中是和一般我們熟知的

雙原子分子的特性是很不一樣的，我們可以看圖 4.2.5 中當我們把量子點漸漸遠離時基態會從 bonding states 轉換到 anti-bonding states，而第一激發態從 anti-bonding states 轉換到 bonding states，這是非常特別，也是非常有趣的一件事。

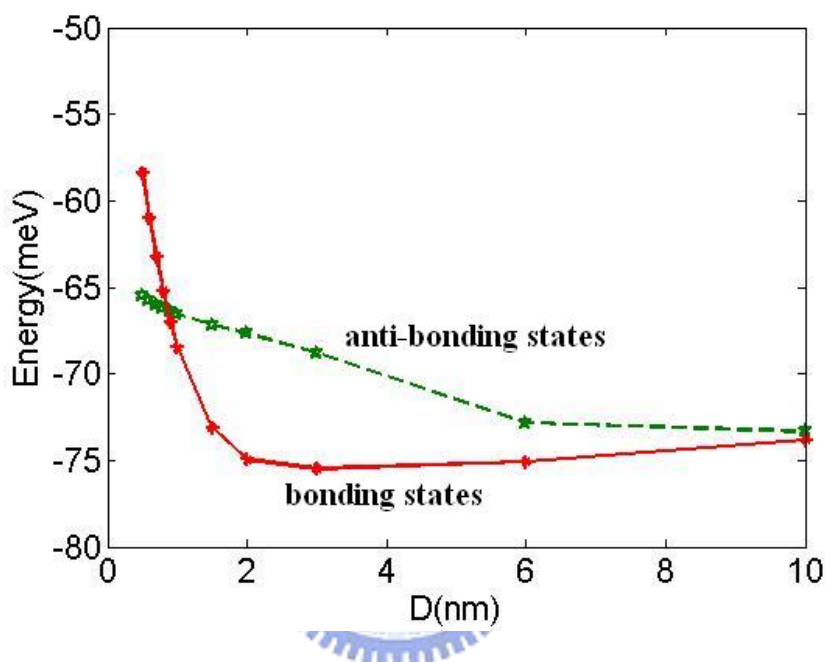


圖 4.2.5、截角金字塔型雙量子點電洞能階跟距離的關係圖(不考慮應變)

現在我們來看 $D=1(\text{nm})$ 和 $D=4(\text{nm})$ 的波函數，因為由圖 4.2.5 可知態轉換是發生 $D = D_c$ ， D_c 約等於 $0.9\sim 1.0(\text{nm})$ 。接著我們來討論為什麼會有 bonding states 和 anti-bonding states 的轉換原因，我們目前先把焦點放在基態。我們先來看當 $D=0.6(\text{nm})$ 時的波函數如圖 4.2.6 和圖 4.2.7，我們可以看到在圖 4.2.6 圖的 $\text{HH}(3/2)$ 態的成分比例最多，其次是 $\text{LH}(1/2)$ 態，但是 $\text{LH}(1/2)$ 態是 anti-bonding states，不過仍小於 $\text{HH}(3/2)$ 態，所以整體看起來是屬於 bonding states。現在我們來看 $D=3(\text{nm})$ 的波函數圖 4.2.8 和圖 4.2.9，

HH(3/2)態的成分比例還是佔最多，其次是 LH(1/2)態，所以整體來看電洞基態是屬於 anti-bonding states。我們可以從圖 4.2.6 和圖 4.2.8 的 LH(1/2)態來比較(注意兩個量子點的中間部分)，後者比較多成分待在兩個量子點中間。

接下來我們可以討論此一現象，如果我們先不考慮重電洞態和輕電洞態之間的混成，電洞的行為和電子的行為類似，重電洞態和輕電洞態分別匹裂出 bonding states 和 anti-bonding states。因為重電洞態的有效質量比輕電洞態大，所以重電洞態的能量會比輕電洞態的能量小，也就是說電洞的基態是由重電洞所主導。

現在我們來考慮雙量子點重電洞態和輕電洞態之間的耦合影響，此影響主要是透過 $k \cdot p$ 矩陣的非對角項 S (見 2.2.7 式)。當我們考慮重電洞態和輕電洞態之間的混成時重電洞的能量會變小，而且從非對角項 S 中的 kz 項可耦合在 z 方向上不同宇稱的重電洞態和輕電洞態的波函數。當雙量子點距離比較大時，重電洞的波函數會比較侷限在量子點內，而輕電洞態會有比較多成分在量子點中間。當透過 kz 項作用時輕電洞 bonding states 會變成 anti-bonding states，此時波函數會比較靠近量子點；而輕電洞 anti-bonding states 會變成 bonding states，此時波函數會比較侷限在量子點中間。所以重電洞 anti-bonding states 透過 kz 項和輕電洞 bonding states 混成的效應會比重電洞 bonding states 透過 kz 項和輕電洞 anti-bonding states 混成效應來的大。

換句話說，考慮電洞態和輕電洞態耦合效應時重電洞 anti-bonding states 能量會降的比較低，使得基態會是由重電洞 anti-bonding states 主導。為了證明 $k \cdot p$ 矩陣的非對角項 S 是影響整個現象關鍵，我們將非對角項 S 設為零然後計算出結果，如圖 4.2.10 和圖 4.2.11 很清楚看到當不考慮 S 項時基態回復到我們熟悉的 bonding states，所以我們知道 S 項是整個現象主要的因素。

從前面可知我們的系統現在有兩個機制在影響 z 方向上電洞基態波函數的行態，第一、是兩量子點之間的直接混成，會降低重電洞 bonding states 的能量；第二、是重電洞態和輕電洞態透過 S 的混成，可降低電洞的能量。而當量子點距離大的時候重電洞 anti-bonding states 的能量會降的比較低。



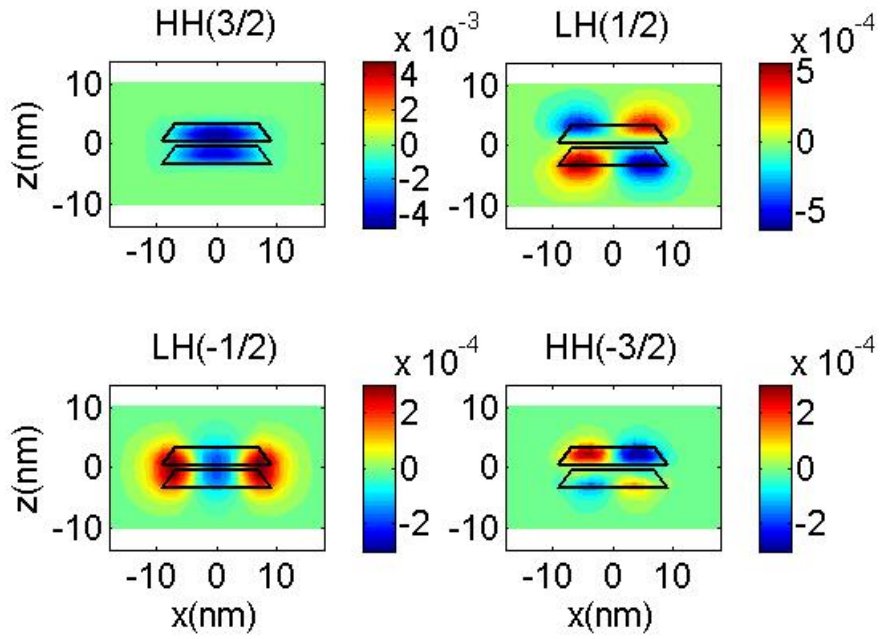


圖 4.2.6、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=0.6(\text{nm})$ 基態波函數的實部分佈



(不考慮應變)

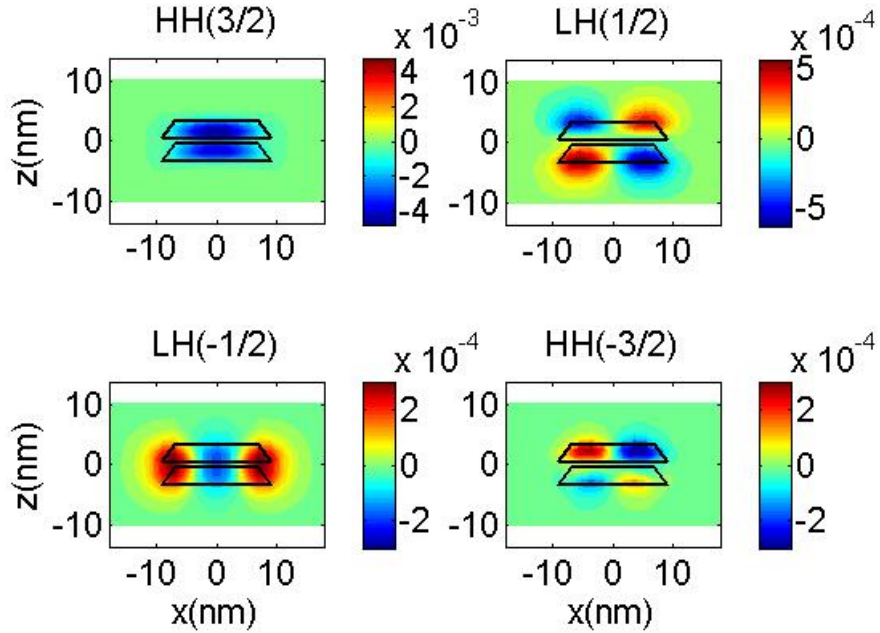


圖 4.2.7 截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=0.6(\text{nm})$ 基態波函數的虛部分佈(不考慮應變)

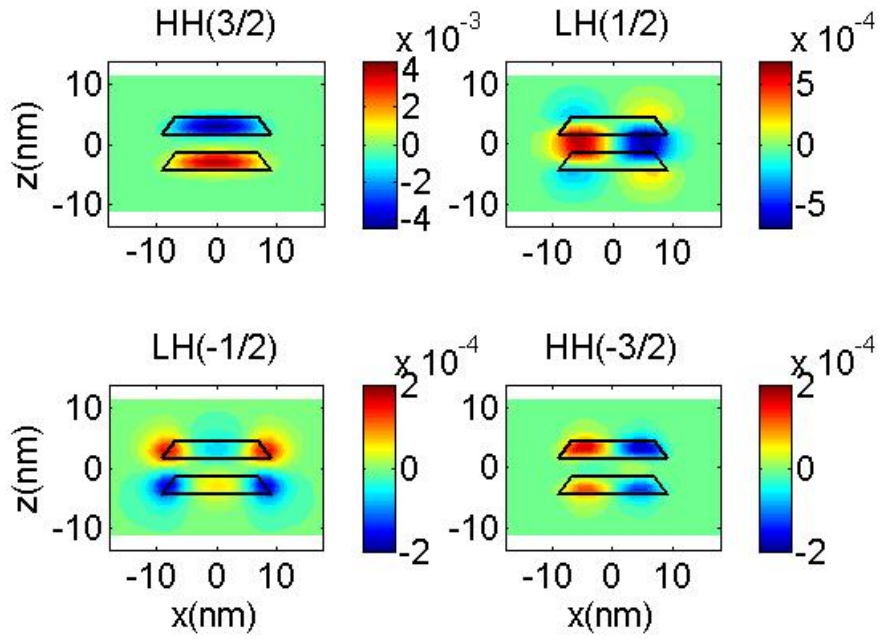


圖 4.2.8、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=4$ (nm)基態波函數的實部分佈(不

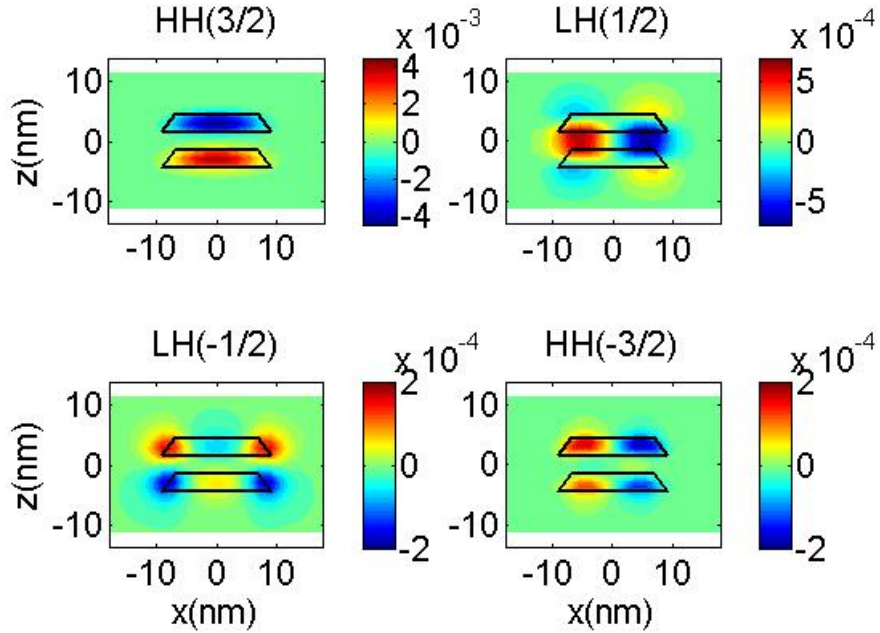
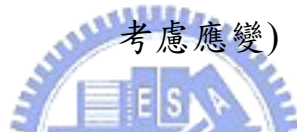


圖 4.2.9、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=3$ (nm)基態波函數的虛部分佈(不

考慮應變)

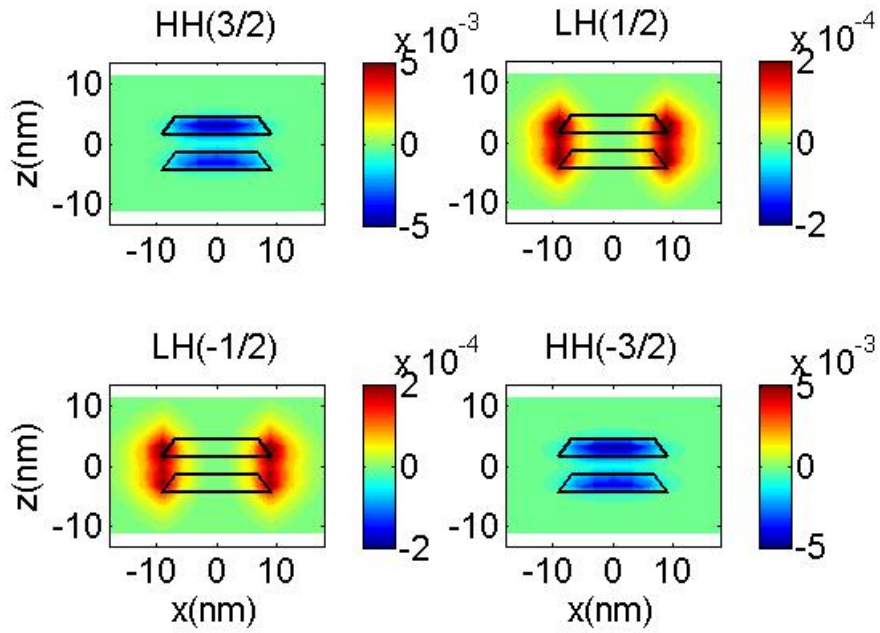


圖 4.2.10、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=3(\text{nm})$ 基態波函數的實部分佈(不

考慮 S 項和應變)

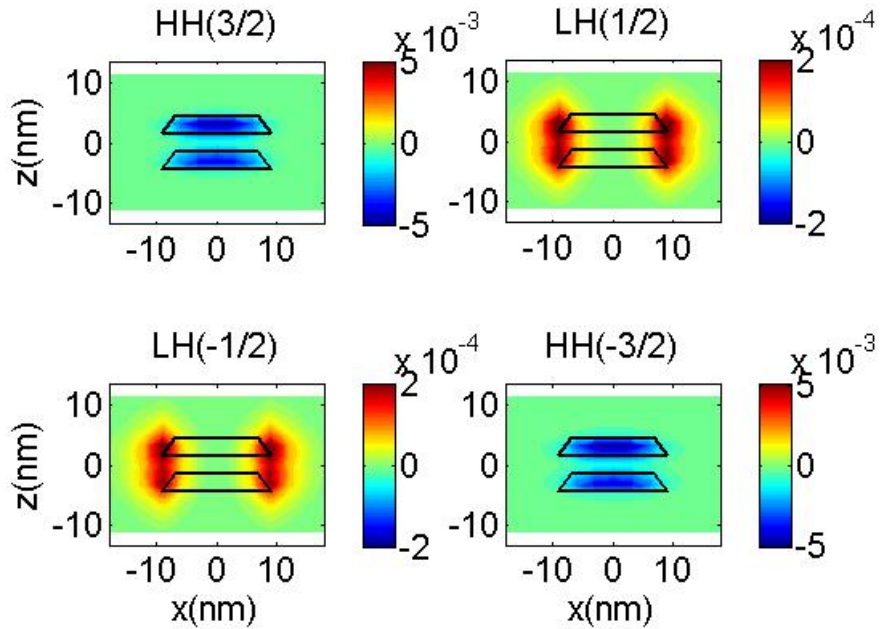


圖 4.2.11、截角金字塔型雙量子點電洞在 $D=4(\text{nm})$ 基態波函數的虛部分佈(不

考慮 S 項和應變)

接下來我們考慮應變對電洞的電子結構的影響，由圖 4.2.12 可知電洞的 D_c 明顯變小，約介於 0.6~0.8(nm)，換句話說應變使的電洞的基態 bonding states 轉換到 anti-bonding states 的臨界距離縮小了。這個原因主要是因為輕電洞在考慮應變下，比較喜歡待在量子點中間，因為位能比較低如圖 4.2.13，所以使的 anti-bonding states 重電洞態和 bonding states 輕電洞態透過 S 的混成變得更強，而 anti-bonding states 重電洞態能量降的更低，更容易成為基態。

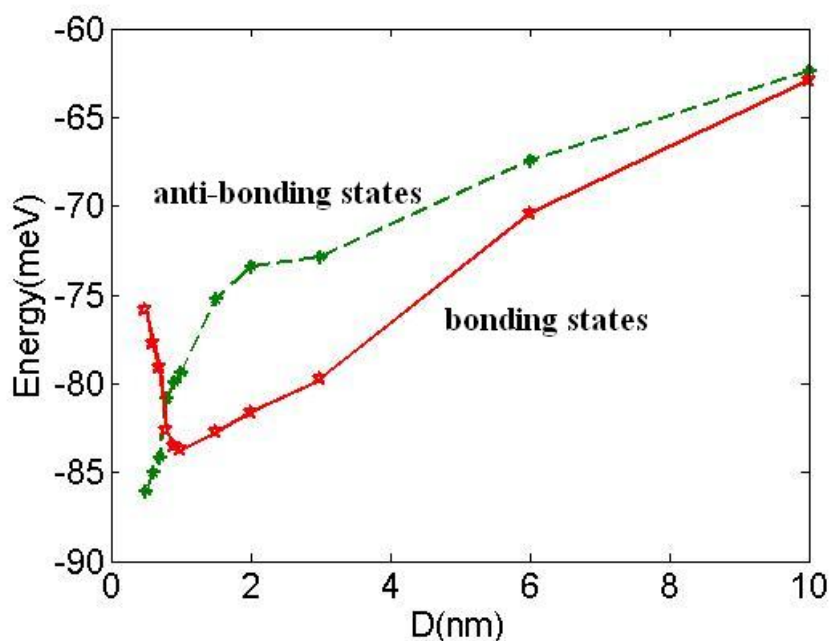


圖 4.2.12、截角金字塔型雙量子點電洞能階跟距離的關係圖(考慮應變)

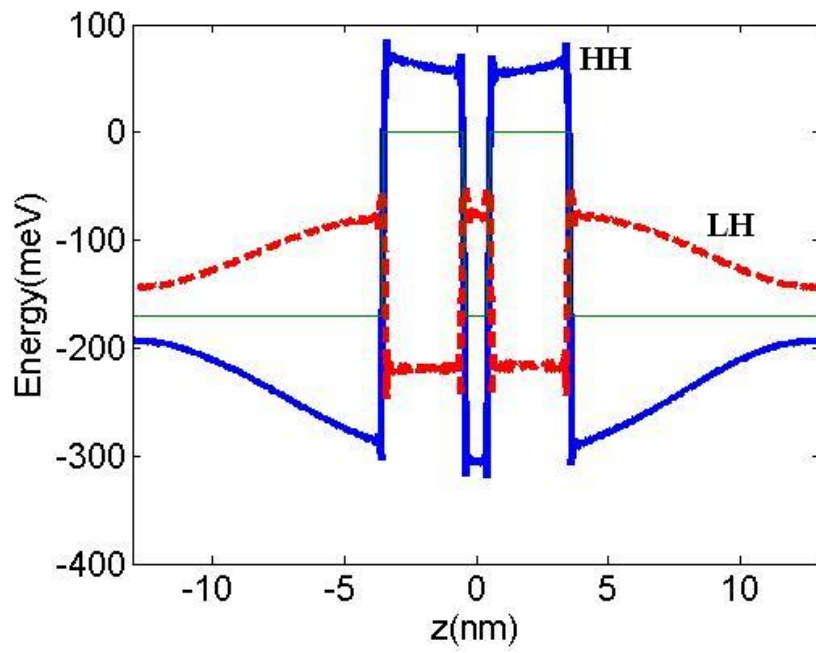


圖 4.2.13、雙量子點系統受到應變後價帶邊緣的改變分佈



第五章、結論

本論文是利用多能帶 $k \cdot p$ 法配合波包近似法來計算雙量子點系統，在導電帶電子的電子結構我們是用單能帶模型；而對於價電帶電洞的電子結構我們用的是四能帶模型，四能帶模型主要是考慮了重電洞態和輕電洞態之間的交互作用。在數值計算上我們用 matlab 撰寫了平面波展開法和有限差分法的程式，但是有限差分法比較優異，所以我們計算上是以有限差分法比為主。至於電腦的設備是 2613GHz 的 CPU、16GB 的實體記憶體和 Linux 系統。

本篇論文主要是在討論雙量子點系統隨著距離改變時，電子結構上差異。在電子方面，它的行為跟雙原子分子一樣，基態是 bonding states；而的第一激發態是 anti-bonding states，而且不會隨距離不同而改變。但是電洞方面，我們需要多考慮重電態和輕電洞態之間交互作用的影響，所以電洞的行為會和電子的行為不同。當兩個量子點距離夠近時，基態會是 bonding states；當超過臨界距離時基態會變成 anti-bonding states，這是因為重電態和輕電洞態之間有耦合的影響。在考慮應變的條件下臨界距離明顯縮短，因為 anti-bonding states 重電洞態和 bonding states 輕電洞態的耦合變強了，使的 anti-bonding states 重電洞態能量降的比較低。

在這篇論文的工作中，我們可以重複的文獻的工作[7]，也用我們的程式驗證了文獻[7]的分析。更進一步我們考慮量子點的形狀(基本上只要給出

量子點的特徵函數，如 2.4.1 式，我們都可以計算出量子點的電子結構)、應變和擴散的效應，並確認應變有助於電洞的基態是由 anti-bonding state 所形成的。

本篇論文上有許多影響沒有考慮，例如壓電效應、電子和電洞之間的庫倫作用力、外加電場或磁場等。在應變方面，由其是剪應變對於重電態和輕電洞態之間的耦合機制尚未討論。還有在本篇論文電洞是用四能帶理論，如果要更精確可以用六能帶理論或八能帶理論等來計算，不過收斂性仍然是很重要的考量。



參考文獻

- [1] M. A. Kastner, Phys. Today **46**, 24 (1993)
- [2] S. Tarucha, D. G. Austing, and T. Honda, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996)
- [3] Stanko Tomi, Phys. Rev. B **73**, 125348 (2006)
- [4] A. A. Ukhanov, A. Stintz, P. G. Eliseev, and K. J. Malloy, Appl. Phys. Lett. **84**, 1058 (2004)
- [5] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, and M. Pepper, Science **295**, 102 (2002)
- [6] Gabriel Bester, Alex Zunger, J. Shumway, Phys. Rev. B **71**, 075325 (2005)
- [7] J. I. Climente, M. Korkusinski, G. Goldoni, and P. Hawrylak, “Theory of valence band holes as Luttinger spinors in vertically coupled quantum dots” (2008)
- [8] J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955)
- [9] S. L. Chuang “Physics of Optoelectronic Devices”, Wiley (1995)
- [10] Craig Pryor, Phys. Rev. B **57**, 7190 (1998)
- [11] L. V. Fausett, “Applied Numerical Analysis Using Matlab”, Prentice-Hall (1999)
- [12] A. D. Andreev, J. R. Downes, D. A. Faux, and E. P. O'Reilly, J. Appl. Phys. **86**, 297 (1999)
- [13] Michael C. Y. Chan, Charles Surya, and P. K. A. Wai, J. Appl. Phys. **90**, 197 (2001)
- [14] Löwdin P. O., J. Chem. Phys. **19**, 1396 (1951)
- [15] 吳建民，利用 k.p 法研究砷化銻/砷化鎵之奈米結構，台灣大學，碩士論文，民國九十五年七月
- [16] M. A. Cusack, P. R. Briddon, and M. Jaros, Phys. Rev. B **54**, R2300 (1996)
- [17] Chris G., Van de Walle, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989)
- [18] O. Stier, M. Grundmann, and D. Bimberg, Phys. Rev. B **59**, 5688 (1999)

附錄 A、材料參數[18]

表 A.1 材料參數

Quantity		Unit	InAs	GaAs
Lattice constant	a	nm	6.0553	5.6503
Energy gap	E_g	eV	0.413	1.518
Averaged VB edge	$E_{v,av}$	eV	-6.747	-6.92
Spin-orbit coupling energy	Δ_0	eV	0.38	0.34
CB mass effective	m^*	m_0	0.0223	0.0667
Luttinger parameter	γ_1	-	19.7	7.10
Luttinger parameter	γ_2	-	8.4	2.02
Luttinger parameter	γ_3	-	9.3	2.91
CB hydrostatic def. pot.	a_c	eV	-5.08	-8.013
VB hydrostatic def. pot.	a_v	eV	1.00	1.16
VB shear def. pot. [100]	b_v	eV	-1.8	-1.824
VB shear def. pot. [111]	d_v	eV	-3.6	-5.062
Elastic compliance	C_{11}	GPa	83.3	118.8
Elastic compliance	C_{12}	GPa	45.3	53.8
Elastic compliance	C_{44}	GPa	39.6	59.4

$$E_v = E_{v,av} + \frac{\Delta_0}{3} \quad (\text{A.1})$$

$$E_c = E_v + E_g \quad (\text{A.2})$$

參考圖 A1 再利用(A.1)式和(A.2)式[12]可以得到 E_{v_InAs} 、 E_{c_InAs} 、 E_{v_GaAs} 和 E_{c_GaAs} ，這裡我們採用 $\Delta E_v = 170(\text{meV})$ 與 $\Delta E_c = 935(\text{meV})$ 。

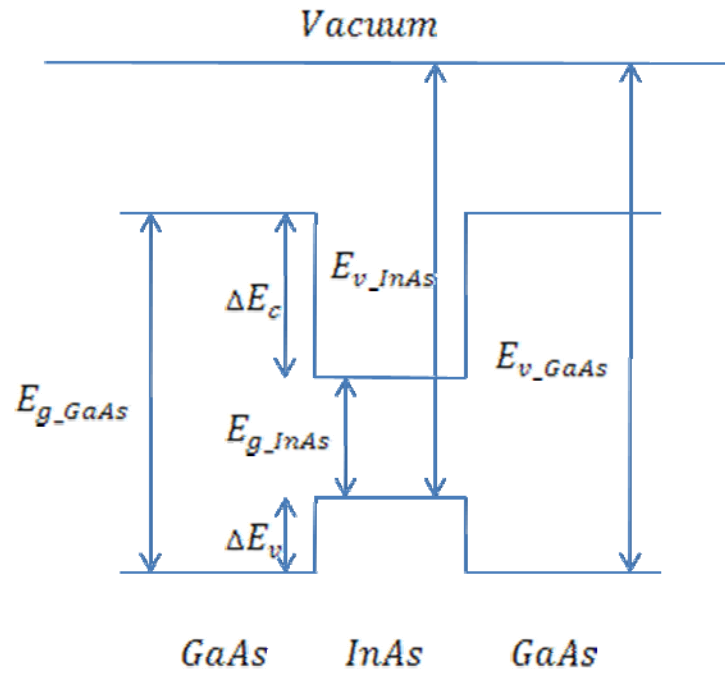


圖 A1、InAs 和 GaAs 材料參數相對位置圖

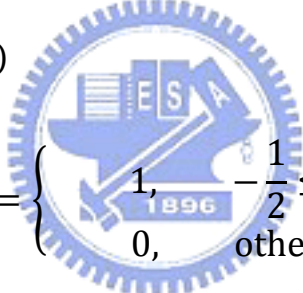


附錄 B、擴散現象[12]

在有限深位能井中，有限元素法會的收斂上會有振盪，使的收斂性質變的很差，最主要的原因是因為在位能井的邊界是一個不連續的位能井，改善的方法是將位能井邊緣改成連續性的函數。可以用擴散效應來解決這個問題，當半導體材料是具有異質介面時兩種不同材料會有互相參雜的現象，使得材料在介面上是一個連續性的分佈。這裡我們同時比較平面波展開法和有限差分法的收斂性。

我們先來考慮三維有限位能井：我們的 Hamiltonian 如(B.1)式

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{B.1})$$

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & -\frac{1}{2} \leq x, y, z \leq \frac{1}{2} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$


三維有限位能井我們的井是一個正立方體，在這個系統中我們可以藉由一些數值計算來求得我們的半解析解，並與我們的程式所跑出的結果做一個比較如圖 B.1

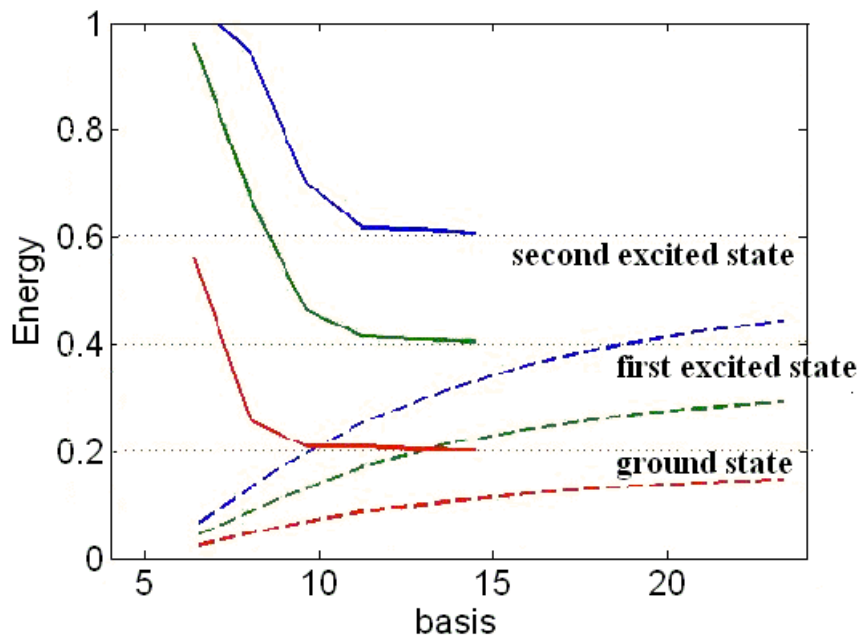


圖 B.1、三維有限位能井能階的收斂圖

紅色是基態，綠色是第一激發態，藍色是第二激發態

我們可以看到在三維有限位能井中有限差分法的收斂很差，所以我們必須考慮一下如何來改進我們的方法，在半導體系統中，異質界面通常會有擴散的效應使的位能在邊的地方是一個連續性的函數。所以我們考慮了擴散效應，先考慮一維的情況，藉由 Fick's Law 如公式(B.2)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = a_d^2 \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \quad (\text{B.2})$$

a_d 是擴散系數，我們令 L 是擴散長度，則 $L = 2a_d\sqrt{t}$ ， t 是擴散的時間，之後我們可以得到(B.2)式的解如(B.3)式

$$f(z) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{z + \frac{a}{2}}{L} \right) - \text{erf} \left(\frac{z - \frac{a}{2}}{L} \right) \right] \quad (\text{B.3})$$

這裡 a 是位能井的寬度，而 $\text{erf}(x)$ 是 error function。圖 B.2 綠線是原本的位能，而藍線是考慮擴散現象位能的分佈。

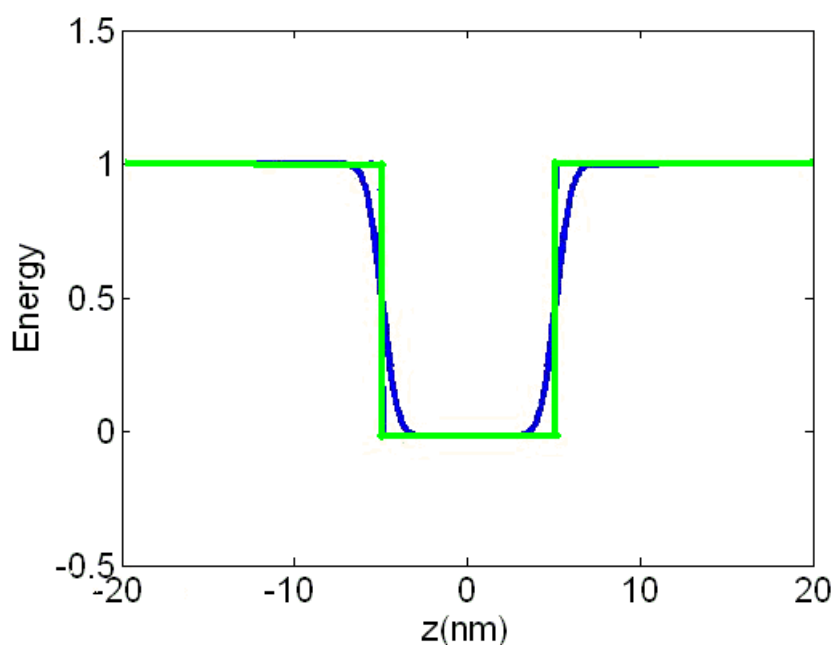


圖 B.2、擴散現象位能的分佈

綠色的是尚未考慮擴散現象的情況，

藍色的是考慮擴散現象的情況

接下來我們將延伸到三維的情況，藉由計算我們可以得到三維的擴散方程的解如(B.4)式

$$f(x, y, z) = f_x(x)f_y(y)f_z(z) \quad (\text{B.4})$$

$$f_x(x) = \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{x + \frac{a}{2}}{L} \right) - \text{erf} \left(\frac{x - \frac{a}{2}}{L} \right) \right]$$

$$f_y(y) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{y + \frac{a}{2}}{L} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{y - \frac{a}{2}}{L} \right) \right]$$

$$f_z(z) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z + \frac{a}{2}}{L} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - \frac{a}{2}}{L} \right) \right]$$

然後我們重新計算我們的結果如圖 B.3 和圖 B.4

接下來要把擴散方程的解帶入我們的計算中，在這部分就是把(B.4)式

$f(x, y, z)$ 取代特徵函數 $X_{QD}(x, y, z)$ ，(B.4) 式僅適用在方形的量子點中。

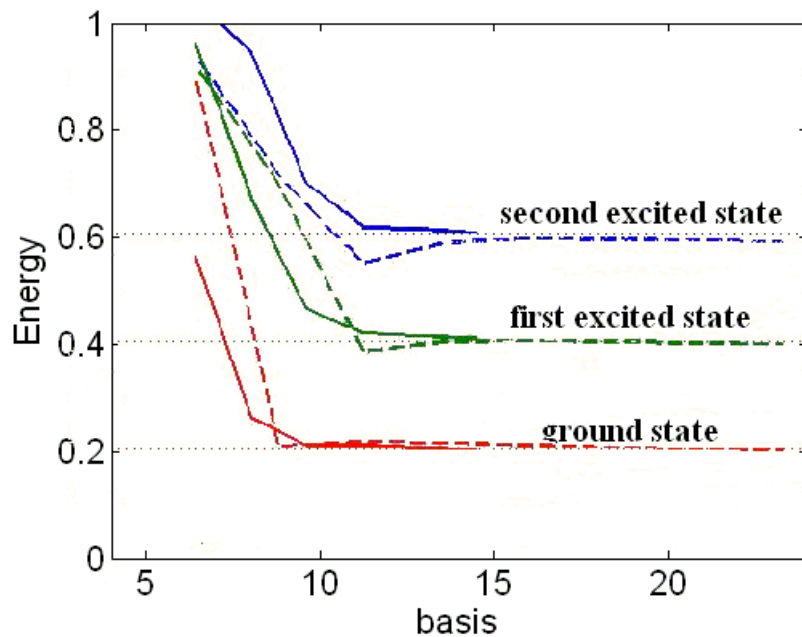


圖 B.3、三維有限位能井能階的收斂圖(考慮擴散效應)

紅色是基態，綠色是第一激發態，藍色是第二激發態

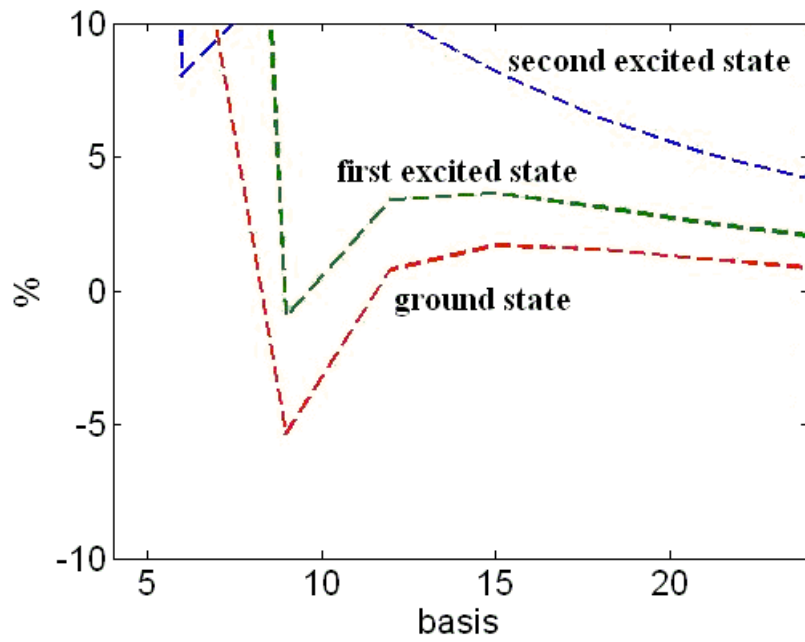


圖 B.4、有限差分法能階的收斂百分比(考慮擴散效應)，

這裡的分母是精確值

由圖可以知當我們加上擴散效應後可以收斂到 5%以內

所以在有限差分法中，位能是否夠平滑對於收斂來說是很重要的。