

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

氫表面鈍化矽奈米晶體之電子結構與光學特性

**The electronic and optical properties of hydrogenated Silicon
nanocrystals**

研究生：張智瑋

指導教授：鄭舜仁 教授

中華民國一百零二年八月

氫表面鈍化矽奈米晶體之電子結構與光學特性

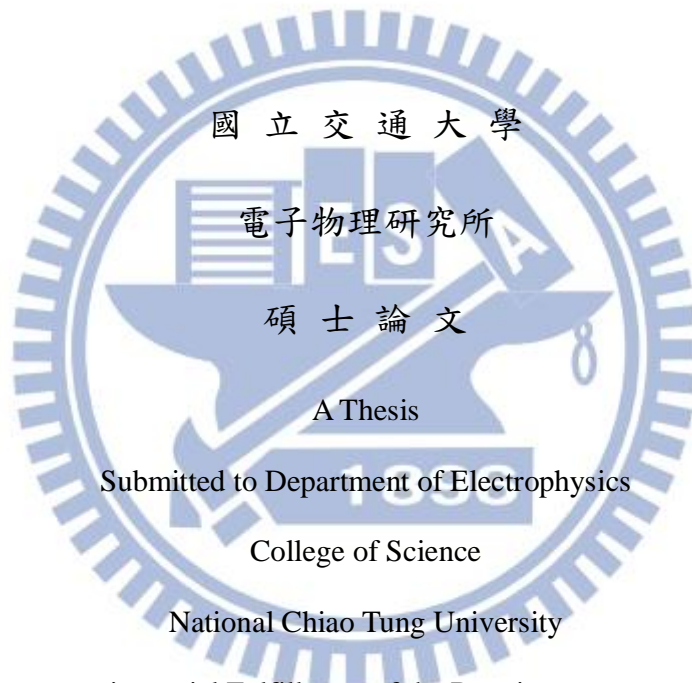
**The electronic and optical properties of hydrogenated Silicon
nanocrystals**

研究生：張智瑋

Student : Chih -Wei Chang

指導教授：鄭舜仁 教授

Advisor : Shun-Jen Cheng



in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年八月

氫表面鈍化矽奈米晶體之電子結構與光學特性

學生：張智瑋

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

我們透過理論模型研究量子侷限效應對奈米晶體電子結構與吸收光譜的影響，因為半導體奈米晶體的電子結構與吸收光譜對發展成本更低且具有高效率的太陽能電池是相當大的誘因。在研究中我們以 $sp^3d^5s^*$ 第一近鄰緊束縛模型考慮電子自旋計算氫原子鈍化表面的矽奈米晶體，並大範圍改變奈米晶體的直徑，大約 0.5 nm 至 7.6 nm。在研究結果發現要正確的計算出直徑 3 nm 以下的矽奈米晶體能隙，氫原子表面鈍化是必要的。我們發現矽奈米晶體導電帶基態由塊材矽在倒空間中六個 X 點上的電子基態所演變，而價電帶基態由塊材矽在倒空間 Γ 點上的電洞基態演變。此外量子侷限效應使得光吸收振子能量峰值隨奈米晶體直徑變大而紅移，但矽奈米晶體光吸收振子強度卻隨著直徑變大而快速下降並由偶極矩陣元素中原子偶極矩項所主導。

The electronic and optical properties of hydrogenated Silicon nanocrystals

Student : Chih-Wei Chang

Advisor : Shun-Jen Cheng

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



Abstract

We report on theoretical investigations of the electronic structure of the quantum confinement effect and size-controlled optical spectrum which make semiconductor nanocrystals (NCs) to attract a great attention for cheap and highly efficient solar cells. The electronic structure and optical spectra of various Si NCs (with hydrogenated passivation) for a wide range of sizes (0.5–7.6nm) are studied by using nearest-neighbor $sp^3d^5s^*$ tight-binding model including the spin-orbit interaction. Our results show that the inclusion of hydrogenated passivation into Si nanocrystal is necessary for a proper description of the energy gap for dot sizes below 3 nm. The ground state of conduction band of nanocrystals evolve from the ground state of electron of bulk silicon in six X-point, and the ground state of valence band of nanocrystals evolve from the ground state of hole of bulk silicon in Γ -point. In addition, quantum confinement effect bring about red shift of oscillator strength of absorption when diameter of nanocrystal vary from 0.5nm to 7.6nm, and oscillator strength of absorption decrease quickly. Finally, We find that the atomic dipole moment dominate oscillator strength of absorption.

誌謝

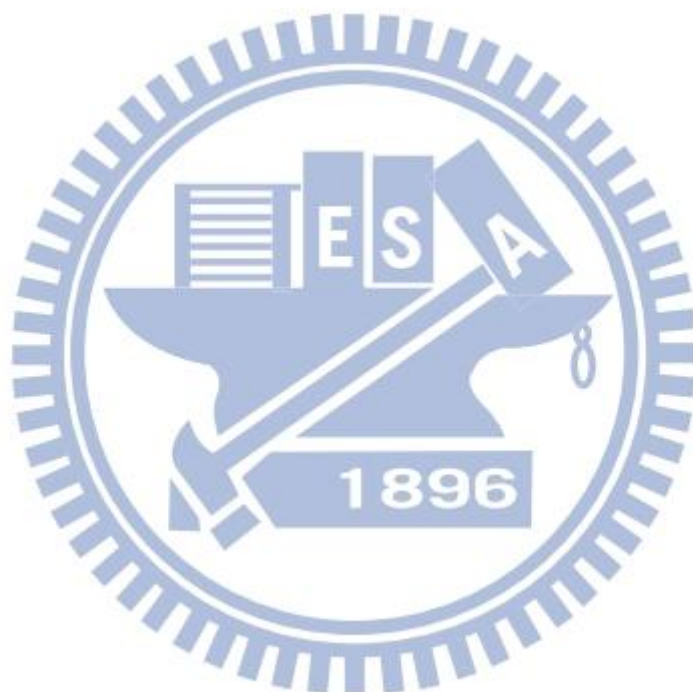
碩班三年的生活中，首先感謝爸媽的支持和鼓勵，陪伴著我走到碩班生活的尾聲。感謝鄭舜仁老師三年來的敦敦教誨，讓我了解一個研究生應該具備的能力、思考和態度，也讓我了解進行物理研究將面臨的困難和挑戰，祝福老師身體健康。感謝實驗室的書楷、小銘、建智、以理、智豪、丞偉和語宸學長們的幫助，在研究上的討論或者生活上的建議都讓我獲益良多。感謝實驗室的守峻和明帆學長，在我口試前的幫助與鼓勵。感謝同屆書睿、家祥和佩儀的陪伴，讓我的研究生活更經精彩。感謝學弟妹晨明、國峰、晟煒、柏元、淑婷、俊濤、奎逸、穎霖和祐年在最後一年的陪伴。感謝最愛的珮瑄，在我碩班最後的日子陪伴與鼓勵我，能與妳相識我真是幸福妞妞妞妞。最後感謝口試委員李柏聰老師，陳煜璋老師，林炯源老師對我的碩士工作以及論文的指導，點出我碩班工作的缺點，讓我將碩士工作做得更完整。

目錄:

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
表目錄.....	v
圖目錄.....	vi
第一章、導論.....	1
1.1 簡介與研究動機.....	1
1.2 章節概要.....	3
第二章、奈米晶體之緊束縛模型.....	4
2.1 奈米晶體.....	4
2.2 雙心積分近似.....	9
2.3 自旋軌域交互作用.....	11
第三章、奈米晶體表面鈍化與吸收光譜.....	13
3.1 奈米晶體懸鍵表面態能量截斷處理.....	13
3.2 奈米晶體氫原子表面鈍化.....	19
3.3 奈米晶體吸收光譜.....	24
第四章、結果與討論.....	30
4.1 奈米晶體程式與文獻之驗證.....	30
4.2 矽奈米晶體電子結構分析.....	38
4.3 矽奈米晶體吸收光譜分析.....	45
第五章、結論.....	52
參考文獻.....	53
附錄 A: 奈米晶體程式與文獻驗證之參數.....	60
附錄 B: Slater-Koster 有效鍵結參數表.....	65

表目錄

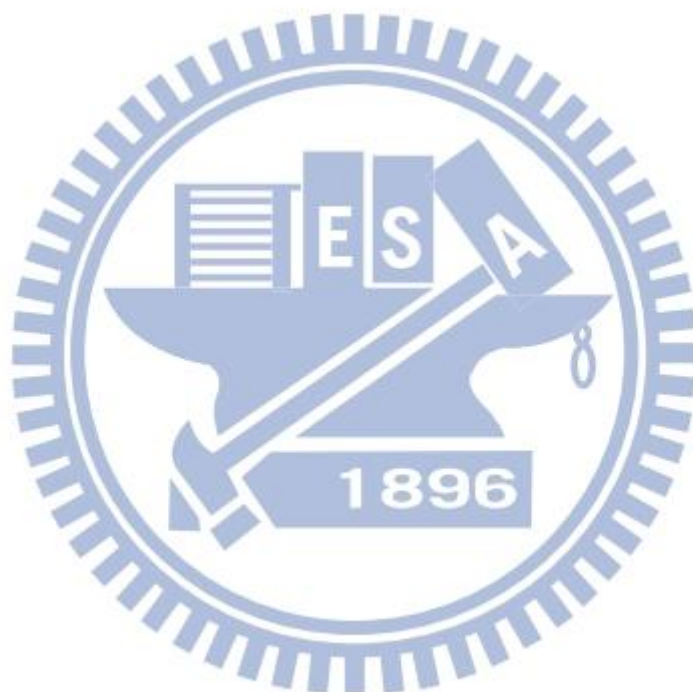
表 3.3.1	Si, As, 與 Ga 在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型基底所得原子軌域間偶極矩參數表.....	27
表 3.3.2	Cd, 與 Se 在 sp^3s^* 基底下原子軌域間偶極矩與第一近鄰貢獻項參數表	27
表 A-1	GaAs 在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型且考慮電子自旋效應的材料參數[59].....	60
表 A-2	Si 在緊束縛 sp^3s^* 模型的材料參數	61
表 A-3	CdTe 在緊束縛 sp^3s^* 模型且考慮電子自旋效應的材料參數.....	62
表 A-4	Si 在緊束縛 sp^3d^5 模型的材料參數	63
表 A-5	Si 在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型的材料參數與氫原子參數.....	64
表 B-1	Slater-Koster 方向餘弦(l,m,n)與有效鍵結參數表	65



圖目錄

圖 2.1.1 原子軌域示意圖.....	4
圖 2.1.2 奈米晶體剖面示意圖.....	4
圖 2.1.6 閃鋅結構(Zincblende)原子近鄰示意圖.....	9
圖 2.2.1 方向餘弦示意圖.....	10
圖 2.2.2 s, p, d 軌域間的有效鍵結 σ 鍵、 π 鍵、 δ 鍵示意圖.....	10
圖 2.2.3 將 hopping term 以原子鍵結方向餘弦(l,m,n)與有效鍵結參數表示.....	10
圖 3.1.3 sp^3 混成軌域對應能量示意圖.....	16
圖 3.1.4 表面懸鍵位置示意圖.....	17
圖 3.2.1 奈米晶體氫原子表面處理示意圖.....	19
圖 3.2.2 奈米晶體氫原子表面處理與鍵長示意圖.....	21
圖 3.2.3 矽奈米晶體鍵長示意圖.....	22
圖 3.2.4 閃鋅結構奈米晶體鍵長示意圖.....	22
圖 3.2.5 閃鋅結構奈米晶體鍵長示意圖.....	23
圖 3.3.2 奈米晶體光吸收示意圖.....	26
圖 4.1.1 (a) 懸鍵表面鈍化球狀 $GaAs$ 奈米晶體隨半徑改變之電子基態能量結果.....	30
圖 4.1.1 (b) 懸鍵表面鈍化球狀 $GaAs$ 奈米晶體隨半徑改變之電洞基態能量結果.....	31
圖 4.1.2 氫原子表面鈍化球狀矽奈米晶體隨半徑改變之電子、電洞基態能量結果.....	32
圖 4.1.3 (a) 氫原子表面鈍化球狀 $CdTe$ 奈米晶體隨半徑改變之電子基態能量結果.....	33
圖 4.1.3 (b) 氫原子表面鈍化球狀 $CdTe$ 奈米晶體隨半徑改變之電洞基態能量結果.....	34
圖 4.1.4 氫原子表面鈍化矽奈米晶體隨半徑改變之電子結構結果與文獻驗證示意圖.....	35
圖 4.1.5 表面能量截斷之球狀 $GaAs$ 奈米晶體在[111]方向光吸收強度與文獻比對....	37
圖 4.2.1 球狀矽奈米晶體能隙比較圖.....	39
圖 4.2.2 氫表面鈍化球狀矽奈米晶體能隙與塊材能隙之差值比較圖.....	40
圖 4.2.3 氫原子表面鈍化球狀 Si 奈米晶體隨直徑改變導電帶電子結構圖.....	41
圖 4.2.4 氫原子表面鈍化球狀 Si 奈米晶體隨直徑改變價電帶電子結構圖.....	42
圖 4.2.5 氫表面鈍化球狀矽奈米晶體導電帶能量匹裂(splitting)示意圖.....	43
圖 4.2.6 氫表面鈍化球狀矽奈米晶體價電帶能量匹裂(splitting)示意圖.....	44

圖 4.3.2 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振[111]方向的光吸收振子強度	46
圖 4.3.3 氫鈦化矽奈米晶體在偏振[111]方向之光吸收振子強度與文獻比較圖	47
圖 4.3.4 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振為[111]方向的光吸收最低能量振子強度	48
圖 4.3.5 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振為[111]方向的光吸收第二峰值能量	49
圖 4.3.6 緊束縛模型計算之矽奈米晶體考慮原子軌域間偶極矩與不考慮原子軌域間偶極矩在偏振為[111]方向的光吸收最低能量振子強度比較示意圖	50
圖 4.3.7 緊束縛模型計算之矽奈米晶體考慮原子軌域間偶極矩與不考慮原子軌域間偶極矩在偏振為[111]方向的光吸收第二峰值能量振子強度比較示意圖	51
圖 4.3.8 緊束縛模型計算之矽奈米晶體考慮原子軌域間偶極矩與不考慮原子軌域間偶極矩在偏振為[111]方向的光吸收第十六個峰值能量振子強度比較示意圖	51



第一章、導論

1.1 簡介與研究動機

塊材矽(bulk crystalline silicon, c-Si)主導了微電子科技(microelectronics technology)是現今最重要的半導體材料，但塊材矽卻因能隙小與非直接能隙(indirect band gap)的特性被認為應用在光電元件(optoelectronic devices)有相當大的困難。由於實驗技術的進步1990年在矽奈米顆粒(nanoparticles)[1]、多孔矽(porous silicon)[2]、矽奈米線(silicon nanowire)[3]等樣品成功量測到發光效率佳的可見光波段光激發螢光(PL, photoluminescence)。將矽晶體結構控制在奈米尺度成功克服了塊材矽的缺點為矽晶體在發光元件(light emitting devices)[4-5]與太陽能光電元件(photovoltaic cells)[6-7]的應用帶來新的希望。由於量子侷限效應(quantum confinement effect)，我們利用矽奈米晶體(silicon nano-crystals)能透過改變大小控制電子結構與能隙的優點，找出矽奈米晶體適合應用的光吸收波段或發光波段。在實驗[8]和理論[9-10]上都顯示不同的表面鈍化將會強烈的影響矽奈米晶體的發光特性(emission properties)，但矽奈米晶體的光吸收特性(absorption properties)卻由矽奈米晶體本質的結構(intrinsic structure)而非表面鈍化的材料所主導[11]。因此我們將研究焦點集中在矽奈米晶體的電子結構與光吸收特性，並找出矽奈米晶體適合應用在太陽能電池的尺寸與光吸收波段。圖 1.1 中結構為交通大學光電所李柏聰老師實驗室所製備的系統[12]，可作為太陽能電池中的光吸收層。此系統將矽奈米晶體嵌入 ZnO

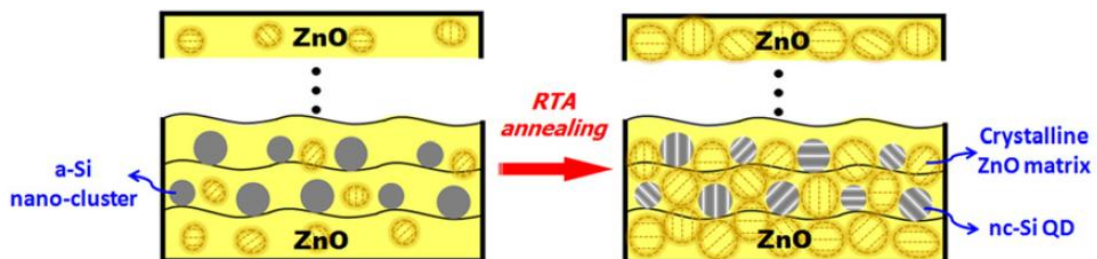


圖 1.1 矽奈米晶體嵌入 ZnO 薄膜示意圖[12]

薄膜中，並增加 ZnO 薄膜在近紅外光波段與可見光波段對光吸收的範圍與強度，在太陽

能電池的應用有非常大的潛力，在我們的研究中以氫原子鈍化矽奈米晶體表面[13] 簡化矽奈米晶體嵌入 ZnO 薄膜的系統，探討矽奈米晶體的電子結構和光學特性在太陽能電池上的應用。

近二十年已有相當文獻透過不同的理論方法研究矽奈米晶體的電子結構與光學特性，其中計算矽奈米晶體電子結構的理論方法有緊束縛理論(TB, tight-binding theory) [13–17]、密度泛函理論(DFT, density functional theory)[18–21]，半經驗赝勢法(EPP, empirical pseudo-potential) [22–23]、 $k \cdot p$ 理論($k \cdot p$ theory)[24]、擴散蒙地卡羅(DMC, diffusion monte carlo) [25–26]等方法，而文獻中討論矽奈米晶體的光學所使用的理論方法有緊束縛理論(TB, tight-binding theory) [27–33]、密度泛函理論(DFT, density functional theory) [34–36]、時間密度泛函理論(TDDFT, time dependent density functional theory) [37–39]、擴散蒙地卡羅(DMC, diffusion monte carlo)[40]。但密度泛函理論(DFT)、時間密度泛函理論(TDDFT)、擴散蒙地卡羅(DMC)這些被認為計算電子結構較準確的方法卻因為計算量過於龐大只能計算直徑小於 3nm 的矽奈米晶體，而 $k \cdot p$ 理論只適合計算較大尺度的矽奈米晶體。而緊束縛理論為半經驗模擬計算方法可透過擬合(fit)實驗上材料能帶量測的結果或計算塊材電子結構較準確的理論方法所得到的能帶結果得到緊束縛理論所需要的參數。此外緊束縛理論能補足其他理論方法計算奈米晶體尺寸範圍上限制的缺點，計算矽奈米晶體大小可由直徑小於 1nm 至接近塊材尺度的奈米晶體電子結構且由擬合(fit)的參數能準確的計算出電子結構。故在本論文中我們使用 $sp^3d^5s^*$ 第一近鄰緊束縛理論計算表面以氫原子鈍化的球狀矽奈米晶體之電子結構(0.5nm-7.6nm)，再由矽奈米晶體波函數計算出吸收光譜並探討其光吸收特性。

1.2 章節概要

在第一章介紹我們的研究動機與矽奈米晶體的應用。第二章我們推導緊束縛模型理論(tight-binding theory)並說明如何應用在奈米晶體。第三章我們首先討論在緊束縛模型如何考慮懸鍵表面鈍化與氫原子表面鈍化，接著在緊束縛模型原子軌域基底下，由費米黃金定理(Fermi's Golden Rule)推導出偶極矩陣元素(dipole moment matrix element)，並求得奈米晶體的振子強度(Oscillator strength)、吸收光譜(absorption spectrum)理論形式。第四章首先回顧氫表面鈍化矽奈米晶體程式與文獻的驗證，進而討論不同直徑大小矽奈米晶體的電子結構、能隙與波函數，最後由矽奈米晶體波函數計算出光吸收振子強度。第五章，則是做最後的結論以及本工作未來的展望。



第二章、奈米晶體之緊束縛模型

此章節將介紹奈米晶體分析電子結構所使用的半經驗能帶理論-緊束縛模型 (Tight-binding model)。

2.1 奈米晶體

在一顆原子中，單電子的薛丁格方程 (Schrödinger's equation) 如下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}) \right] \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.1.1)$$

\vec{R} 是原子位置， $V(\vec{r} - \vec{R})$ 是電子感受到的位能， α 代表原子不同的軌域

($s, p_x, p_y, p_z \dots$)， $\varphi_\alpha(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha \rangle$ 是電子在單原子中的波函數， ε_α 是本徵態 $|\alpha\rangle$ 的能量，

如圖 2.1.1 所示

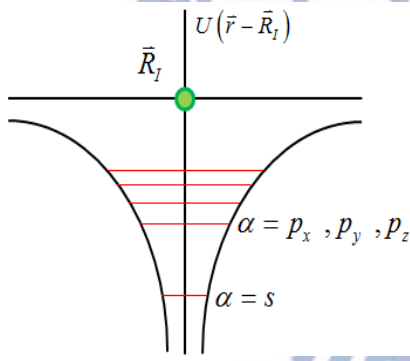


圖 2.1.1 原子軌域示意圖

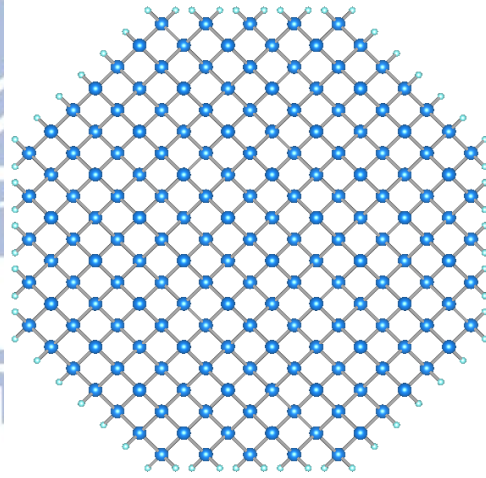


圖 2.1.2 奈米晶體剖面示意圖

在奈米晶體中我們考慮有限個原子，並將奈米晶體結構視為無週期性，如圖 2.1.2 所示。

假設在奈米晶體中總共有 N 顆原子且 N 為正整數，其 Hamiltonian 如下：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

$U(\vec{r})$ 是電子在奈米晶體中所感受到的位能，此位能是奈米晶體中所有原子的位能加總，

如下所示：

$$U(\vec{r}) = \sum_{I=1}^N V_{\eta}(\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (2.1.3)$$

式(2.1.3)中 \vec{R}_I 是第 I 個原子的位置， η 是第 I 個原子的種類。 $V_{\eta}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ 是位於 \vec{r} 上的電子感受到的位能，此位能由 \vec{R}_I 上的 η 原子產生。如圖 2.1.2 所示

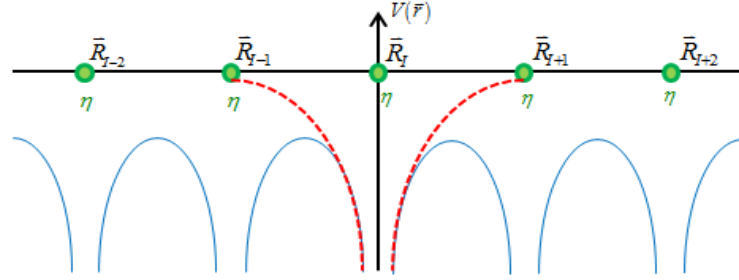


圖 2.1.3 位能示意圖，紅色虛線是位於 \vec{R}_I 的原子的位能，藍色實線是電子在奈米晶體中感受到的總位能

此單電子的薛丁格方程 (Schrodinger's equation) 如下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1.4)$$

$\psi(\vec{r})$ 是電子在奈米晶體的總波函數。

波函數之基底展開

利用 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 法，即原子軌域為基底將總波函數

$\psi(\vec{r})$ 展開：

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \phi_{\beta}^{\eta'}(\vec{r} - \vec{R}_J) \quad (2.1.5)$$

β 是位置在 \vec{R}_I 的原子之軌域， $\phi_{\beta}^{\eta'}(\vec{r} - \vec{R}_J)$ 是位置在 \vec{R}_J 的 η' 原子之 β 軌域波函數。將總

波函數 $\psi(\vec{r}) = \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \phi_{\beta}^{\eta'}(\vec{r} - \vec{R}_J)$ 帶入 (2.1.4) 的薛丁格方程可得

$$\hat{H} \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \phi_{\beta}^{\eta'}(\vec{r} - \vec{R}_J) = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \phi_{\beta}^{\eta'}(\vec{r} - \vec{R}_J) \quad (2.1.6)$$

等式同乘 $\varphi_\alpha^{*\eta}(\bar{r}-\bar{R}_l)$ 且對空間積分可得

$$\sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \int \varphi_\alpha^{*\eta}(\bar{r}-\bar{R}_l) \hat{H} \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) d\bar{r} = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \int \varphi_\alpha^{*\eta}(\bar{r}-\bar{R}_l) \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) d\bar{r} \quad (2.1.7)$$

假設原子軌域的局域性強且不同原子軌域相互正交，故不同原子間的軌域的重疊可忽略，則式(2.1.7)可寫成

$$\sum_{J=1}^N \sum_{\beta} H_{l\alpha,J\beta}^{\eta\eta'} C_{J\beta}^{\eta'} = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \int \varphi_\alpha^{*\eta}(\bar{r}-\bar{R}_l) \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) d\bar{r} \approx E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \delta_{lJ} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\eta\eta'} \quad (2.1.8)$$

將薛丁格方程轉換成特徵值問題之形式如下：

$$\sum_{J=1}^N \sum_{\beta} H_{l\alpha,J\beta}^{\eta\eta'} C_{J\beta}^{\eta'} = E \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} C_{J\beta}^{\eta'} \cdot \delta_{lJ} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\eta\eta'} \quad (2.1.9)$$

E 為特徵能量(eigen-energy)

$$H_{l\alpha,J\beta}^{\eta\eta'} = \int \varphi_\alpha^{*\eta}(\bar{r}-\bar{R}_l) \hat{H} \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) d\bar{r} = \langle \varphi_\alpha^{\eta}(\bar{r}-\bar{R}_l) | \hat{H} | \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) \rangle \quad (2.1.10)$$

$H_{l\alpha,J\beta}^{\eta\eta'}$ 是 Hamiltonian 的矩陣元素

Hamiltonian 之矩陣元素

當 Hamiltonian 矩陣作用於位置在 \bar{R}_J 的原子之軌域 $\varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J)$ 時，如式(2.1.11)所示

$$\hat{H} \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{q=1}^N V_{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_q) \right] \varphi_\beta^{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J) \quad (2.1.11)$$

總位能 $U(\bar{r}) = \sum_{q=1}^N V_{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_q)$ 可區分為兩部分：

(1) $q=J$ 位置在 \bar{R}_J 的原子所產生的位能 $V_{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_J)$ ，圖 2.1.4 (b)

(2) 其它的原子所產生的位能 $\Delta U = \sum_{q=1, q \neq J}^N V_{\eta'}(\bar{r}-\bar{R}_q)$ ，圖 2.1.4 (c)

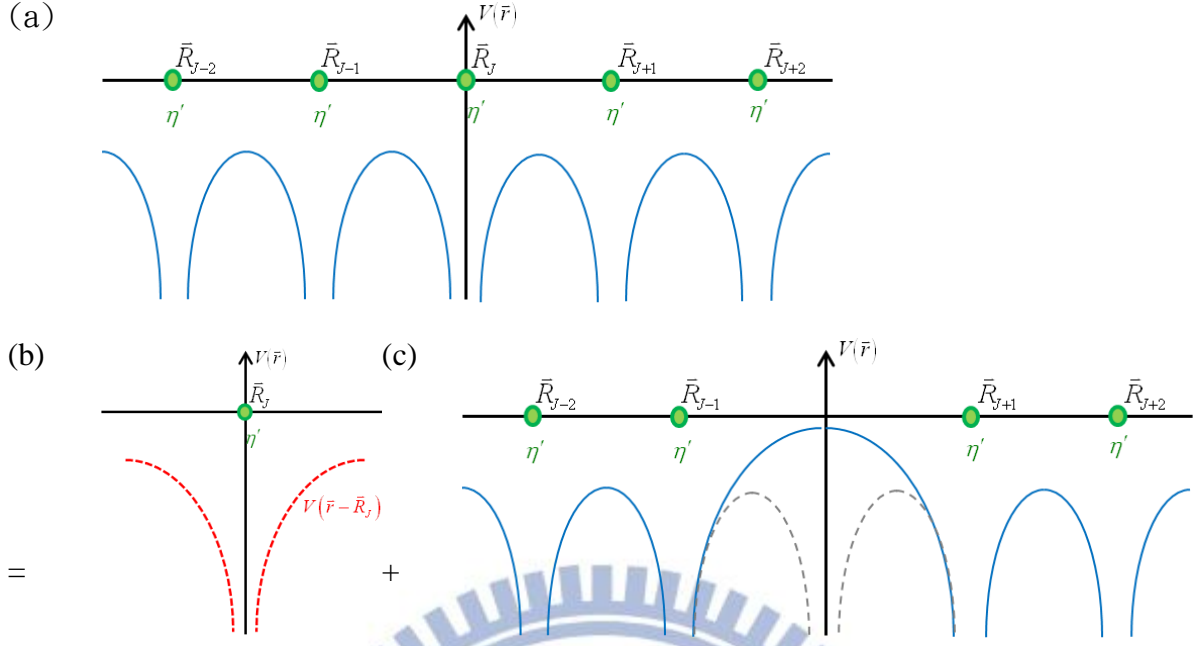


圖 2.1.4 位能示意圖 (a) $U(\mathbf{r})$ (b) $V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ (c) $\Delta U = \sum_{q=1, q \neq j}^N V_{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_q)$

式(2.1.11)可以寫成

$$\hat{H}\phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \right] \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + \Delta U \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \quad (2.1.12)$$

式(2.1.12)可以寫成

$$\hat{H}\phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) = \varepsilon_{j\beta}^{\eta'} \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) + \Delta U \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \quad (2.1.13)$$

將式(2.1.13)代入式(2.1.10)可得

$$\begin{aligned} H_{l\alpha, j\beta}^{\eta'\eta'} &= \int \phi_{\alpha}^{*\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \varepsilon_{j\beta}^{\eta'} \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\mathbf{r} + \int \phi_{\alpha}^{*\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \Delta U \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \\ &= \varepsilon_{l\alpha}^{\eta'} \cdot \delta_{lj} \delta_{\alpha\beta} + \int \phi_{\alpha}^{*\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \Delta U \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

當 $\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_j$ 時，式(2.1.14)中第二項可寫成

$$\int \phi_{\alpha}^{*\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \Delta U \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) d\mathbf{r} = \int \phi_{\alpha}^{*\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \Delta U \phi_{\beta}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) d\mathbf{r} = C_{\Sigma l \alpha}^{\eta'} \cdot \delta_{lj} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.1.15)$$

因為原子局域性強，故位於 \mathbf{R}_j 上的原子軌域波函數 $\phi_{\alpha}^{\eta'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ 分佈範圍內將 ΔU

視為常數 $C_{\Sigma l \alpha}^{\eta'}$ ，式(2.1.15)為 crystal field integral。

當 $\mathbf{R}_l \neq \mathbf{R}_j$ 時，式(2.1.14)中第二項可寫成

$$\int \varphi_{\alpha}^{*\eta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I) \Delta U \varphi_{\beta}^{\eta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_J) d\mathbf{r} = \int \varphi_{\alpha}^{*\eta}(\mathbf{r}) \Delta U \varphi_{\beta}^{\eta}(\mathbf{r}-(\mathbf{R}_J-\mathbf{R}_I)) d\mathbf{r} = t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_J-\mathbf{R}_I) \quad (2.1.16)$$

將式(2.1.15)與式(2.1.16)代入式(2.1.14)，並定義 $\mathbf{R}_{IJ} = \mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I$ ， $E_{I\alpha}^{\eta} = (\varepsilon_{I\alpha}^{\eta} + C_{\Sigma I\alpha}^{\eta})$

整理後可以得到下列形式：

$$\begin{aligned} H_{I\alpha, J\beta}^{\eta} &= (\varepsilon_{I\alpha}^{\eta} + C_{\Sigma I\alpha}^{\eta}) \cdot \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I) \\ &= E_{I\alpha}^{\eta} \cdot \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_{IJ}) \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

(1) 第一項為對角線項： $E_{I\alpha}^{\eta} = (\varepsilon_{I\alpha}^{\eta} + C_{\Sigma I\alpha}^{\eta})$ 為電子位於原子軌域上的能量 (on-site energy)

(2) 第二項為非對角線項： $t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_{IJ})$ 為不同原子之間的交互作用 (hopping term)

原子近鄰

在緊束縛模型 (Tight-binding model) 中，我們假設原子只會與近鄰原子產生交互作用。原子間的交互作用項 $t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_{IJ})$ 中， $|\mathbf{R}_{IJ}|$ 為不同原子間的相對距離。 $|\mathbf{R}_{IJ}|$ 與鄰近原子距離有關，故式(2.1.19)可改寫成與原子近鄰數目之形式，如下

$$H_{I\alpha, J\beta}^{\eta} = E_{I\alpha}^{\eta} \cdot \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_{IJ}) \Big|_{|\mathbf{R}_{IJ}| \in NN1} + t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_{IJ}) \Big|_{|\mathbf{R}_{IJ}| \in NN2} + t_{\alpha\beta}^{\eta}(\mathbf{R}_{IJ}) \Big|_{|\mathbf{R}_{IJ}| \in NN3} + \dots \quad (2.1.18)$$

我們以 d_i 表示原子與第 i 近鄰原子間的距離，並定義集合： $NN_i \equiv \{\vec{d} \mid |\vec{d}| = d_i\}$ ，其中 NN

為近鄰 (nearest neighbor) 之縮寫，如圖 2.1.5 所示

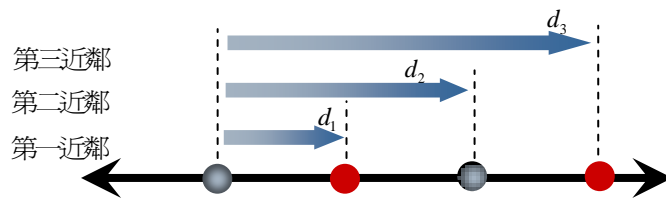


圖 2.1.5 原子近鄰示意圖

使用緊束縛模型 (Tight-binding model) 計算時，我們只考慮所有原子的第一近鄰交互作

用。以閃鋅結構(Zincblende)為例，所有原子與第一近鄰原子相距 $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ ，其中 a 為晶格常數，每個原子有四個第一近鄰原子，如圖 2.1.6 所示

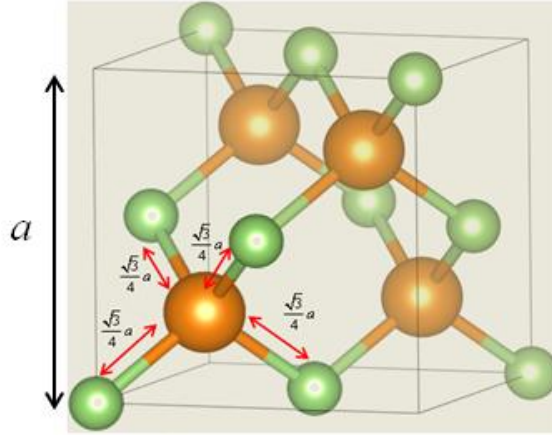


圖 2.1.6 閃鋅結構(Zincblende)原子近鄰示意圖

此時 Hamiltonian 之矩陣元素可寫成

$$H_{I\alpha, J\beta}^{\eta\eta'} = E_{I\alpha}^{\eta} \cdot \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} + t_{\alpha\beta}^{\eta\eta'}(\vec{R}_{IJ}) \Big|_{R_{IJ} \in \text{NN1}} \quad (2.1.19)$$

2.2 雙心積分近似(Two center integral approximation)

由式(2.1.19)可得奈米晶體 Hamiltonian 之矩陣元素，其中的第二項 $t_{\alpha\beta}^{\eta\eta'}(\vec{R}_{IJ})$ (hopping-term)是與原子位置有關之空間積分，此積分我們以雙心積分(two center integral)近似。在計算 $t_{\alpha\beta}^{\eta\eta'}(\vec{R}_{IJ})$ (hopping term)時，需要知道位置在 \vec{R}_I 和 \vec{R}_J 的原子位置以及兩原子間有效軌域鍵結與方向。我們定義 $|\vec{R}_{IJ}| = |\vec{R}_J - \vec{R}_I|$ ，即兩原子間的相對距離並定義方向餘弦，且 \hat{x} 為延著 x 軸方向的單位向量， \hat{y} 為延著 y 軸方向的單位向量， \hat{z} 為延著 z 軸方向的單位向量：

$$l = \cos \alpha = \frac{\vec{R}_{IJ} \cdot \hat{x}}{|\vec{R}_{IJ}|}, \quad m = \cos \beta = \frac{\vec{R}_{IJ} \cdot \hat{y}}{|\vec{R}_{IJ}|}, \quad n = \cos \gamma = \frac{\vec{R}_{IJ} \cdot \hat{z}}{|\vec{R}_{IJ}|} \quad (2.2.1)$$

如下圖所示

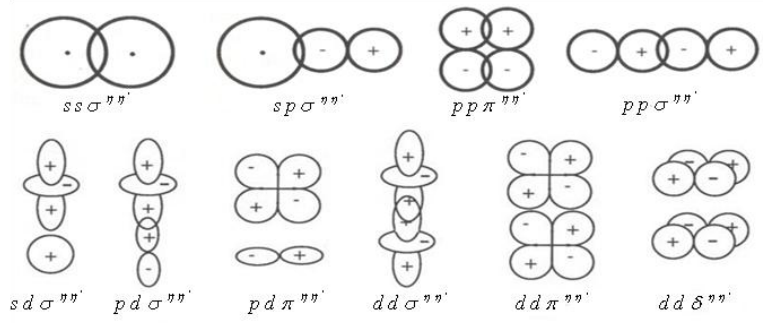
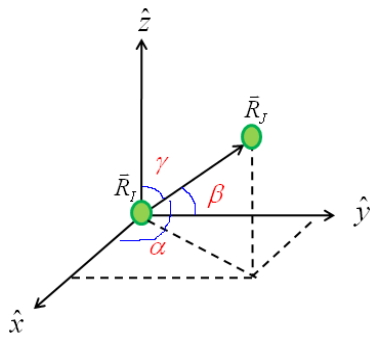


圖 2.2.1 方向餘弦示意圖 圖 2.2.2 s, p, d 軌域間的有效鍵結 σ 鍵、 π 鍵、 δ 鍵示意圖

在圖 2.2.2 中分別為不同軌域間的有效鍵結。這些特定方向的有效鍵結在緊束縛模(Tight-binding -model)中與考慮的原子種類有關可寫成 $\alpha\beta\sigma^{m'l}$, $\alpha\beta\pi^{m'l}$, $\alpha\beta\delta^{m'l}$ ($ss\sigma^{m'l}$, $pp\pi^{m'l}$, ...)

， α 是位於 \bar{R}_j 上的 η 原子的原子軌域， β 是位於 \bar{R}_l 上的 η' 原子的原子軌域。若考慮任

意方向的原子鍵結，則 $t_{\alpha\beta}^{m'l}(\bar{R}_{ll})$ (hopping term) 以原子間的鍵結方向即方向餘弦 (l, m, n) 與

有效鍵結參數 $\alpha\beta\sigma^{m'l}$, $\alpha\beta\pi^{m'l}$, $\alpha\beta\delta^{m'l}$ 表示。舉例：假設位在 \bar{R}_j 的 η 原子之 p_x 軌域與位在 \bar{R}_l

的 η' 原子之 p_x 軌域間的交互作用可以分解成等效的 σ 鍵與 π 鍵，如下所示

$$t_{p_x p_x}^{m'l}(\bar{R}_{ll}) = \cos \alpha \cos \alpha \cdot pp\sigma^{m'l} + \sin \alpha \sin \alpha \cdot pp\pi^{m'l} = l^2 \cdot pp\sigma^{m'l} + (1+l^2) \cdot pp\pi^{m'l} \quad (2.1.2)$$

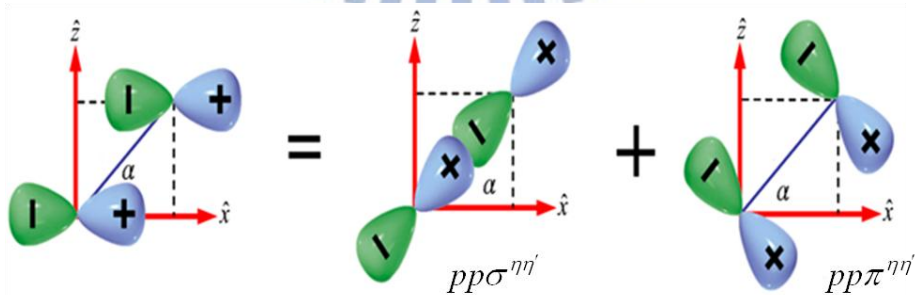


圖 2.2.3 將 hopping term 以原子鍵結方向餘弦 (l, m, n) 與有效鍵結參數表示

其他軌域間之交互作用可以參考附錄 B 的 Slater-Koster [41] 方向餘弦 (l, m, n) 與有效鍵

結參數表。

2.3 自旋軌域交互作用 (Spin-orbit interaction)

在塊材或奈米晶體中，原子軌域上的電子會受到原子核所帶有的正電荷影響外，還會受到其他軌域電子雲帶有的負電荷影響，這些電荷產生的中心位能(central potential) $V_C(\vec{r})$ 會產生等效電場。當電子在此電場中移動時會產生一個等效的磁場，此等效的磁場會和電子自旋耦合並改變電子的能量，此效應在量子力學中稱為自旋軌域交互作用 (Spin-orbit interaction)。我們將自旋軌域交互作用對 Hamiltonian 的貢獻定義為 \hat{H}^{so} ，並假設我們考慮中心位能 $V_C(\vec{r})$ 只由帶正電荷 (Ze^+) 的原子核所造成，即 $V_c(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ ，則式(2.3.1)可改寫如下：

$$\hat{H}^{so} = \frac{1}{4m_e^2 c^2} (\nabla V_c \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} = \left(\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m_e^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.3.1)$$

我們使用 Tight-binding 模型的原子軌域基底將 \hat{H}^{so} 展開，並可將奈米晶體總波函數由式(2.1.6)改寫成

$$|m\rangle = \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} \sum_{m'_s} C_{J\eta\beta m'_s} |J, \eta', \beta, m'_s\rangle \quad (2.3.2)$$

式(2.3.2)中 $|J, \eta', \beta, m'_s\rangle$ 代表位置在 \vec{R}_j 的 η' 原子上之電子軌域 β 的波函數，此波函數的自旋狀態為 m'_s ， m 為奈米晶體總波函數的能階。以原子軌域基底展開 \hat{H}^{so} ，我們可寫下矩陣元素：

$$H^{SO\eta'}_{I\alpha m_s, J\beta m'_s} = \langle I, \eta, \alpha, m_s | \hat{H}^{SO} | J, \eta', \beta, m'_s \rangle \quad (2.3.3)$$

我們只考慮自旋軌域交互作用存在於單一原子之中，將不同原子間的自旋軌域交互作用忽略，可得式(2.3.4)

$$H^{SO\eta}_{I\alpha m_s, I\beta m'_s} = \langle \alpha, m_s | \left(\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m_e^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} | \beta, m'_s \rangle \quad (2.3.4)$$

我們將原子軌域基底 $\{|s, \uparrow\rangle, |s, \downarrow\rangle, |p_x, \uparrow\rangle, |p_x, \downarrow\rangle, \dots\}$ 轉換，以 J^2, L^2, S^2 的本徵態表示 [73,74]：

$$|\alpha, m_s\rangle = \sum_{l, s, j, j_z} |l, s, j, j_z\rangle \langle l, s, j, j_z | \alpha, m_s \rangle, \quad \alpha \in \{s, p_x, p_y, p_z, \dots\} \quad (2.3.5)$$

利用 Clebsch-Gordan coefficients[42] 將原子軌域基底轉換成與角動量相關基底整理後如下所示，因為 s 軌域沒有貢獻且 d 軌域貢獻小，所以只考慮 p^3 原子軌域基底可得[69-71]

$$H_{I\alpha m_s, I\beta m'_s}^{SO\eta} \Big|_{\alpha, \beta \in p^3} = \left(\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m_e^2 c^2} \sum_{l', s', j', j'_z} \sum_{l, s, j, j_z} \langle \alpha, m_s | l, s, j, j_z \rangle \langle l', s', j', j'_z | \beta, m'_s \rangle \times \langle l, s, j, j_z | \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \bar{\mathbf{S}} | l', s', j', j'_z \rangle \quad (2.3.6)$$

式(2.3.6)中[42]

$$\langle l, s, j, j_z | \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \bar{\mathbf{S}} | l', s', j', j'_z \rangle = \frac{\hbar^2 [j'(j'+1) - l'(l'+1) - s'(s'+1)]}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)n^3 a_B^3} \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{jj'} \delta_{j_z j'_z} \quad (2.3.7)$$

我們定義

$$\lambda_\eta = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)(na_B)^3} \frac{\hbar^2}{2} \quad (2.3.8)$$

式(2.3.12)中 λ_η 與考慮的原子種類 η 有關，將式(2.3.10)和式(2.3.11)帶入式(2.3.8)式可得：

$$H_{I\alpha m_s, I\beta m'_s}^{SO\eta} \Big|_{\alpha, \beta \in p^3} = \sum_{l', s', j', j'_z} \sum_{l, s, j, j_z} \langle \alpha, m_s | l, s, j, j_z \rangle \langle l', s', j', j'_z | \beta, m'_s \rangle \times \lambda_\eta [j'(j'+1) - l'(l'+1) - s'(s'+1)] \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{jj'} \delta_{j_z j'_z} \quad (2.3.13)$$

由式(2.3.13)我們可以寫下位置在 R_I 的 η 原子所受到的自旋軌域交互作用之矩陣形式

[72]

$$H_{I\alpha m_s, I\beta m'_s}^{SO\eta} = \begin{array}{l} \langle p_x, \uparrow | \\ \langle p_y, \uparrow | \\ \langle p_z, \uparrow | \\ \langle p_x, \downarrow | \\ \langle p_y, \downarrow | \\ \langle p_z, \downarrow | \end{array} \left[\begin{array}{ccc|ccc} |p_x, \uparrow\rangle & |p_y, \uparrow\rangle & |p_z, \uparrow\rangle & |p_x, \downarrow\rangle & |p_y, \downarrow\rangle & |p_z, \downarrow\rangle \\ \hline 0 & -i\lambda^\eta & 0 & 0 & 0 & i\lambda^\eta \\ i\lambda^\eta & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\lambda^\eta \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda^\eta & i\lambda^\eta & 0 \\ \hline 0 & 0 & -\lambda^\eta & 0 & i\lambda^\eta & 0 \\ 0 & 0 & -i\lambda^\eta & -i\lambda^\eta & 0 & 0 \\ \lambda^\eta & i\lambda^\eta & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right]$$

在考慮自旋軌域交互作用後 Hamiltonian 之矩陣元素可改寫成

$$H_{I\alpha m_s, I\beta m'_s}^{\eta\eta'} = \left[E_{I\alpha}^\eta \cdot \delta_{\alpha\beta} \delta_{m_s m'_s} + H_{I\alpha m_s, I\beta m'_s}^{SO\eta} \Big|_{\alpha, \beta \in p^3} \right] \delta_{IJ} + t_{\alpha\beta}^{\eta\eta'} (R_{IJ}) \cdot \delta_{m_s m'_s} \Big|_{R_{IJ} \in NN1} \quad (2.3.14)$$

第三章、奈米晶體表面鈍化與吸收光譜

此章節將介紹計算奈米晶體電子結構使用的表面處理方法，懸鍵表面態能量截斷處理與氫原子表面鈍化。接著討論緊束縛模型(Tight-binding model)原子軌域基底下如何由費米黃金定理(Fermi's Golden rule)求得電子在價電帶與導電帶間躍遷(inter-band transition)與偶極矩陣元素(dipole matrix element)，接著求得奈米晶體振子強度(Dimensionless Oscillator strength)。

3.1 奈米晶體懸鍵表面態能量截斷處理

在實驗上奈米晶體，會以特殊分子、原子或將奈米晶體表面鈍化(passivation)，但在此節我們介紹的懸鍵表面處理[43]方法並不考慮鈍化奈米晶體分子或原子，如下圖所示

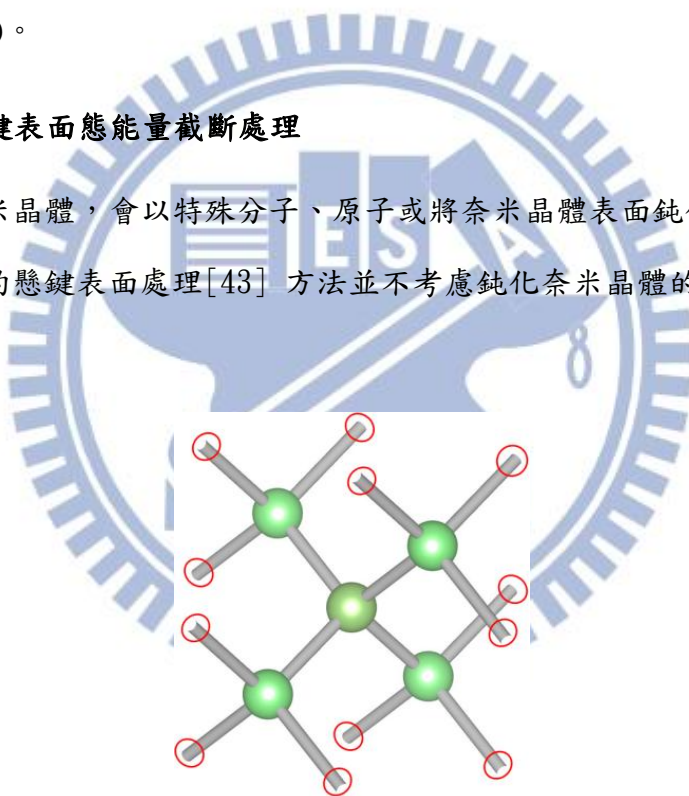


圖 3.1.1 奈米晶體懸鍵示意圖，圓圈處並沒有與原子鍵結為懸鍵

所以在奈米晶體的表面原子會產生沒有與原子鍵結的懸鍵(dangling bond)，當電子占據這些懸鍵能態時，會在奈米晶體的能隙(energy gap)中產生表面能態(surface state)。實驗製作的奈米晶體都以分子或原子鈍化表面，所以表面原子不會有懸鍵產生。在不考慮鈍化(passivation)分子或原子的情況下，為了不讓電子占據懸鍵能態，我們必須將這些懸鍵能量提高。但在鑽石結構與閃鋅結構中，原子之間的鍵結不是單純的原子軌域

$\{s, p_x, p_y, p_z\}$ ，而是由原子軌域 $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ 相互混成並形成四個能量相等的 sp^3 混成軌域(hybridized orbitals)，即 $\{sp_a^3, sp_b^3, sp_c^3, sp_d^3\}$ 。在提升懸鍵能量前，我們必須將原子軌域基底 $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ 轉換成混成軌域基底 $\{|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle\}$ 。

鑽石結構與閃鋅結構，其混成軌域鍵結如圖 3.1.2 所示

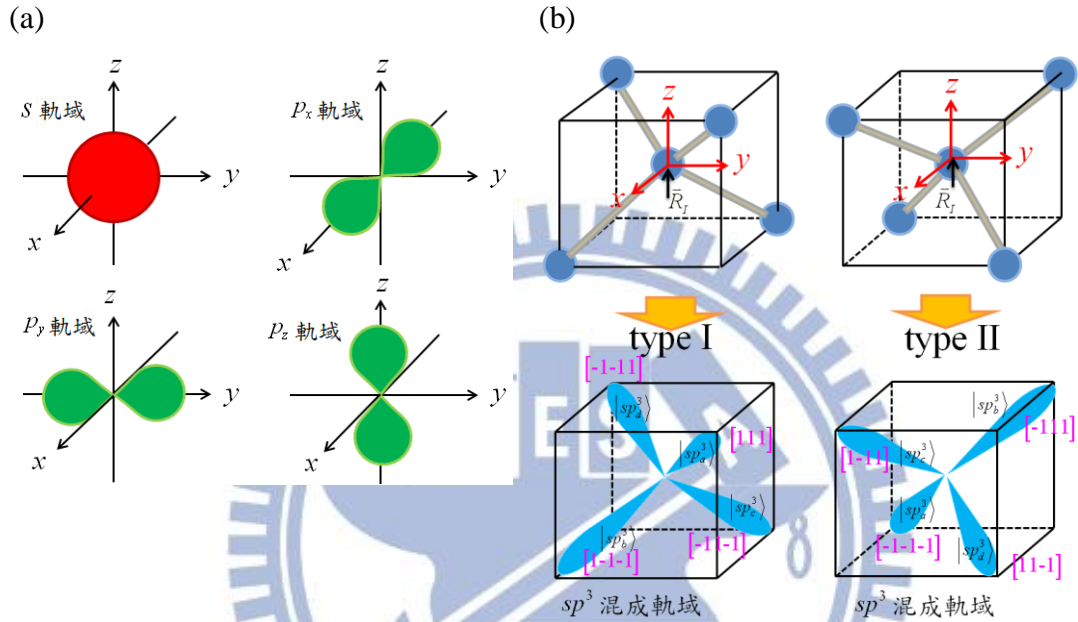


圖 3.1.2 sp^3 基底示意圖 (a) 原子軌域 (b) sp^3 混成軌域(hybridized orbitals)

假設一奈米晶體為鑽石(diamond)結構或閃鋅(zincblende)結構，且在奈米晶體中的任何一顆原子與第一近鄰原子鍵結方向都滿足圖 3.1.2 (b)中類型一或類型二其中一種結構。

當考慮的原子結構符合類型一時，可以將 sp^3 混成軌域表達成原子軌域的線性組合

$$\begin{aligned}
 |sp_a^3\rangle_{\text{type I}} &= \frac{1}{2}(|s\rangle_{\text{type I}} + |p_x\rangle_{\text{type I}} + |p_y\rangle_{\text{type I}} + |p_z\rangle_{\text{type I}}) \\
 |sp_b^3\rangle_{\text{type I}} &= \frac{1}{2}(|s\rangle_{\text{type I}} + |p_x\rangle_{\text{type I}} - |p_y\rangle_{\text{type I}} - |p_z\rangle_{\text{type I}}) \\
 |sp_c^3\rangle_{\text{type I}} &= \frac{1}{2}(|s\rangle_{\text{type I}} - |p_x\rangle_{\text{type I}} + |p_y\rangle_{\text{type I}} - |p_z\rangle_{\text{type I}}) \\
 |sp_d^3\rangle_{\text{type I}} &= \frac{1}{2}(|s\rangle_{\text{type I}} - |p_x\rangle_{\text{type I}} - |p_y\rangle_{\text{type I}} + |p_z\rangle_{\text{type I}})
 \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

由式(3.1.1) 可得兩種基底的轉換矩陣(transfer matrix)及轉換矩陣(transfer matrix)的反矩陣，如下

$$T_{\text{type I}} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad T_{\text{type I}}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{bmatrix} \quad (3.1.2)$$

以 $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ 為基底，可得到圖 3.1.2 (b) 結構類型一中位置在 $\bar{R}_l=(0,0,0)$ 的 η 原子之 Hamiltonian on-site 矩陣

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{Is}^\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{Ip}^\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{Ip}^\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{Ip}^\eta \end{bmatrix} \quad (3.1.3)$$

將基底轉換為 $\{|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle\}$ 可得

$$T_{\text{type I}} \begin{bmatrix} \varepsilon_{Is}^\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{Ip}^\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{Ip}^\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{Ip}^\eta \end{bmatrix} T_{\text{type I}}^{-1} = \begin{bmatrix} a & b & b & b \\ b & a & b & b \\ b & b & a & b \\ b & b & b & a \end{bmatrix} \quad (3.1.4)$$

$$a = \frac{\varepsilon_{Is}^\eta}{4} + \frac{3\varepsilon_{Ip}^\eta}{4}, \quad b = \frac{\varepsilon_{Is}^\eta}{4} - \frac{\varepsilon_{Ip}^\eta}{4}$$

同理當原子結構符合類型二時，可以將 sp^3 混成軌域表達成原子軌域的線性組合

$$\begin{aligned} |sp_a^3\rangle_{\text{type II}} &= \frac{1}{2} \left(|s\rangle_{\text{type II}} - |p_x\rangle_{\text{type II}} - |p_y\rangle_{\text{type II}} - |p_z\rangle_{\text{type II}} \right) \\ |sp_b^3\rangle_{\text{type II}} &= \frac{1}{2} \left(|s\rangle_{\text{type II}} - |p_x\rangle_{\text{type II}} + |p_y\rangle_{\text{type II}} + |p_z\rangle_{\text{type II}} \right) \\ |sp_c^3\rangle_{\text{type II}} &= \frac{1}{2} \left(|s\rangle_{\text{type II}} + |p_x\rangle_{\text{type II}} - |p_y\rangle_{\text{type II}} + |p_z\rangle_{\text{type II}} \right) \\ |sp_d^3\rangle_{\text{type II}} &= \frac{1}{2} \left(|s\rangle_{\text{type II}} + |p_x\rangle_{\text{type II}} + |p_y\rangle_{\text{type II}} - |p_z\rangle_{\text{type II}} \right) \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

由式(3.1.5) 可得兩種基底的轉換矩陣(transfer matrix)及轉換矩陣(transfer matrix)的反矩陣，如下

$$T_{\text{type II}} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad T_{\text{type II}}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \end{bmatrix} \quad (3.1.6)$$

式(3.1.4)中對角線項 a 分別對應到四個 sp^3 混成軌域的方向上， $[1\ 1\ 1]$ 、 $[1-1-1]$ 、 $[-1\ 1-1]$ 、 $[-1-1\ 1]$ 軌域之能量，如圖 3.1.3 所示

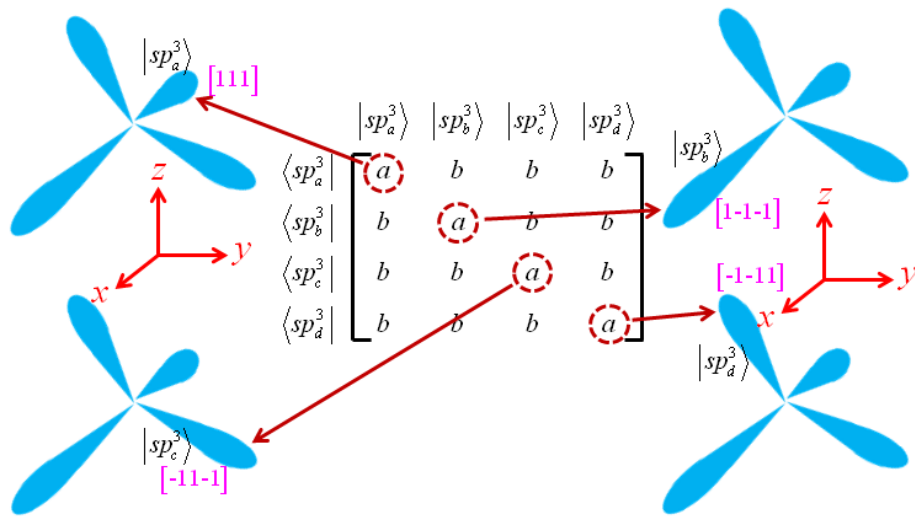


圖 3.1.3 sp^3 混成軌域對應能量示意圖

當我們要提高未鍵結混成軌域(懸鍵)的能量，必須將懸鍵所在方向對應的混成軌域能量提高，即圖 3.1.3 中對角線項 a 加上提升能量。舉例說明，假設有一奈米晶體表面有一顆原子在 $[1-1-1]$ 方向沒有與其他原子鍵結，且位置在 R_i 如圖 3.1.4 所示。為了不讓電子占據懸鍵，我們將表面原子的混成軌域 $|sp_b^3\rangle$ 能量提升 δ_{sp^3} ，表面原子的 Hamiltonian on-site 矩陣如下

$$\begin{bmatrix} a & b & b & b \\ b & a + \delta_{sp^3} & b & b \\ b & b & a & b \\ b & b & b & a \end{bmatrix} \quad (3.1.7)$$

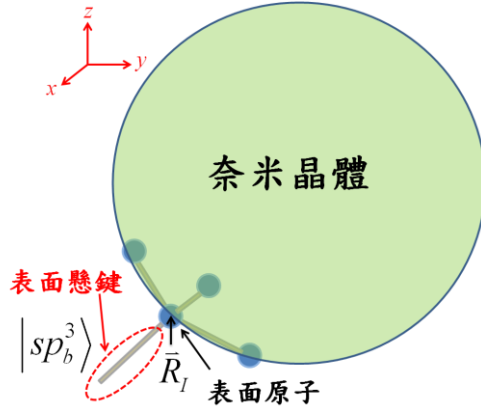


圖 3.1.4 表面懸鍵位置示意圖

將式(3.1.7)透過轉換矩陣將基底換回 $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ ，如下

$$T_{\text{type I}}^{-1} \begin{bmatrix} a & b & b & b \\ b & a + \delta_{sp^3} & b & b \\ b & b & a & b \\ b & b & b & a \end{bmatrix} T_{\text{type I}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{Is}^\eta + \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} \\ \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & \epsilon_p^\eta + \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} \\ -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & \epsilon_{Ip}^\eta + \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} \\ -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & -\frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} & \epsilon_{Ip}^\eta + \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} \end{bmatrix} \quad (3.1.8)$$

$$a = \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} + \frac{3\epsilon_{Ip}^\eta}{4}, \quad b = \frac{\epsilon_{Is}^\eta}{4} - \frac{\epsilon_{Ip}^\eta}{4}$$

當我們考慮最複雜的情形，即對混成軌域 $\{|sp_a^3\rangle, |sp_b^3\rangle, |sp_c^3\rangle, |sp_d^3\rangle\}$ 分別提升能量

$\delta_a, \delta_b, \delta_c, \delta_d$ ，可將表面原子的 Hamiltonian on-site 矩陣寫成

$$\begin{bmatrix} a + \delta_a & b & b & b \\ b & a + \delta_b & b & b \\ b & b & a + \delta_c & b \\ b & b & b & a + \delta_d \end{bmatrix} \quad (3.1.9)$$

將基底轉換為 $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ 可得

$$T_{\text{type I}}^{-1} \begin{bmatrix} a + \delta_a & b & b & b \\ b & a + \delta_b & b & b \\ b & b & a + \delta_c & b \\ b & b & b & a + \delta_d \end{bmatrix} T_{\text{type I}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{Is}^\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{Ip}^\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{Ip}^\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{Ip}^\eta \end{bmatrix} + H^{DB-ZB1}_{I\alpha, I\beta} \quad (3.1.10)$$

$H^{DB-ZB1}_{I\alpha,I\beta}$ 是位置在 R_I 之原子混成軌域提升能量後對 on-site 矩陣的修正，其中

$H^{DB-ZB1}_{I\alpha,I\beta}$ 可寫成

$$H^{DB-ZB1}_{I\alpha,I\beta} = \begin{bmatrix} \Delta_0 & \Delta_1 & \Delta_2 & \Delta_3 \\ \Delta_1 & \Delta_0 & \Delta_3 & \Delta_2 \\ \Delta_2 & \Delta_3 & \Delta_0 & \Delta_1 \\ \Delta_3 & \Delta_2 & \Delta_1 & \Delta_0 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \Delta_0 &= \delta_a + \delta_b + \delta_c + \delta_d \\ \Delta_1 &= \delta_a + \delta_b - \delta_c - \delta_d \\ \Delta_2 &= \delta_a - \delta_b + \delta_c - \delta_d \\ \Delta_3 &= \delta_a - \delta_b - \delta_c + \delta_d \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

同理當考慮的原子結構符合圖 3.1.2 (b) 類型二時，可將表面原子的 Hamiltonian on-site 矩陣寫成

$$T_{\text{type II}}^{-1} \begin{bmatrix} a+\delta_a & b & b & b \\ b & a+\delta_b & b & b \\ b & b & a+\delta_c & b \\ b & b & b & a+\delta_d \end{bmatrix} T_{\text{type II}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{Is}^\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{Ip}^\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{Ip}^\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{Ip}^\eta \end{bmatrix} + H^{DB-ZB2}_{I\alpha,I\beta} \quad (3.1.12)$$

其中 $H^{DB-ZB2}_{I\alpha,I\beta}$ 可寫成

$$H^{DB-ZB2}_{I\alpha,I\beta} = \begin{bmatrix} \Delta_0 & -\Delta_1 & -\Delta_2 & -\Delta_3 \\ -\Delta_1 & \Delta_0 & \Delta_3 & \Delta_2 \\ -\Delta_2 & \Delta_3 & \Delta_0 & \Delta_1 \\ -\Delta_3 & \Delta_2 & \Delta_1 & \Delta_0 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \Delta_0 &= \delta_a + \delta_b + \delta_c + \delta_d \\ \Delta_1 &= \delta_a + \delta_b - \delta_c - \delta_d \\ \Delta_2 &= \delta_a - \delta_b + \delta_c - \delta_d \\ \Delta_3 &= \delta_a - \delta_b - \delta_c + \delta_d \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

原子典型的激發態軌域能量大約為 10-20 eV，其遠大於典型的能隙 (energy gap) 能量 0-5 eV。因此電子占據在 d 軌域或 s^* 軌域上的機率較低，所以我們沒有考慮較高能量的原子激發態 d 軌域或 s^* 軌域只考慮 sp^3 軌域混成。在考慮自旋軌域交互作用與懸鍵表面頓化

後 Hamiltonian 之矩陣元素可改寫成

$$H_{I\alpha m_s, J\beta m'_s}^{\eta\eta'} = \left[E_{I\alpha}^\eta \cdot \delta_{\alpha\beta} \delta_{m_s m'_s} + H_{I\alpha m_s, J\beta m'_s}^{SO\eta} \Big|_{\alpha, \beta \in SP^3} + H_{I\alpha, J\beta}^{sf} \delta_{m_s m'_s} \Big|_{I, J \in \text{surface}, \alpha, \beta \in SP^3} \right] \delta_{IJ} \\ + t_{\alpha\beta}^{\eta\eta'}(\vec{R}_{IJ}) \cdot \delta_{m_s m'_s} \Big|_{|R_{IJ}| \in NN1} \quad (2.3.14)$$

當奈米晶體考慮閃鋅結構時式(2.3.14)中 $H_{I\alpha, J\beta}^{sf} \delta_{m_s m'_s} \Big|_{I, J \in \text{surface}, \alpha, \beta \in SP^3} = H_{I\alpha, J\beta}^{DB-ZB} \delta_{m_s m'_s} \Big|_{I, J \in \text{surface}, \alpha, \beta \in SP^3}$

3.2 奈米晶體氫原子表面鈍化

在實驗上所製備的球狀奈米晶體能以特殊分子或原子將奈米晶體表面鈍化，例如 H、F、Cl、OH、CH₃，甚至可以將奈米晶體以不同材料包覆成多層結構或將奈米晶體成長在特定材料中[12,44-45]。理論計算上為了更接近實驗真實的表面處理，我們選擇氫原子作為奈米晶體表面鈍化，氫原子在數值運算上具有比其他多原子表面處理容易計算的優點，且實驗上同樣能將氫原子鈍化奈米晶體表面，故我們以氫原子取代懸鍵作為表面鈍化[13] 的方法，以氫原子鈍化奈米晶體表面，如下圖所示

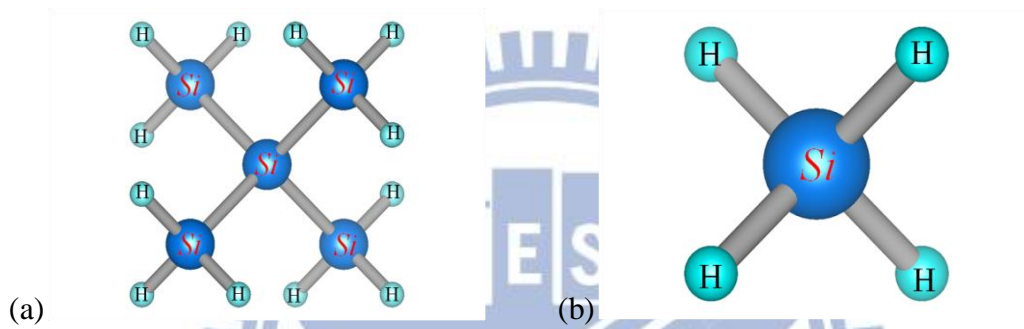


圖 3.2.1 奈米晶體氫原子表面處理示意圖，小顆淺藍色原子為氫原子

(a)以氫鈍化表面的 Si₅H₁₂ 奈米晶體 (b)以氫鈍化表面的 SiH₄ 分子

在自然界中氫原子只擁有一個電子，我們以氫原子鈍化鑽石結構或閃鋅結構奈米晶體表面時，氫原子以 1s 軌域與其他原子鍵結，故在緊束縛模型中氫原子只考慮 s 軌域。以圖 3.1.5 (b) 中 SiH₄ 分子為例，假設矽原子只考慮 s 軌域並考慮電子自旋效應並以緊束縛模型基底(basis)展開，由式(2.3.13)可將其 Hamiltonian 矩陣寫成 $H = H^{TB} + H^{SO}$ ，其中 H^{TB} 為奈晶體以緊束縛模型原子軌域基底展開的 Hamiltonian 矩陣， H^{SO} 為自旋軌域交互作用項

$$H^{TB} = \begin{matrix} \langle Si, s, \uparrow | \\ \langle Si, s, \downarrow | \\ \langle H, s, \uparrow | \\ \langle H, s, \downarrow | \\ \langle H, s, \uparrow | \\ \langle H, s, \downarrow | \\ \langle H, s, \uparrow | \\ \langle H, s, \downarrow | \\ \langle H, s, \uparrow | \\ \langle H, s, \downarrow | \end{matrix} \begin{bmatrix} |Si, s, \uparrow\rangle & |Si, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle \\ E_s^{Si} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 \\ 0 & E_s^{Si} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 & SS\sigma^{SiH} & 0 & SS\sigma^{SiH} \\ SS\sigma^{HSi} & 0 & E_s^H & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & SS\sigma^{HSi} & 0 & E_s^H & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ SS\sigma^{HSi} & 0 & 0 & 0 & E_s^H & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & SS\sigma^{HSi} & 0 & 0 & 0 & E_s^H & 0 & 0 & 0 & 0 \\ SS\sigma^{HSi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_s^H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & SS\sigma^{HSi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_s^H & 0 & 0 \\ SS\sigma^{HSi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_s^H & 0 \\ 0 & SS\sigma^{HSi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_s^H \end{bmatrix}$$

$$H^{SO} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |Si, s, \uparrow\rangle & |Si, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle & |H, s, \uparrow\rangle & |H, s, \downarrow\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle Si, s, \uparrow| \\ \langle Si, s, \downarrow| \\ \langle H, s, \uparrow| \\ \langle H, s, \downarrow| \\ \langle H, s, \uparrow| \\ \langle H, s, \downarrow| \\ \langle H, s, \uparrow| \\ \langle H, s, \downarrow| \\ \langle H, s, \uparrow| \\ \langle H, s, \downarrow| \end{matrix} & \begin{bmatrix} H_{s\uparrow, s\uparrow}^{SiSi SO} & H_{s\uparrow, s\downarrow}^{SiSi SO} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{s\downarrow, s\uparrow}^{SiSi SO} & H_{s\downarrow, s\downarrow}^{SiSi SO} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{s\uparrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\uparrow, s\downarrow}^{HH SO} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{s\downarrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\downarrow, s\downarrow}^{HH SO} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{s\uparrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\uparrow, s\downarrow}^{HH SO} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{s\downarrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\downarrow, s\downarrow}^{HH SO} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{s\uparrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\uparrow, s\downarrow}^{HH SO} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{s\downarrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\downarrow, s\downarrow}^{HH SO} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{s\uparrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\uparrow, s\downarrow}^{HH SO} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{s\downarrow, s\uparrow}^{HH SO} & H_{s\downarrow, s\downarrow}^{HH SO} \end{bmatrix} \end{matrix}$$

在第一個矩陣 H^{TB} 中 E_s^{Si} 為矽原子的 s 軌域 on-site term， E_s^H 為氫原子的 s 軌域 on-site term。 $SS\sigma^{SiH}$ 為電子由氫原子躍遷到矽原子的 hoping term， $SS\sigma^{HSi}$ 為電子由矽原子躍遷到氫原子的 hoping term。由式(2.3.11)可知第二個矩陣 H^{SO} 中矽原子與氫原子的電子自旋項，即 $H_{s\uparrow, s\uparrow}^{SiSi SO}$ ， $H_{s\uparrow, s\downarrow}^{SiSi SO}$ ， $H_{s\downarrow, s\uparrow}^{SiSi SO}$ ， $H_{s\downarrow, s\downarrow}^{SiSi SO}$ ， $H_{s\uparrow, s\uparrow}^{HH SO}$ ， $H_{s\uparrow, s\downarrow}^{HH SO}$ ， $H_{s\downarrow, s\uparrow}^{HH SO}$ ， $H_{s\downarrow, s\downarrow}^{HH SO}$ 皆為零。由以上範例可知當氫原子只考慮 s 軌域時，氫原子的自旋軌域交互作用項為零。在部分參考文獻中以適合計算小尺寸奈米晶體的方法例如第一原理法 (ab initio method) 或侷域密度近似法 (local-density approximation LDA) 計算出 Si_5H_{12} 這類小分子的電子結構擬合 (fit) 出氫原子在緊束縛模型中的參數，即 on-site term 與 hoping term 參數。而部分文獻引用 W. A. Harrison 推導出的 Harrison's rule 來計算鈍化奈米晶體的氫原子 hoping term 參數。

Harrison's rule

在 1979 年 Froyen 與 Harrison 推導出計算緊束縛能帶理論 (Tight-binding theory) 在塊材中原子第一近鄰的 Hoping term 參數之理論 [46]，如下所示

$$\alpha\beta b^{m'} = \gamma_{\alpha\beta b^{m'}} \hbar^2 / (m_0 d_{\eta-\eta'}^2) \quad (3.2.1)$$

式(3.2.1)中 m_0 為自由電子質量， \hbar 為普朗克常數， d 為 η 原子與 η' 原子之間的鍵長， b 為 η 原子的 α 軌域與 η' 原子的 β 軌域的軌域有效鍵結方式 (例如： σ 鍵、 π 鍵、 δ 鍵)， $\gamma_{\alpha\beta b^{m'}}$

為 η 原子與 η' 原子的鍵結結構(例如: Simple cubic structure、Tetrahedral structure)參數， $\alpha\beta b^{\eta\eta'}$ 為 η 原子的 α 軌域與 η' 原子的 β 軌域間計算出的 hopping term 參數。式(3.2.1)只適合計算兩個原子 s 軌域間或 p 軌域間或 s 、 p 軌域間第一近鄰的 hopping term 參數。由式(3.2.1)計算鑽石結構或閃鋅結構奈米晶體原子間 hopping term 參數可得式(3.2.2)，如下圖所示

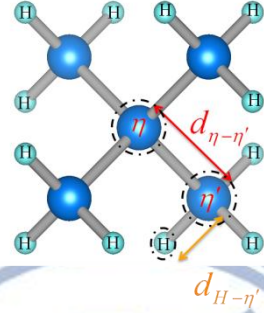


圖 3.2.2 奈米晶體氫原子表面處理與鍵長示意圖

$$\alpha\beta b^{\eta\eta'} = \gamma_{\alpha\beta b^{\eta\eta'}} \hbar^2 / (m_0 d_{\eta-\eta'}^2) \quad (3.2.2)$$

同理以式(3.2.1)計算氫原子與鑽石結構或閃鋅結構奈米晶體表面鍵結原子間 hopping term 參數

$$\alpha\beta b^{H\eta'} = \gamma_{\alpha\beta b^{H\eta'}} \hbar^2 / (m_0 d_{H-\eta'}^2) \quad (3.2.3)$$

將式(3.2.2)與式(3.2.3)相除可得

$$\frac{\alpha\beta b^{\eta\eta'}}{\alpha\beta b^{H\eta'}} = \frac{\gamma_{\alpha\beta b^{\eta\eta'}} \hbar^2 / (m_0 d_{\eta-\eta'}^2)}{\gamma_{\alpha\beta b^{H\eta'}} \hbar^2 / (m_0 d_{H-\eta'}^2)} = \frac{d_{H-\eta'}^2}{d_{\eta-\eta'}^2} \quad (3.2.4)$$

因為氫原子與鑽石結構或閃鋅結構奈米晶體表面鍵結方式為正四面體結構與鑽石結構、閃鋅結構材料相同，所以 $\gamma_{\alpha\beta b^{\eta\eta'}} = \gamma_{\alpha\beta b^{H\eta'}}$ 可得

$$\alpha\beta b^{H\eta'} = \alpha\beta b^{\eta\eta'} \times (d_{\eta-\eta'} / d_{H-\eta'})^2 \quad (3.2.5)$$

在式(3.2.5)中 b 為 η 原子的 α 軌域與 η' 原子的 β 軌域的軌域鍵結方式(例如: σ 鍵、 π 鍵、 δ 鍵)， $d_{\eta-\eta'}$ 為氫原子所鈍化的奈米晶體內部氫原子外的 η 原子與 η' 原子之間的鍵長，

$d_{H-\eta'}$ 為氫原子所鈍化的奈米晶體表面與氫原子鍵結的 η' 原子之間的鍵長， $\alpha\beta b^{m\eta}$ 為 η 原子的 α 軌域與 η' 原子的 β 軌域間的 hopping term 參數， $\alpha\beta b^{H\eta}$ 為氫原子的 α 軌域與 η' 原子的 β 軌域間的 hopping term 參數。

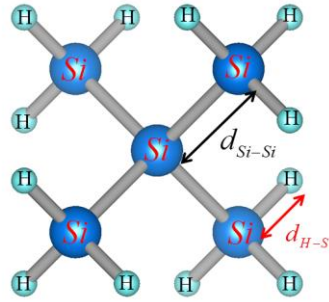


圖 3.2.3 矽奈米晶體鍵長示意圖， d_{Si-Si} 為矽原子與矽原子間的鍵長， d_{H-Si} 為氫原子與矽原子間的鍵長

當考慮鑽石結構的矽奈米晶體並以氫原子鈍化表面，如圖 3.2.3 所示，可將式(3.2.5)改寫為[13]

$$\alpha\beta b^{HSi} = \alpha\beta b^{SiSi} \times (d_{Si-Si} / d_{H-Si})^2 \quad (3.2.6)$$

式(3.2.6)中 α 、 β 可分別代入矽原子 s 軌域或 p 軌域，且 b 必須為 α 與 β 軌域的有效鍵結。

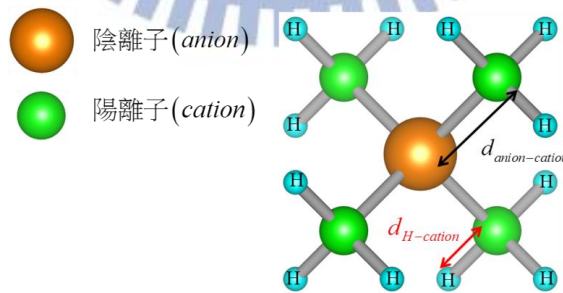


圖 3.2.4 閃鋅結構奈米晶體鍵長示意圖， $d_{anion-cation}$ 為陰離子(anion)與陽離子(cation)間的鍵長， $d_{H-cation}$ 為氫原子與陽離子間的鍵長

當考慮以氫原子鈍化表面的閃鋅結構的奈米晶體，與氫原子鍵結的原子為陽離子時，如圖 3.2.4 所示，可將式(3.2.5)改寫為[47]

$$\alpha\beta b^{H,cation} = \alpha\beta b^{anion,cation} \times (d_{anion-cation} / d_{H-cation})^2 \quad (3.2.7)$$

式(3.2.7)中 α 、 β 可分別代入 s 軌域或 p 軌域，且 b 必須為 α 、 β 軌域的有效鍵結。

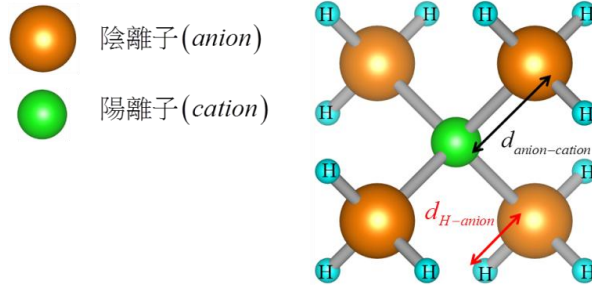


圖 3.2.5 閃鋅結構奈米晶體鍵長示意圖， $d_{anion-cation}$ 為陰離子(anion)與陽離子(cation)間的鍵長， $d_{H-anion}$ 為氫原子與陰離子間的鍵長

當閃鋅結構奈米晶體表面與氫原子鍵結為陰離子(anion)時，如圖 3.2.5 所示，可將式(3.2.5)改寫為[47]

$$\alpha\beta b^{H,anion} = \alpha\beta b^{anion,cation} \times (d_{anion-cation} / d_{H-anion})^2 \quad (3.2.5)$$

式(3.2.5)中 α 、 β 可分別代入 s 軌域或 p 軌域，且 b 必須為 α 、 β 軌域的有效鍵結。使用 Harrison's rule 需要奈米晶體表面原子與氫原子間的鍵長、氫原子以外原子間的鍵長與 hopping term 參數就能計算出氫原子與其他原子間的 hopping term 參數。

3.3 奈米晶體吸收光譜

在實驗上無法直接量測到奈米晶體(nanocrystal)的電子結構，但透過奈米晶體吸收光譜(absorption spectroscopy)的量測可得到奈米晶體的物理特性。我們所使用的數值模擬方法為了能分析實驗上所獲得的結果，利用費米黃金定理(Fermi's Golden Rule)計算奈米晶體中電子在導電帶與價電帶間躍遷(inter-band transition)的躍遷率(transition rate)，其中偶極矩陣元素(dipole moment matrix element)以緊束縛模型的原子軌域基底展開，由獲得的偶極矩陣元素可求得奈米晶體的振子強度(Oscillator strength)與吸收係數(absorption coefficient)理論形式。

Transition rate of absorption of nanocrystal

奈米晶體中電子波函數如式(3.3.1)所示

$$|i\rangle = \sum_{J=1}^N \sum_{\beta} \sum_{m'_s} C_{J\eta'\beta m'_s}^i |J, \eta', \beta, m'_s\rangle \quad (3.3.1)$$

式(3.3.1)中 N 為奈米晶體總原子數目， $|J, \eta', \beta, m'_s\rangle$ 代表位置在 R_J 的 η' 原子上之電子軌域 β 的波函數且波函數的電子自旋態為 m'_s ， i 為電子能階， $|i\rangle$ 是電子能階為 i 的奈米晶體之總波函數。當考慮一顆電子吸收一光子能量後由奈米晶體價電帶(valence band)的第 i 個能階激發至導電帶(conduction band)的第 n 個能階，即價電帶與導電帶間的光吸收(Inter-band absorption)，如圖 3.3.1 所示

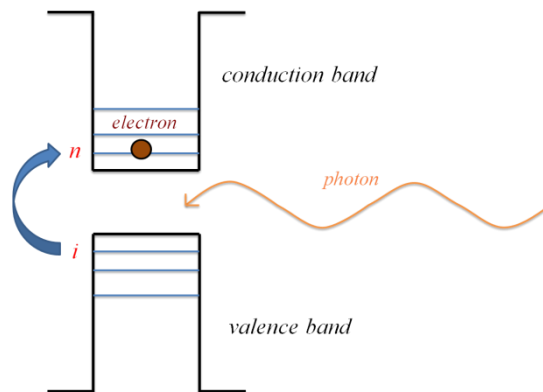


圖 3.3.1 奈米晶體電子價電帶與導電帶間的光吸收躍遷示意圖

由費米黃金定理(Fermi's Golden Rule)[48] [49] 可得奈米晶體中電子吸收光的躍遷率 (transition rate of absorption) ， W_{ni} 為電子受光子由價電帶的第*i*個能階激發至導電帶的第*n*個能階的躍遷率

$$\begin{aligned} W_{ni} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eE_0}{m_0\omega} \right)^2 \sum_{n,i} |\langle n | \hat{e} \cdot \hat{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi e^2 E_0^2}{\hbar} \sum_{n,i} |\hat{e} \cdot \langle n | \hat{r} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

式(3.3.2)中 \hat{r} 為電子的位置， \hat{p} 為電子的動量， e 為電子電量， E_0 為光子的電場強度， \hat{e} 為光子的電場偏振方向， E_i 為電子在價電帶第*i*個能階之能量， E_n 為電子在導電帶第*n*個能階之能量， ω 為入射光子角頻率且 $\omega \approx \omega_{ni}$ ， $\omega_{ni} = (E_n - E_i) / \hbar$ 且 $\langle n | \hat{P} | i \rangle = i\omega_{ni} m_0 \langle n | \hat{r} | i \rangle$ ，其中 $\langle n | \hat{r} | i \rangle$ 為偶極矩陣元素(dipole moment matrix element)，我們定義為 $\bar{D}_{ni} \equiv \langle n | \hat{r} | i \rangle$ 。將式(3.3.1)的奈米晶體波函數帶入偶極矩陣元素，即 $\langle n | \hat{r} | i \rangle$ 內可得

$$\bar{D}_{ni} = \langle n | \hat{r} | i \rangle = \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{m_s} \sum_{m'_s} C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{J\eta'\beta m'_s}^i \langle I, \eta, \alpha, m_s | \hat{r} | J, \eta', \beta, m'_s \rangle \quad (3.3.3)$$

式(3.3.3)內的電子位置 \hat{r} 可拆解成奈米晶體上第*J*個原子的位置 R_J 、電子和第*J*個原子間的相對位置向量 \tilde{r}_J ，其中 $\tilde{r}_J = \hat{r} - R_J = (\tilde{x}_J, \tilde{y}_J, \tilde{z}_J)$ ，可得[50–55]

$$\bar{D}_{ni} = \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{m_s} \sum_{m'_s} C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{J\eta'\beta m'_s}^i \langle I, \eta, \alpha, m_s | \bar{R}_J + \tilde{r}_J | J, \eta', \beta, m'_s \rangle \quad (3.3.4)$$

奈米晶體中光子電場使電子產生位移，且電子的位移受電力($eE_0\hat{e}$)作功獲得躍遷能量。我們可將光子電場對電子作用後電子的位移在式(3.3.4)中區分為(1)電子停留在同個原子($I=J$)的同個軌域($\alpha=\beta$)上的位置(2)電子在同個原子($I=J$)內不同軌域($\alpha \neq \beta$)間躍遷的位移(3)電子在不同原子($I \neq J$)的不同軌域($\alpha \neq \beta$)間躍遷的位移，故可改寫成

$$\bar{D}_{ni} = \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{m_s} \sum_{m'_s} C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{J\eta'\beta m'_s}^i \times \left[\left(\bar{R}_I \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta} \delta_{m_s m'_s} + \langle \alpha | \tilde{r}_I | \beta \rangle \delta_{IJ} \delta_{m_s m'_s} \right)_{I=J} + \left(\langle I, \eta, \alpha | \tilde{r}_J | J, \eta', \beta \rangle \delta_{m_s m'_s} \right)_{I \neq J} \right] \quad (3.3.5)$$

式(3.3.5)中第一項為原子位置偶極矩(The atomic position dipole moment)由原子位置所貢獻，第二項為原子軌域間偶極矩(Inter-orbital dipole moment)由原子內不同軌域偶合所貢獻，而第三項為近鄰貢獻項(Neighbor contributions)由不同顆原子內軌域偶合所貢獻，其參數如表 3.3.1 所示。當計算矽奈米晶體時我們忽略貢獻較小的近鄰貢獻項[50]，並定義 $\bar{d}_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \tilde{r}_I | \beta \rangle$ ，我們可將式(3.3.5)整理為式(3.3.6)

$$\bar{D}_{ni} = \sum_{\alpha} \left(\sum_{m_s} \sum_I C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{I\eta\alpha m_s}^i \bar{R}_I \right) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(\sum_{m_s} \sum_I C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{I\eta\beta m_s}^i \bar{d}_{\alpha\beta} \right) \quad (3.3.6)$$

$$= \sum_{\alpha} \bar{A}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \bar{B}_{\alpha\beta}$$

式(3.3.6)中 $\bar{A}_{\alpha} \equiv \sum_{m_s} \sum_I C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{I\eta\alpha m_s}^i \bar{R}_I$ ， $\bar{B}_{\alpha\beta} \equiv \sum_{m_s} \sum_I C_{I\eta\alpha m_s}^n * C_{I\eta\beta m_s}^i \bar{d}_{\alpha\beta}$

以光子作用在 5 顆原子的奈米晶體為範例，我們可將式(3.3.5)以圖像表達，如下圖所示

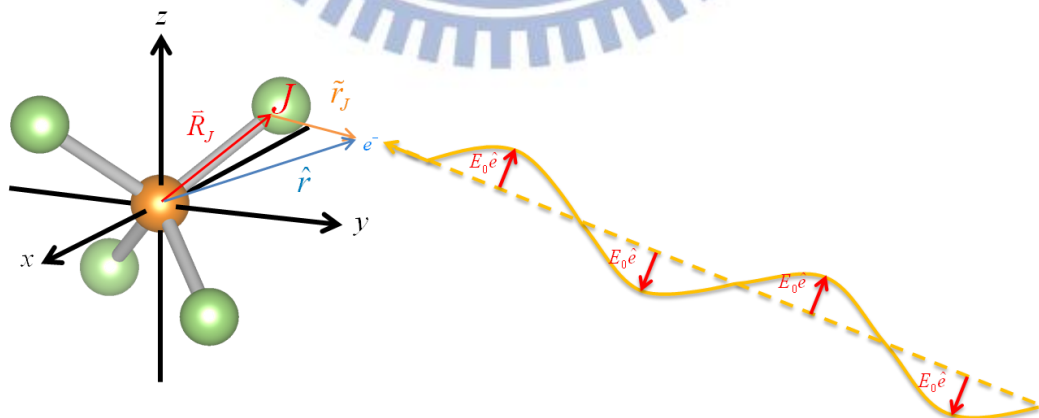


圖 3.3.2 奈米晶體光吸收示意圖，圖中 e^- 為電子， \hat{r} 為電子的位置， J 為原子編號， \bar{R}_J 為第 J 個原子的位置， \tilde{r}_J 為電子與第 J 個原子間的相對位置

表 3.3.1 Si, As,與 Ga 在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型基底所得原子軌域間偶極矩參數表，As,與 Ga 在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型基底所得原子軌域間偶極矩，由參考文獻[56] 中獲得。Si 在緊束縛 sp^3s^* 模型基底所得原子軌域間偶極矩，由參考文獻[50] 中獲得。我們對 Si 原子軌域基底以辛普森法在實空間積分求得 Si 在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型基底之原子軌域間偶極矩。表中 a, b 皆可替換為 x, y, z ，且參數單位皆為 Å。

Inter-orbital dipole moment	As ^[56]	Ga ^[56]	Si ^[50]	Si
$\langle s \tilde{a}_I p_a \rangle$	0.754	0.961	0.12	0.773003
$\langle s^* \tilde{a}_I p_a \rangle$	0.123	0.167	1.45	0.195308
$\langle p_a \tilde{b}_I d_{ab} \rangle$	0.043	0.105		0.187178
$\langle p_x \tilde{x}_I d_{x^2-y^2} \rangle$	0.075	0.181		0.187178
$\langle p_y \tilde{y}_I d_{x^2-y^2} \rangle$	0.075	0.181		0.187178
$\langle p_x \tilde{x}_I d_{3z^2-r^2} \rangle$	0.025	0.061		0.108067
$\langle p_y \tilde{y}_I d_{3z^2-r^2} \rangle$	0.025	0.061		0.108067
$\langle p_z \tilde{z}_I d_{3z^2-r^2} \rangle$	0.049	0.121		0.216135

unit : Å

表 3.3.2 Cd, 與 Se 在 sp^3s^* 基底所得原子軌域間偶極矩與第一近鄰貢獻項參數表，Cd,與 Se 在緊束縛模型 sp^3s^* 基底所得原子軌域間偶極矩與第一近鄰貢獻項，由參考文獻[51] 中獲得，且表中 η 為 Cd 原子時 η' 為 Se 原子， η' 為 Se 原子時 η 為 Cd 原子，參數單位皆為 Å。

Inter-orbital dipole moment	Cd
$\langle s^* \tilde{z}_I p_z \rangle$	0.4

Neighbor contributions (nearest neighbors)	
$\langle I, \eta, \alpha \tilde{z}_J J, \eta', \beta \rangle$	1.8

我們以式(3.3.7)計算電子在不同價電帶能階 i 與導電帶能階 n 躍遷對電子吸收躍遷率的貢獻

$$W_{ni} \propto \sum_{n,i} |\langle n | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle|^2 \quad (3.3.7)$$

再以式(3.3.8)計算電子吸收躍遷率

$$W_{ni} \propto \sum_{n,i} |\langle n | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (3.3.8)$$

其中 $\delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$ 為 delta 函數，我們以高斯函數(Gaussian function)或羅倫茲函數(Lorentzian function)描述。當我們以高斯函數描述 delta 函數時定義如下

$$\delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \rightarrow \text{Exp} \left[-\frac{(\hbar\omega - |E_n - E_i|)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right] \quad (3.3.9)$$

式(3.3.9)中 σ 為高斯函數的半高寬。當我們以羅倫茲函數描述 delta 函數時定義如下

$$\delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \rightarrow \frac{\gamma/2\pi}{(\hbar\omega - |E_n - E_i|)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.3.10)$$

式(3.3.10)中 γ 決定羅倫茲函數的半高寬。

Oscillator strength ,radiative recombination rate and absorption coefficient

獲得偶極矩陣元素後，可獲得奈米晶體的振子強度(Dimensionless Oscillator strength)，其定義如下[46] [49]

$$f_{ni} = \frac{2m_0\omega_{ni}}{\hbar} |\langle n | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle|^2, \quad \omega_{ni} = (E_n - E_i) / \hbar \quad (3.3.11)$$

式(3.3.11)中 \hat{e} 為光子的電場偏振方向， E_i 為電子在奈米晶體價電帶的第 i 個能階之能量，

E_n 為電子在導電帶的第 n 個能階之能量， ω_{ni} 是能量為 $|E_n - E_i|$ 的光子角頻率， f_{ni} 為電

子在價電帶的第 i 個能階與導電帶的第 n 個能階間躍遷之振子強度。接著我們定義輻射

復合率(radiative recombination rate)[57]，其定義如下

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_{ni}} &= \frac{e^2 \omega_{ni}}{\pi \epsilon_0 m^2 \hbar c^3} \left| \langle n | \hat{e} \cdot \hat{p} | i \rangle \right|^2, \quad \omega_{ni} = (E_n - E_i) / \hbar \\ &= \frac{e^2 \omega_{ni}^3}{\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \left| \langle n | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle \right|^2\end{aligned}\tag{3.3.12}$$

式(3.3.12)中 c 為光速， e 為電子電量， ϵ_0 為真空介電常數， \hat{e} 為光子的電場偏振方向， ω_{ni} 是能量為 $|E_n - E_i|$ 的光子角頻率， τ_{ni} 為輻射復合時間(radiative recombination time)。最後由振子強度，可得到光吸係數(absorption coefficient)[58]，其定義如下

$$\begin{aligned}\alpha(\omega) &= \frac{\pi e^2 \hbar}{n_r c \epsilon_0 m_0^2 \omega_{\tilde{r}} \Omega} \sum_{n,i} f_{ni} [F(E_i) - F(E_n)] \delta(E_n - E_i - \hbar \omega) \\ &= \frac{2\pi e^2}{n_r c \epsilon_0 m_0 \Omega} \sum_{n,i} \left| \langle n | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle \right|^2 [F(E_i) - F(E_n)] \delta(E_n - E_i - \hbar \omega)\end{aligned}\tag{3.3.13}$$

式(3.3.13)中 m_0 為自由電子質量， ω 為光子角頻率， c 為光速， n_r 為材料的折射率， Ω 為奈米晶體體積， \hat{e} 為光子的電場偏振方向， E_i 為電子在奈米晶體價電帶的第 i 個能階之能量， E_n 為電子在導電帶的第 n 個能階之能量， $F(E_i)$ 為電子佔據導電帶第 i 能階的機率， $F(E_n)$ 電子佔據價電帶第 n 能階的機率， f_{ni} 為振子強度。

第四章、結果與討論

在本章我們首先對緊束縛模型奈米晶體程式不同表面鈍化方法與參考文獻進行驗證，接著對氫原子表面鈍化之球狀矽奈米晶體電子結構結果進行分析，最後使用矽奈米晶體求得的波函數計算吸收光譜並分析。

4.1 奈米晶體程式與文獻之驗證

首先我們為了確認奈米晶體程式在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型並考慮電子自旋時懸鍵表面鈍化之正確性，我們與 J.G. Diaz 在 2006 年發表於 PHYSICAL REVIEW B 的懸鍵表面鈍化之球狀奈米晶體(以陰離子為中心，表面能量提升 500eV)結果做比較[56]。在這篇文獻中 J.G. Diaz 使用 Gerhard Klimeck 在 2002 年發表於 PHYSICAL REVIEW B 的 *GaAs* 緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型並考慮電子自旋參數所計算之結果[59]，此參數可參閱附錄 A 表一，由圖 4.1.1 (a),(b)知我們可以與 J.G. Diaz 獲得一致結果。

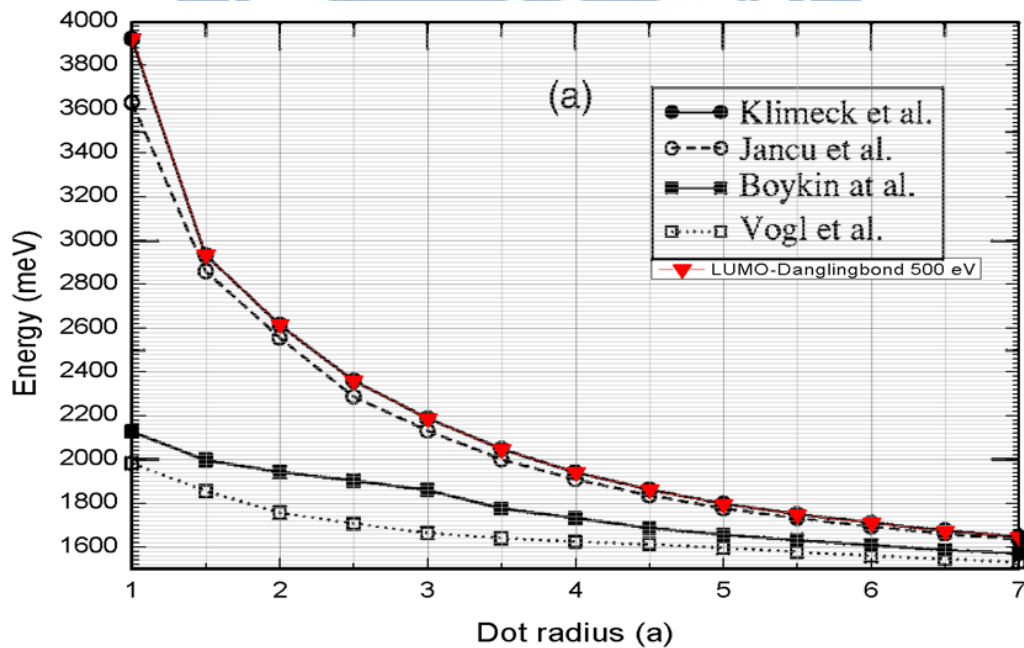


圖 4.1.1 (a) 懸鍵表面鈍化球狀 *GaAs* 奈米晶體隨半徑改變之電子基態能量結果與文獻驗證示意圖，黑色實心圓形為 J.G. Diaz 使用 Gerhard Klimeck 的 *GaAs* 緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型與電子自旋參數所獲得結果，紅色倒三角形為我們的結果。

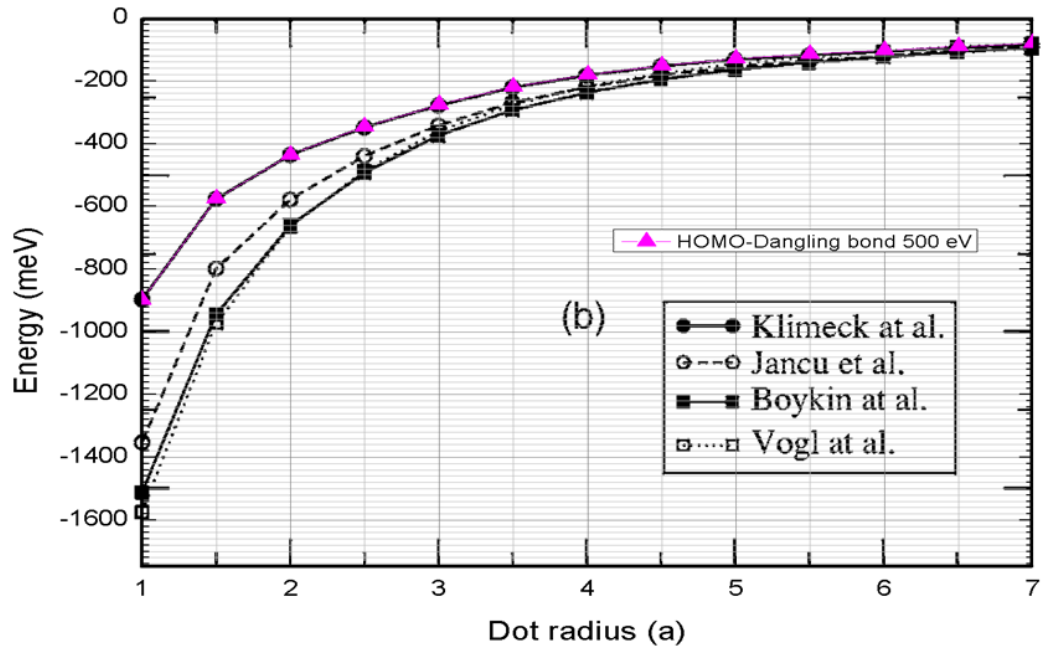


圖 4.1.1 (b) 懸鍵表面鈍化球狀 GaAs 奈米晶體隨半徑改變之電洞基態能量結果與文獻驗證示意圖，黑色實心圓形為 J.G. Diaz 使用 Gerhard Klimeck 的 GaAs 緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型與電子自旋參數所獲得結果，粉紅色三角形為我們的結果。

當我們完成奈米晶體程式懸鍵表面鈍化功能在緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型並考慮電子自旋的結果驗證後接著發展奈米晶體程式的氫原子表面鈍化功能。在發展氫原子表面鈍化功能時，我們先選擇較簡單的緊束縛 sp^3s^* 模型為基礎。第一步我們與 Shang Yuan Ren 在 1992 年發表於 PHYSICAL REVIEW B 的氫原子表面鈍化球狀矽奈米晶體在緊束縛 sp^3s^* 模型下所計算出的電子結構結果比較[13]。在此文獻中的矽原子材料參數是來自 P.Vogl 在 1983 年發表於 J. Phys. Chem. Solids 的塊材矽緊束縛模型材料參數[60] 可參閱附錄 A，且 P.Vogl 提出氫原子的 on-site 參數為 $E_s^{(H)} = -4.2$ eV，氫原子與矽原子鍵長為 $d_{H-Si} = 1.48$ Å 並利用 3.2 節所討論的 Harrison's rule 求得氫原子與矽原子間的 hopping 參數

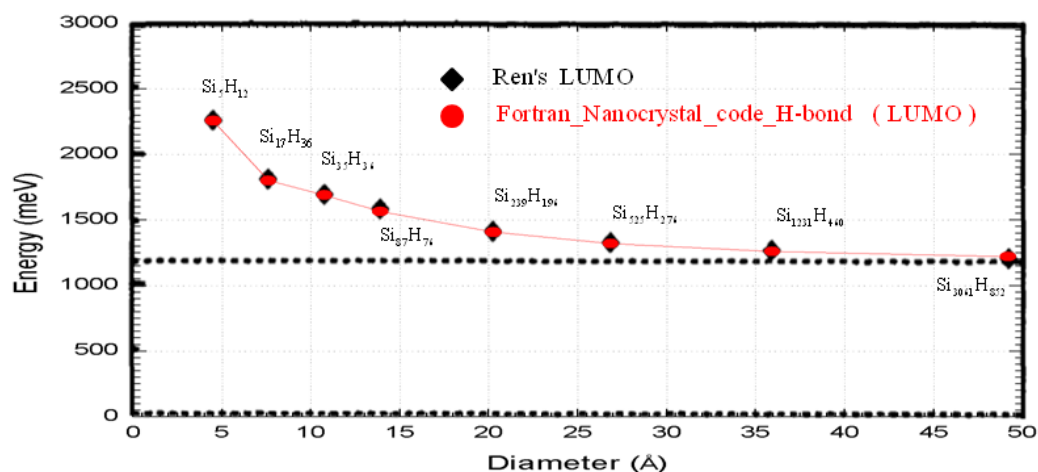
$SS\sigma^{HSi}$, $SP\sigma^{HSi}$ ，如式(4.1.1)所示

$$SS\sigma^{HSi} = SS\sigma^{SiSi} \times (d_{Si-Si} / d_{H-Si})^2, \quad SP\sigma^{HSi} = SP\sigma^{SiSi} \times (d_{Si-Si} / d_{H-Si})^2 \quad (4.1.1)$$

式(4.1.1)中的矽原子與矽原子間鍵長 d_{Si-Si} 、矽原子與矽原子間的 hopping 參數可參閱附錄

A。我們的計算結果與 Shang Yuan Ren 之結果一致，如圖 4.1.2 所示

(a)



(b)

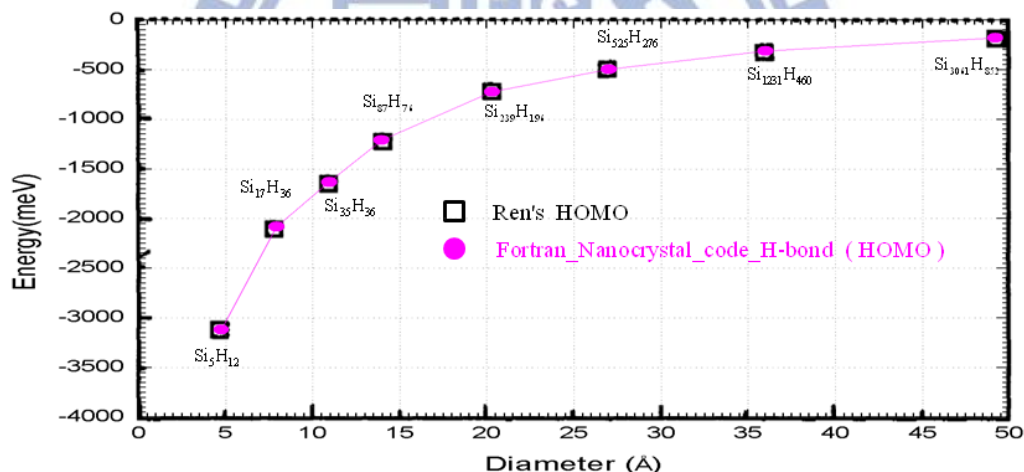


圖 4.1.2 氫原子表面鈍化球狀矽奈米晶體隨半徑改變之電子、電洞基態能量結果與文獻驗證示意圖，圖(a)中黑色實心菱形為 Shang Yuan Ren 在緊束縛 sp^3s^* 模型下計算出的電子基態能量，紅色圓圈為我們的計算結果，圖(b)中黑色空心方形為 Shang Yuan Ren 在緊束縛 sp^3s^* 模型下計算出的電洞基態能量，粉紅色圓圈為我們的計算結果。

在完成奈米晶體程式的氫原子表面鈍化功能於緊束縛 sp^3s^* 模型的驗證後，我們接著將電子自旋考慮進去。我們與 J. Perez-Conde 在 1999 年發表於 Solid State Communications 的文獻比對氫原子表面鈍化球狀奈米晶體於緊束縛 sp^3s^* 模型下考慮電子自旋後的電子

結構計算[47]。在此文獻中計算氫原子表面鈍化的球狀 $CdTe$ 奈米晶體並以陽離子即 Cd 原子為奈米晶體中心，其中 $CdTe$ 的材料參數與鍵長 d_{Cd-Te} 可參閱附錄 A，而氫原子 on-site 能量參數為 $E_s^{(H)} = -5 eV$ ，氫原子與 Cd 原子間的 hoping 能量參數 $SS\sigma^{HCd}$ 與氫原子與 Te 原子間的 hoping 能量參數 $SS\sigma^{HTe}$ 可由 Harrison's rule 求得，如式(4.1.2)與式(4.1.3)所示

$$SS\sigma^{HCd} = SS\sigma^{CdTe} \times (d_{Cd-Te} / d_{H-Cd})^2, \quad SP\sigma^{HCd} = SP\sigma^{CdTe} \times (d_{Cd-Te} / d_{H-Cd})^2 \quad (4.1.2)$$

式(4.1.2)中的氫原子與 Cd 原子鍵長由比較文獻中獲得為 $d_{H-Cd} = 1.58 \text{ \AA}$

$$SS\sigma^{HTe} = SS\sigma^{CdTe} \times (d_{Cd-Te} / d_{H-Te})^2, \quad SP\sigma^{HTe} = SP\sigma^{CdTe} \times (d_{Cd-Te} / d_{H-Te})^2 \quad (4.1.3)$$

式(4.1.3)中的氫原子與 Te 原子鍵長由比較文獻中獲得為 $d_{H-Te} = 1.54 \text{ \AA}$ ，由圖 4.1.3 所示我們與文獻獲得一致結果

(a)

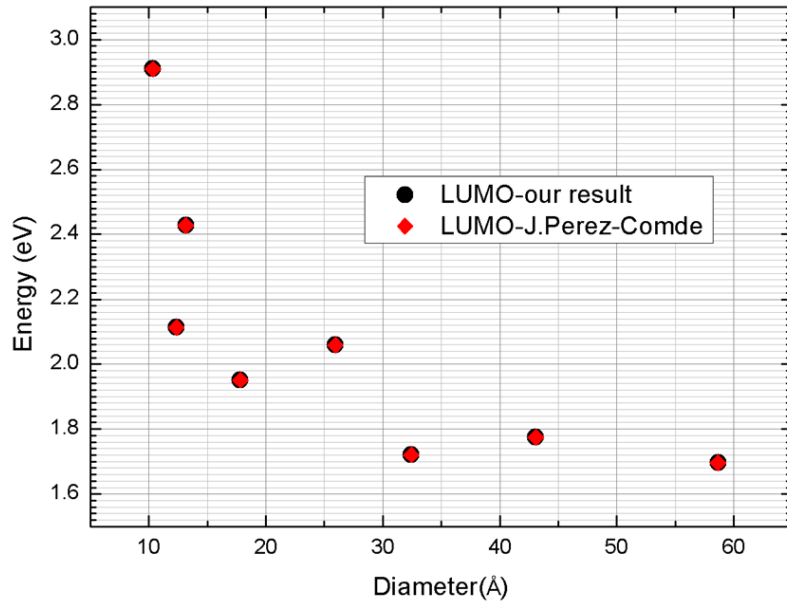


圖 4.1.3 (a) 氫原子表面鈍化球狀 $CdTe$ 奈米晶體隨半徑改變之電子基態能量結果與文獻驗證示意圖，紅色實心菱形為 J. Perez-Conde 在緊束縛 sp^3s^* 模型並考慮電子自旋下計算氫原子表面鈍化之 $CdTe$ 奈米晶體所獲得結果，黑色實心圓形為我們的結果。

(b)

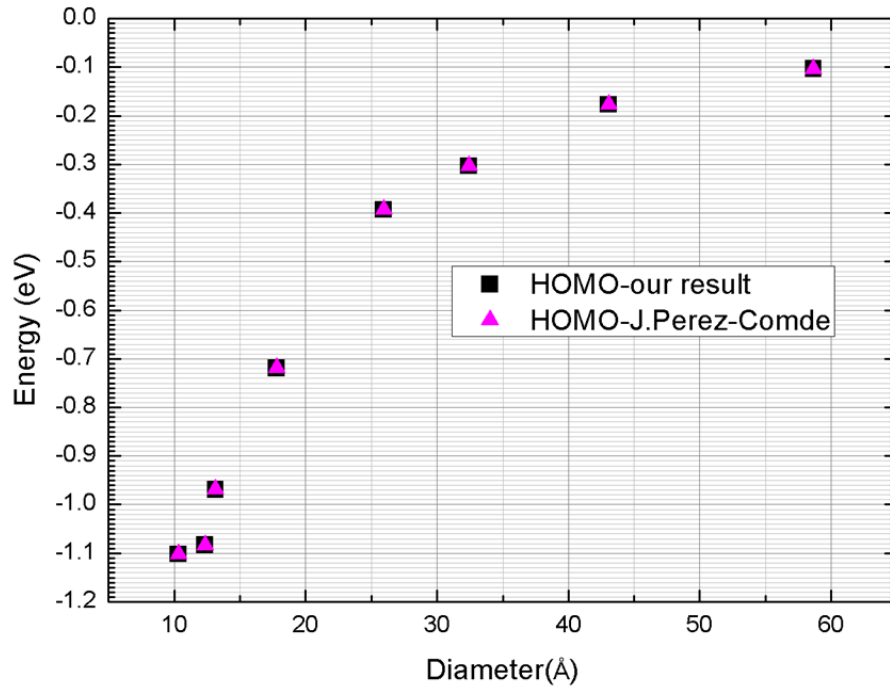


圖 4.1.3 (b) 氫原子表面鈍化球狀 $CdTe$ 奈米晶體隨半徑改變之電洞基態能量結果與文獻驗證示意圖，粉紅色實心三角形為 J. Perez-Conde 在緊束縛 sp^3s^* 模型並考慮電子自旋下計算氫原子表面鈍化之 $CdTe$ 奈米晶體所獲得結果，黑色實心正方形為我們的結果。

在完成奈米晶體程式的氫原子表面鈍化功能於緊束縛 sp^3s^* 模型且考慮電子自旋效應的驗證後，我們接著發展緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型奈米晶體程式的氫原子表面鈍化功能。我們與 Johann See 在 2002 年發表於 PHYSICAL REVIEW B 的文獻比對氫原子表面鈍化矽奈米晶體於緊束縛 sp^3d^5 模型的電子結構計算[16]，在此文獻中奈米晶體形狀為特殊的截半立方體(Cuboctahedron)，在奈米晶體較小時球狀與截半立方體狀的奈米晶體會出現相同結構。文獻中矽材料參數與矽原子間之鍵長 d_{Si-Si} 可參考附錄 A，而氫原子 on-site 能量參數為 $E_s^{(H)} = -4.1529 eV$ ，在此文獻中只考慮氫原子與 Si 原子間的 hopping 能量參數 $SS\sigma^{HSi}$ 與 $SP\sigma^{HSi}$ 並不考慮氫原子 s 軌域與 Si 原子 d 軌域、 s^* 軌域間的 hopping

，根據 Harrison's rule 可求得 hopping 能量參數，如式(4.1.4)所示

$$SS\sigma^{HSi} = SS\sigma^{SiSi} \times (d_{Si-Si} / d_{H-Si})^2, \quad SP\sigma^{HSi} = SP\sigma^{SiSi} \times (d_{Si-Si} / d_{H-Si})^2 \quad (4.1.4)$$

式(4.1.4)中氫原子與 Si 原子間鍵長可由比較文獻中獲得為 $d_{H-Si} = 1.48 \text{ \AA}$ ，文獻將其計算出的塊材矽之導電帶能量最低點(1.14 eV)作為奈米晶體導電帶電子結構圖之能量參考點，而我們的電子結構計算結果在直徑為 1a 的 Si_5H_{12} 奈米晶體與直徑為 1.5a 的 $Si_{17}H_{36}$ 奈米晶體(a 為矽的晶格常數可參閱附錄 A)可與文獻獲得一致結果，如圖 4.1.4 所示

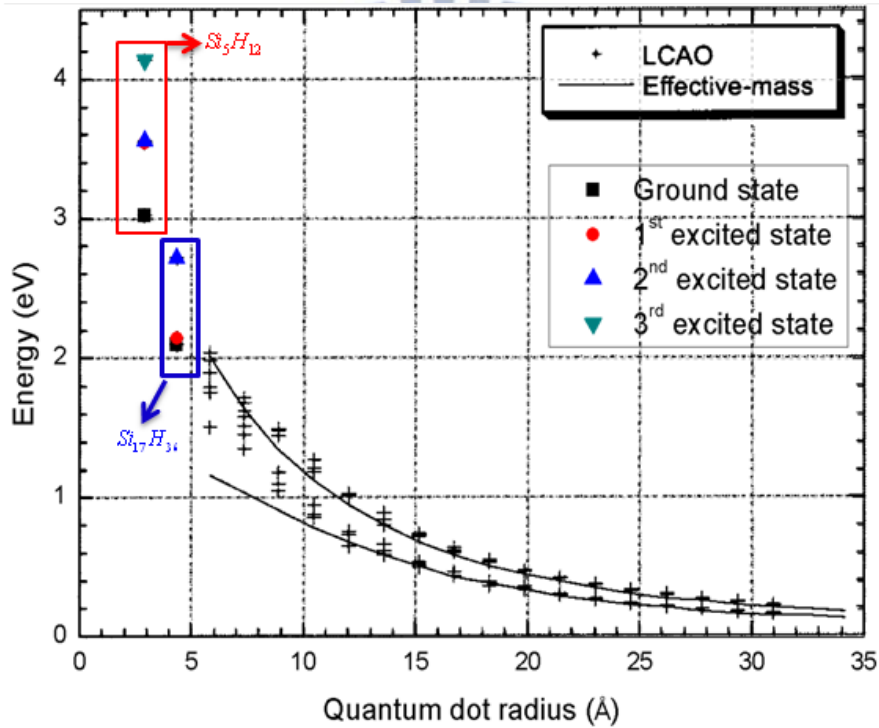


圖 4.1.4 氫原子表面鈍化矽奈米晶體隨半徑改變之電子結構結果與文獻驗證示意圖，黑色十字為 Johann See 在緊束縛 sp^3d^5 模型下計算氫原子表面鈍化之截半立方體形的矽奈米晶體所獲得結果，黑色實心正方形為我們計算氫原子表面鈍化之球狀矽奈米晶體的電子基態能量，紅色實心圓形是電子第一激發態能量，藍色實心正三角形是電子第二激發態能量，青色實心倒三角形是電子第三激發態能量。

在完成奈米晶體程式驗證後，我們再與 J.G. Diaz 在 2006 年發表於 PHYSICAL REVIEW B 的懸鍵表面鈍化之球狀奈米晶體(以陰離子為中心，表面能量提升 500eV)吸收光譜結果做比較[56]。在這篇文獻中 J.G. Diaz 使用 Gerhard Klimeck 在 2002 年發表於 PHYSICAL REVIEW B 的 GaAs 緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型並考慮電子自旋參數所計算之結果 [59]，此參數可參閱附錄 A 表一。首先我們與文獻一樣求出直徑為五倍晶格常數(晶格常數 $a = 0.56532 \text{ nm}$)的 GaAs 奈米晶體最低的五十個電子與電洞能態。再由光譜程式讀取電子與電洞波函數計算 GaAs 奈米晶體在入射光偏振方向為 [111] 的偶極矩陣元素 (dipole moment matrix element)，在計算時考慮第一項原子位置偶極矩(The atomic position dipole moment)與第二項原子軌域間偶極矩(Inter-orbital dipole moment)，但忽略貢獻較小的第三項近鄰貢獻項(Neighbor contributions)，其中第二項原子軌域間偶極矩參數可由文獻獲得，如表 4.1.1 所示

表 4.1.1 GaAs 軌域間偶極矩參數[56]，單位為 \AA

Inter-orbital dipole moment	As ^[56]	Ga ^[56]
$\langle s \tilde{a}_l p_a \rangle$	0.754	0.961
$\langle s^* \tilde{a}_l p_a \rangle$	0.123	0.167
$\langle p_a \tilde{b}_l d_{ab} \rangle$	0.043	0.105
$\langle p_x \tilde{x}_l d_{x^2-y^2} \rangle$	0.075	0.181
$\langle p_y \tilde{y}_l d_{x^2-y^2} \rangle$	0.075	0.181
$\langle p_x \tilde{x}_l d_{3z^2-r^2} \rangle$	0.025	0.061
$\langle p_y \tilde{y}_l d_{3z^2-r^2} \rangle$	0.025	0.061
$\langle p_z \tilde{z}_l d_{3z^2-r^2} \rangle$	0.049	0.121

unit : \AA

再由偶極矩陣元素求得式(3.3.7) 中電子在不同價電帶能階 i 與導電帶能階 n 躍遷對電子吸收躍遷率的貢獻如圖 4.1.5 所示，圖中黑線為文獻結果，綠色實線為我們計算結果。

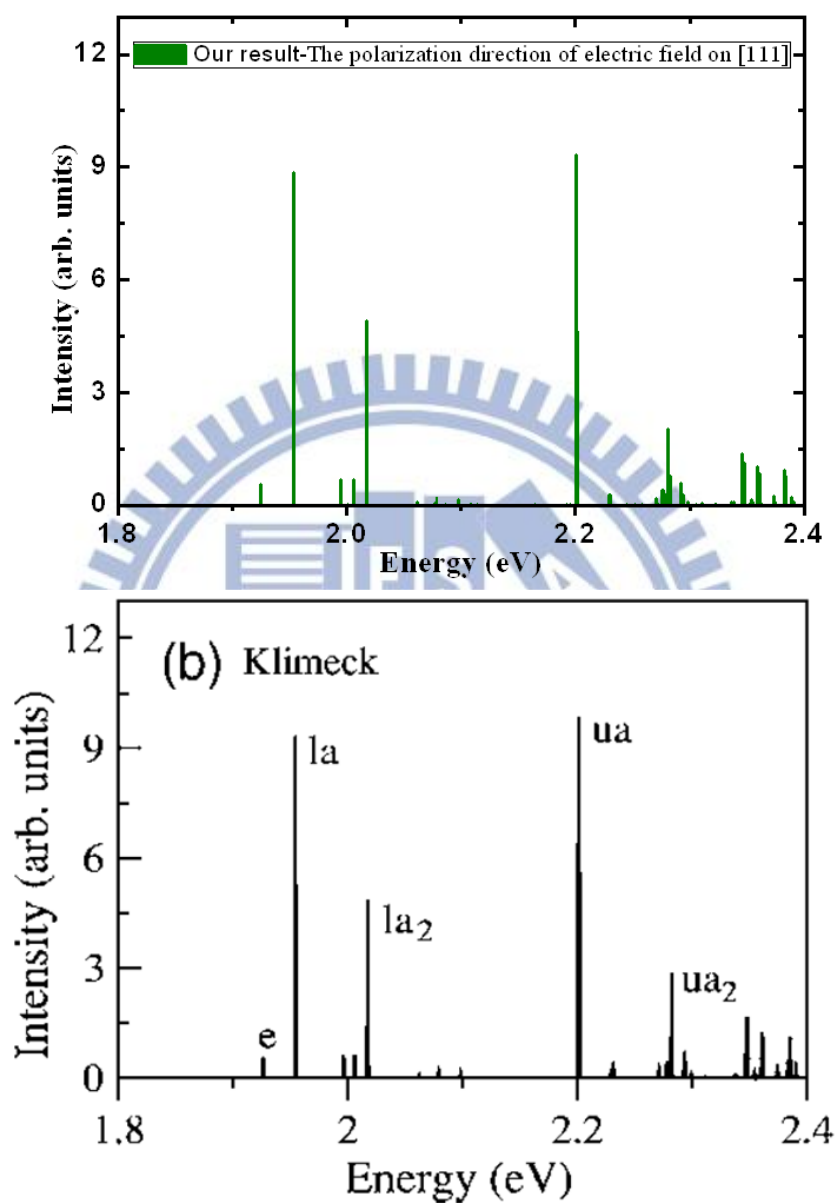


圖 4.1.5 表面能量截斷之球狀 GaAs 奈米晶體在[111]方向光吸收強度與文獻比對示意圖，上方綠色實線為我們的計算結果，下方黑色實線為參考文獻 [56]之結果。

4.2 矽奈米晶體電子結構分析

首先，我們以緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型並考慮電子自旋(其中緊束縛模型參數可參考附錄 A 之表五)[62,63]計算表面以氫原子鈍化的球狀矽奈米晶體電子結構並改變矽奈米晶體的直徑大小，奈米晶體直徑計算範圍為 0.5nm 至 8nm，矽奈米晶體直徑計算方式參考文獻 [14,22]。在理想的閃鋅結構矽塊材中每單位矽原的體積為 $v_{Si} = a^3/8$ (其中塊材矽的晶格常數為 $a \cong 0.543$ nm)，則 N_{Si} 個矽原子奈米晶體的體積可寫成 $v_{Si}N_{Si}$ 。當考慮球狀矽奈米晶體時，其體積可由奈米晶體直徑 d 表達為 $4\pi(d/2)^3/3$ 。經過計算後可得球狀矽奈米晶體直徑與矽原子數的關係式，如下所示

$$d = a\left(\frac{3}{4\pi} N_{Si}\right)^{1/3} = 0.33685 N_{Si}^{1/3} \quad (4.2.1)$$

接著我們將緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型算出的矽奈米晶體能隙對直徑變化作圖，如圖 4.2.1 所示，即紅色十字圖形。我們可以觀察到量子侷限效應(quantum confinement effect)對矽奈米晶體能隙影響，當奈米晶體直徑愈大會愈接近實驗對塊材矽所量測到的非直接能隙結果 1.17eV[61]，在我們所計算較大的矽奈米晶體電子結構也能得到接近塊材矽能隙的趨勢(最大直徑 7.61 nm, $E^{LUMO} = 1.2163$ eV, $E^{HOMO} = -0.0765$ eV, $E_g = 1.2928$ eV)。接著我們比較同樣考慮氫表面鈍化的緊束縛束縛 sp^3s^* 模型[13,60]與考慮表面態能量截斷鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型，即黑色交叉圖形與褐色空心三角形圖。由圖 4.2.1 中可以明顯觀察到不論是直徑大的奈米晶體或直徑小的奈米晶體氫表面鈍化的緊束縛 sp^3s^* 模型都無法得到準確的能隙結果，而表面態能量截斷鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙結果在奈米晶體直徑大於 6nm 時與氫表面鈍化的緊束縛 sp^3s^* 模型所算出能隙能獲得較一致的結果，兩者能隙差值小於 10meV。但奈米晶體直徑小於 6nm 時兩種不同的表面鈍化方法，氫表面鈍化與表面態能量截斷的能隙結果差值愈來愈大，在奈米晶體直徑小於 3nm 時，兩者能隙差值大於 100meV，且氫表面鈍化的緊束縛 sp^3s^* 模型獲得較小的能隙結果。接著我們將緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型與不同的理論方法能隙結果做比較，藍色空心方形的 DFT (Density functional theory) 能隙結果[64]，粉紅色空心菱形為 TDDFT(Time dependent density funct

-ion theory)能隙結果[65]，橘色空心六角形為 PP(Pseudopotential)計算氫鈍化矽奈米晶體

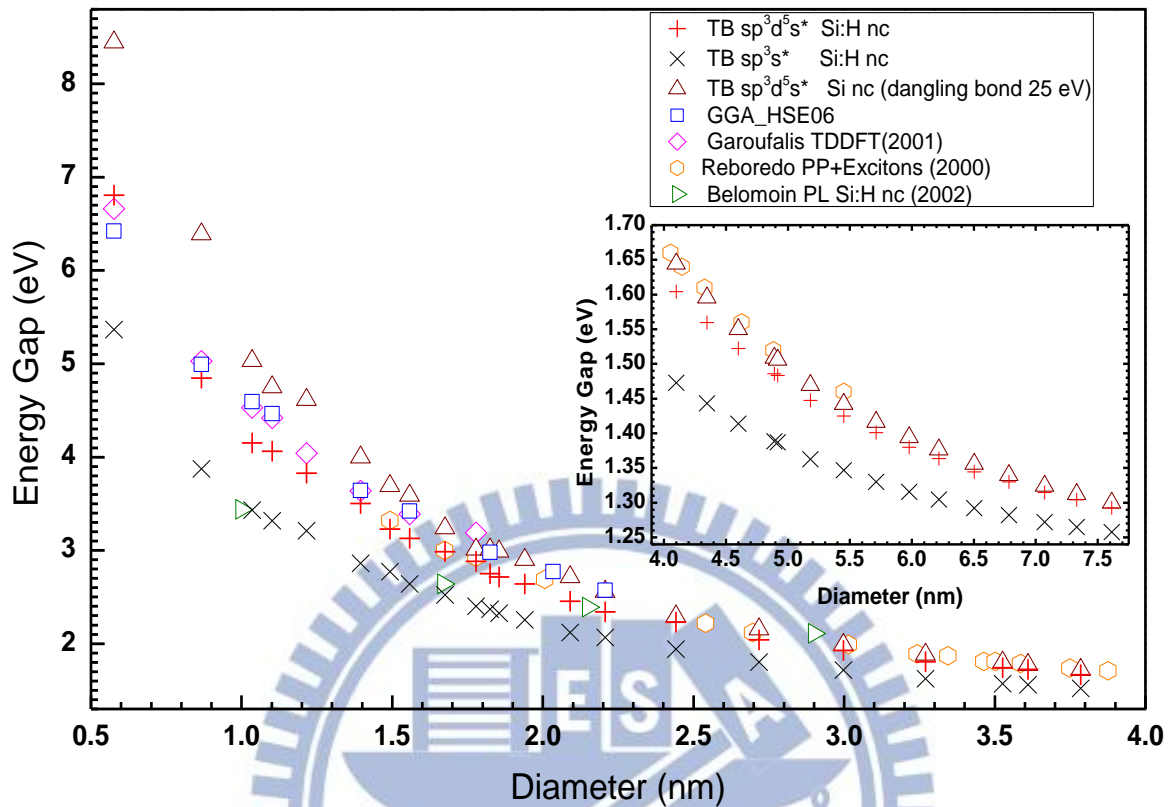


圖 4.2.1 球狀矽奈米晶體能隙比較圖，在圖中將我們計算的能隙結果與其他理論方法及實驗量測結果做比較。紅色十字為緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型計算氫鈍化矽奈米晶體能隙結果，黑色交叉圖形為緊束縛 sp^3s^* 模型計算氫鈍化矽奈米晶體能隙結果，褐色空心三角形為緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型計算表面態能量截斷鈍化矽奈米晶體能隙結果，藍色空心方形為 DFT(Density functional theory) 計算氫鈍化矽奈米晶體能隙結果[64]，粉紅色空心菱形為 TDDFT(Time dependent density function theory)計算氫鈍化矽奈米晶體能隙結果[65]，橘色空心六角形 PP(Pseudopotential)計算氫鈍化矽奈米晶體能隙結果[66]，綠色空心向右三角形為實驗上 PL(Photoluminescence)對氫表面鈍化矽奈米晶體能隙量測結果[67]

能隙結果[66]。我們能觀察到在奈米晶體直徑大於 3nm 時，緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙結果能與 PP(Pseudopotential)能隙結果一致，能隙差值小於 50meV。在奈米晶體直徑 3nm 到 1.5nm 時，表面態能量截斷鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙結果與 DFT 能隙結果、TDDFT 能隙結果較接近，而氫表面鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙結果與 PP(Pseudopotential)能隙結果較接近。但在奈米晶體直徑小於 1.5nm 時，表面態能量截斷鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型與 DFT、TDDFT 算出的能隙差異隨著直徑變小而變大，而氫表面鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$

模型能隙結果與 DFT、TDDFT 的能隙結果隨著直徑變小愈來愈接近。接著我們比較緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙結果與實驗上 PL(Photoluminescence)能隙量測結果[67]，即綠色空心向右三角形圖。我們能觀察到氫表面鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙結果比表面態能量截斷鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型接近實驗上 PL(Photoluminescence)能隙量測結果。接著我們比較同樣都考慮氫表面鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型、緊束縛 sp^3s^* 模型及 DFT 所計算出的塊材能隙與矽奈米晶體能隙之差值，如圖 4.2.2 所示。在圖 4.2.2 中我們能發現，當排除不同模型所考慮的塊材能隙影響時，氫表面鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能與 DFT 獲得相當一致的侷限能量(confinement energy)，但緊束縛 sp^3s^* 模型就算考慮氫表面鈍化與排除塊材能隙影響仍然無法獲得準確結果。因此由圖 4.2.1 與圖 4.2.2 可知氫表面鈍化的緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能計算奈米晶體大範圍的直徑變化且獲得與其他理論方法及實驗相當接近的能隙結果，彌補 DFT 或 TDDFT 因計算量太過龐大，而無法計算直徑 3nm 以上的缺點。

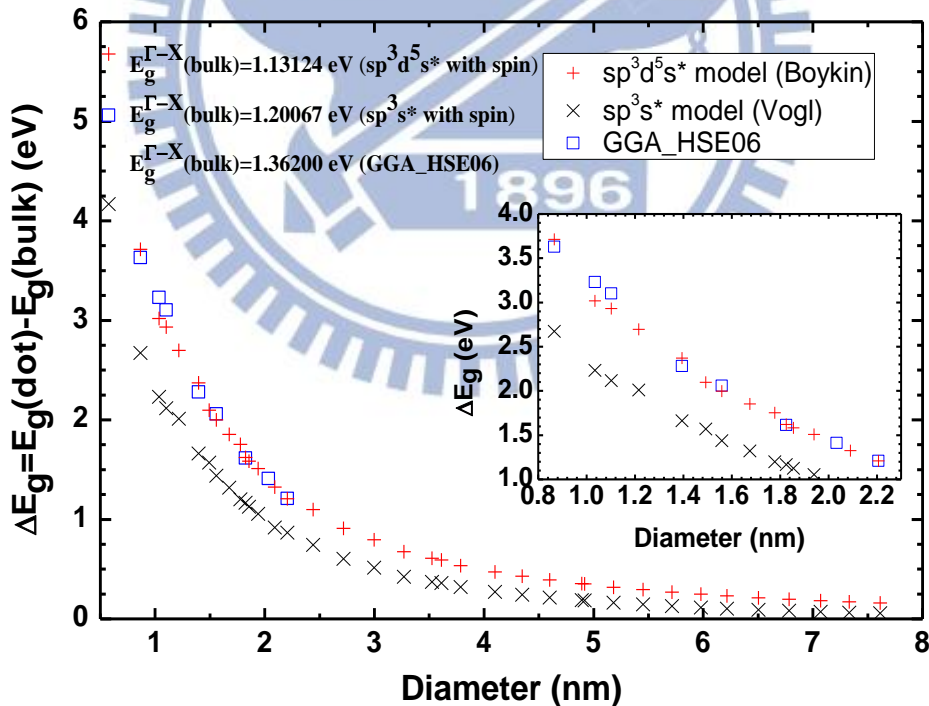


圖 4.2.2 氫表面鈍化球狀矽奈米晶體能隙與塊材能隙之差值比較圖，紅色十字為緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型能隙差值結果，黑色交叉圖形為緊束縛 sp^3s^* 模型能隙差值結果，藍色空心方形為 DFT (Density functional theory) 能隙差值結果[64]

在圖 4.2.3 與圖 4.2.4 中分別為矽奈米晶體隨著直徑改變的導電帶與價電帶電子結構，我們分別計算出電子基態至激發態與電洞基態至激發態各七十個能態，並凸顯出緊束縛模型能計算大量激發態的優勢。在圖 4.2.3 中，我們可以觀察到量子侷限效應(quantum

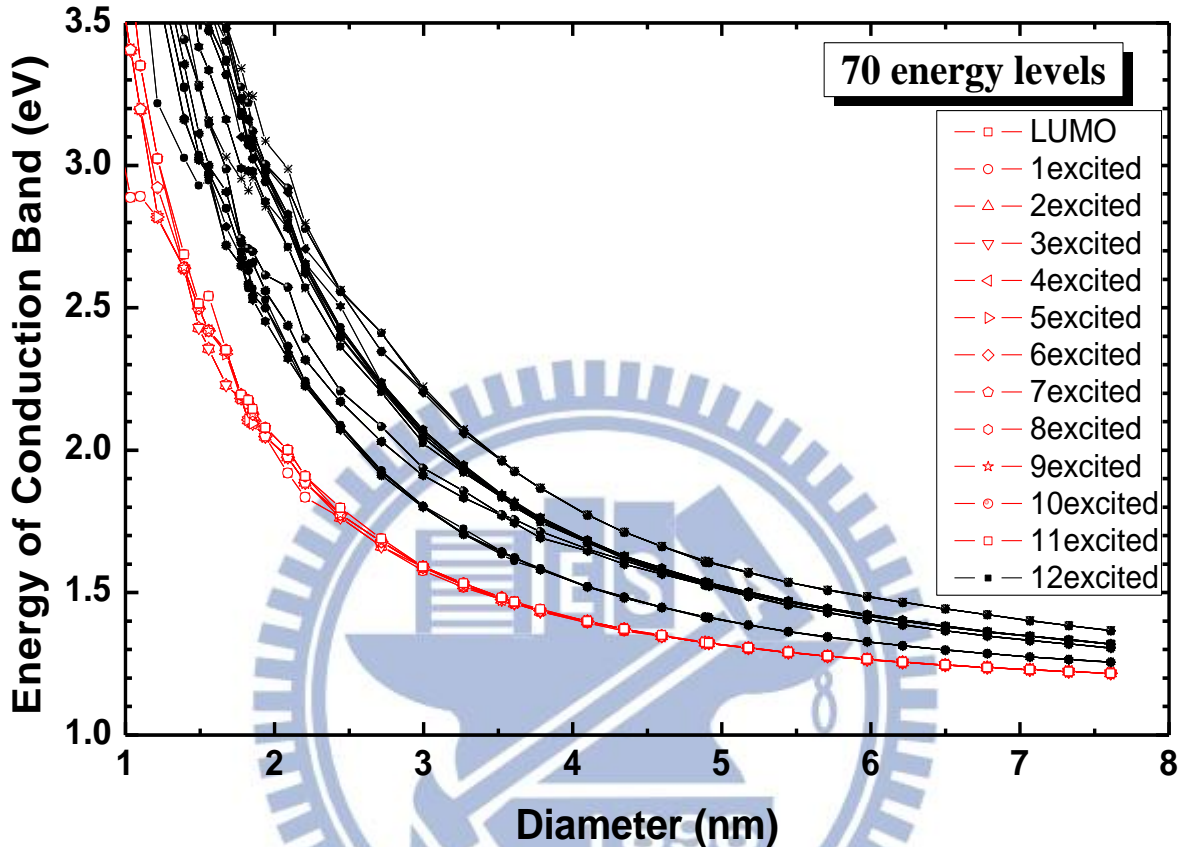


圖 4.2.3 氫原子表面鈍化球狀 Si 奈米晶體隨直徑改變導電帶電子結構圖，紅色空心圖形在直徑較大奈米晶體時代表電子基態能量且成十二重簡併，但直徑小於 5nm 時能量逐漸匹裂。黑色實心圖形為電子激發態能量，在直徑小於 5nm 時能量同樣逐漸匹裂。

confinement effect)對奈米晶體電子導電帶的影響，其中導電帶的電子基態能量(LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)與電子激發態能量隨著奈米晶體直徑變小而上升。由於塊材矽為非直接能隙材料，其導電帶底部(band bottom)位在倒空間(reciprocal space)中六個 X 點上且電子共有兩種自旋態，所以直徑較大的矽奈米晶體基態能量形成十二重簡併，即圖 4.2.3 中紅色空心圖形，當隨著直徑愈來愈大電子基態能量愈來愈接近理論計算上矽塊材位於倒空間 X 點導電帶底部能量 1.13eV，但直徑由 5nm 變小至 1nm 時基態的十二重簡併逐漸匹裂，電子激發態能量也同樣如此。在圖 4.2.4 中，量子侷限效應

同樣使得矽奈米晶體價電帶的電洞基態能量(HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital)與電洞激發態能量隨著奈米晶體直徑減少而下降。因為塊材矽價電帶頂部(band top)位在倒空間 Γ 點，其基態能量有重電洞(heavy hole)與輕電洞(light hole)且電子共有兩種自旋

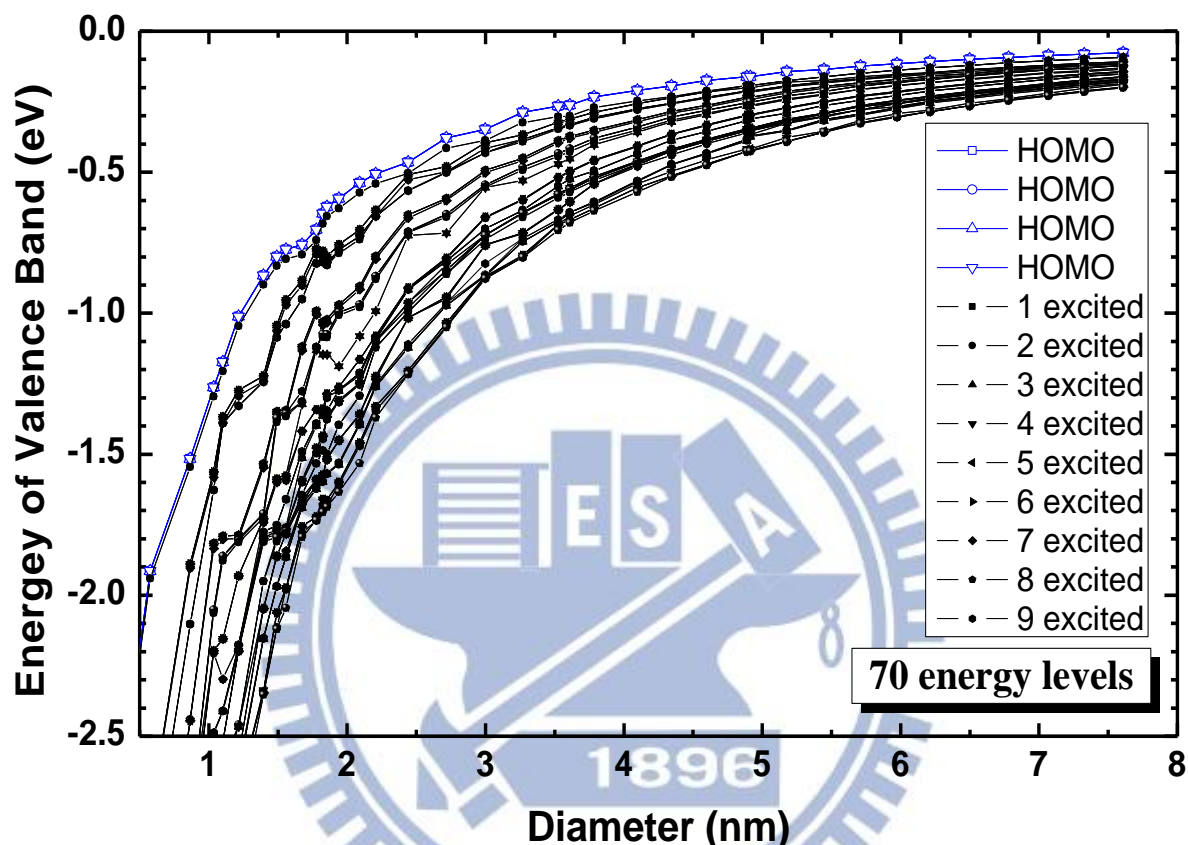


圖 4.2.4 氫原子表面鈍化球狀 Si 奈米晶體隨直徑改變價電帶電子結構圖，藍色空心圖形在直徑較大奈米晶體時代表電洞基態能量且形成四重簡併，但並未受直徑變小發生能量匹裂。黑色實心圖形為電洞激發態能量，在直徑小於 5nm 時能量逐漸匹裂。

態，所以直徑較大的矽奈米晶體基態能量形成四重簡併，即圖 4.2.4 中藍色空心圖形，且電洞基態能量隨著直徑愈來愈大能量愈來愈接近理論上矽塊材位於倒空間 Γ 點價電帶頂部能量 0 eV，但直徑由 5nm 變小至 1nm 時基態能量的四重簡併沒有匹裂，電洞激發態能量才有匹裂的趨勢。我們將圖 4.2.3 與圖 4.2.4 中氫表面鈍化球狀矽奈米晶體電子結構圖中所有激發態與基態能量減掉基態能量整理出導電帶能量匹裂(splitting)示意圖，如圖 4.2.5 所示

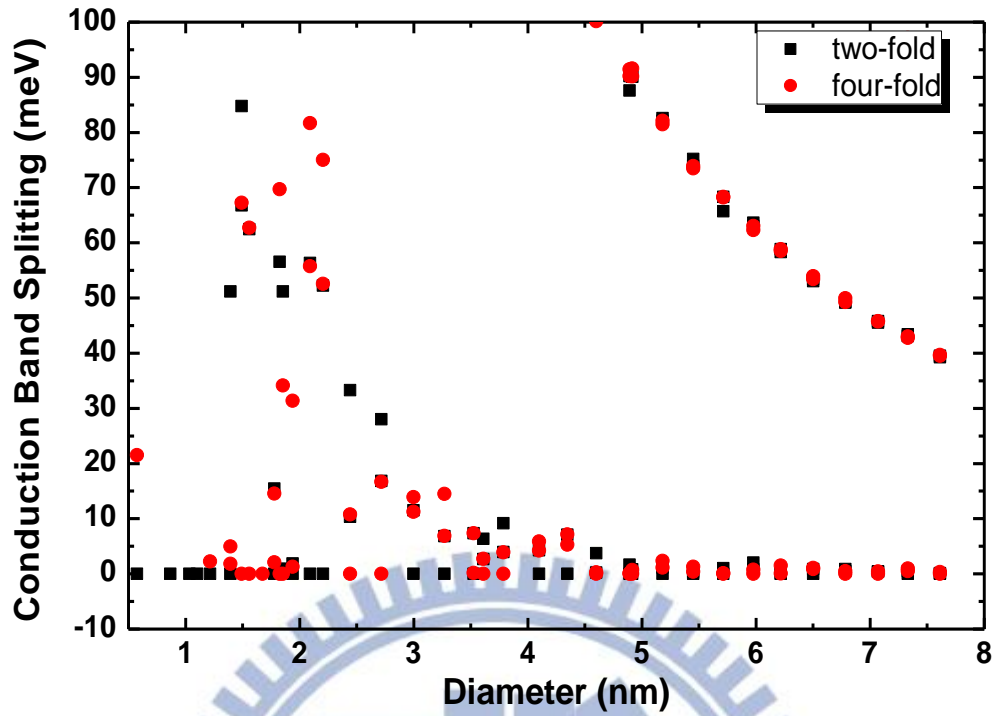


圖 4.2.5 氫表面鈍化球狀矽奈米晶體導電帶能量匹裂(splitting)示意圖，圖中黑色實心方形代表能量二重簡併(two-fold degeneracy)，紅色實心圓形代表能量四重簡併(four-fold degeneracy)。

與價電帶能量匹裂(splitting)示意圖，如圖 4.2.6 所示

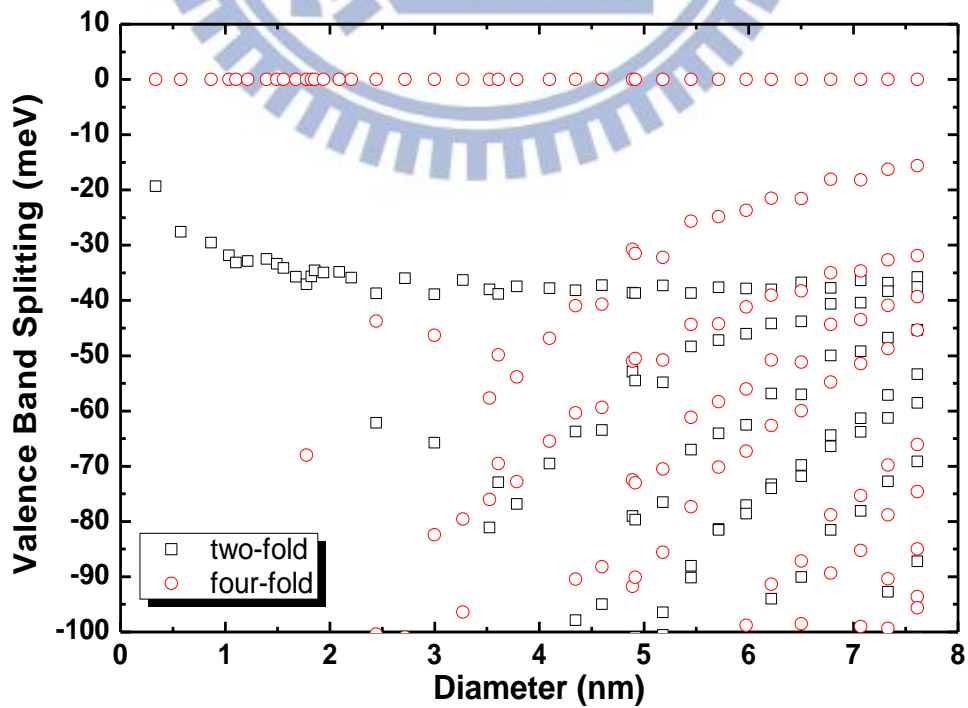


圖 4.2.6 氫表面鈍化球狀矽奈米晶體價電帶能量匹裂(splitting)示意圖，
圖中黑色空心方形代表能量二重簡併(two-fold degeneracy)，紅
色空心圓形代表能量四重簡併(four-fold degeneracy)。

在圖 4.2.5 中我們發現直徑為 5nm 至 8nm 之間時，奈米晶體電子基態能量幾乎與塊材矽
導電帶相同具有十二重簡併，但部分的奈米晶體因結構對稱性較低使得基態有微小的匹
裂(能量小於 5meV)，且電子基態能量與第一激發態能量差由 40meV 隨直徑變小逐漸變
大。在直徑小於 5nm 時，電子基態能量受到量子侷限效應影響，隨著直徑變小匹裂逐漸
加大且基態能量由十二重簡併變成二重或四重簡併，對矽奈米晶體吸收光譜中最低吸收
能量有相當大的影響。在圖 4.2.6 中電洞基態能量在所有直徑大小都是四重簡併，且並
未因量子侷限效應而匹裂。而電洞基態與第一激發態能量差都小於 40meV，並以直徑約
5nm 為分界。在直徑 5nm 至 8nm 時，電洞基態與第一激發態能量匹裂由 15.5meV 隨直
徑變小逐漸變大至 30meV 且電洞第一激發態為二重簡併。在直徑 5nm 以下時，電洞基
態與第一激發態能量匹裂由 38meV 隨直徑變小逐漸變小至 19meV 且電洞第一激發態為
為四重簡併。因此我們能由圖 4.2.5 與圖 4.2.6 得知矽奈米晶體吸收光譜中最低吸收能量
由導電帶電子基態的簡併能態與電洞基態的四重簡併能態所貢獻，且吸收光譜基態能量
值會受量子侷限效應影響，隨奈米晶體直徑變小而藍移(blue shift)。

4.3 矽奈米晶體吸收光譜分析

本節我們使用緊束縛 $sp^3d^5s^*$ 模型(考慮電子自旋)所求出不同直徑大小的氫鈍化矽奈米晶體波函數計算光吸收振子強度(Dimensionless Oscillator strength),其中電子與電洞波函數分別考慮五十個能態並忽略奈米晶體表面氫原子對吸收光譜的貢獻。我們利用式 3.3.5 計算出矽奈米晶體的偶極矩陣元素(dipole moment matrix element),在計算時考慮第一項原子位置偶極矩(The atomic position dipole moment)與第二項原子軌域間偶極矩

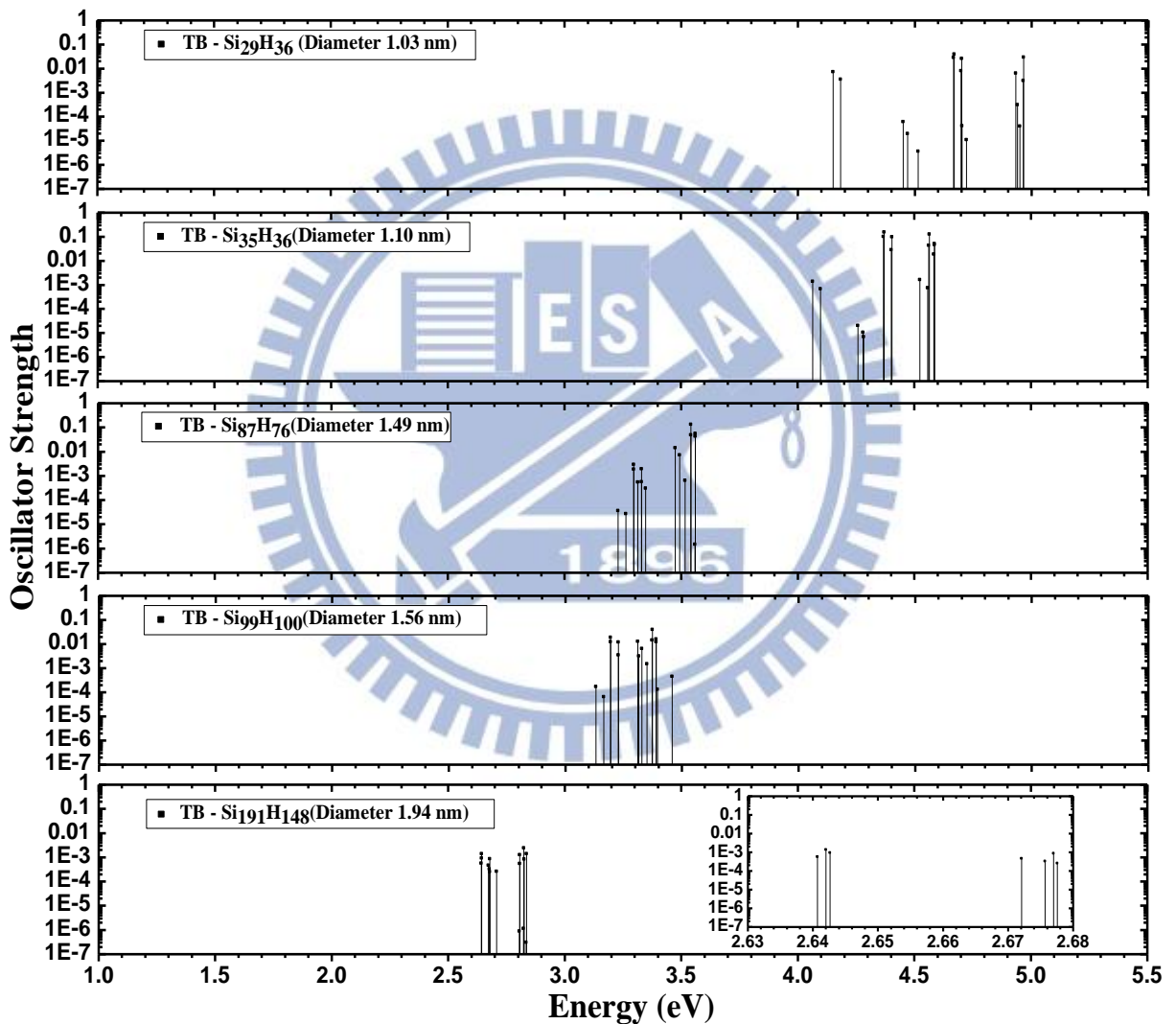


圖 4.3.1 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振[111]方向的光吸收振子強度對能量示意圖，圖中我們分別計算直徑為 1.03 nm, 1.10 nm, 1.49 nm, 1.56 nm, 1.94 nm 的矽奈米晶體在導電帶與價電帶間最低躍遷能量至第十六個躍遷能量。

(Inter-orbital dipole moment), 但忽略貢獻較小的第三項近鄰貢獻項(Neighbor contribut

-ions) ，並使用表 3.3.1 中以 $sp^3d^5s^*$ 模型所計算出的矽原子軌域間偶極矩參數。接著由偶極矩陣元素求得式 3.3.10 中定義之振子強度，且考慮偏振為 [111] 方向的入射光，則緊束縛模型計算出的結果如圖 4.3.1 與圖 4.3.2 所示

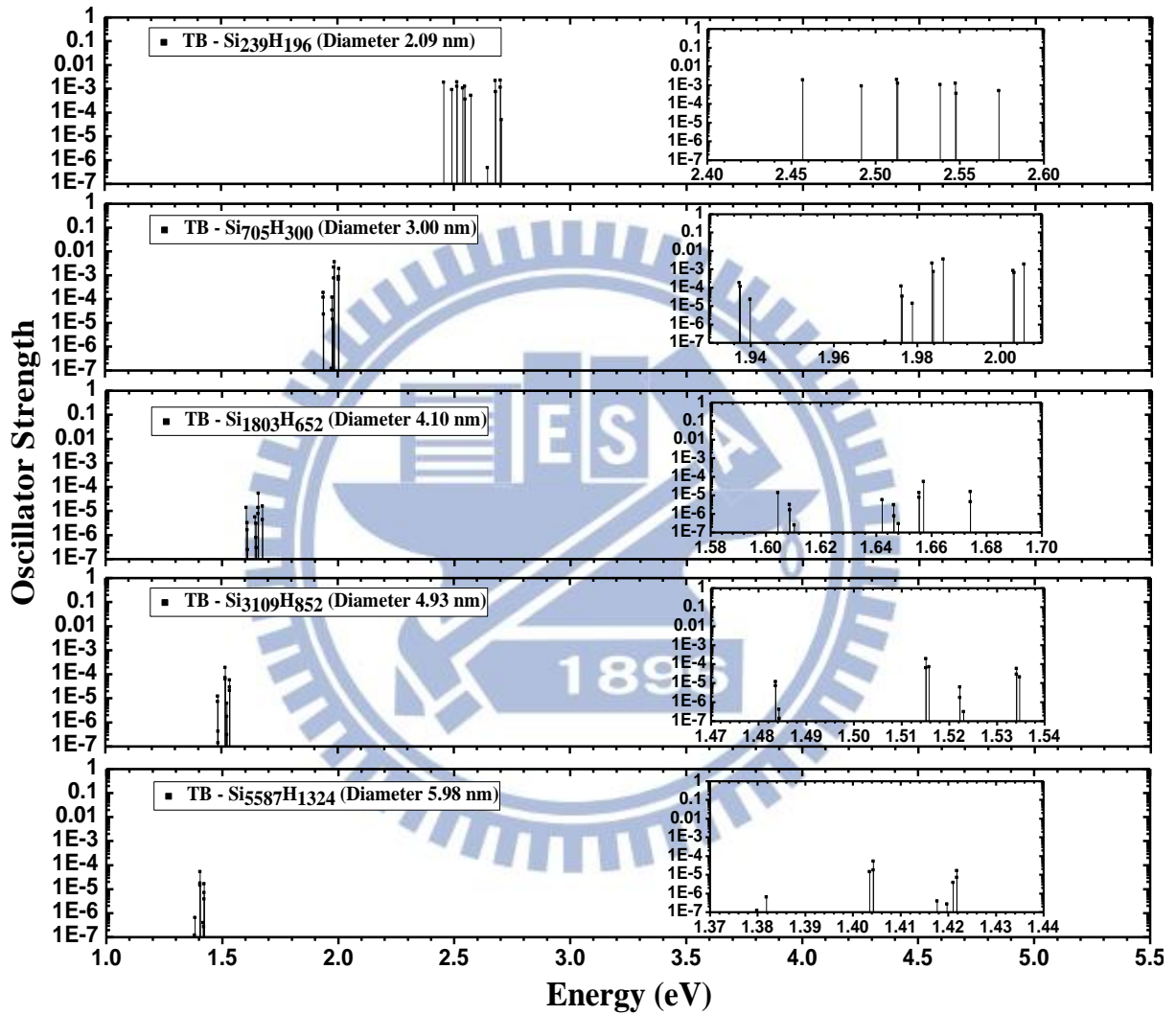


圖 4.3.2 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振[111]方向的光吸收振子強度對能量示意圖，圖中我們分別計算直徑為 2.09 nm, 3.00 nm, 4.10 nm, 4.93 nm, 5.98 nm 的矽奈米晶體在導電帶與價電帶間最低躍遷能量至第十六個躍遷能量。

在圖 4.3.1 與圖 4.3.2 結果中可以發現光吸收能量峰值(peak)位置受到量子侷限效應影響，使得光吸收能量峰值隨奈米晶體直徑變大而紅移(red shift)，不同的光吸收能量峰值間的能量差距也隨直徑變大而減小，但光吸收振子強度卻隨著矽奈米晶體直徑變大而快速下降。我們將計算出的結果整理成振子強度對光吸收能量變化圖與參考文獻[31] 比較，如圖 4.3.3 所示

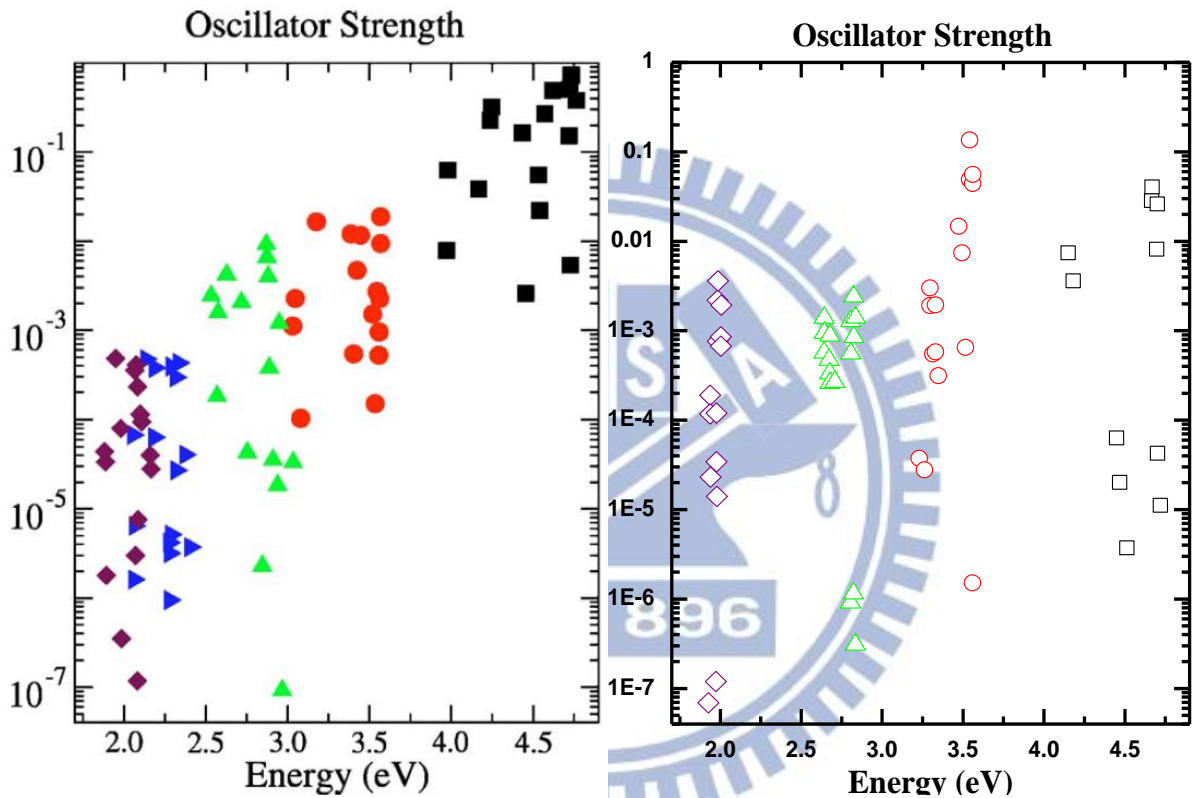


圖 4.3.3 氫鈍化矽奈米晶體在偏振[111]方向之光吸收振子強度與文獻比較圖，圖中左側為參考文獻[31] 以 sp^3 第三近鄰緊束縛模型所計算之振子強度結果，其中黑色實心方形為直徑 1.03 nm 的 $Si_{29}H_{36}$ 奈米晶體，紅色實心圓形為直徑 1.49 nm 的 $Si_{87}H_{76}$ 奈米晶體，綠色實心正三角形為直徑 1.94 nm 的 $Si_{191}H_{148}$ 奈米晶體，藍色實心右向三角形為直徑 2.6 nm 的 $Si_{465}H_{252}$ 奈米晶體，紫色實心菱形為直徑 3.00 nm 的 $Si_{705}H_{300}$ 奈米晶體。圖中右側是我們以 $sp^3d^5s^*$ 第一近鄰緊束縛模型所計算的振子強度結果，其中黑色空心方形為直徑 1.03 nm 的 $Si_{29}H_{36}$ 奈米晶體，紅色空心圓形為直徑 1.49 nm 的 $Si_{87}H_{76}$ 奈米晶體，綠色空心正三角形為直徑 1.94 nm 的 $Si_{191}H_{148}$ 奈米晶體，紫色空心菱形為直徑 3.00 nm 的 $Si_{705}H_{300}$ 奈米晶體。圖中不同直徑的奈米晶體都計算出導電帶與價電帶間最低躍遷能量至第十六個躍遷能量。

在圖 4.3.3 中我們以 $sp^3d^5s^*$ 第一近鄰緊束縛模型所計算氫鈍化矽奈米晶體在偏振[111]方向的振子強度結果與使用 sp^3 第三近鄰緊束縛模型計算的參考文獻[31] 比較，我們可以觀察到兩種不同模型所得到的最低光吸收能量至第十六個光吸收能量振子強度結果都隨著奈米晶體直徑變大而紅移，且光吸收振子強度隨著矽奈米晶體直徑變大而快速下降。接著我們將不同直徑的矽奈米晶體之光吸收最低能量與第二低能量的振子強度整理為圖 4.3.4 與圖 4.3.5。在圖 4.3.4 我們能觀察到矽奈米晶體光吸收的最低能量峰值(peak)的振子強度在 1 nm 至 2 nm 時，光吸收振子強度下降了大約 2 個數量級，下降特別快速。在 2 nm 至 8 nm 間，直徑每增加 1 nm 光吸收振子強度大約下降了 1 個數量級。當奈米晶體直徑大於 5 nm 時，對光吸收變得相當弱。此外在小於 5 nm 時，直徑為 1.778 nm,

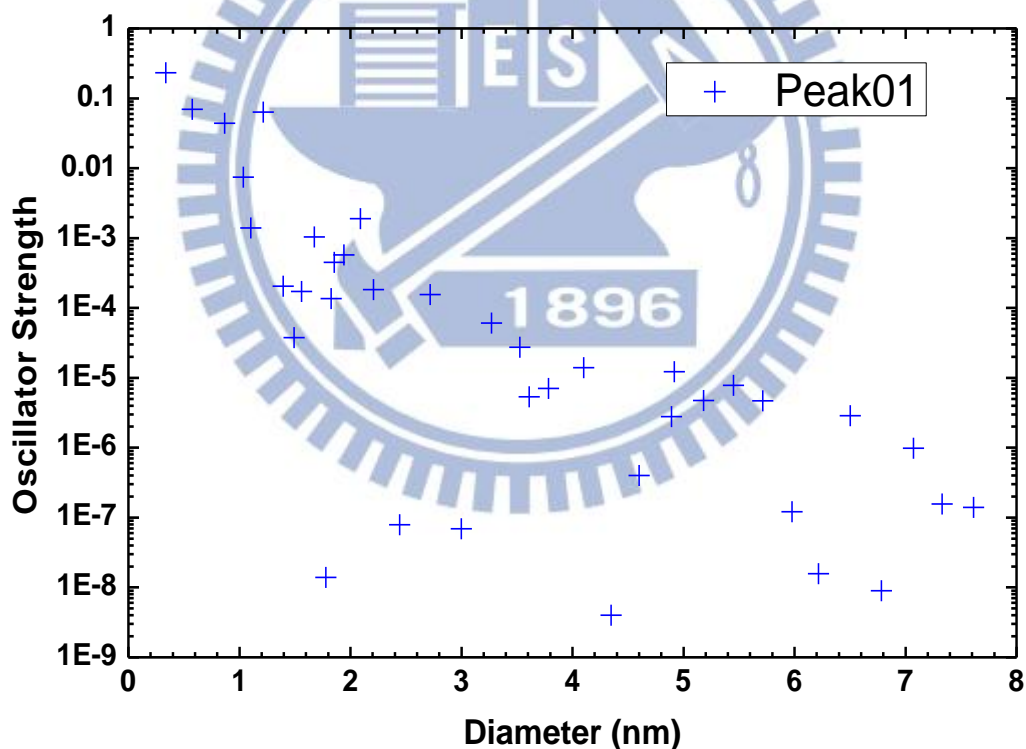


圖 4.3.4 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振為[111]方向的光吸收最低能量振子強度隨奈米晶體直徑變化示意圖。

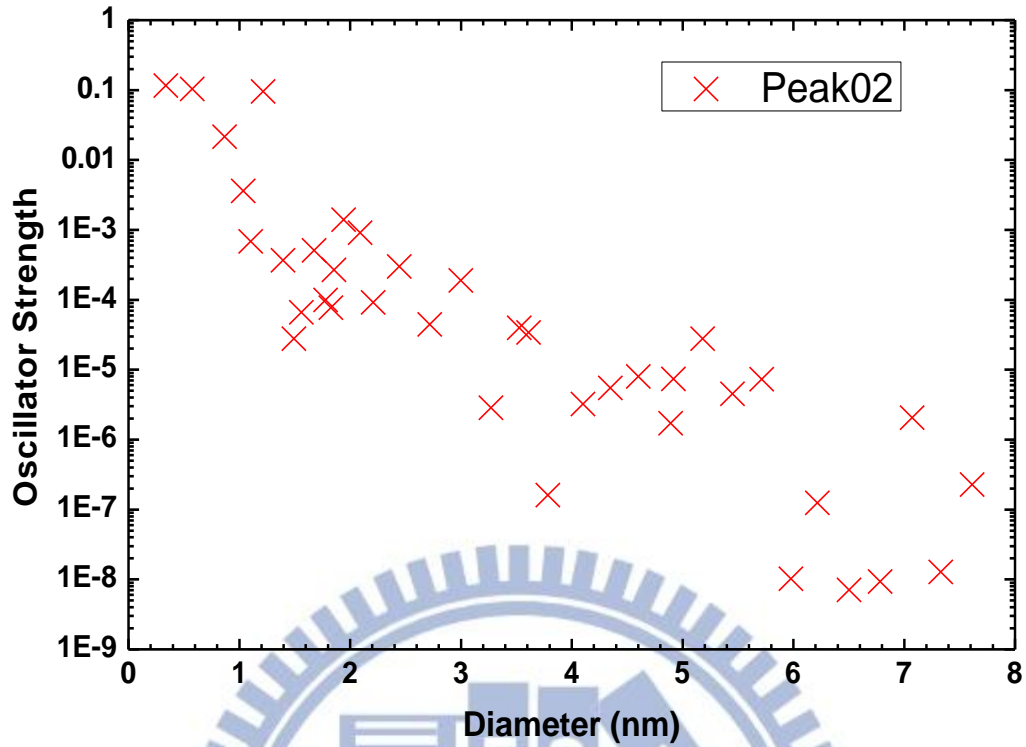


圖 4.3.5 緊束縛模型計算之矽奈米晶體在偏振為[111]方向的光吸收第二峰值能量振子強度隨奈米晶體直徑變化示意圖。

2.442 nm, 2.998 nm, 4.346 nm 的矽奈米晶體對最底能量的光吸收振子強度特別弱與其他直徑明顯不同。在圖 4.3.5 我們同樣能觀察到矽奈米晶體光吸收的第二低能量峰值(peak)的振子強度在 1 nm 至 2 nm 時，光吸收振子強度快速下降了大約 2 個數量級。在直徑大於 5 nm 時，對光吸收變得相當弱。由圖 4.3.1 至圖 4.3.5 可知，量子侷限效應使矽奈米晶體對光的吸收隨著直徑增大快速下降，在直徑大於 5 nm 時，光吸收在最底能量與第二低能量峰值變得非常弱，我們由參考文獻[68] 可得矽的波爾激子半徑(Bohr exciton radius)為 4.9 nm。因此矽奈米晶體在直徑 5 nm 以上量子侷限的效果較弱也較接近塊材特性，而直徑 5 nm 以下量子侷限的效果較強與塊材特性不同。接著我們同樣利用式 3.3.5 計算出矽奈米晶體的偶極矩陣元素，但計算時只考慮第一項原子位置偶極矩，忽略第二項原子軌域間偶極矩與第三項近鄰貢獻項。同樣由偶極矩陣元素求得式 3.3.10 中定義之振子強度並考慮偏振為[111]方向的入射光，所得結果如圖 4.3.6，圖 4.3.7 與圖 4.3.8 所示

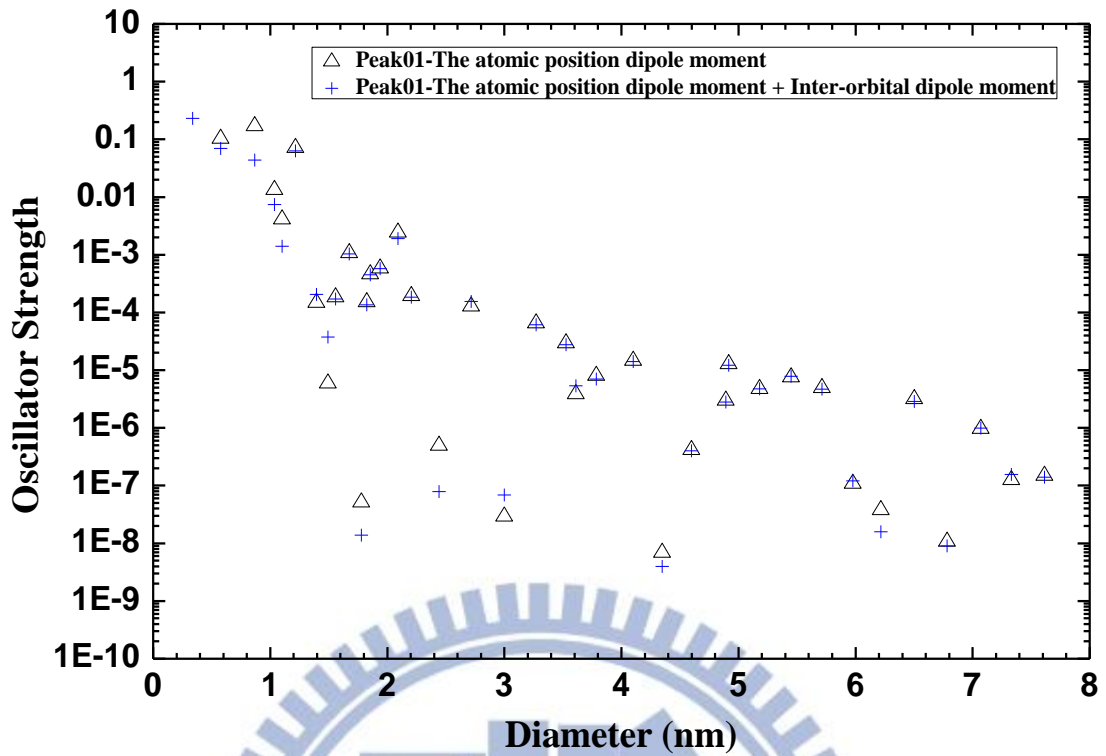


圖 4.3.6 緊束縛模型計算之矽奈米晶體考慮原子軌域間偶極矩與不考慮原子軌域間偶極矩在偏振為[111]方向的光吸收最低能量振子強度比較示意圖，圖中黑色空心三角形只考慮原子位置偶極矩，藍色十字圖形考慮原子位置偶極矩與原子軌域間偶極矩。

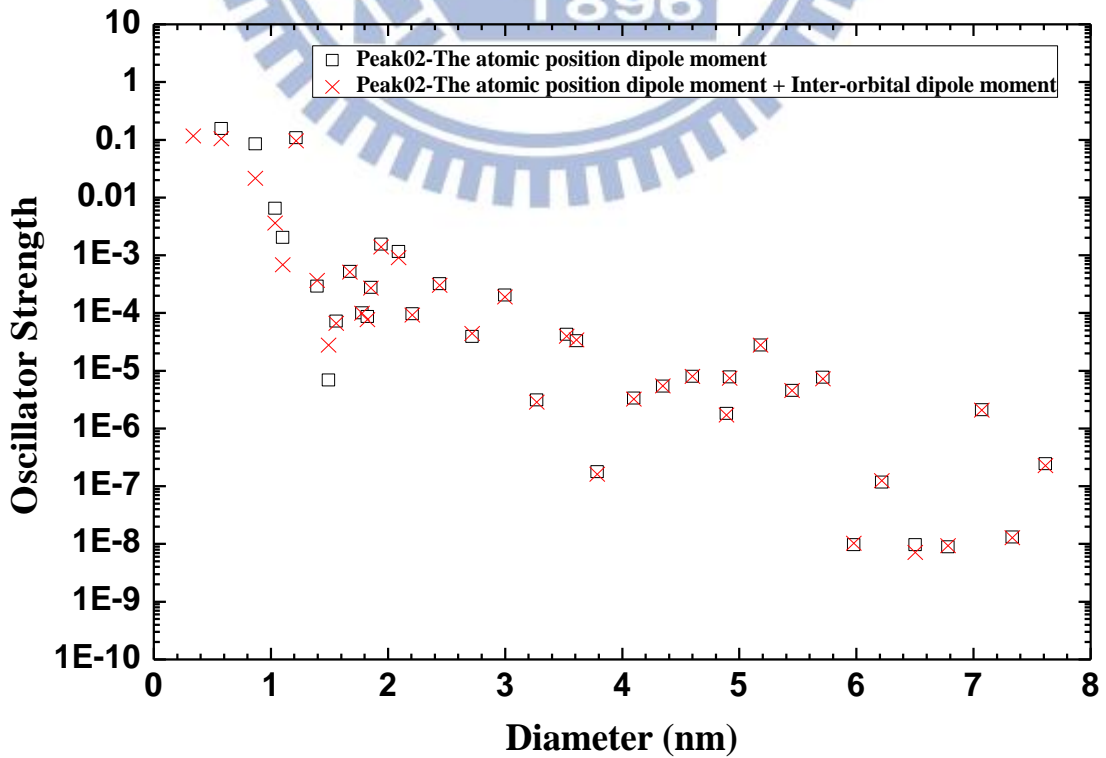


圖 4.3.7 緊束縛模型計算之矽奈米晶體考慮原子軌域間偶極矩與不考慮原子軌域間偶極矩在偏振為[111]方向的光吸收第二峰值能量振子強度比較示意圖，圖中黑色空心方形只考慮原子位置偶極矩，紅色交叉圖形考慮原子位置偶極矩與原子軌域間偶極矩。

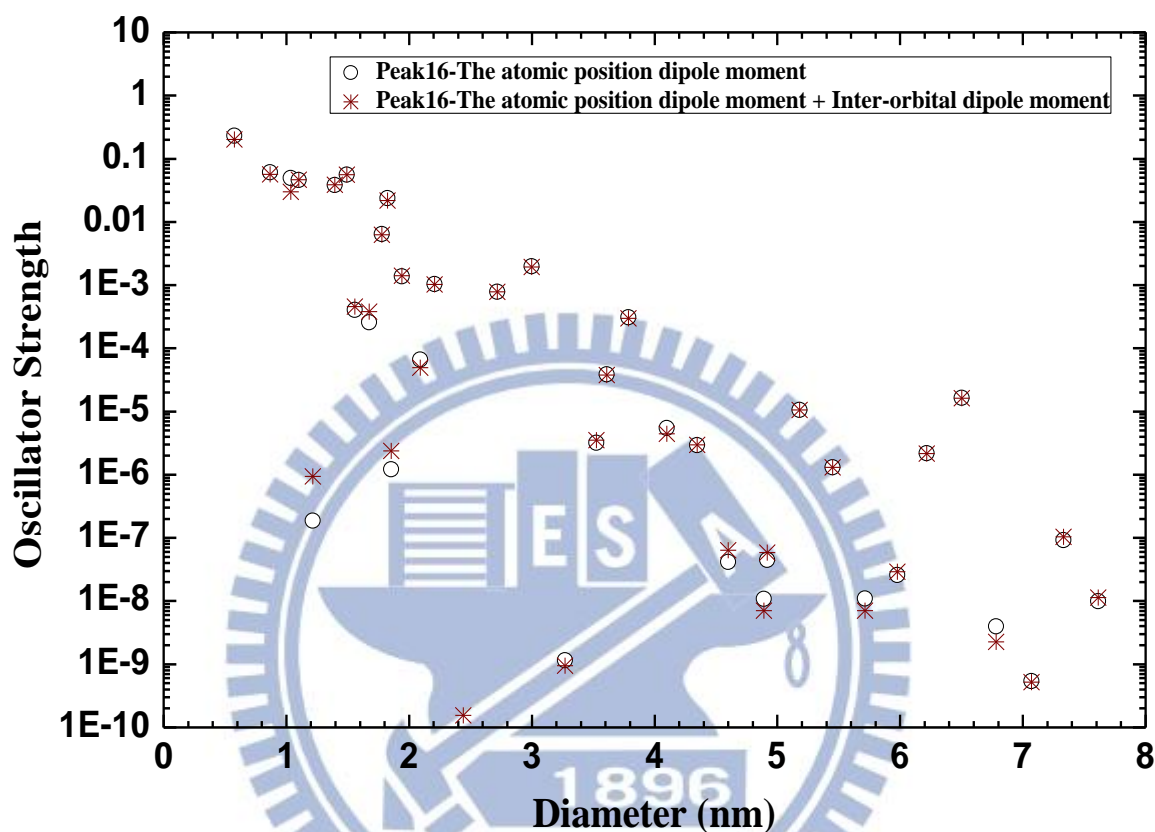


圖 4.3.8 緊束縛模型計算之矽奈米晶體考慮原子軌域間偶極矩與不考慮原子軌域間偶極矩在偏振為[111]方向的光吸收第十六個峰值能量振子強度比較示意圖，圖中黑色空心圓形只考慮原子位置偶極矩，褐色米字圖形考慮原子位置偶極矩與原子軌域間偶極矩。

在圖 4.3.6，圖 4.3.7 與圖 4.3.8 中我們能發現原子軌域間偶極矩對矽奈米晶體的振子強度貢獻非常小，有些直徑大小原子軌域間偶極矩幾乎沒有貢獻，因此矽奈米晶體的振子強度主要由原子位置偶極矩所主導且只考慮原子位置偶極矩時，振子強度同樣隨奈米晶體直徑變大而快速減小。我們獲得的結果與參考文獻[31] 結果一致。

第五章、結論

在我們的工作中以氫原子鈍化球狀矽奈米晶體表面並使用 $sp^3d^5s^*$ 緊束縛模型計算直徑範圍由 0.5nm 至 7.6nm 的矽奈米晶體電子結構與能隙，再由矽奈米晶體的波函數求得矽奈米晶體的光吸收振子強度。在考慮大範圍的直徑變化下，我們能獲得與其他理論方法相當接近能隙結果。在量子侷限效應作用下矽奈米晶體電子結構中導電帶的電子基態能量與電子激發態能量隨著奈米晶體直徑變小而上升，價電帶的電洞基態能量與電洞激發態能量隨著奈米晶體直徑減少而下降。因為塊材矽導電帶底部在倒空間中六個 X 點上且電子共有兩種自旋態，所以直徑較大的矽奈米晶體基態能量形成十二重簡併。而塊材矽價電帶頂部位在倒空間 Γ 點，其基態能量有重電洞與輕電洞且電子共有兩種自旋態，所以矽奈米晶體基態能量形成四重簡併。

在光吸收振子強度結果中，我們發現量子侷限效應使得光吸收能量峰值隨奈米晶體直徑變大而紅移(red shift)，不同的光吸收能量峰值間的能量差距也隨直徑變大而減小。但矽奈米晶體光吸收振子強度卻隨著直徑變大而快速下降並由偶極矩陣元素中原子位置偶極矩所主導。

参考文献

- [1] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, “Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles”, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379 (1990)
- [2] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990)
- [3] V. Lehmann and U. Gosele, “Porous silicon formation: A quantum wire effect”, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991)
- [4] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzó, and F. Priolo, “Optical gain in silicon nanocrystals”, *Nature* **408**, 440 (2000)
- [5] H. Rong, A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, A. Fang, and M. Paniccia, “An all-silicon Raman laser”, *Nature* **433**, 292 (2005)
- [6] S. K. Kim, C. H. Cho, B. H. Kim, S. J. Park, and J. W. Lee, “Electrical and optical characteristics of silicon nanocrystal solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 143120 (2009)
- [7] I. P. Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D. H. Kim, G. Conibeer, and M. A. Green, “Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 153506 (2009)
- [8] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, “Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999)
- [9] Z. Zhou, L. Brus, and R. Friesner, “Electronic Structure and Luminescence of 1.1- and 1.4-nm Silicon Nanocrystals: Oxide Shell versus Hydrogen Passivation”, *Nano Lett.* **3**, 163 (2003)
- [10] M. Luppi and S. Ossicini, “Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO₂: Beyond the quantum confinement effect”, *Phys. Rev. B* **71**, 035340 (2005)
- [11] I. Sagnes, H. Halimaoui, G. Vincent, and P. A. Badoz, “Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon”, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1155 (1993)

- [12] K. Y. Kuo, S. W. Hsu, W. L. Chuang, and P. T. Lee, "Formation of nano-crystalline Si quantum dots in ZnO thin-films using a ZnO/Si multilayer structure", *Materials Letters* **68** 463 (2012)
- [13] S. Y. Ren, and J. D. Dow, "Hydrogenated Si clusters: Band formation with increasing size", *Phys. Rev. B* **45**, 6492 (1992)
- [14] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures", *Phys. Rev. B* **62**, 5109 (2000)
- [15] G. Allan, Y. M. Niquet, and C. Delerue, "Quantum confinement energies in zinc-blende III–V and group IV semiconductors", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 639 (2000)
- [16] J. See, P. Dollfus, and S. Galdin, "Comparison between a sp^3d^5 tight-binding and an effective-mass description of silicon quantum dots", *Phys. Rev. B* **66**, 193307 (2002)
- [17] M. Nishida, "Electronic state calculations of Si quantum dots: Oxidation effects", *Phys. Rev. B* **69**, 165324 (2004)
- [18] L. E. Ramos, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, "Effect of backbond oxidation on silicon nanocrystallites", *Phys. Rev. B* **70**, 033311 (2004)
- [19] D. Konig, J. Rudd, M. A. Green, and G. Conibeer, "Role of the interface for the electronic structure of Si quantum dots", *Phys. Rev. B* **78**, 035339 (2008)
- [20] H. Lu, Y. J. Zhao, X. B. Yang, and H. Xu, "Theoretical investigation of structural stability and electronic properties of hydrogenated silicon nanocrystals: Size, shape, and surface reconstruction", *Phys. Rev. B* **86**, 085440 (2012)
- [21] P. Hapala, K. Kusova, I. Pelant, and P. Jelnek, "Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm Si nanocrystals", *Phys. Rev. B* **87**, 195420 (2013)
- [22] A. Zunger, and L. W. Wang, "Theory of Silicon nanostructures", *Applied Surface Science* **102** 350 (1996)
- [23] D. V. Melnikov and J. R. Chelikowsky, "Electron affinities and ionization energies in Si and Ge nanocrystals", *Phys. Rev. B* **69**, 113305 (2004)

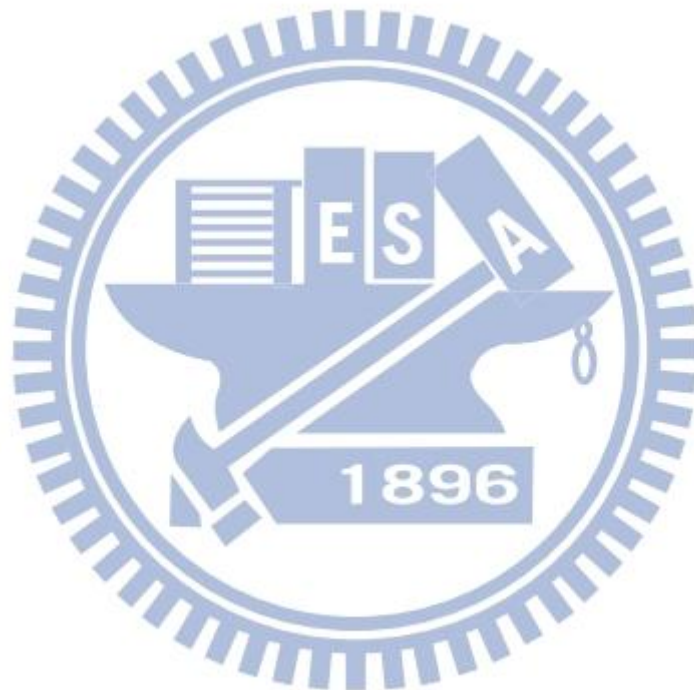
- [24] T. Takagahara and K. Takeda, "Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials", *Phys. Rev. B* **46**, 15578 (1992)
- [25] C. R. S. da Silva and A. Fazzio, "Formation and structural properties of the amorphous-crystal interface in a nanocrystalline system", *Phys. Rev. B* **64**, 075301 (2001)
- [26] L. Kong and L. J. Lewis, "Structure and energetics of c-SiO/a-SiO₂ systems: Planar interfaces and embedded Si nanocrystals", *Phys. Rev. B* **77**, 085204 (2008)
- [27] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon", *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993)
- [28] N. A. Hill and K. B. Whaley, "Size Dependence of Excitons in Silicon Nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1130 (1995)
- [29] G. Allan, C. Delerue, and Y. M. Niquet, "Luminescence polarization of silicon nanocrystals", *Phys. Rev. B* **63**, 205301 (2001)
- [30] K. Nishio and J. Koga, "Theoretical study of light-emission properties of amorphous silicon quantum dots", *Phys. Rev. B* **67**, 195304 (2003)
- [31] F. Trani, G. Cantele, D. Ninno, and G. Iadonisi, "Tight-binding calculation of the optical absorption cross section of spherical and ellipsoidal silicon nanocrystals", *Phys. Rev. B* **72**, 075423 (2005)
- [32] F. Trani, D. Ninno and G. Iadonisi, "Role of local fields in the optical properties of silicon nanocrystals using the tight binding approach", *Phys. Rev. B* **75**, 033312 (2007)
- [33] M. Nishida, "Electronic state calculations of ultras-small Si quantum boxes: Quasialloying and surface effects on the electronic and optical properties", *Phys. Rev. B* **81**, 235306 (2010)
- [34] H. C. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Optical properties of Ge and Si nanocrystallites from ab initio calculations. II. Hydrogenated nanocrystallites", *Phys. Rev. B* **65**, 155328 (2001)

- [35] V. Kocevski, O. Eriksson, and J. Ruzs, "Transition between direct and indirect band gap in silicon nanocrystals", *Phys. Rev. B* **87**, 245401 (2013)
- [36] S. Wippermann, M. Voros, D. Rocca, A. Gali, G. Zimanyi and G. Galli, "High-Pressure Core Structures of Si Nanoparticles for Solar Energy Conversion", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 046804 (2013)
- [37] L. E. Ramos, J. Paier, G. Kresse and F. Bechstedt, "Optical spectra of Si nanocrystallites: Bethe-Salpeter approach versus time-dependent density-functional theory", *Phys. Rev. B* **78**, 195423 (2008)
- [38] A. D. Zdetsis, "One-nanometer luminous silicon nanoparticles: Possibility of a fullerene interpretation", *Phys. Rev. B* **79**, 195437 (2009)
- [39] L. Koponen, L. O. Tunturivuori, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, "Effect of the surrounding oxide on the photoabsorption spectra of Si nanocrystals", *Phys. Rev. B* **79**, 235332 (2009)
- [40] A. J. Williamson, J. C. Grossman, R. Q. Hood, A. Puzder, and G. Galli, "Quantum Monte Carlo Calculations of Nanostructure Optical Gaps: Application to Silicon Quantum Dots", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 196803 (2002)
- [41] J. C. SLATER AND G. F. KOSTER, "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem", *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954)
- [42] David J. Griffiths. "*Introduction to quantum mechanics*", 2 nd Ed. , Pearson Prentice Hall, pp. 188 (2005)
- [43] S. Lee, F. Oyafuso, P. v. Allmen, and G. Klimeck, "Boundary conditions for the electronic structure of finite-extent embedded semiconductor nanostructures", *Phys. Rev. B* **69**, 045316 (2004)
- [44] P. E. Batson and J. R. Heath, "Electron Energy Loss Spectroscopy of Single Silicon Nanocrystals: The Conduction Band", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 911 (1993)
- [45] R. N. Pereira,¹ D. J. Rowe, R. J. Anthony, and U. Kortshagen, "Oxidation of freestanding silicon nanocrystals probed with electron spin resonance of interfacial dangling bonds", *Phys. Rev. B* **83**, 155327 (2011)
- [46] W. A. Harrison. "*Electronic Structure and the Properties of Solids*", Dover Publications , p48,100,505(1989)

- [47] J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee, "Electronic structure of CdTe nanocrystals: a tight-binding study", *Solid State Communications* **110** 259 (1999)
- [48] John H. Davies. "*The physics of low-dimensional semiconductors*", Cambridge University Press , chapter 8 (1998)
- [49] J. J. Sakurai, "*Modern Quantum Mechanics Revised Edition*", Addison-Wesley Publishing Company , p338. (1994)
- [50] K. Leung and K. B. Whaley, "Electron-hole interactions in silicon nanocrystals", *Phys. Rev. B* **56**, 7455 (1997)
- [51] K. Leung, S. Pokrant and K. B. Whaley, "Exciton fine structure in CdSe nanoclusters", *Phys. Rev. B* **57**, 12291 (1998)
- [52] J. P. Conde, "Exciton states and optical properties of CdSe nanocrystals", *Phys. Rev. B* **63**, 245318 (2001)
- [53] S. Lee, J. Kim, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Many-body levels of optically excited and multiply charged InAs nanocrystals modeled by semiempirical tight binding", *Phys. Rev. B* **66**, 235307 (2002)
- [54] G. W. Bryant, and W. Jaskolski, "Tight-binding theory of quantum-dot quantum wells: Single-particle effects and near-band-edge structure", *Phys. Rev. B* **67**, 205320 (2003)
- [55] S. Schulz, S. Schumacher, and G. Czycholl, "Tight-binding model for semiconductor quantum dots with a wurtzite crystal structure: From one-particle properties to Coulomb correlations and optical spectra", *Phys. Rev. B* **73**, 245327 (2006)
- [56] J. G. Diaz and G. W. Bryant, "Electronic and optical fine structure of GaAs nanocrystals: The role of d orbitals in a tight-binding approach", *Phys. Rev. B* **73**, 075329 (2006)
- [57] A. F. van Driel, G. Allan, C. Delerue, P. Lodahl, W. L. Vos, and D. Vanmaekelbergh, "Frequency-Dependent Spontaneous Emission Rate from CdSe and CdTe Nanocrystals: Influence of Dark States", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 236804 (2005)
- [58] Shun Lien Chuang, "*Physics of Photonic Devices Second Edition*", Wiley , p350-351. (1994)
- [59] T. B. Boykin, G. Klimeck, R. C. Bowen, and F. Oyafuso, "Diagonal parameter shifts due to nearest-neighbor displacements in empirical tight-binding theory", *Phys. Rev. B* **66**,

- 125207 (2002)
- [60] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, "A SEMI-EMPIRICAL TIGHT-BINDING THEORY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SEMICONDUCTORS", *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983)
- [61] O. Madelung, *Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, edited by Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1992)
- [62] T. B. Boykin, "Valence band effective-mass expressions in the $sp^3d^5s^*$ empirical tight-binding model applied to a Si and Ge parametrization", *Phys. Rev. B* **69**, 115201 (2004)
- [63] Y. Zheng, C. Rivas, R. Lake, K. Alam, T. B. Boykin, and G. Klimeck, "Electronic Properties of Silicon Nanowires", *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, **52**, 1097 (2005)
- [64] 黃威智, "為發展太陽能電池所進行之矽奈米粒子電子結構的研究", 國立交通大學, 碩士論文, 民國102年
- [65] C. S. Garoufalidis and A. D. Zdetsis, "High Level Ab Initio Calculations of the Optical Gap of Small Silicon Quantum Dots", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276402 (2001)
- [66] F. A. Reboredo, A. Franceschetti, and A. Zunger, "Dark excitons due to direct Coulomb interactions in silicon quantum dots", *Phys. Rev. B* **61**, 13073 (2000)
- [67] G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, and R. Twisten, "Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 841 (2002)
- [68] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, "Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals", *Nano Letters* **7**, 2506 (2007)
- [69] Lok C. Lew Yan Voon, *Electronic and Optical Properties of Semiconductors: A Study Based on the Empirical Tight Binding Model*, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, Degree of Doctor of Philosophy, p.25, 1993
- [70] J. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, "Empirical $sp^3d^5s^*$ tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters", *Phys. Rev. B* **57**, 6493 (1998)
- [71] D. M. Bylander and L. Kleinman, "Self-consistent energy bands and formation energy of the (GaAs)(AlAs)(001) superlattice", *Phys. Rev. B* **34**, 5280 (1986)

- [72] M.D. Jaffe, J. Singh, “Inclusion of spin-orbit coupling into tight binding bandstructure calculations for bulk and superlattice semiconductors”, *Solid State Communications* **62**, 399 (1987)
- [73] 許克銘, “應變對砷化銦塊材能帶結構及傳輸性質之影響”, 國立交通大學, 碩士論文, 民國99 年
- [74] 林以理, “以緊束縛模型使用 supercell 方法計算半導體中的雜質能態與奈米線能帶結構”, 國立交通大學, 碩士論文, 民國100 年



附錄 A: 奈米晶體程式與文獻驗證之參數

表 A-1 GaAs 在緊束縛 sp3d5s*模型且考慮電子自旋效應的材料參數[59]

Parameter [unit: eV]	GaAs
a	5.6532 \AA
E_{sa}	-5.500420
E_{pa}	4.151070
E_{sc}	-0.241190
E_{pc}	6.707760
E_{s^*a}	19.710590
E_{s^*c}	22.663520
E_{da}	13.031690
E_{dc}	12.748460
$ss\sigma$	-1.645080
$s^*s^*\sigma$	-3.704550
$s_a^*s_c\sigma$	-2.207770
$s_a s_c^*\sigma$	-1.314910
$s_a p_c\sigma$	2.664930
$s_c p_a\sigma$	2.960320
$s_a^* p_c\sigma$	1.976500
$s_c^* p_a\sigma$	1.027550
$s_a d_c\sigma$	-2.609400
$s_c d_a\sigma$	-2.320590
$s_a^* d_c\sigma$	-0.628200
$s_c^* d_a\sigma$	-0.133240
$pp\sigma$	4.150800
$pp\pi$	-1.427440
$p_a d_c\sigma$	-1.874280
$p_c d_a\sigma$	-1.889640
$p_a d_c\pi$	2.529260
$p_c d_a\pi$	2.549130
$dd\sigma$	-1.269960
$dd\pi$	2.505360
$dd\delta$	-0.851740
λ_a	0.172340
λ_c	0.021790

表 A-2 Si 在緊束縛 sp³s*模型的材料參數 [60]

<i>Parameter</i>	<i>Si</i>
E_{sa}	-4.2000
E_{pa}	1.7150
E_{sc}	-4.2000
E_{pc}	1.7150
E_{s^*a}	6.6850
E_{s^*c}	6.6850
V_{ss}	-8.3000
V_{xx}	1.7150
V_{xy}	4.5750
$V_{s_a p_c}$	5.7292
$V_{s_c p_a}$	5.7292
$V_{s^*_a p_c}$	5.3749
$V_{p_a s^*_c}$	5.3749
$d_{bond\ length}$	2.35 Å

[unit: eV]

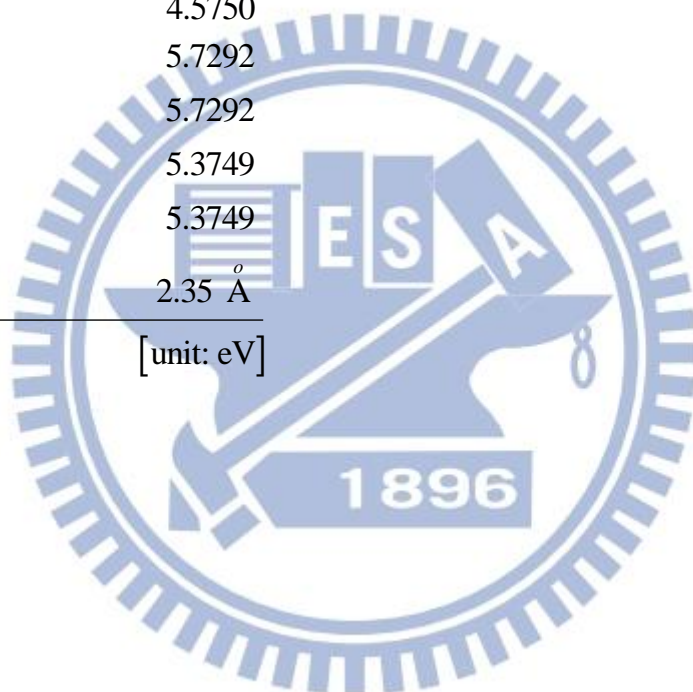


表 A-3 CdTe 在緊束縛 sp3s*模型且考慮電子自旋效應的材料參數[47]

Parameter	<i>CdTe</i>
E_{sa}	-8.8910
E_{pa}	0.9150
E_{s^*a}	7.0000
E_{sc}	-0.5890
E_{pc}	4.3150
E_{s^*c}	7.5000
V_{ss}	-4.7790
V_{xx}	2.3550
V_{xy}	4.1240
$V_{s_a p_c}$	1.7390
$V_{s_c p_a}$	4.7670
$V_{s^*_a p_c}$	1.9490
$V_{s^*_c p_a}$	2.6490
Δ_a	1.1010
Δ_c	0.0390
$d_{bond\ length}$	2.8060 Å

[unit: eV]

表 A-4 Si 在緊束縛 sp3d5 模型的材料參數 [16]

Parameter	Si
a	5.42709 Å
E_{sa}	-4.1529
E_{pa}	3.0471
E_{sc}	-4.1529
E_{pc}	3.0471
E_{s^*a}	100.0000
E_{s^*c}	100.0000
E_{dat}	6.9900
E_{dae}	19.5033
E_{dct}	6.9900
E_{dce}	19.5033
$ss\sigma$	-2.0575
$s^*s^*\sigma$	0.0000
$s_a^*s_c^*\sigma$	0.0000
$s_a^*s_c^*\sigma$	0.0000
$s_a p_c \sigma$	2.5605773113694497
$s_c p_a \sigma$	2.5605773113694497
$s_a^* p_c \sigma$	0.0000
$s_c^* p_a \sigma$	0.0000
$s_a d_c \sigma$	0.2022
$s_c d_a \sigma$	0.2022
$s_a^* d_c \sigma$	0.0000
$s_c^* d_a \sigma$	0.0000
$pp\sigma$	2.639425
$pp\pi$	-0.55205
$p_a d_c \sigma$	-1.29655
$p_c d_a \sigma$	-1.29655
$p_a d_c \pi$	-2.84875
$p_c d_a \pi$	-2.84875
$dd\sigma$	-0.262025
$dd\pi$	3.41465
$dd\delta$	-1.47080

[unit: eV]

表 A-5 Si 在緊束縛 sp3d5s*模型的材料參數與氫原子參數[16]

Parameter	Si
a	5.42709 Å
E_s	-2.15168
E_p	4.22925
E_d	13.78950
E_{s^*}	19.11650
$ss\sigma$	-1.95933
$s^*s^*\sigma$	-4.24135
$s^*s\sigma$	-1.52230
$sp\sigma$	3.02562
$s^*p\sigma$	3.15565
$sd\sigma$	-2.28485
$s^*d\sigma$	-0.80993
$pp\sigma$	4.10364
$pp\pi$	-1.51801
$pd\sigma$	-1.35554
$pd\pi$	2.38479
$dd\sigma$	-1.68136
$dd\pi$	2.58880
$dd\delta$	-1.81400
λ	0.01989
	[unit: eV]

氫原子參數

E_s^H	$ss\sigma^{HSi}$	$ss^*\sigma^{HSi}$	$sp\sigma^{HSi}$	$sd\sigma^{HSi}$
0.9998400	-3.999720	-1.697700	4.251750	-2.105520

unit:eV

附錄 B:Slater-Koster 有效鍵結參數表

表 B-1 Slater-Koster 方向餘弦(l,m,n)與有效鍵結參數表:[41]

$t_{s,s}^{nm}$	$= ss\sigma^{nm}$
t_{s,p_x}^{nm}	$= l \cdot sp\sigma^{nm}$
t_{p_x,p_x}^{nm}	$= l^2 \cdot pp\sigma^{nm} + (1-l^2) \cdot pp\pi^{nm}$
t_{p_x,p_y}^{nm}	$= lm \cdot (pp\sigma^{nm} - pp\pi^{nm})$
t_{p_x,p_z}^{nm}	$= ln \cdot (pp\sigma^{nm} - pp\pi^{nm})$
$t_{s,d_{xy}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot lm \cdot sd\sigma^{nm}$
$t_{s,d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot (l^2 - m^2) \cdot sd\sigma^{nm}$
$t_{s,d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= (n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot sd\sigma^{nm}$
$t_{p_x,d_{xy}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot l^2 m \cdot pd\sigma^{nm} + m(1-2l^2) \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_x,d_{yz}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot lmn \cdot pd\sigma^{nm} - 2 \cdot lmn \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_x,d_{zx}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot l^2 n \cdot pd\sigma^{nm} + n(1-2l^2) \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_x,d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot l(l^2 - m^2) \cdot pd\sigma^{nm} + l(1-l^2 + m^2) \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_y,d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot m(l^2 - m^2) \cdot pd\sigma^{nm} - m(1+l^2 - m^2) \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_z,d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot n(l^2 - m^2) \cdot pd\sigma^{nm} - n(l^2 - m^2) \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_x,d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= l(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot pd\sigma^{nm} - \sqrt{3} \cdot ln^2 \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_y,d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= m(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot pd\sigma^{nm} - \sqrt{3} \cdot mn^2 \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{p_z,d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= n(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot pd\sigma^{nm} + \sqrt{3} \cdot n(l^2 + m^2) \cdot pd\pi^{nm}$
$t_{d_{xy},d_{xy}}^{nm}$	$= 3 \cdot l^2 m^2 \cdot dd\sigma^{nm} + (l^2 + m^2 - 4 \cdot l^2 m^2) \cdot dd\pi^{nm} + (n^2 + l^2 m^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{xy},d_{yz}}^{nm}$	$= 3 \cdot lm^2 n \cdot dd\sigma^{nm} + ln(1-4m^2) \cdot dd\pi^{nm} + ln(m^2 - 1) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{xy},d_{zx}}^{nm}$	$= 3 \cdot l^2 mn \cdot dd\sigma^{nm} + mn(1-4l^2) \cdot dd\pi^{nm} + mn(l^2 - 1) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{xy},d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{3}{2} \cdot lm(l^2 - m^2) \cdot dd\sigma^{nm} + 2 \cdot lm(m^2 - l^2) \cdot dd\pi^{nm} + \frac{1}{2} \cdot lm(l^2 - m^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{yz},d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{3}{2} \cdot nm(l^2 - m^2) \cdot dd\sigma^{nm} - mn(1+2(l^2 - m^2)) \cdot dd\pi^{nm} + mn(1+\frac{1}{2}(l^2 - m^2)) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{zx},d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{3}{2} \cdot nl(l^2 - m^2) \cdot dd\sigma^{nm} + nl(1-2(l^2 - m^2)) \cdot dd\pi^{nm} - nl(1-\frac{1}{2}(l^2 - m^2)) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{xy},d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot lm(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma^{nm} - 2\sqrt{3} \cdot lmn^2 \cdot dd\pi^{nm} + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1+n^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{yz},d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot mn(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma^{nm} + \sqrt{3} \cdot mn(l^2 + m^2 - n^2) \cdot dd\pi^{nm} - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2 + m^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{zx},d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= \sqrt{3} \cdot ln(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma^{nm} + \sqrt{3} \cdot ln(l^2 + m^2 - n^2) \cdot dd\pi^{nm} - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2 + m^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{x^2-y^2},d_{x^2-y^2}}^{nm}$	$= \frac{3}{4} \cdot (l^2 - m^2)^2 \cdot dd\sigma^{nm} + (l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2) \cdot dd\pi^{nm} + (n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{x^2-y^2},d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot (l^2 - m^2)(n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)) \cdot dd\sigma^{nm} + \sqrt{3} \cdot n^2(m^2 - l^2) \cdot dd\pi^{nm} + \frac{1}{4}\sqrt{3}(1+n^2)(l^2 - m^2) \cdot dd\delta^{nm}$
$t_{d_{3z^2-r^2},d_{3z^2-r^2}}^{nm}$	$= (n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2))^2 \cdot dd\sigma^{nm} + 3 \cdot n^2(l^2 + m^2) \cdot dd\pi^{nm} + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2 \cdot dd\delta^{nm}$