



HAL
open science

Etude théorique des états d'électrons et de donneurs dans les boites quantiques de semi-conducteurs

Bartlomiej Szafran

► **To cite this version:**

Bartlomiej Szafran. Etude théorique des états d'électrons et de donneurs dans les boites quantiques de semi-conducteurs. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ007S . tel-01775384

HAL Id: tel-01775384

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775384>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

6 102957

THESE

présentée sous la co-tutelle

**d'Université de Metz et
d' Université des Mines et de la Métallurgie à Cracovie (AGH)**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en PHYSIQUE

**d'UNIVERSITE de METZ et
d'UNIVERSITE des MINES et de la METALLURGIE à CRACOVIE**

par

Bartłomiej SZAFRAN

***Etude théorique des états d'électrons et de donneurs dans les
boîtes quantiques de semi-conducteurs***

soutenue le 21 janvier 2000

à la Faculté de Physique et des Techniques Nucléaires
Université des Mines et de la Métallurgie, Cracovie

Jury :

- | | |
|-----------------|---|
| A. Lenda | Professeur à l'Université A.G.H. de Cracovie (Président) |
| J. L. Bretonnet | Professeur à l'Université de Metz |
| F. Dujardin | Maître de Conférence habilité à l'Université de Metz |
| A. Kreft | Professeur à l'Université A.G.H de Cracovie |
| J. Adamowski | Professeur à l'Université A.G.H de Cracovie (co-directeur de thèse) |
| B. Stébé | Professeur à l'Université de Metz (co-directeur de thèse) |

Rapporteurs :

- | | |
|----------------|--|
| A. Maksymowicz | Professeur à l'Université A.G.H. de Cracovie |
| J. Spalek | Professeur à l'Université Jagellon de Cracovie |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20000833
Cote	S/M3 00/7
Loc	Magasin

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 304932 7

The thesis deals with electronic properties of semiconductor quantum dots. In semiconductor quantum dots the motion of charge carriers is limited in all three dimensions to a range of order of nanometers. The limitation of the accessible space leads to a full discrete quantization of electron energy levels. For this reason the systems of electrons confined in quantum dots are called *artificial atoms*, which are the subject of the thesis.

This document includes the Polish version of the thesis accompanied by a resume in French and the author's publications. The thesis is divided into seven chapters.

First Chapter is a short introduction to the physics of semiconductor quantum dots.

In the second Chapter the accuracy of the Hartree-Fock (HF) method applied to semiconductor quantum dots is considered. It is shown that the HF method is a reliable computational tool for the quantum dots of small and intermediate sizes.

Chapter 3 gives the theoretical description of electron systems confined in spherical quantum dots with a realistic confinement potential in the form of finite quantum well. The maximum number of confined electrons as function of the range and depth of the confinement potential has been discussed.

In Chapter 4 a numerical proof of stability of excited states of the confined D^- centre has been given. The possibility of experimental observation of confined donor states has been presented.

Chapter 5 is devoted to a theoretical description of single-electron charging of self-assembled quantum dots. A three-dimensional cylindrical potential well of finite depth has been taken as an approximation of the real confinement potential. The results of the present theoretical calculations very well agree with the data of the capacitance-spectroscopy measurements.

Chapter 6 presents a self-consistent Schroedinger-Poisson scheme applied to a gated vertical quantum dot. The model takes into account the screening effects, phenomena at the semiconductor/metal interface, Coulomb coupling between the confined charge and the space charge of ionized donor impurities. The dependence of the lateral confinement potential on the gate voltage has been determined. The borders of the Coulomb blockade region as functions of source-drain voltage and external magnetic field have been estimated. An excellent agreement with the experimental data has been obtained.

Conclusions and summary are given in Chapter 7.

Introduction

Ce texte est un résumé de la version polonaise de la thèse intitulée *Etude théorique des états d'électrons et de donneurs dans les boîtes quantiques de semi-conducteurs*. Il constitue une revue des articles publiés avec la participation du doctorant [A1-A17].

Les boîtes quantiques (*quantum dots*, ou « *points quantiques* ») de semi-conducteur [1-3] sont devenues récemment un sujet d'intense recherche théorique et expérimentale. Ce domaine de la physique possède un grand intérêt, aussi bien du point de vue des applications possibles, que de la physique purement théorique. Le but de l'étude, dont les résultats principaux sont présentés dans la thèse et dans les publications [A1-A17], était d'expliquer les nouvelles propriétés électroniques des points quantiques et de décrire de façon quantitative leurs caractéristiques récemment mesurées [4-6].

Les nanostructures de semi-conducteur, dans lesquelles l'espace accessible aux porteurs de charges est limité dans les trois dimensions spatiales à une région de quelques dizaines de nanomètres, sont appelées *les points quantiques*. Cette limitation de l'espace peut être due à la composition chimique des nanostructures et (ou) à l'application de champs électriques externes. Comme dans les cas des atomes, les niveaux énergétiques des électrons et des trous confinés dans les points quantiques sont discrets. Les états quantiques correspondants manifestent donc des propriétés similaires à celles des couches électroniques des atomes. Pour cette raison, les systèmes de porteurs de charges confinés dans les points quantiques ont été nommés *les atomes artificiels* [7-8].

Les premiers points quantiques, dont les propriétés électroniques ont été étudiées expérimentalement [7,9-11], possédaient une taille inférieure à un micromètre (mais supérieure à 100 nm) et contenaient environ 100 électrons dans la bande de conduction. Les premières observations des propriétés électroniques ont montré que les énergies d'excitations optiques et les énergies de chargement étaient presque indépendantes du nombre d'électrons confinés. Ces propriétés pouvaient s'inscrire dans un modèle classique de condensateur [7] ou dans un modèle simple quantique d'un oscillateur

harmonique bidimensionnel [8]. La réalisation de nouveaux points quantiques de dimensions plus petites (<100 nm) a conduit à une augmentation prononcée de l'effet quantique de taille [1-3], et par conséquent, à l'observation d'effets qualitativement nouveaux : une forte dépendance des énergies de chargement du nombre d'électrons confinés [4-6], un chargement des points quantiques par remplissage de couches d'atome artificiel [4-6], une limitation de la charge maximale pouvant être contenue dans un point quantique [4], une dépendance des énergies de transitions optiques du nombre d'électrons, appelé « blocage de Pauli » [12]. L'explication de certains de ces effets, comme le nombre maximal fini d'électrons confinés ainsi que l'interprétation quantitative des résultats de spectroscopie de transport [5-6] et de capacité [4] de points quantiques contenant $N < 20$ électrons n'était pas possible dans le cadre du modèle d'oscillateur harmonique bidimensionnel, utilisé le plus souvent [1-3,8] comme approximation du potentiel de confinement dans ces nanostructures. La thèse présentée a été consacrée à l'explication théorique de ces nouveaux effets.

Corrélations électron-électron dans les points quantiques

L'approximation de la masse effective a été utilisée dans la thèse et dans les publications [A1-A17] pour la description des électrons confinés dans la bande de conduction. La plupart des résultats ont été obtenue avec la méthode de Hartree-Fock. La précision de cette méthode pour le problème des électrons confinés dans les points quantiques a été étudiée dans la publication [A1]. Afin d'estimer la précision de la méthode de Hartree-Fock et l'importance des effets de corrélation entre les électrons confinés, nous avons effectué le calcul pour les niveaux singulet et triplet les plus bas d'un couple d'électrons dans le potentiel d'un oscillateur harmonique a symétrie sphérique ou cylindrique. Ce potentiel permet de séparer les mouvements relatif et du centre de masse des électrons. Grâce á cette séparation, les valeurs propres de l'énergie des deux électrons peuvent être estimées numériquement avec une précision arbitraire. Le calcul numérique (dans le cas de GaAs [13]) a été effectué dans le cadre de la méthode d'extraction et d'orthogonalisation [14,15]. Les résultats ont été comparés avec les valeurs obtenues par la version non-restreinte (*unrestricted*) de la méthode Hartree-Fock [A5, A13]. Cette étude a montré que la méthode de Hartree-Fock fournissait des

estimations très précises des valeurs de l'énergie totale pour les points de taille petite ou moyenne (<100nm). Nous avons montré que la précision relative de la méthode de Hartree-Fock diminue avec la taille du point quantique et que cette méthode est plus précise pour des états triplets que pour des états singulets. La méthode d'extraction a démontré [A1] que l'état fondamental du couple d'électrons dans un confinement harmonique possède toujours la symétrie singulet. De plus, le plus bas niveau singulet ainsi que le plus bas niveau triplet deviennent dégénérés dans la limite des grandes tailles tandis que les fonctions de corrélations de paires pour ces deux états se rapprochent lorsque la taille augmente pour devenir identique dans la limite d'un oscillateur de longueur infinie. Nous avons constaté que la différence de précision de la méthode de Hartree-Fock pour les deux états conduit à une "transition de phase" fictive. Pour une longueur d'oscillateur supérieure à +/- 200 nm la méthode de Hartree-Fock prédit que l'état fondamental est de symétrie triplet. Ce résultat a été déjà publié par Fujito et al. [13]. Les résultats de la publication [A1] montrent cependant que cette "transition de phase" est due à l'omission des effets corrélatifs. En conclusion, les résultats présentés en Ref. [A1] montrent que la méthode Hartree-Fock conduit à des résultats de précision suffisante pour des points quantiques dont la taille transverse est inférieure à 100 nm, et qu'elle peut être appliquée avec succès aux structures réelles dont les dimensions ne dépassent pas cette valeur.

Electrons dans les points quantiques sphériques

La théorie des systèmes à plusieurs électrons confinés dans des points quantiques de symétrie sphérique a été présentée dans les articles [A2-A5]. Cette théorie est fondée sur le modèle du confinement en forme de puits quantique fini, résultant du décalage relatif entre les minima des bandes de conduction dans les matériaux constituant le point quantique et son entourage. Ce décalage est à l'origine du confinement des porteurs de charge dans les nanocristaux semi-conducteur dans des matrices isolantes [16] ou dans les points quantiques auto-organisés [4] (*self-assembled quantum dots*). Tous les travaux théoriques relatifs aux systèmes électroniques dans les points quantiques publiés auparavant utilisaient soit le modèle d'oscillateur harmonique [13,17-24], soit (rarement) celui d'un puits de potentiel infini [25-28]. Ces potentiels possèdent

une profondeur infinie et le seuil du continuum n'y est pas défini. Ils peuvent donc, en principe et contre toute évidence, lier un nombre infini d'électrons. D'autre part, l'extension spatiale du modèle harmonique le plus souvent utilisé est également infinie. Les résultats présentés dans les articles [A2-A5] sont les premiers à avoir été obtenus à l'aide d'un modèle de confinement à étendue et à profondeur bien déterminée et finie. Ce modèle a permis, pour la première fois, d'apporter une interprétation physique claire à la création d'états liés à plusieurs électrons dans les points quantiques. Une nouvelle notion de "capacité quantique", définie comme le nombre maximal d'électrons pouvant être localisés dans un point quantique, a été introduite [A2-A5]. Nous avons déterminé la capacité quantique en fonction du rayon et de la profondeur du puits de potentiel. Le mécanisme de remplissage des couches d'atomes artificiels à symétrie sphérique a été décrit en termes de potentiels chimiques, d'énergies de chargement, de capacité électrostatique et de valeurs critiques pour la liaison des systèmes à N électrons ($N = 1, \dots, 20$). Les résultats ont été comparés avec le modèle classique du point quantique [29]. Les énergies de transitions radiatives ont été calculées pour un nombre variable d'électrons confinés. Il a été démontré que les énergies de transition du même type dépendent très peu du nombre d'électrons. Dans les travaux antérieurs, cette caractéristique (observée expérimentalement) avait été attribuée uniquement au potentiel harmonique, et constituait l'argument principal pour l'application du modèle harmonique du confinement dans les points quantiques. Les résultats des articles [A2-A5] ont été obtenus à l'aide de la méthode variationnelle ainsi que de la méthode de Hartree-Fock non-restreinte (unrestricted Hartree-Fock method), et à l'aide de la méthode de Monte-Carlo pour les problèmes classiques.

Centres donneurs dans les points quantiques sphériques

Les propriétés des matériaux semi-conducteurs, et plus particulièrement le type de conductivité, la concentration des porteurs, la longueur d'écrantage etc... peuvent être modifiées avec une grande souplesse grâce au dopage. Pour cette raison, les propriétés des impuretés constituent l'un des problèmes fondamentaux de la physique des semi-conducteurs. L'étude de ces propriétés est aussi d'un grand intérêt théorique. Dans les cristaux massifs, une impureté de type donneur neutre (D^0), constituée par un centre

d'impureté positif et par un électron lié à ce centre, possède un nombre infini d'états liés, comme son analogue de la physique atomique, l'atome d'hydrogène. De plus, il est bien connu que dans les cristaux massifs, le donneur chargé (D^-), qui résulte de la localisation d'un électron additionnel par un centre D^0 , ne possède qu'un seul état lié stable (état fondamental très faiblement lié). Cette situation est analogue à celle que l'on observe en physique atomique pour l'ion H^- . Le confinement quantique dans les points quantiques est à l'origine d'une augmentation importante de l'énergie de liaison des centres D^0 et D^- [30-35].

Dans les articles [A2-A6] le doctorant et ses collaborateurs ont étudié les propriétés des impuretés de type donneur dans les points quantiques sphériques en utilisant le modèle de confinement du puits fini à symétrie sphérique et la méthode variationnelle. Contrairement aux hypothèses émises par les auteurs de travaux plus anciens [33], fondées sur une définition erronée de l'énergie de liaison, il a été démontré [A2-A5] que le potentiel de confinement du point quantique peut stabiliser les états excités du centre D^- , ainsi que les états du centre D^{2-} . Nous avons discuté de la possibilité de l'observation expérimentale de ces états [A18]. Les résultats, présentés dans les références [A2-A5], montrent que l'observation des états donneurs sera impossible (ou très difficile) dans le spectre d'absorption de points quantiques, car les raies d'excitations optiques de points quantiques "dopés" sont très proches de celles de points quantiques ne possédant pas de centre d'impureté. Par contre, il a été constaté [A18] que l'observation de ces états serait possible dans les expériences mesurant les potentiels chimiques (spectroscopie de transport [5,6] et de capacité[4]).

Une de conséquence du renforcement de la localisation des électrons liés aux impuretés par le confinement quantique est l'augmentation de couplage électron - phonon, qui stabilise les centres donneurs. Ce phénomène a été décrit en Ref [A9] pour le centre D^- dans une boîte quantique sphérique et pour le centre D^0 dans un puits quantique bidimensionnel en Refs [A10, A11].

Points quantiques de forme du cylindrique

La théorie des systèmes électroniques confinés dans les points quantiques avec un potentiel de puits sphérique a été généralisée au cas d'un confinement de symétrie plus basse, et plus particulièrement aux points quantiques à symétrie cylindrique [A12, A13]. Plusieurs types des points quantiques, par exemple les points quantiques auto-organisés [4], ou bien le transistor à un électron [5,6], possèdent une forme qui peut être approchée par un cylindre. Puisque les études expérimentales des propriétés électroniques de ces structures sont souvent effectuées en présence d'un champ magnétique externe orienté parallèlement à l'axe du cylindre, nous en avons tenu compte dans nos calculs numériques [A12, A13]. Nous avons utilisé un potentiel de confinement en forme de puits rectangulaire fini. Le modèle a été appliqué à l'interprétation des résultats de spectroscopie de capacité de points quantiques auto-organisés InAs/GaAs [4]. Les points quantiques auto-organisés sont maintenant intensivement étudiés. La facilité relative de leur fabrication et leurs propriétés optiques extraordinaires permettent d'espérer leurs applications industrielles dans les années à venir.

Dans les travaux antérieurs, un potentiel du confinement réaliste (c'est à dire à étendue et profondeur finies) a été utilisé seulement pour l'étude des états à un électron dans des points quantiques auto-organisés [36-38]. En particulier, Wójs et Hawrylak ont montré que les propriétés qualitatives des systèmes à plusieurs électrons dans les points auto-organisés peuvent être décrites par le modèle d'oscillateur harmonique bidimensionnel [39]. Le succès qualitatif de ce modèle est facile à comprendre, car la géométrie des points quantiques auto-organisés est plutôt plate (diamètre moyen de l'ordre de 20 nm et hauteur moyenne de 6 nm [4]). L'article de Warburton *et al.* [40] montre néanmoins que dans le modèle d'oscillateur harmonique bidimensionnel on ne peut pas reproduire les spectres de capacité observés [4]. Ces auteurs ont été contraints de découpler deux paramètres non indépendants du potentiel : la longueur d'oscillateur et sa fréquence, et de les traiter comme paramètres d'ajustement indépendants, afin d'obtenir un accord quantitatif avec l'expérience. De plus, l'anharmonicité du potentiel de confinement dans les points quantiques auto-organisés a été démontrée expérimentalement dans une étude de la magnéto-absorption [12].

barrières, les couches de GaAs ne contenaient pas d'impuretés. La concentration des impuretés augmente avec la distance de barrières. Les couches de GaAs à 300 nm du centre du puits InGaAs étaient semi-métalliques et servaient de contacts pour la source et le drain. Une colonne cylindrique a été découpée dans le système de couches planaire à l'aide de la combinaison de différentes techniques de lithographie. Une électrode métallique de type Schottky (électrode de grille) a ensuite été déposée autour du puits quantique InGaAs. Le potentiel de confinement du puits quantique résultant du champ électrique de l'électrode de grille, repoussant les électrons vers l'axe du cylindre, crée un confinement à trois dimensions pour les électrons de la bande de conduction. Le point quantique était rempli par les électrons jusqu'au niveau de Fermi des électrodes de la source et du drain. Le nombre d'électrons confinés était contrôlé par le potentiel d'électrode de la grille. Les caractéristiques du courant ont présenté un phénomène de « blocage Coulombien » (*Coulomb blockade*). Ce phénomène consiste au « blocage » du courant électrique pour certaines valeurs bien déterminées du potentiel appliqué aux électrodes. Dans le puits quantique, le transport de charges de la source au drain n'était possible que si le potentiel chimique des N électrons appartenait à un domaine énergétique déterminé par les niveaux de Fermi des électrodes de la source et du drain. Cette structure représente un prototype du transistor à un électron [42,43]. Pour une petite différence de potentiel de la source et du drain, les pics de courant en fonction du potentiel de grille ont été observés [5,6]. Entre les pics, le courant était nul, et le nombre d'électrons confinés restait fixé. Les intervalles de potentiel de grille, où le courant s'annulait, diminuaient lorsque la différence de potentiel source-drain augmentait. Les régions de courant nul sur le plan potentiel de grille / potentiel source-drain avaient une forme de type « diamants » très caractéristique [6]. Le comportement des pics de courant en fonction du champ magnétique externe a montré une évolution de l'état fondamental jusqu'à l'état de complète polarisation [6].

Contrairement au cas des expériences de spectroscopie de capacité de points auto-organisés [4], l'électrostatique du point [5,6] contrôlée par l'électrode de grille est extrêmement complexe. Le confinement quantique est ici d'origine à la fois structurelle et électrique. De ce fait, un modèle complet pour toute la structure a dû être mis au point [A14-A17] afin de déterminer la dépendance du potentiel de confinement latéral de celui du potentiel de grille. Le modèle [A14-A16] tient compte de la géométrie du

Les résultats présentés dans la thèse et dans les articles [A12, A13] constituent la première description cohérente des états à plusieurs électrons confinés dans les points quantiques auto-organisés et conduisant à un excellent accord avec les données expérimentales. Le spectre de capacité de systèmes à N électrons ($N = 1, \dots, 8$) dans un champ magnétique externe, ainsi que les valeurs critiques du champ magnétique induisant un changement de symétrie de l'état fondamental d'atomes artificiels, ont été reproduits avec une très bonne précision. De plus, la simulation numérique a confirmé les résultats récents [41] de spectroscopie de rayons X relatifs à la composition chimique des points quantiques, et plus particulièrement la diffusion des atomes d'indium dans la matrice GaAs. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, qui, comme nous l'avons démontré Ref. [A1], devrait fournir les estimations très précises de la valeur exacte de l'énergie totale pour ces petites dimensions spatiales. L'accord avec l'expérience confirme cette hypothèse. Le même modèle a été utilisé pour discuter de l'influence de la géométrie de la nanostructure sur la symétrie de l'état fondamental de systèmes à plusieurs électrons et sur la charge maximale qui peut être emmagasinée dans les points quantiques cylindriques (capacité quantique). Nous avons prédit [A13] un comportement qualitatif nouveau pour des systèmes confinés dans les points quantiques à diamètre et hauteur comparables soumis à un champ magnétique externe. La validité ainsi que les limites des modèles bidimensionnels, qui ont été souvent utilisés par le passé, a été discutée.

Point quantique contrôlé par une électrode de grille

En 1996 Tarucha *et al.* [5,6] ont annoncé la fabrication d'un point quantique contrôlé par une électrode de grille et présenté ses caractéristiques électriques, et plus particulièrement les valeurs du courant circulant entre les électrodes de la source et du drain en fonction du potentiel de la grille ainsi que de la valeur d'un champ magnétique externe. Cette structure a été réalisée dans un système de couches planaires, avec le puits quantique InGaAs au centre, entouré par les barrières de AlGaAs. Au-dessous et au-dessus du système puits/barrières, ont été déposées des couches de GaAs, dopées sélectivement avec des impuretés de Si (de type n). Dans le voisinage direct des

dispositif, de sa déviation par rapport à la symétrie cylindrique idéale, de la densité du dopage modulé ainsi que des effets sur le contact métal/semi-conducteur (barrière de Schottky). Le potentiel électrostatique, dont dépend le potentiel du confinement latéral, ainsi que la concentration de charge spatiale d'impuretés ionisées pour les différents potentiels appliqués, ont été obtenus par résolution de l'équation de Poisson à l'aide d'une méthode de relaxation différentielle. Il a été montré que l'écrantage du potentiel de l'électrode de grille par les centres donneurs ionisés est essentiel pour l'interprétation des données expérimentales. Nous avons constaté que le potentiel de confinement latéral dépend de façon extrêmement non-linéaire du potentiel de grille, et que le potentiel latéral dévie de façon appréciable de la forme parabolique du potentiel harmonique.

Dans le point quantique [5,6] il y a un fort couplage Coulombien entre la distribution de charge spatiale d'impuretés ionisées et la densité de la charge confinée dans la couche InGaAs. Aucune de ces grandeurs n'est connue *a priori*. Les équations de Poisson et de Schrödinger ont dû être résolues de manière auto-cohérente. Au départ du schéma itératif, une charge ponctuelle de N électrons a été introduite. La résolution de l'équation de Poisson fournissait alors le potentiel externe pour l'équation de Schrödinger, qui a été traitée à l'aide de la méthode de Hartree-Fock non-restreinte. La résolution du système des équations de Hartree-Fock a permis de déterminer la densité des charges confinées, qui était ensuite réintroduite dans l'équation de Poisson. La convergence était obtenue après deux à trois itérations. Nous avons ainsi obtenu le potentiel chimique des N électrons par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes de la source et du drain. Cette démarche peut rendre possible la détermination du nombre des électrons confinés ainsi que des potentiels correspondants aux pics de courant source-drain.

Un excellent accord quantitatif a été obtenu [A14-A16] pour les positions des pics et les limites des régions de blocage Coulombien en fonction des potentiels des électrodes et du champ magnétique externe. Dans les travaux antérieurs, [44-47], seul le comportement qualitatif des systèmes confinés a été prédit, à l'aide d'un potentiel de confinement latéral harmonique, indépendant du potentiel de grille. De ce fait, ces auteurs n'ont pu que reproduire qualitativement le remplissage de couche d'atomes

artificiels quasi-bidimensionnels. Le problème lié à la forme de type diamants n'a jamais été abordé auparavant du point de vue théorique. La variation du rayon de localisation des électrons avec le potentiel de grille, observée dans les spectres sous le champ magnétique externe, a été décrite pour la première fois.

Sommaire

La thèse présentée contient une description théorique des propriétés électroniques les plus intéressantes des points quantiques. Différents types de points quantiques ont été étudiés : les nanocristaux de semi-conducteurs, les points quantiques auto-organisés, les points quantiques contrôlés par une électrode de grille. L'utilisation d'un modèle réaliste pour le potentiel de potentiel a permis de déterminer la capacité quantique des points sphériques et cylindriques et de prédire les propriétés des états excités liés du centre D^- confiné. L'influence du champ magnétique ainsi que de la géométrie de la nanostructure sur la symétrie de l'état fondamental des systèmes à plusieurs électrons a été discutée.

La description théorique a été vérifiée par comparaison des résultats numérique avec les données expérimentales. La théorie présentée a fourni la première interprétation réaliste et quantitative des résultats de spectroscopie de capacité de points quantiques auto-organisés InAs/GaAs dans un champ magnétique externe. Un modèle complet du dispositif de point quantique contrôlé par une électrode de grille et une solution auto-cohérente des équations de Poisson et de Schrödinger a permis de décrire théoriquement de façon quantitative toutes les propriétés électroniques observées.

Références bibliographiques

- [A1] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Electron-electron correlation in quantum dots", *Physica E* - sous presse.
- [A2] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, B. Stébé, "Formation of bound electron pairs in semiconductor quantum dots", *Molec. Phys. Rep.* **21** (1998) 89-91.
- [A3] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Ground and excited states of few-electron systems in spherical quantum dots", *Physica E* 4 (1999) 1.
- [A4] J. Adamowski, B. Szafran, S. Bednarek, B. Stébé, "Few-electron artificial atoms", *Few-Body Systems Suppl.* **10** (1999) 189.
- [A5] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, "Many-electron artificial atoms", *Phys. Rev. B* **59** (1999) 13036.
- [A6] B. Szafran, J. Adamowski, B. Stébé, "Ground and excited states of D- centres in semiconductor quantum dots", *Materials Sci. Forum* **258-263** (1997) 1707.
- [A7] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, B. Stébé, "Influence of donor impurity on optical transitions in quantum dots", *Phys. Stat. Sol. B* **210** (1998) 677.
- [A8] B. Szafran, J. Adamowski, B. Stébé, "Energy spectrum of D- centres in spherical quantum dots", *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 7575.
- [A9] B. Szafran, B. Stébé, J. Adamowski, S. Bednarek, "Effect of the electron-phonon coupling on the ground state of a D- center in a spherical quantum dot" *Phys. Rev. B* **60** (1999) 15558.
- [A10] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, I. Essaoudi, B. Stébé, "Optical properties of bound polaron in quantum wells", *NATO Advanced Research Workshop, Jaszowiec Poland, June 12-16 (1999)* - sous presse.
- [A11] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, I. Essaoudi, B. Stébé, "Phonon resonances in optical spectra of donors in quantum wells", *Physica B* **273-274** (1999) 945.
- [A12] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Single-electron charging of self-assembled quantum dots", *Thin Solid Films* - sous presse.
- [A13] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Few-electron systems in quantum cylinders", *Phys. Rev. B* **61** (2000) - sous presse.

- [A14] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, "MBE-grown quantum dot and its current-voltage characteristics", *Thin Solid Films* - sous presse.
- [A15] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, "Quantum Coulomb blockade in gate-controlled quantum dots", *Microelec. Eng.* - sous presse.
- [A16] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, " Solution of Poisson-Schrödinger problem for a single-electron transistor ", *Phys. Rev. B* **61** (2000), sous presse.
- [A17] B. Szafran, S. Bednarek, J. Adamowski, "Theoretical description of shell filling in cylindrical quantum dots", *Acta Phys. Polon. A* **94** (1998) 555.
- [A18] B. Szafran, „Opis teoretyczny stanów elektronowych i donorowych w półprzewodnikowych kropkach kwantowych” (thèse, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 1999).
- [1] G. Timp (ed.), *Nanotechnology* (Springer-Verlag, New York, 1999).
- [2] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wójs, *Kropki kwantowe* (Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1996).
- [3] L. Banyai, W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [4] B.T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R.J. Luyken, J.P. Kotthaus, S. Huant, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6764.
- [5] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3613.
- [6] L.P. Kouwenhoven, T.H. Oosterkamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eto, D.G. Austing, T. Honda, S. Tarucha, *Science* **278** (1997) 1788.
- [7] M.A. Kastner, *Phys. Today* **46** (1993) 24.
- [8] P.A. Maksym, T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1990) 108.
- [9] M.A. Reed, R.T. Batre, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.M. Frensley, J.W. Lee, H.D. Smith, *J. Vacuum Sci. Technol. B* **4** (1986) 258.
- [10] T. Demel, D. Heitmann, P. Grambow, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 788.
- [11] B. Meurer, D. Heitmann, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1371.
- [12] M. Fricke, A. Lorke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, *Europhys. Lett.* **36** (1996) 197.

- [13] M. Fujito, A. Natori, and H. Yasunaga, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 9952.
- [14] R. Kosloff and H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* **127** (1986) 223.
- [15] D. Jovanovic and J.-P. Leburton, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 7474.
- [16] A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **42** (1993) 173.
- [17] P. Hawrylak, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 3347.
- [18] D. Pfannkuche, V. Gudmundsson, P.A. Maksym, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2244.
- [19] M. Macucci, K. Hess, and G.J. Iafrate, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2244.
- [20] F. Bolton, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 158.
- [21] H.-M. Müller and S.E. Koonin, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 14532.
- [22] J.-L. Zhu, Z.Q. Li, J.Z. Yu, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15819.
- [23] M. Eto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 3924.
- [24] M. Koskinen, M. Manninen, and S.M. Reimann, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1389.
- [25] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
- [26] G.W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1140.
- [27] D. Babić, R. Tsu, and R.F. Greene, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 14150.
- [28] M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Happo, and K. Horii, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1997) 9881.
- [29] J.R. Morris, D.M. Deaven, and K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **53** (1996) R1740.
- [30] J.L. Zhu, J.H. Zhao, W-H Duan, B.L Gu, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 7546.
- [31] J.L. Zhu, J.H. Zhao, J-J. Xiong, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1832.
- [32] J.L. Zhu, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 8780.
- [33] C. Büsser, C.R. Proetto, *J. Phys.: Condens Matter* **6** (1996) L131.
- [34] R. Buczko, F. Bassani, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 2667.
- [35] C. Joslin, S. Goldman, *J. Phys. B* **25** (1992) 1965.
- [36] A. Wójs, P. Hawrylak, S. Fafard, L. Jacak, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5604.
- [37] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 11969.
- [38] M.A. Cusack, P.R. Briddon, M. Jaros, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 2300.
- [39] A. Wójs, P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 10841.
- [40] R.J. Warburton, B.T. Miller, C.S. Dürr, C. Bödefeld, K. Karrai, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, S. Huant, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 16221.

- [41] P.D. Sivers, S. Malik, G. McPherson, D.Childs, C.Roberts, R. Murray, B.A. Joyce, H. Davock, Phys. Rev. B **58** (1998) R10127.
- [42] D.G. Austing, T. Honda, S. Tarucha, Semicon. Sci. Technol. **11** (1996) 388.
- [43] M.A. Kastner, Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 3.
- [44] O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, Physica B **256-258** (1998) 147.
- [45] M. Eto, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3924.
- [46] T. Ezaki, N. Mori, and C. Hamaguchi, Phys. Rev. B **56** (1997) 6428.
- [47] H. Tamura, Physica B **249-251** (1998) 210.

Electron-electron correlation in quantum dots

B. Szafran, J. Adamowski¹, S. Bednarek

*Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy
(AGH), Kraków, Poland*

Abstract

The problem of correlation has been studied for two-electron systems in semiconductor quantum dots with harmonic-oscillator confinement potentials of both the spherical and cylindrical symmetry. The eigenvalue problems have been solved by the iterative extraction-orthogonalization method, which provides the exact results for the harmonic-oscillator potential with arbitrary frequency. It is shown that – on the contrary to the previous results – in the absence of external magnetic field, the ground state is the spin singlet for quantum dots of arbitrary size, i.e., a singlet-triplet spontaneous "phase transition" does not occur. We have performed the comparative calculations using the Hartree-Fock method and shown that the previously predicted singlet-triplet "phase transition" results from the neglect of the electron-electron correlation. We have found that for sufficiently large quantum dots the singlet ground state becomes degenerate with the first excited triplet state and pair-correlation functions for these states are almost identical.

Keywords: Semiconductor nanostructures, Quantum dots, Artificial atoms, Hartree-Fock method

PACS codes: 73.20.Dx

1 Introduction

Bound atomlike states (artificial atoms) [1,2] can be created in a system of excess electrons confined in a semiconductor quantum dot if the "quantum capacity" [3] of the dot is sufficiently large. The properties of few-electron artificial atoms have been investigated in both the experimental [4–7] and theoretical papers [3,8–17]. The excess electrons in quantum dots are subjected

¹ Corresponding author. Tel.: +48 12 6172974; fax: +48 12 6340010; e-mail: adamowski@novell.ftj.agh.edu.pl.

to confinement potentials, which result from either heterojunction band offsets or potentials applied to external microelectrodes. In the theoretical papers, the confinement potentials are usually approximated by the following two model potentials: harmonic-oscillator potential and rectangular potential well. In our recent papers [3,17], we have studied the properties of few-electron [3] and many-electron [17] artificial atoms with the confinement potential assumed to be the spherical potential well of finite depth.

In the majority of the papers on quantum dots [18], the confinement potential was assumed in the form of the two-dimensional harmonic-oscillator potential. An application of this potential [8,11,14–16] to an interpretation of experimental data for cylindrical quantum dots is based on the assumption that the electrons are "frozen" in the ground state, which results from the size quantization of their motion in the growth (z) direction. However, this assumption neglects a finite extent of the electronic wave function in the z direction and requires an approximate treatment of the three-dimensional electron-electron Coulomb interaction [10]. In the present paper, in order to avoid these drawbacks we apply the three-dimensional model of the quantum dot. The many-electron system in the three-dimensional anisotropic harmonic-oscillator potential was studied with the use of the Hartree-Fock (HF) method by Fujito *et al.* [12], who argued that the many-electron ground state is completely spin-polarized for large quantum dots. In particular, the results [12] suggest that for the two electrons a spontaneous singlet-triplet "phase transition" appears for some critical size of the dot. Such phase transition would be an analog to the density-induced para-ferromagnetic phase transition studied by the Hartree-Fock [22,23] and Monte Carlo [24,25] methods for the electron gas with the uniform neutralizing background. The problem of two electrons in a spherically symmetric harmonic-oscillator potential was studied in papers [19–21]. For a particular set of oscillator frequencies the analytical solutions were found [19]. The singlet-triplet splitting between the two-electron energy levels was calculated [21] for the fixed oscillator frequency $\omega = 1/2$, which admits the analytical solutions [19]. However, the authors [21] did not study the singlet-triplet splitting in the weak-confinement regime, i.e., for large quantum dots, for which the density-induced phase transition was supposed [12].

The purpose of the present paper is to perform a systematic study of an influence of electron-electron correlation on a presumed singlet-triplet phase transition for quantum dots of arbitrary size. We assume the three-dimensional confinement of the electrons in the quantum dot and employ the harmonic-oscillator confinement potentials of both the spherical and cylindrical symmetry. We show that the previously predicted triplet ground state results from the omission of the correlation in the HF approximation. We have found a new property of two-electron quantum dots, namely, we predict that in large quantum dots the singlet and triplet states are nearly degenerate, i.e., their energy levels lie very close, but do not cross each other.

The paper is organized as follows: Section 2 consists of a theoretical model and basic analytical results, the numerical results are presented in Section 3, the discussion and conclusions are in Section 4, and the summary is in Section 5.

2 Theory

We consider the two-electron systems in quantum dots with the confinement potentials assumed to be the harmonic-oscillator potentials of either the spherical or cylindrical symmetry. The basic properties of two electrons confined in the spherically symmetric harmonic-oscillator potential have been discussed in papers [19,20]. We present here in more detail the problem of the electronic pair confined in the anisotropic harmonic-oscillator potential of the cylindrical symmetry. The Hamiltonian of this system has the form

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{m_e\omega_x^2}{2}(x_1^2 + x_2^2 + y_1^2 + y_2^2) + \frac{m_e\omega_z^2}{2}(z_1^2 + z_2^2) + \frac{\kappa e^2}{\epsilon_s|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (1)$$

where m_e is the band electron mass, ω_x and ω_z are the anisotropic harmonic-oscillator frequencies, $\kappa = 1/4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, and ϵ_s is the static dielectric constant. We introduce the center-of-mass position vector $\mathbf{R} = (X, Y, Z) = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$, relative-position vector $\mathbf{r} = (x, y, z) = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, the donor rydberg $R_D = m_e\kappa^2 e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_s^2$ as the unit of energy, and the donor Bohr radius $a_D = \epsilon_s \hbar^2 / m_e \kappa e^2$ as the unit of length. Then, Hamiltonian (1) takes on the form

$$\mathcal{H} = H_{CM} + H_{rel}, \quad (2)$$

where

$$H_{CM} = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + 2\gamma_x^2(X^2 + Y^2) + 2\gamma_z^2 Z^2 \quad (3)$$

is the center-of-mass Hamiltonian and

$$H_{rel} = -2\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{\gamma_x^2}{2}\rho^2 + \frac{\gamma_z^2}{2}z^2 + \frac{2}{r} \quad (4)$$

is the relative-motion Hamiltonian. In Eqs. (3) and (4), $\rho^2 = x^2 + y^2$, $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$, $\gamma_x = \hbar\omega_x/2R_D$, and $\gamma_z = \hbar\omega_z/2R_D$. Since Hamiltonian (4) commutes with the operator L_z^{op} of z -component of angular momentum, we can project it onto a subspace of states with the definite eigenvalues of L_z^{op} and

write it down in the cylindrical coordinates. We obtain

$$H = 2 \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{M^2}{\rho^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\gamma_x^2}{4} \rho^2 + \frac{\gamma_z^2}{4} z^2 + \frac{1}{r} \right), \quad (5)$$

where M is the quantum number of z -component of angular momentum.

For the three-dimensional spherical harmonic-oscillator potential, the corresponding relative-motion Hamiltonian projected onto a the subspace of states with the definite angular momentum has the form

$$H_{spher} = 2 \left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{L(L+1)}{r^2} + \frac{\gamma^2}{4} r^2 + \frac{1}{r} \right), \quad (6)$$

where $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, L is the angular momentum quantum number, $\gamma = \hbar\omega/2R_D$, and ω is the frequency of the isotropic harmonic oscillator. If we omit the electron-electron interaction, the energy eigenvalues of relative-motion Hamiltonians (5) and (6) are given by

$$E_{nMn_z}^0 = 2\gamma_x(2n + |M| + 1) + \gamma_z(2n_z + 1) \quad (7)$$

for Hamiltonian (5) and

$$E_{nL}^0 = \gamma(4n + 2L + 3) \quad (8)$$

for Hamiltonian (6), where n is the radial quantum number and n_z is the oscillator quantum number.

Let us consider the basic physical properties of the two-electron system in the harmonic-oscillator potential. We are interested in an influence of the electron-electron correlation on the lowest-energy eigenstates. Therefore, we will only discuss the eigenvalue problems for the relative-motion Hamiltonians (5) and (6), since the energy spectrum of the center-of-mass Hamiltonian (3) is independent of the electron-electron interaction. Moreover, due to the symmetry of the center-of-mass Hamiltonian (3) (and its spherically symmetric analog), the wave function describing the center-of-mass motion is symmetric against the interchange of the electrons and both the singlet and triplet states of the lowest energy are associated with the ground state of the center-of-mass motion. Wave function $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2)$, describing the relative motion of electrons, can be factorized as follows: $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r})\chi(\sigma_1, \sigma_2)$, where $\psi(\mathbf{r})$ is the eigenfunction of Hamiltonian (5) [or Hamiltonian (6) for the isotropic harmonic oscillator] and $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ is the spin wave function of spin variables σ_1 and σ_2 . Two-electron wave function $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2)$ has to be antisymmetric with respect to the exchange of electrons. For the two electrons, the total spin can be either 0 or 1 (in units \hbar), i.e., the spin states χ are either the antisymmetric singlet or symmetric triplet states, respectively. The symmetry of spatial wave function $\psi(\mathbf{r})$ with respect to the electron permutation is determined by

the quantum numbers M and L for Hamiltonians (5) and (6), respectively. In particular, the states with $M = 0$ or $L = 0$ (S -like states) are symmetric against the exchange of electrons, i.e., they are the spin singlet states, and the states with $M = 1$ or $L = 1$ (P -like states) are antisymmetric against the exchange of electrons, i.e., they are the spin triplet states. For the states with $M \neq 0$ and $L > 0$, the positive definite operators M^2/ρ^2 in Hamiltonian (5) and $L(L+1)/r^2$ in Hamiltonian (6) yield positive contributions to the energy of the considered states. According to the comparison theorem [26], the energy levels of the states with $M \neq 0$ and $L > 0$ are shifted upwards with respect to those of the corresponding states with $M = 0$ and $L = 0$. We conclude that for both the harmonic-oscillator confinement potentials the two-electron ground state is the singlet state with the energy $E_{GS}^{singlet}$, which is lower than the minimum energy $E_{min}^{triplet}$ of the first excited triplet state, i.e.,

$$E_{GS}^{singlet} < E_{min}^{triplet}. \quad (9)$$

This inequality is valid for the lowest energy levels only. The order of the higher energy levels can be different.

3 Results

We have solved the eigenvalue problems for the following lowest-energy states: the spin singlet states, that correspond to the orbital states with $M = 0$ for Hamiltonian (5) and $L = 0$ for Hamiltonian (6), and the spin triplet states, that correspond to the orbital states with $M = 1$ for Hamiltonian (5) and $L = 1$ for Hamiltonian (6). We remind that the singlet and triplet states considered in the present paper are associated with the same quantum state of the center-of-mass Hamiltonian.

In order to find exact solutions, which are valid for arbitrary confinement potential, we have applied the modified version of the iterative extraction-orthogonalization method [27,28]. Here, we briefly discuss the present implementation of this method to the eigenvalue problem dependent on two variables. The wave function is determined on two-dimensional grid $(i\Delta\rho, j\Delta z)$, where $\Delta\rho = \rho_{max}/N$, $\Delta z = z_{max}/N$, i and j are integers, $i \in [0, N]$, and $j \in [-N, N]$. We have checked that the sufficiently high precision for the purposes of the present work is achieved if we take on the number of mesh points, which corresponds to $N = 200$. The discretized form of Hamiltonian H is obtained by replacing the derivatives in the kinetic-energy operator by their finite difference approximations. We put the following boundary conditions: the wave function has to vanish at $\rho = \rho_{max}$ and $|z| = z_{max}$. The values of ρ_{max} and z_{max} , which determine the size of the computational box, are optimized to give the lowest energy eigenvalue. The iteration procedure runs as follows: in

the k th iteration step, the values ψ_{ij}^k of the wave function on the mesh points are evaluated according to the formula

$$\psi_{ij}^k = \exp(-\lambda H)\psi_{ij}^{k-1} \simeq (1 - \lambda H)\psi_{ij}^{k-1}. \quad (10)$$

One can prove [28] that – independently of starting values – the above iteration procedure converges to the exact wave function, which corresponds to the lowest-energy eigenstate of the required symmetry, if the iteration parameter λ is small enough. After each iteration step, the new wave function is normalized and the Rayleigh quotient $\langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ is evaluated. If the convergence is reached, the value of the Rayleigh quotient provides a very accurate estimate of the energy eigenvalue, which allows us to obtain the results with the required precision, i.e., these numerical results can be regarded to be exact. We have solved the Schrödinger equation with Hamiltonian (5) by this method. When solving the radial Schrödinger equation with Hamiltonian (6) the one-dimensional grid has been applied. In order to study the influence of electron-electron correlation on the properties of the two-electron quantum dots, we have also performed the comparative calculations by the unrestricted HF method with the use of the Gaussian basis of both the spherical [17] and cylindrical [29] symmetry. The HF approximation neglects the correlation. Therefore, a comparison of the results obtained by the exact method and HF method allows us to draw conclusions about a contribution of the correlation to the results.

Throughout the present paper, we take on the values $R_D = 5.8$ meV and $a_D = 9.9$ nm, which correspond to GaAs quantum dots and are the same as in Ref. [12]. Fig. 1 shows the lowest-energy levels associated with the spin-singlet (a) and spin-triplet (b) states of Hamiltonian (6) with the isotropic harmonic-oscillator potential. The characteristic length $l = \gamma^{-1/2}$ determines the size of the quantum dot. We obtain a very good agreement of the HF results with the exact results for quantum dots of small and intermediate size, i.e., in the strong- and intermediate-confinement regimes, respectively. Small deviations of the HF results from the exact results are visible only for large quantum dots, i.e., in the weak-confinement regime. We note that the deviations for the triplet states are smaller than those for the singlet states. A direct comparison of the singlet and triplet energy levels is depicted in Fig. 2, which shows that – for all values of l – the energy level of the singlet state is located below the lowest energy level of the triplet state. This is a numerical confirmation of conclusion (9) and means that – independently of the dot size – the spin-singlet state is the ground state of the electron pair confined in the quantum dot with the isotropic harmonic-oscillator potential. Fig. 2 also shows that both the states become degenerate for the dots of large size ($l > 160$ nm). For comparison, the singlet-triplet splitting obtained by the HF method is displayed in inset of Fig. 2. We see that for $l > 50$ nm the HF triplet energy level is located below the corresponding singlet energy level. This means that

– in a contradiction to the exact results – the HF approach leads to a fictitious singlet-triplet "phase transition".

The numerical values of errors of the HF method can be estimated from the results displayed in Fig. 1. The differences between the HF and exact results for $l = 12.5$ nm and 100 nm are equal to 0.41 meV and 0.13 meV, respectively, for the singlet states (0.07 meV and 0.04 meV for the triplet states). The corresponding relative errors are 1.44 and 14.2 percent for the singlet (0.21 and 0.40 percent for the triplet).

The electron-electron correlation can be studied with the help of a pair-correlation function, which for the electron pair in the harmonic-oscillator potential is equal to [19] a two-electron probability density, i.e., $|\psi(r)|^2$. The results of the present numerical calculations of the two-electron probability density for the singlet and triplet states are displayed in Fig. 3. The cusp for the singlet state near $r = 0$ [Fig. 3 (a)] is a signature of a Coulomb hole, which results from the coulombic electron-electron repulsion, and can also be obtained from the analytical solution, which is valid for $r \rightarrow 0$ (cusp condition). If the dot size increases, the probability densities of singlet and triplet states approach each other and coincide with themselves almost exactly [Fig. 3 (c)] in the weak-confinement regime, in which both the states are nearly degenerate.

The anisotropic harmonic-oscillator potential, which can be used to a description of cylindrical quantum dots, is characterized by two parameters γ_x and γ_z [Eq. (4)]. We have performed the calculations for several values of characteristic length $l_x = \gamma_x^{-1/2}$ and a fixed value of $l_z = \gamma_z^{-1/2}$. We have taken on $l_z = 4.95$ nm in accordance with Ref. [12]. The calculated energy of the singlet state is depicted in Fig. 4. Similarly as for the isotropic harmonic-oscillator potential, the exact and HF results coincide with themselves for small- and intermediate-size quantum dots, and slightly differ for large dots. For the triplet states (not shown in Fig. 4), we obtain an almost perfect coincidence of the exact and HF results for the dots of the size $l_x \leq 50$ nm. The comparison of the singlet and triplet energy levels is displayed in Fig. 5, which shows that – in accordance with inequality (9) – the singlet energy level is located below the lowest triplet level for the dots of arbitrary radial extension. The singlet-triplet degeneracy is achieved for the cylindrical quantum dots of the smaller size than that for the spherical dots (cf. Figs. 2 and 5). Inset of Fig. 5 shows that the HF approach leads to the fictitious singlet-triplet "phase transition" at $l_x \simeq 25$ nm.

For the anisotropic oscillator potential characterized by $l_z = 4.95$ nm and $l_x = 7$ nm and 56 nm, the errors of the HF approximation for the singlet states are estimated to be 0.65 meV and 0.55 meV, respectively (0.12 meV and 0.08 meV for the triplet states). The corresponding relative errors are 0.6 and 1.1 percent for the singlet (0.10 and 0.15 percent for the triplet).

Fig. 6 reports the calculated electron probability density for cylindrical quantum dots in the plane $z = 0$ as a function of radius ρ . Again we see that the probability densities of the singlet and triplet states approach each other for the large dots [Fig. 6 (c)] and this effect is associated with the degeneracy of the corresponding energy levels.

4 Discussion and Conclusions

The results of the present paper show that the ground state of the two-electron quantum dot of arbitrary size is the spin-singlet state if the confinement potential is the harmonic-oscillator potential of the spherical or cylindrical symmetry. For the considered systems, no singlet-triplet phase transition takes place. This statement is supported by the analytical proof given in Section 2 as well as numerical results reported in Section 3. In the case of the anisotropic harmonic-oscillator confinement, our conclusion is in contradiction with the results of Fujito *et al.* [12], who used the HF method and obtained the spin-polarized ground state for large quantum dots. However, the results of Fujito *et al.* [12] agree with the present HF results (cf. inset of Fig. 5). This shows that the HF approximation leads to small systematic errors, which are caused by the neglect of the electron-electron correlation. These errors are usually smaller for the triplet states than for the singlet states and slightly affect the results for the large quantum dots, i.e., in the weak-confinement regime. We note that in this regime all the calculated triplet-singlet energy differences are very small. Nevertheless, the small systematic error of the HF method can result in a fictitious spin-polarized ground state. On the other hand, the present results, that are exact for the two-electron states only, do not allow us to reject or confirm a spin polarization of the many-electron ground state. According to the HF results [12], the N -electron ground state with $N \leq 12$ electrons is spin-polarized for large enough quantum dots. It is known that the HF method works better for many-electron systems.

The electron pair in the spherical harmonic-oscillator potential has been used [20] as a test system for studying an applicability of the HF method and few versions of the local spin density approximation. Taut *et al.* [20] discussed the errors introduced by these approximations in the weak-, intermediate-, and strong-confinement regimes. The conclusions of Ref. [20] about the applicability of the HF method to the isotropic harmonic-oscillator potential agree with our conclusions.

In our previous paper [3] on the two- and three-electron quantum dots we assumed the confinement potential in the form of the spherically symmetric potential well of finite depth. We predicted [3] a "phase transitions" from the low-spin to high-spin states if the radius of the dot was sufficiently large.

These results were received with the help of the extended HF approach, which partially included the electron-electron correlation. The estimated [3] energy differences between the spin-polarized and spin-unpolarized states were very small (of the order of $0.01 R_D$). It arises a question if these "phase transitions" could result from a partial neglect of the correlation. Unfortunately, for the electronic system confined in the spherical potential well of finite depth it is impossible to separate out the center-of-mass motion and the eigenvalue problem depends on more than two variables. The problem [3] is more complicated than those considered in the present paper and the iterative extraction-orthogonalization method cannot be applied to check the results of Ref. [3]. We cannot exclude that the extended HF approach [3] also prefers the fictitious spin-triplet ground state for large quantum dots. Nevertheless, the calculated [3] singlet and triplet energy levels lie in a close proximity to each other and may be treated as nearly degenerate. Possible corrections to the results [3] would be very small and do not remove this near degeneracy, which determines the physical properties of the ground state of two electrons in large quantum dots.

We note that – due to the singlet-triplet degeneracy in large quantum dots – the presumed singlet-triplet "phase transition" cannot be verified experimentally in an absence of external fields. Such "phase transition" could only be detected under application of an external perturbation, e.g., a magnetic field, which lifts the degeneracy and splits the energy levels.

According to the results shown in Section 3, the pair-correlation function, which – for the systems considered in the present paper – is equal to the two-electron probability density, is nearly the same for the degenerate singlet and triplet states, i.e., for large quantum dots. This means that the influence of the orbital angular momentum on the electron distribution is suppressed in the weak-confinement regime. Therefore, for large quantum dots the singlet and triplet states possess (nearly) the same energy and (nearly) the same pair-correlation function.

In very large quantum dots, the electrons exhibit a Wigner-type localization [10], i.e., they behave similarly as classical point charges. This limit corresponds to the completely correlated electrons and cannot be obtained by the HF method. For the very large quantum dot, the two-electron probability density exhibits an enormous Coulomb hole in the vicinity of $r = 0$. Therefore, the influence of the centrifugal potential is negligibly small and the singlet and triplet states become degenerate. The HF method is less accurate for the singlet than for triplet states (cf. [9]), since it neglects the vanishing two-electron probability density for the singlet states. The different accuracy of the HF method for both the states is responsible for the fictitious singlet-triplet "phase transition".

5 Summary

We have shown that – in the absence of external magnetic field – the ground state is the spin singlet for the electron pair in the quantum dot of arbitrary size for the harmonic-oscillator confinement potentials of spherical and cylindrical symmetry. We have found that for large quantum dots (in the weak-confinement regime) the singlet and triplet states become degenerate with almost coinciding pair-correlation functions. However, the lowest singlet energy level lies slightly below the lowest triplet level. This close proximity of singlet and triplet energy levels, when reproduced with not high enough computational accuracy, can lead to a fictitious singlet-triplet "phase transition". The previously predicted spin polarization of the ground state results from small systematic errors introduced by the HF approximation, which slightly underestimates the energy of the singlet states, but provides rather accurate estimates for the triplet states. This leads to the spin-triplet state to be preferred by the HF method as the lowest-energy state in the weak-confinement regime. The small error of the HF approach is a result of the neglected electron-electron correlation. It can be noticeable for large quantum dots, i.e., for electron systems of low density. However, if we consider the quantum state of the given symmetry, e.g., singlet state, and if we are not interested in very subtle energy differences between the considered state and the first excited triplet state, then the HF method is very useful in determining the ground-state properties of the artificial atoms. The results of the present paper allow us to estimate the reliability of the HF method when applied to the quantum dots. We have pointed out that the HF approach provides reliable results for the quantum dots of the small and intermediate size, i.e., in the strong- and intermediate-confinement regimes.

Acknowledgement – This paper is partially supported by the Scientific Research Committee (KBN) under grant No. 2 P03B 05613.

References

- [1] P.A. Maksym and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 108.
- [2] M.A. Kastner, *Physics Today* 46 (1) (1993) 24.
- [3] B. Szafran, J. Adamowski, and S. Bednarek, *Physica E* 4 (1999) 1.
- [4] U. Meirav, M.A. Kastner, and S.J. Wind, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 771.
- [5] R.C. Ashoori, H.L. Stormer, J.S. Weiner, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin, and K.W. West, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 613.
- [6] H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J.P. Kotthaus, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2252.
- [7] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, and L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3613.
- [8] M. Wagner, U. Merkt, and A.V. Chaplik, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 1951.
- [9] D. Pfannkuche, V. Gudmundsson, and P.A. Maksym, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2244.
- [10] K. Jauregui, W. Häusler, and B. Kramer, *Europhys. Lett.* 24 (1993) 581.
- [11] P. Hawrylak, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3347.
- [12] M. Fujito, A. Natori, and H. Yasunaga, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9952.
- [13] R. Ugajin, *Physica E* 1 (1997) 226.
- [14] P.A. Maksym, *Physica B* 249 (1998) 233.
- [15] O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, *Europhys. Lett.* 44 (1998) 222.
- [16] O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, *Physica B* 256-258 (1998) 147.
- [17] S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 13036.
- [18] For a review, see, e.g., N.F. Johnson, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 965.
- [19] M. Taut, *Phys. Rev. A* 48 (1993) 3561.
- [20] M. Taut, A. Ernst, and H. Eschrig, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31 (1998) 2689.
- [21] M. Taut and A. Ernst, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31 (1998) L35.
- [22] F. Bloch, *Z. Phys.* 57 (1929) 545.
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57.
- [24] D. Ceperley, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 3126.
- [25] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.

- [26] R.N. Hill, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 643.
- [27] R. Kosloff and H. Tal-Ezer, Chem. Phys. Lett. 127 (1986) 223.
- [28] D. Jovanovic and J.-P. Leburton, Phys. Rev. B 49 (1994) 7474.
- [29] S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, Acta Phys. Pol. A 94 (1998) 555.

Figure Captions

Fig. 1. The lowest singlet (a) and triplet (b) energy levels of two electrons in spherically symmetric harmonic-oscillator potential as functions of characteristic length $l = \gamma^{-1/2}$. Solid curves show the exact results obtained by the iterative extraction-orthogonalization method and dashed curves the results of the unrestricted HF method.

Fig. 2. Singlet-triplet splitting for the two-electron system in isotropic harmonic-oscillator potential as a function of quantum-dot size l . Solid (dashed) curves correspond to spin singlet (triplet) states. Inset: the corresponding results obtained by the HF method.

Fig. 3. Probability density $|\psi(r)|^2$ (equal to the pair-correlation function) in arbitrary units for singlet (solid curves) and triplet (dashed curves) states of two electrons confined in the spherical harmonic-oscillator potential for $l = 4.95$ nm (a), 49.5 nm (b), and 156.5 nm (c).

Fig. 4. Ground-state energy of singlet two-electron states in the anisotropic harmonic-oscillator potential with fixed $l_z = \gamma_z^{-1/2} = 4.95$ nm as a function of $l_x = \gamma_x^{-1/2}$. Solid (dashed) curve shows the exact (Hartree-Fock) results.

Fig. 5. Singlet-triplet splitting for the two-electron system in anisotropic harmonic-oscillator potential as a function of quantum-dot radial size l_x for fixed $l_z = 4.95$ nm. Solid (dashed) curves correspond to spin singlet (triplet) states. Inset: the corresponding results obtained by the HF method.

Fig. 6. Probability density $|\psi(\rho)|^2$ displayed in $z = 0$ plane in arbitrary units for singlet (solid curves) and triplet (dashed curves) states of two electrons confined in anisotropic harmonic-oscillator potential with fixed $l_z = 4.95$ nm and $l_x = 7$ nm (a), 9.9 nm (b), and 49.5 nm (c).

Fig. 1

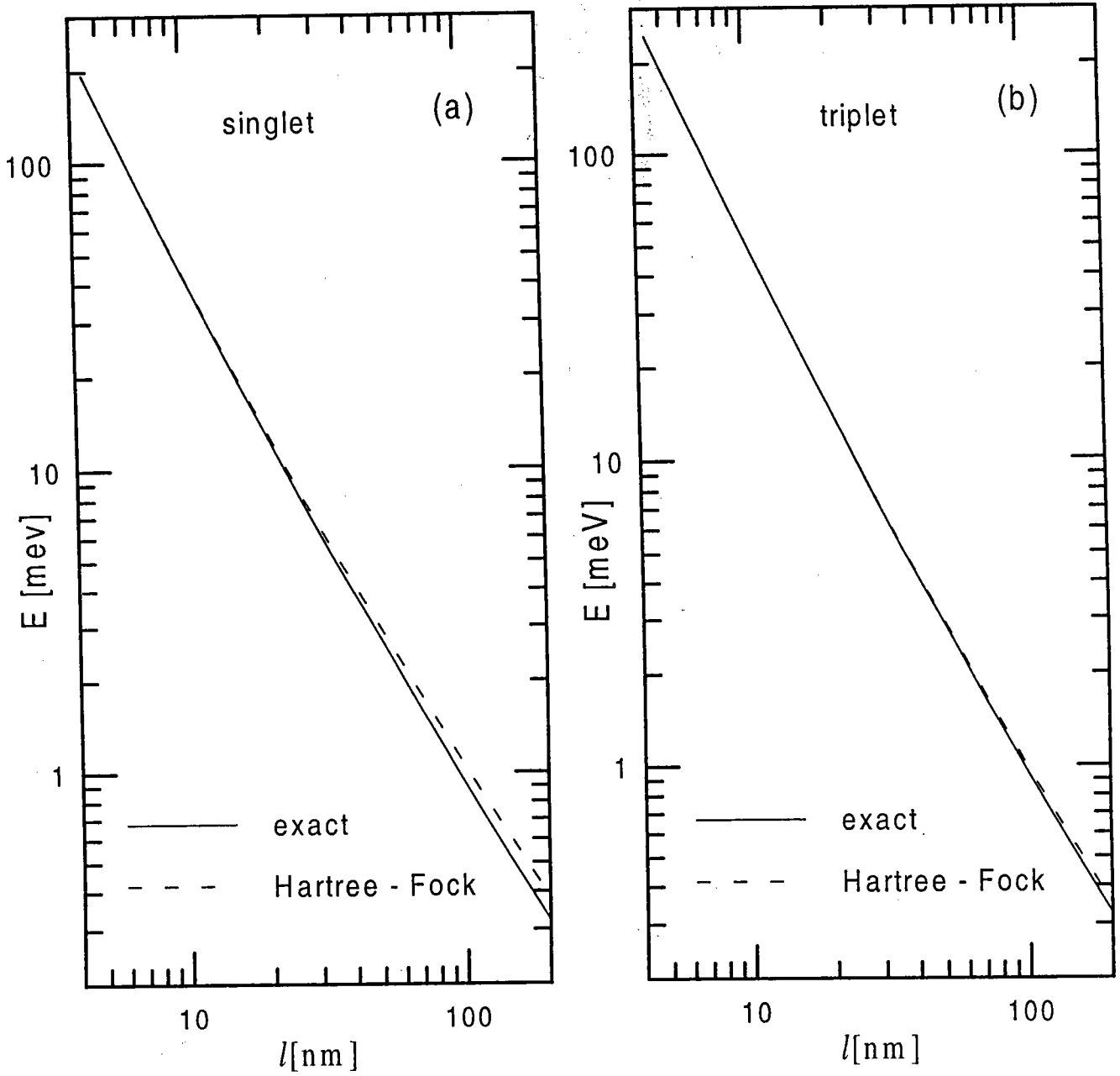


Fig. 2

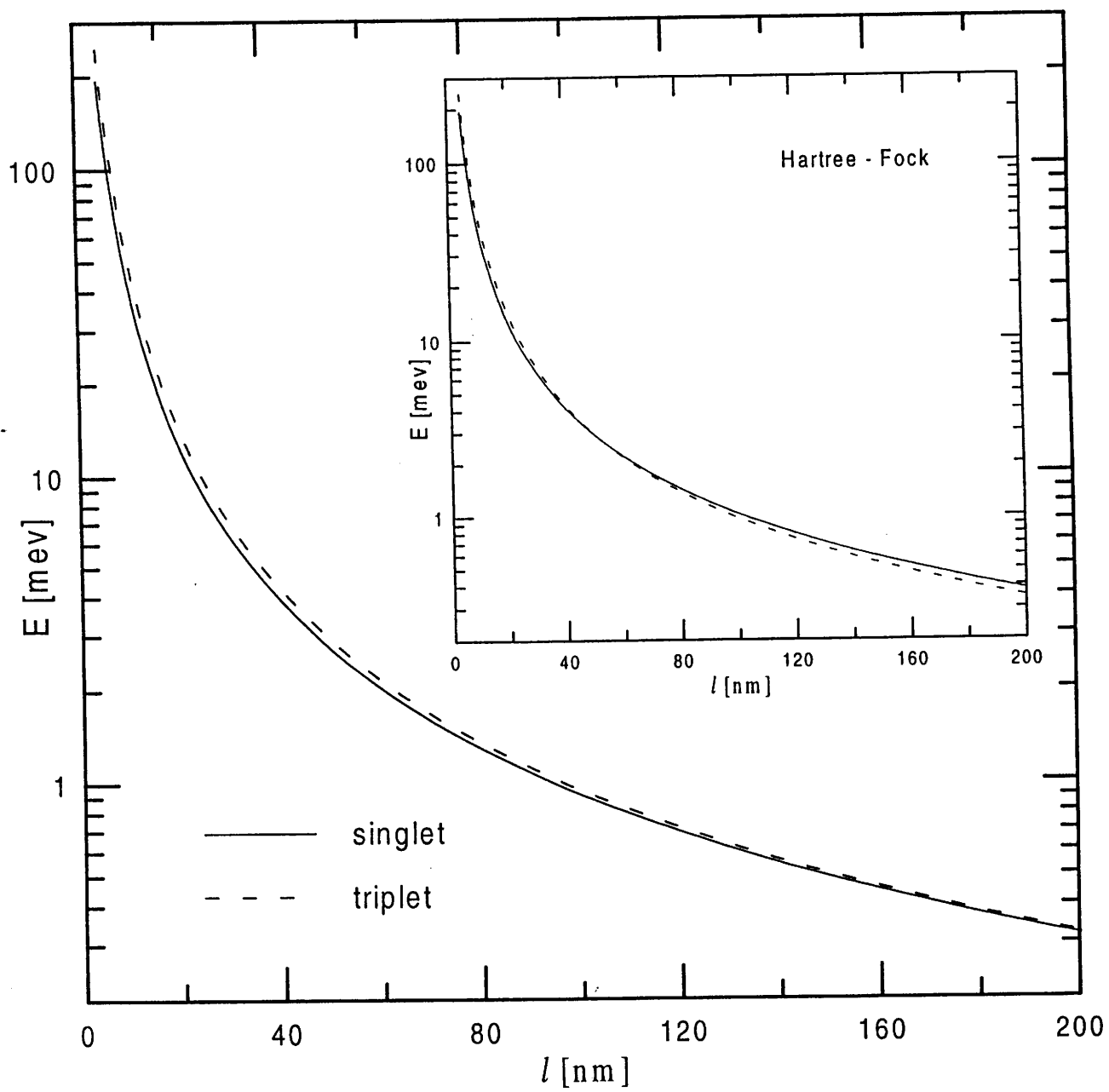


Fig. 3

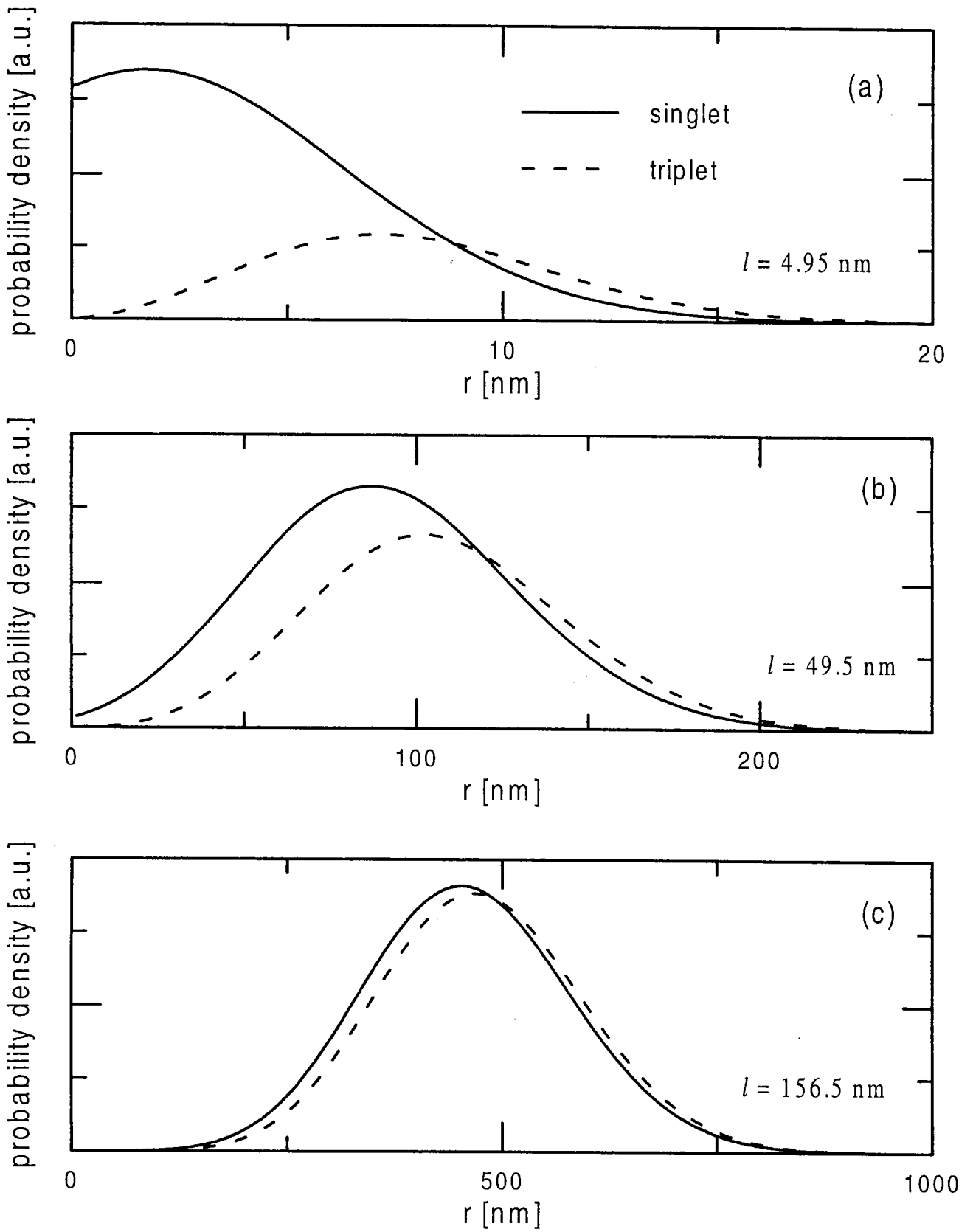


Fig. 4

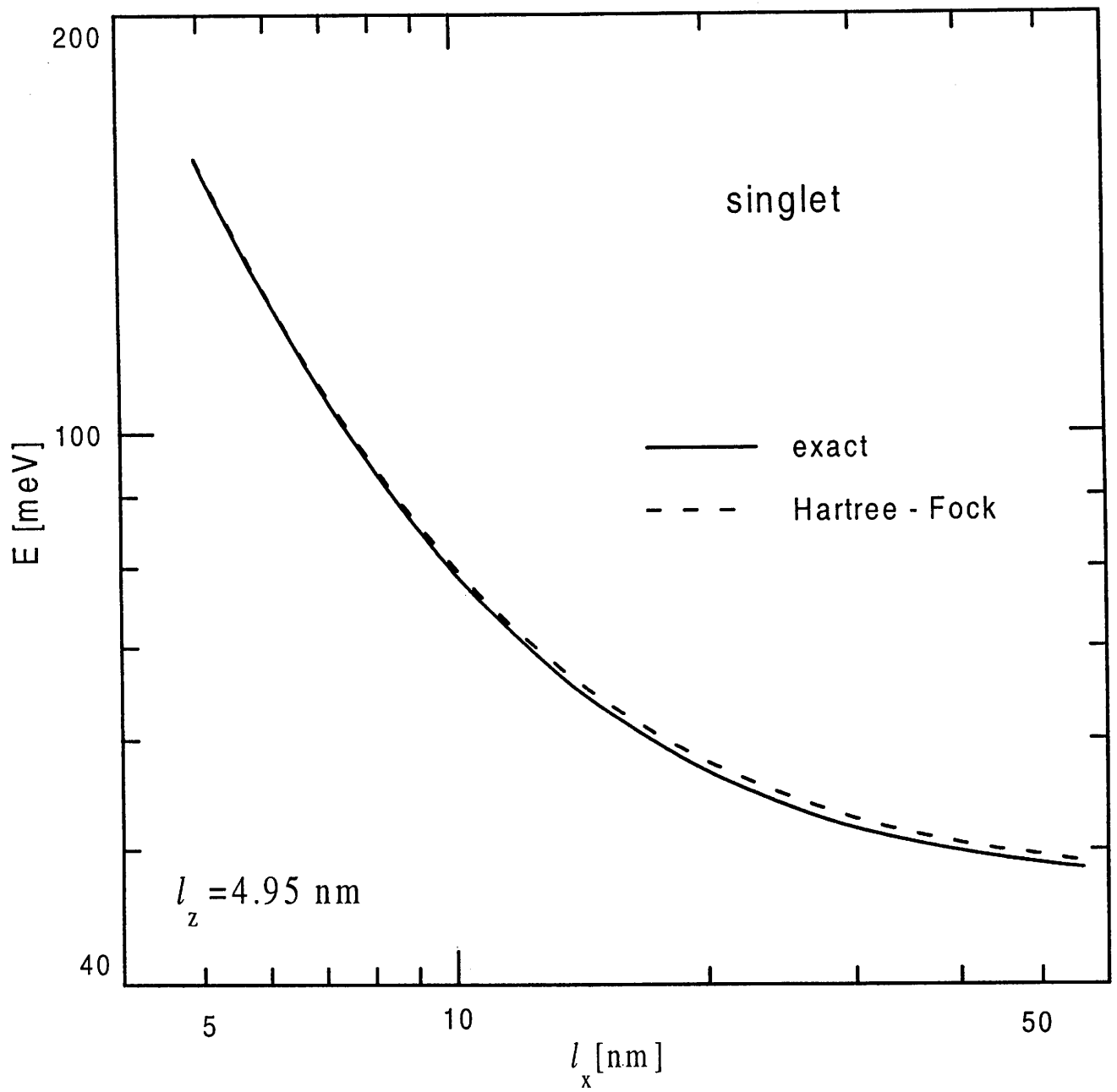


Fig. 5

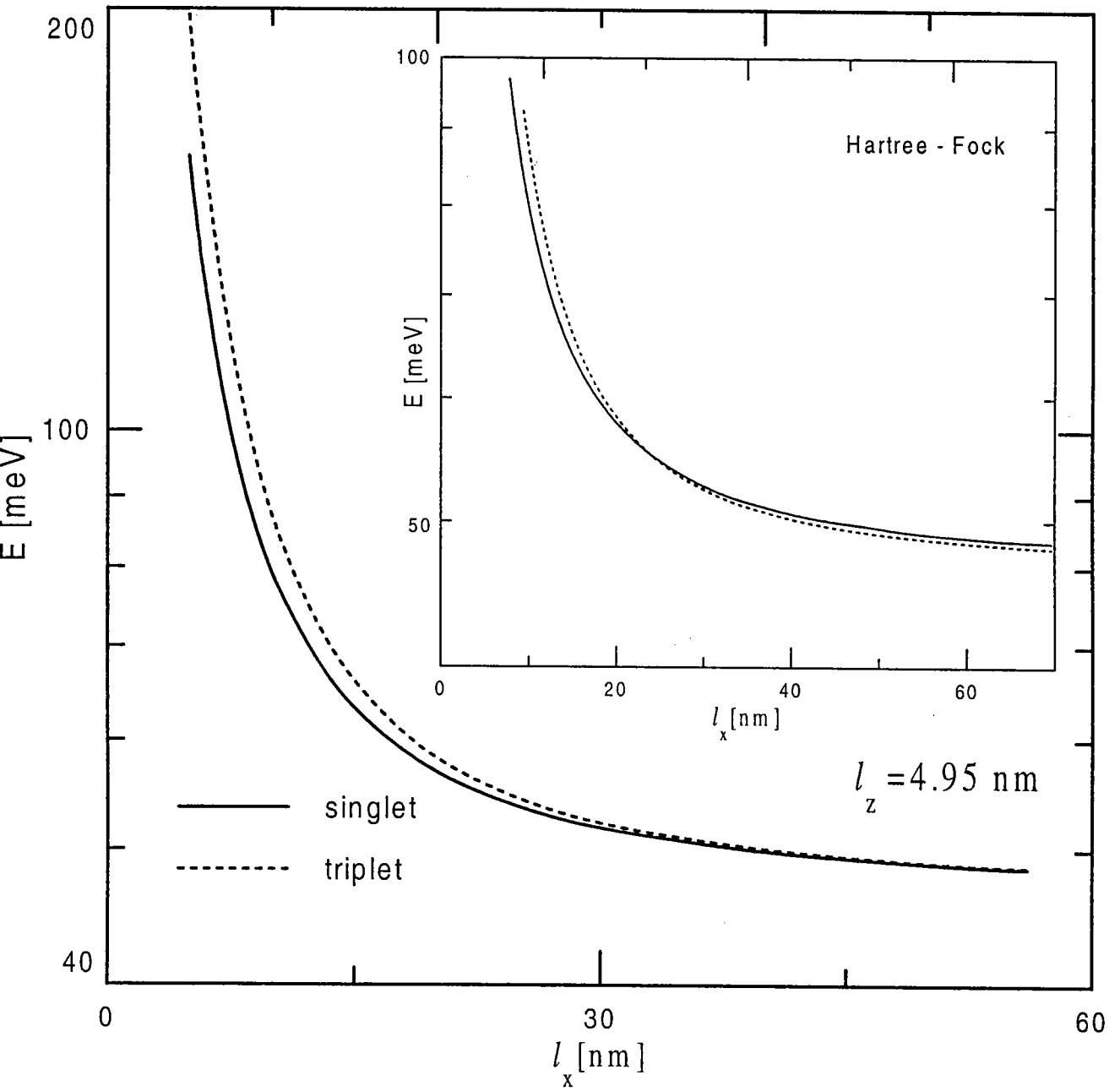
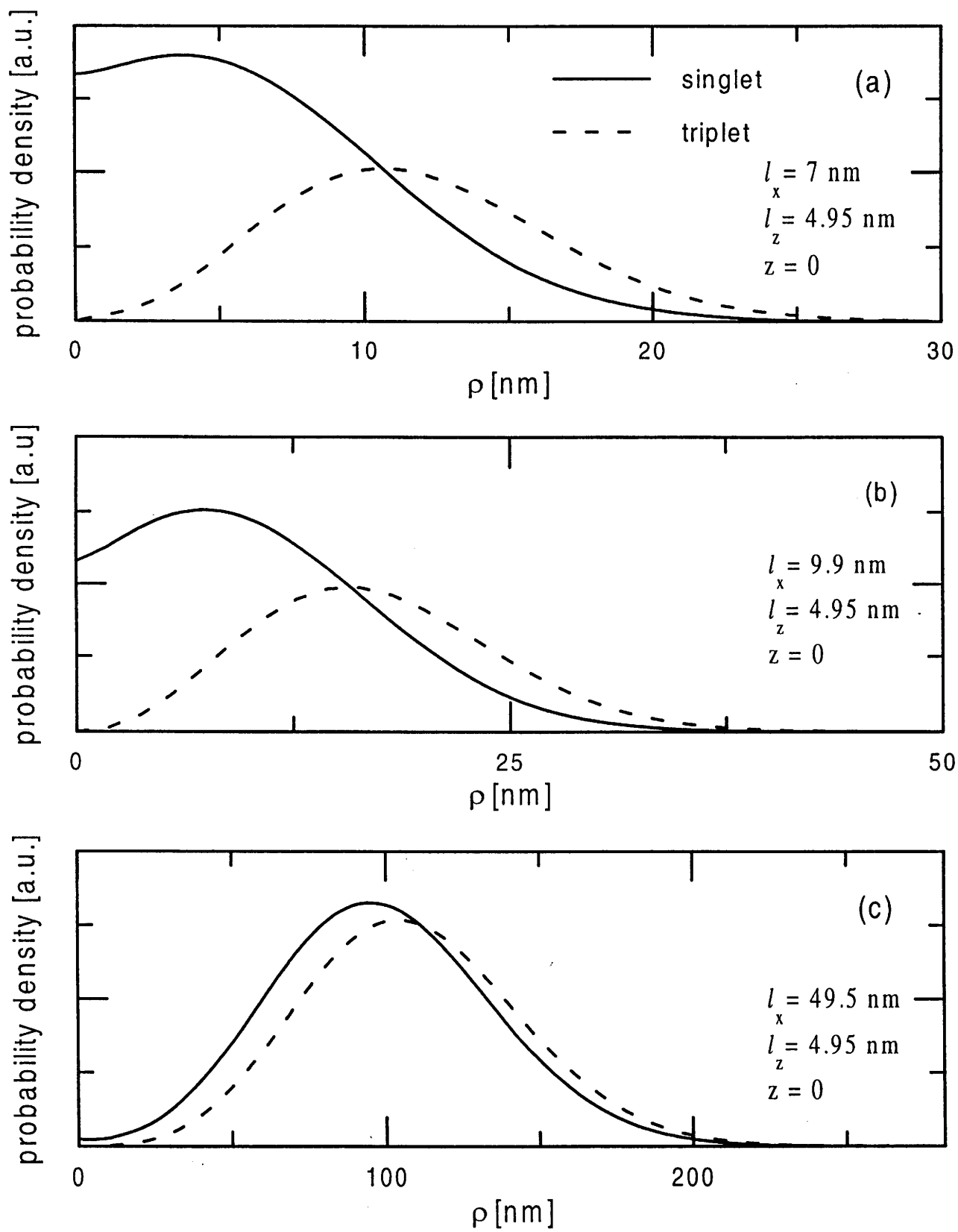


Fig. 6





ELSEVIER

Physica E 4 (1999) 1–10

PHYSICA E

Ground and excited states of few-electron systems in spherical quantum dots

B. Szafran, J. Adamowski *, S. Bednarek

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Technical University (AGH), al. Mickiewicza 30, 30059 Kraków, Poland

Received 31 August 1998; accepted 30 September 1998

Abstract

Energy spectra of two- and three-electron systems confined in semiconductor quantum dots, i.e., artificial helium and lithium atoms, are studied by the variational method under the assumption of the spherically symmetric confinement potential of finite depth. It is shown that the electron pairs and triples can form bound states if the quantum ‘capacity’, $V_0 R^2$, of the quantum dot, is sufficiently large (V_0 is the potential-well depth and R is the quantum-dot radius). The conditions of binding have been determined for the ground and excited states. The binding energy and dipole transition energy have been calculated for several QDs. It is found that the dipole transition energy for the one-, two-, and three-electron artificial atoms is nearly independent of the number of electrons. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 73.20.Dx

Keywords: Semiconductor nanostructures; Quantum dots; Artificial atom

1. Introduction

Excess electrons introduced into a semiconductor quantum dot (QD) are subjected to a three-dimensional confinement potential, which results from potential barriers at the boundaries and/or the external voltage applied [1,38,39]. The depth and range of the confinement potential can be changed intentionally, which yields an energy spectrum with the designed properties. The QD with the confined electrons can be treated as an artificial atom [2,3]. The QD nanocrystals of nearly spherical shape embedded in an insu-

lating matrix have been fabricated from the group IV semiconductors [4,5] and from the semiconducting compounds II–VI, III–V [6,40], I–VII [7,41], and IV–VI [8].

Theoretical description of electron states in QDs was a subject of papers [2,9–19]. The authors of these papers assumed infinitely deep confinement potentials, which possessed exclusively the bound states. This was either the rectangular potential well of infinite depth [9] or the parabolic potential [2,10–19]. The ground-state energy of few-electron QDs with the confinement potential of finite depth was studied by Fong et al. [20] with the help of the local-density approximation. When using the confinement potential of infinite depth, the following fundamental physical

* Corresponding author. Tel.: +48 12 6172974; fax: +48 12 6340010; e-mail: adamowski@novell.ftj.agh.edu.pl.

problem arises: a continuum-energy threshold does not exist and the excess electrons are always bound by the confinement potential, i.e., possess only discrete energy levels. Therefore, the binding and dissociation processes cannot be described. This problem can be solved if we introduce the confinement potential of finite depth, which moreover much better describes the real QD-nanostructure, since the potential confining the electrons always possesses the finite depth and range. Moreover, the application of the finite confinement potential allows us to determine the quantum ‘capacity’ of the dot, i.e., to predict the number of electrons, which can be added to a QD in a given quantum state.

The subject of the present paper is closely connected with the problem of electron states in porous silicon [21,22]. It is suggested [21,22] that the emission of visible light from the porous silicon results from the electron and hole states confined in Si nanocrystals. It was found [21,22] that the effective-mass model with finite barriers fairly well accounts for the properties of porous silicon.

In the present work we investigate the possibility of formation of bound states of two- and three-electron systems confined in spherical QDs. The application of the confinement potential of finite depth allows us to give a clear physical interpretation for the binding of electrons in the QD and to determine the quantum ‘capacity’ of the QD. Preliminary results for the two-electron QDs were announced in Ref. [23]. Using the finite confinement potential, we [24,25] demonstrated that the excited states of D^- donor centers can be bound in spherical QDs.

The paper is organized as follows: the theoretical model is presented in Section 2, the problem of electron–electron correlation is discussed in Section 3, the results of calculations are given in Section 4, the conclusions and the discussion of an applicability of the present results to a description of experiments are contained in Section 5, and the results of the paper are summarized in Section 6.

2. Theory

We consider a system of few excess electrons confined in a single spherical semiconductor QD, which forms a potential-well region and is embedded in an

insulating material (potential-barrier region). The confinement potential is assumed in a form of the spherical potential well, i.e., $V(r) = -V_0$ for $r < R$ and $V(r) = 0$ for $r > R$, where R is the radius of the QD, V_0 is the depth of the potential well, and $V_0 > 0$. The energy of the conduction-band minimum of the barrier material is set equal to zero and taken as the reference energy. Such choice of the reference energy allows us to separate the discrete energy levels of the electrons in the QD, which result from the size quantization, from the quasi-continuous energy of the conduction-band electrons in the barrier region. In the effective mass approximation, the Hamiltonian of the system of N electrons in the QD has the form

$$H = \sum_{i=1}^N [-\nabla_i^2 + V(r_i)] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{2}{r_{ij}}, \quad (1)$$

where $r_{ij} = |r_i - r_j|$, r_i are the position vectors of electrons, the donor Rydberg $R_D = m_e \kappa^2 e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_s^2$ is the unit of energy, the donor Bohr radius $a_D = \epsilon_s \hbar^2 / m_e \kappa e^2$ is the unit of length, $\kappa = 1/4\pi\epsilon_0$, and ϵ_0 is the permittivity of vacuum. The changes of the electron effective band mass m_e and static dielectric constant ϵ_s at the QD boundary are neglected.

We have solved the eigenvalue problem for Hamiltonian (1) by the variational method with the trial wave function, which is built from the wave functions of one-electron states for the spherical potential well. These one-electron wave functions have been taken on as linear combinations of Slater-type orbitals, which reproduce the subsequent one-electron energy levels with a large accuracy [25]. Under the assumption of the Russell–Saunders coupling, the total spin and total orbital angular momentum of the electrons are well defined. The proposed trial wave function has the following form:

$$\Psi_v^l(\{\xi_i\}) = \sum_{\{n_i\}} c_{v\{n_i\}} \psi_{v\{n_i\}}(\{\xi_i\}), \quad (2)$$

where $\xi_i = (r_i, \sigma_i)$, $\{\xi_i\} = (\xi_1, \dots, \xi_N)$ denotes the set of the position vectors r_i and spin variables σ_i , and $c_{v\{n_i\}}$ are the linear variational parameters ($i = 1, \dots, N$). Basis wave functions $\psi_{v\{n_i\}}$ in Eq. (2) are proposed as properly symmetrized linear combinations of Slater determinants, that are constructed from the one-electron orbitals of the form

$$\varphi_{n,l,m}^v(r) = r^n \exp(-\gamma_v r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3)$$

where γ_v are the nonlinear variational parameters and $Y_{lm}(\theta, \phi)$ are the spherical harmonics. In the present calculations, the parameters $\{n_i\} = (n_1, n_2, n_3)$ take on the values $n_i = 0, \dots, 12$.

We consider the following two-electron states: $(1s^2)^1S$, $(1s1p)^1P$, $(1s1p)^3P$, $(1p^2)^3P$, $(1p^2)^1D$, $(1p^2)^1S$, $(1s1d)^1D$, $(1s1d)^3D$, $(1s2s)^1S$, and $(1s2s)^3S$, and three-electron states: $(1s^21p)^2P$, $(1s1p^2)^4P$, $(1s^21d)^2D$, $(1s^22s)^2S$, and $(1s1p^2)^2S$. The symbols in parentheses denote the occupation of the one-electron orbitals, the capital letters S, P, and D correspond to the total angular-momentum quantum numbers $L = 0, 1$, and 2, respectively, and the superscripts outside the parentheses – the total-spin multiplets. Below, we give the two exemplary basis functions:

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2}^v(\xi_1, \xi_2) = & \mathcal{A}[\varphi_{n_1,00}^v(r_1)\alpha(\sigma_1)\varphi_{n_2,00}^v(r_2)\beta(\sigma_2)] \\ & - \mathcal{A}[\varphi_{n_1,00}^v(r_1)\beta(\sigma_1)\varphi_{n_2,00}^v(r_2)\alpha(\sigma_2)] \end{aligned} \quad (4)$$

for the two-electron state $v = (1s^2)^1S$ and

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2 n_3}^v(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = & \mathcal{A}[\varphi_{n_1,00}^v(r_1)\alpha(\sigma_1)\varphi_{n_2,00}^v(r_2)\beta(\sigma_2)\varphi_{n_3,10}^v(r_3)\alpha(\sigma_3)] \\ & - \mathcal{A}[\varphi_{n_1,00}^v(r_1)\beta(\sigma_1)\varphi_{n_2,00}^v(r_2)\alpha(\sigma_2)\varphi_{n_3,10}^v(r_3) \\ & \times \alpha(\sigma_3)] \end{aligned} \quad (5)$$

for the three-electron state $v = (1s^21p)^2P$, where \mathcal{A} is the antisymmetrization operator, $\alpha(\sigma)$ and $\beta(\sigma)$ are the spinors. The basis wave functions for the other considered states have been constructed in a similar manner. We took on various numbers of terms in expansion (2), which ensured the necessary accuracy of the calculations. The shortest expansion included 91 terms for two-electron state $(1s^2)^1S$ and the longest – 364 terms for three-electron state $(1s^21p)^2P$.

3. Electron–electron correlation

The exact wave function of the few-electron system should take into account the electron–electron correlation. The correlation can be included in a twofold manner [26]. One can propose the variational wave

function, which either explicitly depends on the relative positions of electrons or implicitly includes this dependence in an expansion into many Slater determinants corresponding to the excited states. This second approach is called the configuration-interaction (CI) method [26]. In the present work, we have applied both the approaches. For the two-electron systems, we can introduce the explicit dependence on the electron–electron separation as follows [25]:

$$\begin{aligned} \Psi_v^{\text{II}}(r_1, r_2) = & \exp[-\alpha_v(r_1 + r_2)] \sum_{mnp} c_{mnp}^v \\ & \times (1 \pm \mathcal{P}_{12}) r_1^m r_2^n r_{12}^p P_L(\cos \theta_1). \end{aligned} \quad (6)$$

The considered state v is characterized by the total angular-momentum quantum number L and corresponds to either the spin singlet (sign +) or spin triplet (sign –). In Eq. (6), \mathcal{P}_{12} is the permutation operator, which interchanges the electron indices, i.e., $1 \rightleftharpoons 2$, α_v and c_{mnp}^v are the variational parameters, $P_L(\cos \theta_i)$ is the Legendre polynomial of order L , and θ_i is the angle between z -axis and vector r_i , the sum over p includes the terms with $p = 0$ and 1, which enables us to calculate all the matrix elements analytically, and the other sums run over the integral values of m and n from the interval $[0, \dots, 12]$, which are chosen so that the proper symmetry of the wave function is ensured [25]. Wave function (6) was checked [25] to be sufficiently flexible both for the H^- ion and He atom in an infinite space and for the H^- ion confined in a spherical cavity. Its one-electron version very well reproduces the known analytical solutions for one-electron problems in the spherical potential well [25]. In the present work, we apply wave function (6) to test calculations mainly, since – as we will show – the results obtained with the use of trial wave function (2) only slightly differ from those obtained with Eq. (6).

Trial wave function (2), introduced in Section 2, also takes into account the electron–electron correlation in accordance with the method of configuration interaction [26]. However, the correlation is included only partially, since not all one-electron excited states are used in the construction of wave function (2). The correlation would be fully included if we used all the one-electron orbitals, that form the total wave function of the required symmetry.

Fig. 1 shows the ground-state energy of two electrons in the QD calculated with the use of wave

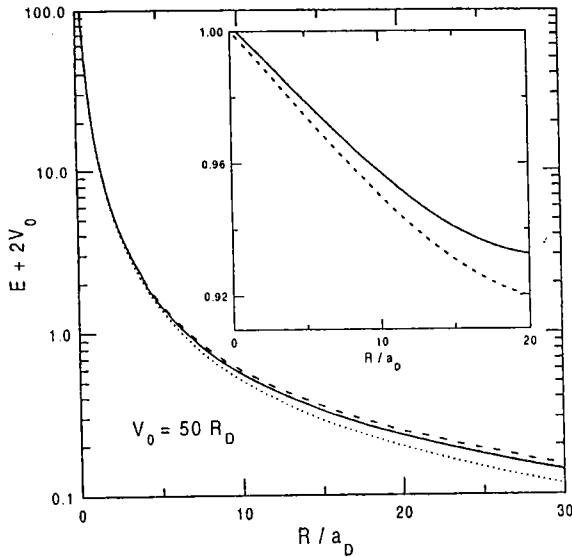


Fig. 1. Ground-state energy of the two-electron system in the QD with $V_0 = 50R_D$ as a function of QD radius. Solid curve shows the results obtained with the use of wave function (2), dotted curve – with Eq. (6), and dashed curve – by the Hartree–Fock method. The donor Rydberg R_D is the unit of energy and the donor Bohr radius a_D is the unit of length. The energy is determined with respect to the twice conduction-band minimum of the potential-well region. Inset: Overlap of wave function (2) (solid curve) and Hartree–Fock wave function (dashed curve) with wave function (6) for two electrons.

functions (2) and (6). The results obtained with wave function (6) can be regarded to be ‘exact’ [25]. For comparison, we have also performed the calculations by the Hartree–Fock method with the wave function being a single Slater determinant. In the Hartree–Fock method the correlation is fully neglected. The results obtained (Fig. 1) with trial wave function (2) and by the Hartree–Fock method are almost indistinguishable from the ‘exact’ results for the QDs of small and intermediate size, i.e., in strong- and intermediate-confinement regimes [27]. The differences are visible for large QDs, i.e., in a weak-confinement regime [27]. The limit $R \rightarrow \infty$ corresponds to the electron gas, for which the correlation provides a considerable contribution to the ground-state energy. The inset of Fig. 1 shows the calculated overlaps of wave function (2) and the Hartree–Fock wave function with the ‘exact’ wave function (6), which allows us to estimate relative errors done when neglecting partially and fully the electron–electron correlation. We see

that both the overlaps are close to 1 even for relatively large QDs. These results show that – in the strong- and intermediate-confinement regimes – the electron–electron correlation plays a minor role in QDs and can be properly described by the CI-type wave function (2). We can even fully neglect the correlation (cf. the Hartree–Fock results) and – in spite of this – obtain useful results. These test results together with the appropriate tests described in Ref. [25] provide quantitative arguments for the reliability of the results obtained with the use of variational wave function (2).

4. Results

We are interested in the binding of few-electron states in QDs. The condition of binding of N -electron state ν with the energy $E_\nu^{(N)}$ has the form

$$E_\nu^{(N)} < E_{\text{th}}^{(N)}, \quad (7)$$

where $E_{\text{th}}^{(N)}$ is the continuum-threshold energy for the N -electron system. For the assumed reference energy, the continuum-threshold energy takes on the following values: $E_{\text{th}}^{(1)} = 0$, i.e., the energy of the electron in the conduction-band bottom of the barrier material, $E_{\text{th}}^{(2)} = E_{1s}^{(1)}$, i.e., the energy of the dissociated two-electron system with one electron bound in the 1s state and the second electron liberated to the conduction-band bottom of the barrier region, and $E_{\text{th}}^{(3)} = E_0^{(2)}$, i.e., the energy of the dissociated three-electron system with two electrons bound in the ground state with the energy $E_0^{(2)}$ and the third electron liberated to the conduction-band bottom of the barrier region. The binding energy $W_\nu^{(N)}$ of the ν th state of N -electron system is defined as

$$W_\nu^{(N)} = E_{\text{th}}^{(N)} - E_\nu^{(N)}. \quad (8)$$

A fulfillment of condition of binding (7) is equivalent to the statement that the binding energy $W_\nu^{(N)}$ is positive.

The energy levels of the two- and three-electron artificial atoms calculated with the use of trial wave function (2) are shown in Figs. 2a, b and 3. The one-electron energy levels are also shown for comparison. The results depicted in Figs. 2a, b and 3 demonstrate that the few electrons confined in the QD can form bound states. Both the ground and excited

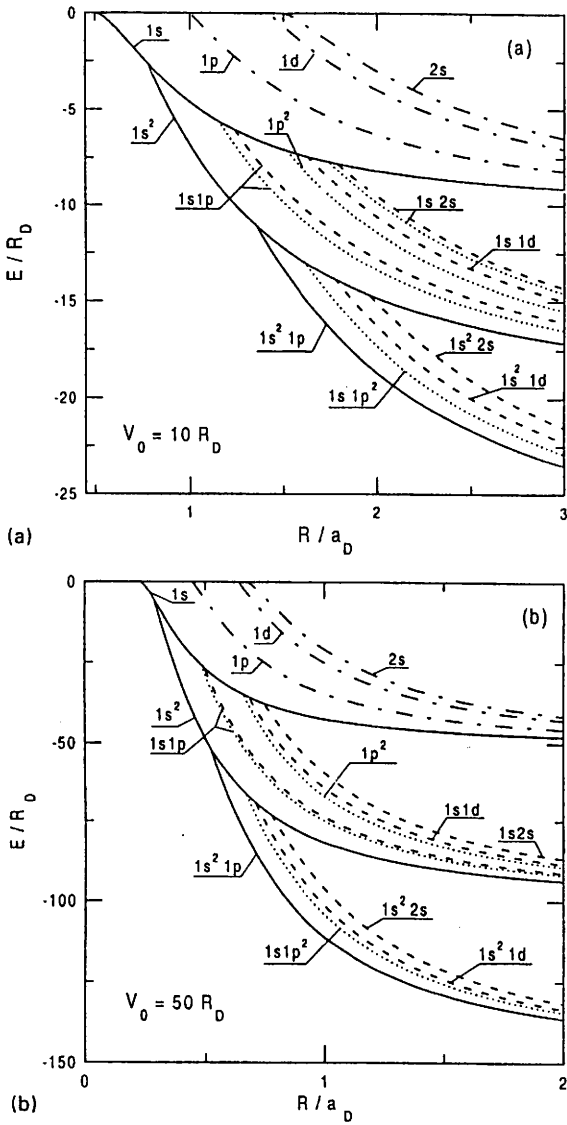


Fig. 2. Energy levels of one-, two-, and three-electron systems in spherical QD as functions of radius R for (a) $V_0 = 10R_D$ and (b) $V_0 = 50R_D$. Solid curves correspond to the ground states, dashed (dotted) – excited spin-unpolarized (polarized) states, and dash-dotted – excited one-electron states. The units are the same as in Fig. 1.

states can be bound if the QD radius is sufficiently large.

Figs. 2b and 3 display the results for the QDs with deep potential wells, which correspond to the nanostructures made of GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs with $x > \sim$

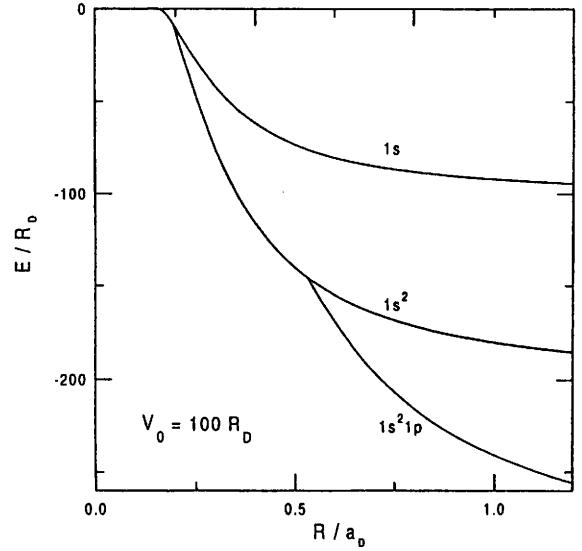


Fig. 3. Ground-state energy of one-, two-, and three-electron systems in spherical QD as a function of radius R for $V_0 = 100R_D$. The units are the same as in Fig. 1.

0.3, Si/SiO₂, and Ge/SiO₂. The results in Fig. 2a show that even the QD with the relatively shallow potential well can bind electrons. The results of Fig. 2a can be applied to the GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs QDs with $x < \sim 0.1$. Figs. 2a, b and 3 show the energy levels of few-electron systems confined in the QDs of small and intermediate size, i.e., they correspond to the strong- and intermediate-confinement regimes [27]. In these QDs, the spin-singlet state $(1s^2)^1S$ is the ground state of the electronic pair and the spin-doublet triple $(1s^2 1p)^2P$ is the ground state of the electronic triple.

Fig. 3 displays only the ground-state energy levels. Moreover, in Fig. 2a and b some energy levels of the two-electron excited states are omitted, since they lie too close to the displayed levels. All the energy levels calculated for the electron pair are shown in Fig. 4 for the QDs of small ($R = 2a_D$) and large ($R = 15a_D$) size. Left and middle energy-level ladders show that the electron–electron interaction lifts the degeneracy of the energy levels, which are associated with the states of the different total spin and total orbital angular momentum. This splitting results from the Russell–Saunders coupling. The order of energy levels essentially changes if the size of the QD increases (cf. middle and right energy-level ladders). These results

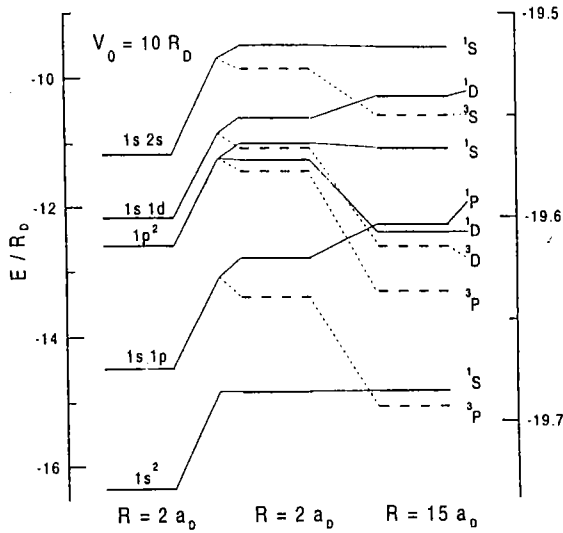


Fig. 4. Energy levels of electron pair in the QDs with $V_0 = 10R_D$ and the radius $R = 2a_D$ (left and middle parts, left energy scale) and $R = 15a_D$ (right part, right energy scale). Left energy-level ladder corresponds to the noninteracting electrons, middle and right – to the interacting electrons. Solid lines correspond to spin-singlet states and dashed – spin-triplet states. Thin lines show the correspondence between the energy levels.

express a general trend, according to which the triplet states substantially lower their energy and begin to be located below the energy levels of the corresponding singlet states if the QD radius is sufficiently large.

A ‘phase transition’ from the low-spin to high-spin ground state is shown in Fig. 5, which displays the energy difference between the levels associated with the spin-polarized and spin-unpolarized states. The states $(1s1p)^3P$ and $(1s1p^2)^4P$ are the spin-polarized states for the two and three electrons, respectively, and the states $(1s^2)^1S$ and $(1s^21p)^2P$ are the corresponding spin-unpolarized states. The dashed curve (2e) in Fig. 5 shows that – for the potential-well depth $V_0 = 10R_D$ – the ground state of the electron pair in the QD changes from the singlet to triplet at $R \simeq 12.5a_D$. The corresponding transformation of the three-electron ground state from the doublet to quadruplet occurs at $R \simeq 10a_D$ [dashed curve (3e)]. The critical values of the QD radius for the low–high spin ground-state transformation slowly increase with the increasing potential-barrier height (cf. the solid curves in Fig. 5 for $V_0 = 50R_D$). The singlet–triplet ‘phase transition’ occurs for a certain critical electron–electron

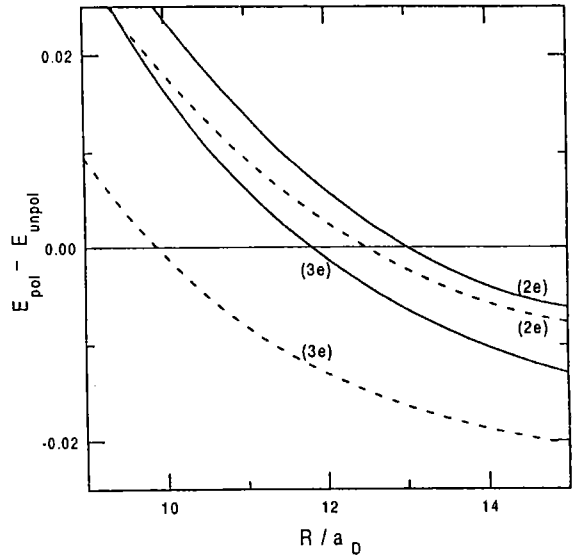


Fig. 5. Difference between the lowest energy levels associated with the spin-polarized (E_{pol}) and spin-unpolarized (E_{unpol}) states for the systems of two (2e) and three (3e) electrons in QDs as a function of radius R . States $(1s1p)^3P$ of (2e) and $(1s1p^2)^4P$ of (3e) are the spin-polarized states and $(1s^2)^1S$ of (2e) and $(1s^21p)^2P$ of (3e) are the spin-unpolarized states. Solid curves correspond to $V_0 = 50R_D$, dashed – $V_0 = 10R_D$. The units are the same as in Fig. 1.

separation, i.e., for a corresponding critical density. A similar density-induced phase transition is known from the theory of electron gas: according to the results obtained [28,42] by the Hartree–Fock method, the electron gas below the critical density goes over from the paramagnetic into ferromagnetic state.

The formation of the bound electron states is determined by both the depth and range of the confinement potential. In order to describe this effect we introduce the effective quantum ‘capacity’ of the QD defined as the product V_0R^2 . The condition of binding [Eq. (7)] for the v th state of the N -electron system can be formulated in terms of the quantum capacity as follows:

$$V_0R^2 > \Omega_v^{(N)}, \quad (9)$$

which means that the considered state becomes bound if the effective ‘capacity’ of the QD exceeds the critical value $\Omega_v^{(N)}$. It is well known that the subsequent one-electron states in the spherical potential well are bound if the values of V_0R^2 (expressed in units $R_D a_D^2$) are larger than $\pi^2/4, \pi^2, 2\pi^2$, and $9\pi^2/4$ for the states

Table 1

Estimated critical values of the quantum ‘capacity’, $V_0 R^2$, of the QD for the binding of the given two-electron states (in units $R_D a_D^2$). The values obtained from the simple ‘sum rule’ described in the text are listed in the third row

$(1s^2)^1S$	$(1s1p)^3P$	$(1s1d)^3D$	$(1s2s)^3S$	$(1p^2)^3P$
5.08	12.52	22.45	29.26	22.64
4.93	12.34	22.21	24.67	19.74

Table 2

Estimated critical values of the quantum ‘capacity’, $V_0 R^2$, of the QD for the binding of the given three-electron states. The numbers are given in the same units and order as in Table 1

$(1s^21p)^2P$	$(1s1p^2)^4P$	$(1s^21d)^2D$	$(1s^22s)^2S$
17.75	25.32	30.06	38.03
14.80	22.21	24.67	27.14

1s, 1p, 1d, and 2s, respectively. We have determined the critical values of the quantum capacity of the QD for the binding of two-electron (Table 1) and three-electron (Table 2) artificial atoms. We have found that the following simple ‘sum rule’ is roughly fulfilled: the critical effective quantum capacity for the binding of the few-electron state is approximately equal to (or greater than) the sum of the critical effective capacities for the binding of the one-electron states, from which the given state is built, e.g., $\Omega_{1s^2}^{(2)} \simeq 2\Omega_{1s}^{(1)}$, $\Omega_{1s1p}^{(2)} \simeq \Omega_{1s}^{(1)} + \Omega_{1p}^{(1)}$, $\Omega_{1s1d}^{(2)} \simeq \Omega_{1s}^{(1)} + \Omega_{1d}^{(1)}$. The deviations from this rule – due to the electron–electron interaction – are rather small for the two-electron states of the lowest energy (cf. Table 1).

The results of the present paper can be used to determine the experimentally accessible radiative-transition energies. Fig. 6 shows the energies of the dipole allowed radiative transitions S–P and P–D for the one-, two-, and three-electron systems in QDs. The transition energies have been calculated for the following lowest-energy-states: the S-state is the 1s state for the one-electron artificial atom (1e), the $(1s^2)^1S$ state for the two-electron artificial atom (2e), and the $(1s1p^2)^2S$ state for the three-electron artificial atom (3e); the P-state is the 1p state for (1e), the $(1s1p)^1P$ state for (2e), and the $(1s^21p)^2P$ state for (3e); and the D-state is the 1d state for (1e), the $(1s1d)^1D$ for (2e), and $(1s^21d)^2D$ for (3e). In the considered transitions, only the single one-electron orbital is

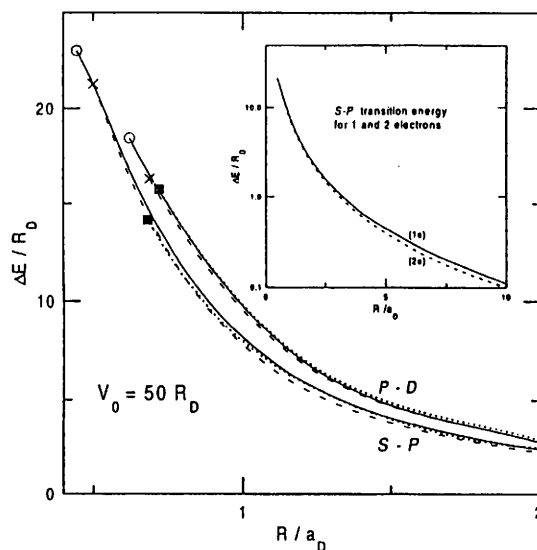


Fig. 6. Energy ΔE of radiative S–P and P–D transitions for the systems of one electron (solid curves), two electrons (dashed curves), and three electrons (dotted curves) in the QDs with $V_0 = 50R_D$ as functions of radius R . The symbols (circles, crosses, and squares) correspond to these values of R , at which the binding appears for the upper-energy state of the one, two, and three electrons, respectively. Inset: S–P transition energy for one (1e) and two (2e) electrons in the QDs of large radius.

changed. We see that – for the few-electron artificial atoms – the curves corresponding to the S–P and P–D radiative transitions are almost indistinguishable from each other. This means that these transition energies are nearly independent of the number of electrons in the QD, i.e., are independent of the electron–electron interaction. Until now, this property was known for electron systems in an external uniform magnetic field and two-dimensional parabolic confinement potential (generalized Kohn theorem [2,27]). The results of Fig. 6 show that this property is also valid for the few-electron systems in small QDs with the three-dimensional spherical confinement potential of finite depth. Inset of Fig. 6 points out that a certain dependence of the transition energy on the electron–electron interaction appears for QDs of large radius. However, in this case the values of both the transition energies and corresponding differences are very small.

We have also calculated average interparticle distances for the electronic pair (Fig. 7). The results of Fig. 7 provide information about the spatial

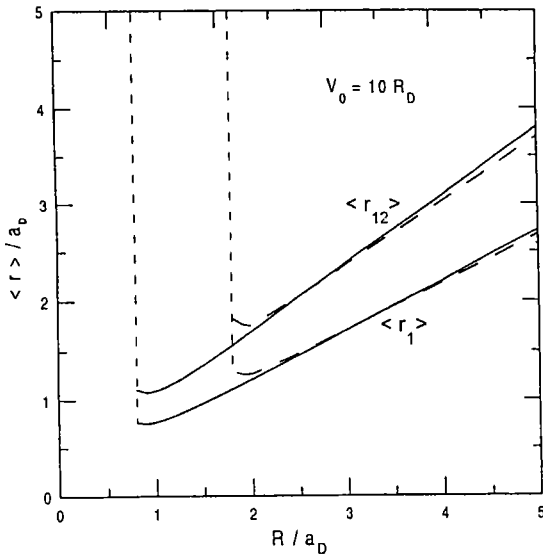


Fig. 7. Expectation values of electron–electron $\langle r_{12} \rangle$ and electron–dot center $\langle r_1 \rangle$ distances for the two-electron ground state $(1s^2)^1S$ (solid curves) and excited state $(1s2s)^1S$ (dashed curves). The vertical dashed lines correspond to the unbound delocalized states. The donor Bohr radius a_D is the unit of length.

distribution of electrons in the QD. The expectation values of the electron–electron $\langle r_{12} \rangle$ and electron–dot center $\langle r_1 \rangle$ distances for the states $(1s^2)^1S$ and $(1s2s)^1S$ increase almost linearly with the QD radius R , but are smaller than R . This means that the electrons in the bound state are spatially, almost completely, confined within the QD. The delocalization of the unbound states is shown by the dashed vertical lines. Fig. 7 also shows that – contrary to the natural helium atom – the interparticle distances in the artificial helium atom are nearly the same for the ground and excited states.

5. Discussion and conclusions

We have studied the properties of few-electron systems in spherical semiconductor QDs with the confinement potential of finite depth and range. The results obtained show that the bound states are created in the confined few-electron systems if the quantum capacity, i.e., $V_0 R^2$, is sufficiently large. Based on these results, we predict that – even for the shallow confinement potential – the binding of few-electron states occurs for the QD of the rela-

Table 3

Binding energy (W) of the ground state and S–P transition energy (ΔE) for the artificial atoms consisting of one (1e), two (2e), and three (3e) electrons in the nanocrystals of Si and Ge and in porous Si (p-Si). For p-Si, only the ground states of one and two electrons are bound in the Si nanocrystals of the estimated size [21]. The energy is expressed in meV

Nanocrystal	$W(1e)$	$W(2e)$	$W(3e)$	$\Delta E(1e)$	$\Delta E(2e)$	$\Delta E(3e)$
Si	3156.0	3117.0	3025.0	45.29	45.03	45.61
Ge	3060.0	2858.0	2718.0	206.1	201.6	216.6
p-Si	512.7	298.1	–	–	–	–

tively large size. The bound few-electron artificial atoms with size-quantized energy levels can be formed in large QDs with a rather small potential well depth [30]. The shallow confinement potential corresponds to GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ nanostructures with $x < \sim 0.1$. So far, the spherical QDs fabricated from GaAs were obtained only in an organic matrix [6]. No experimental data are known to us for artificial atoms in the spherical QDs fabricated from GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$. In the cylindrical QDs made of GaAs/ $Al_{0.22}Ga_{0.78}As/In_{0.05}Ga_{0.95}As$, the shell-filling effect in artificial atoms has been recently studied experimentally by the transport spectroscopy [31] and described theoretically by the present authors [32].

The deep confinement potential is relevant to the Si/SiO₂ [4] and Ge/SiO₂ [5] nanostructures. In Table 3, we apply the present results to the QDs made of Si and Ge. The estimated radii of the nanocrystals are 5 nm for Si [4] and 1.6 nm for Ge [5]. We take on $R_D = 31.27$ and 9.81 meV and $a_D = 1.94$ and 4.58 nm for Si and Ge nanocrystals, respectively, and assume that the value $V_0 = 3.2$ eV estimated for Si/SiO₂ nanostructure [4] can as well be used for Ge/SiO₂. We also apply our results to the Si nanocrystals in the porous Si taking on $V_0 = 1.7$ eV [22] and $R = 1.25$ nm [21]. The results listed in Table 3 demonstrate that the binding energies of few-electron artificial atoms formed in Si and Ge spherical QDs are close to V_0 and the S–P transition energies are nearly equal to each other (cf. Fig. 6).

We remind the reader that the present theoretical model neglects the change of the electron band mass and dielectric constant at the QD boundary. The problem of space-dependent electron mass was considered by the present authors in Ref. [25] for one-electron states in spherical QDs. According to

Ref. [25] this effect is negligibly small for the large QDs with the deep confinement potential due to the vanishingly small penetration of electrons into the barrier region.

The change of the dielectric constant leads to the induced electric polarization at the QD boundary [33]. The influence of the electric polarization on the electron states in the spherical QD was studied in Refs. [33–35] under the assumption of the confinement potential of infinite depth. Based on these results [33–35], we can state that for the QD embedded in a dielectric medium of the smaller dielectric constant, which is the case of Si/SiO₂ and Ge/SiO₂ nanostructures, the electric polarization will contribute to an additional potential, which will repulse the electrons from the boundaries pushing them towards the dot center. As a result, the electrons will be more strongly localized inside the QD. For the heterostructures with the small difference of dielectric constants, e.g., GaAs/AlGaAs, the effect of electric polarization is small.

If the QD radius increases, the reordering of few-electron energy levels occurs. In particular, the spontaneous ‘phase transition’ appears from the low-spin in high-spin ground state. A similar behavior has been obtained by Bryant [9] for the infinite rectangular potential well and by Fujito et al. [16] and Müller and Koonin [17] for the parabolic potential. The singlet–triplet transition occurs in the natural He atom at high magnetic field.

The problem of spherical QDs was studied by Belkhir [36], who assumed that the electrons are constrained to move on the surface of the sphere of constant radius and applied the single-electron basis in order to diagonalize the Hamiltonian matrix. Since this constraint is essentially semiclassical, the author [36] found that the interaction energy for N -electron QD scales like $N(N - 1)$, which is in agreement with the result of classical electrostatics for discrete charges. This effect was discussed in detail by Maksym et al. [37].

The dipole transition energy obtained in the present paper (Fig. 6) exhibits a similar property to that resulting from the generalized Kohn theorem [2,27,29,43,44] According to this theorem, the transition energy is independent of the electron–electron interaction, which holds true under the assumptions that the electrons are subjected to the external parabolic

potential and the electron–photon interaction is described in the dipole approximation. This property results from the exact separation of the total Hamiltonian in the center-of-mass and relative coordinates of the electronic system [27]. The near independence of the S–P and P–D transition energies of the electron–electron interaction, found in the present paper, has a different reason. This property results from an approximate cancellation of the Coulomb interaction contributions to the lowest energy levels of electrons in the QD of small size and is connected with almost the same electron–electron separations in the ground and excited states (cf. Fig. 7). Therefore, in the spherical QDs of small radius, the major contribution to the transition energy stems from the differences between the one-electron energy levels of the potential well, which are nearly the same for one and many electrons. We note that the independence of the transition energy of the number of electrons, obtained in the present work, does not require the assumption of the dipole approximation for the electron–photon interaction, since the transition energy is calculated as the difference between the corresponding energy eigenvalues. However, as we have shown in the inset of Fig. 6, this near independence is no longer valid for QDs of large radius, because the Coulomb interaction energy more strongly depends on the quantum state for more separated electrons. Nevertheless, the differences between the transition energies are very small.

6. Summary

In the present paper, we have shown that the artificial helium atom (electron pair in the QD) and the artificial lithium atom (electron triple in the QD) can form bound states with discrete energy spectra, which – for small QDs – are qualitatively similar to those of natural atoms. The conditions of binding obtained in the present paper should be useful in experiments with the QDs. It has been shown that the dipole transition energy for the few-electron artificial atoms is almost independent of the electron–electron interaction. We have found that the order of energy levels substantially changes as a function of the QD radius.

The results of the present paper can be applied to Si/SiO₂ and Ge/SiO₂ spherical QDs as well as to the Si nanocrystals, which are formed in the porous

silicon. We predict that in these nanocrystals the excess electrons can create few-electron bound states with discrete energy spectra and finite binding energies. The energy scale for the created artificial atoms is determined by the depth of the confinement potential. In contrast to the artificial atoms, the characteristic energy scale for the confined excitons is determined by the band gap of the nanocrystal. The radiative transitions between the discrete energy levels of artificial atoms and confined excitons should be clearly distinguished from each other in spectroscopic experiments. To the best of our knowledge, the present work provides the first theoretical results for the ground and excited states of artificial helium and lithium atoms with the finite-barrier confinement potential.

Acknowledgements

This paper is partially supported by the Scientific Research Committee (KBN) under grant No. 2 P03B 05613. The computer calculations were performed at the Academic Computer Center CYFRONET in Kraków (grant KBN/S2000/AGH/050/1998).

References

- [1] U. Meirav, M.A. Kastner, S.J. Wind, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 771.
- [2] P.A. Maksym, T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 108.
- [3] M.A. Kastner, *Phys. Today* 46 (1993) 24.
- [4] Q. Ye, R. Tsu, E.H. Nicollian, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 1806.
- [5] L. Yue, Y. He, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 1607.
- [6] M.A. Olshavsky, A.N. Goldstein, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9438.
- [7] D. Frohlich, M. Haselhoff, K. Reimann, T. Itoh, *Solid State Commun.* 94 (1995) 189.
- [8] T.D. Krauss, F.W. Wise, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 9860.
- [9] G.W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1140.
- [10] U. Merkt, J. Huser, M. Wagner, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7320.
- [11] P. Hawrylak, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3347.
- [12] D. Pfannkuche, V. Gudmundsson, P.A. Maksym, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2244.
- [13] M. Macucci, K. Hess, G.J. Iafrate, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17354.
- [14] A. Matulis, F.M. Peeters, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 7751.
- [15] F.M. Peeters, V.A. Schweigert, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1468.
- [16] M. Fujito, A. Natori, H. Yasunaga, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9952.
- [17] H.-M. Müller, S.E. Koonin, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14532.
- [18] J.-L. Zhu, Z.Q. Li, J.Z. Yu, K. Ohno, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 15819.
- [19] L. Jacak, J. Krasnyj, A. Wójs, *Physica B* 229 (1997) 270.
- [20] C.Y. Fong, B.M. Klein, J.S. Nelson, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 4 (1996) 433.
- [21] G. Fishman, I. Mihalescu, R. Romestain, *Phys. Rev. B* 49 (1993) 1464.
- [22] B. Delley, E.F. Steigmeier, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2370.
- [23] S. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, B. Stébé, *Mol. Phys. Rep.* 21 (1998) 89.
- [24] B. Szafran, J. Adamowski, B. Stébé, in: G. Davies, M.H. Nazaré (Eds.), *Defects in Semiconductors ICDS-19*, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 1997, p. 1707.
- [25] B. Szafran, J. Adamowski, B. Stébé, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 7575.
- [26] J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, vol. II, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [27] L. Bányai, S.W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [28] F. Bloch, *Z. Phys.* 57 (1929) 545.
- [29] W. Kohn, *Phys. Rev.* 123 (1961) 1242.
- [30] J. Adamowski, B. Szafran, S. Bednarek, B. Stébé, *Few-Body Systems Suppl.* (1998).
- [31] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3613.
- [32] B. Szafran, S. Bednarek, J. Adamowski, *Acta Phys. Polon. A* 94 (1998) 555.
- [33] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403.
- [34] D. Babić, R. Tsu, R.F. Greene, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 14150.
- [35] M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Hapoo, K. Horii, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 9881.
- [36] L. Belkhir, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8885.
- [37] P.A. Maksym, L.D. Hallam, J. Weiss, *Physica B* 212 (1995) 213.
- [38] R.C. Ashoori, H.L. Stormer, J.S. Weiner, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin, K.W. West, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 613.
- [39] H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J.P. Kotthaus, P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2252.
- [40] A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226.
- [41] M. Haselhoff, H.-J. Weber, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 607.
- [42] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57.
- [43] P. Bakshi, D.A. Broido, K. Kempa, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 7416.
- [44] F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 1486.

Few-Electron Artificial Atoms

J. Adamowski¹, B. Szafran¹, S. Bednarek¹, and B. Stébé²

¹ Faculty of Physics & Nuclear Techniques, Technical University (AGH),
Kraków, Poland

² Institut de Physique et d'Electronique, Université de Metz, Metz, France

Abstract. Artificial atoms, i.e., bound systems of excess electrons confined in semiconductor quantum dots, are studied by the variational and Hartree-Fock methods. The confinement potential is assumed to have the form of a spherical potential well of finite depth, which provides a theoretical model for electron states in a spherical semiconductor nanocrystal embedded in an insulating matrix. For the two- and three-electron artificial atoms, we have applied the variational method and obtained the binding of both the ground states and excited states. The Hartree-Fock method has been applied to the N -electron artificial atoms with $N = 1, \dots, 20$. It is shown that the shells of the artificial atoms are filled by electrons in the same manner like those of the natural atoms. In particular, Hund's rule is fulfilled. The radial probability density calculated for artificial atoms is different from that for natural atoms.

1 Introduction

Recently fabricated semiconductor nanostructures, called quantum dots (QDs), can confine electrons in all three dimensions [1]. A strength and range of the confinement potential can be changed intentionally, which leads to the designed properties of the electron energy spectrum. The excess electrons confined in the QDs can form bound systems called artificial atoms. The QDs, besides promising applications in modern electronics, provide a unique laboratory for studying new physical properties of interacting few-electron systems with a controllable number of electrons. The most common are the QDs of cylindrical shape, which are fabricated on semiconductor substrates by a combination of electron or ion lithography and chemical etching [2], and of spherical shape, which are grown as nearly spherical nanocrystals in an insulating matrix [3, 4]. Electronic properties of QDs are studied by various methods, e.g., far-infrared magnetoabsorption [5], capacitance spectroscopy [6], and transport spectroscopy [7]. All these methods allow us to study the atomic-like properties of the confined electron systems. Recently, the filling of shells of artificial atoms

Many-electron artificial atoms

S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Technical University (AGH), Kraków, Poland

(Received 9 November 1998; revised manuscript received 19 January 1999)

Artificial atoms, i.e., systems of excess electrons confined in semiconductor quantum dots, are studied by the unrestricted Hartree-Fock method. We consider a spherical quantum dot embedded in an insulating matrix and assume a confinement potential in a form of spherical potential well of radius R and depth V_0 . The calculations have been performed for few- and many-electron artificial atoms with the number of electrons from 1 to 20. We have shown that bound many-electron states of atomlike properties are created in quantum dots if the values of R and V_0 are sufficiently large. The critical values of R and V_0 for the binding of N electrons in the quantum dots have been determined. We have found that the subsequent shells of the artificial atoms are filled by electrons according to the Hund rule. The characteristic behavior resulting from the full and half-filling of the shells is clearly visible in the dependence on the number of electrons of the calculated chemical potential, addition energy, and electric capacitance of the quantum dots. The present results have been compared with those of the classical Thomson model of atoms and applied to the quantum dots made of Si and GaAs.

[S0163-1829(99)00320-3]

I. INTRODUCTION

Excess electrons introduced into semiconductor quantum dots (QD's) are subjected to an external potential, which confines electrons in all three dimensions.¹ A strength and range of the confinement potential are determined by a geometry of the nanostructure and/or an external voltage applied to the microelectrodes, i.e., can be changed intentionally, which gives us a unique opportunity of getting the electron energy spectra with the designed properties. For this reason, the system of excess electrons confined in the QD was called an artificial atom.² In the present paper, we consider a formation of artificial atoms in spherical QD's, which are grown by chemical methods as semiconductor nanocrystals of nearly spherical shape in an insulating matrix. The spherical QD's have been made of group-IV semiconductors³ and III-V,⁴ II-VI,⁵ I-VII,⁶ and IV-VI (Ref. 7) semiconducting compounds. The electron energy spectra of the QD's were studied by the far-infrared magneto-absorption,⁸ capacitance spectroscopy,⁹ and transport spectroscopy.¹⁰ These experimental techniques allow us to study the atom-like properties of the excess electron systems confined in the QD's. Recently, the shell filling has been observed¹¹ for the artificial atoms in cylindrical QD's. A quantitative theoretical description of this effect has been given by the present authors.¹² In the present paper, we use a similar method to consider the shell filling in the artificial atoms of spherical symmetry.

A theoretical study of electrons in QD's was the subject of many papers.¹³⁻³⁰ The authors of these papers assumed the model confinement potential, which was either the infinitely deep rectangular potential well^{13-15,26} or the harmonic-oscillator (parabolic) potential.^{16-22,24,25,27-30} Both these potentials possess an infinite depth, which is in principle unphysical. Nevertheless, their application allowed the authors^{17,19,27,28,30} to describe the main features of the confined electron systems, since the energy levels of experimental interest are located rather deeply in the corresponding

potential well. Moreover, for quasi-two-dimensional cylindrical QD's, the harmonic confinement potential properly accounts for the nearly equal separations between the lowest-energy levels, although anharmonic corrections should also be included.³¹ However, for both the harmonic and infinitely deep rectangular potential, a continuum-energy threshold does not exist; therefore, the corresponding Schrödinger equations possess exclusively bound-state solutions. This leads to the fundamental physical deficiency of these model potentials, namely, the binding and dissociation processes cannot be described with their use. Therefore, the theoretical models with these potentials put no limits on the number of electrons, which can be added to the QD. For the real QD — due to its finite nanoscale extensions in the three directions of space — the confinement potential has the finite depth and range. Therefore, the QD can be charged by the finite number of electrons. This number determines a quantum "capacity" of the QD. On the contrary to the classical electric capacitance of the QD, the quantum "capacity" of the QD can only be described with the use of the confinement potential of finite depth and range.

In order to solve the above-mentioned problems and obtain the finite binding energy and finite quantum "capacity" of the QD, we apply in the present paper the confinement potential in the form of the spherical potential well with the finite depth and range. The application of this confinement potential allows us to describe the characteristic properties of electrons confined in nearly spherical semiconductor nanocrystals. In particular, it leads to a clear physical interpretation of the binding of electrons in the QD and allows us to determine the quantum "capacity" of the QD. Therefore, the present theoretical model should properly, at least qualitatively, describe the basic properties of spherical QD's. Moreover, in the frame of this model we can construct a "periodic table" of artificial atoms. The present calculations for the many-electron artificial atoms have been performed with the help of the unrestricted Hartree-Fock method. We have studied the artificial atoms with the shells $1s$, $1p$, $1d$, and $2s$, which are defined by the one-electron states of the spherical

potential well. A complete occupancy of these shells is achieved for $N=20$ electrons. As a result, we obtain the complete first "period" ($N=1, \dots, 18$) and the first two "elements" of the second "period" ($N=19, 20$).

In the frame of the classical mechanics, a "periodic table" of "classical artificial atoms" was obtained by Bedanov and Peeters,³² who considered a system of classical charged particles confined in a two-dimensional parabolic potential. In this paper, we present the quantum-mechanical description of the "periodic table" formed by the artificial atoms. We provide solutions to the three-dimensional many-electron eigenvalue problems for the electrons confined in all the three dimensions.

The paper is organized as follows: the theoretical method is presented in Sec. II, the results and discussion are included in Sec. III, and the conclusions are in Sec. IV.

II. THEORY

We consider a system of excess electrons, which are confined in a single spherical QD embedded in an insulating matrix. The potential profile for this nanostructure is the following: the potential-well region inside the QD and the potential-barrier region in the surrounding matrix. We assume that the confinement potential for electrons has the form

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -V_0 & \text{for } r < R, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (1)$$

where the potential-well depth $V_0 > 0$. The energy of the conduction-band minimum of the barrier material is set equal to zero and taken as the reference energy. Such a choice of the reference energy allows us to separate the discrete electron energy levels, which result from the size quantization, from the quasicontinuous conduction-band energy of the electrons in the barrier material. The Hamiltonian of the system of N excess electrons in the effective-mass approximation has the form

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{2}{r_{ij}}, \quad (2)$$

where \mathbf{r}_i is the position vector of the i th electron, r_{ij} is the electron-electron distance, and

$$h(\mathbf{r}) = -\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (3)$$

is the one-electron Hamiltonian. Throughout the present paper, the following units are used: donor rydberg $R_D = (m_e/m_{e0})Ry/\epsilon_s^2$ is the unit of energy and donor Bohr radius $a_D = (m_e/m_e)\epsilon_s a_B$ is the unit of length, where the hydrogen rydberg $Ry = 13\,605.8$ meV, the hydrogen Bohr radius $a_B = 0.0529$ nm, ϵ_s is the static dielectric constant, m_e is the electron conduction-band mass, and m_{e0} is the free-electron rest mass. We neglect the changes of the electron band mass and dielectric constant at the QD boundary.

The eigenvalue problem for Hamiltonian (2) has been solved by the unrestricted Hartree-Fock method. According to this approach, the N -electron wave function is taken on as the Slater determinant, which is constructed from the one-electron spin orbitals

$$\varphi_i(\xi_j) = \psi_{\mu_s}(\mathbf{r}_j) \chi_s(\sigma_j). \quad (4)$$

Here, $i, j = 1, \dots, N$, $\xi = (\mathbf{r}, \sigma)$, σ is the spin variable; $s = \pm 1/2$ is the spin quantum number, and $\mu = (klm)$, where l and m are the azimuthal and magnetic quantum numbers, respectively, and $k = n + 1$, where n is the radial quantum number. In the Slater determinant, we take into account the following one-electron orbitals: $1s$, $1p$, $1d$, and $2s$, which are the solutions to the eigenvalue problem for Hamiltonian (3). The exact bound-state solutions to this eigenproblem are given by the spherical Bessel functions.³³ The present calculations have been performed with the help of the Roothan³⁴ modification of the Hartree-Fock approach. Accordingly, the one-electron orbitals have been proposed in forms of expansions in the Gaussian basis, i.e.,

$$\psi_{\mu_s}(\mathbf{r}) = \sum_{p_1 p_2 p_3 q} c_{p_1 p_2 p_3 q}^{\mu_s} g_{p_1 p_2 p_3 q}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

where

$$g_{p_1 p_2 p_3 q}(\mathbf{r}) = x^{p_1} y^{p_2} z^{p_3} \exp(-\gamma_q r^2). \quad (6)$$

The parameters p_1 , p_2 , and p_3 take on values $p_i = 0, 1, 2$, $c_{p_1 p_2 p_3 q}^{\mu_s}$ and γ_q ($q = 1, \dots, 4$) are the variational parameters. Using the appropriate combinations of parameters p_i , we construct the s -, p -, and d -like solutions. The Hartree-Fock equations have been solved for each one-electron state with the quantum numbers $(klms)$ by the self-consistent iterative procedure with the minimization performed over the variational parameters $c_{p_1 p_2 p_3 q}^{\mu_s}$ and γ_q . Using these solutions, we have calculated the ground-state energy of the considered N -electron system.

Before performing the many-electron calculations, we have checked that the Gaussian basis [Eqs. (5) and (6)] correctly reproduces the analytical solutions to the eigenvalue problem for one-electron Hamiltonian (3). The application of the equivalent Slater basis leads to a very good agreement of the results³⁵ with the exact eigenfunctions and eigenvalues for the one-electron problem. It is well known that the properly chosen Gaussian basis yields the same results as those obtained with the Slater basis. In the present work, we additionally performed the direct calculations with the Gaussian basis [Eqs. (5) and (6)] for the one-electron states in the spherical potential well and found that the present results reproduce the analytical results with a high accuracy.

In the Hartree-Fock approach, the electron-electron correlation is neglected. We have performed a detailed study³⁶ of the problem of correlation for two-electron artificial atoms in a spherical QD with a finite confinement potential.³⁶ It was shown³⁶ that the Hartree-Fock and exact results are almost the same for QD's of small and intermediate radius. Only for large QD's ($R > 10a_D$), i.e., in the weak-confinement regime, we have obtained small deviations between both the results. In the frame of the present work, we have carried out an additional test of the reliability of the unrestricted Hartree-Fock method. We have considered the pair of electrons confined in a three-dimensional harmonic-oscillator potential of the form $V(r) = r^2/l^4$, where l is a characteristic length of the problem. After separating out the center-of-mass motion, the problem is reduced to the one-particle one

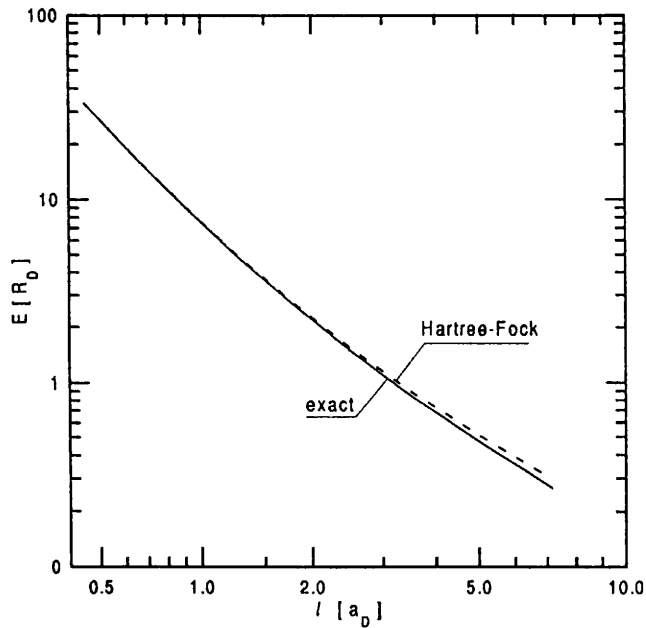


FIG. 1. Ground-state energy of two electrons confined in three-dimensional potential $V(r)=r^2/l^4$ calculated by the exact numerical method (solid curve) and unrestricted Hartree-Fock method (dashed curve). The donor rydberg R_D is the unit of energy and the donor Bohr radius a_D is the unit of length.

dimensional eigenvalue problem. For the ground state, we have solved this problem by a numerical shooting method, which yields exact results. A comparison of the exact results with the Hartree-Fock results obtained with the use of the procedure described in the context of Eqs. (4)–(6) is reported in Fig. 1. Figure 1 shows that only for large QD's, small differences between both the results are visible, which agrees with the results of our previous paper.³⁶ Based on the present

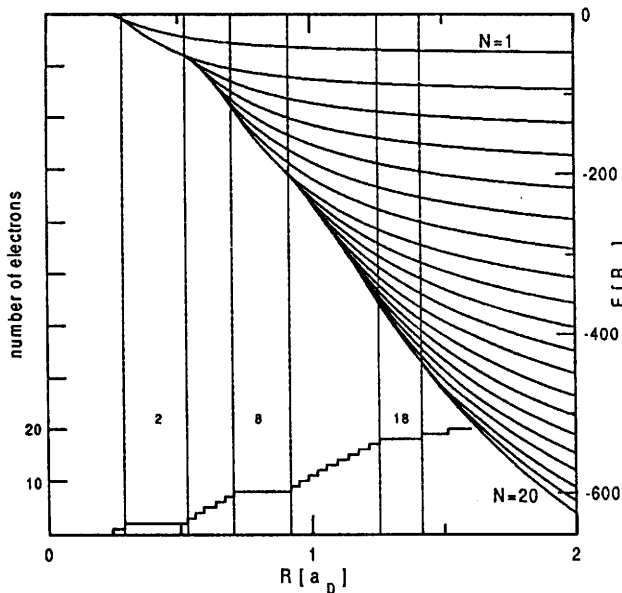


FIG. 2. Energy E of the ground state and number of electrons corresponding to the artificial atom of the lowest energy for $V_0=50R_D$ as functions of quantum-dot radius R . Vertical thin lines correspond to the filled shells. The donor rydberg R_D is the unit of energy, and the donor Bohr radius a_D is the unit of length.

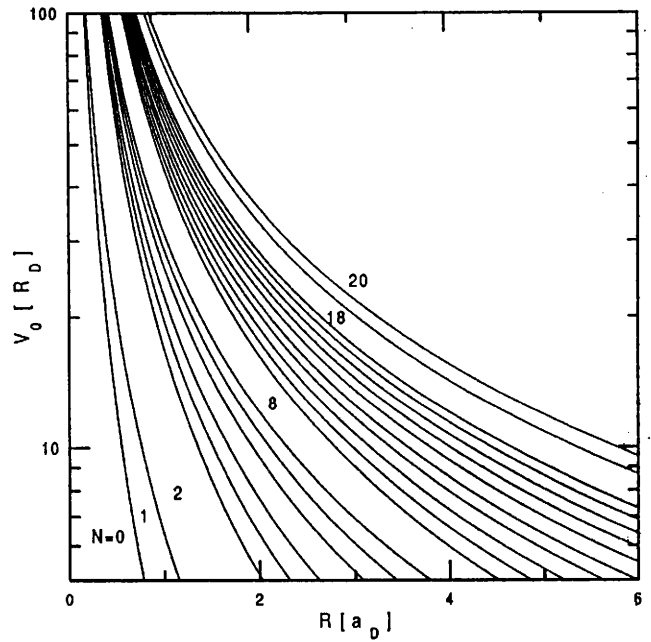


FIG. 3. "Phase diagram" showing the formation of N -electron artificial atoms. The system of N electrons confined in the quantum dot possesses the minimum ground-state energy if the quantum dot is characterized by the parameters R and V_0 from the region, which is labeled by N and limited by the corresponding curves.

and previous³⁶ study, we can state that the Hartree-Fock method provides the reliable results for the artificial atoms.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the Hartree-Fock calculations are reported in Fig. 2. The right upper part of Fig. 2 displays the ground-state energy of N -electron artificial atoms for $N=1, \dots, 20$ and the left lower part — the numbers of electrons corre-

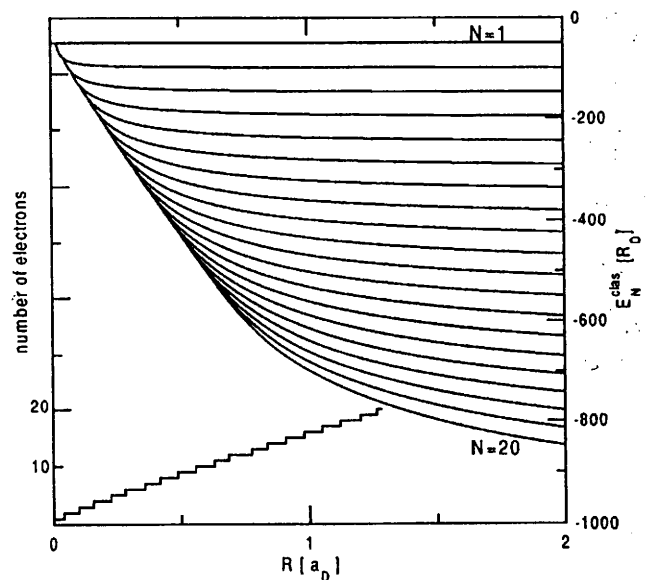


FIG. 4. Classical potential energy E_N^{clas} and number of electrons corresponding to the most stable configuration of interacting electrons subjected to the confinement potential with $V_0=50R_D$ as a function of radius R .

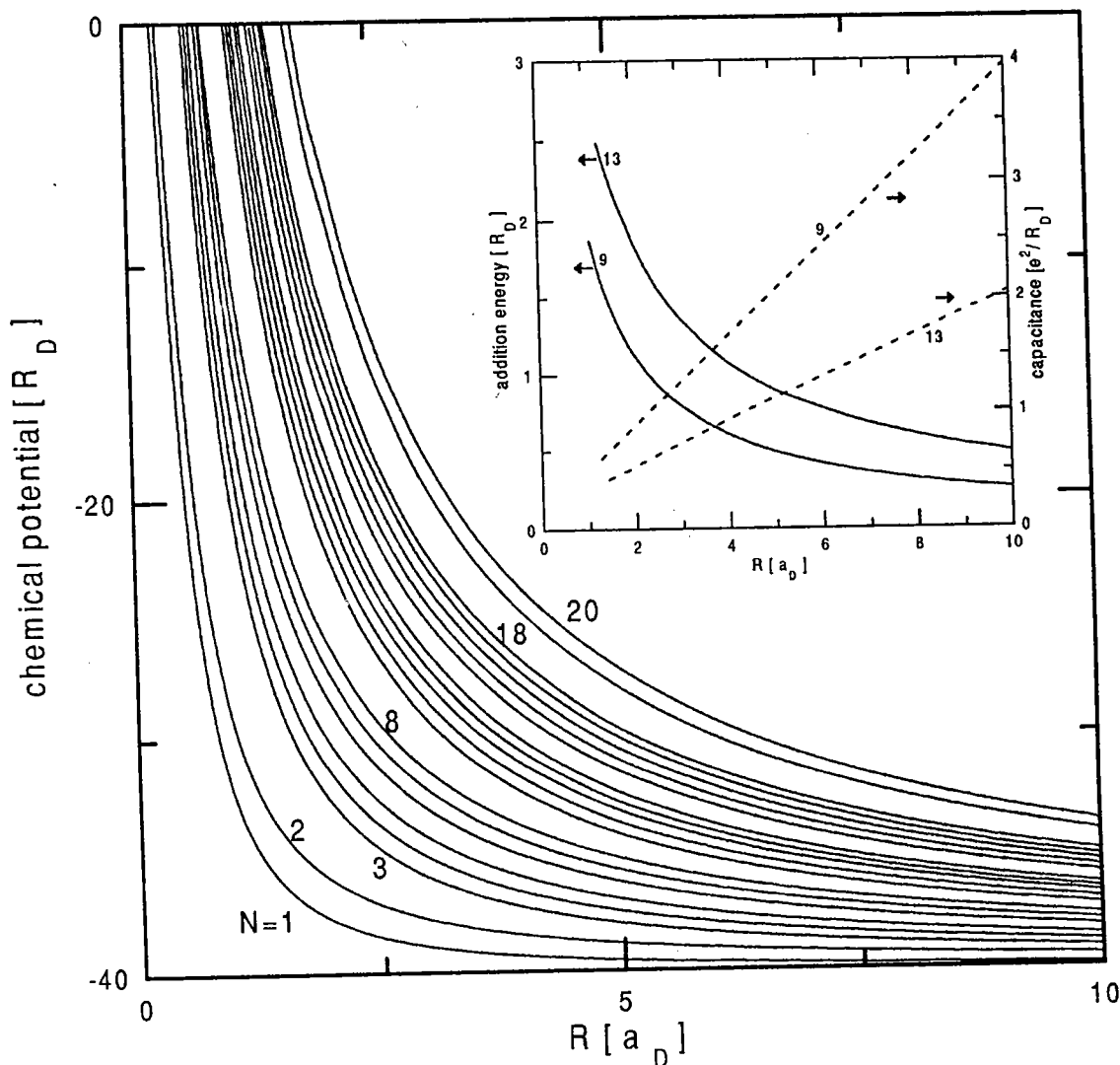


FIG. 5. Chemical potential of N -electron artificial atoms for $V_0 = 40R_D$ as a function of the quantum-dot radius R . Inset: Addition energy (solid curves) and electric capacitance (dashed curves) of quantum dots with $V_0 = 40R_D$ consisting of 9 and 13 electrons as functions of R .

sponding to the stable configuration. The N -electron system confined in the QD forms a bound state if the following condition of binding is fulfilled:

$$E_N < E_{N-1}, \quad (7)$$

where E_N and E_{N-1} are the ground-state energies of the artificial atoms consisting of N and $N-1$ electrons, respectively. For the assumed reference energy, the corresponding condition of binding of the one-electron state has the form: $E_1 < 0$. Applying these conditions of binding to the results of Fig. 2 we see that the artificial atoms with the increasing number of electrons become stable if the radius of the QD is sufficiently large, which is in agreement with the classical constant-interaction model. The effect of binding of N -electron artificial atoms is clearly visible in the left lower part of Fig. 2, that shows the number of electrons corresponding to the stable atomlike states. The calculations performed for several values of the potential-well depth V_0 lead to the conclusion that the critical value of the QD radius for the binding of the N -electron artificial atom decreases with increasing V_0 . The present results allow us to determine the quantum "capacity" of the QD. This means that for the

given values of the parameters of the QD (R and V_0) we can estimate the number of electrons, which can be added to the QD forming the bound state. The Hartree-Fock method provides the upper bounds to the ground-state energy; therefore, the estimated critical values of R and V_0 for the binding of N -electron artificial atoms are also the upper bounds on the quantum "capacity" of the QD. We have constructed a "phase diagram" (Fig. 3), which shows the regions of stability of N -electron artificial atoms on the (R, V_0) plane. The curves drawn in Fig. 3 correspond to the upper limits on the parameters of the QD, above which the system of N electrons confined in the QD forms a bound state. For example, the first region in Fig. 3 ($N=0$) corresponds to no electrons bound in the QD, the second ($N=1$) — one electron bound etc.

The $N(R)$ dependence displayed in the left lower part of Fig. 2 exhibits a staircaselike structure with "stairs" of small and large "width" (measured as a corresponding change of the QD radius). The "stairs" of small "width" correspond to the filling by electrons of the states belonging to the same shell. For the spherical QD's, these are the shells $1s$, $1p$, $1d$ and $2s$ filled by 2, 6, 10, and 2 electrons, respectively. Th

“stairs” of large “width” correspond to the change of the shell, i.e., the formation of the next shell requires a larger increase of the QD radius. Moreover, the results of the present calculations for the half-filled $1p$ and $1d$ shells show that the Hund rule is fulfilled. The electrons with the same spin fill the spin orbitals of the $1p$ and $1d$ shells up to the half, which corresponds to the artificial atom with the maximum value of the total spin. In order to increase the number of electrons above 5 and 13 in the $1p$ and $1d$ shells, respectively, we have to put an additional electron with the opposite spin, which requires a slightly larger increase of the QD radius than for the states with the same spin. A close inspection of the staircaselike picture in Fig. 2 allows us to recognize this slight increase of the “width” of stairs. In summary, the results of Figs. 2 and 3 show how the “periodic table” is built from the artificial atoms in the case of the three-dimensional finite confinement potential.

We mention that the “periodic table” was proposed for classical charged particles³² in the frame of the classical mechanics and Hund’s rule was obtained by Koskinen *et al.*²⁸ and Steffens *et al.*³⁰ with the use of the density-functional theory. The authors^{28,30,32} considered the two-dimensional QD’s with the parabolic confinement.

The filling of the shells of artificial atoms by adding the electrons to the QD can be treated in the frame of classical electrostatics as charging the capacitor of the capacitance C . According to the classical electrostatics, the energy $\Delta E^{\text{clas}} = e^2/C$ is required to add one electron to the QD. In order to obtain a deeper physical insight into the process of formation of artificial atoms, we have studied the corresponding classical problem of charging the sphere. Recently, several authors^{37–39} considered the similar problem, which is equivalent to the classical Thomson model of atom. In the Thomson problem, the charge carriers are strictly constrained to the surface of the sphere of radius R . In the present work, we have considered the system of N charge carriers with equal charges that are subjected to an external field with the potential given by Eq. (1). This classical model provides an exact analog to the quantum-mechanical model presented in Sec. II. We were looking for the lowest potential energy of the system of N charge carriers using the Monte Carlo minimization technique. Figure 4 demonstrates that — according to the classical model — the energies required to add one electron to the QD are nearly the same; however, the small differences between these energies for different N are also visible. For the classical N -electron system confined in the three-dimensional finite potential — on the contrary to the two-dimensional case³² — no shell-filling effect takes place.

The overall properties of the N -electron energies are similar in both the quantum-mechanical (Fig. 2) and classical (Fig. 4) description. The lowest N -electron potential energy calculated in the present work by the classical electrostatics approach can be written down in the form

$$E_N^{\text{clas}} = -NV_0 + U_N/R, \quad (8)$$

where U_N is the parameter dependent on the number of electrons. The second term in Eq. (8) is the classical charging energy. We have checked that the N dependence of this term very well agrees with the fitted form.³⁹

The quantum-mechanical problem of N electrons constrained to move on the surface of the sphere of constant

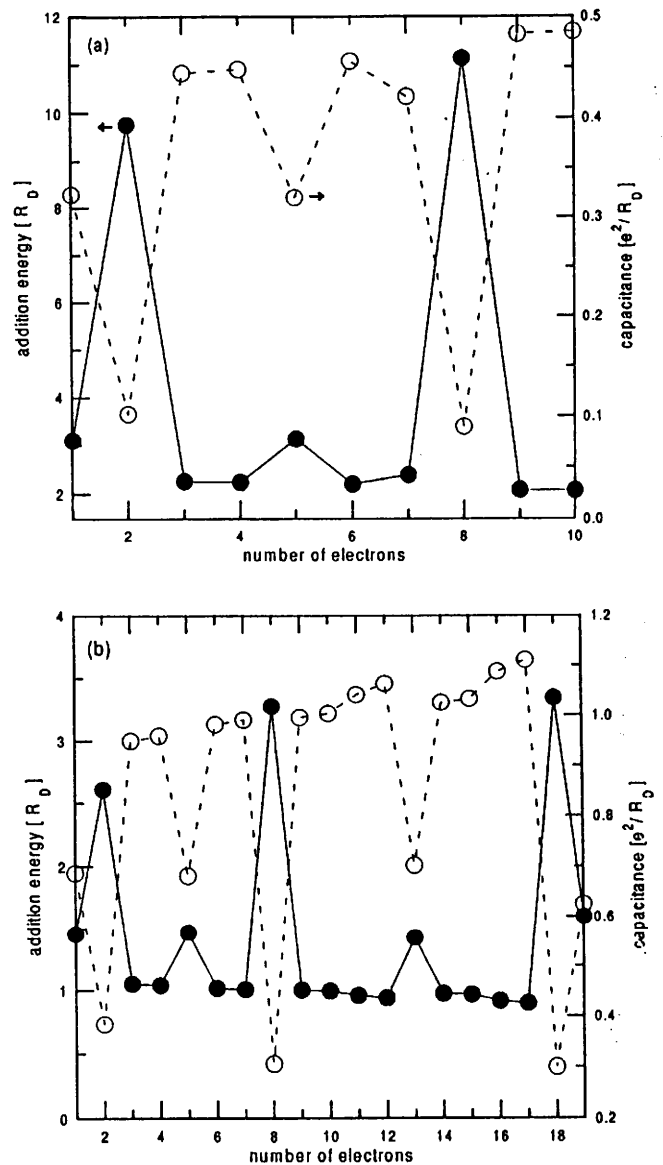


FIG. 6. Addition energy (solid circles) and electric capacitance (open circles) of the quantum dots with (a) $R = a_D$ and $V_0 = 50R_D$, and (b) $R = 2.5a_D$ and $V_0 = 100R_D$, as functions of the number of electrons. Thin lines are drawn as guides for the eye. In case (a), only 11 electrons are bound.

radius was solved in the one-electron basis.⁴⁰ We note that the present model is more realistic: the electrons are allowed to be spread over the volume of the potential-well sphere and can penetrate the barrier region outside the sphere. For the electrons strictly confined to the surface of the sphere no clear shell-filling effect was obtained.⁴⁰

The characteristic behavior connected with the shell filling is also visible if we calculate the chemical potentials for the artificial atoms (Fig. 5). The chemical potential of N -electron system is defined as $\mu_N = E_N - E_{N-1}$ and interpreted as the energy needed to increase the number of electrons from $N-1$ to N . The N -electron artificial atom is stable if the corresponding chemical potential μ_N is negative, which means that the amount of energy $|\mu_N|$ is released when this artificial atom is created. The nearly equidistant curves in Fig. 5 show the filling of the empty one-electron states in the unfilled shell. Two types of de-

TABLE I. Quantum "capacity" of the quantum dots made of the material listed in the first column. The depth V_0 of the potential well (in eV) is listed in the second column and the next columns yield the values of QD radii (in nm), for which the dot is filled by the maximum number of electrons given in the first row. The highest occupied orbital is given in the parentheses.

Material	V_0	1($1s^1$)	2($1s^2$)	5($1p^3$)	8($1p^6$)	13($1d^5$)	18($1d^{10}$)	20($2s^2$)
Si/SiO ₂	3.1	0.33	0.39	0.75	0.87	1.26	1.44	1.66
Porous-Si	1.7	0.47	0.56	1.14	1.36	2.2	2.43	2.86
GaAs/Al _{0.2} Ga _{0.8} As	0.21	2.75	3.30	6.80	8.20	12.7	14.6	17.3

viations from this behavior are visible in Fig. 5. The larger increase of the chemical potential corresponds to the complete filling of shells $1s$, $1p$, and $1d$ by 2, 6, and 10 electrons, respectively. The smaller increase of μ_N for $N=5$ and 13, i.e., for the half-filled $1p$ and $1d$ shells, is a signature of the Hund rule.

The addition energy ΔE and electric capacitance C of the QD are the quantities of experimental interest. We have calculated both these quantities as follows: $\Delta E = \mu_{N+1} - \mu_N$ and $C = e^2/\Delta E$. The inset of Fig. 5 reports the present results for ΔE and C as functions of the QD radius for $N=9$ and 13 electrons. Figures 6(a) and 6(b) show the dependence of ΔE and C on the number of electrons for the parameters corresponding to the QD's made of a porous Si [Fig. 6(a)] and Si/SiO₂ [Fig. 6(b)] nanostructure. Similarly as in Fig. 5, the high jumps of the addition energy are associated with the filling of the next shell if the previous shell is fully occupied and the lower jumps — the filling of the one-electron orbital with the opposite spin if the shell is half-filled by electrons of the same spin. For the parameters of Fig. 6(a), the maximum number of electrons that can be added to the QD is eleven. The inset of Fig. 5 demonstrates that the electric capacitance of the QD is a linear function of R and the addition energy varies like $1/R$. However, we note that although both these functions resemble those for the corresponding classical quantities, the coefficients of the proportionality depend on the number of electrons, which expresses the quantum nature of the addition energy and electric capacitance.

IV. CONCLUSIONS

The results of the present paper allow us to determine the important characteristics of the spherical QD's. If the parameters of the QD, i.e., potential-well depth V_0 and radius R , are given, we can determine the maximum number of electrons that can be added to the QD filling all the available quantum states. In such a way, we find the quantum "capacity" of the QD. On the other hand, if the number N of electrons is given, we can determine the parameters of that QD, in which the bound N -electron state can be created. Both these characteristics should be helpful in planning the experiments with the artificial atoms formed in QD's. The present results can be applied to the spherical QD's prepared by chemical methods³⁻⁷ and to the nanocrystals formed in a porous Si.⁴¹ We note that the confinement potential of the finite depth should apply to InAs/GaAs self-assembled QD's (Ref. 42) as well as to gate-controlled QD's.⁴³ However, in the last case the shape of the potential has to be modified.¹²

As an example of an application of the present theoretical treatment, we list in Table I the results, which can be helpful in experiments with spherical QD's made of Si nanocrystals in SiO₂ matrix and GaAs in Al_{0.2}Ga_{0.8}As matrix. The atomic states were found in resonant-tunneling measurements in spherical Si nanocrystals.³ The GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum dots usually possess the cylindrical shape.⁹ The spherical QD's made of GaAs were prepared in an organic solvent.⁴ It was argued⁴¹ that the theoretical model using the effective-mass approximation and the finite confinement potential fairly well describes the electronic properties of a porous Si. Therefore, we quote in Table I the results for the QD's formed from the nanocrystals in the porous Si.

Let us briefly discuss the reliability of the present results when applied to the real QD's. In the present paper we have neglected the change of the electron band mass and dielectric constant at the QD boundary. The influence of spatially dependent electron band mass can be taken into account in the frame of the BenDaniel-Duke model.⁴⁴ Using this model, we have performed³⁵ the calculations for the one-electron states in spherical QD made of the GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As nanostructure. The results³⁵ show that the effect of the spatially variable electron band mass can be neglected for $R > \sim a_D$, i.e., in the intermediate and weak-confinement regime, which is caused by the small penetration of electrons into the barrier region. In the present study, we have found that this penetration is also very small for many-electron systems in the QD's of intermediate and large size. Therefore, we expect that this effect will be negligibly small for the N -electron artificial atoms.

The change of the dielectric constant at the QD boundary gives rise to an induced electric polarization.^{13,15} In the case of the Si/SiO₂ nanostructure, the nanocrystal with the larger dielectric constant (Si) is embedded in the dielectric medium (SiO₂) with the smaller dielectric constant. Then the induced electric polarization repulses the electrons from the QD boundary and pushes them towards the dot center.^{13,15} This leads to a larger localization of electrons inside the QD. If the dielectric constants of both the materials only slightly differ between themselves, which is the case of the GaAs/Al_xGa_{1-x}As nanostructure with small content of Al, the effect of the induced electric polarization is negligible.

In summary, we have shown that the many-electron artificial atoms are stable if the range and strength of the confinement potential are sufficiently large. The results of the present paper allow us to determine the critical values of the parameters of the QD's, in which the artificial atoms consisting of up to 20 electrons are formed. The fundamental qualitative properties of the artificial atoms are the same as those

of the natural atoms. For the spherical confinement potential, the atomic shells $1s$, $1p$, $1d$, and $2s$ are filled in order. The shell-filling effect and Hund rule are clearly expressed by the calculated chemical potential, addition energy, and electric capacitance of the QD's. In the classical limit, the artificial atoms exhibit the properties similar to those being characteristic for the Thomson model of atom.

ACKNOWLEDGMENTS

This paper has been partially supported by the Scientific Research Committee (KBN) under Grant No. 2 P03B 5613. The computations have been performed at the Academic Computer Center CYFRONET in Kraków (Grant No. KBN/S2000/AGH/050/1998).

- ¹For review articles, see, T. Chakraborty, *Comments Condens. Matter Phys.* **16**, 35 (1992); M.A. Kastner, *Phys. Today* **46**(1), 24 (1993); A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **42**, 173 (1993); N.F. Johnson, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 965 (1995); M. A. Kastner, *Comments Condens. Matter Phys.* **17**, 349 (1996).
- ²P.A. Maksym and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).
- ³Q. Ye, R. Tsu, and E.H. Nicollian, *Phys. Rev. B* **44**, 1806 (1991).
- ⁴M.A. Olshavsky, A.N. Goldstein, and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9438 (1990).
- ⁵A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100**, 13 226 (1996).
- ⁶D. Fröhlich, M. Haselhoff, K. Reiman, and T. Itoh, *Solid State Commun.* **94**, 189 (1995); M. Haselhoff and H.-J. Weber, *Mater. Res. Bull.* **30**, 607 (1995).
- ⁷T.D. Krauss and F.W. Wise, *Phys. Rev. B* **55**, 9860 (1997).
- ⁸Ch. Sikorski and U. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2164 (1989).
- ⁹R.C. Ashoori, H.L. Stormer, J.S. Weiner, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin, and K.W. West, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3088 (1992), **71**, 613 (1993).
- ¹⁰P.L. McEuen, E.B. Foxman, U. Meirav, M.A. Kastner, Y. Meir, N.S. Wingreen, and S.J. Wind, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1926 (1991); J. Weis, R.J. Haug, K. v. Klitzing, and K. Ploog, *ibid.* **71**, 4019 (1993).
- ¹¹S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, and L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613 (1996).
- ¹²B. Szafran, S. Bednarek, and J. Adamowski, *Acta Phys. Pol. A* **94**, 555 (1998).
- ¹³L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- ¹⁴G.W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1140 (1987).
- ¹⁵D. Babić, R. Tsu, and R.F. Greene, *Phys. Rev. B* **45**, 14 150 (1992).
- ¹⁶D. Pfannkuche, V. Gudmundsson, and P.A. Maksym, *Phys. Rev. B* **47**, 2244 (1993).
- ¹⁷P. Hawrylak, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3347 (1993).
- ¹⁸M. Macucci, K. Hess, and G.J. Iafrate, *Phys. Rev. B* **48**, 2244 (1993).
- ¹⁹F. Bolton and U. Rössler, *Superlattices Microstruct.* **13**, 139 (1993); F. Bolton, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 158 (1994).
- ²⁰H.-M. Müller and S.E. Koonin, *Phys. Rev. B* **54**, 14 532 (1996).
- ²¹F.M. Peeters and V.A. Schweigert, *Phys. Rev. B* **53**, 1468 (1996).
- ²²M. Fujito, A. Natori, and H. Yasunaga, *Phys. Rev. B* **53**, 9952 (1996).
- ²³C.Y. Fong, B.M. Klein, and J.S. Nelson, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **4**, 433 (1996).
- ²⁴L. Jacak, J. Krasnyj, and A. Wójs, *Physica B* **229**, 279 (1997).
- ²⁵J.-L. Zhu, Z.Q. Li, J.Z. Yu, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **55**, 15 819 (1997).
- ²⁶M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Happono, and K. Horii, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9881 (1997).
- ²⁷M. Eto, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 3924 (1997).
- ²⁸M. Koskinen, M. Manninen, and S.M. Reimann, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1389 (1997).
- ²⁹A. Matulis, J.O. Fjærestad, and K.O. Chao, *Phys. Scr.* **T69**, 85 (1997); E. Anisimovas and A. Matulis, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 601 (1998).
- ³⁰O. Steffens, U. Rössler, and M. Suhrke, *Europhys. Lett.* **42**, 529 (1998).
- ³¹P.A. Maksym and N.A. Bruce, *Physica E (Amsterdam)* **1**, 211 (1997).
- ³²V.M. Bedanov and F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* **49**, 2667 (1994).
- ³³S. Flügge and H. Marschall, *Rechenmethoden der Quantentheorie* (Springer-Verlag, Berlin, 1952).
- ³⁴C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ³⁵B. Szafran, J. Adamowski, and B. Stébcé, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7575 (1998).
- ³⁶B. Szafran, J. Adamowski, and S. Bednarek, *Physica E* **4**, 1 (1999).
- ³⁷L. Glasser and A.G. Every, *J. Phys. A* **25**, 2473 (1992).
- ³⁸T. Erber and G.M. Hockney, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1482 (1995).
- ³⁹J.R. Morris, D.M. Deaven, and K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **53**, R1740 (1996).
- ⁴⁰L. Belkhir, *Phys. Rev. B* **50**, 8885 (1994).
- ⁴¹G. Fishman, I. Mihalescu, and R. Romestain, *Phys. Rev. B* **48**, 1464 (1993); B. Delley and E.F. Steigmeier, **76**, 2370 (1995).
- ⁴²B.T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R.J. Luyken, A. Lorke, J.P. Kotthaus, S. Huant, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **56**, 6764 (1997).
- ⁴³D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, *Physica E* **2**, 583 (1998).
- ⁴⁴D.J. BenDaniel and C.B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966).

GROUND AND EXCITED STATES OF D^- CENTRES IN SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS

B. Szafran, J. Adamowski, and B. Stébé¹

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Technical University (AGH),
30-059 Kraków, Poland

¹Institut de Physique et d'Electronique, Université de Metz,
57078 Metz, France

Keywords: D^- donor centre, quantum dot.

Abstract. Energy spectrum of negatively charged donor centres (D^-) in spherical semiconductor quantum dots (QDs) has been calculated in the framework of effective-mass approximation by the variational method. We have studied the on-centre donor impurity in the single isolated QD embedded in a passivating medium. The confinement potential for electrons has been assumed to be the spherically symmetric potential well of the depth V_0 and radius R . We have considered the ground state (1^1S) and the excited states (1^1P , 1^3P , 1^1D , 1^3D , 2^1S , 2^3S) of the D^- donor centre. The ground state of the D^- centre in the QD is always bound like in the bulk crystal. We have shown that the D^- excited states can also be bound if the effective QD capacity, $C = V_0 R^2$, exceeds a certain critical value. The critical values of C have been determined for each considered state. We have also discussed the properties of energy spectra of the two-electron system in the QD with and without the donor impurity. For the D^- in GaAs QD, the calculated $1^1S \rightarrow 1^1P$ transition energy exceeds 100 meV for the QD with the radius of about 5 nm. The estimated electron penetration into the barrier region and the average electron-electron and electron-donor separations lead to the conclusion that the binding of the D^- excited states results from the strong confinement of electrons within the QD.

1. Introduction

A D^- donor centre in a semiconductor is a solid-state analogue of the H^- hydrogen ion. In bulk crystals, the hydrogen-like D^- centre possesses only one bound state like the H^- ion. The D^- centres were also observed in semiconductor multiple quantum-well (MQW) structures [1, 2], in which electrons are subjected to the confinement potential in the growth direction. The three-dimensional confinement of electrons has been obtained in recently fabricated [3] quantum dots (QDs). Such QDs are prepared, e.g., by a colloidal chemical synthesis [3], which allows one to obtain nearly spherical nanocrystals with narrow size distribution embedded in organic material. In particular, the GaAs nanocrystals were obtained by this method [4]. The QDs produced by an MBE technique can have a disk-like shape [5]. A possible observation of the D^- centres in the disk-like QDs was discussed by Ashoori *et al.* [5]. In MQW structures in an external magnetic field, transitions to the excited states of the D^- centre were identified [6, 7]. These excited states correspond to the similar excited states observed for the H^- ion in the magnetic field. However, the following question appears: can the three-dimensional confinement potential of the QD lead to a formation of bound excited states of the D^- centre without an additional external field? The present paper provides a solution to this problem. We study the D^- centre in a spherical QD assuming the confinement potential in the form of a potential well of finite depth. The present treatment is well suited to the nanocrystals of spherical shape embedded in a passivating medium.

2. Theory

We consider the single isolated QD of spherical shape embedded in a dielectric matrix. The effective mass approximation is applied to a description of electrons. Due to the large band

phys. stat. sol. (b) **210**, 677 (1998)

Subject classification: 73.20.Hb; 78.20.Bh

Influence of Donor Impurity on Optical Transitions in Quantum Dots

B. SZAFRAN (a), J. ADAMOWSKI (a), S. BEDNAREK (a), and B. STÉBÉ (b)

(a) *Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Technical University (AGH), Kraków, Poland*

(b) *Institut de Physique et d'Electronique, Université de Metz, Metz, France*

(Received July 9, 1998)

Few-electron systems have been studied by variational means for semiconductor spherical quantum dots both with and without a donor center. It is shown that the pair (2e) and triple (3e) of electrons as well as the donor center with two (D^-) and three (D^{2-}) electrons can form several bound states if the range and depth of the confinement potential are sufficiently large. It is found that dipole-allowed optical-transition energies are nearly the same for the two groups of systems: $\{D^0$ and $D^-\}$ and $\{1e, 2e, 3e, \text{ and } D^{2-}\}$. For D^0 and D^- , the transition energies are significantly larger than for the systems of the second group.

Neutral (D^0) and negatively charged (D^-) donor centers in semiconductor quantum wells were studied both experimentally [1 to 4] and theoretically [5 to 8]. In a quantum well, the joint action of the external magnetic field and the one-dimensional confinement potential allows one to observe optical transitions to excited states of a D^- center [9]. The problem of stability of the two-dimensional doubly charged negative donor center (D^{2-}) in a high magnetic field was the subject of theoretical consideration [10].

In a semiconductor quantum dot (QD), the confinement potential acting on electrons is three-dimensional. Therefore, we can expect an enhancement of binding of few-electron systems. A possible experimental evidence for D^- centers in semiconductor quantum dots was discussed by Ashoori et al. [11]. The ground state of the D^- center in the QD was studied in theoretical papers [12,13]. The present paper provides a theoretical study for both the ground and excited states of the two-electron (D^-) and three-electron (D^{2-}) donor centers in a single spherical QD. For comparison, we have also studied the one-electron neutral donor center (D^0) and the corresponding few-electron systems in the QD without the donor impurity, called artificial atoms, which we denote 1e, 2e, and 3e.

The spherical QD, considered in this paper, is a model for a nanostructure, which consists of a semiconductor nanocrystal of nearly spherical shape (potential-well region) embedded in an insulating matrix (potential-barrier region), e.g., Si in SiO_2 . We assume that the positive donor center (D^+) is located in the QD at the central position. The electron and donor states are described in the frame of the effective-mass approximation. The energy of the conduction-band minimum of the barrier material is taken as the reference energy and set equal to zero. The confinement-potential energy of the electron is taken on in the form: $U(r) = -V_0$ for $r < R$ and $U(r) = 0$ otherwise, where $V_0 > 0$ and R is the radius of the QD. Using the variational method, we have calcu-

lated the ground- and excited-state energy for total angular momentum $L = 0, 1, 2$. For the two-electron systems ($2e$ and D^-), we have considered the spin-singlet states and for the three-electron systems ($3e$ and D^{2-}) – the spin-doublet states. The application of the many-element variational basis [14] (with the number of elements ≈ 150) allows us to obtain accurate results for all the considered states. For the one-electron systems ($1e$ and D^0), we have applied the one-dimensional version of this variational basis and checked that it exactly reproduces the analytical results [14].

In a bulk crystal without external fields, the hydrogen-like D^- center possesses only one bound state, i.e., only the ground state is bound. The D^{2-} donor center does not form bound states even at high magnetic fields [10]. We have shown [15] that the confinement of electrons in the spherical QD without the donor center can lead to a formation of bound states of artificial atoms. For a quantum system confined in the QD, the condition of binding has the following form: $E_\nu < E_{th}$, where E_ν is the energy eigenvalue of the system in quantum state ν and E_{th} is the energy of the continuum threshold. For the assumed reference energy, the continuum-threshold energy takes on the following values: $E_{th}(1e) = 0$, $E_{th}(Ne) = E_0((N-1)e)$, where N is the number of electrons ($N = 2, 3$), and $E_{th}(D^{n-}) = E_0(D^{(n-1)-})$, where n labels the charge state of the donor ($n = 1, 2$), and E_0 denotes the ground-state energy.

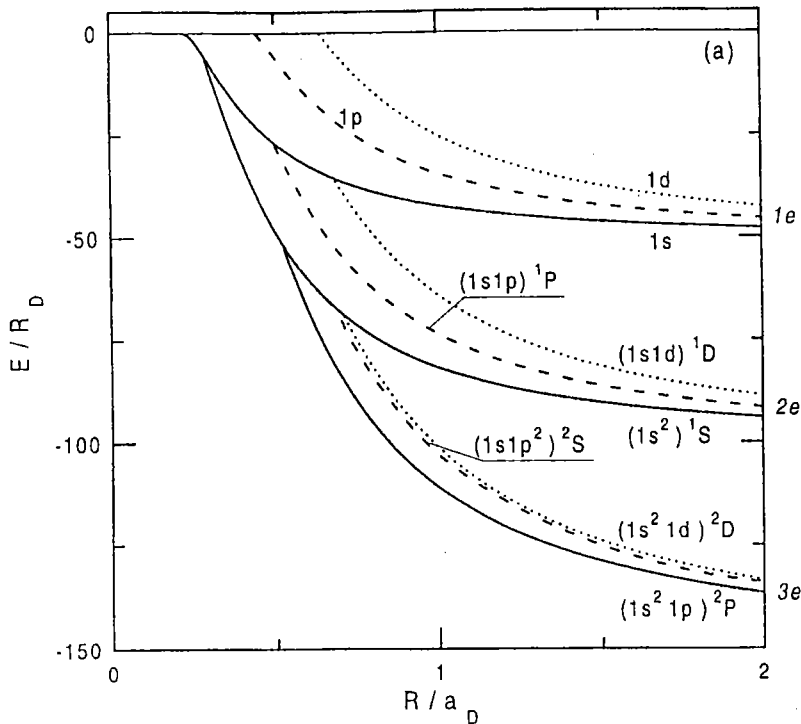


Fig. 1. a) Energy levels of artificial atoms with one ($1e$), two ($2e$), and three ($3e$) electrons for $V_0 = 50R_D$ as functions of QD radius R . For the two- and three-electron states, the expression within the parenthesis shows the occupation of one-electron orbitals (s, p, d) and that outside the parenthesis shows the total-spin multiplet and total angular momentum $L = 0, 1, 2$ (S, P, D). The donor Rydberg R_D is the unit of energy and the donor Bohr radius a_D is the unit of length

The calculated lowest-energy levels are shown in Fig. 1a (for the QD without donor impurity) and Fig. 1b (for the QD with donor impurity). These results show that – for the considered few-electron systems – both the ground states and excited states are bound if the QD radius is sufficiently large. The present results for the D^0 and D^- centers exactly reproduce the bulk-crystal limits for $R \rightarrow 0$ and $R \rightarrow \infty$, i.e., the corresponding ground-state energy eigenvalues are $E_0(D^0) = -R_D$ and $-V_0 - R_D$ and $E_0(D^-) = -1.055R_D$ and $-V_0 - 1.055R_D$, where R_D is the donor Rydberg. The D^0 and D^- donor centers are always bound independently of the size of the QD. Fig. 1b shows that the ground state of the D^{2-} center is bound for $R \gtrsim 0.5a_D$, where a_D is the donor Bohr radius. Moreover, several excited states of the D^- and D^{2-} centers can also be bound in the QD with large enough radius. The critical value of the QD radius for the stability of each considered state decreases with increasing potential-well depth V_0 .

The influence of the donor center on the few-electron states with the lowest energy is shown in Fig. 2a. The presence of the donor impurity in the QD leads to a decrease of the critical values of R , above which the binding occurs. Moreover, the corresponding energy levels are shifted down. Fig. 2b shows the calculated energy of the dipole-allowed optical transitions (s-p) between the lowest-energy few-electron states in the

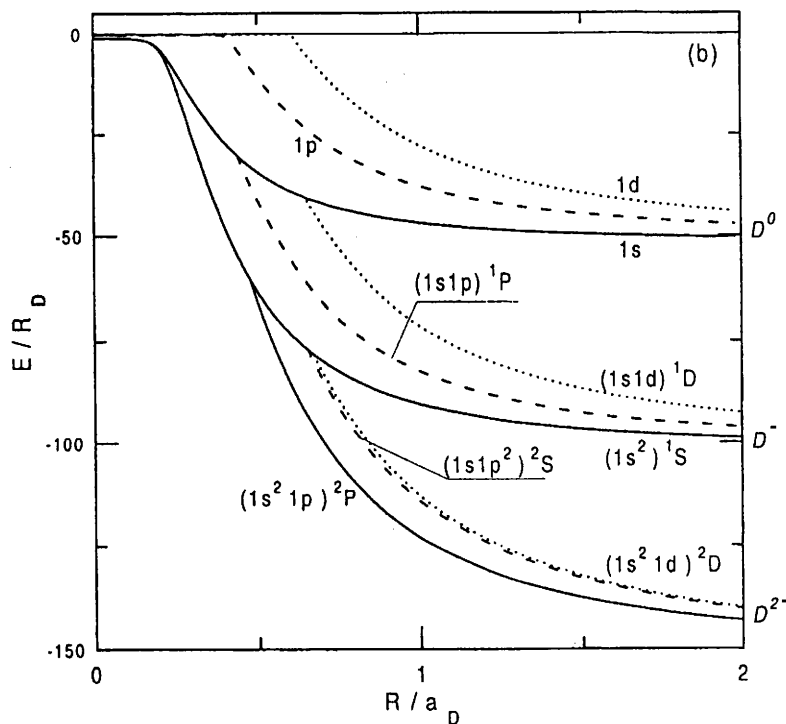


Fig. 1. b) Energy levels of donor centers D^0 , D^- , and D^{2-} for $V_0 = 50R_D$ as functions of QD radius R (units and abbreviations as in Fig. 1a)

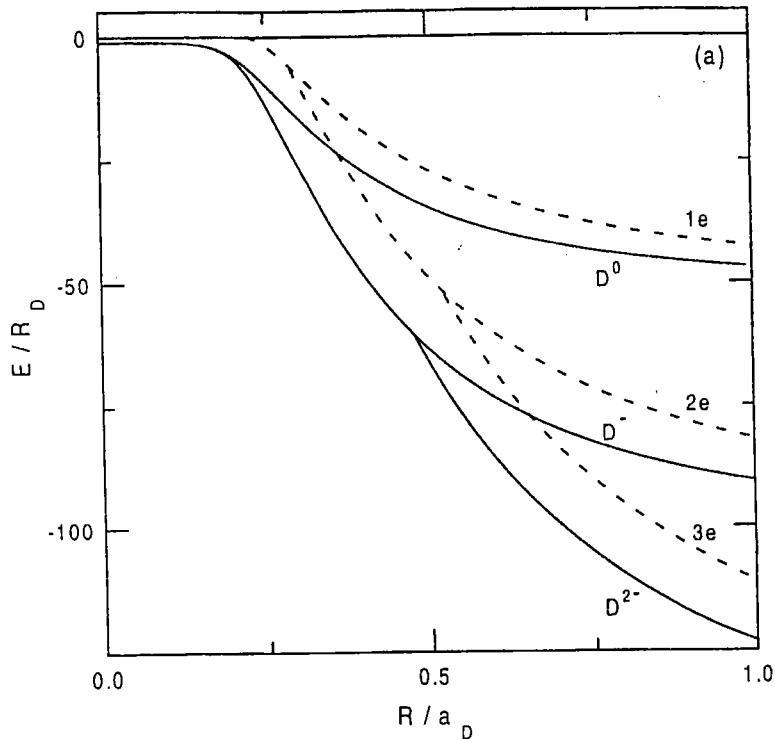


Fig. 2. a) Ground-state energy of one-, two-, and three-electron systems in the spherical QD with (solid curves) and without (dashed curves) the donor center as a function of the radius R for $V_0 = 50R_D$

QD with and without donor impurity. Thin vertical lines correspond to the critical values of R for the binding of higher-energy state. For $R \gtrsim 0.5a_D$, the transition energies for the D^0 and D^- donor centers are very close to each other. Moreover, the s-p energy differences are also nearly the same for the D^{2-} center and artificial atoms 1e, 2e, and 3e. If the donor impurity is absent in the QD, the dipole-transition energy is almost independent of the number of electrons in the QD. This property is known for the quasi-two-dimensional QDs with parabolic confinement potential and is interpreted with the help of the generalized Kohn theorem [16]. The present results suggest that this property is more general and holds true for the three-dimensional spherical quantum dots.

In summary, we have shown that the D^- and D^{2-} centers can form several bound states in spherical QDs if the depth and range of the confinement potential are sufficiently large. The values of the parameters of the confinement potential, for which these states are bound, correspond to the recently fabricated QDs. The binding results from the confinement of electrons in the QD and is enhanced by the presence of the donor impurity in the QD. The energies of dipole-allowed optical transitions are almost indistinguishable from each other for the following two groups of systems: $\{D^0 \text{ and } D^-\}$ and $\{1e, 2e, 3e, \text{ and } D^{2-}\}$. On the basis of the present results, we expect that a QD with large radius ($R \gtrsim a_D$) can bind more than three electrons and the presence of the donor center additionally lowers the energy of the system.

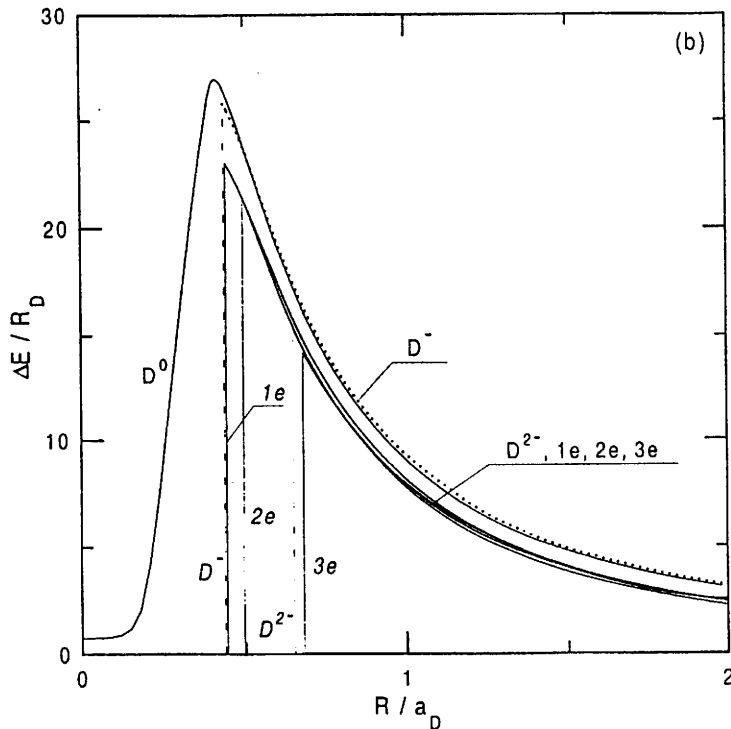


Fig. 2. b) Transition energy ΔE between the lowest-energy s and p states of artificial atoms ($1e$, $2e$, $3e$) and donor centers (D^0 , D^- , D^{2-}) for $V_0 = 50R_D$. Thin vertical lines correspond to the critical values of R , below which the higher-energy state ceases to be bound

Acknowledgements This work has been done in the frame of the French-Polish scientific cooperation project POLONIUM and is partially supported by the Polish Scientific Research Committee (KBN) under grant No. 2 P03B05613. The calculations were performed in the Academic Computer Center CYFRONET, Kraków (grant KBN/S2000/AGH/050/1998).

References

- [1] S. HUANT, S.P. NAJDA, and B. ETIENNE, Phys. Rev. Lett. **65**, 1486 (1990).
- [2] E.R. MUELLER, D.M. LARSEN, J. WALDMAN, and W.D. GOODHUE, Phys. Rev. Lett. **68**, 2204 (1992).
- [3] S. HUANT, B. ETIENNE, and N. CORON, Phys. Rev. B **51**, 5488 (1995).
- [4] J.-P. CHENG, W.J. LI, J.L. WANG, B.D. MCCOMBE, S. HOLMES, and W. SCHAFF, Solid State Commun. **93**, 441 (1995).
- [5] T. PANG and S.G. LOUIE, Phys. Rev. Lett. **65**, 1635 (1990).
- [6] D.M. LARSEN and S.Y. MCCANN, Phys. Rev. B **46**, 3966 (1992).
- [7] J. BLINOWSKI and T. SZWACKA, Phys. Rev. B **49**, 10231 (1994).
- [8] J.M. SHI, F.M. PEETERS, G.A. FARIAS, J.A.K. FREIRE, G.Q. HAI, J.T. DEVREESE, S. BEDNAREK, and J. ADAMOWSKI, Phys. Rev. B **57**, 3900 (1998).
- [9] A.B. DZYUBENKO, A. MANDRAY, S. HUANT, A.YU. SIVACHENKO, and B. ETIENNE, Phys. Rev. B **50**, 4687 (1994).
- [10] A.B. DZYUBENKO, J. Phys.: Condensed Matter **5**, 2255 (1993).
- [11] R.C. ASHOORI, H.L. STORMER, J.S. WEINER, L.N. PFEIFFER, S.J. PEARTON, K.W. BALDWIN, and K.W. WEST, Physica B **189**, 117 (1993).

- [12] J.-L. ZHU, J.-H. ZHAO, W.-H. DUAN, and B.-L. GU, *Phys. Rev. B* **46**, 7546 (1992).
J.-L. ZHU, J.-H. ZHAO, and J.-J. XIONG, *Phys. Rev. B* **50**, 1832 (1994).
- [13] C. BÜSSER and C.R. PROETTO, *J. Phys.: Condensed Matter* **8**, L131 (1996).
- [14] B. SZAFRAN, J. ADAMOWSKI, and B. STÉBÉ, *J. Phys.: Condensed Matter* **10**, 7575 (1998).
- [15] B. SZAFRAN, J. ADAMOWSKI, S. BEDNAREK, and B. STÉBÉ, *Mol. Phys. Rep.* **21**, 89 (1998).
- [16] W. KOHN, *Phys. Rev.* **123**, 1242 (1961).
P.A. MAKSYM and T. CHAKRABORTY, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).
F.M. PEETERS, *Phys. Rev. B* **42**, 1486 (1990).

Energy spectrum of D^- centres in spherical quantum dots

B Szafran†, J Adamowski† and B Stébé‡

† Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Technical University (AGH), Kraków, Poland

‡ Institut de Physique et d'Electronique, Université de Metz, Metz, France

Received 13 March 1998, in final form 11 June 1998

Abstract. The properties of negatively charged D^- donor centres have been studied for semiconductor quantum dots with the finite spherically symmetric confinement potential. The energy levels of the ground state (1^1S) and the excited states of both the spin-singlet (1^1P , 1^1D , 2^1S) and spin-triplet (1^3P , 1^3D , 2^3S) configurations have been calculated by variational means. It has been shown that the excited states of the D^- centre in quantum dots are bound for sufficiently strong confinement potential. The conditions of binding for the excited states have been determined as functions of the potential-well depth and quantum-dot radius. The formation of the bound excited states of the D^- centre is a new property, which results from the confinement of electrons in the quantum dot. A possible application of the present results to the H^- ion trapped in a microcavity is discussed.

1. Introduction

The D^- donor centres in semiconductor nanostructures have recently been investigated from both the experimental [1–6] and theoretical [7–12] points of view. The experimental evidence for the D^- centre has been found in multiple-quantum-well structures [1]. A possible experimental observation of D^- centres has been discussed [2] for GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ quantum dots. In bulk materials, the weakly localized, shallow-level donor centre D^- can be treated in the framework of the effective-mass approximation as a solid-state analogue of a H^- ion. According to the Hill theorem [13], the H^- ion in an infinite space and the hydrogen-like D^- centre in a bulk crystal possess only one bound state with the spin-singlet configuration. The applied external magnetic field leads to a formation of bound excited states of the H^- ion and D^- centre [14]. Transitions to the excited states have been identified [3, 9] for the D^- centres in multiple quantum wells in the external magnetic field.

A quantum dot (QD) is a semiconductor nanostructure with a three-dimensional confinement of electrons [15]. Recently the QDs have been fabricated in different shapes, for example, disk-like (cylindrical) shape [2] and spherical [15, 16] shape. The spherically-shaped QDs are formed from semiconductor nanocrystals embedded in either an isolating [16] or a semiconducting matrix [15]. The conduction-band discontinuity between the QD and surrounding material leads to an appearance of the effective confinement potential for electrons. This potential can be approximated by a step function with the potential-well region inside the QD and the potential-barrier region outside the QD. The confinement potential essentially modifies the properties of electronic and impurity states in the QD. We consider the influence of the confinement potential on the properties of the D^- centre. As in the bulk crystal, the ground state of the D^- centre in the QD is always bound. There

arises a problem of the existence of bound excited states of the D^- centre in the QD. We expect that the confinement potential can lead to a creation of bound excited states of the D^- centre.

The ground-state energy of the D^- centre was estimated by variational means [17, 18] for the QD with the confinement potential of finite depth. Using the results of the second-order perturbation theory for the infinitely deep potential-well, Büsser and Proetto [19] put the hypothesis that—as for the H^- ion—only one bound state of D^- exists in the QD of the finite potential well.

The present paper provides a proof of the opposite statement for the excited states. We show that several excited states can be bound for the D^- centre in the QD with the finite confinement potential. We have considered the S, P and D states with both the singlet and triplet spin configuration and determined the conditions of binding for the excited states. We have also calculated the dipole-allowed transition energies and the expectation values of interparticle distances. Preliminary results of this work were announced in [20]. The present paper consists of the complete results with a detailed discussion.

2. Theory

The D^- centre in a semiconductor spherical quantum dot can be described as a system composed of two electrons and a positively charged donor impurity located at the centre of the spherical potential-well region. We consider a single quantum dot embedded in a matrix material. We assume the validity of the effective-mass approximation and neglect the difference of the electron band masses and dielectric constants between the QD region and the surrounding medium. The Hamiltonian of the system has the form

$$H = -\nabla_1^2 - \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{r_{12}} + V(r_1) + V(r_2) \quad (1)$$

where $r_i = |\mathbf{r}_i|$ ($i = 1, 2$) are the electron-donor centre distances, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ is the electron-electron separation, the donor Rydberg $R_D = m_e e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$ is the unit of energy, the donor Bohr radius $a_D = \hbar^2 \epsilon / m_e e^2$ is the unit of length, m_e is the conduction-band electron effective mass, and ϵ is the static dielectric constant. The confinement potential for electrons in the QD is assumed to be a spherically symmetric potential well of finite depth, i.e.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } r < R \\ V_0 & \text{for } r \geq R \end{cases} \quad (2)$$

where R is the radius of the QD.

In order to find solutions of the eigenproblem for Hamiltonian (1), we apply the variational method and propose the trial wavefunction in the form

$$\Psi_{\pm}^L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\alpha(r_1 + r_2)] \sum_{mnp} c_{mnp}^L (1 \pm \mathcal{P}_{12}) r_1^m r_2^n r_{12}^p P_L(\cos \theta_1) \quad (3)$$

where the sign $+$ ($-$) corresponds to the spin singlet (triplet) state, L is the total-angular momentum quantum number, \mathcal{P}_{12} is the permutation operator, which interchanges the electron indices, i.e. $1 \rightleftharpoons 2$, c_{mnp}^L and α are the linear and non-linear variational parameters, respectively, $P_L(\cos \theta_i)$ is the Legendre polynomial of order L , and θ_i is the angle between the z -axis and vector \mathbf{r}_i . We consider the S, P and D states with $L = 0, 1$ and 2 , respectively. The sums in (3) run over integral values of parameters m, n and p , which are chosen as follows: $m = m_1, \dots, 12$, where $m_1 = 0$ for the singlet S states, $m_1 = 1$ for the triplet S

states and the P states and $m_1 = 2$ for the D states; $n = 0, \dots, n_2$, where $n_2 = m$ and $m - 1$ for the singlet and triplet S states, respectively, and $n_2 = 12$ for the P and D states; $p = 0$ and 1 for the S states, and $p = 0$ for the P and D states. We have omitted the dependence of the trial wavefunction on r_{12} for the P and D states, since the electron–electron correlation plays a minor role for the excited states with $L \neq 0$. The numbers of terms in expansion (3) applied in the present calculations were the following: 181 for the singlet S states, 156 for the P states and triplet S states, and 143 for the D states.

The exact wavefunction for the electronic system in the spherical potential well of finite depth obeys the following boundary conditions for $r = R$, i.e. at the QD boundary: the wavefunction and its first derivative are continuous, but the second derivative possesses a finite jump and changes its sign, which results from the finite jump of the potential energy. This means that the wavefunction changes its curvature at the QD boundary. Owing to the presence of the polynomial terms, the proposed trial wavefunction (3) is flexible enough and fulfills this boundary condition. Moreover, the application of trial wavefunction (3) enables us to calculate all the matrix elements of Hamiltonian (1) analytically. A more detailed discussion of the properties of the proposed variational wavefunction is given in section 3.

In order to solve the problem of existence of bound excited states for the D^- centre in the QD, we have to determine the binding energy of the system. The binding energy of the ν th quantum state of the D^- centre is defined as the difference between the continuum-threshold energy and the energy of the considered state of the D^- centre, i.e.

$$W_\nu = E_0^0 + E_b^e - E_\nu^- \quad (4)$$

where E_0^0 is the ground-state energy of the D^0 donor centre, E_b^e is the lowest energy of the electron in the potential-barrier region, and E_ν^- is the energy of the ν th state of the D^- centre, i.e. the corresponding eigenvalue of Hamiltonian (1). For the confinement potential (2), $E_b^e = V_0$. The continuum threshold corresponds to the system composed of the one electron bound in the ground state of the neutral D^0 donor centre in the QD and the second—occupying the lowest-energy conduction-band state in the barrier region. The binding energy defined by (4) possesses the following physical interpretation: this is the minimum energy, which is required to liberate one electron from the bound state of the D^- centre located in a single QD and transfer it into the barrier region. After this dissociation process, the second electron is bound in the ground state of the D^0 centre. The considered ν th state of the D^- centre is bound if $W_\nu > 0$.

We mention that another definition of the binding energy was used in papers [17–19], namely

$$\tilde{W}_\nu = E_0^0 + E_w^e - E_\nu^- \quad (5)$$

where E_w^e is the ground-state energy of the electron bound in the quantum-dot potential well. Let us note that in formulae (4) and (5) two different electron energies are used: the energy E_b^e in (4) is associated with the conduction-band state of the barrier region, while E_w^e in (5) corresponds to the bound state of the electron confined in the QD potential-well region. The physical meanings of W_ν and \tilde{W}_ν are different. The quantity W_ν (5) can be interpreted as the energy needed to liberate one electron from the D^- centre and move it into the lowest-energy state of the electron confined within the another QD. This process cannot occur for the single isolated QD. If the liberated electron were confined in the same QD, the attractive potential of the D^0 centre would immediately bind it into the D^- state. The ‘binding energy’ [17–19] defined by (5) corresponds to a process of tunnelling of the liberated electron into the second QD without an impurity centre. However, the authors [17–19] neglected a coupling between different quantum dots, which means that the probability

of this tunnelling was taken to be zero. Therefore, unlike W_v , the physical meaning of \tilde{W}_v is not quite clear for the single QD. Moreover the negative value of \tilde{W}_v (5) does not mean that the considered state is unbound.

3. Results

Before performing the calculations for the two-electron D^- centre, we checked the applicability of our variational approach to the simple one-electron problems, i.e. the electron and D^0 centre in the finite spherically symmetric potential well, for which the analytical solutions are known. We have applied to these systems the following trial wavefunction

$$\psi(r) = \sum_{n=0}^{12} c_n r^n \exp(-\alpha r) \quad (6)$$

which is a simple one-dimensional version of that given by (3). The shape of wavefunction (6) received from the variational calculation is shown and compared with the exact results in figure 1(a) (for the one electron in the QD) and figure 1(b) (for the D^0 centre in the QD). We see that the variational and exact wavefunctions coincide with each other. In particular, we note that the variational wavefunction of type (6) correctly reproduces the change of curvature for $r = R$. The ground-state energy of the D^0 centre calculated with the help of trial wavefunction (6) is also in very good agreement with the results obtained by analytical methods by Zhu [21] and Buczko and Bassani [22].

The two-electron trial wavefunction (3) has also been tested by applying it to the He atom and H^- ion. Table 1 provides the comparison of the present results with the exact eigenvalues [23, 24] for the ground and excited states of the He atom. For the ground state of the D^- centre in the QD, we can also compare our results with those of the other authors [17–19]. For this purpose, we have calculated the ground-state ‘binding energy’ defined by (5). Here we give the exemplary results, for example, for $V_0 = 40R_D$ and $R = 0.1$ and $0.3a_D$, we obtain 0.0573 and $2.36R_D$, respectively, while the corresponding values taken from [17, 18] are 0.0526 and $2.36R_D$. For all other values of the QD parameters, the present results for the ‘binding energy’ (5) are usually larger than those of Zhu *et al* [17, 18], which is caused by a larger flexibility of the trial wavefunction used in the present work. Let us note that the present approach is also suitable for the excited states.

Table 1. Energy levels of the He atom in atomic Rydbergs. The ‘exact’ results are taken from [23, 24].

State	Present	‘Exact’
1^1S	-5.8074	-5.8074
2^3S	-4.3503	-4.3504
2^1S	-4.2906	-4.2919
1^3P	-4.2647	-4.2663
1^1P	-4.2452	-4.2477

Recently the problem of a H^- ion constrained in a microcavity has been of interest in atomic physics [25]. We have calculated the ground-state energy of the H^- ion in a spherical potential well of finite depth. The present results are listed in table 2. Table 2 also shows the results for the H^- ion in the infinitely deep potential well obtained by the quantum Monte Carlo method [25]. We can observe that the confinement potential of finite

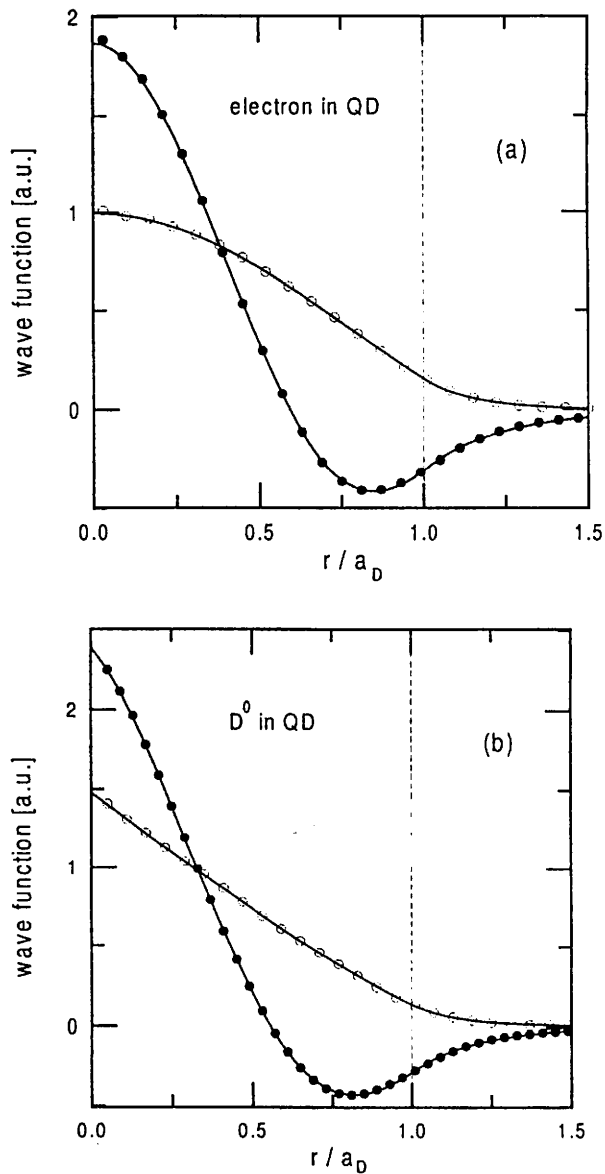


Figure 1. (a) Wavefunctions of 1s (open symbols) and 2s (full symbols) states for the electron in the QD with $V_0 = 40R_D$, $R = 1.0a_D$ as functions of r (electron-QD centre distance). Full curves correspond to the exact wavefunctions and circles, trial wavefunctions (6). The wavefunctions are unnormalized and plotted in arbitrary units, a_D is the donor Bohr radius. (b) Wavefunctions of 1s and 2s states for the D^0 centre in the same QD.

depth leads to a lowering of the ground-state energy. For large R , the effect of confinement decreases and both the energy eigenvalues approach each other. In particular, for $R = \infty$, we deal with the H^- ion in an infinite space. The results of tables 1 and 2 also show that trial wavefunction (3) is sufficiently flexible and yields reliable results for the two-electron systems in the infinite space as well as in the microcavity.

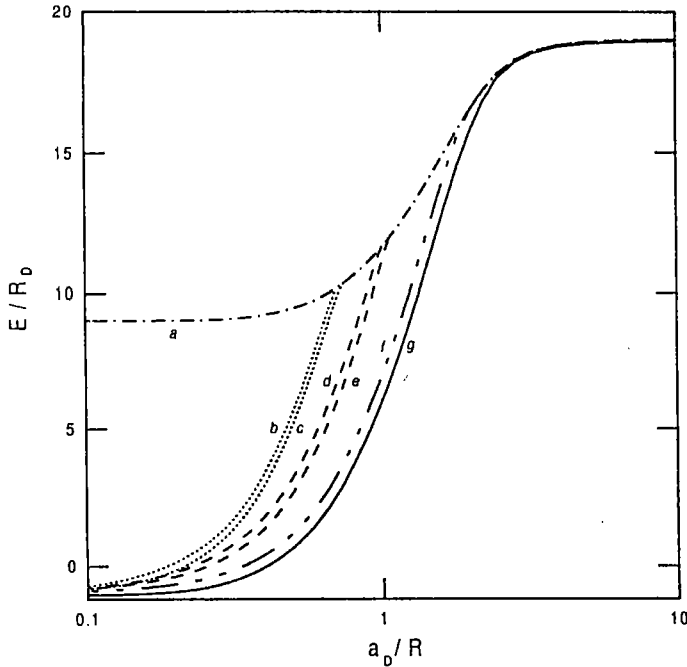


Figure 2. Energy levels of D^- states in a QD as functions of radius R for the potential-well depth $V_0 = 10R_D$. Curves (a) and (b), (c), (d) and (e) correspond to the continuum threshold and 2^1S , 2^3S , 1^1P and 1^3P excited states, respectively, curve (f) shows the sum of ground-state energies of a D^0 centre and an electron in the QD, curve (g) displays the ground-state energy of the D^- centre. The donor Rydberg R_D is the unit of energy, the donor Bohr radius a_D is the unit of length.

For the D^- centre in the QD, we have performed the calculations for the ground state (1^1S) and the following excited states: 1^1P , 1^3P , 1^1D , 1^3D , 2^1S and 2^3S . Figure 2 shows the energy eigenvalues as functions of QD radius for the fixed potential-well depth $V_0 = 10R_D$. We see that for the sufficiently large R the energy levels of all the considered states are located below the continuum-threshold energy. Therefore the excited states of the D^- centre are bound. Moreover we have received the correct bulk-crystal limits, i.e. for $R \rightarrow 0$, the ground-state energy $E(1^1S) \rightarrow 2V_0 - 1.055R_D$ and for $R \rightarrow \infty$, $E(1^1S) \rightarrow -1.055R_D$ and all the excited-state energy levels $E_v \rightarrow -R_D$. The energy levels of the 1^1D and 1^3D states are located above (but very close to) those of the 2^1S and 2^3S , respectively, and are not shown in figure 2. The corresponding numerical results for all the states considered are listed in table 3. Curve (f) in figure 2 shows the sum of the ground-state energies of the D^0 centre and the electron in the spherical potential well. The excited-state energy levels are located above this curve, which is in agreement with the suggestion of Büsser and Proetto [19]. However, according to the discussion in section 2, this does not mean a lack of binding of the excited states.

Table 3 shows a comparison of the calculated two-electron energy levels for the spherical QD without and with the donor centre. In both the cases, trial wavefunction (3) has been applied. For the excited states of two electrons ($2e$) with the same spin, we obtain the same order of energy levels as that for the one electron in the spherical potential well, i.e. $E_{1P} < E_{1D} < E_{2S}$. The influence of the attractive donor centre shifts all the energy

Table 2. Ground-state energy of the H^- ion at a centre of a spherical microcavity as a function of radius R . The present results are given for $V_0 = 40R_D$, QMC denotes the quantum Monte Carlo results [25] for $V_0 = \infty$. The last number in the third row (for $R = \infty$) is the exact value [23]. The unit of energy is the atomic Rydberg, the unit of length is the atomic Bohr radius.

R	2	4	6	8	10	12	15	∞
Present	0.8998	-0.7784	-0.9926	-1.0364	-1.0487	-1.0529	-1.0548	-1.0554
QMC	1.4462	-0.7588	-0.9916	-1.0360	-1.0478	-1.0514	-1.0522	-1.0555

Table 3. Energy levels of two-electron QDs without ($2e$) and with (D^-) the donor centre for the QD parameters: $V_0 = 40R_D$ and $R = 2.5a_D$. The donor Rydberg R_D is the unit of energy.

State	1^1S	1^3P	1^1P	1^3D	1^1D	2^3S	2^1S
$2e$	3.692	4.698	5.192	6.316	6.707	7.188	7.385
D^-	-0.098	1.435	1.871	3.198	3.480	3.014	3.396

Table 4. Critical values of the parameters C_ν (7) determining the binding of the excited states of the D^- centre in the QD (in units $R_D a_D^2$).

1^3P	1^1P	2^3S	2^1S	1^3D	1^1D
9.084	10.21	19.82	21.02	20.63	21.18

levels downwards. In particular, both the singlet and triplet 2S levels are shifted below the corresponding 1D levels.

It is well known that for a spherical potential well of finite depth the one-electron states become bound if the 'effective capacity' of the potential well, i.e. $V_0 R^2$, exceeds certain critical values, for example, $\pi^2/4$, π^2 , $2\pi^2$ and $9\pi^2/4$ (in units of $R_D a_D^2$) for the states 1s, 1p, 1d and 2s, respectively. We have found that the conditions of binding for the excited states of the D^- centre in the QD can be parametrized in a similar way, i.e.

$$V_0 R^2 > C_\nu \quad (7)$$

which means that the ν th state of the D^- centre is bound if the effective capacity of the QD exceeds the critical value C_ν . The values of C_ν , estimated in the present paper, are quoted in table 4. According to table 4, the number of bound excited states of the D^- centre increases with the increasing effective capacity of the QD, which is consistent with the similar property of the one-electron states.

We have also calculated the experimentally accessible transition energies. Figure 3 shows the ground-state binding energy and the $1^1S \rightarrow 1^1P$ transition energy as functions of the QD radius and potential-well depth. The results for the confinement potential of the infinite depth are also shown. If the 1^1P state is bound, i.e. inequality (7) is filled, the dipole-allowed $1^1S \rightarrow 1^1P$ radiative transitions can take place. The transition energy increases with the decreasing dot size and reaches the maximum value of about half of the potential-well depth for the QD radius, at which the 1^1P state ceases to be bound. Then, the $1^1S \rightarrow 1^1P$ transition energy becomes equal to the 1^1S binding energy, i.e. the energy of the transition of the electron into the barrier region.

Table 5 shows the values of transition energy calculated for the QD nanostructure made from the GaAs nanocrystal embedded in $Al_xGa_{1-x}As$ matrix. For $x = 0.2$, the

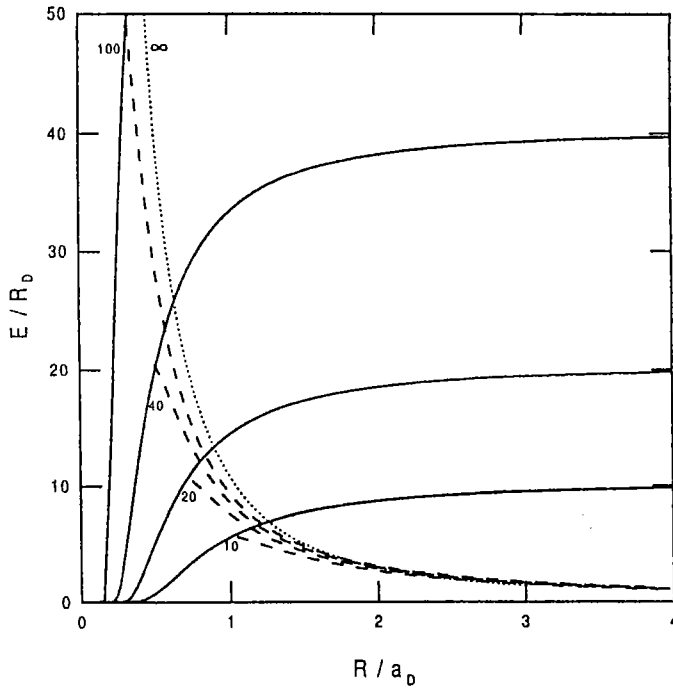


Figure 3. Ground-state binding energy (full curves) and $1^1S \rightarrow 1^1P$ transition energy (broken curves) as functions of quantum-dot radius R for the potential-well depth $V_0 = 10, 20, 40$ and $100R_D$. The dotted curve shows the transition energy for the infinitely deep potential well. The units are the same as in figure 2.

following values of the parameters have been taken on: $V_0 = 0.212$ eV, $R_D = 5.3$ meV and $a_D = 10$ nm. For comparison, we have also listed in table 5 the energies of dipole-allowed radiative transitions between the corresponding states of one- and two-electron systems confined in the QD as well as D^0 donor centre in the QD. We notice that the transition energies for the one ($1e$) and two ($2e$) confined electrons as well as for the D^0 and D^- donor centres in the QD are in pairs close to each other, which means that the corresponding radiative transitions could be hardly distinguishable.

Table 5. Calculated energy of dipole-allowed radiative transitions between the states with $L = 0$ and $L = 1$ of one electron ($1e$), two electrons ($2e$), D^0 and D^- donor centres and binding energy W for the D^- ground state in the GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As quantum dot of radius R . The results for $1e$ and D^0 correspond to the $1s \rightarrow 1p$ transitions and those for $2e$ and $D^- - 1^1S \rightarrow 1^1P$ transitions. The dash (—) means that the 1^1P state is unbound. The radius is expressed in nm, the energy in meV.

R	$1e$	$2e$	D^0	D^-	W
5	97.0	—	112.5	—	106.5
10	40.0	42.1	46.3	45.5	176.3
20	11.7	13.3	16.0	15.4	202.5
30	5.5	6.8	9.1	8.5	208.3

Having at our disposal the optimized trial wavefunction, we have also calculated the expectation values of electron–donor ($\langle r_1 \rangle$) and electron–electron ($\langle r_{12} \rangle$) distances. Figure 4 shows the results for the ground state (1^1S) and the excited state (2^1S) as functions of the QD radius. The ground-state interparticle distances equal to those for the H^- ion [24] in the bulk-crystal limit, i.e. for $R = 0$, possess a minimum for small R , and next increase reaching again the bulk-crystal values for large R . For the excited 2^1S state, the curves in figure 4 begin at this value of R , which corresponds to the critical binding for this state. The interparticle distances for the excited state increase almost linearly with R , which is a manifestation of a physical nature of binding of the excited state in the QD. This binding mainly results from the confinement of electrons in the QD. Therefore, the interparticle separations grow proportionally to R , but remain smaller than the QD radius. We have obtained similar results for the average distances for the other excited states.

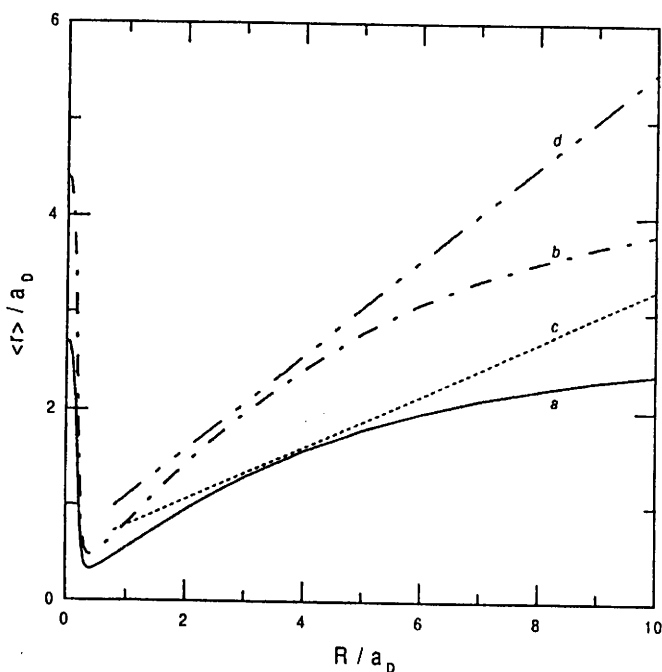


Figure 4. Expectation values of interparticle distances for the D^- centre in the QD with $V_0 = 40R_D$ as functions of radius R . Curves (a) and (b) show the results for the ground state (1^1S): electron–donor (r_1) and electron–electron (r_{12}) distances, and curves (c) and (d) the excited-state (2^1S): (r_1) and (r_{12}), respectively. The donor Bohr radius a_D is the unit of length.

4. Discussion

The present calculations show that the energy spectrum of the D^- centre in the QD exhibits the following characteristic properties: (i) the spin-triplet states possess lower energy than the corresponding spin-singlet states; (ii) the energy levels of the 2S states are located above those of the 1P states, i.e. the Lamb shift (2S–1P energy difference) is positive; (iii) the 2S states possess lower energy than the corresponding 1D states with the same spin. Property (i) corresponds to the same order of energy levels for the He atom in the infinite space (cf

table 1), i.e. it results from the bulk-like behaviour of the D^- centre. However, the positive Lamb shift (property (ii)) is opposite the negative Lamb shift observed for the He atom (cf table 1), but is compatible with the order of the 2S and 1P energy levels of one electron in the spherical potential well. Moreover, the same order of the 2S and 2P energy levels has been obtained for the electron pair confined in the QD (cf table 3). The 2S–1D energy-level order (property (iii)) is caused by the non-vanishing probability of finding the electron at the Coulomb centre in the S state. Therefore, the bound states of the D^- centre in the QD possess a mixed bulk-like/well-like character.

The properties of the D^- states discussed above have been obtained by the variational method, which yields reliable upper bounds on the total energy, i.e. lower bounds on the binding energy (provided that the ground-state energies of the electron and D^0 centre in the QD are exact, which is true in our case). In turn, the lower bounds to the binding energy lead to the lower bounds to the critical effective capacity of the QD (7). This means that the bound excited states of the D^- centre can appear in a broader class of QD nanostructures than these determined by the values given in table 4.

In the present work we have considered the six excited states of the D^- centre in the QD. For these states we have determined the conditions of binding in the form of inequality (7). We expect that the criteria of binding in form (7) are also valid for the higher excited states of the D^- centre in the QD. A possibility of binding of a larger number of the D^- excited states can be inferred from the following argument. The subsystems of D^- centre, i.e. the hydrogen-like D^0 centre and the electron in the QD, possess infinite and finite numbers of bound states, respectively. The quantum states of the D^- centre in the QD are constructed from the corresponding quantum states of both the subsystems. As a result, the D^- centre always forms one bound state and can form bound excited states for the sufficiently strong confinement potential. The number of these states should be finite and increases with the increasing radius and potential-well depth.

We would like to comment about the question how the present results can be applied to the GaAs/Al_xGa_{1-x}As nanostructure (table 5) despite the change of the electron band mass at the boundary of this QD, which is neglected in the present work. In order to answer this question we have estimated the two-electron probability density for the 1¹S and 2¹S states (cf figure 2b in [20]), which provides a measure of the penetration of electrons into the barrier region. For the QD radius $R > \sim a_D$, this penetration appears to be negligibly small [20], which is caused by the presence of the potential barrier of the height $V_0 = 40R_D$.

The effect of spatially variable electron band mass can be taken into account by modifying the kinetic-energy operator in (1) according to the BenDaniel–Duke model [26]. Such a modification is equivalent to the explicit incorporation of the jump of the electron band mass into the kinetic-energy operator in (1) together with the requirement that the envelope wavefunction f for electrons in the spherical QD fulfills the boundary condition

$$\frac{1}{m_e^w} \frac{df}{dr} \Big|_{r \rightarrow R^-} = \frac{1}{m_e^b} \frac{df}{dr} \Big|_{r \rightarrow R^+} \quad (8)$$

where m_e^w (m_e^b) is the electron band mass of the potential-well (potential-barrier) region. Taking on $m_e^w = 0.067m_{e0}$ and $m_e^b = 0.084m_{e0}$, where m_{e0} is the electron rest mass, we have solved the Schrödinger equation for the electron and D^0 centre in the spherical QD by a finite-difference method, which allows us to include the jump of the electron band mass and boundary condition (8) explicitly. The results (figure 5) show that taking into account the change of the electron band mass at the GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As boundary leads to a slight lowering of the ground-state energy, i.e. increase of the binding energy. This effect is negligibly small for $R > a_D$, since the electron penetration into the barrier region

additionally decreases owing to the increase of the electron band mass in $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. These results provide the quantitative arguments for the neglect of the change of the electron band mass at the QD boundary.

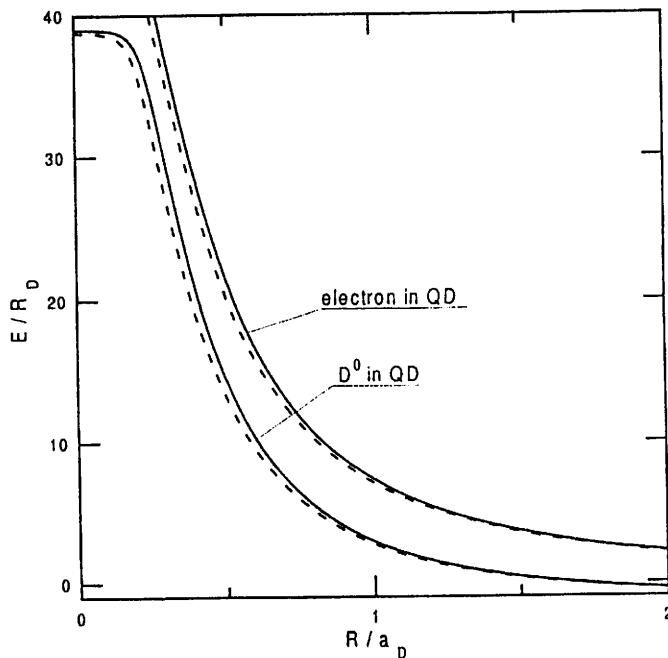


Figure 5. Ground-state energy of the electron and D^0 centre in the spherical QD of radius R calculated with the change of the electron band mass at the QD boundary included (broken curves) and excluded (full curves). The values of material parameters correspond to the $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ nanostructure.

As mentioned in section 3, an ion trapped in a microcavity [27] should exhibit properties similar to those studied in the present work for charged donor centres in semiconductor QDs. The present results could be applied to the H^- ion confined in an ionic trap provided that the confining potential was approximated by the spherical potential well. Based on the results of the present paper, we expect that the bound excited states can exist for the H^- ion trapped in an ultra-high vacuum microcavity by external electric fields. Therefore the spectroscopic experiments with these ions could reveal the transitions between the excited and ground states considered in the present work.

5. Summary

The present paper provides the proof of binding for the excited states of the D^- centre and H^- ion, which are confined in a spherical microcavity. Such a microcavity can be formed either in a solid material as a semiconductor quantum-dot nanostructure or in a vacuum as an ionic trap. It has been shown that several excited states of the D^- and H^- ions are bound if the confinement potential is sufficiently strong. The criteria of the binding have been determined in the simple analytical form.

The following physical interpretation can be given to an origin of binding of these excited states: this property results from the confinement of electrons in the microcavity

and the bound excited states of the two-electron systems correspond to those of the single electron confined in the spherical potential well. We expect that the present results will be helpful in planning future experiments for possible evidence of the excited states of the D^- centre in a semiconductor quantum dot and H^- ion in an ionic trap.

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr Stanisław Bednarek for fruitful scientific discussions. This work has been performed in the frame of the French–Polish scientific cooperation agreement (Project No 7107). Financial support from the Polish State Scientific Committee (KBN) under grant No 2 P03B 05613 is gratefully acknowledged.

References

- [1] Huant S, Najda S P and Etienne B 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1486
- [2] Ashoori R C, Stormer H L, Weiner J S, Pfeiffer L N, Pearton S J, Baldwin K W and West K W 1993 *Physica B* **189** 117
- [3] Mueller E R, Larsen D M, Waldman J, and Goodhue W D 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2204
Mueller E R, Larsen D M, Goodhue W D and Waldman J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2326
- [4] Huant S, Etienne B and Coron N 1995 *Phys. Rev. B* **51** 5488
- [5] Cheng J-P, Li W J, Wang L J, McCombe B D, Holmes S and Schaff W 1995 *Solid State Commun.* **93** 441
- [6] Lok J G S et al 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9554
- [7] Zhu J L and Xu S 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12 175
- [8] Blinowski J and Szwacka T 1994 *Phys. Rev. B* **49** 10 231
- [9] Dzyubenko A B, Mandray A, Huant S, Sivachenko A Yu and Etienne B 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4687
- [10] Chen R, Bajaj K K, Cheng J P and McCombe B D 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9825
- [11] Larsen D M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 15 719
- [12] Marmokos I K, Schweigert V A and Peeters F M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5065
- [13] Hill R N 1977 *Phys. Rev. Lett.* **38** 643
- [14] Larsen D M 1979 *Phys. Rev. B* **20** 5217
- [15] Yoffe A D 1993 *Adv. Phys.* **42** 173
- [16] Ye Q, Tsu R and Nicollian E H 1991 *Phys. Rev. B* **44** 1806
- [17] Zhu J L, Zhao J H, Duan W-H and Gu B L 1992 *Phys. Rev. B* **46** 7546
- [18] Zhu J-L, Zhao J-H and Xiong J-J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 1832
Zhu J-L, Zhao J-H and Xiong J-J 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 5097
- [19] Büsser C and Proetto C R 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** L131
- [20] Szafran B, Adamowski J and Stébé B 1997 *Defects in Semiconductors, ICDS-19* ed G Davies and M H Nazaré (Uetikon-Zuerich, Switzerland: Trans Tech Publications) p 1707
- [21] Zhu J-L 1989 *Phys. Rev. B* **39** 8780
- [22] Buczko R and Bassani F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2667
- [23] Pekeris C L 1962 *Phys. Rev.* **126** 1470
- [24] Thakkar A and Smith V H Jr 1977 *Phys. Rev. B* **15** 1
Thakkar A and Smith V H Jr 1977 *Phys. Rev. B* **15** 16
- [25] Joslin C and Goldman S 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **25** 1965
- [26] BenDaniel D J and Duke C B 1966 *Phys. Rev.* **152** 683
- [27] Birkl G, Kassner S and Walther H 1992 *Europhys. News* **23** 143

Effect of the electron-phonon coupling on the ground state of a D^- center in a spherical quantum dot

B. Szafran

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy (AGH), Kraków, Poland

B. Stébé

Université de Metz, Institut de Physique et d'Electronique, 1 Boulevard Arago, 57078 Metz Cedex 3, France

J. Adamowski and S. Bednarek

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy (AGH), Kraków, Poland

(Received 2 August 1999)

The influence of the electron-phonon coupling on the properties of a negatively charged donor center (D^-) confined in a semiconductor spherical quantum dot embedded in a glass matrix has been studied by variational means within the strong-coupling (Pekar) approach. A considerable enhancement of the binding is found for the D^- ground state, which results from the strong confinement of electrons and electron-phonon coupling. Numerical results are given for quantum dots made of CdSe nanocrystals of variable radii. [S0163-1829(99)00544-5]

Semiconductor quantum dots (QD) of spherical shapes formed by nanocrystals embedded in an isolating or semiconducting matrix have been widely studied¹ in the last years. The effect of the quantum confinement on the energy spectra has been studied²⁻⁴ in the cases of neutral donors (D^0) and negatively charged (D^-) donors.⁵⁻¹⁰ In particular, the present authors have shown that several excited states can be bound⁸⁻¹⁰ in the case of a D^- center in a QD with a finite depth spherical confinement potential. The influence of the electron-LO phonon coupling on the properties of D^- centers in bulk crystals was studied by Adamowski.¹¹

In the present paper, we consider the joint effects of the quantum confinement and the electron-phonon coupling on a D^- centers in a semiconductor QD embedded in a glass matrix. We use the effective-mass approximation for the excess electrons confined in the QD and the Fröhlich interaction Hamiltonian for the electron-LO phonon coupling. We assume that the donor impurity is located at the center of the spherical QD of radius R .

The Hamiltonian of the D^- center in the spherical QD including the coupling with LO phonons reads

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{int}. \quad (1)$$

The electronic Hamiltonian is given by

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{\epsilon_\infty r_{12}} - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + V(r_1) + V(r_2), \quad (2)$$

where m_e^* is the electron effective band mass, ϵ_∞ is the high-frequency dielectric constant. r_1 and r_2 are the electron coordinates relative to the center of the sphere while r_{12} is the distance between the two particles. $V(r)$ is the confinement potential describing a spherical quantum well of radius

R and infinite depth. The Hamiltonian of noninteracting spherically symmetric LO phonons is given by

$$H_{ph} = \sum_{lmq} \hbar \omega_{LO} \left(a_{lmq}^\dagger a_{lmq} + \frac{1}{2} \right), \quad (3)$$

where a_{lmq}^\dagger (a_{lmq}) are the creation (annihilation) operators of the LO phonons with quantum numbers l, m, q and energy $\hbar \omega_{LO}$. The Hamiltonian of the electron-LO phonons interaction is given by:

$$H_{int} = -\sum_{lmq} \sum_{i=1}^2 [V_l(q_l) j_l(q_l r_i) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) a_{lmq}^\dagger + \text{H.c.}] + \sum_{lmq} [V_l(q_l) j_l(0) Y_{lm}(\theta, \phi) a_{lmq}^\dagger + \text{H.c.}]. \quad (4)$$

The first and second terms describe, respectively, the interaction of the two electrons and of the positively charged donor center (D^+) with the LO phonons. $j_l(qr)$ and $Y_{lm}(\theta, \phi)$ are respectively the spherical Bessel functions and the spherical harmonics. The interaction amplitude $V_l(q_l)$ may be written in the form³

$$V_l(q_l) = e \left[\frac{4\pi\omega_{LO}}{q_l^2 R^3 j_{l+1}^2(q_l R)} \right]^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

where ϵ_0 is the static dielectric constant. In Eqs. (3) and (4), the summations run over $l=0, 1, \dots, \infty$, $m=-l, \dots, +l$, and $q=q_l$, i.e., the roots of spherical Bessel functions.

In the first step of the calculations, we perform the Platzman transformation¹² of the Hamiltonian (1) in order to separate out the static lattice deformation induced by the positive donor center D^+ , and to introduce a proper screening of the electron-donor Coulomb interaction.^{3,13} The Platzman transformation operator reads

$$U_p = \exp\left[-\frac{V_l(q_l)}{\hbar\omega_{LO}}a_{lmq}^\dagger - \text{H.c.}\right]. \quad (6)$$

When applied to the Hamiltonian (1), it replaces the interaction of the positive donor center with LO phonons, the second term in Eq. (4), by the screening potential

$$V_{scr}(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{r_i} \left(1 - \frac{r_i}{R}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right), \quad (7)$$

and additionally, introduces the self energy of the interaction of the donor center with the lattice polarization induced by the presence of the center. The self-energy term is independent of the quantum state of the system, and has no physical meaning. Therefore, we neglect it throughout the present paper. In the bulk-crystal limit, i.e., if $R \rightarrow \infty$, the screening potential $V_{scr}(r_1, r_2)$, added to the third term in Eq. (2), leads¹² to a screening of the electron-donor center interaction by the static dielectric constant ϵ_0 .

In the second step of calculations, we apply the Pekar strong-coupling method¹⁴ in order to get rid of the phonons from the problem. This approximation supposes that the motion of the electrons is much faster than that of the heavier ions. This may arise in the two following cases: (i) in the case of a microsphere with a small radius R , where the quantum confinement produces an orbital shrinking, which increases the electron speed; (ii) in the case of strong electron-phonon coupling, where an electron self-localization occurs, i.e., fast electron oscillations. According to this approach, the wave function of the electron-phonon system is given by the product *ansatz*

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{a_{lmq}^\dagger, a_{lmq}\}) = \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\{a_{lmq}^\dagger, a_{lmq}\}), \quad (8)$$

where φ is the electron part of the wave function. The phonon wave function χ is proposed in the form

$$\chi = \exp(S)|0\rangle, \quad (9)$$

where $|0\rangle$ is the phonon-vacuum state and S is an operator given by

$$S = - \sum_{lmq} \left[\frac{V_l(q_l)}{\hbar\omega_{LO}} (\rho_{lmq}^{(1)} + \rho_{lmq}^{(2)}) a_{lmq} - \text{H.c.} \right]. \quad (10)$$

In Eq. (10), ρ_{lmq} is the one-electron density

$$\rho_{lmq} = \langle \varphi | j_l(qr) Y_{lm}(\theta, \varphi) | \varphi \rangle. \quad (11)$$

Owing to the indistinguishability of the electrons, $\rho_{lmq}^{(1)} = \rho_{lmq}^{(2)} = \rho_{lmq}$. The expectation value of the Hamiltonian, calculated with the use of the phonon function (9), yields the effective Hamiltonian

$$H_{eff} = \langle 0 | \exp(-S) H \exp(S) | 0 \rangle = H_{el} + V_{scr} + V_{ep}, \quad (12)$$

where the effective electron phonon interaction term reads

$$V_{ep}[\varphi] = -4 \sum_{lmq} \frac{V_l^2(q)}{\hbar\omega_{LO}} |\rho_{lmq}|^2. \quad (13)$$

Since the ground state is spherically symmetric, only the terms with $l=m=0$ are nonzero. Moreover, the convergence of the summation over q is very fast due to the strong localization of the ground state.

In order to determine the reference energy for the charge donor D^- center, we have calculated the ground-state energies of the appropriate one-electron systems confined in the QD and interacting with LO phonons: the single-confined electron (polaron), and the neutral donor (D^0), which are described by the correspondingly simplified versions of Hamiltonian (1). The calculations for the confined polaron and the neutral donor D^0 have been performed with the use of the following trial wave function:

$$\varphi(r) = j_0(\pi r/R) \exp(-\alpha r) \sum_{i=0}^N c_i r^i, \quad (14)$$

where α and c_i are variational parameters and $j_0(\pi r/R)$ is the zero-order Bessel function, i.e., the exact ground-state solution of the problem of an electron confined in a spherically infinitely deep quantum well of radius R . For the ground state, the convergence has been reached for $N=2$.

For the D^- center, we used a trial wave function, analogous to that we used previously¹⁵ in the determination of the ground-state energy of an exciton-ionized-donor complex (D^+, X) in a spherical QD. It reads

$$\begin{aligned} \varphi(r_1, r_2, r_{12}) = & j_0(\pi r_1/R) j_0(\pi r_2/R) \\ & \times \exp[-\alpha(r_1 + r_2)] [1 + c_1(r_1 + r_2) \\ & + c_2 r_{12} + c_3(r_1^2 + r_2^2) + c_4 r_1 r_2], \end{aligned} \quad (15)$$

where α and c_i are variational parameters. Due to the presence of the term dependent on r_{12} , the wave function (15) takes explicitly into account the electron-electron correlation. We have checked its accuracy by applying it to the problem of the hydrogen ion H^- , which provides an analog to the present problem without the electron-phonon coupling. The calculations performed with wave function (15) yield the H^- ground-state energy $E_{var} = -1.0514$ Ry, whereas the exact value¹⁶ is $E_{exact} = -1.0555$ Ry (1 Ry = 13.6 eV). If the coupling with phonons is included, the expectation value of the effective Hamiltonian (12) is a functional of the electron density (11). Therefore, the variational procedure cannot be linearized, and we have to minimize the expectation value H_{eff} over all the variational parameters, which makes the problem numerically complicated. Nevertheless, we performed such a minimization for the ground-state energy as a function of R .

We have done our numerical calculations for material data corresponding to the CdSe nanocrystal in glass.¹⁷ We have used the following material parameters³ for the electron band mass, $m_e = 0.13m_0$, the dielectric constants, $\epsilon_0 = 9.5$ and $\epsilon_\infty = 6.23$, the LO-phonon energy, $\hbar\omega_{LO} = 26.46$ meV. The depth of the potential well for the CdSe nanocrystal in glass matrix has recently been estimated¹⁸ to be 1.3 eV. As a consequence of such a deep potential well value, the probability of penetration of the electrons into the barrier regi-

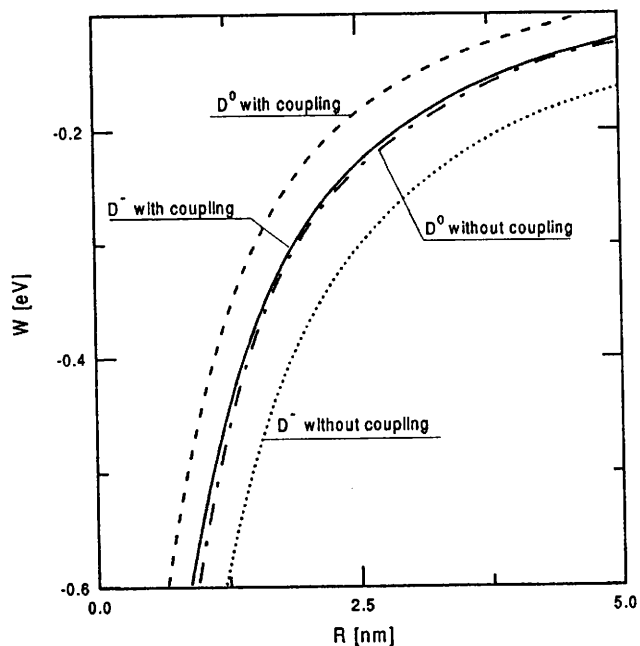


FIG. 1. Coulomb interaction energy as a function of radius R for a CdSe quantum dot for D^0 and D^- donor centers with and without electron-phonon coupling.

is negligibly small, at least for the D^- ground state, and for QD's of intermediate and large sizes. Therefore, in the case of CdSe QD's, the assumption of an infinitely deep potential well seems to be justified.

We have first determined the influence of the electron phonon coupling on the Coulomb "interaction energies" of the neutral and charged donors D^0 and D^- , defined respectively by $W_{D^0} = E_{D^0} - E_e$ and $W_{D^-} = E_{D^-} - 2E_e$. Here, E_{D^0} , E_{D^-} , and E_e are the energies of the neutral and charged donors as well as of an electron in a QD. In Fig. 1, the interaction energies W are plotted as functions of the QD's radius for both the D^0 and D^- donor centers with, [Hamiltonian (12)], and without, [Hamiltonian (2)], the electron-phonon coupling. It appears that the electron phonon coupling shifts the interaction energies to higher values, i.e., smaller absolute values, which results from a larger screening of the electron-donor attraction. In Fig. 2, the electron phonon interaction energies V_{ep} for the electron (polaron), the neutral donor D^0 , and the negatively charged donor D^- , are plotted against the QD's radius. For comparison, we have also plotted the free polaron ground-state energy in the bulk CdSe crystal. For QD's of small radii, there is no appreciable difference between the electron-phonon interaction energies of the confined polaron and of the neutral donor D^0 . The electron-phonon interaction energy for the negatively charged donor is roughly equal to twice the value for the neutral donor.

Let us comment on the results of the present paper and compare them with those of other authors. The localization of the electrons in a semiconductor QD leads to an enhancement of the electron-phonon coupling. Indeed, the absolute value of the interaction energy rapidly increases with decreasing QD's radii. However, the present treatment of the electron-phonon coupling is based on the strong-coupling

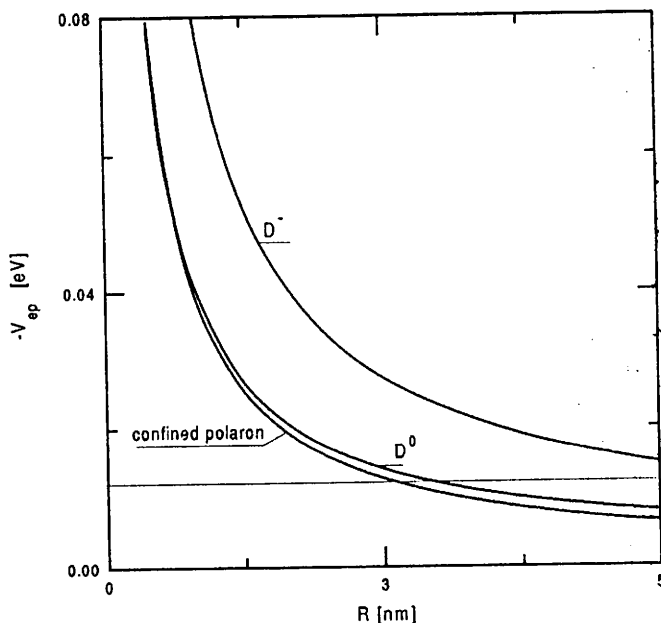


FIG. 2. Electron-phonon interaction energy for the confined polaron, D^0 and D^- donor centers as a function quantum-dot radius for a CdSe quantum dot. The thin line shows the self energy of a free polaron in a bulk crystal.

(Pekar) approach. The validity of this method has been recently studied¹⁹ by Oshira *et al.* in the case of a polaron confined in a spherical QD embedded in a nonpolar material. The authors¹⁹ concluded that in the case of CdSe QD's of small radii, ($R \approx 3$ nm), the Pekar method provides a good approximation to the electron-phonon coupling effect. Moreover, they¹⁹ studied the effect of surface (SO) phonons and found that the effect of the coupling with the SO phonons is weak compared to that of the bulk LO phonons. Therefore, the SO phonons can be neglected in a first approximation.²⁰ Moreover, it was shown^{21,3} that—due to the spherical symmetry—the on-center D^+ impurity is not coupled to the SO phonons.

The problem of electron-phonon coupling and its influence on the one-electron states in QD's have been studied by several authors.^{21–23,3,24–26,19} These studies lead to the conclusion that the Pekar method¹⁴ yields the correct results in the limit case of strong electron localization. For the QD's made of II-VI semiconducting compounds, the polaron radius is comparable to the radius of the QD. This is the case of the intermediate localization, for which we argue that we can extend the applicability of the strong-coupling method. However, for the III-V nanostructures with weak electron localization, a more general treatment of the electron-phonon coupling is needed. To our knowledge, we have presented the first calculations of electron-phonon coupling for a two-electron system confined in a quantum dot.

This work has been performed in the framework of the French-Polish scientific cooperation program POLONIUM during the stay of one of us (B. Szafran) at the University of Metz. It has also been partially supported by the Polish Scientific Research Committee (KBN) under Grant No. P03B05613.

- ¹A. D. Yoffe, *Adv. Phys. B* **42**, 173 (1993).
- ²J.-L. Zhu, *Phys. Rev. B* **39**, 8780 (1989).
- ³J. C. Marini, B. Stébé, and E. Kartheuser, *Phys. Rev. B* **50**, 14 302 (1994).
- ⁴R. Buczko and F. Bassani, *Phys. Rev. B* **54**, 2667 (1996).
- ⁵J.-L. Zhu, J.-H. Zhao, and J.-J. Xiong, *Phys. Rev. B* **46**, 7546 (1992).
- ⁶J.-L. Zhu, *Phys. Rev. B* **39**, 8780 (1989).
- ⁷C. Büsser and C.R. Proetto, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L131 (1996).
- ⁸B. Szafran, J. Adamowski, and B. Stébé, *Mater. Sci. Forum* **258-263**, 1707 (1997).
- ⁹B. Szafran, J. Adamowski, and B. Stébé, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7575 (1998).
- ¹⁰B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, and B. Stébé, *Phys. Status Solidi B* **210**, 677 (1998).
- ¹¹J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **39**, 13 061 (1989).
- ¹²P. M. Platzman, *Phys. Rev.* **125**, 1961 (1962).
- ¹³S. Bednarek and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **57**, 14 729 (1998).
- ¹⁴S. I. Pekar, *Research on Electron Theory of Crystals* (AEC, Division of Technical Information, Washington, D.C., 1963).
- ¹⁵B. Stébé, E. Assaid, F. Dujardin, and S. Le Goff, *Phys. Rev. B* **54**, 17 785 (1996).
- ¹⁶C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **126**, 1470 (1962).
- ¹⁷S. H. Tolbert and A.P. Alivisatos, *Science* **265**, 373 (1994).
- ¹⁸J. L. Marín, R. Riera, and S. A. Cruz, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1349 (1998).
- ¹⁹K. Oshiro, K. Akai, and M. Matsuura, *Phys. Rev. B* **58**, 7986 (1998).
- ²⁰S. N. Klimin, E. P. Pokatilov, and V.M. Fomin, *Phys. Status Solidi B* **184**, 373 (1994).
- ²¹J. S. Pan and H. B. Pan, *Phys. Status Solidi B* **148**, 129 (1988).
- ²²M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis, *Phys. Rev. B* **42**, 11 123 (1990).
- ²³J. C. Marini, B. Stébé, and E. Kartheuser, *Solid State Commun.* **87**, 435 (1993).
- ²⁴P. A. Knipp and T. L. Reinecke, *Phys. Rev. B* **48**, 18 037 (1993).
- ²⁵E. Roca, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **49**, 13 704 (1994).
- ²⁶R. M. de la Cruz, S. W. Teitsworth, and M.A. Stroscio, *Phys. Rev. B* **52**, 1489 (1995).

OPTICAL PROPERTIES OF BOUND POLARONS IN QUANTUM WELLS

S. BEDNAREK, B. SZAFRAN AND J. ADAMOWSKI

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy (AGH), Kraków, Poland

I. ESSAOUDI

Department of Physics, University Moulay Ismail, Meknes, Morocco

AND

B. STÉBÉ

Institut de Physique et d'Electronique, Université de Metz, France

Abstract. An influence of spatial confinement on a bound-polaron energy spectrum is studied. We have shown that the polaron effects for donors in quantum wells considerably enhance the donor binding energy and the donor energy levels can be splitted due to a resonance with phonons.

In ionic semiconductors, the electron-phonon coupling changes the properties of donors leading to a formation of bound polarons [1]. In semiconductor quantum wells (QWs), the polaron properties of donors are additionally modified by two effects. First, there appear new phonon modes: interface, confined, and half-space modes [2]. A modification of polaron properties, which results from the different phonon modes, was discussed by Mori and Ando [2]. Second, a confinement of electrons in the QW and a change of electron localization around a donor center essentially modify the energies of optical transitions between the donor states [3]. If the QW heterostructure is fabricated from semiconductors of similar dielectric properties, i.e., the phonon modes and interaction amplitudes differ only slightly (like in CdTe/Zn_xCd_{1-x}Te), the first modification of bound-polaron states can be neglected. Then, the polaron effects of the second type are of substantial importance. The present paper is devoted to these effects and deals with a joint influence of the spatial confinement and electron-phonon coupling

on the binding and transition energy for donors in QWs. For the purposes of clarity of the description and uniqueness of argumentation, we assume the same electron-LO phonon interaction as in the bulk crystal, which corresponds to an averaging over the heterostructure-phonon modes and is compatible with the sum rule [2].

We consider a system, which consists of a donor impurity located at a center of a QW, an excess conduction-band electron, and a field of LO phonons. We assume that the confinement potential of the QW has the form of the quantum well of depth V_0 and thickness L measured in the growth (z) direction. In ionic heterostructures, the electron-LO phonon coupling can be approximated by the Fröhlich interaction [2]. In order to solve the eigenvalue problem we adopt the properly modified version of the optimized canonical transformation method, which was elaborated for excitons [4] and bound polarons [1] in bulk crystals. Accordingly, the trial electron-phonon state is proposed in the form: $|\psi\rangle = \exp(S)\varphi(\mathbf{r})|0\rangle$, where

$$S = \sum_{\mathbf{k}} [F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})a_{\mathbf{k}}^{\dagger} - H.c.] , \quad (1)$$

$\varphi(\mathbf{r})$ is the electron wave function, $|0\rangle$ is the phonon vacuum state, and $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ is the phonon creation operator. In order to choose the best displacement amplitude $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, we have performed test calculations using the simple trial wave function of the form $\varphi(\mathbf{r}) = \exp[-\alpha(x^2+y^2)-\beta z^2]$ with two variational parameters α and β , and the following amplitudes: $F_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}^{(1)}$, $F_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}^{(2)} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, $F_{\mathbf{k}}^{(3)}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}^{(3)} \exp(-i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r})$, $F_{\mathbf{k}}^{(4)}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}^{(4)} \exp(-i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r})$, as well as their linear combinations, e.g., $F_{\mathbf{k}}^{(123)} = F_{\mathbf{k}}^{(1)} + F_{\mathbf{k}}^{(2)} + F_{\mathbf{k}}^{(3)}$. Here, \mathbf{k}_{\perp} and \mathbf{k}_{\parallel} denote the in-plane and z wave-vector components, respectively. Phonon amplitudes $f_{\mathbf{k}}^{(i)}$ are determined by a minimization of an expectation value of the Hamiltonian of the system.

In Fig. 1 (a), we display the lattice relaxation energy (the expectation value of the Hamiltonian of the phonon field and electron-phonon interaction) calculated with the use of different displacement amplitudes for the material parameters of GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As nanostructure. The binding energy of the bound polaron is an increasing function of the lattice relaxation energy. Therefore, due to the variational character of the present approach the larger values of the lattice relaxation energy correspond to the better variational estimates of the bound polaron energy. The best estimates are obtained with the linear combination of all the four displacement amplitudes $F_{\mathbf{k}}^{(i)}$, but the results obtained with the use of the three amplitudes, i.e., with $F_{\mathbf{k}}^{(123)}$, are almost indistinguishable from these results. Therefore, we have chosen amplitude $F_{\mathbf{k}}^{(123)}$ for the more extended calculations

Figure 1. Results of calculations for bound polarons in QWs of thickness L . (a) Lattice relaxation energy (solid curves) obtained with different displacement amplitudes (see text) and square-root mean value of electron z coordinate (dashed curve) for GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As. (b) Binding energy (E_B) and $1s - 2p$ transition energy (E_T) for the bound polaron in CdTe/Zn_{0.3}Cd_{0.7}Te (right energy scale) and CdF₂/CaF₂ (left energy scale). Short horizontal lines show the positions of phonon resonances.

of the bound-polaron energy levels. We note that the application of only two amplitudes, e.g., $F_{\mathbf{k}}^{(12)}$ or $F_{\mathbf{k}}^{(23)}$, is not sufficient for thin QWs. The maximum lattice relaxation energy corresponds to the minimum electron wave-function extension in the z direction [cf. dashed curve in Fig. 1 (a)], i.e., maximum electron localization in the QW.

Using the amplitude $F_{\mathbf{k}}^{(123)}$ and 15-element Gaussian basis, we have calculated the ground-state ($1s$) binding energy E_B and $1s - 2p$ transition energy E_T for the donor located at the center of the QW. The results of our calculations show that the polaron effects are negligibly small in the weakly ionic GaAs/AlGaAs structure, which results from an almost exact cancellation of lattice relaxation energies for the two states used in calculation of E_B and E_T . In Fig. 1 (b), we report the results for the ionic heterostructures made of CdTe/Zn_{0.7}Cd_{0.3}Te ($V_0 = 0.146$ eV) and CdF₂/CaF₂ ($V_0 = 3$ eV). For donors in these structures, the polaron effects are large. For example, a joint effect of the electron-phonon coupling and confinement of electrons enlarges two times the binding energy of donors in CdF₂/CaF₂ QW with $L \simeq 20\text{\AA}$ in comparison to that in bulk CdF₂ crystals. The experiments with donors in these structures have just begun [5]. The maxima of the binding and transition energy appear for the QW thickness, which corresponds to the largest electron localization in the z

direction shown in Fig. 1 (a).

For the ionic heterostructures, the calculated $1s - 2p$ transition energy exceeds the LO-phonon energy, which means that phonon resonances are expected in optical spectra of donors. These resonances should appear for the $2p$ and $1s + N$ -phonon energy-level crossing, which leads to a level repulsion (level anticrossing). The results displayed in Fig. 1 (b) allows us to predict that in $\text{CdTe}/\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ the phonon resonances involving one LO phonon with energy 21 meV can be observed for $L \simeq 10\text{\AA} \div 20\text{\AA}$ and $60\text{\AA} \div 70\text{\AA}$. In $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$, the phonon resonances with $N = 2, 3,$ and 4 phonons involved should appear at the transition energies 100 meV, 150 meV, and 200 meV for $L \simeq 60\text{\AA}, 25\text{\AA},$ and 15\AA , respectively. In the QWs with these parameters, a splitting of the $1s - 2p$ donor transition energy should be observed. The present variational approach does not allow us to reproduce the anticrossing of energy levels at the resonance. However, we can predict the values of the QW parameters, for which this effect appears. Until now the similar phonon resonances were observed for polarons in $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ multiple QW structures in magnetic field [6]. The results of the present paper show that in QWs made of the ionic materials the phonon resonances in donor spectra can be detected even without the external magnetic field.

In summary, we have shown that the polaron effects in QWs are enhanced in comparison to that in bulk crystals, since the confinement potential reduces a penetration of electrons in the growth direction, which considerably changes the lattice deformation around the donor center. This leads – in the case of ionic materials – to the considerable increase of the donor binding energy and appearance of phonon resonances in optical spectra of donors.

Acknowledgements

This work is performed in the frame of the French-Polish scientific cooperation programme POLONIUM and is partially supported by the Polish State Scientific Committee (KBN Grant No. 2 P03B 5613).

References

1. J. Adamowski, Phys. Rev. B **32**, 2588 (1985).
2. N. Mori and T. Ando, Phys. Rev. B **40**, 6175 (1989).
3. N.C. Jarosik, B.D. McCombe, B.V. Shanabrook, J. Comas, J. Ralston, and G. Wicks, Phys. Rev. Lett. **54**, 1283 (1985).
4. S. Bednarek, J. Adamowski, and M. Suffczyński, Solid State Commun. **21**, 1 (1977).
5. N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, S.M. Sutturin, I.N. Yassievich, J.M. Langer, and A. Kozanecki, Phys. Rev. B **59**, R2525 (1999).
6. Y.J. Wang, H.A. Nickel, B.D. McCombe, F.M. Peeters, J.M. Shi, G.Q. Hai, X.-G. Wu, T.J. Eustis, and W. Schaff, Phys. Rev. Lett. **79**, 3226 (1997).

Fig. 1a

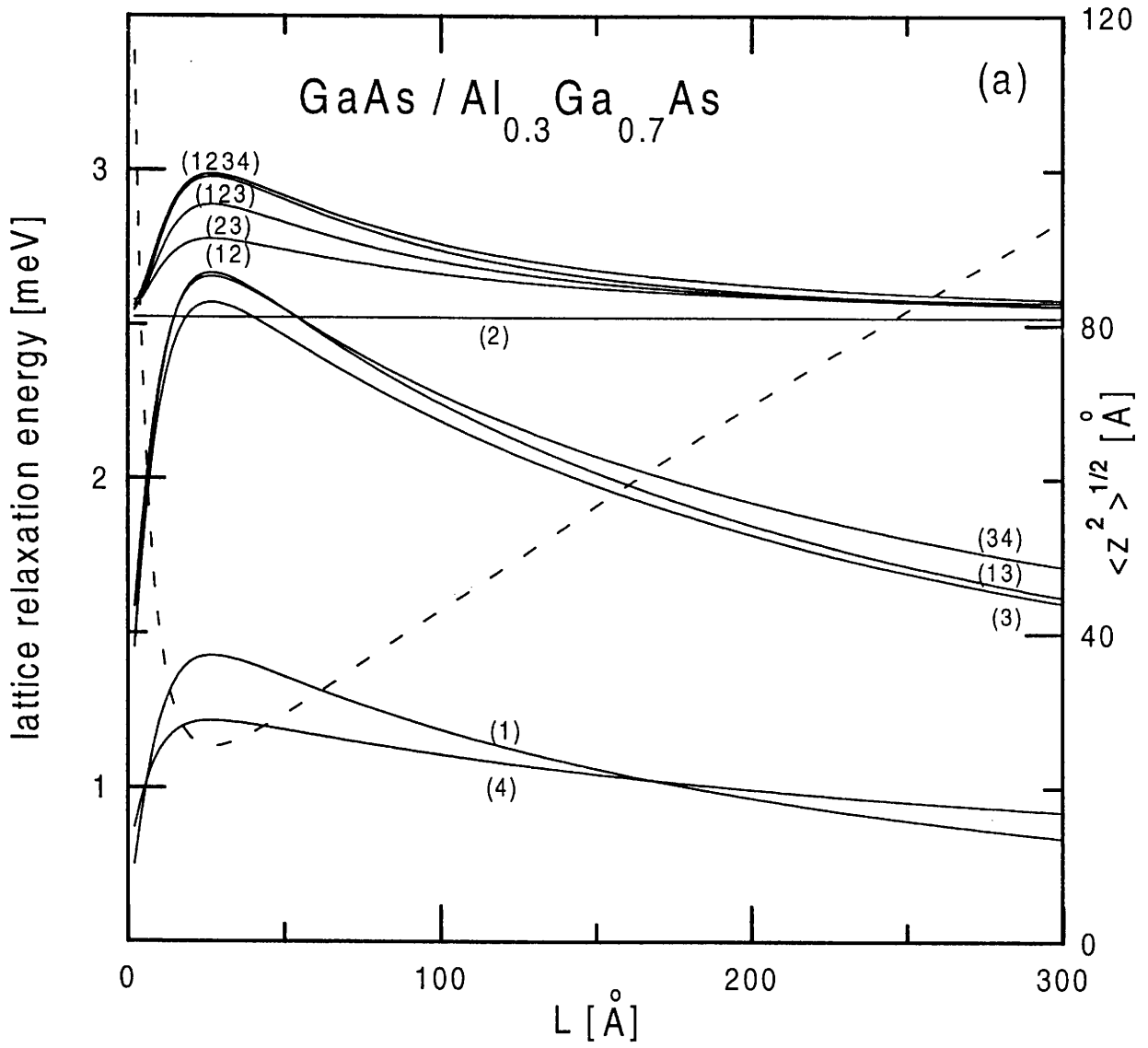
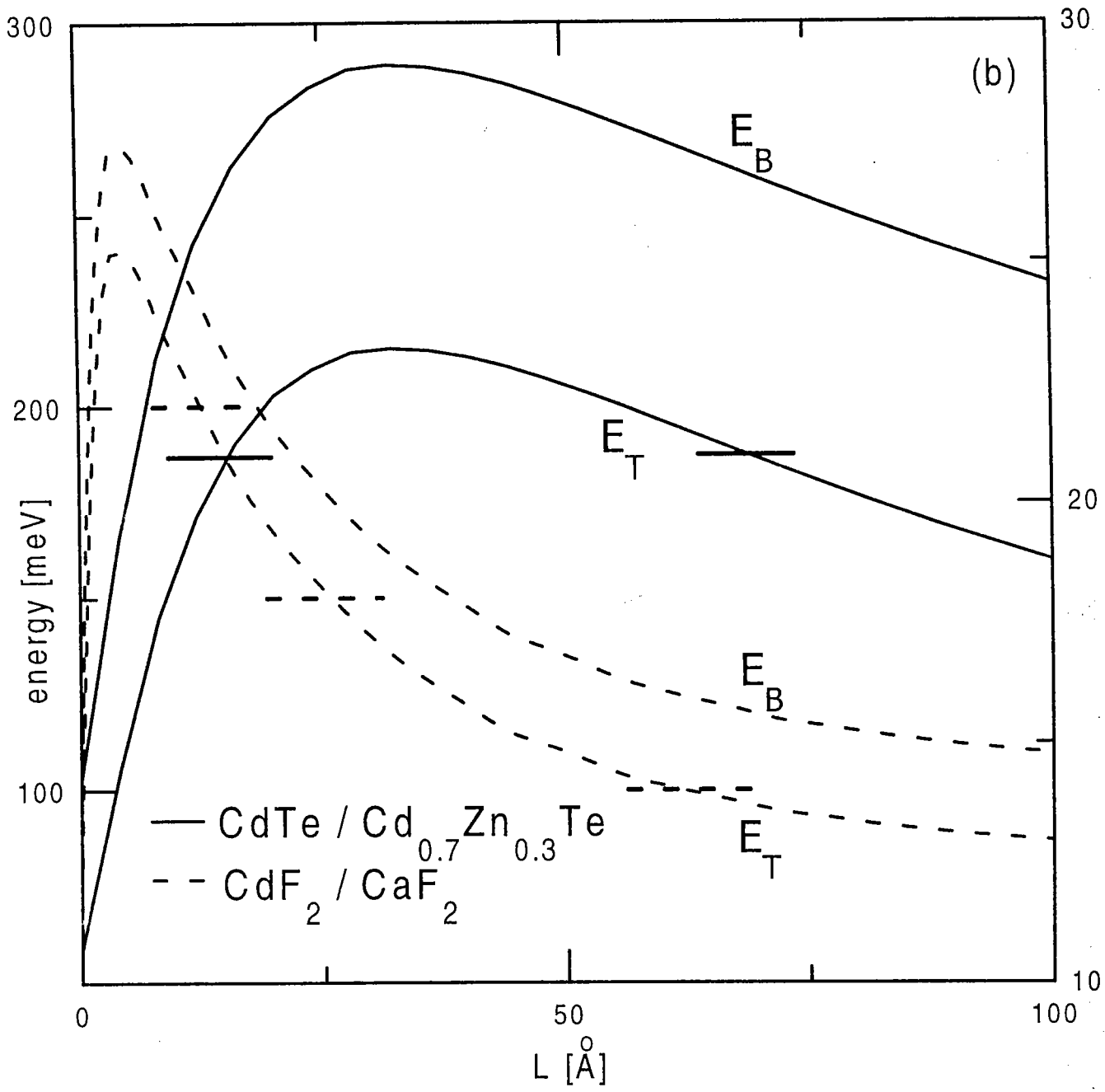


Fig. 1b



Phonon resonances in optical spectra of donors in quantum wells

S. Bednarek^a, B. Szafran^a, J. Adamowski^{a,*}, I. Essaoudi^b, B. Stébé^c

^aFaculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy (AGH), al. Mickiewicza 30, Kraków, Poland

^bDepartment of Physics, University Moulay Ismail, Meknes, Morocco

^cInstitut de Physique et d'Electronique, Université de Metz, France

Abstract

An influence of electron–phonon coupling and electron confinement on optical spectra is studied for donors in semiconductor quantum wells. A binding and 1s–2p transition energies have been calculated by the optimized canonical transformation method for GaAs/AlGaAs, CdTe/CdZnTe, and CdF₂/CaF₂ quantum wells. We have found that — in the quantum wells made from the ionic semiconductors — the 1s–2p transition energy exceeds the LO-phonon energy and the phonon resonances can appear in the optical spectra of donors. We have estimated the parameters of quantum wells, for which the phonon resonances can be detected in the absence of external magnetic field. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Donor center; Electron–phonon coupling; Quantum well

Properties of donors substituting host-crystal atoms in a semiconductor quantum well (QW) are modified due to an electron confinement in the QW region. If the QW heterostructure is made from ionic materials, the electron–phonon coupling additionally modifies the donor spectra due to polaron effects. In semiconductor heterostructures, the polaron effects are more complicated than those in bulk semiconductors due to the occurrence of interface and confined phonon modes [1]. The polaron effects, which result by the presence of these phonon modes, were studied by Mori and Ando [1]. In the present paper, we study the QW-induced polaron effects of different nature, namely, the modification of donor spectra resulting from the electron–phonon interaction, that is changed due to the localization of the electron in the confinement potential of the QW.

A system under consideration consists of a single-electron donor impurity located at a center of the QW and interacting with LO phonons. It was shown [1] that electron–phonon interaction amplitudes for different phonon modes satisfy the sum rule. If dielectric properties of materials forming the heterostructure are similar, i.e., we can neglect the difference in coupling constants of phonon modes, then — according to the sum rule [1] — the Fröhlich interaction amplitude for bulk LO phonons can be used as an average amplitude of interaction between electrons and phonons in the QW. Therefore, we take on the electron–LO phonon coupling in the Fröhlich form. The Hamiltonian of the system after the Platzmann transformation [2] has the form

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} + V_{\text{conf}}(z) + \sum_k \hbar\omega_k a_k^\dagger a_k + \sum_k (v_k a_k e^{ikr} + \text{h.c.}), \quad (1)$$

where m_e is the conduction band mass of the electron in the QW, ϵ is the static dielectric constant of the QW, $V_{\text{conf}}(z)$ is the potential energy of electron confined in the QW, which is assumed to be a rectangular potential well

* Corresponding author. Tel.: + 4812-6172974; fax: + 4812-6340010.

E-mail address: adamowski@novell.ftj.agh.edu.pl (J. Adamowski)

of finite depth (V_0) and thickness (L) measured in the growth (z) direction, a_k^\dagger (a_k) is the LO-phonon creation (annihilation) operator, $\omega_k = \omega$ is the frequency of the LO phonon in the QW, and v_k is the Fröhlich interaction amplitude for the QW.

We solve the eigenvalue problem by a method of optimized canonical transformation [3,4], which has been adapted to the bound polarons in the QWs. According to this approach [3,4], the trial state of the electron-phonon system is taken on in the form

$$|\Psi\rangle = U\varphi(r)|0\rangle_{\text{ph}}, \tag{2}$$

where U is the unitary operator of the canonical transformation, $\varphi(r)$ is the electronic trial wave function, and $|0\rangle_{\text{ph}}$ is the phonon vacuum state. We take on the operator U in the form

$$U = \exp\left[\sum_k (F_k(r)a_k^\dagger - \text{h.c.})\right], \tag{3}$$

where $F_k(r)$ is the displacement amplitude. In the first step of calculations, we transform Hamiltonian (1) with the help of U . Next, we solve the eigenequation obtained in the first step using the variational method with electronic trial wave function $\varphi(r)$, which has been expanded in the Gaussian basis $\exp[-\alpha_n(x^2 + y^2) - \beta_n z^2]$, where α_n and β_n are nonlinear variational parameters. Test calculations of the lattice relaxation energy has been performed with one-element basis ($n = 1$) and calculations of energy spectra — with 15-element basis ($n = 1, \dots, 15$). For the 2p states, the Gaussians were multiplied by $(x, y, 0)$ and properly symmetrized.

We have performed a systematic search for the optimum displacement amplitude. In Fig. 1, we plot the results of test calculations obtained with the following displacement amplitudes:

$$F_k^{(1)}(r) = f_k^{(1)}, \tag{4a}$$

$$F_k^{(2)}(r) = f_k^{(2)}\exp(-ik \cdot r), \tag{4b}$$

$$F_k^{(3)}(r) = f_k^{(3)}\exp(-ik_\perp \cdot r), \tag{4c}$$

$$F_k^{(4)}(r) = f_k^{(4)}\exp(-ik_\parallel \cdot r), \tag{4d}$$

and their linear combinations of the forms, e.g., $F_k^{(12)} = F_k^{(1)} + F_k^{(2)}$ and $F_k^{(123)} = F_k^{(1)} + F_k^{(2)} + F_k^{(3)}$, where k_\perp and k_\parallel denote the in-plane and z wave-vector components, respectively. Phonon amplitudes $f_k^{(i)}$ have been determined from minimum conditions for an expectation value of the Hamiltonian, i.e.,

$$\frac{\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\delta f_k^{(i)} \langle \Psi | \Psi \rangle} = 0. \tag{5}$$

Amplitudes $F_k^{(1)}$ and $F_k^{(2)}$ are appropriate for the strong and weak electron-phonon coupling, respectively, in bulk crystals, and $F_k^{(3)}$ and $F_k^{(4)}$ enable us to reproduce the

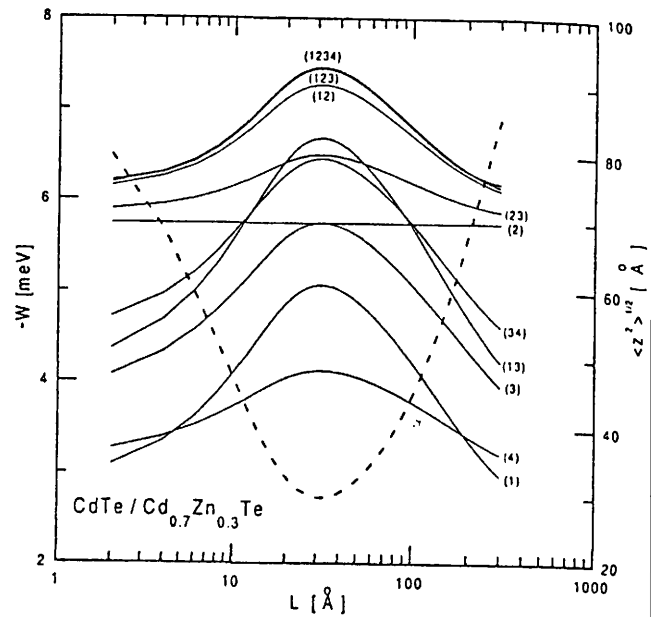


Fig. 1. Lattice relaxation energy W for the donor ground state as a function of QW thickness L for CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te. Solid curves display the results obtained with different displacement amplitudes and their linear combinations (see text), dashed curve shows the square-root mean value of z coordinate of electron.

lattice deformation, which results from the breaking of the crystal symmetry due to the presence of the QW.

Using the optimized phonon amplitudes, we have calculated the lattice relaxation energy, i.e., expectation value of the last two terms of Hamiltonian (1) representing the phonon field and electron-phonon interaction. The lattice relaxation energy W calculated with amplitude $F_k^{(123)}$ is given by

$$W = - \sum_k |v_k|^2 \left[\frac{(1 - |\rho_\parallel|^2)^2}{T - T_\perp |\rho_\parallel|^2 + \hbar\omega(1 - |\rho|^2)(1 - |\rho_\parallel|^2)} + \frac{|\rho_\parallel|^2(1 - |\rho_\perp|^2)^2}{T_\perp + \hbar\omega(1 - |\rho_\perp|^2)} + \frac{|\rho|^2}{\hbar\omega} \right], \tag{6}$$

where $\rho = \langle \varphi | \exp(ik \cdot r) | \varphi \rangle$, $\rho_\parallel = \langle \varphi | \exp(ik_\parallel \cdot r) | \varphi \rangle$, $\rho_\perp = \langle \varphi | \exp(ik_\perp \cdot r) | \varphi \rangle$, $T = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, $T_\perp = \hbar^2 k_\perp^2 / 2m_e$. Analyzing Eq. (6), we can trace a mechanism of influence of the QW on the lattice relaxation energy. The QW confinement potential causes a stronger localization of electron in the z direction, which leads to an increase of absolute value of electron probability density $|\rho_\parallel|$. This results in an enlarged absolute value of the lattice relaxation energy. Since the lattice relaxation energy is negative, this gives rise to a lowering of the total energy of the bound polaron. This effect is shown in Fig. 1, which displays the results of the test calculations for the ground state of the donor in the ionic QW heterostructure CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te. The larger estimated absolute values of the lattice relaxation energy correspond to

the improved variational upper bounds on the ground-state energy. The absolute value of the lattice relaxation energy takes its maximum for the QW thickness $\sim 30\text{\AA}$, which corresponds to the largest electron localization in the z direction, i.e., minimum square-root mean value of the electron z coordinate (cf. Fig. 1). The best estimates have been obtained with the linear combination of all the four displacement amplitudes. Nevertheless, the results obtained with the use of the three amplitudes, i.e., $F_k^{(1,2,3)}$, are almost indistinguishable from these best estimates. Therefore, we have used the amplitude $F_k^{(1,2,3)}$ in order to calculate the ground-state energies of the donor and polaron confined in the QW as well as the energy of the first excited state ($2p$) of the donor in the QW. The lattice-relaxation contributions to the energy of the donor and polaron in CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te QW are displayed in Fig. 2. We note that the lattice relaxation energies for the delocalized states: the first excited $2p$ of the donor and ground state of the confined polaron, are approximately equal to each other and considerably different from this energy for the localized $1s$ donor ground state. In GaAs/AlGaAs QWs, the $1s$ and $2p$ donor states are weakly localized and the lattice relaxation energy is almost the same in both these states.

We have also determined the binding energy E_B and $1s$ - $2p$ transition energy E_T for GaAs/AlGaAs, CdTe/CdZnTe, and CdF₂/CaF₂ QWs, that are representative for the weak, intermediate, and strong electron-phonon coupling, respectively. The lattice-relaxation energy contributions for the initial and final states, that are used to calculate the binding and transition energies, cancel each other for the donors in the weakly ionic GaAs/AlGaAs heterostructure. Therefore, the polaron effects for donors in GaAs/AlGaAs QWs are negligibly small and are not shown in figures. The results for the CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te ($V_0 = 0.146\text{eV}$) and CdF₂/CaF₂ ($V_0 = 3.0\text{eV}$) heterostructures are plotted in Fig. 3.

In both the ionic heterostructures, the polaron effects are large and — together with the confinement of electrons — lead to a considerable enlargement of donor binding energy. The $1s$ binding energy and $1s$ - $2p$ transition energy exhibit maxima for the QW thickness, that corresponds to the largest localization of electron in the z direction. According to Fig. 3, the $1s$ - $2p$ transition energy exceeds the LO-phonon energy. This means that one can observe phonon resonances in optical spectra of the donors in these QWs. An appearance of the resonance corresponds to a crossing of the energy levels of states $2p$ and $1s + N$ phonons, where N is the number of phonons. Fig. 3 shows that in CdF₂/CaF₂ one can detect the phonon resonances involving $N = 2, 3,$ and 4 phonons for the QWs with $L = \sim 60, \sim 25$ and $\sim 15\text{\AA}$, and for the energies 100, 150, and 200 meV, respectively. The four-phonon resonance at $L \leq \sim 2\text{\AA}$ corresponds to the potential-well width smaller than the distance between the nearest-neighbor atoms in the fluorites. In

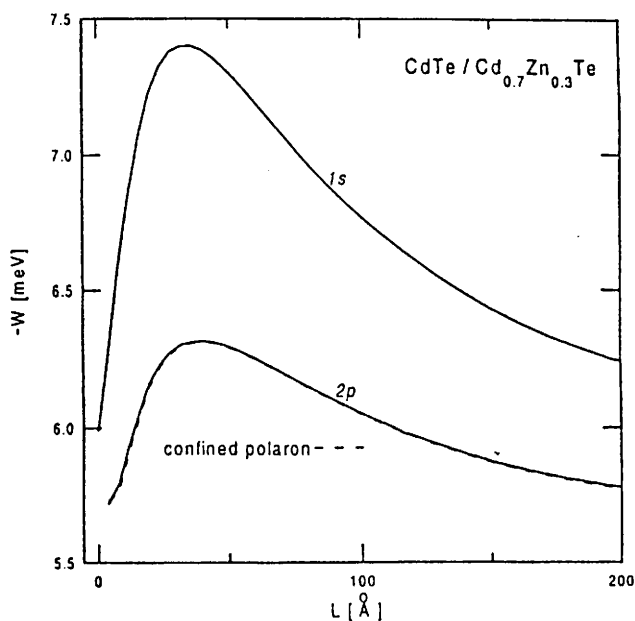


Fig. 2. Lattice relaxation energy W for $1s$ and $2p$ donor states (solid curves) and ground state of confined polaron (dashed curve) for CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te QWs as a function of thickness L .

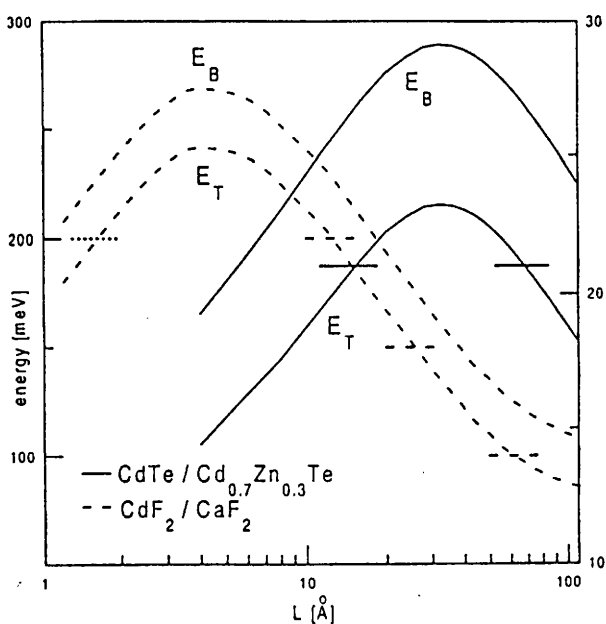


Fig. 3. Calculated $1s$ binding energy (E_B) and $1s$ - $2p$ transition energy (E_T) as a function of QW thickness L for CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te (solid curves, right energy scale) and CdF₂/CaF₂ (dashed curves, left energy scale) QWs. Short horizontal lines show the positions of phonon resonances.

CdTe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te, the one-phonon resonances with the energy 21 meV are expected for $L = \sim 15$ and $\sim 65\text{\AA}$. A peak corresponding to the $1s$ - $2p$ transition should be splitted in the close vicinity of the resonance. The present variational approach does not allow us to calculate a magnitude of this splitting. However, we

provide the values of the QW parameters, for which this splitting can occur. The similar phonon resonances were observed for polarons in GaAs/AlGaAs multiple QW structures in magnetic field [5]. The results of the present paper show that in the ionic QW heterostructures, the phonon resonances can be detected in the donor spectra even without the external magnetic field. For this purpose, one can either use several QWs of different thicknesses or a single wedge QW doped at the center. Recently, the impurity-related visible and ultraviolet luminescence was measured for Eu donors in CdF₂/CaF₂ superlattices [6]. The phonon resonances predicted in the present paper should be detected by the infrared spectroscopy.

In summary, we have shown that the joint effect of the electron-phonon coupling and electron confinement leads to the considerable increase of the binding energy and dipole transition energy for donors in QWs. In the ionic heterostructures, the appearance of phonon resonances in donor spectra is predicted.

Acknowledgements

This work is done in the frame of the French-Polish scientific cooperation programme POLONIUM and partly supported by the Polish Government Scientific Committee (KBN Grant No. 2 P03B 5613).

References

- [1] N. Mori, T. Ando, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6175.
- [2] P.M. Platzmann, *Phys. Rev.* 125 (1962) 1961.
- [3] S. Bednarek, J. Adamowski, M. Suffczyński, *Solid State Commun.* 21 (1997) 1.
- [4] J. Adamowski, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 2588.
- [5] Y.J. Wang, H.A. Nickel, B.D. McCombe, F.M. Peeters, J.N. Shi, G.Q. Hai, X.-G. Wu, T.J. Eustis, W. Schaff, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3226.
- [6] N.S. Sokolov, S.V. Gastev, A.Yu. Khilko, S.M. Sutorin, I.N. Yassievich, J.M. Langer, A. Kozanecki, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R2525.



Single-electron charging of self-assembled quantum dots

B. Szafran, J. Adamowski¹, S. Bednarek

*Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy
(AGH), Kraków, Poland*

Abstract

A theoretical description is given for a single-electron charging of cylindrical quantum dots. This work is motivated by the recent capacitance-spectroscopy experiments with self-assembled InAs quantum dots. We have applied the unrestricted Hartree-Fock method to calculate the energy levels of artificial-atom states with $N = 1, \dots, 8$ electrons in a three-dimensional disk-shaped potential well of finite depth. We have calculated the magnetic-field dependence of chemical potentials for N electrons in the dot and determined the positions of capacitance peaks as functions of the applied magnetic and electric fields. The numerical results very well agree with experimental data. We have also considered the influence of the geometry of the device on the spin-orbital configuration of the occupied states and discussed an applicability of two-dimensional model for electrons in cylindrical quantum dots.

Keywords: Semiconductor nanostructures, Capacitance spectroscopy, Self-organized quantum dots

PACS codes: 73.20.DX

Self-assembled InAs quantum dots have been recently investigated using the capacitance spectroscopy [1]. The samples were fabricated by a molecular-beam epitaxy and InAs quantum dots were grown in a Stranski-Krastanow growth mode [2] on a GaAs substrate. The quantum dots [1] are almost uniform in size (within 10-percent fluctuations) and possess an average diameter 20 nm and height 7 nm. A discontinuity of conduction-band edges at the InAs/GaAs interface forms a potential well capturing the charge carriers in the quantum dot. The layer sequence [1,2] consists of a Si-doped GaAs back contact, undoped GaAs tunnel barrier, InAs wetting layer with InAs self-assembled quantum dots, undoped GaAs layer, blocking barrier (made of GaAs/AlAs superlattice), and GaAs cap layer with a gate contact. The number of excess electrons per dot was tuned with the bias applied between

¹ Corresponding author. Tel.: +48 12 617 2974; fax: +48 12 634 0010; e-mail: adamowski@novell.ftj.agh.edu.pl.

the gate and back contact [1]. In the measurements of capacitance-voltage characteristics [1], a peak of capacitance was detected at the gate voltage, at which single electrons were injected into the dots. The positions of the peaks correspond to chemical potentials of excess electrons confined in the quantum dot. An application of an external magnetic field enabled Miller *et al.* [1] to identify the spin-orbital configurations of the few-electron artificial atoms.

The confinement potential acting on the excess electrons in the self-assembled quantum dots is usually approximated by a two-dimensional harmonic-oscillator potential [3]. A square-well confining potential was used in Refs. [4,5], in which an influence of strain on single-electron states in the InAs/GaAs pyramidal quantum dots was studied. Using the parabolic model confinement potential, Wojs and Hawrylak [3] obtained a qualitative description of properties of the N -electron system confined in the dot. However, Warburton *et al.* [6] showed that this model potential does not allow for a quantitative description of the experiment [1]. In order to obtain the quantitative agreement with the capacitance-spectroscopy data [1], Warburton *et al.* [6] were compelled to decouple the two intrinsically coupled parameters, namely, the oscillator energy and oscillator length, and treat them as the two independent adjustable parameters.

In this paper, we present a consistent quantitative description of the properties of few-electron systems in self-assembled quantum dots. Our results have been obtained under assumption of a three-dimensional disk-shaped confinement potential of finite depth. This form of the confinement potential results from the difference in the conduction-band edges between the dot and surrounding material. The present theoretical description of the self-assembled quantum dots is fully three-dimensional. Therefore, it is free of the following shortcomings of the two-dimensional model: (i) the assumption of a strictly planar movement of charge carriers excludes their motion in the growth direction, i.e., towards the electrodes, (ii) the three-dimensional Coulomb interaction between the electrons is approximated by the two-dimensional interaction; (iii) the parabolic confinement does not possess a definite range, i.e., the localization radius of the confined-electron system rapidly grows with the number of electrons. In contrast to (iii), the electrons confined in the three-dimensional potential well of finite volume and depth are spread out over the entire quantum-dot volume with only a small penetration into the barrier region. In this case the localization radius of electrons is almost independent of their number.

In the frame of the present theoretical description, we assume that the quantum dot possesses a disk shape and the confinement potential for electrons has a form of a cylindrical potential well of depth V_0 , height H , and diameter D . We have solved the eigenvalue problem for the ground state of N -electron system confined in the cylindrical quantum dot by the unrestricted Hartree-Fock

method. When considering the electron system in a uniform magnetic field, we neglect the spin Zeeman term. The many-electron wave function is proposed in the form of a single N -electron Slater determinant, which is constructed from one-electron wave functions $\psi(x, y, z)$ determined variationally by their expansions in the Gaussian basis [7]

$$\psi(x, y, z) = \sum_{klmpq} c_{klmpq} x^k y^l z^m e^{-\alpha_p(x^2+y^2)-\beta_q z^2}, \quad (1)$$

where the sums run over k, l from 0 to $k + l \leq 2$, $m = 0, 1$, and $p, q = 1, 2$, and c_{klmpq} , α_p , and β_q are the variational parameters. Basis (1) has been designed to yield accurate estimates of the lowest-energy levels corresponding to $M = 0, \pm 1, \pm 2$, where M is the quantum number of z -component of angular-momentum. We take into account the two lowest-energy quantum states corresponding to the electron quantized motion in the growth (z) direction. The one-electron states are denoted by $a_{n_z, \pm}$, where $a = s, p, d$ for $|M| = 0, 1, 2$, respectively, the quantum number n_z labels the states associated with the size-quantized motion in the z direction ($n_z = 0$ for the ground state of even parity and $n_z = 1$ for the first excited state of odd parity), and \pm stands for the sign of M .

The maxima in the capacitance spectra [1] correspond to the single-electron charging of the quantum dots and appear at the gate voltages, at which Fermi level E_F of the back contact is aligned with an electrochemical potential of the N th electron in the quantum dot. The condition of the single-electron charging has the form

$$E_F = \mu_N^0 + e\lambda(V_S - V_g), \quad (2)$$

where μ_N^0 is the chemical potential of the N th electron confined in the dot in the absence of the external electric field, V_g is the gate voltage, $V_S = 650$ meV [8] is the Schottky barrier between the metal gate and semiconductor, e is the elementary charge, and $\lambda = 1/7$ is the voltage-to-energy conversion coefficient, which is deduced from the geometrical position of the dot layer with respect to the electrodes [1]. The Fermi energy of the strongly doped GaAs back contact is fixed at the position of the donor energy level. We take on the conduction-band minimum of the undoped GaAs in the absence of the external fields as a reference energy. Then, the Fermi level (in meV) is varying with magnetic field B (in tesla) as follows: $E_F = E_D + 8.28 \times 10^{-3} B^2$, where $E_D = -6$ meV is the donor energy and the dependence on the magnetic field has been calculated by the first-order perturbation theory. The chemical potential has been determined as follows: $\mu_N^0 = E_N - E_{N-1}$, where E_N is the ground-state energy of the N -electron artificial atom, calculated by the Hartree-Fock method.

In the present calculations, the geometrical parameters of the disk, i.e. its

diameter D and height H , the depth of the potential well V_0 at the InAs/GaAs interface, and dielectric constant ϵ of the strained InAs dot have been adjusted to reproduce all the experimentally measured V_g vs B plots [1]. The best results have been obtained for $D = 22$ nm, $H = 6.3$ nm, $V_0 = 317$ meV, and $\epsilon = 13.5$. Moreover, the value of the electron band effective mass for the strained InAs dot has been taken from Refs. [1,6] ($m_e = 0.057m_{e0}$, where m_{e0} is the free electron rest mass).

The calculated gate voltage corresponding to the capacitance peaks for $N = 1, \dots, 8$ electrons is plotted in Fig. 1 as a function of the magnetic field B and compared with the results of the capacitance spectroscopy [1]. The magnetic field lifts the degeneracy of states with the quantum numbers M and $-M$, which gives rise to a change of symmetry of the N -electron ground state at certain critical magnetic fields (marked by arrows in Fig. 1). The critical fields B_1 and B_6 correspond to a magnetic-field-induced breaking of Hund's rule in the four- and eight-electron artificial atoms, respectively. If the magnetic field exceeds critical values B_2, \dots, B_5 , then in the five-, six- and seven-electron artificial atoms, the one-electron $d_{0,-}$ spinorbitals become occupied and the $p_{0,+}$ spinorbitals become empty (cf. Table I). We see that the results of Fig. 1 are in a very good agreement with the experimental data [1]. In Table I, we list the estimated critical magnetic fields and electron configurations before and after the magnetic-field-induced transformation of the ground state.

In Fig. 2, we report the present results for the one-electron lowest-energy levels in the cylindrical quantum dots in the absence of the magnetic field. The values of all the material parameters are the same as in Fig. 1. We see that the increase of the height of dot more strongly affects the states with $n_z = 1$ than those with $n_z = 0$. In particular, the energy level associated with state s_1 , which corresponds to the first excitation of the size-quantized motion in the z direction, becomes lower than the energy levels of d_0 and p_0 states, if the height of the dot exceeds 12 nm and 19.5 nm, respectively.

Fig. 3 shows the calculated chemical potentials for $N = 1, \dots, 8$ electrons and single-electron energy levels as functions of the magnetic field for $H = 18$ nm and the same values of the other material parameters as in Fig. 1. The chemical potentials for the first four electrons in the dot exhibit the same qualitative behavior as those displayed in Fig. 1. The essential qualitative differences appear for $N \geq 5$. The ground-state transformations at $\widetilde{B}_2, \dots, \widetilde{B}_5$ result from the crossing of the $p_{0,+}$ and s_1 energy levels and do not possess analogs in Fig. 1. The transformations at B_6, B_7 , and B_8 result from the $p_{0,+} - d_{0,-}$ level crossing and correspond to those at B_2, B_3 , and B_4 in Fig. 1.

Based on the results of the present paper, we can discuss the properties of N -electron states in cylindrical quantum dots. If the geometry of the nanostructure is such that the electrons are more strongly confined in the z direction

than in the perpendicular ($x - y$) plane, only the one-electron ground state of the size-quantized motion in the z direction is occupied. Then, the subsequent electrons added to the dot occupy the in-plane excited states only and the artificial atom shows a quasi-two-dimensional behavior. The shape of the self-assembled quantum dots studied by Miller *et al.* [1] can be approximated by the disk of rather small height. Therefore, the electrons confined in these dots exhibit the quasi-two-dimensional behavior, i.e., the many-electron ground state corresponds to the occupied one-electron ground state for the quantized motion in the z direction. If the height of the cylindrical quantum dot is comparable to (or larger than) its diameter, i.e., the range of the confinement potential in the z direction is sufficiently large, the one-electron excited states corresponding to the quantized motion in the z direction can be occupied. This changes the symmetry of the N -electron ground state, since the one-electron states with $n_z = 0$ and 1 possess the opposite parities. In this case, the behavior of the N -electron artificial atom is no longer quasi-two-dimensional and its reaction to the external magnetic field essentially changes.

In summary, the present theoretical description allows us to reproduce the results of the capacitance-spectroscopy experiments with self-assembled quantum dots and determine the magnetic-field behavior of the N -electron artificial atoms of the cylindrical symmetry beyond the quasi-two-dimensional limit.

References

- [1] B.T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R.J. Luyken, J.P. Kotthaus, S. Huant, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6764.
- [2] G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1767.
- [3] A. Wojs and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10841.
- [4] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11969.
- [5] M.A. Cisack, P.R. Briddon, and M. Jaros, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2300.
- [6] R.J. Warburton, B.T. Miller, C.S. Dürri, C. Bödefeld, K. Karrai, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, and S. Huant, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 16221.
- [7] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, *Phys. Rev. B* - in print.
- [8] R.J. Luyken, A. Lorke, M. Haslinger, B.T. Miller, M. Fricke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Physica E* 2 (1998) 704.

Table I. Estimated critical magnetic fields B_i (in tesla), for which the transformation of N -electron ground state occurs. The occupation of one-electron spinorbitals and quantum numbers (M_{tot}, S_{tot}), where M_{tot} corresponds to the z -component of total angular momentum and S_{tot} – the z -component of total spin, are listed for $B \leq B_i$ ($B > B_i$) in the fourth and fifth (sixth and seventh) columns. For all the spinorbitals $n_z = 0$ and this index is omitted. The parameters of InAs/GaAs quantum dot are the same as in Fig. 1.

B_i [T]	N	$B \leq B_i$		$B > B_i$	
B_1	1.25	4	$s^2 p_- p_+$ (0,1)	$s^2 p_-^2$	(-2, 0)
B_2	15.3	5	$s^2 p_-^2 p_+$ (-1, $\frac{1}{2}$)	$s^2 p_-^2 d_-$	(-4, $\frac{1}{2}$)
B_3	14.4	6	$s^2 p_-^2 p_+^2$ (0,0)	$s^2 p_-^2 p_+ d_-$	(-3, 1)
B_4	15.6	6	$s^2 p_-^2 p_+ d_-$ (-3, 1)	$s^2 p_-^2 d_-^2$	(-6, 0)
B_5	14.8	7	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_-$ (-2, $\frac{1}{2}$)	$s^2 p_-^2 p_+ d_-^2$	(-5, $\frac{1}{2}$)
B_6	0.25	8	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_- d_+$ (0,1)	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_-^2$	(-4, 0)

Figure Captions

Fig. 1. Calculated (solid curves) and measured (squares) gate voltage as a function of magnetic field corresponding to charging the InAs/GaAs quantum dot by the N th electron. Arrows shows critical magnetic fields B_i , at which the N -electron ground-state configuration changes (see Table I).

Fig. 2. Calculated energy levels of the single electron confined in the cylindrical InAs/GaAs quantum dot in the absence of external magnetic field as functions of height H of the dot. Solid (dashed) curves display the results for the states with $n_z = 0$ ($n_z = 1$). The sign of M is not shown, since the energy levels corresponding to $\pm M$ are degenerate.

Fig. 3. Calculated chemical potential (solid curves, left scale) for $N = 1, \dots, 8$ electrons and one-electron energy levels (dashed curves, right scale) for the cylindrical InAs/GaAs quantum dot with 18-nm height and 22-nm diameter as functions of magnetic field. The arrows correspond to the ground-state transformations, described in the text.

Fig. 1

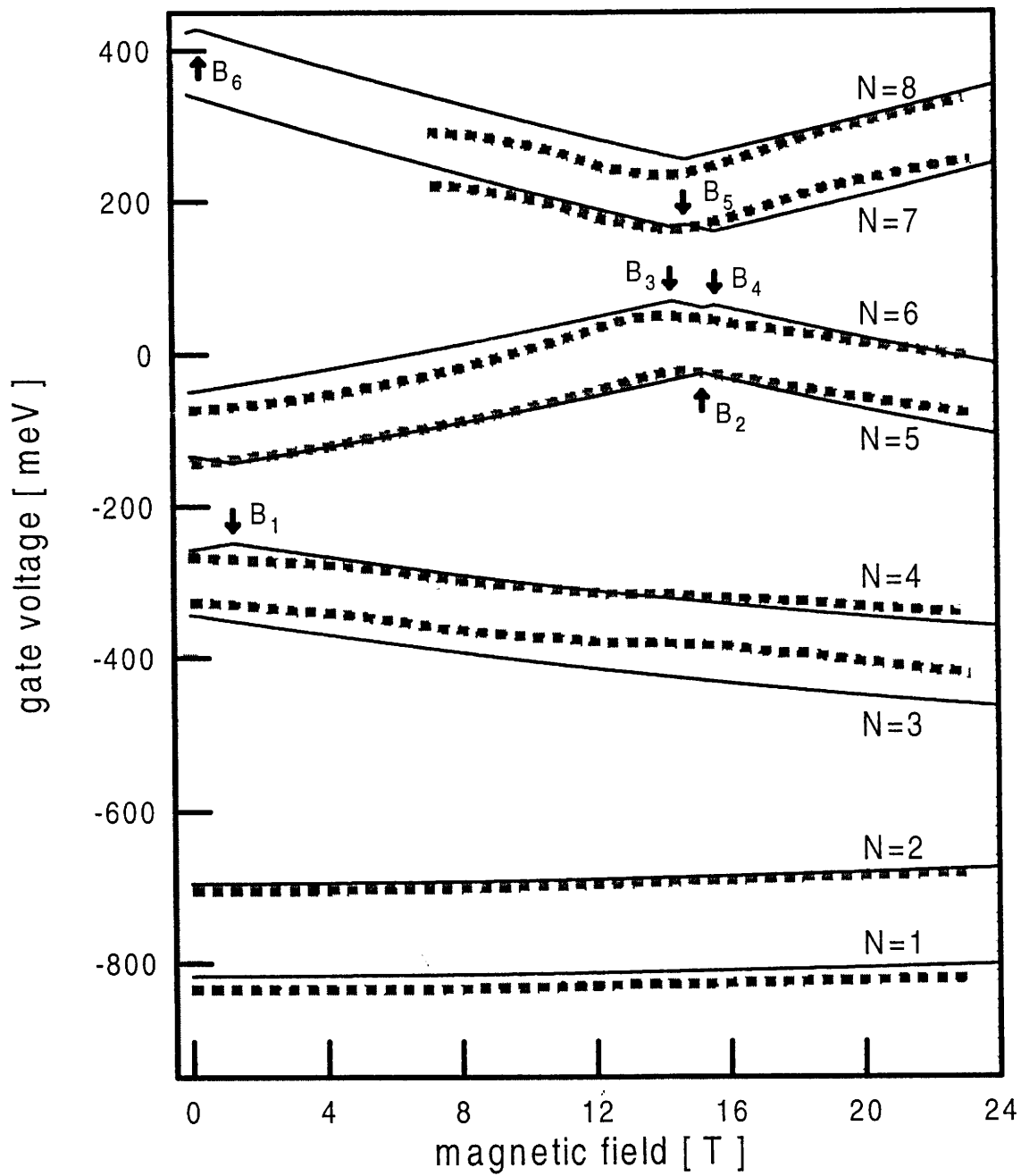


Fig. 2

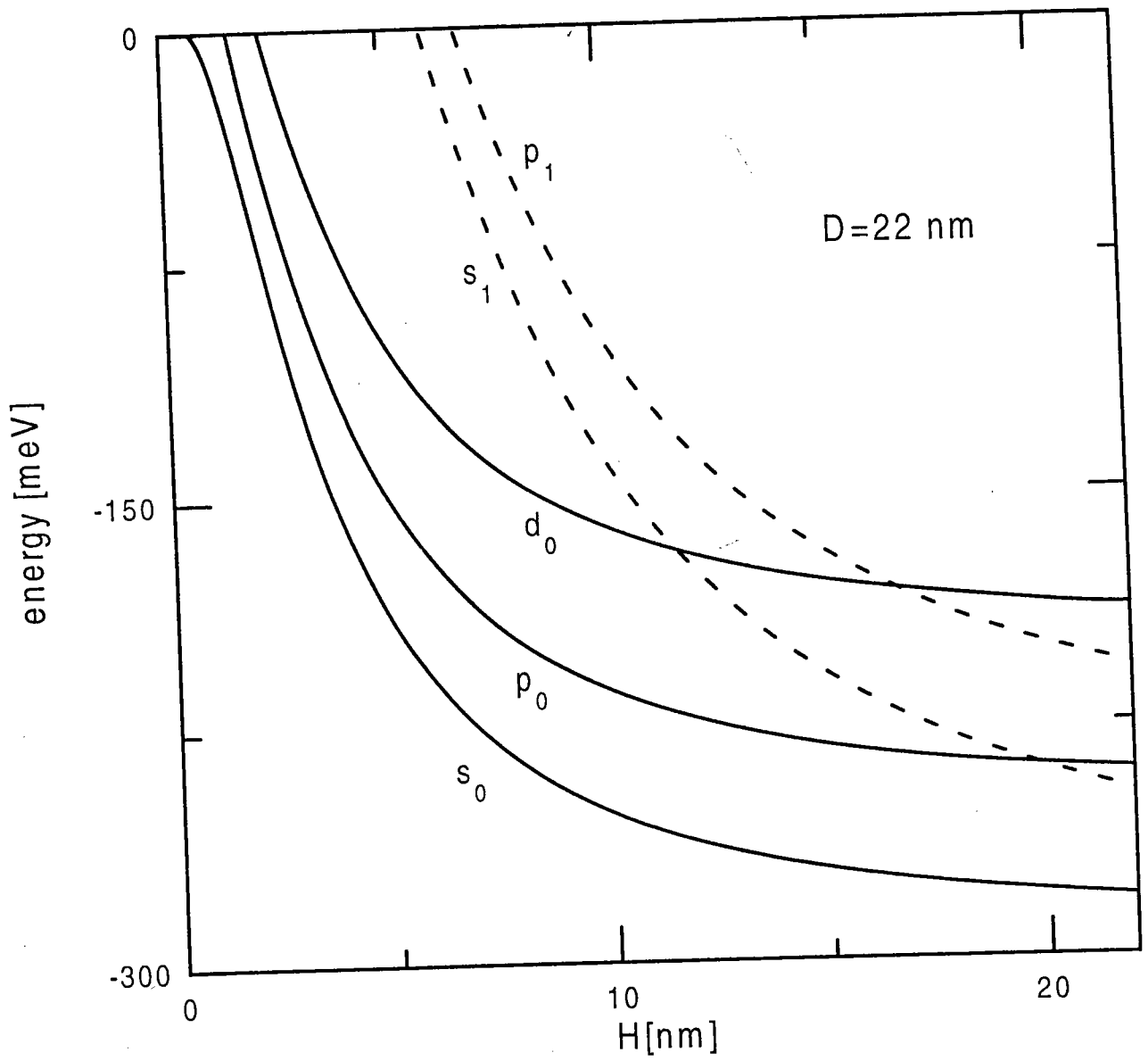
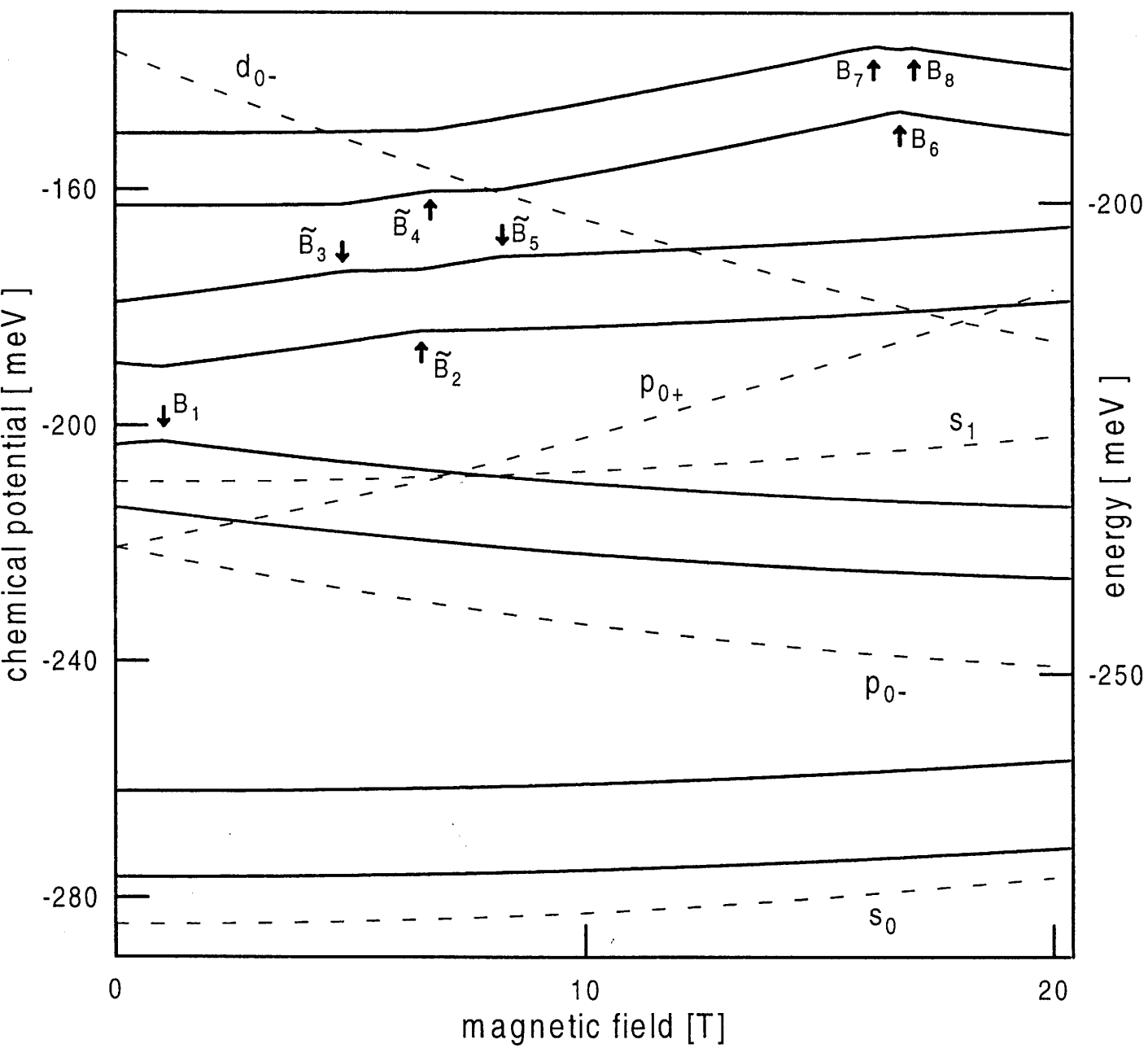


Fig. 3



Few-Electron Systems in Quantum Cylinders

B. Szafran, J. Adamowski and S. Bednarek

Faculty of Physics and Nuclear Techniques,

University of Mining and Metallurgy (AGH), Kraków, Poland

(August 10, 1999)

Abstract

Systems of excess electrons confined in cylindrical semiconductor quantum dots, i.e., artificial atoms of cylindrical symmetry, are studied by the unrestricted Hartree-Fock method. The confinement potential is assumed in the form of three-dimensional cylindrically symmetric potential well of finite depth. The calculations have been performed for artificial atoms with the number of electrons from 1 to 10. We have taken into account the external magnetic field applied parallel to the axis of the cylinder and studied the influence of quantum-dot geometry on the maximum number of confined electrons and the ground-state spinorbital configuration. The applicability of the quasi-two-dimensional model of quantum dots has been discussed and a new type of magnetic-field behavior has been predicted for quantum cylinders of comparable diameter and height. We have applied the present model to a description of single-electron charging of self-assembled quantum dots and obtained a good agreement with capacitance-spectroscopy data.

I. INTRODUCTION

In semiconductor quantum dots,¹ the charge carriers are confined in all three dimensions. The confinement potential results from either different compositions of semiconducting materials of the dot and the surrounding medium or the electrostatic potential applied to the microelectrodes. Many-electron systems confined in quantum dots exhibit atom-like properties and are called artificial atoms.² A discrete energy spectrum of artificial atoms is observed in absorption measurements.³ Shell-filling effects are observed in capacitance⁴ and transport spectroscopy.⁵

Nowadays, the quantum dots of cylindrical symmetry are the subject of extensive experimental and theoretical investigations. These are the self-assembled quantum dots⁶⁻¹¹ or gate-controlled quantum dots¹²⁻¹⁶. In theoretical papers⁷⁻¹¹ on electron systems in self-assembled quantum dots, various confinement potentials have been used. The confinement potential of finite depth was used for one-electron problem in a lens-shape⁸ or pyramidal self-assembled quantum dot^{9,10} grown on a thin wetting layer. Many-electron problem for these potentials has not been solved so far. A qualitative description of the N -electron systems confined in self-assembled quantum dots has been obtained⁷ within a two-dimensional parabolic potential model. A recent paper¹¹ showed, however, that this model potential does not allow for a quantitative description of the single-electron charging experiment.⁶ In order to obtain a quantitative agreement with the capacitance-spectroscopy data,⁶ the authors¹¹ were forced to decouple two intrinsically coupled parameters, namely, the oscillator energy and oscillator length, and treat them as two independent adjustable parameters. A pronounced breaking of the generalized Kohn theorem^{2,17} observed in the far-infrared absorption spectrum of InAs self-assembled quantum dots,¹⁸ suggests that the confining potential of the quantum dots differs significantly from the harmonic-oscillator form. The applicability of the two-dimensional model for quantum dots is usually justified by a large energy separation between the ground-state and first excited-state energy level of the size quantized motion in the z -direction. In the present paper, we discuss the limitation of this

model and obtain conditions under which this model fails.

In our recent papers,^{19,20} we have presented a theoretical description of electron systems confined in spherical quantum dots, i.e., artificial atoms of spherical symmetry. In the present paper, we extend the previous theory^{19,20} to systems of lower symmetry, i.e., electrons in cylindrical quantum dots with the confinement potential well of finite depth. Since the experiments on electron properties of cylindrical quantum dots are usually done in external magnetic field,^{4,6,12,13} which gives information about the strength of electron localization and symmetries of the observed states, in the present paper we take into account the effect of this field. We have applied the present approach to a description of single-electron charging of self-assembled quantum dots.⁶

In this paper, we present the first consistent quantitative theory of the single-electron charging experiment.⁶ The present theoretical description of the self-assembled quantum dots is fully three-dimensional. The applied model confinement potential takes into account the conduction-band offset between the dot region and surrounding material. Therefore, the present approach is free of the following shortcomings of the two-dimensional harmonic-oscillator model: (i) a strictly planar movement of interacting electrons has to be assumed (ii) this confinement potential does not possess a definite range, which means that the localization radius of the confined-electron system rapidly grows with the number of electrons; (iii) this model potential possesses an infinite depth and can bind an infinite number of electrons; (iv) the three-dimensional Coulomb interaction is inadequately described²¹ by the strictly two-dimensional model.

In contrast to (ii), the electrons confined in the three-dimensional potential well of finite depth are spread out over the entire quantum-dot volume with only a small penetration into the barrier region. In this case, the localization radius of electron system is almost independent of the number of electrons. The Schrödinger equation for the potential well of finite depth possesses not only bound but also unbound (delocalized) solutions, i.e., the continuum threshold exists. Therefore, in the frame of this model, we can discuss a maximum number of confined electrons and the quantum capacity^{19,20} of the nanostructure.

The paper is organized as follows: in Section II, we present the theoretical model, in Section III, we apply this model to a description of self-assembled quantum dots, in Section IV, we discuss the influence of geometry of the confinement on the electronic properties of quantum dots, and in Section V we provide the conclusions.

II. THEORY

The effective-mass Hamiltonian of N excess electrons confined in a cylindrical quantum dot in the presence of external magnetic field applied parallel to the z -axis of the cylinder has the form

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

where $h(\mathbf{r}_i)$ is the one-electron Hamiltonian

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{1}{8} m^* \omega_c^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{2} \hbar \omega_c l_z. \quad (2)$$

Here m^* is the electron effective band mass, ϵ is the static dielectric constant of the quantum dot material, $\omega_c = eB/m^*$ is the cyclotron frequency in magnetic field B , and l_z is the z -component angular momentum operator. The confinement potential of the cylindrical quantum dot of diameter D and height H is taken on in the form

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -V_0, & \text{if } \sqrt{x^2 + y^2} < D/2 \text{ and } |z| < H/2, \\ 0, & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (3)$$

where $V_0 > 0$ is the conduction band discontinuity at the quantum well/barrier interface. The conduction band minimum of the barrier material in the absence of external magnetic field is set equal to zero and taken as the reference energy level. We neglect the change of effective mass and dielectric constant at the well/barrier surface.^{19,22}

Let us remind the basic properties of the one-electron Hamiltonian (2). Due to the cylindrical symmetry of the confinement potential, one-electron Hamiltonian (2) commutes with l_z operator and the operator of reflection with respect to the $z = 0$ plane. Therefore, we

can assign to the one-electron eigenstates of Hamiltonian (2) the magnetic quantum number M , i.e., the eigenvalue of l_z operator, and the parity quantum number. In the absence of external magnetic field the states with $M = 0$ are twofold degenerate, the other states are fourfold degenerate. The interaction of an electron with the external magnetic field is included in the last two terms of Hamiltonian (2). The third term leads to an increased localization of an electron in the $x - y$ plane. The fourth lifts the degeneracy of states with different signs of the magnetic quantum number. In the present paper, we neglect the spin Zeeman effect, which in the III-V semiconducting compounds is two orders of magnitude smaller than the orbital Zeeman effect.¹³

The Schrödinger equation for the N -electron system has been solved by the unrestricted Hartree-Fock method. The many-electron wave function is constructed in the form of a single Slater determinant of one-electron spinorbitals. The Slater determinant built from the one-electron wave functions of the proper symmetry is an eigenfunction of the z -component of total angular momentum and has a definite z -parity. The one-electron Hartree-Fock operator²³ conserves the symmetry of Hamiltonian (2).

The spatial one-electron wave function ψ has been expanded²⁴ into the Gaussian variational basis as follows:

$$\psi(x, y, z) = \sum_{klmpq} c_{klmpq} x^k y^l z^m e^{-\alpha_p(x^2+y^2)-\beta_q z^2}, \quad (4)$$

where the sums over k and l run from 0 to $k + l \leq 2$, $m = 0, 1$, and $p, q = 1, 2$. c_{klmpq} , α_p , and β_q are the variational parameters. The non-linear parameters α_p and β_q account for the electron localization in the $x - y$ plane and z direction respectively, and are optimized to yield the minimum value of the total energy. The linear variational parameters c_{klmpq} for all the occupied spin-orbitals are obtained by the self-consistent iterative diagonalization of the Hartree-Fock equations. In our previous papers,^{19,22} we discussed the applicability of the Slater and Gaussian bases to the problem of one particle confined in the finite quantum well. The Gaussian basis cannot reproduce the discontinuity of the second derivative of the exact wave function on the well/barrier surface.²⁵ However, as we have shown,²² the variational cost

of this discrepancy is small. Basis (4) possesses the proper cylindrical symmetry and yields accurate estimates of the lowest one-electron energy levels corresponding to $M = 0, \pm 1, \pm 2$. In the present calculations, we take into account the lowest-energy state of even parity and the lowest-energy state of odd parity for the quantized motion in the z direction. Throughout the present paper, we denote the one-electron states as follows: $a_{n_z, \pm}$, where $a = s, p, d$ for $|M| = 0, 1, 2$, respectively, the quantum number n_z labels the states associated with the size-quantized motion in the z direction ($n_z = 0$ for the state of even parity and $n_z = 1$ for the state of odd parity), and \pm stands for the sign of M .

The unrestricted Hartree-Fock method was used by several authors^{19,26-28} to a description of artificial atoms. The properties of electron systems in quantum dots were also studied with the correlation effects included by the configuration-interaction approach^{2,14,15,29-31} and density-functional theory.^{16,32,33} We have shown in our previous papers^{19,20} that in the case of spherically symmetric potential well of finite depth, the Hartree-Fock method yields reliable solutions of the many-electron Schrödinger equation in the strong- and intermediate-confinement regimes³⁴, i.e., if the range of the confinement potential does not exceed ~ 10 donor Bohr radii (i.e., ~ 100 nm for GaAs). This condition is fulfilled in the case of self-assembled quantum dots, that have a base length of order of 10-30 nm^{6,18,35-38}. We can therefore expect that the neglect of electron-electron correlation is justified for these systems.

III. SINGLE-ELECTRON CHARGING OF SELF ASSEMBLED QUANTUM DOTS

We have applied the present model to a theoretical description of the capacitance-spectroscopy experiment with self-assembled InAs/GaAs quantum dots.⁶ The samples⁶ were fabricated by a molecular-beam epitaxy and InAs quantum dots were grown in a Stranski-Krastanow growth mode³⁶ on a GaAs substrate. The quantum dots⁶ were almost uniform in size (within 10-percent fluctuations) with average diameter 20 nm and height 7 nm. The

layer sequence⁶ consisted of a Si-doped GaAs back contact, undoped GaAs tunnel barrier, InAs wetting layer with InAs self-assembled quantum dots, undoped GaAs layer, blocking barrier (made of GaAs/AlAs superlattice), and GaAs cap layer with a Schottky gate contact. The number of excess electrons per dot was tuned with the voltage applied between the gate and back contact.⁶ In the measurements of capacitance-voltage characteristics,⁶ the N th peak of capacitance was detected at the gate voltage for which the Fermi level of the back contact and the chemical potential of N excess electrons confined in the quantum dot were aligned. The condition of the single-electron charging has the form

$$E_F = \mu_N^0 + e\lambda(V_S - V_g), \quad (5)$$

where μ_N^0 is the chemical potential of the N -electron system confined in the dot in the absence of external electric field, V_g is the gate voltage, V_S is the Schottky barrier between the metal gate and semiconductor, e is the elementary charge, and λ is the voltage-to-energy conversion coefficient. We have taken on $V_S = 650$ meV according to Ref. [40] and the value $\lambda = 1/7$ deduced from the geometrical position of the dot layer with respect to the electrodes.^{6,11} The change of electrostatic potential inside the dot has been neglected in equation (5), which is justified by the small height of the dot. The Fermi energy of the doped GaAs back contact is fixed at the position of the donor energy level. The variation of the Fermi level in the external magnetic field calculated by the first-order perturbation theory can be expressed as $E_F = E_D + 8.28 [\text{meV}/\text{T}^2 \times 10^{-3} B^2]$, where $E_D = -6$ meV is the donor energy. The chemical potential has been determined as follows: $\mu_N^0 = E_N - E_{N-1}$, where E_N is the ground-state energy of the N -electron artificial atom.

Since the parameters of the quantum dots are not known with the required precision, in the present calculations, the diameter D and height H of the cylinder, the depth of the potential well V_0 , and dielectric constant ϵ of the dot material have been adjusted to reproduce all the experimentally measured V_g vs B plots.⁶ The best results have been obtained for $D = 22$ nm, $H = 6.3$ nm, $V_0 = 317$ meV, and $\epsilon = 13.5$. Moreover, the value of the electron effective band mass for the strained InAs dot has been taken from Refs [6,11]

($m_e = 0.057m_{e0}$, where m_{e0} is the free electron rest mass). Such a procedure allows us to account partially for the strain effects⁹ and alloying of the quantum dots material due to the diffusion of indium atoms after the GaAs overgrowth.³⁹

The calculated gate voltage corresponding to the capacitance peaks for $N = 1, \dots, 8$ electrons is plotted in Fig. 1 as a function of the magnetic field B and compared with the results of the capacitance spectroscopy.⁶ The magnetic field lifts the degeneracy of states with the quantum numbers M and $-M$, which gives rise to a change of symmetry of the N -electron ground state at certain critical magnetic fields (marked by arrows in Fig. 1). The critical fields B_1 and B_8 correspond to a magnetic-field-induced breaking of Hund's rule in the 4- and 8-electron artificial atoms, respectively. The cusp corresponding to the breaking of Hund's rule in 4-electron artificial atom (B_1) is not clearly visible in the experimental data⁶ because of significant inhomogeneous broadening resulting from the size distribution of quantum dots. However, this feature has been clearly observed in transport spectroscopy of gated quantum dots.^{12,13} The critical magnetic fields giving rise to the breaking of the Hund's rule cannot be described with the use of LDA approach,¹⁶ which does not resolve spin and replace the exchange operator by its local approximation.

If the magnetic field exceeds critical values B_2, \dots, B_5 , then in the 5-, 6- and 7-electron artificial atoms, the one-electron $d_{0,-}$ spinorbitals become occupied and the $p_{0,+}$ spinorbitals become empty. These ground-state transformations are explained in detail in Table I, in which we list the estimated critical magnetic fields and electron configurations before and after the transformation. Fig. 1 shows that the calculated positions of the capacitance peaks on the gate-voltage scale agree very well with the experimental data.⁶

IV. INFLUENCE OF QUANTUM DOT GEOMETRY ON THE PROPERTIES OF CONFINED ELECTRON SYSTEMS

Having at our disposal the theoretical method, which leads to the very good agreement with experiment, we have solved by this method the problem of the influence of nanostructure

geometry on the properties of electrons confined in cylindrical quantum dots. In Fig. 2, we report the results for the lowest-energy levels of a single electron in the cylindrical quantum dot in the absence of magnetic field. The values of all the material parameters are the same as in Fig. 1. We see that the increase of the cylinder height more strongly affects the states with $n_z = 1$ than those with $n_z = 0$. In particular, the s_1 energy level, which corresponds to the state of odd parity, becomes lower than the energy levels of d_0 and p_0 states, if the height of the dot exceeds 12 nm and 19.5 nm, respectively. In Fig. 3, we have plotted the chemical potentials for $N = 1, \dots, 10$ electrons as functions of the cylinder height (the values of material parameters are the same as in Figures 1 and 2). The one-electron levels occupied by the N th electron are marked in the figure. The kinks in the curves result from the changes of the ground-state configuration due to the crossing of one-electron energy levels presented in Fig. 2.

Using the results shown in Fig. 3, we have estimated the maximum number of electrons confined in the cylindrical quantum dot. The N -electron system can form a bound state in the quantum dot if^{19,20}

$$E_N < E_{N-1} . \quad (6)$$

This condition of binding can be expressed in terms of chemical potential as follows:

$$\mu_N < 0 . \quad (7)$$

The values of critical heights of the quantum cylinder, above which the binding of subsequent electrons is possible, have been listed in Table II. In particular we have obtained the result that 10 electrons can be bound in the cylinder of height $H=6.3$ nm and diameter $D = 22$ nm, which correspond to the self-assembled quantum-dot nanostructure studied in Ref [6]. In the experiment,⁶ only 8 capacitance peaks have been resolved. Moreover, at low magnetic fields the charging of the dot with 7th and 8th electron is masked by the strong capacitance signal resulting from the charging of the wetting layer⁶ and only 6 single-electron charging lines are clearly visible. Because the added 7th and 8th electrons occupy the d_{0-} shell

(cf. Table I), the chemical potentials of 7- and 8-electron artificial atoms decrease with the magnetic field and the corresponding capacitance peaks emerge from the strong wetting-layer background at $B \sim 7$ T. The chemical potentials for $N = 9$ and $N = 10$ electron-systems, for which the d_{0+} shell is filled, increase with increasing magnetic field. Therefore, the corresponding capacitance peaks stay within the range of the wetting layer charging and are not observed. On the other hand, the binding of 9 and 10 electrons in the self-assembled quantum dots⁶ predicted by the present quantum-cylinder model may result from the neglect of the presence of wetting layer in the confinement potential (3). The inclusion of the wetting-layer confinement potential in many-electron calculations should clear up the problem of the exact maximum number of electrons confined in self-assembled quantum dots.

The geometry of the nanostructure determines the symmetry of the ground state of many-electron systems confined in the quantum dots. If the range of vertical confinement is much smaller than the lateral one (cf. results of Fig. 1 for $H = 6.3$ nm and $D = 22$ nm), the separations between the energy levels corresponding to the states with different parity are much larger than those between the energy levels with different magnetic quantum number. In such a case, all the occupied one-electron levels correspond to the lowest-energy state of even parity ($n_z=0$). For the small height of the cylinder ($H < 12$ nm) the relative positions of chemical potentials exhibit the filling of shells^{12,14,19} of a quasi-two-dimensional confinement potential. In the absence of external magnetic field, the electrons occupy subsequent energy levels according to Hund's rule, i.e., 2 electrons fill the s -shell ($M=0$), 6 electrons the p shell ($M = \pm 1$) and 10 electrons the d shell ($M = \pm 2$). The large difference between μ_2 and μ_3 (μ_6 and μ_7) in Fig. 3 corresponds to the fully filled s_0 (p_0) shell. The visible increments of spacings between μ_4 and μ_5 as well as between μ_8 and μ_9 are signatures of Hund's rule and correspond to the half-filled p_0 and d_0 shells, respectively. The ground-state configurations of the electron artificial atoms with $N = 1, \dots, 10$ remain the same up to $H=12$ nm (cf. Fig. 3).

For $H > 12$ nm, the levels of odd z -parity become occupied and the symmetry of the N -electron ground state changes; therefore the artificial atom loses the quasi-two-dimensional

character. In this case, the reaction of the artificial atom to the external magnetic field is essentially different. In Fig. 4, we have presented the magnetic-field dependence of one-electron energy levels (dashed curves) and N -electron chemical potentials (solid curves) of $N = 1, \dots, 8$ artificial atoms in a cylindrical quantum well of height $H = 18$ nm and diameter $D = 22$ nm. The critical fields of the ground-state transformations of the ground state have been marked by arrows. The behavior of chemical potentials for $N = 1, \dots, 4$ is qualitatively the same as in Fig. 1. The magnetic field B_1 at which the Hund's rule for 4 electron artificial atom is broken, is slightly smaller for $H=22$ nm than for $H=6.3$ nm, because in the case of large dots the electron-electron interactions are weaker. The magnetic-field dependence of chemical potentials for $N = 5, \dots, 8$ is different that for $H = 6.3$ nm, because the new orbital s_1 affects the spectrum. The new cusps at critical fields B_2, \dots, B_5 result from the change of order of $p_{0,+}$ and s_1 energy levels. These critical fields do not appear in the quasi-two-dimensional case. The critical fields B_6, B_7 , and B_8 for $N = 7$ and 8 result from the change of order of $p_{0,+}$ and $d_{0,-}$ energy levels. The effect of crossing of these levels has already appeared for flat quantum dots, but for $N = 5$ and $N = 6$ electrons (cf. critical fields B_2, B_3 , and B_4 in Fig. 1). The ground-state transformations are listed in detail in Table III. To the best of our knowledge we have presented the first results of magnetic field-influence on the N -electron quantum dots beyond the quasi-two-dimensional limit.

The shape of the self-assembled quantum dots⁶ can be approximated by the cylinder of rather small height. In the gated quantum dots¹²⁻¹⁵ the disproportion between the diameter and height of the dot is even larger. However, the present technology enables a fabrication of quantum dots of almost arbitrary shapes.⁴¹ Therefore, the present extension of the theory of artificial atoms to the confinement potentials with comparable range in all the three dimensions should be useful for future experiments.

V. CONCLUSION

We have presented a theory of electronic properties of cylindrical quantum dots using the unrestricted Hartree-Fock method and a confinement potential in the form of the finite potential well of cylindrical symmetry. The present theoretical model has been successfully applied to the single-electron charging of self-assembled quantum dots in external magnetic field.⁶ We have discussed the influence of the nanostructure geometry on the spin-orbital configurations of the confined N -electron system. The maximum number of electrons, that can be bound in the cylindrical quantum dots, have been determined. In a future study, the wetting layer should be included in the calculations in order to clear up the question of binding of $N=9$ and $N=10$ electron systems in self-assembled quantum dots. We have discussed the applicability of the quasi-two-dimensional model and predicted the magnetic-field dependence of chemical potentials for quantum dots of comparable diameter and height. These results should be useful for quantum dots of new geometries.

ACKNOWLEDGMENTS

This paper has been partially supported by the Scientific Research Committee (KBN) under grant No. 2 P03B 3416.

REFERENCES

- ¹ For review articles, see: T. Chakraborty, *Comments Condens. Matter Phys.* **16**, 35 (1992); M.A. Kastner, *Phys. Today* **46** No. 1, 24 (1993); A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **42**, 173 (1993); N.F. Johnson, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 965 (1995); M. A. Kastner, *Comments Condens. Matter Phys.* **17**, 349 (1996).
- ² P.A. Maksym and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).
- ³ Ch. Sikorski and U. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2164 (1989).
- ⁴ R.C. Ashoori, H.L. Stormer, J.S. Weiner, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin, and K.W. West, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3088 (1992) and *ibid* **71**, 613 (1993).
- ⁵ P.L. McEuen, E.B. Foxman, U. Meirav, M.A. Kastner, Y. Meir, N.S. Wingreen, and S.J. Wind, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1926 (1991); J. Weis, R.J. Haug, K. v. Klitzing, and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4019 (1993).
- ⁶ B.T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R.J. Luyken, J.P. Kotthaus, S. Huant, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **56**, 6764 (1997).
- ⁷ A. Wójs and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **53**, 10841 (1996).
- ⁸ A. Wójs, P. Hawrylak, S. Fafard, and L. Jacak, *Phys. Rev. B* **54**, 5604 (1996)
- ⁹ M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- ¹⁰ M.A. Cusack, P.R. Briddon, and M. Jaros, *Phys. Rev. B* **54**, 2300 (1996).
- ¹¹ R.J. Warburton, B.T. Miller, C.S. Dúrr, C. Bödefeld, K. Karrai, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, and S. Huant, *Phys. Rev. B* **58**, 16221 (1998).
- ¹² S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, and L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613 (1996).
- ¹³ L.P. Kouwenhoven, T.H. Oosterkamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eto, D.G. Austing, T.

- Honda, and S. Tarucha, *Science* **278**, 1788 (1997).
- ¹⁴ M. Eto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3924 (1997).
- ¹⁵ T. Ezaki, N. Mori, and C. Hamaguchi, *Phys. Rev. B* **56**, 6428 (1997).
- ¹⁶ O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, *Physica B* **256-258**, 147 (1998).
- ¹⁷ P. Bakshi, D.A. Broido, and K. Kempa, *Phys. Rev. B* **42**, 7416 (1990)
- ¹⁸ M. Fricke, A. Lorke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Europhys. Lett.* **36**, 197 (1996)
- ¹⁹ S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **59**, 13036 (1999).
- ²⁰ B. Szafran, J. Adamowski, and S. Bednarek, *Physica E* **4**, 1 (1999).
- ²¹ M. Rontani, F. Rossi, F. Manghi, and E. Molinari, *Phys. Rev. B* **59**, 10165 (1999)
- ²² B. Szafran, J. Adamowski, and B. Stébé, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7575 (1998).
- ²³ J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, (McGraw-Hill, New York, Toronto, London 1960).
- ²⁴ C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- ²⁵ S. Flügge and H. Marschall, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, (Springer Verlag, Berlin, 1952).
- ²⁶ M. Fujito, A. Natori, and H. Yasunaga, *Phys. Rev. B* **53**, 9952 (1996).
- ²⁷ J.J. Palacios, L.M. Moreno, G. Chiappe, E. Louis, and C. Tejedor, *Phys. Rev. B* **50**, 5760 (1994).
- ²⁸ A. Natori, and D. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 380 (1990).
- ²⁹ G.W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1140 (1987).
- ³⁰ D. Pfannkuche and R.R. Gerhardts, *Phys. Rev. B* **44**, 13132 (1991).

- ³¹ U. Merkt, J.Huser, and M. Wagner, Phys. Rev. B **45**, 1951 (1992).
- ³² M. Koskinen, M.Manninen, and S.M. Reimann, Phys. Rev. Lett. **79**, 1389 (1997).
- ³³ K. Hirose and N.S. Wingreen, Phys. Rev. B. **59**, 4604 (1999).
- ³⁴ L. Banyai and S.W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, (World Scientific, Singapore 1993).
- ³⁵ M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richet, U, Gösele, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, Phys. Rev. Lett. **74**, 4043 (1995)
- ³⁶ G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, and P.M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **66**, 1767 (1995).
- ³⁷ M.J. Steer, D.J. Mowbray, W.R. Tribe, M.S. Skolnick, M.D. Sturge, M.Hopkinson, A.G. Cullis, C.R. Whitehouse, and R. Murray, Phys. Rev. B **54**, 17738 (1996)
- ³⁸ H. Drexler, D. Leonard, W.Hansen, J.P. Kotthaus, and P.M. Petroff, Phys. Rev. Lett. **73**, 2252 (1994)
- ³⁹ P.D. Siverns, S. Malik, G. McPherson, D.Childs, C.Roberts, R. Murray, B.A. Joyce, and H. Davock, Phys. Rev. B. **58**, R10127 (1998)
- ⁴⁰ R.J. Luyken, A. Lorke, M. Haslinger, B.T. Miller, M. Fricke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, Physica E **2**, 704 (1998).
- ⁴¹ L. Pfeiffer, K.W. West, H.L. Stormer, J.P. Eisenstein, K.W. Baldwin, D. Gershoni, and J. Spector, Appl. Phys. Lett. **56**, 1697 (1990).

Table I. Estimated critical magnetic fields B_i (in tesla), for which the transformation of N -electron ground state occurs. The values of parameters of the quantum dot are the same as in Fig. 1. The occupation of one-electron spinorbitals and quantum numbers (M_{tot}, S_{tot}) , where M_{tot} corresponds to the z -component of total angular momentum and S_{tot} - the z -component of total spin, are listed for $B \leq B_i$ ($B > B_i$) in the fourth and fifth (sixth and seventh) columns. For all the spinorbitals $n_z = 0$ and this index is omitted.

B_i	[T]	N	$B \leq B_i$		$B > B_i$	
B_1	1.25	4	$s^2 p_- p_+$	$(0, 1)$	$s^2 p_-^2$	$(-2, 0)$
B_2	15.3	5	$s^2 p_-^2 p_+$	$(-1, \frac{1}{2})$	$s^2 p_-^2 d_-$	$(-4, \frac{1}{2})$
B_3	14.4	6	$s^2 p_-^2 p_+^2$	$(0, 0)$	$s^2 p_-^2 p_+ d_-$	$(-3, 1)$
B_4	15.6	6	$s^2 p_-^2 p_+ d_-$	$(-3, 1)$	$s^2 p_-^2 d_-^2$	$(-6, 0)$
B_5	14.8	7	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_-$	$(-2, \frac{1}{2})$	$s^2 p_-^2 p_+ d_-^2$	$(-5, \frac{1}{2})$
B_6	0.25	8	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_- d_+$	$(0, 1)$	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_-^2$	$(-4, 0)$

Table II. Critical heights of cylindrical quantum dot, above which the binding of N electrons is possible. Parameters of the quantum dot are the same as in Fig. 1 ($D=22$ nm, $V_0 = 317$ meV, $\epsilon=13.5$, $m_e = 0.057 m_0$)

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H [nm]	0.725	1.2	1.9	2.15	2.5	2.75	3.9	4.35	4.9	5.4

Table III. Estimated critical magnetic fields B_i (in tesla), for which the transformation of N -electron ground state occurs. The value of material parameters are the same as in Fig. 4. The occupation of one-electron spinorbitals and quantum numbers (M_{tot}, S_{tot}) , where M_{tot} corresponds to the z -component of total angular momentum and S_{tot} - the z -component of total spin, are listed for $B \leq B_i$ ($B > B_i$) in the fourth and fifth (sixth and seventh) columns. For s_1 spinorbital $n_z = 1$, and for all other spinorbitals $n_z = 0$ and this index is omitted.

B_i	[T]	N	$B \leq B_i$		$B > B_i$	
B_1	1	4	$s^2p_-p_+$	$(0, 1)$	$s^2p_-^2$	$(-2, 0)$
B_2	6.5	5	$s^2p_-^2p_+$	$(-1, \frac{1}{2})$	$s^2p_-^2s_1$	$(-2, \frac{1}{2})$
B_3	4.9	6	$s^2p_-^2p_+^2$	$(0, 0)$	$s^2p_-^2p_+s_1$	$(-1, 1)$
B_4	8.2	6	$s^2p_-^2p_+s_1$	$(-1, 1)$	$s^2p_-^2s_1^2$	$(-2, 0)$
B_5	6.8	7	$s^2p_-^2p_+^2s_1$	$(0, \frac{1}{2})$	$s^2p_-^2p_+s_1^2$	$(-1, \frac{1}{2})$
B_6	16.6	7	$s^2p_-^2p_+s_1^2$	$(-1, \frac{1}{2})$	$s^2p_-^2s_1^2d_-$	$(-4, \frac{1}{2})$
B_7	16.2	8	$s^2p_-^2p_+^2s_1^2$	$(0, 0)$	$s^2p_-^2p_+s_1^2d_-$	$(-3, 1)$
B_8	17.1	8	$s^2p_-^2p_+s_1^2d_-$	$(-3, 1)$	$s^2p_-^2s_1^2d_-^2$	$(-6, 0)$

Figure Captions

Fig. 1. Calculated (solid curves) and measured (squares) gate voltage, which corresponds to the charging of the quantum dot by the N th electron, as a function of magnetic field. Arrows show critical magnetic fields B_1, \dots, B_6 , at which the N -electron ground-state configuration changes (see text and Table I).

Fig. 2. Energy levels of the single electron confined in the cylindrical quantum dot of diameter $D = 22$ nm in the absence of external magnetic field as functions of height H of the dot. Solid (dashed) curves display the results for the states with $n_z = 0$ ($n_z = 1$). The sign of M is not shown, since the energy levels corresponding to $\pm M$ are degenerate.

Fig. 3. Chemical potentials of N -electron systems confined in a cylindrical quantum dot of diameter $D = 22$ nm as functions of its height H . Symbols denote the one-electron orbitals occupied by the N th electron. The kinks on the curves correspond to the changes of the ground-state symmetry.

Fig. 4. Chemical potential (solid curves, left scale) for $N = 1, \dots, 8$ electrons and one-electron energy levels (dashed curves, right scale) for the cylindrical quantum dot with 18-nm height and 22-nm diameter as functions of magnetic field. The arrows correspond to the ground-state transformations, described in the text and quoted in Table III.

Fig. 1

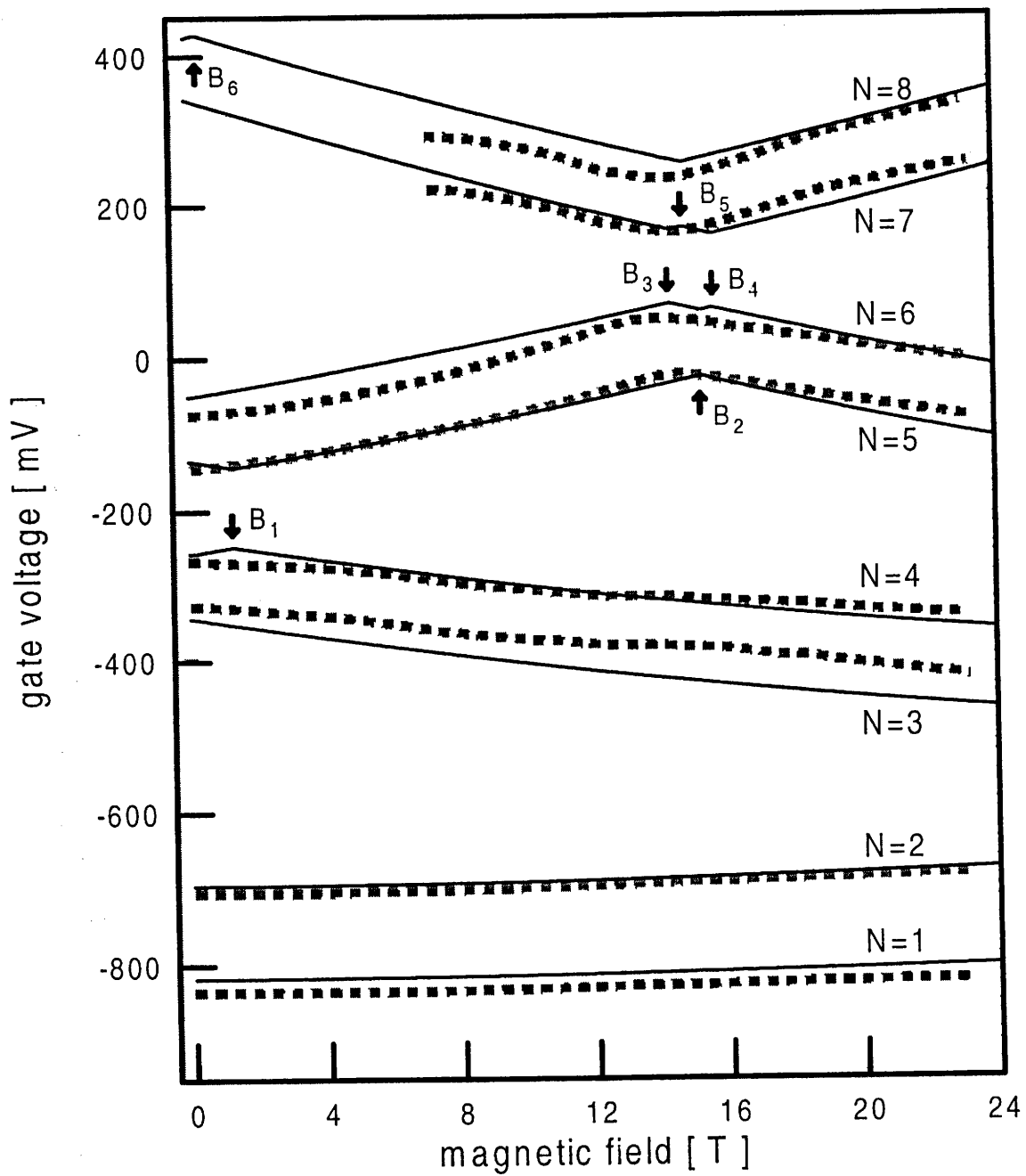


Fig. 2

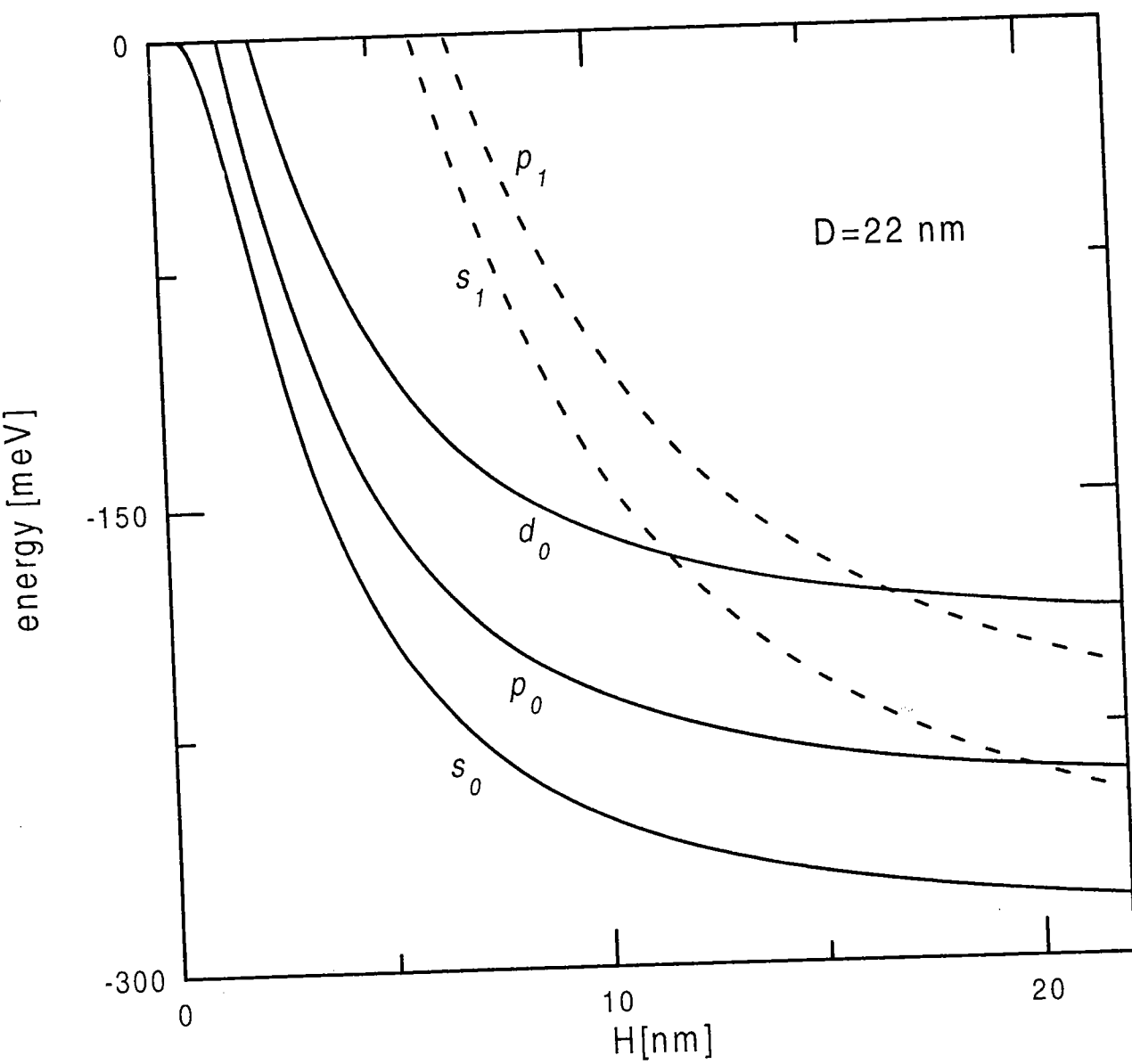


Fig. 3

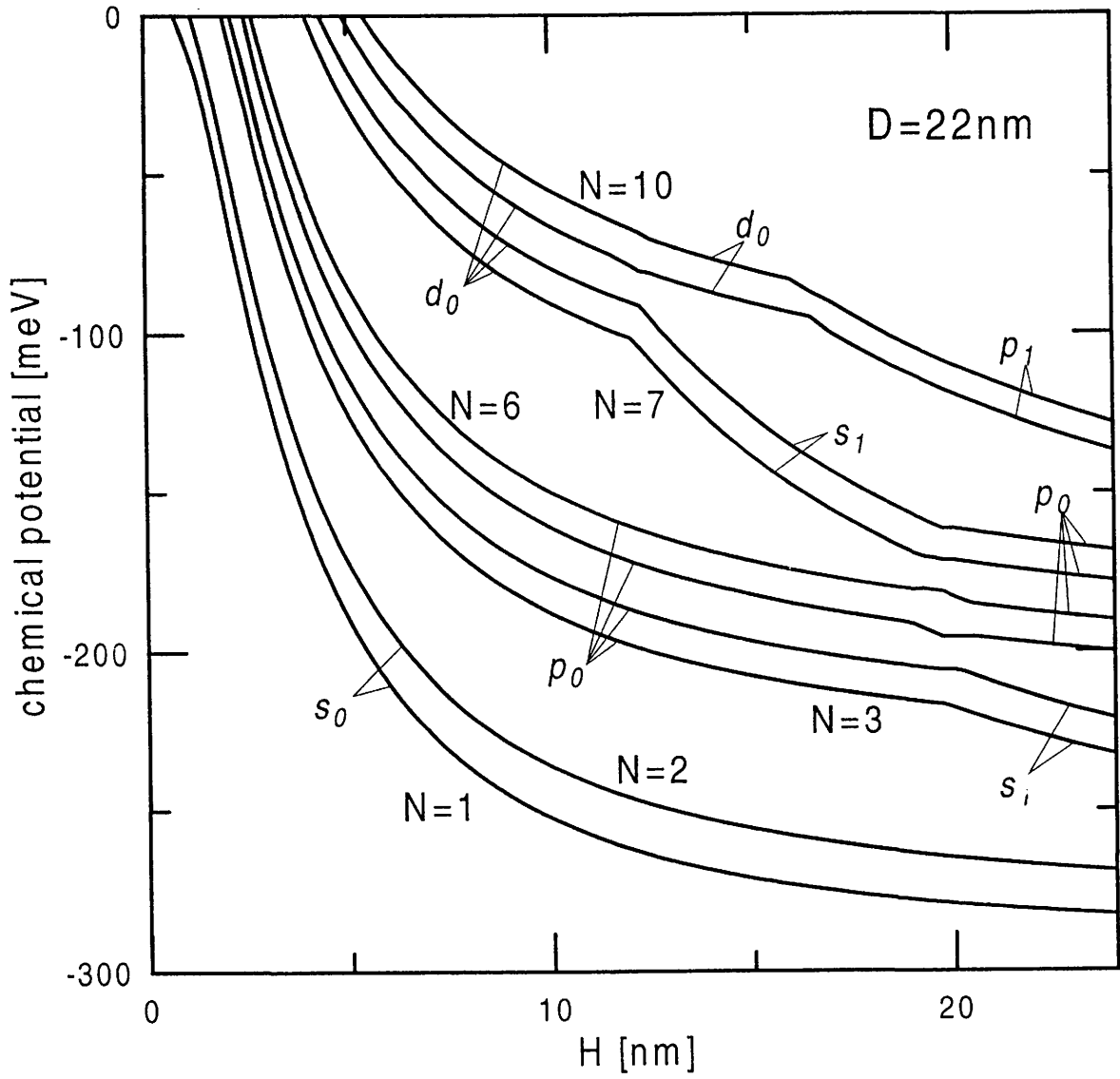
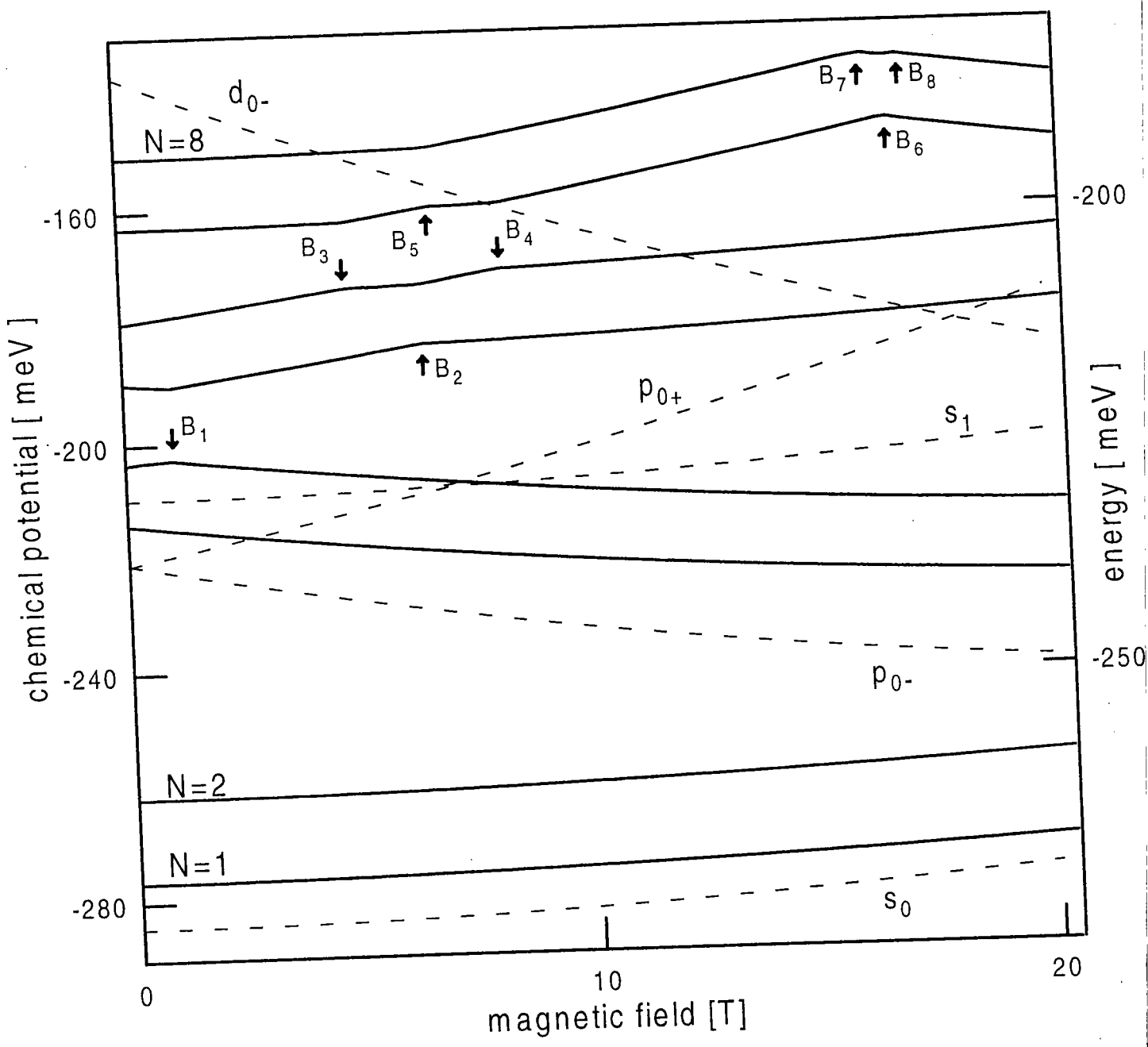


Fig. 4



MBE-grown gate-controlled quantum-dot nanostructure and its current-voltage characteristics

S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski¹

*Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy
(AGH), Kraków, Poland*

Abstract

Single-electron transport properties, recently observed in MBE-grown gate-controlled quantum dots, are studied by a self-consistent approach to the Poisson-Schrödinger problem. The potential profile in the cylindrical device is found from the solution of the Poisson equation as a superposition of external voltages, Schottky barrier potential, double-barrier potential of AlGaAs/InGaAs layers, and potential of ionized donors in n -GaAs layers. A small perturbation of the cylindrical symmetry has been taken into account. It is shown that the distribution of the ionized donors is of crucial importance in determining the current-voltage characteristics of the device. For the few-electron quantum dots, we have calculated the positions of peaks of source-drain current I as functions of gate voltage V_g and source-drain voltage V_{sd} . We have quantitatively described the shell-filling effects and reproduced the characteristic structure of Coulomb diamonds, i.e., the diamond-shaped regions in $V_g - V_{sd}$ plane corresponding to the Coulomb blockade ($I = 0$). We have also performed calculations with an external magnetic field taken into account and obtained a very good quantitative agreement between the calculated and measured magnetic-field behavior of the source-drain current at fixed $V_{sd} \simeq 0$ and varying V_g .

Keywords: Semiconductor nanostructures, Single-electron transport, Current-voltage characteristics

PACS codes: 73.20.Dx

A fabrication of vertical quantum dot with source, drain, and gate electrodes allowed the authors [1] to observe atomiclike properties in conductance characteristics. Such gate-controlled quantum dot [2] is a prototype of a single-electron transistor [3]. The teams of Tarucha and Kouwenhoven [1,2] observed non-periodic Coulomb oscillations and Coulomb diamonds in current-voltage

¹ Corresponding author. Tel.: +48 12 6172974; fax: +48 12 6340010; e-mail: adamowski@novell.ftj.agh.edu.pl.

characteristics. The experiments performed [1,2] in an external magnetic field enabled an assignment of symmetry to bound few-electron states. According to the interpretation given by the authors [1,2] the unusual transport characteristics result from a shell filling in artificial atoms created in few-electron systems confined in quantum dots. Several attempts [4–9] have been undertaken in order to obtain a theoretical description of these effects. In our recent paper [10] we have provided the quantitative description of the observed [1] non-periodic Coulomb oscillations as functions of gate voltage for zero source-drain voltage. We have applied the model confinement potential, which included both the harmonic and anharmonic terms, and was assumed to be proportional to the gate voltage. In the present paper we calculate the confinement potential from the Poisson equation and extend our theoretical description to non-zero source-drain voltages and external magnetic field.

The starting material for the device [1,2] was the MBE-grown double-barrier heterostructure [11,12]. The vertical quantum-dot nanostructure [1,2] was obtained [12] by a combination of dry and wet etching of the layer heterostructure made of GaAs, AlGaAs, and InGaAs. The resulting nanodevice [1,2] is nearly cylindrical and asymmetric in the growth (z) direction. However, the experimental results [1,2] show a symmetry with respect to the change of sign of the source-drain voltage. Therefore, we model the nanodevice [1,2] by the structure, which is symmetric with respect to $z = 0$ plane. This enables us to put the proper boundary conditions when solving the Poisson equation. In the present calculations, we use the following model of the device: a cylindrical 12-nm thick quantum-dot region made of InGaAs is located between two 7.5-nm thick AlGaAs layers, which form a double potential barrier in the z direction. The three subsequent GaAs layers with thicknesses 3 nm, 20 nm, and 150 nm adhere to the AlGaAs barriers: the first layer is undoped, the second and third layers consist of donors with concentrations n_2 and n_3 . The drain and source electrodes are connected to the top and substrate contacts, respectively. The quantum-dot and barrier layers are surrounded by a ring-shaped Schottky gate with height 40 nm, which is placed on a lateral surface of the cylinder. The present model of the device allows us to perform all the calculations with a sufficiently high precision and moreover approximates the real nanodevice [1,2] as well as possible.

In order to determine the electronic properties of the nanostructure we have solved the Poisson-Schrödinger problem by a self-consistent method. The confinement potential $V_{conf}(\mathbf{r})$ acting on excess electrons in the quantum dot is the superposition of the double-barrier potential $V_b(z)$ from the AlGaAs barriers and InGaAs quantum well and the potential $\varphi(\mathbf{r})$, which stems from the external electrodes and ionized donors in n-GaAs layers, i.e.,

$$V_{conf}(\mathbf{r}) = V_b(z) + \varphi(\mathbf{r}) . \quad (1)$$

The potential $\varphi(\mathbf{r})$ is calculated from the Poisson equation

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho_D(\mathbf{r})}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2)$$

where $\rho_D(\mathbf{r})$ is the charge density of the ionized donors, ε is the static dielectric constant of the dot material, and ε_0 is the permittivity of vacuum. The potential energy of the electron

$$U(\mathbf{r}) = -e\Phi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

where e is the elementary charge ($e > 0$), is determined by the total electrostatic potential

$$\Phi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}). \quad (4)$$

The potential created by the excess electrons confined in the dot is given by

$$V_e(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \sum_{s=1}^{N-1} \int d^3r' \frac{|\psi_s(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5)$$

The summation is performed over all the states ψ_s occupied by the electrons, which are confined inside the dot, i.e., we sum over the $N - 1$ states, if we consider the N th peak of current, which results from a tunnelling of the N th electron. Such treatment is compatible with the stationary description of the resonant tunnelling, according to which a probability of finding the tunnelling electron inside the dot is small in comparison with that outside the dot.

The eigenvalue problem for the ground state of the N -electron system has been solved in the frame of the effective-mass approximation by the unrestricted Hartree-Fock method with the external potential $V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{conf}(\mathbf{r})$. In the present implementation of the Hartree-Fock method, we expand the one-electron wave functions into the Gaussian basis, i.e.,

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

where

$$g_{\nu}(\mathbf{r}) = x^{p_{\nu}} y^{q_{\nu}} e^{-\alpha_{\nu}(x^2+y^2) - \beta_{\nu}z^2}. \quad (7)$$

In Eqs. (6) and (7), c_{ν} , α_{ν} , and β_{ν} are the variational parameters, and p_{ν} and q_{ν} are the integers. The maximum number of basis elements is taken to be 45.

Charge density $\rho_D(\mathbf{r})$, which enters into the Poisson equation, is determined by the concentration of the ionized donors. Since the experiments [1,2] were performed at low temperature (the temperature of electron gas is estimated to be

~ 200 mK [1]), we assume that the single donor center becomes ionized if potential energy $U(\mathbf{r})$ at the position of donor exceeds the donor binding energy W_D . Therefore, the charge density is given by $\rho_D(\mathbf{r}) = en_D$ for $U(\mathbf{r}) > W_D$ and $\rho_D(\mathbf{r}) = 0$ otherwise, where the donor concentration $n_D = n_2$ and n_3 in the second and third n -GaAs layer, respectively. We put boundary conditions on the total electrostatic potential $\Phi(\mathbf{r})$ at the cylinder surface and the source, drain, and gate electrodes. In particular, we take on the gate potential \bar{V}_g at the GaAs/Al interface be $\bar{V}_g = V_g - V_S$, where V_g is the applied gate voltage and $V_S = 0.65V$ is the corresponding Schottky barrier. Putting the boundary conditions on the total potential $\Phi(\mathbf{r})$ leads to the self-consistency of the Poisson-Schrödinger problem: charge density ρ_D of the ionized donors is determined by total electrostatic potential Φ , which consists of the confined-electron potential V_e , which in turn is calculated with the help of one-electron wave functions ψ_s being the solutions of the Schrödinger equation.

The potential can be expressed in the cylindrical coordinates (ρ, z) : $\varphi = \varphi(\rho, z)$. We have solved the Poisson equation by the iterative finite-difference method on the two-dimensional grid $(i\Delta\rho, j\Delta z)$. As a result we obtain the values of potential φ on the mesh points. Due to the small thickness of the dot layer, the lateral confinement potential can be determined from the solution for $z = 0$. This potential is used in the Hartree-Fock procedure, which can be effectively solved if the external potential is given by an analytic function. Therefore, we have fitted a polynomial of ρ to the numerical solution of the Poisson equation. The accurate fit is obtained with the help of the sixth-order polynomial

$$\tilde{\varphi}(\rho) = v_0 + v_2 \left(\frac{\rho}{a}\right)^2 + v_4 \left(\frac{\rho}{a}\right)^4 + v_6 \left(\frac{\rho}{a}\right)^6, \quad (8)$$

where $a = 1000a_B$ and a_B is the Bohr radius. The dependence of the coefficients of polynomial (8) on gate voltage V_g for the source and drain voltages $V_s = V_d = 0$ is depicted in Fig. 1. Dashed lines in Fig. 1 correspond to the undoped second GaAs layer, i.e., $n_2 = 0$. We can note that the change of doping drastically changes the lateral confinement potential.

The vertical quantum dot [1,2] can exhibit some deviation from the ideal cylindrical symmetry [13]. In order to account for this asymmetry, we have introduced a small anisotropy of the nanostructure in the $x - y$ plane (a small perturbation of the rotational symmetry). We have found that the small anisotropy slightly changes the ground-state energy of the few-electron system and leads to a better agreement with experiment. The anisotropy has been taken into account in the Hartree-Fock method by changing the potential $\tilde{\varphi}$ as follows: in Eq. (8) we replace ρ by $\tilde{\rho} = (1 + \gamma)^2 x^2 + (1 - \gamma)^2 y^2$, where γ is the anisotropy parameter. In the present calculations, we have used the following adjustable parameters: donor concentrations n_2 and n_3 , anisotropy parameter γ , and depth of InGaAs potential well. In the calculations, we have

taken on the following values of the material parameters: electron band mass $m_e = 0.065 m_{e0}$ [14] and the static dielectric constant $\epsilon = 12.6$.

The self-consistent solution of the Poisson-Schrödinger problem yields ground-state energy E_N of the N -electron artificial atom. The calculations have been performed for $N = 1, \dots, 12$, i.e., the first three shells. Due to a dominant contribution of the harmonic-oscillator potential in Eq. (8), the electronic shells can be defined according to the two-dimensional harmonic-oscillator eigenvalue problem. This means that the first, second, and third shell is filled by 2, 4, and 6 electrons, respectively. The chemical potential of the N -electron system, calculated as $\mu_N = E_N - E_{N-1}$, has been plotted in Fig. 2 as a function of gate voltage for $V_s = V_d = 0$. In the device with the gate-controlled quantum dot [1], the source-drain current can flow even at the source-drain voltage $V_{sd} = V_s - V_d \simeq 0$ if the chemical potential of N electrons in the dot is equal to the Fermi energy of the source and drain and the Coulomb blockade is removed. We set the Fermi energy of the source to be equal to zero and take it as the reference energy. Then, the straight line $\mu = 0$ in Fig. 2 corresponds to the equal Fermi energies of the source and drain. Therefore, the crossing points of chemical potentials $\mu_N(V_g)$ with the abscissa correspond to the values of gate voltage, for which the peak of current occurs. The observed sharp peaks of current [1] are shown in Fig. 2 for comparison.

For the non-zero source-drain voltage we have determined the conditions under which the N th electron can tunnel through the dot, which contains $N - 1$ excess electrons, i.e., the current flows through the device. If $V_d \leq V_s = 0$, i.e., the electron moves from drain to source, these conditions have the form of the inequalities

$$-eV_d \geq \mu_N \geq -eV_s. \quad (9)$$

For the opposite sign of the source-drain voltage, the source and drain voltages in condition (9) should be interchanged. We have reproduced the shapes of the Coulomb diamonds (Fig. 3), which correspond to the Coulomb blockade, i.e., $I = 0$. The solid curves in Fig. 3 show the limits on the gate and source-drain voltages, above/below which the current flows. The current does not flow in the white, diamond-shaped, regions.

Fig. 4 shows the calculated and measured dependence of the gate voltage, which corresponds to the current peaks at $V_{sd} \simeq 0$, on the magnetic field applied in the z direction. The subsequent solid curves, which correspond to the tunneling of the N th electron ($N = 1, \dots, 5$) through the dot, have been determined by the condition: $\mu_N = -eV_d$. The cusps marked by the arrows (triangles) separate the parts of curves corresponding to different spin-orbital configurations of the ground state of N ($N - 1$) electrons. We label the one-electron spinorbitals as follows: s, p, d, f and g denote the magnetic quantum numbers 0, 1, 2, 3, and 4, respectively, and the sign in the subscript denotes

the sign of the z component of angular momentum.

In summary, we have shown that the self-consistent solution of the Poisson-Schrödinger problem leads to an excellent agreement with experiment [1,2]. The calculated positions of the first twelve peaks of current measured for $V_{sd} \simeq 0$ are in a good agreement with the experimental data. The conditions for the flow of current, plotted on the $V_g - V_{sd}$ plane, allow us to reproduce the shapes of the measured Coulomb diamonds. The calculated values of the gate voltage, which correspond to the current peaks at $V_{sd} \simeq 0$ in the external magnetic field, agree with experiment very well. We have found that the influence of donors is of crucial importance in determining the transport characteristics of the gate-controlled quantum dots.

Acknowledgments – This paper is partially supported by the Scientific Research Committee (KBN) under grant No. 2 P03B 05613.

References

- [1] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, and L.P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3613.
- [2] L.P. Kouwenhoven, T.H. Oosterkamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eto, D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, Science 278, 1788 (1997).
- [3] D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 4151.
- [4] O. Steffens, M. Suhrke, U. Rössler, Physica B 256-258 (1998) 147.
- [5] M. Eto, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3924.
- [6] T. Ezaki, N. Mori, and C. Hamaguchi, Phys. Rev. B 56 (1997) 6428.
- [7] S. Nagaraja, P. Matagne, V.-Y. Thean, J.-P. Leburton, Y.-H. Kim, and R.M. Martin, Phys. Rev. B 56 (1997) 15752.
- [8] H. Tamura, Physica B 249-251 (1998) 210.
- [9] O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, Physica B 256-258 (1998) 147.
- [10] B. Szafran, S. Bednarek, and J. Adamowski, Acta Phys. Pol. A 94 (1998) 555.
- [11] D.G. Austing, T. Honda, Y. Tokura, and S. Tarucha, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 1320.
- [12] D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 388.
- [13] M. Eto, J. Phys. Soc. Japan 66 (1997) 2244.

[14] J.L.Shen, Y.D. Dai, Y.F. Chen, S.F. Chang, and S.C. Lee, Phys. Rev. B 51 (1995) 17648.

Figure Captions

Fig. 1. Coefficients of lateral confinement potential [Eq. (8)] as functions of gate voltage. Solid curves correspond to the coefficients used in the present paper and dashed curves – those obtained under assumption that the second GaAs layer is undoped. The potential is expressed in atomic units (a.u. = hydrogen rydberg/elementary charge). The values of v_0 and v_2 (v_4 and v_6) are displayed on the left (right) scale.

Fig. 2. Calculated chemical potentials (solid curves) for $N = 1, \dots, 12$ electrons confined in the quantum dot as functions of gate voltage. The zero-energy straight line corresponds to the position of the Fermi energy of the source and drain for the source-drain voltage equal zero. The measured current peaks are also shown.

Fig. 3. Coulomb diamonds: experimental points (shaded regions) correspond to the gate and source-drain voltages, at which the source-drain current flows. Due to the Coulomb blockade, the current does not flow in white, vertically placed, diamond-shaped regions. Solid curves correspond to the calculated values of voltages, which determine the conditions for the current to flow (see text).

Fig. 4. Calculated (solid curves) and measured (dashed curves) gate voltage, which corresponds to the peak of current for the source-drain voltage equal zero, as a function of the magnetic field. The symbols are described in the text.

Fig. 1

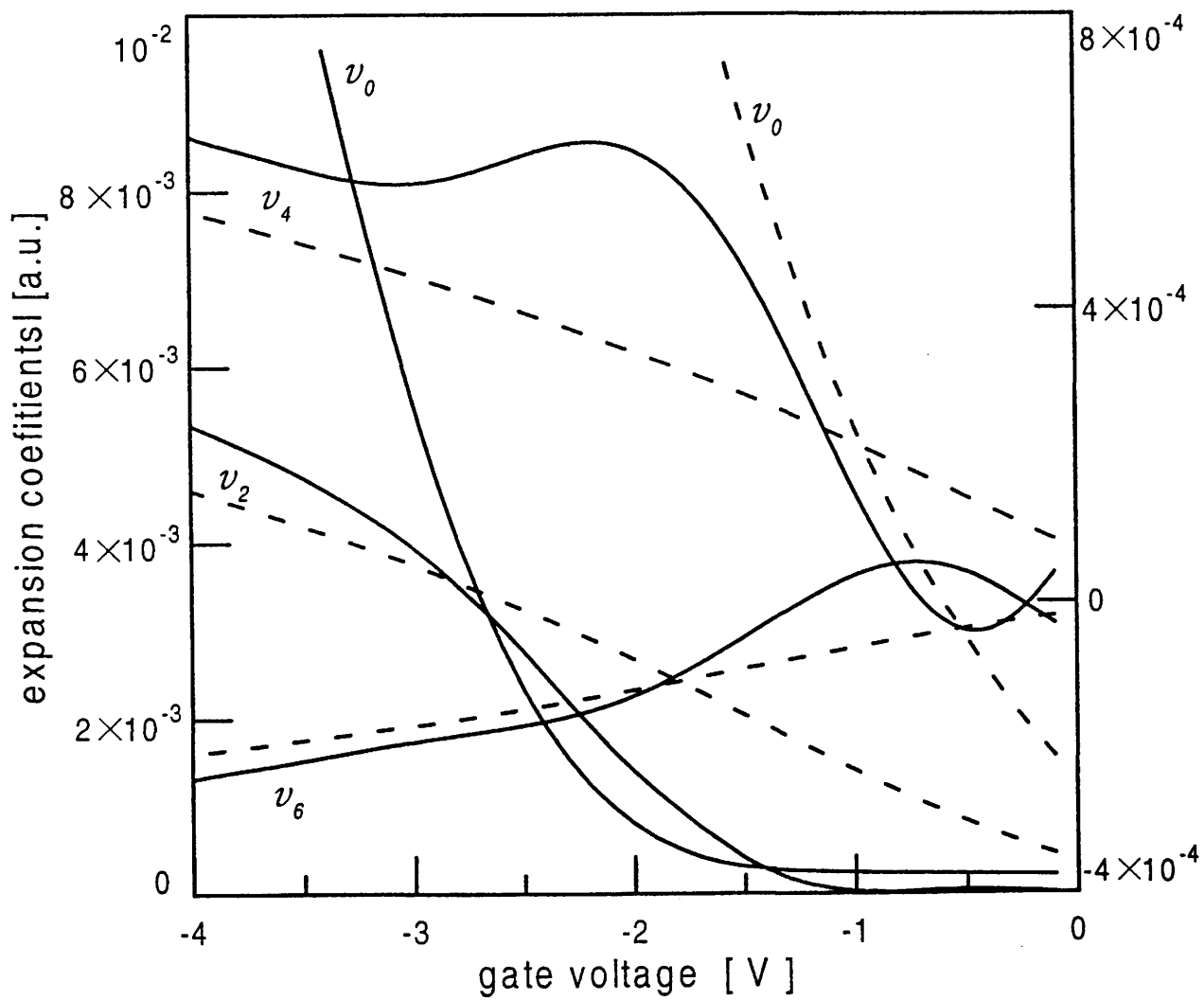


Fig. 2

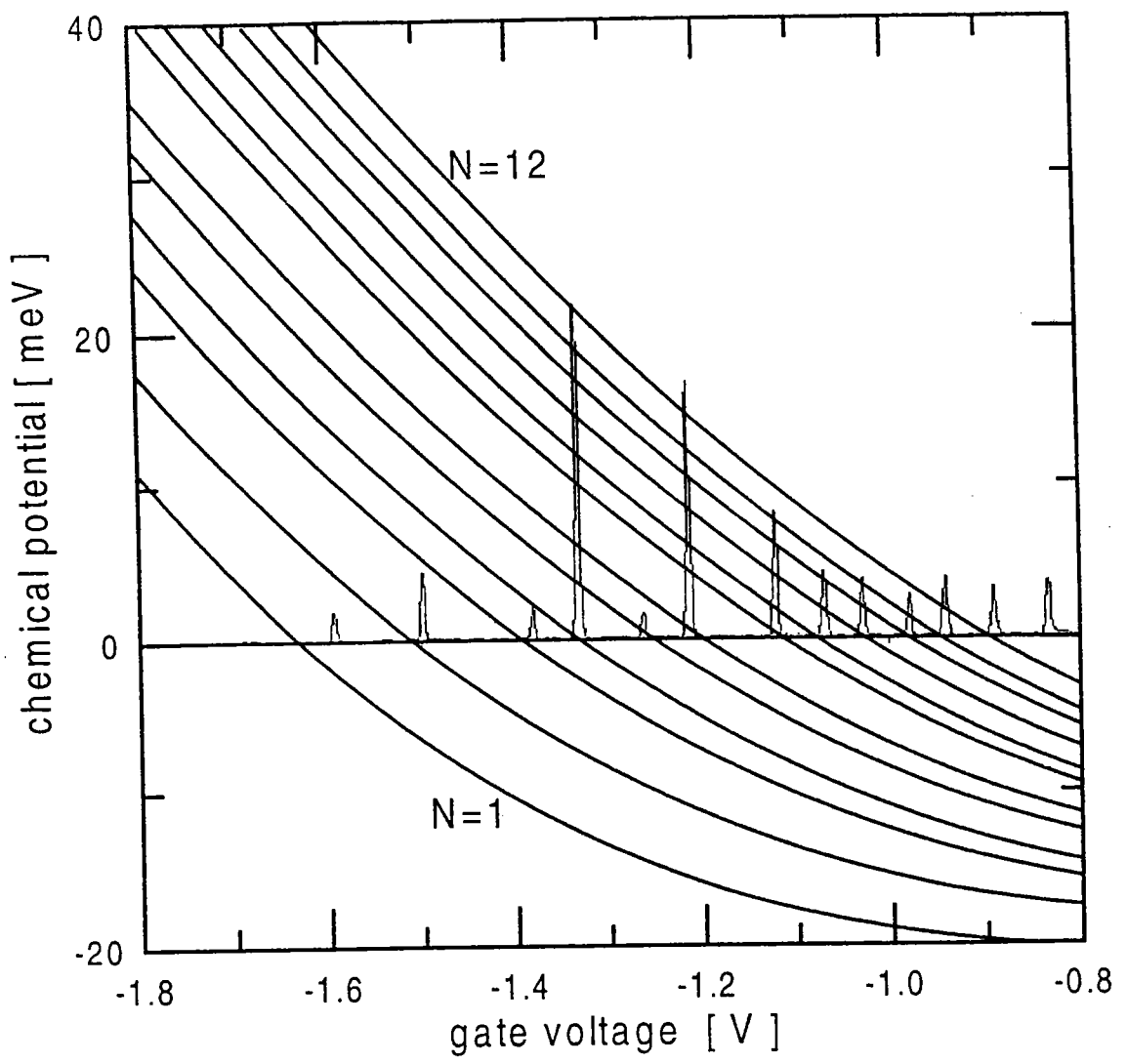


Fig.3

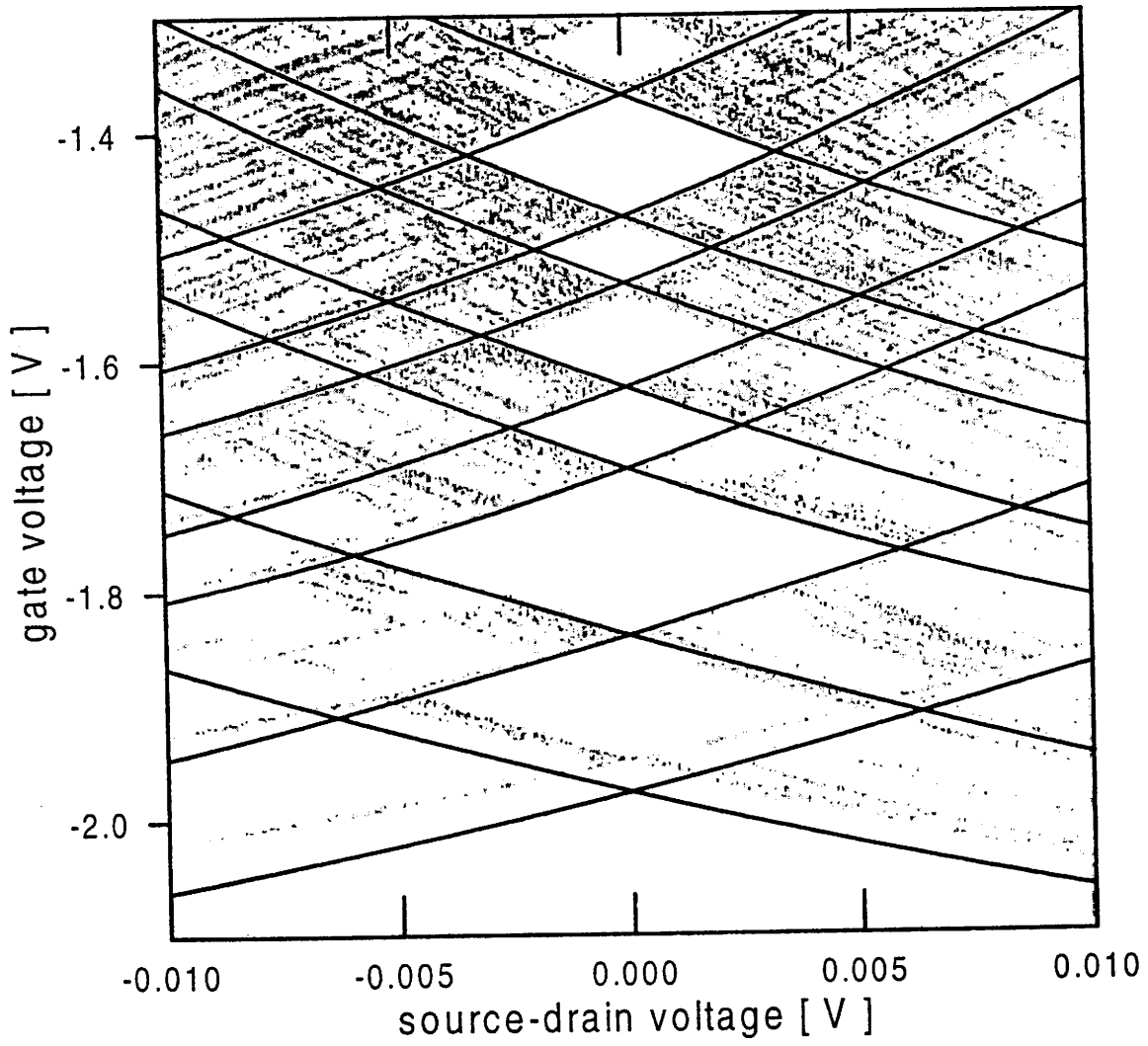
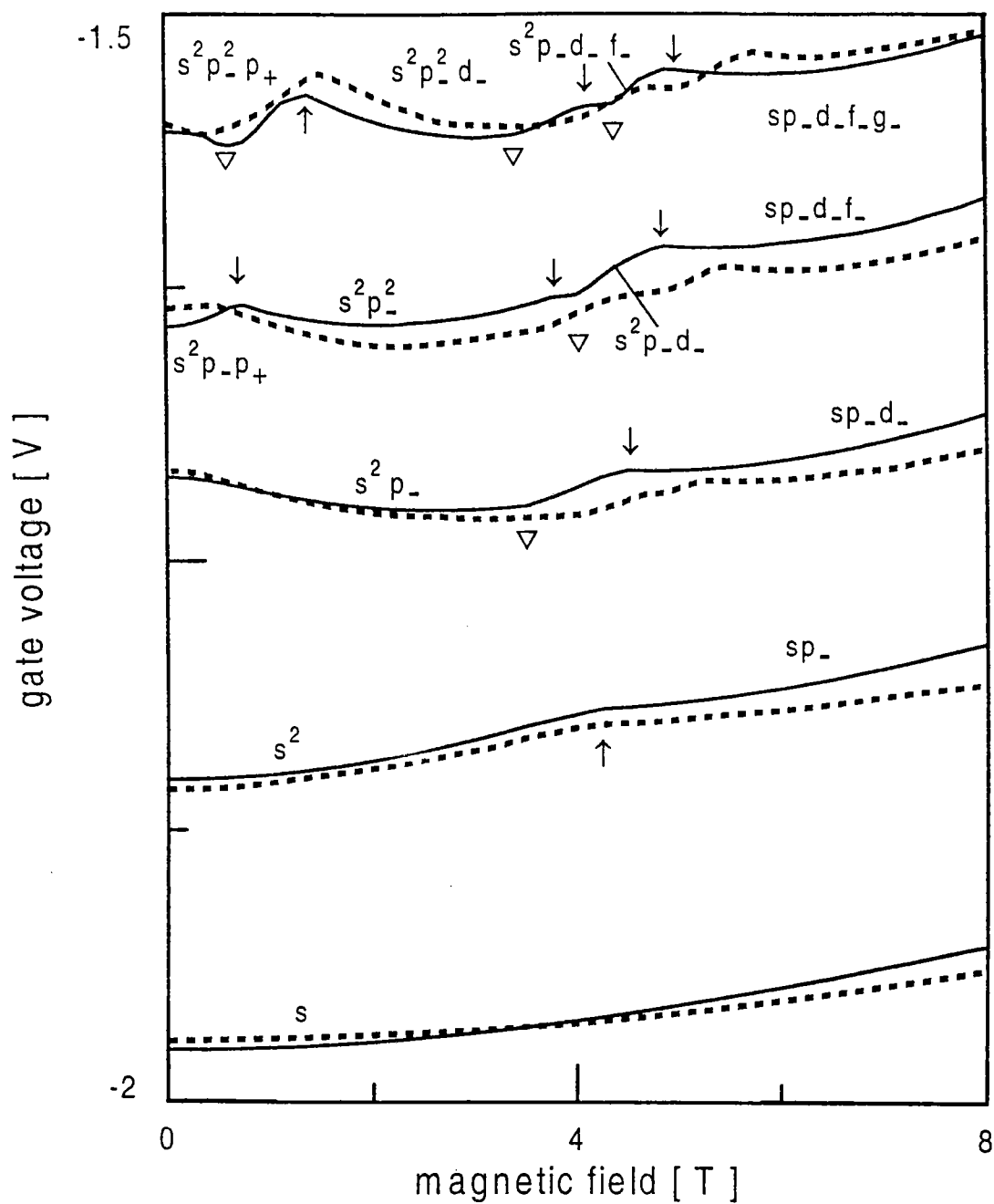


Fig.4



Quantum Coulomb blockade in gate-controlled quantum dots

S. Bednarek, B. Szafran,¹ J. Adamowski

*Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy
(AGH), Kraków, Poland*

Abstract

A theoretical description is presented for transport-spectroscopy experiments with gate-controlled quantum dots. We have obtained a self-consistent solution of the Poisson-Schrödinger problem for the quantum-dot nanodevice, calculated the confinement potential, and determined the conditions for the single-electron tunneling, that is closely related with the quantum Coulomb blockade. We have also performed calculations for the gate-controlled quantum dot under an external magnetic field and obtained a very good agreement with the experimental results.

Keywords: Quantum dot, Single-electron transistor, Coulomb blockade, Artificial atom, Transport spectroscopy

PACS codes: 73.20.Dx

1 Introduction

The modern nanotechnology enables us to fabricate the semiconductor devices of nanometer size [1]. Usually, the main part of the nanodevice consists of a quantum dot [2,3], in which the excess electrons are confined in all three dimensions. The system of confined electrons exhibits atomic-like properties and is called an artificial atom [4–6], since the confinement potential can be tuned by changing the voltage applied to external electrodes. The quantum-dot nanodevice with the attached source, drain, and gate electrodes is a possible realization of a single-electron transistor [7]. In quantum dots, one can observe

¹Corresponding author. Tel.: +48 12 6173549; fax: +48 12 6340010; e-mail: szafran@ftj.agh.edu.pl.

single-electron charging and single-electron tunneling phenomena, which provide a basis for a capacitance spectroscopy [8] and transport spectroscopy [9].

The single-electron charging and tunneling is usually interpreted in terms of Coulomb-blockade effects [10,11]. The classical model [12] of the Coulomb blockade is based on a charge quantization. According to this model, [12] the amount of energy e^2/C is required in order to charge the quantum dot of capacitance C by one excess electron, where e is the elementary charge. This model predicts equally spaced tunneling current peaks (Coulomb oscillations). However, in nanometer-sized quantum dots, the three-dimensional confinement potential leads to discrete electron energy levels, which are not equally spaced. Therefore, the charging energies are different for different numbers of excess electrons and the observed Coulomb oscillations [13] exhibit unequal spacings, which is a manifestation of the quantum nature of the Coulomb blockade. The electron-electron Coulomb interaction in many-electron quantum dots quantitatively modifies this picture, but does not change very quantum nature of the Coulomb blockade in semiconductor nanostructures. In few-electron quantum dots, the other quantum phenomena observed [13] result from a shell filling in artificial atoms.

The quantum dots have been the subject of many recent experimental [7,8,13–20] and theoretical [21–26] papers. Among the various types of quantum dots, the gate-controlled (gated) quantum dots [7,13,14] and self-assembled (self-organized) quantum dots [8] are the most intensively studied. The gated quantum dots provide a possibility of tuning the confinement potential by changing the gate voltage and therefore modifying the electronic properties of the nanodevice. In the last years, very interesting experimental studies with the gated quantum dots have been performed by Tarucha *et al.* [13] and Kouwenhoven *et al.* [14]. The nanodevice described in Refs. [7,13] exhibits the properties of the single-electron transistor. For the vanishing source-drain voltage, the single-electron transistor is in the off-state if a chemical potential of electrons confined in the quantum dot differs from the Fermi energy of the source and drain contacts. The off-state corresponds to the quantum Coulomb blockade. The single-electron transistor can be switched into the on-state by applying a voltage to the gate, which changes the energies of the electrons confined in the quantum dot. If the chemical potential of the confined electrons and source/drain Fermi levels become adjusted to each other, the quantum blockade is removed and the single-electron tunneling occurs. In this case, the sharp peaks of source-drain current are observed [13] even at the very small source-drain voltage. The positions of the current peaks [13] on the gate-voltage scale can be converted into the energy, which enables us to measure the separations between the energy levels of the artificial atoms, which are formed in the quantum dot, and provides a basis for the transport spectroscopy [9]. Unequal spacings between the source-drain current peaks [13] are interpreted

as resulting from the shell filling of the artificial atoms. The same experiment performed in an external magnetic field [13] allows us to trace magnetic-field induced transformations of the ground state of the artificial atoms.

Until recently, beautiful experiments of Tarucha *et al.* [13] and Kouwenhoven *et al.* [14] have been interpreted only qualitatively in the frame of the two-dimensional model of the quantum dot [22–26]. The confinement potential was assumed [22–26] to be the two-dimensional harmonic-oscillator, gate-voltage independent, potential. In our quantitative model description [27] of the shell filling in the gated quantum dot [13], we have applied the three-dimensional anharmonic confinement potential, which was assumed to be proportional to the gate voltage. In the present paper, we provide a comprehensive theory, which accounts for all the observed [13,14] electronic properties of the gate-controlled quantum dots. The present theory is based on a self-consistent solution of the Poisson-Schrödinger problem in the three dimensions. Therefore, the confinement potential is not assumed as in the other papers [22–26], but calculated as a function of gate voltage, geometry of the nanodevice, and donor-impurity distribution. An excellent agreement with the experimental results [13,14] is obtained.

2 Solution of Poisson-Schrödinger problem

In the present paper, we have applied the model nanostructure, which possibly well approximates the real nanodevice [13] and allows us to perform the calculations with the required precision. The quantum-dot nanodevice [13] possesses an almost cylindrical shape and consists of several layers made of different materials. In the direction of the cylinder axis (z axis), the geometry of the nanodevice is asymmetric with respect to the source and drain electrodes. However, the experimental results, in particular the Coulomb diamonds [14], are nearly symmetric with respect to the source-drain polarity. Therefore, our model nanostructure is assumed to be symmetric with respect to $z = 0$ plane and the layer sequence at the source (substrate) side is symmetrically repeated at the drain (top) side. The model nanostructure (Fig. 1) consists of a central 12-nm thick $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ layer, which forms a quantum-dot region, 7.5-nm $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ layers, which form potential-barrier regions, 3-nm undoped GaAs spacers, which separate the electrons confined in the quantum dot from fluctuating fields of single impurities, and Si-doped n -GaAs layers, to which the source and drain contacts are connected. The third electrode (Schottky gate) is a 40-nm high metal ring placed on the cylinder side close to the quantum-dot and barrier regions. A concentration of donors steadily increases in the direction of the source and drain. The ionized donors in the n -GaAs layers screen the electric field of the gate, which – as we will show – considerably affects the electronic properties of the nanodevice. We have

assumed that there exist the two n -GaAs layers with donor concentrations n_1 and n_2 , where $n_2 > n_1$. The first layer (n_1 -GaAs with the 20-nm thickness) determines the electronic properties of the quantum dot for small gate voltages. For the sufficiently large gate voltage, all the donors in the first layer are ionized and the second n_2 -GaAs layer becomes effective in the screening of the electric field. The thickness of the n_2 -GaAs layer has been taken on to be so large that the electric field near the source and drain vanishes for the highest gate voltage applied. We have checked that the full screening appears for the 150-nm thickness of the n_2 -GaAs layer.

In order to describe the electronic properties of the quantum-dot nanodevice [13,14], we have developed a self-consistent method of solution of the Poisson-Schrödinger problem for the model nanostructure (Fig. 1). In the frame of this approach, we solve the Poisson equation

$$\nabla^2 \varphi_d(\mathbf{r}) = -\rho_d(\mathbf{r})/\varepsilon_0 \varepsilon \quad (1)$$

for the potential $\varphi_d(\mathbf{r})$ created by the external electrodes and ionized donors of the charge density $\rho_d(\mathbf{r})$, where ε_0 is the permittivity of vacuum, and ε is the static dielectric constant of GaAs. When determining charge density $\rho_d(\mathbf{r})$ we neglect the thermal ionization of the donors, since the experiments [13] were performed at very low temperatures, and assume that the donor at the position \mathbf{r} becomes ionized, if the total potential energy $U(\mathbf{r})$ of the electron is larger than the binding energy W_d of the electron on the donor center, i.e.,

$$U(\mathbf{r}) > W_d. \quad (2)$$

The charge density of ionized donors is determined as follows: $\rho_d(\mathbf{r}) = en_d$ for these donor positions, for which inequality (2) is satisfied, and $\rho_d(\mathbf{r}) = 0$ otherwise. The donor concentration n_d is equal to 0, n_1 , and n_2 for the GaAs spacer, n_1 -GaAs, and n_2 -GaAs layers, respectively. The total potential energy of the electron

$$U(\mathbf{r}) = -e\Phi(\mathbf{r}) \quad (3)$$

is determined by the total electrostatic potential $\Phi(\mathbf{r})$ given by

$$\Phi(\mathbf{r}) = \varphi_d(\mathbf{r}) + \varphi_e(\mathbf{r}), \quad (4)$$

where potential $\varphi_e(\mathbf{r})$ stems from the electrons confined in the quantum dot. This potential is calculated according to the formula

$$\varphi_e(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \sum_{n=1}^{N-1} \int d^3r' \frac{|\psi_n(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5)$$

where the sum runs over all the occupied one-electron states, whose wave functions $\psi_n(\mathbf{r})$ are obtained by the Hartree-Fock method. The upper summation

limit corresponds to the $N - 1$ electrons bound in the quantum dot. This is the stationary description of the tunneling of the N th electron through the dot, which is valid if the probability of finding of the tunneling electron inside the dot is much smaller than that outside the dot.

In order to solve Poisson equation (1), we need proper boundary conditions. These boundary conditions can be put on the total potential Φ , which is connected with the donor impurity potential φ_d by Eq. (4). The total potential Φ essentially depends on the voltages applied to the source, drain, and gate electrodes. Therefore, the external voltages affect the potential confining the electrons in the dot via the boundary conditions. Poisson equation (1) is solved by the finite-difference relaxation method in the cylindrical coordinates (ρ, z) on the two-dimensional mesh ($\rho_i = i\Delta\rho, z_j = j\Delta z$). For this purpose, we consider the finite region: $0 \leq \rho \leq \rho_{max}$ and $0 \leq z \leq z_{max}$, limited by the metal surfaces, which are supplemented by the cylinder surfaces between the drain and gate (source and drain) electrodes (Fig. 1). Since the source and drain form ohmic contacts with the doped n -GaAs regions, we take on $\Phi(\mathbf{r}_{source}) = V_s$ and $\Phi(\mathbf{r}_{drain}) = V_d$, where V_s and V_d are the source and drain voltages, respectively. The gate electrode is in contact with the undoped semiconductor; so, we have to take into account the Schottky-barrier potential $\phi_B = 0.65$ eV, appropriate for the Al/GaAs interface [30]. This leads to the following boundary condition: $\Phi(\mathbf{r}_{gate}) = V_g - \phi_B$, where V_g is the gate voltage. We require that the normal derivatives of Φ vanish on the supplementing surfaces. This boundary condition is valid for $\rho_{max} \rightarrow \infty$. In the numerical calculations, the radius of the quantum dot has to be finite. We have checked that decreasing ρ_{max} to $R = 220$ nm, which corresponds to the radius of the real nanodevice [13], has a negligible influence on the value of the confinement potential inside the dot.

The present numerical solution of the Poisson equation yields the values $\varphi_d(\rho_i, z_j)$ of the potential on the two-dimensional mesh. Due to the small thickness of the quantum dot, we use in the Hartree-Fock calculations the values of the potential for $z = 0$, i.e., $\varphi_d(\rho, 0)$. Moreover, since the analytic form of the potential is more convenient for solving the Hartree-Fock equations, we have fitted the $2M$ -order polynomial

$$\tilde{\varphi}(\rho) = \sum_{m=0}^M v_m \rho^{2m} \quad (6)$$

to the numerical results $\varphi_d(\rho_i, 0)$ obtained from the Poisson equation. We have found that the sixth-order polynomial is necessary to reproduce correctly the numerical solutions.

The present self-consistent approach is completed by solving the Schrödinger equation for the N -electron system by the Hartree-Fock method. In the Hartree-

Fock equations, we take on the potential energy of the electron in an external field to be

$$U_{ext}(\mathbf{r}) = U_{db}(z) - e\tilde{\varphi}(\rho), \quad (7)$$

where $U_{db}(z)$ is the potential energy of the electron in the double-barrier GaAs/AlGaAs/InGaAs heterostructure given by

$$U_{db}(z) = \begin{cases} U_w & \text{for InGaAs quantum dot,} \\ U_b & \text{for AlGaAs barriers,} \\ 0 & \text{for GaAs spacers,} \end{cases} \quad (8)$$

where U_w and U_b are the energies of the potential well and barrier, respectively. We have solved the Hartree-Fock equations by expanding the one-electron wave functions in the Gaussian basis [27–29]

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} g_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

where

$$g_{\nu}(\mathbf{r}) = x^{p_{\nu}} y^{q_{\nu}} \exp[-\alpha_{\nu}(x^2 + y^2) - \beta_{\nu}z^2], \quad (10)$$

c_{ν} , α_{ν} , and β_{ν} are the variational parameters, p_{ν} and q_{ν} are integers, and the number of basis elements included in Eq. (9) is 45. The one-electron wave functions depend on the external potential (7), which in turn is determined by the one-electron wave functions via Eq. (5). Therefore, the present Poisson-Schrödinger problem has to be solved self-consistently.

The shape of the real nanodevice can deviate from the ideal cylindrical shape [31]. We have taken into account this asymmetry by introducing a small anisotropy of the quantum dot into the Hartree-Fock equations, which slightly changes the ground-state energy of the N -electron artificial atom and leads to a better agreement with experiment. In the Hartree-Fock equations, we have replaced variable ρ in Eq. (6) by $\tilde{\rho}$, where $\tilde{\rho}^2 = (1 + \gamma)^2 x^2 + (1 - \gamma)^2 y^2$ and γ is the anisotropy parameter.

For the quantum-dot nanodevice [13], their physical parameters are not given with the required precision or only the nominal donor concentrations are provided. Therefore, in the present work, we have treated the following parameters: donor concentrations n_1 and n_2 , anisotropy parameter γ , and potential-well depth U_w , as adjustable parameters. Their actual values, found in the present calculations, are: $n_1 = 6.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_2 = 17.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\gamma = 0.035$, and $U_w = -55 \text{ meV}$. Moreover, we have set the values of the other material parameters, namely, the electron effective band mass is equal to 0.065 of electron rest mass, $\epsilon = 12.6$, and $U_b = 220 \text{ meV}$.

3 Results and Discussion

The potential profiles calculated from Poisson equation (1) are reported in Figs. 2, 3, and 4. Fig. 2 displays the total potential energy U as a function of the cylindrical coordinates ρ and z if no electrons are confined in the dot and $V_g = 1.5$ V. Fig. 3 shows the donor-impurity potential φ_d as a function of ρ and V_g for $z = 0$. We note the considerable nonparabolicity of this potential, in particular for the small gate voltage. Moreover, the gate-voltage dependence of potential $\tilde{\varphi}$ is significant. Fig. 4 explicitly shows this gate-voltage dependence for $\rho = 0$, i.e., the center of the quantum dot. In contrast to our tentative model [27], this dependence is non-linear.

Using the Hartree-Fock method we have calculated the ground-state energy E_N of the N -electron artificial atom. Since the anisotropy of the nanostructure is small, the occupancy of the electronic shells is entirely determined by the almost cylindrical symmetry of the problem. Accordingly, the first three shells are filled by 2, 4, and 6 electrons. We have performed the calculations for these three shells, i.e., for $N = 1, \dots, 12$ electrons. The chemical potential of the N -electron artificial atom is calculated as follows: $\mu_N = E_N - E_{N-1}$. In Fig. 5, we have plotted the calculated chemical potentials as functions of the number N of electrons and gate voltage V_g for $V_s = V_d = 0$. The current can flow through the gate-controlled quantum dot even if $V_s - V_d \simeq 0$ provided that the chemical potential μ_N is aligned with the Fermi energy of the source and drain. In the present paper, we take the Fermi energy of the source as the reference energy and set it equal to zero. The straight line in Fig. 5 corresponds to this reference energy level. The crossing points of the chemical-potential plots with the reference-energy level enable us to determine the values of gate voltages, for which the current peaks appear. We see that the calculated relative positions of peaks very well agree with experimental results [13]. Moreover, Fig. 5 shows that the significantly larger separations between the pairs of plots, namely, $\mu_2 - \mu_3$ and $\mu_6 - \mu_7$, result from the full filling of the first and second electronic shells, respectively. Additionally, the separations $\mu_4 - \mu_5$ and $\mu_9 - \mu_{10}$, which correspond to the half filling of the electronic shells, are slightly increased, which demonstrates that the electronic shells of the artificial atoms are filled according to the Hund rule.

In our recent paper [32], we have determined the conditions for the current to flow if the source-drain voltage is non-zero and obtained a good agreement with the measured [14] Coulomb diamonds. The results of Ref. [32] show that the present treatment is also feasible for the description of the quantum Coulomb blockade if the non-zero source-drain voltage is applied.

In order to describe the single-electron tunneling observed in an external magnetic field, we have extended the present approach to this case. The results are

reported in Fig. 6. Solid curves (Fig. 6) show the calculated gate voltage, for which the N th electron tunnels through the quantum dot in the magnetic field B applied in the z direction for zero source-drain voltage. Each solid curve in Fig. 6 corresponds to chemical potential μ_N , translated into the gate voltage similarly as in Fig. 5. The cusps shown by the arrows correspond to the magnetic-field induced transformations of the ground state of artificial atoms. Since the condition for the current to flow is determined by the alignment of the Fermi energy of the leads with the chemical potential of the artificial atoms, each transformation of the N -electron ground state appears two times as the cusps of the curves, which correspond to the tunneling of the N th (α_i) and $(N + 1)$ th (β_i) electron through the quantum dot. The estimated numerical values of these magnetic fields are listed in Table 1, which also shows the corresponding change of the spin-orbital configuration of the ground state. In Table 1, the one-electron spinorbitals are conventionally denoted according to the cylindrical symmetry. The present results agree very well with the experimental data [13] (dashed curves).

4 Conclusions and Summary

In the present work, we have solved the Poisson-Schrödinger problem for the gate-controlled quantum dot and obtained an excellent agreement with the transport-spectroscopy results both with and without the magnetic field. For zero source-drain voltage, the single electron can tunnel via the gate-controlled quantum dot if the chemical potential of the excess electrons confined in the dot is equal to the Fermi energies of the source and drain. In this case, the quantum Coulomb blockade is removed and the electrons tunnel through the double-barrier heterostructure. In the opposite case, the tunnel current cannot flow due to the quantum Coulomb blockade. The excess electrons confined in the quantum dot form bound artificial-atom states. The number of the electrons forming the artificial atoms and their energy levels depend on the confinement potential, which can be tuned by changing the gate voltage. This is a basis for a construction of the single-electron transistor. In the frame of the present project, we have quantitatively reproduced the experimental data obtained for the gated quantum dots and provided a physical interpretation of the effects underlying the action of the single-electron transistor.

Acknowledgments – This work is partly supported by the Scientific Research Committee (KBN) under grant No. 2P03B 5613).

References

- [1] ed. G. Timp, *Nanotechnology* (Springer Verlag, New York, 1999).
- [2] N.F. Johnson, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 965.
- [3] L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wojs, *Quantum Dots* (Springer Verlag, Berlin, 1998).
- [4] P.A. Maksym and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 108.
- [5] M.A. Kastner, *Phys. Today* 46, No. 1, (1993) 24.
- [6] R.C. Ashoori, *Nature* 379 (1996) 413.
- [7] D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, *Semicon. Sci. Technol.* 11 (1996) 388.
- [8] B.T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R.J. Luyken, A. Lorke, J.P. Kotthaus, S. Huant, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6764.
- [9] M.A. Kastner, E.B. Foxman, P.L. McEuen, U. Meirav, A. Kumar, and S.J. Wind, *Nanostructures and Mesoscopic Systems* (Academic Press, 1992).
- [10] D.V. Averin, A.N. Korotkov, and K.K. Likharev, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6199.
- [11] C.W.J. Beenakker, H. van Houten, and A.A.M. Staring, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 1657.
- [12] L.P. Kouwenhoven, N.C. van der Vaart, A.T. Johnson, W. Kool, C.J.P.M. Harmans, J.G. Williamson, A.A.M. Staring, and C.D. Foxon, *Z. Phys. B - Condens. Matter* 85 (1991) 367.
- [13] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, and L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3613.
- [14] L.P. Kouwenhoven, T.H. Oosterkamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eto, D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, *Science* 278 (1997) 1788.
- [15] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11969.
- [16] T. Schmidt, M. Tewordt, R.H. Blick, R.J. Haug, D. Pfannkuche, K. v. Klitzing, A. Förster, and H. Lüth, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 5570.
- [17] J.L. Merz, S. Lee, and J.K. Furdyna, *J. Cryst. Growth* 184/185 (1998) 228.
- [18] M. Hirasawa, S. Katsumoto, A. Endo, and Y. Iye, *Physica B* 249-251 (1998) 252.
- [19] S.R. Patel, S.M. Cronenwett, D.R. Stewart, A.G. Huibers, C.M. Marcus, C.I. Duruöz, J.S. Harris, Jr., K. Campman, and A.C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1998) 4522.
- [20] D. Berman, N.B. Zhitenev, R.C. Ashoori, and M. Shayegan, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 161.

- [21] A. Wojs, P. Hawrylak, S. Fafard, and L. Jacak, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5604.
- [22] M. Koskinen, M. Manninen, and S.M. Reimann, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1389.
- [23] M. Eto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 3924.
- [24] S. Nagaraja, P. Matagne, V.-Y. Thean, J.-P. Leburton, Y.-H. Kim, and R.M. Martin, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 15752.
- [25] H. Tamura, *Physica B* 249-251 (1998) 210.
- [26] O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, *Physica B* 256-258 (1998) 147.
- [27] B. Szafran, S. Bednarek, and J. Adamowski, *Acta Phys. Pol. A* 94 (1998) 555.
- [28] J. Adamowski, B. Szafran, S. Bednarek, and B. Stébé, *Few-Body Systems Suppl.* 10 (1999) 189.
- [29] S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 13036.
- [30] R.J. Luyken, A. Lorke, M. Haslinger, B.T. Miller, M. Fricke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Physica E* 2 (1998) 704.
- [31] M. Eto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 2244.
- [32] S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, *Thin Solid Films* – in print.

Table Caption

Table 1. Magnetic-field induced transformations of the ground state of few-electron artificial atoms. The change of the spin-orbital configuration is displayed in the third column, where the orbitals with the z component of the angular momentum $l = 0, 1, 2, 3,$ and 4 are denoted by $s, p, d, f,$ and $g,$ respectively, \pm is the sign of $l,$ and the z component of total spin (in units \hbar) is given in the parentheses. In the fourth and fifth columns, the values of the magnetic field (in tesla) are quoted, which correspond to the transformations of the N -electron artificial atoms observed in the tunneling of the N th electron (α_i) and $(N + 1)$ th electron (β_i).

i	N	transformation	α_i	β_i
1	2	$s^2(0) \rightarrow sp_-(1)$	4.25	3.5
2	3	$s^2p_-(\frac{1}{2}) \rightarrow sp_-d_-(\frac{3}{2})$	4.5	4
3	4	$s^2p_-p_+(1) \rightarrow s^2p_-^2(0)$	0.75	0.5
4	4	$s^2p_-^2(0) \rightarrow s^2p_-d_-(1)$	3.75	3.3
5	4	$s^2p_-d_-(1) \rightarrow sp_-d_-f_-(2)$	4.9	4.4
6	5	$s^2p_-^2p_+(\frac{1}{2}) \rightarrow s^2p_-^2d_-(\frac{1}{2})$	1.4	
7	5	$s^2p_-^2d_-(\frac{1}{2}) \rightarrow s^2p_-d_-f_-(\frac{3}{2})$	4.1	
8	5	$s^2p_-d_-f_-(\frac{3}{2}) \rightarrow sp_-d_-f_-g_-(\frac{5}{2})$	5	

Figure Captions

Fig. 1. Model nanostructure used in the present calculations.

Fig. 2. Total potential energy U of the electron obtained from the solution of the Poisson equation in the case if no electrons are confined in the quantum dot as a function of cylindrical coordinates ρ and z .

Fig. 3. Potential of ionized donors φ_d obtained from Poisson equation [Eq. (1)] as a function of ρ and gate voltage for $z = 0$.

Fig. 4. Gate-voltage dependence of donor-impurity potential φ_d for $\rho = 0$ and $z = 0$.

Fig. 5. Chemical potentials μ_N (solid curves) calculated for $N = 1, \dots, 12$ electrons confined in the quantum dot as functions of gate voltage V_g . The zero on the energy scale corresponds to the Fermi energy of the source and drain for zero source-drain voltage. The measured [13] peaks of source-drain current are also shown.

Fig. 6. Calculated (solid curves) and measured (dashed curves) gate voltage V_g , for which the current peak appears at zero source-drain voltage, as a function of magnetic field B . In the regions denoted by N , the N -electron artificial atoms are formed in the quantum dot. The critical fields denoted by α_i and β_i correspond to the transformations of the N -electron ground state observed in the tunneling of the N th and $(N + 1)$ th electron, respectively. Thin dashed lines link the cusps resulting from the same ground-state transformation.

Fig. 1

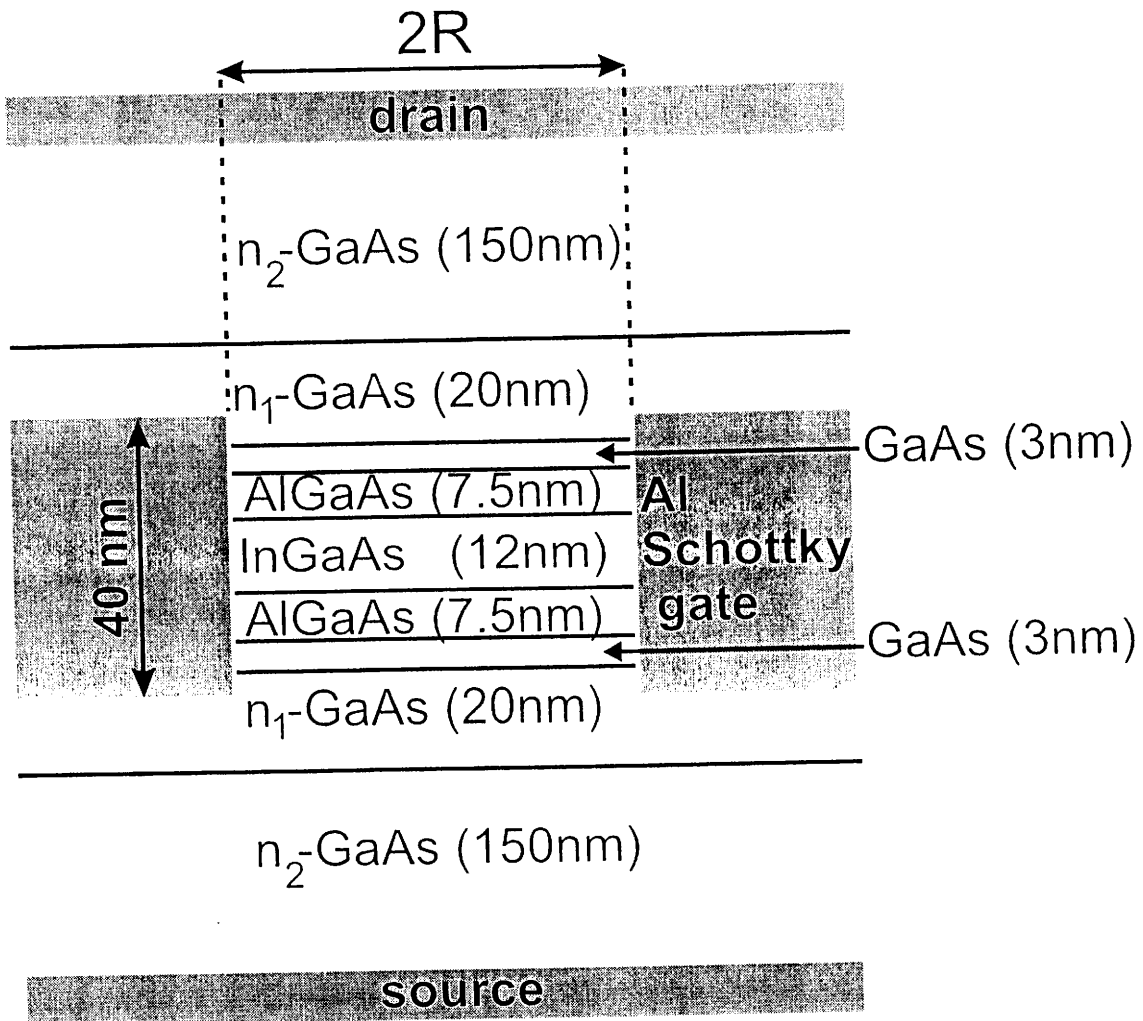


Fig. 2

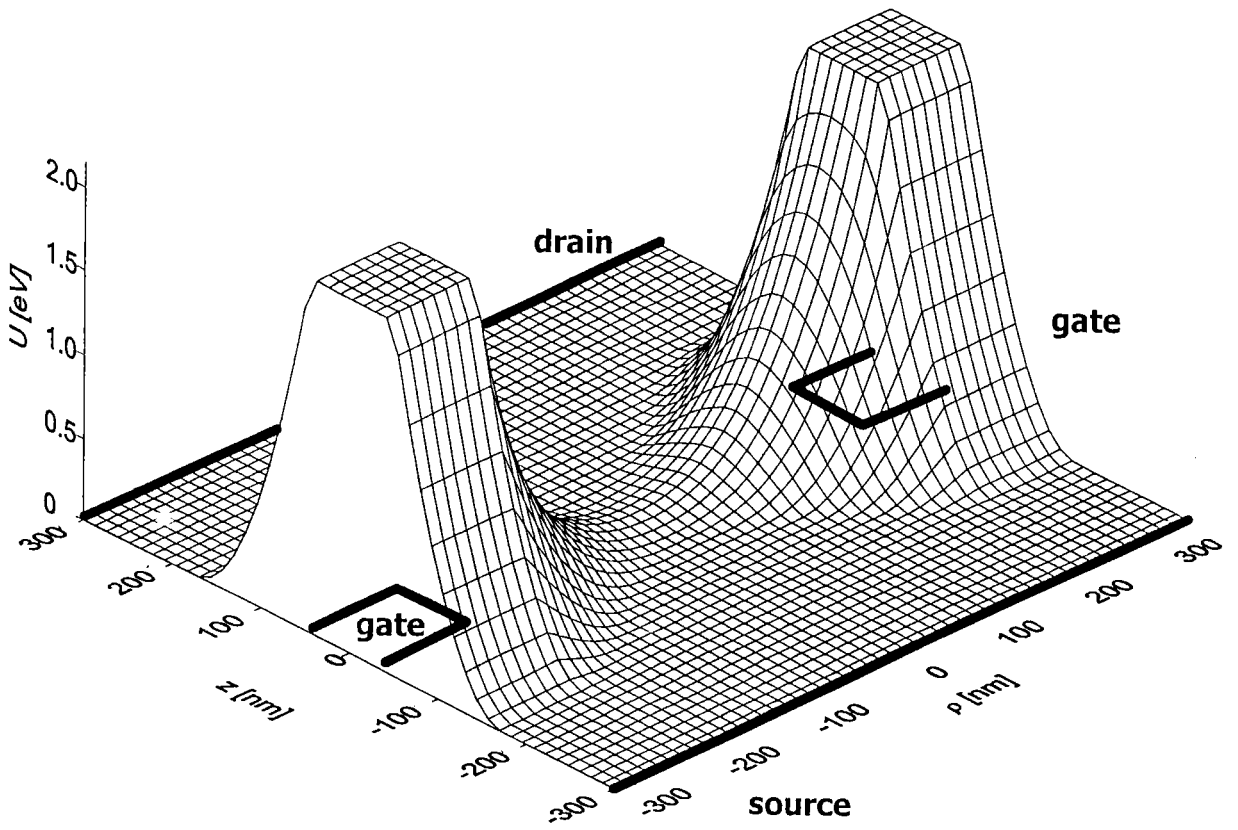


Fig. 3

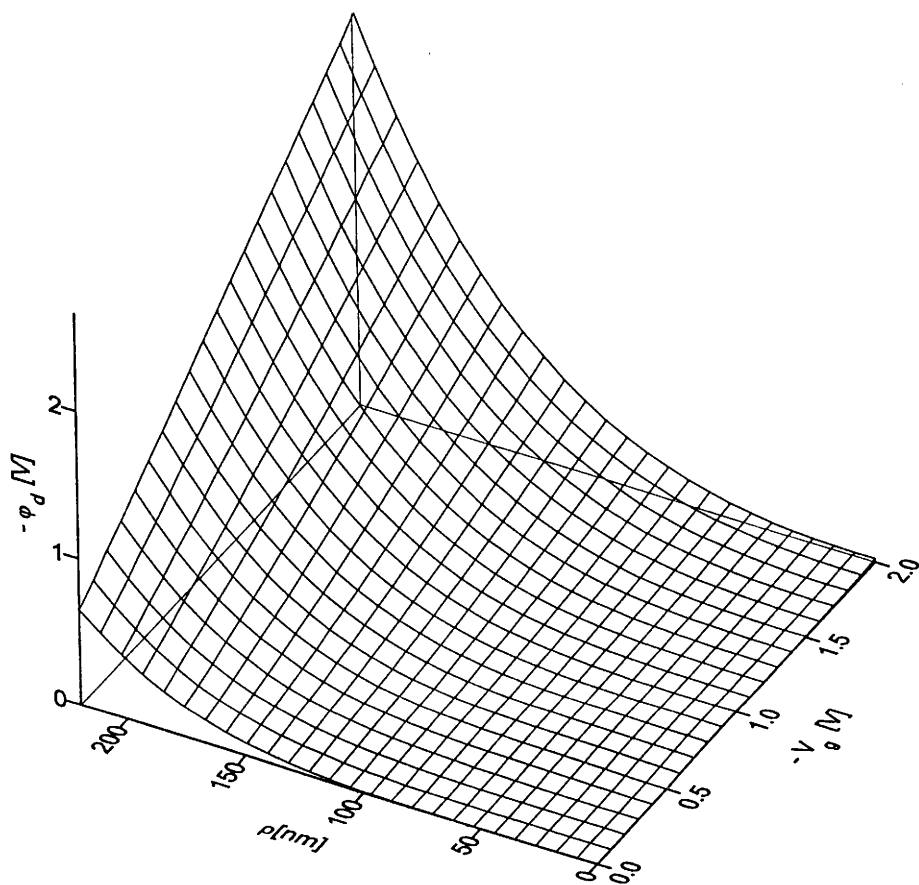


Fig. 4

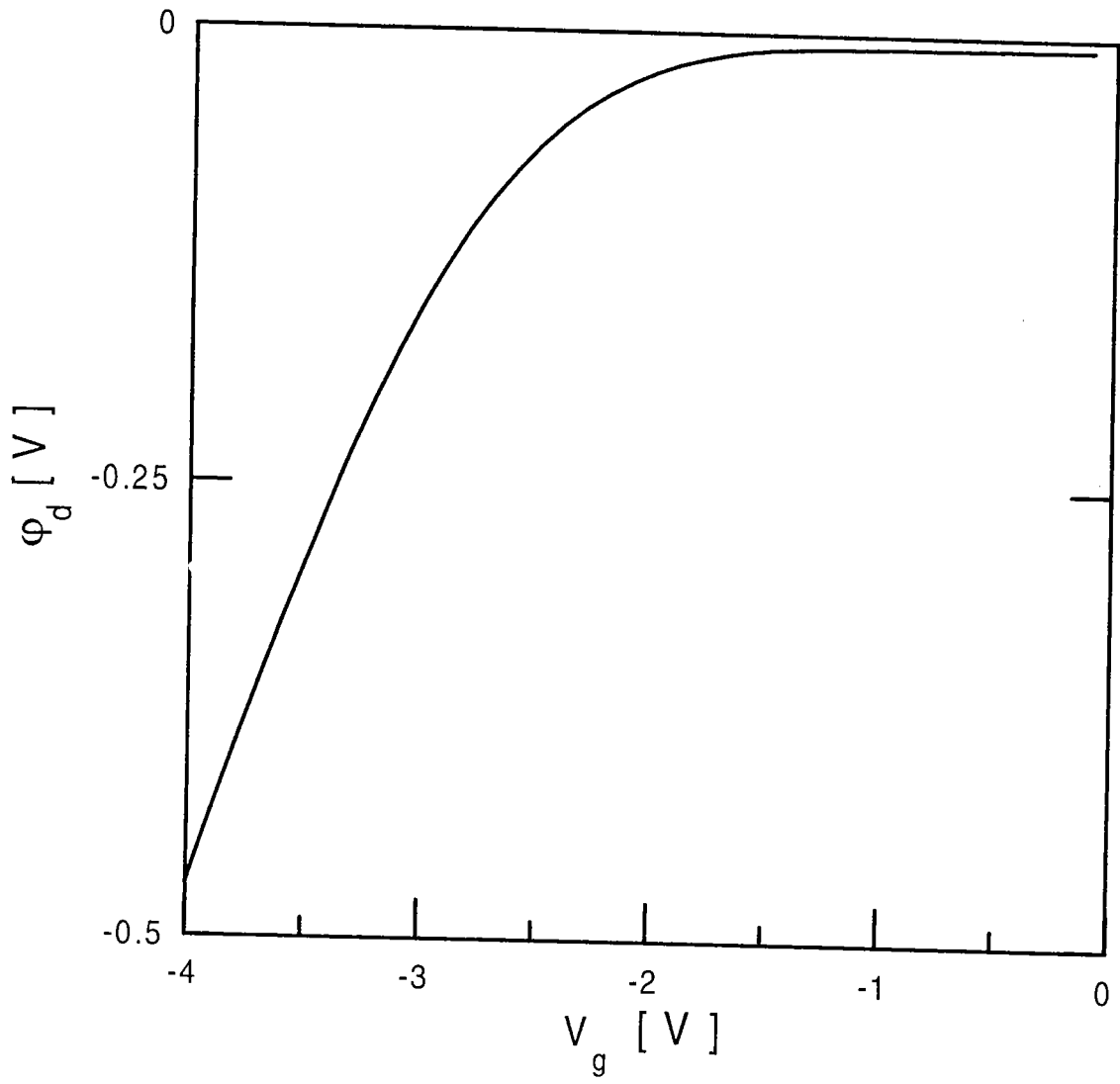


Fig. 5

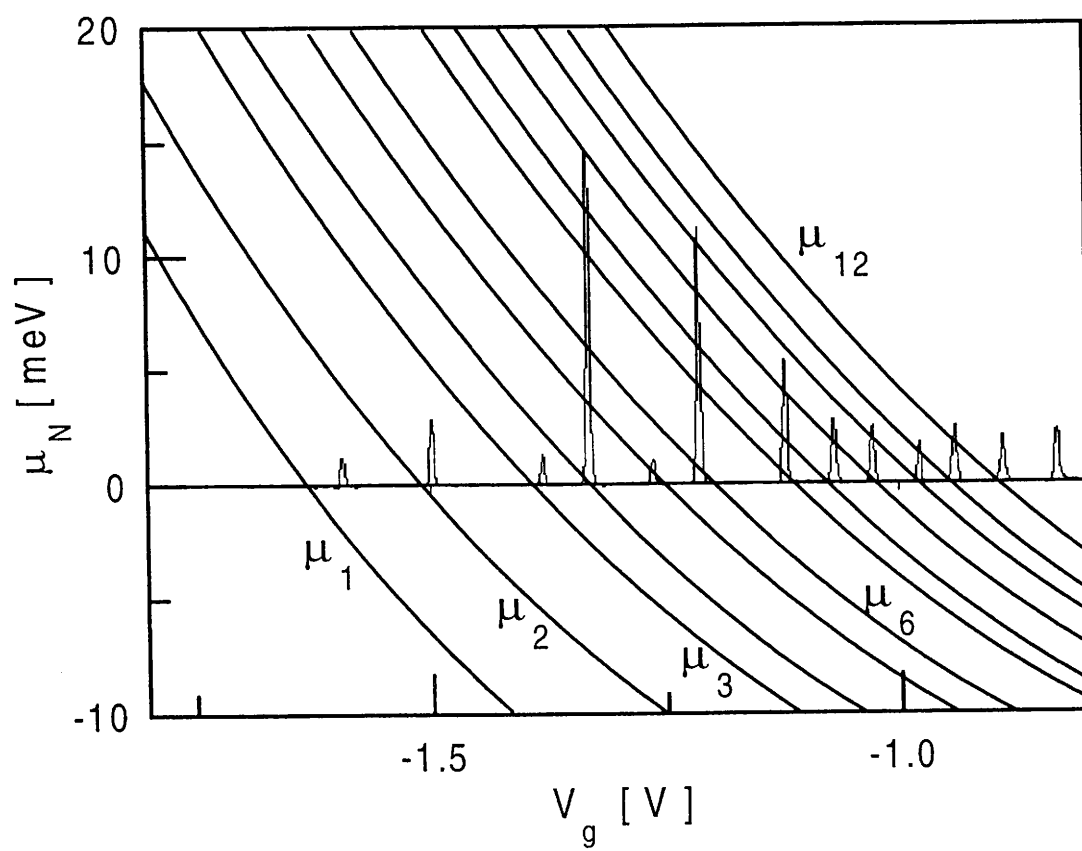
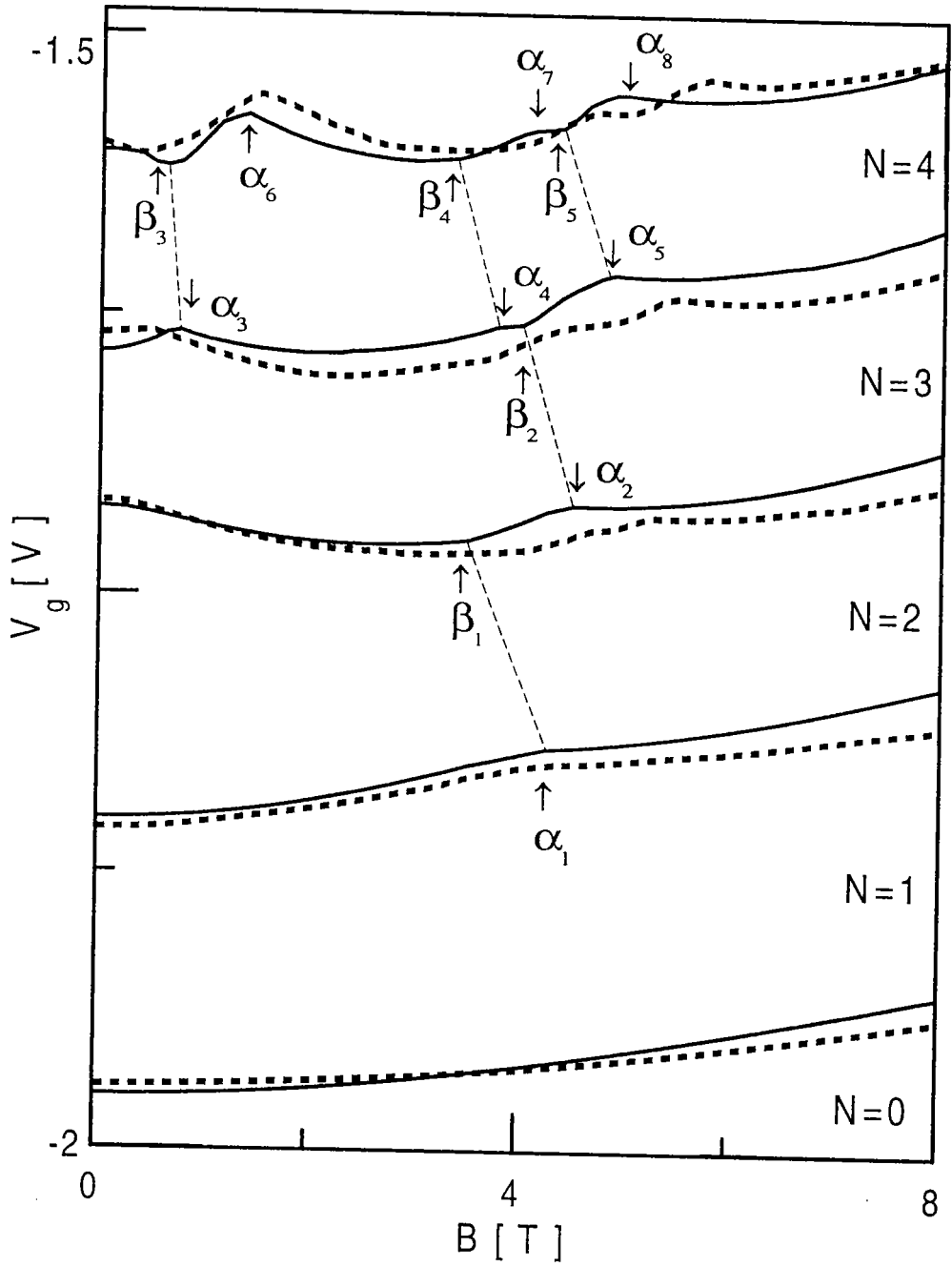


Fig. 6



Solution of Poisson-Schrödinger problem for single-electron transistor

S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski

*Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy (AGH),
Kraków, Poland*

(October 7, 1999)

Abstract

An outstanding problem of a quantitative description of electronic properties of a vertical gated quantum dot has been solved for the first time by a self-consistent approach to the Poisson and Schrödinger equations. We have calculated the confinement potential and determined the conditions for a single-electron tunnelling. A good agreement with experiment has been obtained for the twelve single-electron current peaks as a function of gate voltage V_g for source-drain voltage $V_{sd} = 0$, the bounds on diamond-shaped regions in the $V_g - V_{sd}$ plane, for which the flow of current is blocked, and the current-gate voltage characteristics in an external magnetic field.

PACS numbers: 73.20.Dx

A quantum dot (QD) is a semiconductor nanostructure, in which the space accessible for electrons is limited in all the three dimensions by the interfaces and/or external voltages applied to electrodes. Excess electrons confined in the QDs form bound states, which exhibit features of N -electron artificial atoms.¹⁻³ Among many types of QDs, fabricated by modern nanotechnology, the gated QDs (gate-controlled QDs)^{4,5} are especially interesting. In these QDs, it is possible to change the confinement potential by changing the gate voltage and therefore to modify the electronic properties of artificial atoms, which leads to a possibility of constructing of a single-electron transistor.⁴ Recently, very interesting transport-spectroscopy studies with the vertical gated QDs have been performed by Tarucha *et al.*⁵ and Kouwenhoven *et al.*⁶.

Until now, the remarkable results^{5,6} have been interpreted only qualitatively in the frame of a two-dimensional model.⁷⁻¹⁰ In these papers,⁷⁻¹⁰ the confinement potential was assumed to be parabolic and independent of the gate voltage. In our previous paper,¹¹ we have proposed a phenomenological model with an anharmonic confinement potential, which was assumed to be a linear function of the gate voltage. In the present paper, we present the first complete self-consistent solution of the three-dimensional Poisson-Schrödinger problem for the vertical gated QD and provide a full quantitative description of all the electronic properties observed^{5,6} in these QDs. Contrary to the previous studies,⁷⁻¹² the confinement potential is not assumed but calculated as a function of gate voltage, geometry of the nanodevice, and donor distribution.

The nanodevice^{4,5} has a nearly cylindrical shape and consists of several layers made from different materials. In the direction of the cylinder (z) axis, the geometry of the nanodevice is asymmetric with respect to the source and drain positions. However, the experimental results, in particular the Coulomb diamonds⁶, are almost perfectly symmetric with respect to the source-drain polarity. Therefore, we have assumed the model nanodevice, in which the layers are symmetrically placed in the z direction. The model nanostructure applied in the present paper is displayed in the inset of Fig. 1. The 40-nm high Schottky gate is placed on the side of the cylinder with the radius $R = 220$ nm close to the AlGaAs barriers

and 12-nm thick $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ layer, which forms a QD region. The undoped GaAs spacer separates the QD from a fluctuating field of single impurities. The ionized donors in the n -GaAs layers screen the electric field of the gate. A concentration of donors increases stepwise in the direction of the source and drain. Since the authors^{5,6} did not give accurate values of material parameters of the doped layers, we have assumed that there exist two n -GaAs layers with donor concentrations n_1 and n_2 , where $n_2 > n_1$. The first layer (n_1 -GaAs) determines the electronic properties of the QD for small gate voltages. For large enough gate voltage, all the donors in the first layer are ionized and the second n_2 -GaAs layer becomes effective in a screening. The thickness of the n_2 -GaAs layer has been taken on so large that the electric field vanishes near the source and drain for all the applied gate voltages. The above sequence of layers is symmetrically repeated on the other side of the InGaAs layer. This model nanostructure allows us to reproduce the electronic properties of the nanodevice⁵ and considerably simplifies calculations.

For the gate-controlled QD, we have elaborated a self-consistent method of solution of the Poisson and Schrödinger equations, which consists of several steps. In the first step, we calculate the confinement potential, which is treated as an external potential for the N -electron problem solved in the last step by the Hartree-Fock method. The potential energy $U_{conf}(\mathbf{r})$ of the confinement of an excess electron in the QD is given by

$$U_{conf}(\mathbf{r}) = U_{db}(z) - e\varphi_d(\mathbf{r}) , \quad (1)$$

where $U_{db}(z)$ is the potential energy of the electron in the GaAs/AlGaAs/InGaAs double barrier and e is the elementary charge. The potential φ_d , which originates from the voltages applied to the external electrodes and the ionized donors in n -GaAs layers, is calculated from the Poisson equation

$$\nabla^2\varphi_d(\mathbf{r}) = -\rho_d(\mathbf{r})/\epsilon_0\epsilon , \quad (2)$$

where $\rho_d(\mathbf{r})$ is the density of the charge of ionized donors, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, and ϵ is the static dielectric constant of GaAs. Since the experiments⁵ were performed at

very low temperatures (~ 200 mK), we assume that the donor at the position \mathbf{r} becomes ionized, if the total potential energy $U(\mathbf{r})$ of the electron is larger than the binding energy of the electron on the donor center. The potential energy of the electron $U(\mathbf{r}) = -e\Phi(\mathbf{r})$ is determined by the electrostatic potential $\Phi(\mathbf{r}) = \varphi_d(\mathbf{r}) + \varphi_e(\mathbf{r})$, where $\varphi_e(\mathbf{r})$ is the potential of the field created by the electrons confined in the QD and is calculated as follows:

$$\varphi_e(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{n=1}^{N-1} \int d^3r' \frac{|\psi_n(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3)$$

In Eq. (3), the sum runs over all the occupied ($N - 1$) one-electron states, whose wave functions $\psi_n(\mathbf{r})$ are obtained by the Hartree-Fock method. Such a treatment provides a stationary description of tunnelling of the N th electron through the dot, which is valid if the probability of finding of the tunnelling electron inside the dot is much smaller than that outside the dot.

When solving Poisson equation (2), we have put the boundary conditions, which take into account external voltages applied to the leads and the free charge of the leads (with the image charges of electrons in the dot included). These boundary conditions have been put on the total potential $\Phi(\mathbf{r})$ on the surface of the cylinder. Because the source and drain form ohmic contacts, we take on $\Phi(\mathbf{r}_{source}) = V_s$ and $\Phi(\mathbf{r}_{drain}) = V_d$, where V_s and V_d are the source and drain voltages, respectively. Since the metal gate is in contact with an undoped semiconductor, we take into account the Schottky barrier $\phi_B = 0.65$ eV, which leads to the boundary condition: $\Phi(\mathbf{r}_{gate}) = V_g - \phi_B$. Moreover, we require that the normal derivatives of $\Phi(\mathbf{r})$ vanish on the side surface of the cylinder between the leads. Poisson equation (2) has been solved by the relaxation method in the cylindrical coordinates (ρ, z) on the finite-difference mesh ($\rho_i = i\Delta\rho, z_j = j\Delta z$), which leads to the numerical solutions $\varphi_d(\rho_i, z_j)$. Due to the small thickness of the QD, we take into account the values of the potential φ_d for $z = 0$, i.e., $\varphi_d(\rho, 0)$. Since an analytic form of the potential is more convenient in the Hartree-Fock method, we have fitted the following sixth-order polynomial to the numerical results obtained from the Poisson equation:

$$\tilde{\varphi}(\rho) = v_0 + \alpha_2\rho^2 + \alpha_4\rho^4 + \alpha_6\rho^6. \quad (4)$$

Form (4) is used in Eq. (1) to calculate the confinement potential energy. Fig. 1 displays the numerical solutions of the Poisson equation and fitted polynomials of the sixth and second order for different gate voltages. We note the considerable deviations of the solutions of the Poisson equation from the parabolic potential and their strong dependence on the gate voltage. These properties of the confinement potential, being in contradiction with the commonly used parabolic, gate-voltage independent, confinement potentials,⁷⁻¹⁰ are crucial to explaining the transport-spectroscopy data.^{5,6}

In the last step, we solve the eigenvalue problem for the N -electron system by the Hartree-Fock method with the potential energy of the external field assumed to be $U_{ext}(\mathbf{r}) = U_{conf}(\mathbf{r})$. In the Hartree-Fock method, we apply the one-electron wave functions expanded in the Gaussian basis.^{11,13} The electron probability density depends on the confinement potential, which is determined by the concentration of the ionized donors. Due to the Coulomb coupling between the excess electrons and donor ions, the Poisson and Schrödinger equations have to be solved self-consistently. This process is repeated until self-consistency of the electrostatic potential and Hartree-Fock solutions is reached.

The actual shape of the vertical QD¹⁴ can deviate from the ideal cylindrical form. We have taken into account this asymmetry and introduced an anisotropy of the QD as a small perturbation of the rotational symmetry. We have found that the small anisotropy slightly changes the ground-state energy of the N -electron artificial atom, which leads to a better agreement with experiment. The anisotropy has been included in the Hartree-Fock method by replacing variable ρ in Eq. (4) by $\tilde{\rho}$, where $\tilde{\rho}^2 = (1 + \gamma)^2 x^2 + (1 - \gamma)^2 y^2$ and γ is the anisotropy parameter. Since not all the parameters of the QD⁵ are known with a sufficient precision, we have adjusted the values of donor concentrations n_1 and n_2 , anisotropy parameter γ , and potential-well depth U_0 , slightly changing their nominal values, in order to obtain an agreement with experiment. This leads to the following values: $n_1 = 6.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $n_2 = 17.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $\gamma = 0.035$, and $U_0 = -55 \text{ meV}$ (energy of InGaAs conduction band bottom with respect to that of GaAs spacer). The nominal value of n_1 was estimated¹⁵ to be $7.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Moreover, we have set the electron effective

band mass to be 0.065 of the electron rest mass, $\epsilon = 12.6$, and the AlGaAs barrier height = 220 meV. We have checked that the present results are not sensitive to small changes of the parameters.¹⁶

The self-consistent solution of the Poisson-Schrödinger problem provides the ground-state energy E_N of the N -electron artificial atom. The occupancy of electronic shells is determined by the cylindrical symmetry of the problem (the influence of the anisotropy is small). Therefore, the first three shells are filled by 2, 4, and 6 electrons. The present calculations have been performed for these shells, i.e., for $N = 1, \dots, 12$ electrons. In Fig. 2, we plot the calculated chemical potential $\mu_N = E_N - E_{N-1}$ as a function of V_g for $V_s = V_d = 0$. When considering the tunnelling of the N th electron, the energies E_N and E_{N-1} are calculated with the use of the same confinement potential. Therefore, in the calculations of both the terms in μ_N , the energies of an environment are the same and cancel out. In this way, the chemical potential μ_N takes as well into account the interaction of the electrons confined in the dot with the environment. The current can flow through the gated QD even if $V_s - V_d \simeq 0$ provided that chemical potential μ_N is aligned with the Fermi energy of the source and drain. Since we have set the Fermi energy of the source to be equal to zero, the straight line in Fig. 2 corresponds to $V_s = V_d = 0$. The crossing points of μ_N with this line allow us to determine the values of gate voltage, for which the current peaks appear. The calculated relative positions of the peaks very well agree with experimental results⁵ and show that the electronic shells are filled according to Hund's rule.

We have also determined the conditions for the current to flow under the source-drain voltage applied. The calculated lower (upper) bounds on the voltages, above (below) which the source-drain current can flow, are reported in Fig. 3. The experimental data,⁶ i.e., the positions of current peaks on the $V_g - V_{sd}$ plane, are shown by shaded regions. The white, diamond-shaped, regions correspond to the values of voltages, for which the current does not flow through the nanodevice, i.e., the electron tunnelling is blocked. To the best of our knowledge, we have obtained the first theoretical results for the Coulomb diamonds in the frame of the quantum-mechanical approach, which very well agree with the experimental

data⁶.

We have extended the present approach to the case of external magnetic field applied in the z direction. Fig. 4 displays the gate voltage, for which the electrons tunnel through the QD in the magnetic field for $V_{sd} = 0$. Solid curves in Fig. 4 are obtained from chemical potentials μ_N , converted into the gate voltage similarly as in Fig. 2. The cusps in the curves in Fig. 4 result from the changes of the spin-orbital configuration of the ground state of the N -electron artificial atom in the magnetic field. Since the condition for the flow of current is determined by the chemical potential of the electrons confined in the QD, each change of the N -electron ground state is seen two times as the cusps in the curves, which correspond to the tunnelling of the N th electron (arrows) and $(N + 1)$ th electron (triangles). The cusps resulting from the same ground-state transformation are connected by thin dashed lines in Fig. 4. If the gate voltage becomes less negative, the lateral confinement potential is more flat (cf. Fig. 1) and the confined electrons become weakly localized. Since the magnetic field more strongly affects the weakly localized electrons, the magnetic-field induced transformation of the ground state appears at lower critical field for the increasing gate voltage. The gate-voltage dependence of the confinement potential is of crucial importance in the explanation of the observed⁵ changes of critical magnetic fields. The present approach has allowed us to obtain all the ground-state transformations¹⁶ observed in experiment⁵.

In summary, we have solved the outstanding problem of the quantitative interpretation of transport-spectroscopy results for the vertical gated quantum dots and obtained the first complete theoretical description of the electronic properties of these nanostructures.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is partly supported by the Polish Government Scientific Committee (KBN Grant No. 2P03B 5613).

REFERENCES

- ¹ P.A. Maksym and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).
- ² M.A. Kastner, *Phys. Today* **46**, No. 1, 24 (1993).
- ³ R.C. Ashoori, *Nature* **379**, 414 (1996).
- ⁴ D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, *Semicon. Sci. Technol.* **11**, 388 (1996).
- ⁵ S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, and L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613 (1996).
- ⁶ L.P. Kouwenhoven, T.H. Oostrekamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eta, D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, *Science* **278**, 1788 (1997).
- ⁷ M. Eto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3924 (1997).
- ⁸ S. Nagaraja, P. Matagne, V.-Y. Thean, J.-P. Leburton, T.-H. Kim, and R.M. Martin, *Phys. Rev. B.* **56**, 15752 (1997).
- ⁹ H. Tamura, *Physica B* **249-251**, 210 (1998).
- ¹⁰ O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, *Physica B* **256-258**, 147 (1998).
- ¹¹ B. Szafran, S. Bednarek, and J. Adamowski, *Acta Phys. Pol. A* **94**, 555 (1998).
- ¹² T. Ezaki, N. Mori, and C. Hamaguchi, *Phys. Rev. B* **56**, 6428 (1997).
- ¹³ S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **59**, 13036 (1999).
- ¹⁴ M. Eto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2244 (1997).
- ¹⁵ T.H. Oosterkamp, W.G. van der Wiel, L.P. Kouwenhoven, D.G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha – unpublished.
- ¹⁶ A detailed discussion of the dependence of the properties of the nanodevice on the geometry and donor concentrations will be given elsewhere.

FIGURES

FIG. 1. Potential energy ($-e\varphi_d$) calculated from Eq. (2) (symbols) and fitted with polynomials of the sixth (solid curves) and second (dashed curves) order as a function of ρ and gate voltage V_g . Inset: Schematic of the model nanodevice applied in the present calculations. The thicknesses of layers are given in the parentheses.

FIG. 2. Chemical potential (solid curves) calculated for $N = 1, \dots, 12$ electrons confined in the QD as a function of gate voltage. The zero on the energy scale corresponds to the Fermi energy of the source and drain for $V_s = V_d = 0$. The measured [5] peaks of source-drain current are also shown.

FIG. 3. Coulomb diamonds: solid curves show the upper (lower) bounds on the gate and source-drain voltages, below (above) which the source-drain current flows. Shaded regions show the measured positions of current peaks.

FIG. 4. Magnetic-field dependence of calculated (solid curves) and measured [5] (dashed curves) gate voltage, for which the current peak appears for $V_{sd} = 0$. The occupied one-electron orbitals of N -electron artificial atoms are conventionally labelled according to the cylindrical symmetry: s, p, d, f, g denote the z component of angular orbital momentum $M = 0, 1, 2, 3, 4$ (in units \hbar), respectively, and \pm are the signs of M . Cusps, resulting from the ground-state transformations, are marked by arrows and triangles (see text).

Fig. 1

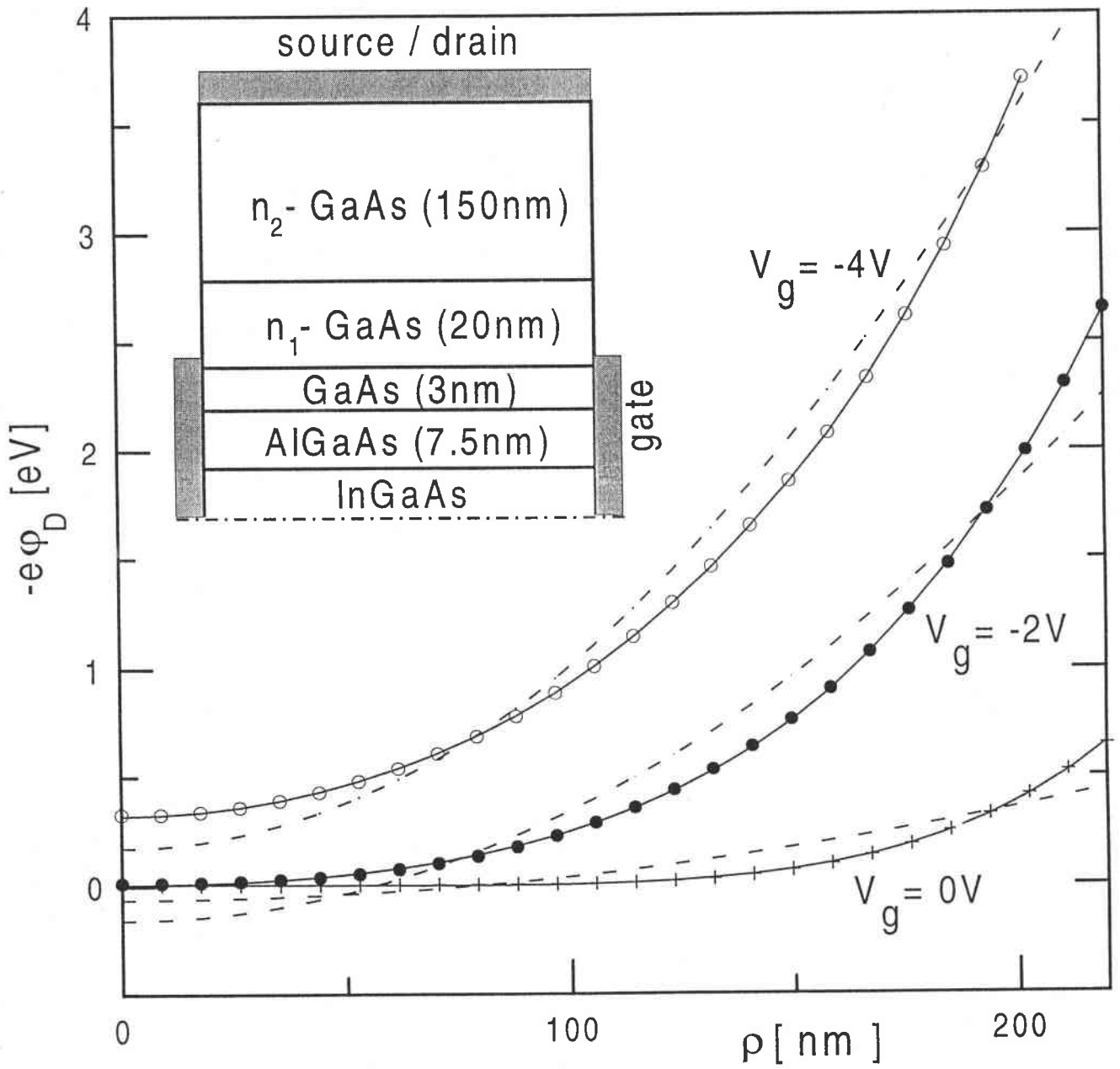


Fig. 2

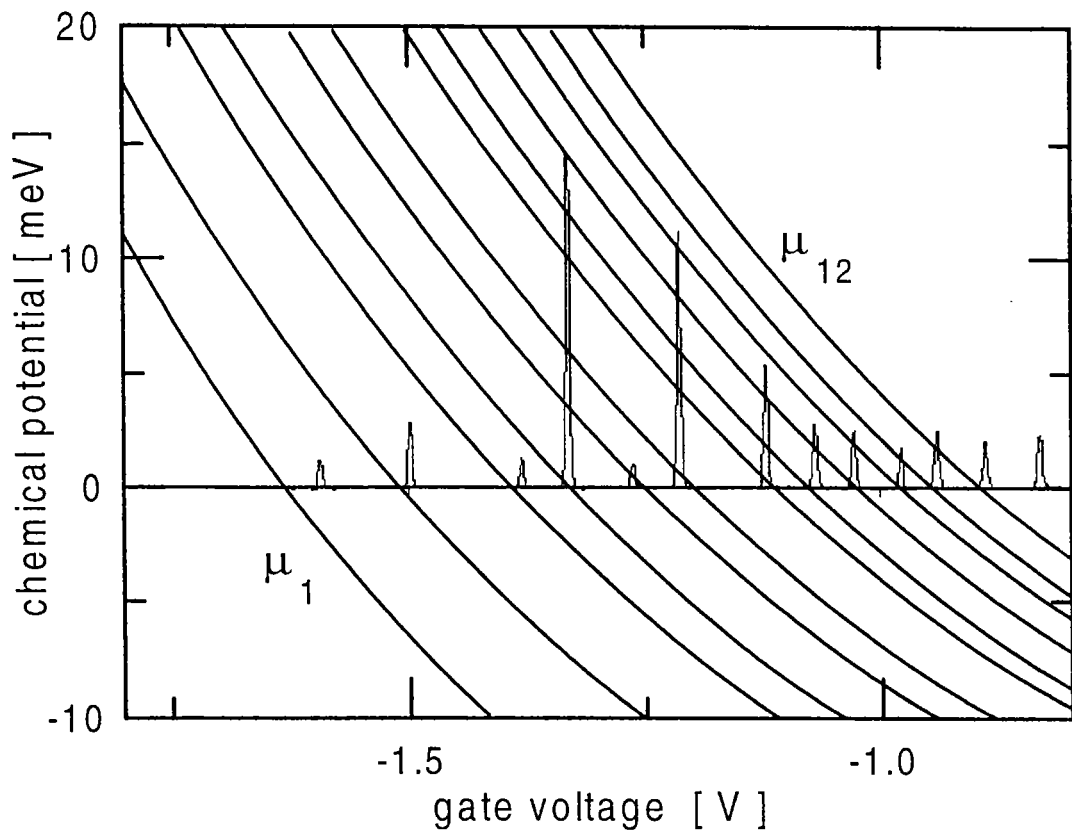


Fig. 3

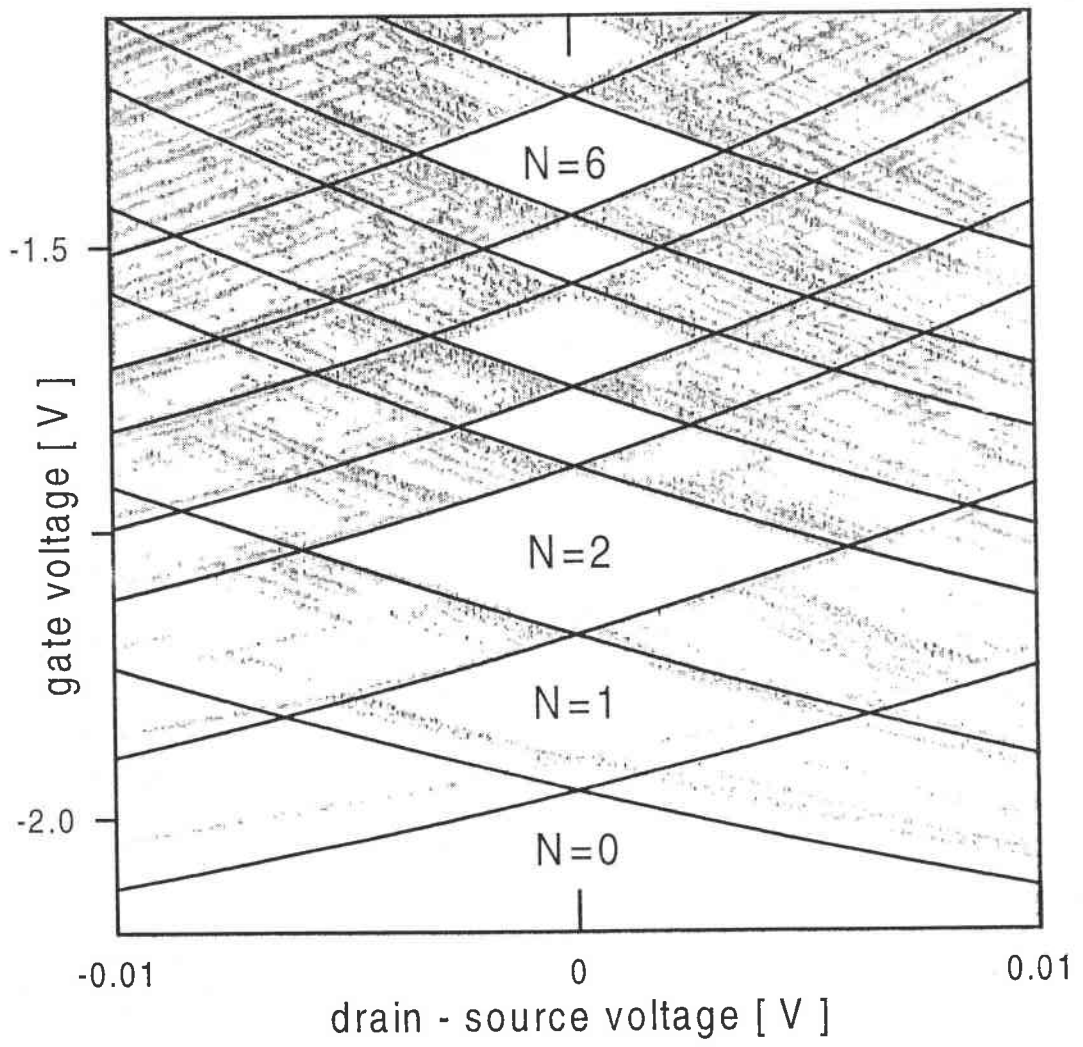
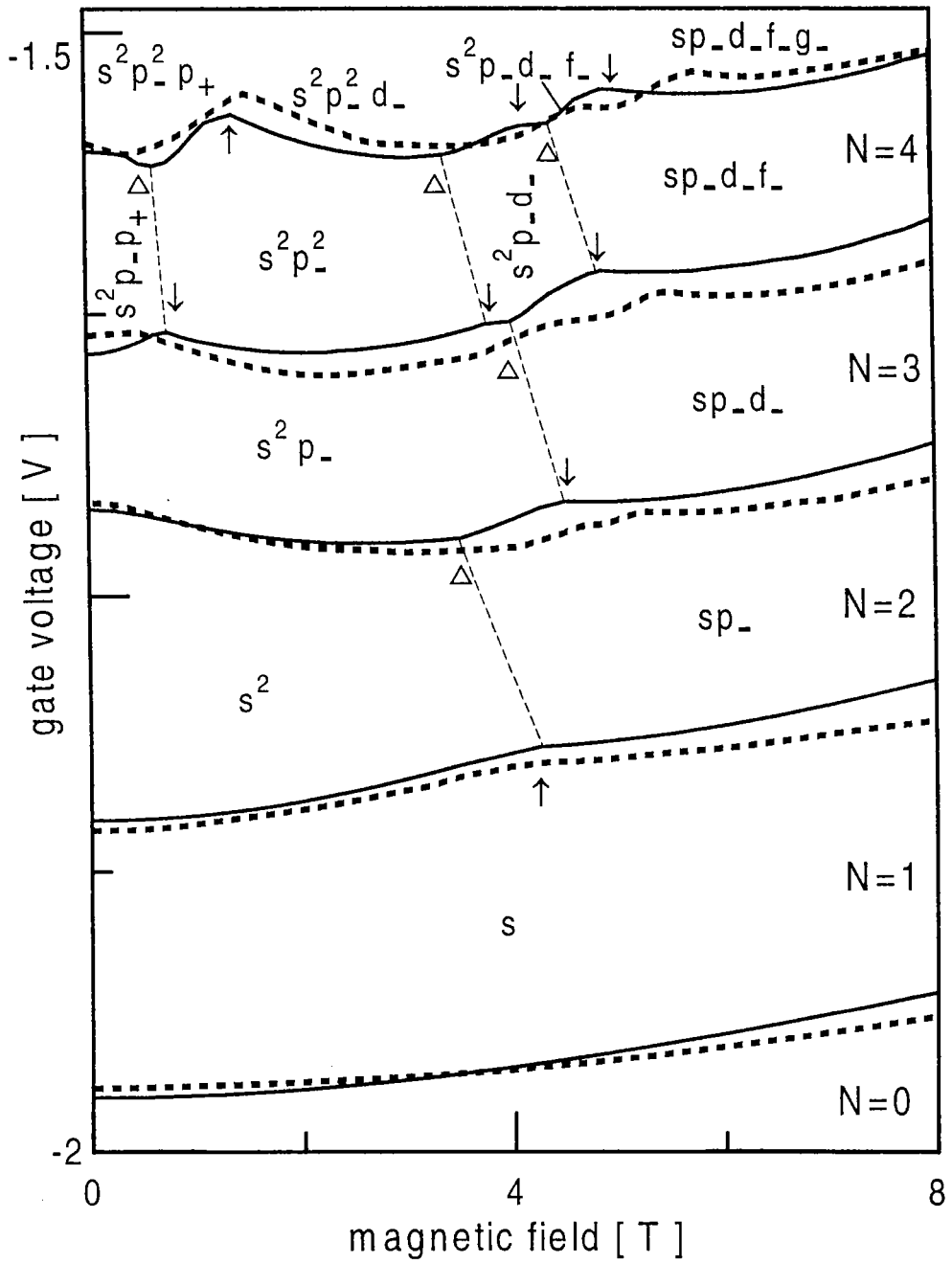


Fig. 4



Proc. of the XXVII Intern. School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 1998

THEORETICAL DESCRIPTION OF SHELL FILLING IN CYLINDRICAL QUANTUM DOTS

B. SZAFRAŃ, S. BEDNAREK AND J. ADAMOWSKI

Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Technical University (AGH)
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

A theoretical quantitative description is given for non-periodic oscillations observed in a current vs. gate voltage characteristics of cylindrical quantum dots. Energy eigenvalues and chemical potentials for a system of N confined electrons ($N = 1, \dots, 13$) are calculated by the unrestricted Hartree-Fock method with a confinement potential proportional to the gate voltage. The positions of the observed peaks of the current are reproduced with a very good accuracy. The non-periodicity of the characteristic is explained as a result of the shell filling, which is a signature of the quantum Coulomb blockade.

PACS numbers: 73.20.Dx

Recently, the non-periodic pattern of peaks has been observed [1] in the current-gate voltage characteristics of InGaAs/AlGaAs cylindrical quantum dots (QDs). This property cannot be explained by the classical Coulomb blockade model [2] and is tentatively attributed [1] to a filling by electrons of the shells in an artificial atom, which is formed in the QD region. According to the classical Coulomb blockade model, the energy, which is necessary to add one electron to the QD, is approximately equal to the charging energy of a capacitor, which corresponds to the QD. This model predicts the equal spacing between the peaks of the current observed as a function of the gate voltage, i.e., the periodic pattern of peaks. Such a behavior was observed in the QDs, which contained a large number (several tens) of electrons [2]. The new feature observed by Tarucha et al. [1] resulted from the possibility of decreasing the number of electrons in the QD to 0 by increasing the gate voltage. For a small number of electrons, the current-gate voltage characteristic clearly shows the quantum properties of the electron system. Ezaki et al. [3] calculated the electronic structure in circular quantum dots, which exhibit some similarity to the fabricated nanostructures [1]. An attempt of theoretical description of the experimental results [1] has been undertaken by Nagaraja et al. [4]. The authors approximated the real cylindrical nanostructure [1] by a rectangular box, which yielded the results that only qualitatively corresponded to the experimental data [1]. In the present work, we provide a quantitative quantum-mechanical description of the observed [1] shell-filling effects. For this purpose, we study the many-electron system, which is subjected to

the three-dimensional gate-voltage-dependent confinement potential of cylindrical symmetry.

The cylindrical QD [1] is determined by the ring-shaped side-gate electrode and two vertically placed $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ barriers. The inner QD region is made of $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$, its radius is 250 nm, the barriers are spaced by 12 nm. The source and drain electrodes are mounted at the upper and lower sides of the cylinder. The entire nanostructure is grown on the GaAs substrate. In order to describe the excess electrons in this QD, we apply the effective-mass approximation and assume that the confinement potential acting on electrons possesses the cylindrical symmetry and can be separated into the vertical $[V_{\parallel}(z)]$ and lateral $[V_{\perp}(\rho)]$ components. [We denote the cylindrical coordinates by (ρ, z, ϕ) .] The potential $V_{\parallel}(z)$ is taken on as the rectangular potential well of finite depth, i.e., the corresponding potential energy $U_{\parallel}(z)$ of electrons takes on the values: $U_{\parallel}(z) = -180$ meV inside the QD, i.e., for $|z| < 6$ nm, and $U_{\parallel} = 0$ otherwise. The lateral confinement results from the negative voltage applied to the gate electrode, which repulses the electrons towards the QD axis and simultaneously raises the potential energy of the electrons in the QD with respect to the Fermi level of the source-drain system. We assume that the electron potential energy resulting from the lateral confinement is proportional to the gate voltage V_{gate} and has the form

$$U_{\perp}(\rho) = eV_{\text{gate}}(\alpha + \beta\rho^2 + \gamma\rho^4), \quad (1)$$

where e is the charge of electron, α , β , and γ are treated as adjustable parameters. The form of the confinement potential used in the present paper is suggested by the approximate analytical solutions of the Poisson equation for the considered nanostructure. The conduction-band minimum of the AlGaAs barrier in the absence of the gate voltage is set equal to zero and taken as the reference energy.

We consider the system of N electrons, which are subjected to the confinement potential and interact between themselves via the screened Coulomb interactions. The changes of the dielectric constant ϵ and the electron effective band mass m_e at the dot/barrier interface have been neglected. We take on the values of these material parameters, which correspond to the $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$ alloy, i.e., $\epsilon = 10.96$ and $m_e/m_{e0} = 0.065$.

We solved the eigenvalue problem for N interacting electrons ($N = 1, \dots, 13$) confined in the QD with the help of the self-consistent unrestricted Hartree-Fock method. More details about the application of the Hartree-Fock method to quantum dots can be found, e.g., in Ref. [5]. In the present work, the one-electron orbitals were taken on as the linear combinations

$$\exp(-bz^2) \sum_{mnp} c_{mnp} x^m y^n \exp[-a(x^2 + y^2)/p], \quad (2)$$

where a , b , and c_{mnp} are the variational parameters, $x^2 + y^2 = \rho^2$, and the other parameters take on the following values: $m, n = 0, \dots, 3$, and $p = 1, \dots, 4$. The z -dependent part of the wave function corresponds to the ground state only, since the energy-level separations resulting from the size quantization in the z -direction are large due to the small thickness of the InGaAs layer. Therefore, for the consid-

ered numbers of electrons ($N \leq 13$), only the ground state for the motion in the z -direction is occupied. For $N = 13$, the convergence of the variational procedure was achieved already for 28 elements used in expansion (2).

The ground-state energies E_N for N electrons in the QD calculated as functions of the gate voltage V_{gate} allow us to obtain the chemical potentials according to the formula: $\mu_N = E_N - E_{N-1}$. Using the calculated chemical potentials, we find the position of peaks in the current-gate voltage characteristics (Fig. 1). For

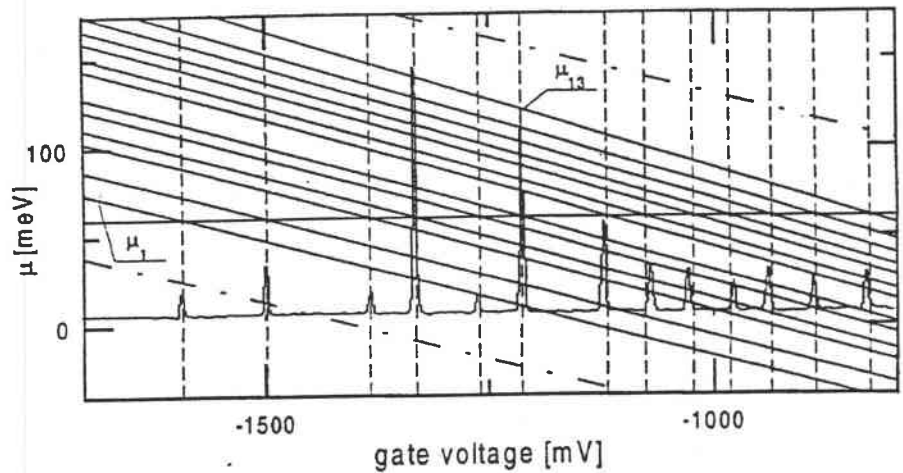


Fig. 1. Chemical potentials μ_N for $N = 1, \dots, 13$ electrons as functions of the potential energy of the gate electrode. The measured [1] current-gate voltage characteristic is also shown. The horizontal solid line shows the Fermi energy of the source-drain system at zero source-drain voltage and the vertical dashed lines show the positions of peaks predicted in the present paper. The lower (upper) dashed line corresponds to the potential-energy minimum inside the QD (barrier) region.

a negligibly small source-drain voltage, the energy levels of the QD are filled by the electrons up to the common Fermi level of the source-drain system. According to the Coulomb blockade model, the N -th peak in the current-gate voltage characteristic appears if an alignment takes place between the chemical potential of the N -electron artificial atom and the Fermi level of the source-drain system. In this case, the number of electrons confined in the QD oscillates between $N - 1$ and N . The chemical potential μ_1 of one electron, which corresponds to the gate voltage for the first peak, yields the Fermi energy of the source-drain system (cf. horizontal solid line in Fig. 1). We assume that this Fermi energy is independent of the gate voltage. The results of the present calculations exactly reproduce the positions of the first thirteen peaks (Fig. 1) if the parameters of the lateral confinement potential [cf. Eq. (1)] take on the following values: $\alpha = 0.129$, $\beta = 2.19 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$, and $\gamma = 3.75 \times 10^{-8} \text{ nm}^{-4}$. Figure 1 shows the first peaks in the current-gate voltage characteristic observed [1] for the very small source-drain voltage ($250 \mu\text{V}$). Solid curves display the calculated chemical

potentials μ_1, \dots, μ_{13} . The two dashed-dotted curves show the dependence of the position of the potential-energy minimum (for $\rho = 0$) inside the QD region (lower curve) and inside the barrier region (upper curve) on the applied gate voltage.

In Fig. 1 we see that the separations between the certain peaks increase, namely, between the 2nd and 3rd, 6th and 7th, and 12th and 13th peaks. This effect results from the filling by electrons of the subsequent shells of an artificial atom formed in the QD region. The first three shells are filled by 2, 4, and 6 electrons. These numbers are equal to the degrees of degeneracy of the first three energy levels for the two-dimensional harmonic potential. This fact can be used in the interpretation of the present results, since the qualitative properties of electrons confined in the two-dimensional harmonic potential and the potential corresponding to Eq. (1) are similar. We note that for large numbers of electrons the QD exhibits the classical Coulomb blockade effect [2] with the periodic spacing between the peaks.

We have found that the role of the anharmonic term in Eq. (1) is crucial for a correct quantitative description of the experimental data [1]. Without this term, we can reproduce the positions of the first six peaks in Fig. 1, which corresponds to the filling of the first two shells. The anharmonic potential energy in Eq. (1) leads to a stronger localization of electrons in the central QD region, which increases the chemical potentials of the electronic system. Figure 2 shows the charge density calculated for 12 electrons and the harmonic and anharmonic confinement

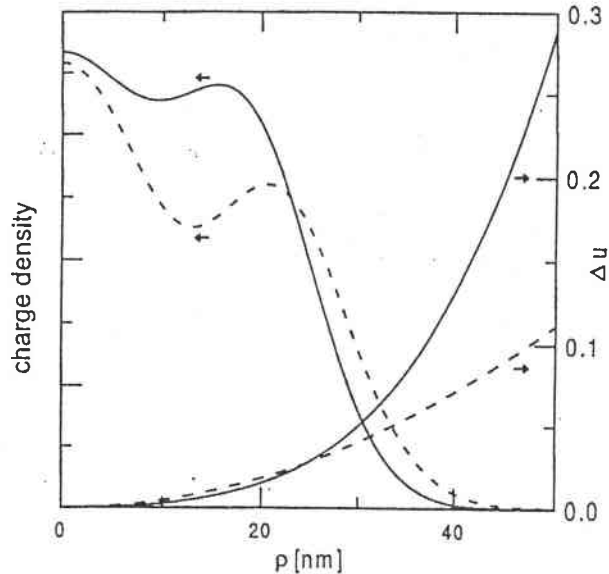


Fig. 2. Charge density (in arbitrary units) calculated for 12 electrons in the QD under the gate voltage $V_{\text{gate}} = -850$ mV (left scale) and the values of $\Delta u = [U_{\perp}(\rho) - U_{\perp}(0)]/|eV_{\text{gate}}|$ (right scale) as functions of QD radius ρ . Solid (dashed) curves correspond to the anharmonic (harmonic) interaction.

potential. The effect of the stronger electron localization is clearly visible for the anharmonic interaction.

In summary, the present paper provides the first quantitative explanation of the quantum Coulomb blockade in cylindrical quantum dots. This effect results from the quantum many-particle properties of the confined electron system. In a future research, it would be interesting to calculate the confining potential by solving numerically the Poisson equation and to extend the theoretical description to the case of non-zero source-drain voltages.

References

- [1] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613 (1996).
- [2] M. Kastner, *Phys. Today* **46**, 24 (1993).
- [3] M. Ezaki, N. Mori, C. Hamaguchi, *Phys. Rev. B* **56**, 6428 (1997).
- [4] S. Nagaraya, P. Matagne, V.-Y. Thean, J.-P. Leburton, Y.-H. Kim, R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **56**, 15752 (1997).
- [5] M. Fujito, A. Natori, H. Yasunaga, *Phys. Rev. B* **53**, 9952 (1996).

*Chciałbym w tym miejscu wyrazić głęboką wdzięczność panu profesorowi **Januszowi Adamowskiemu** i panu doktorowi habilitowanemu **Stanisławowi Bednarkowi**, z których pomocy, głębokiej wiedzy i wieloletniego doświadczenia korzystałem prowadząc badania i przygotowując rozprawę. Serdecznie dziękuję profesorowi **Bernardowi Stébé** za współpracę. Dziękuję również wszystkim **Pracownikom Zakładu Fizyki Teoretycznej i Komputerowej** za stworzenie miłej atmosfery w zespole, **Rodzicom** za wsparcie finansowe i **Joli** za cierpliwość.*

Praca była częściowo finansowana z grantu KBN numer 2P03B03416.

5. Cylindryczne kropki kwantowe	54
5.1. Wstęp	54
5.2. Model teoretyczny	56
5.3. Dyskusja wyników spektroskopii pojemnościowej	59
5.4. Opis teoretyczny wyników spektroskopii pojemnościowej	62
5.5. Wpływ geometrii na własności elektronowe kropek kwantowych	65
5.6. Podsumowanie	68
6. Kropka kwantowa sterowana bramką	69
6.1. Urządzenie używane w pomiarach	69
6.2. Struktura modelowa używana w obliczeniach	71
6.3. Rozwiązanie równania Poissona	71
6.4. Równanie Schrödingera dla układu N uwięzionych elektronów	74
6.5. Samouzgodnione rozwiązanie problemu Poissona-Schrödingera	76
6.6. Parametry fizyczne modelu	77
6.7. Potencjał elektrostatyczny	79
6.8. Blokada kulombowska	80
6.9. Piki prądu dla zaniedbywalnej różnicy napięć źródło-dren	82
6.10. Diamenty kulombowskie	84
6.11. Piki prądu w zewnętrznym polu magnetycznym	84
6.12. Dyskusja	87
6.13. Podsumowanie	88
7. Podsumowanie rozprawy	90
Uzupełnienie I. Wpływ skoku masy efektywnej na granicy dwóch ośrodków na własności uwięzionych elektronów	92
Uzupełnienie II. Konstrukcja próbnej funkcji falowej dla dwóch i trzech uwięzionych elektronów	95
Literatura autorska	97
Literatura	99

Spis treści

1. Wprowadzenie	1
2. Korelacja elektron-elektron w kropkach kwantowych	6
2.1. Wstęp	6
2.2. Model teoretyczny	6
2.3. Wyniki	9
2.4. Dyskusja	13
2.5. Podsumowanie	15
3. Elektrony w sferycznych kropkach kwantowych	16
3.1. Wstęp	16
3.2. Model teoretyczny	17
3.3. Układy dwu- i trójelektronowe	21
3.3.1. Metoda wariacyjna	21
3.3.2. Efekty korelacyjne	22
3.3.3. Poziomy energetyczne	23
3.3.4. Wiązanie elektronów i pojemność kwantowa kropek	25
3.3.5. Dipolowe przejścia optyczne	26
3.3.6. Podsumowanie	29
3.4. Układy wieloelektronowe	31
3.4.1. Nieograniczona metoda Hartree-Focka	31
3.4.2. Pojemność kwantowa kropki	35
3.4.3. Potencjały chemiczne	40
3.4.4. Rozkład gęstości ładunku	42
3.4.5. Podsumowanie	42
4. Stany donorowe w sferycznych kropkach kwantowych	43
4.1. Wstęp	43
4.2. Model teoretyczny, problem energii wiązania	44
4.3. Wyniki obliczeń testowych	46
4.4. Związane stany wzbudzone centrów donorowych D^- i D^{2-}	48
4.5. Dipolowe przejścia optyczne w domieszkowanych kropkach kwantowych	50
4.6. Wpływ domieszki na potencjały chemiczne	51
4.7. Podsumowanie	52

Rozdział 1. Wprowadzenie

Prezentowana rozprawa poświęcona jest teoretycznemu opisowi własności elektronowych półprzewodnikowych kropek kwantowych. Półprzewodnikowe kropki kwantowe są jednym z typów nanostruktur półprzewodnikowych, które w ostatnich latach stały się przedmiotem intensywnych badań. Badania te posiadają istotne znaczenie zarówno poznawcze jak i aplikacyjne, ponieważ ich celem jest z jednej strony obserwacja i wyjaśnianie nowych zjawisk fizycznych, a z drugiej – próba skonstruowania elementów elektronicznych o nowych możliwościach technicznych. Celem podjętych badań, których wyniki przedstawiono w niniejszej rozprawie było wyjaśnienie nowych jakościowo własności układów elektronowych uwięzionych w kropkach kwantowych oraz potrzeba ilościowego opisu niedawno przeprowadzonych doświadczeń spektroskopii pojemnościowej i transportowej kropek kwantowych. W ramach tych badań wyjaśniono problemy, które nie zostały rozwiązane przez innych autorów we wcześniejszych pracach. Wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie zostały przedstawione w pracach [A1-A17].

Nanostrukturami półprzewodnikowymi [1] nazywamy układy półprzewodnikowe, w których przestrzeń dostępna dla nośników ładunku jest ograniczona w jednym, dwóch lub trzech wymiarach do obszaru o rozmiarach rzędu kilku-kilkudziesięciu nanometrów. W strukturach półprzewodnikowych o rozmiarach nanometrowych zachodzi kwantyzacja ruchu nośników ładunku. Zjawisko to, zwane *kwantowym efektem rozmiarowym* [2], pozwala na obserwację nowych zjawisk fizycznych w nanostrukturach i stwarza nowe możliwości aplikacyjne. Ograniczenie przestrzeni dostępnej dla nośników ładunku, może zachodzić w wyniku przyłożonego z zewnątrz pola elektrycznego lub przestrzennej modulacji składu chemicznego nanostruktury. Na złączu dwóch półprzewodników o różnym względnym położeniu minimum pasma przewodnictwa i (lub) maksimum pasma walencyjnego powstaje bariera potencjału dla elektronów i (lub) dziur. Pierwsze nanostruktury półprzewodnikowe, tzw. *dwuwymiarowe studnie kwantowe* [1,3], zostały otrzymane w latach siedemdziesiątych przy użyciu techniki epitaksji molekularnej [4]. Dwuwymiarowa studnia kwantowa jest warstwą półprzewodnika o nanometrowej grubości otoczoną materiałem o szerszej przerwie energetycznej (materiałem bariery). Ruch nośników ładunku w takiej nanostrukturze ograniczony jest do obszaru studni kwantowej i jest skwantowany w kierunku wzrostu. Efektywny potencjał powodujący uwięzienie nośników ładunku w ograniczonym obszarze przestrzeni nazy-

wany jest *potencjałem uwięzienia*. Pierwszym zastosowaniem dwuwymiarowych studni kwantowych była rezonansowa dioda tunelowa [3]. Ograniczenie ruchu nośników ładunku do dwóch wymiarów umożliwiło obserwację kwantowego efektu Halla [5,6]. Półprzewodnikowe studnie kwantowe znalazły zastosowanie w produkcji między innymi: diod świecących, laserów i ultraszybkich tranzystorów balistycznych [1]. Uwięzienie kwantowe nośników ładunku powoduje znaczny wzrost wydajności luminescencji i zwiększa jej stabilność termiczną. Ponadto ograniczenie przestrzeni optycznie aktywnej pozwala na znaczne zmniejszenie mocy progowej, jaką należy dostarczyć do układu w celu wywołania akcji laserowej. Kwantowy efekt rozmiarowy pozwala stroić długość emitowanej fali poprzez dobór odpowiedniej geometrii nanostruktur. Wspomniane własności, korzystne dla celów aplikacyjnych, ulegają wzmocnieniu wraz ze zmniejszeniem wymiarowości układu. Doprowadziło to do powstania drutów i kropek kwantowych.

Nanostruktury, w których ruch nośników jest swobodny w jednym a skwantowany w dwóch kierunkach, noszą nazwę *drutów kwantowych* [1,7]. Natomiast w *kropkach kwantowych* [1,8-11] nośniki ładunku uwięzione są w trzech wymiarach i zachodzi trójwymiarowa kwantyzacja ich ruchu. Podobnie jak w przypadku atomów, poziomy energetyczne elektronów i dziur uwięzionych w kropkach kwantowych są dyskretne, a odpowiednie stany kwantowe wykazują własności podobne do atomowych powłok elektronowych. Z tego powodu układy nośników uwięzionych w kropkach kwantowych zostały nazwane *sztucznymi atomami* [10,12].

Pierwsze kropki kwantowe [8,13], których własności elektronowe badano doświadczalnie, cechowały się submikronowymi (ale większymi od 100nm) rozmiarami przestrzennymi i zawierały ~100 elektronów nadmiarowych. Wyniki pomiarów [10,13,14] własności elektronowych tych układów wykazały niezależność energii wzbudzeń i energii ładowania kropki od liczby uwięzionych w niej elektronów. Do teoretycznego opisu wyników pomiarów wystarczający był model klasycznego kondensatora [10] lub prosty kwantowy model dwuwymiarowego oscylatora harmonicznego [12]. Wytworzenie nowych kropek kwantowych o niewielkich rozmiarach (<100nm) doprowadziło do znacznego wzmocnienia kwantowego efektu rozmiarowego, co umożliwiło obserwacje jakościowo nowych efektów, takich jak zapełnianie powłok elektronowych sztucznego atomu. Pojawił się też problem skończonej liczby nośników ładunku, które mogą zostać uwięzione w kropce. Istniejące wcześniej modele nie pozwalały na ilościowy opis obserwowanych zjawisk, a niekiedy uniemożliwiały ich poprawną jakościową interpretację, na przykład skończoną pojemność kropki kwantowej. W związku z tymi faktami eksperymentalnymi powstała potrzeba stworzenia nowego podej-

ścia teoretycznego do tych problemów. Celem badań przedstawionych w rozprawie było opracowanie takiego opisu teoretycznego, który byłby stosowalny do kropek kwantowych o różnej strukturze i rozmiarach. Kluczowe dla rozwiązania tych problemów okazało się zastosowanie realnych potencjałów uwięzienia, wynikających z różnic składu chemicznego kropki kwantowej i jej otoczenia oraz przyłożonego pola elektrycznego.

Obecnie wytwarzane kropki kwantowe znajdują już zastosowania w optyce a ich wykorzystanie w elektronice i optoelektronice jest kwestią najbliższej dekady. Pierwszymi kropkami kwantowymi, które znalazły zastosowanie jako filtry optyczne były nanokryształy półprzewodnikowe osadzone w szklanej matrycy [15]. Obecnie, ze względu na prostotę produkcji oraz bardzo obiecujące przyszłe zastosowania w optyce i elektronice, intensywnie badane są tzw. samozorganizowane kropki kwantowe [16]. Opis procesu ich wytwarzania umieszczony jest w Rozdziale 5. Potencjał uwięzienia w samozorganizowanych kropkach kwantowych i w nanokryształach otoczonych materiałem izolującym ma czysto strukturalny charakter, tzn. wynika ze zmiany składu chemicznego wewnątrz nanostruktury. Połączenie uwięzienia typu strukturalnego z uwięzieniem sterowanym za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego stwarza możliwość skonstruowania *tranzystora jednoelektronowego* [17]. Przykład budowy i działania takiego tranzystora opisany został w Rozdziale 6.

Istnieje kilka metod eksperymentalnych badania uwięzionych w kropkach kwantowych układów elektronowych. Najstarszą z nich jest pomiar energii wzbudzeń sztucznych atomów w zewnętrznym polu magnetycznym, czyli tzw. *magnetoabsorpcja* w zakresie dalekiej podczerwieni [18]. Pomiaru te, wykonywane początkowo na względnie dużych kropkach kwantowych, zawierających kilkadziesiąt i więcej elektronów nadmiarowych, wykazały przybliżoną niezależność energii przejść od liczby uwięzionych elektronów [13,14,18]. Słaba zależność energii przejść od liczby uwięzionych elektronów daje się wytłumaczyć w modelu uwięzienia parabolicznego w oparciu o tzw. uogólnione twierdzenie Kohna [12,19,20]. Potencjał oscylatora harmonicznego stał się z tego powodu powszechnie używanym modelowym potencjałem uwięzienia dla kropek kwantowych [9,12,19,20]. W niniejszej rozprawie przedyskutowana jest stosowalność tego modelu i wykazane są jego ograniczenia. Przeprowadzone niedawno [21] pomiary magnetoabsorpcji na samozorganizowanych kropkach kwantowych o małych rozmiarach przestrzennych, które mogą wiązać co najwyżej kilka elektronów, wykazały wyraźne łamanie uogólnionego twierdzenia Kohna. Wyprodukowanie takich kropek kwantowych stanowiło motywację do rozważenia w tej rozprawie oraz w publikacjach [A2-A5] bardzo interesującego problemu maksymalnej liczby elektronów, jaka może zostać związana w potencjale uwięzienia o skończonym zasięgu i głębokości.

W ostatnich latach powstały nowe metody badań spektroskopowych, dedykowane specjalnie kropkom kwantowym. Metody te pozwalają opierać się na pomiarach ruchu nośników ładunku między elektrodami zewnętrznymi a kropkami kwantowymi. Mierzony jest przepływ prądu przez kropkę [10] (spektroskopia transportowa) lub zmiana jej pojemności elektrycznej, spowodowana zmianą zgromadzonego w niej ładunku [22,23] (spektroskopia pojemnościowa). W eksperymentach tych możliwa jest obserwacja zjawisk związanych z ładowaniem kropki pojedynczymi elektronami. Najbardziej charakterystyczną cechą widoczną w tych pomiarach jest tzw. *blokada kulombowska*, która polega na zablokowaniu ruchu elektronów między kropką kwantową a elektrodami dla ściśle określonych napięć zewnętrznych. Pierwsze eksperymenty tego typu, przeprowadzone na względnie dużych kropkach kwantowych, naładowanych dużą liczbą elektronów, dawały się wytłumaczyć teoretycznie w modelu klasycznym [10], opartym na prawach klasycznej elektrostatyki. Zgodnie z tym modelem przyjmuje się, że względnie duże kropki kwantowe zachowują się jak klasyczny kondensator. Dodanie kolejnego elektronu wymaga dostarczenia do układu energii e^2/C , niezależnej od zgromadzonego w kropce ładunku (C jest pojemnością elektryczną kondensatora, e jest ładunkiem elementarnym). Przeprowadzone niedawno pomiary transportowe [17] i pojemnościowe [23] na kropkach kwantowych, zawierających niewielką liczbę elektronów, wykazały silną zależność energii ładowania od liczby elektronów oraz efekt zapełniania powłok elektronowych sztucznego atomu, co doprowadziło do załamania się klasycznego modelu blokady kulombowskiej. W rozprawie przedstawiono zaczerpnięty z publikacji autorских [A12-A17], pierwszy spójny ilościowy opis teoretyczny danych eksperymentalnych uzyskanych metodami spektroskopii pojemnościowej na samorganizowanych kropkach kwantowych (Rozdział 5) oraz spektroskopii transportowej na kropkach kwantowych sterowanych napięciem bramki (Rozdział 6).

W rozprawie i publikacjach [A1-A17] stosowane jest przybliżenie masy efektywnej, używane powszechnie [9,11] do opisu stanów elektronowych i ekscytonowych w kropkach kwantowych. Przybliżenie to prowadzi do wystarczającej zgodności wyników teoretycznych z doświadczeniem, co zostanie pokazane w kolejnych rozdziałach. Większość wyników teoretycznych została uzyskana za pomocą metody Hartree-Focka [24]. Metoda ta jest szczególnie użyteczna do opisu kropek kwantowych o małych i pośrednich rozmiarach a dyskusja jej stosowalności i wiarygodności przedstawiona jest w Rozdziale 2.

W rozprawie używane są pojęcia *silnego, pośredniego i słabego uwięzienia*, przyjęte zgodnie z monografią [11]. Określenia te charakteryzują względne rozmiary kropek kwantowych, a więc zasięg potencjału uwięzienia, a ponadto pozwalają na ocenę względnego zna-

czenia oddziaływań kulombowskich pomiędzy uwięzionymi elektronami. Kropki kwantowe o rozmiarach znacznie mniejszych od donorowego promienia Bohra ($a_D = 4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2 / m_e e^2$, gdzie ϵ_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni, ϵ stałą dielektryczną materiału półprzewodnikowego, a m_e pasmową masą efektywną elektronu) charakteryzują się „silnym” uwięzieniem elektronów. W przypadku silnego uwięzienia w układzie elektronów dominują efekty jednociałowe; średnia energia kinetyczna elektronów jest duża, a oddziaływanie kulombowskie między elektronami ma stosunkowo niewielkie znaczenie. Z uwięzieniem „pośrednim” mamy do czynienia w przypadku kropek o rozmiarach porównywalnych z a_D . Uwięzienie „słabe” zachodzi dla kropek kwantowych o rozmiarach znacznie większych od donorowego promienia Bohra a_D . W przypadku słabego uwięzienia długozasięgowe oddziaływanie kulombowskie pomiędzy uwięzionymi nośnikami staje się dominujące a ich średnia energia kinetyczna jest nieznaczna.

Rozprawa podzielona została na kilka rozdziałów. W Rozdziale 2. przedyskutowano znaczenie efektów korelacji elektron-elektron w kropkach kwantowych. W Rozdziale 3. przedstawiono opis teoretyczny własności układów kilku- i wieloelektronowych uwięzionych w sferycznych kropkach kwantowych. W Rozdziale 4. podane zostały wyniki obliczeń dla uwięzionych centrów donorowych. W Rozdziale 5. przedstawiona jest teoria układów elektronowych w kropkach cylindrycznych i jej zastosowanie do opisu wyników spektroskopii pojemnościowej na samorganizowanych kropkach kwantowych w zewnętrznym polu magnetycznym. Rozdział 6. poświęcony jest opisowi teoretycznemu kropki kwantowej sterowanej bramką. W rozdziale tym przedstawiony jest kompleksowy opis teoretyczny wyników spektroskopii transportowej, oparty na samouzgodnionym rozwiązaniu równań Poissona-Schrödingera. Rozdział 7. zawiera podsumowanie wyników rozprawy.

Rozdział 2. Korelacja elektron-elektron w kropkach kwantowych

2.1. Wstęp

Większość wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie została uzyskana metodą Hartree-Focka [24]. Metoda ta (szerzej opisana w Rozdziale 3.) pozwala na efektywne rozwiązanie wieloelektronowego równania Schrödingera w sposób przybliżony. Za pomocą tej metody poszukiwana jest optymalna wieloelektronowa funkcja falowa w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera zbudowanego z funkcji jednoelektronowych. Przybliżenie funkcji falowej przez wyznacznik Slatera umożliwia redukcję N -elektronowego równania Schrödingera do układu N jednoelektronowych równań zwanych równaniami Hartree-Focka. Wprowadzone w ten sposób ograniczenie przestrzeni Hilberta stanów wieloelektronowych prowadzi do wariacyjnego oszacowania od góry energii całkowitej układu. Pod mianem efektów korelacyjnych rozumie się zazwyczaj odstępstwa wyników Hartree-Focka od wyników dokładnych [24]. W rozdziale tym przedstawione zostanie studium dokładności metody Hartree-Focka w przypadku kropek kwantowych. W celu porównania wyników przybliżonych i dokładnych rozważone zostaną najniższe stany: singletowy i trypletowy dwóch elektronów w potencjale uwięzienia harmonicznego.

Harmoniczny model potencjału uwięzienia jest często stosowany dla opisu własności kropek kwantowych [9,12,19,20,25-28], ponieważ pozwala on na znaczne uproszczenie rachunków. Dla pewnych częstości oscylatora możliwe jest nawet analityczne rozwiązanie dwuelektronowego równania Schrödingera [28]. W tym rozdziale zaprezentowany zostanie bardzo dokładny numeryczny sposób rozwiązywania równania Schrödingera dla dwóch oddziaływujących elektronów uwięzionych w potencjale harmonicznym. Ten sam problem rozwiązany zostanie za pomocą metody Hartree-Focka i przeprowadzona będzie szczegółowa dyskusja wyników. Przedstawione w tym rozdziale wyniki zostały opublikowane w pracy [A1].

2.2. Model teoretyczny

Rozważamy kropki kwantowe, których potencjał uwięzienia można przybliżyć przez potencjał oscylatora harmonicznego o symetrii sferycznej lub cylindrycznej. Hamiltonian dwóch elektronów uwięzionych w harmonicznym potencjale cylindrycznym ma postać:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{m_e\omega_x^2}{2}(x_1^2 + x_2^2 + y_1^2 + y_2^2) + \frac{m_e\omega_z^2}{2}(z_1^2 + z_2^2) + \frac{\kappa e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2.1)$$

gdzie m_e jest pasmową masą efektywną elektronu, ω_x i ω_y są częstościami anizotropowego oscylatora harmonicznego, $\kappa=1/4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 jest stałą dielektryczną próżni, a ϵ jest statyczną stałą dielektryczną materiału kropki. Po wprowadzeniu wektora położenia środka masy układu dwóch elektronów $\mathbf{R} = (X, Y, Z) = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$, wektora względnego położenia elektronów $\mathbf{r} = (x, y, z) = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, rydberga donorowego $R_D = m_e\kappa^2 e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$ jako jednostki energii i donorowego promienia Bohra $a_D = \epsilon\hbar^2 / m_e\kappa e^2$ jako jednostki odległości, hamiltonian (2.1) przyjmuje postać

$$H = H_{CM} + H_{rel}, \quad (2.2)$$

gdzie

$$H_{CM} = -\frac{1}{2}\nabla_R^2 + 2\gamma_x^2(X^2 + Y^2) + 2\gamma_z^2Z^2 \quad (2.3)$$

jest hamiltonianem opisującym ruch środka masy, a

$$H_{rel} = -2\nabla_r^2 + \frac{\gamma_x^2}{2}\rho^2 + \frac{\gamma_z^2}{2}z^2 + \frac{2}{r} \quad (2.4)$$

hamiltonianem ruchu względnego elektronów. W powyższych równaniach wprowadzono oznaczenia $\gamma_x = \hbar\omega_x/2R_D$, $\gamma_z = \hbar\omega_z/2R_D$ i $\rho^2 = x^2 + y^2$. Hamiltonian (2.4) komutuje z operatorem L_z z-owej składowej całkowitego momentu pędu, można go więc rzutować na podprzestrzeń stanów własnych operatora L_z i zapisać we współrzędnych cylindrycznych

$$H_{rel} = 2\left(-\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{M^2}{\rho^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\gamma_x^2}{4}\rho^2 + \frac{\gamma_z^2}{4}z^2 + \frac{1}{r}\right), \quad (2.5)$$

gdzie M jest liczbą kwantową z-owej składowej całkowitego momentu pędu.

W przypadku potencjału o symetrii sferycznej ($\omega_x = \omega_z = \omega$) hamiltonian ruchu względnego rzutowany na podprzestrzeń stanów o określonym całkowitym momencie pędu ma postać

$$H_{rel} = 2\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{L(L+1)}{r^2} + \frac{\gamma^2}{4}r^2 + \frac{1}{r}\right), \quad (2.6)$$

gdzie L jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu i $\gamma = \hbar\omega/2R_D$. Jeżeli zaniedbamy oddziaływanie kulombowskie, czyli wyraz $\frac{1}{r}$, wartości własne energii ruchu względnego opisanego za pomocą hamiltonianów (2.5) i (2.6) są dane przez

$$E_{nMn_z}^0 = 2\gamma_x(2n + |M| + 1) + \gamma_z(2n_z + 1), \quad (2.7)$$

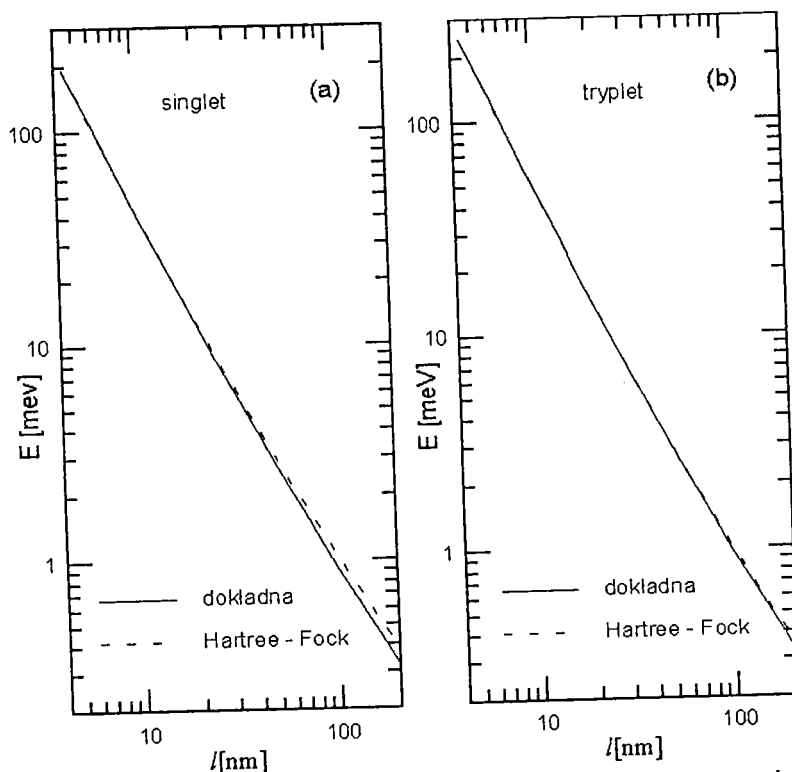
dla hamiltonianu (2.5) oraz

$$E_{nL}^0 = \gamma(4n + 2L + 3), \quad (2.8)$$

dla hamiltonianu (2.6), gdzie n jest radialną liczbą kwantową, a n_z jest oscylatorową liczbą kwantową.

Celem przeprowadzonych obliczeń było wyznaczenie wpływu korelacji elektron-elektron na energię najniższych stanów własnych pełnego hamiltonianu (2.1) w przypadku symetrii cylindrycznej i sferycznej. Funkcje własne układu elektronów są antysymetryczne względem operacji zamiany cząstek. W przypadku dwóch elektronów funkcję własną ruchu względnego $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2)$ można zapisać w postaci iloczynu części przestrzennej ψ i spinowej χ jako $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r})\chi(\sigma_1, \sigma_2)$, gdzie $\psi(\mathbf{r})$ jest funkcją własną hamiltonianu (2.5) [lub (2.6)]. Symetria przestrzennej funkcji falowej $\psi(\mathbf{r})$ względem zamiany cząstek jest określona przez liczbę kwantową M dla hamiltonianu (2.5) i L dla hamiltonianu (2.6). W szczególności stany o $M=0$ i $L=0$, czyli o symetrii przestrzennej typu S , są symetryczne względem zamiany cząstek i odpowiadają singletowej, antysymetrycznej funkcji spinowej χ . Stany o $M=1$ i $L=1$ (typu P) są antysymetryczne względem zamiany elektronów i odpowiadają trypletowej, symetrycznej funkcji spinowej χ . Rozważane najniższe energetyczne stany singletowy i trypletowy hamiltonianu startowego (2.1) związane są z tym samym stanem ruchu środka masy o najniższej energii: $E_{CM}^0 = 2\gamma_x + \gamma_z$.

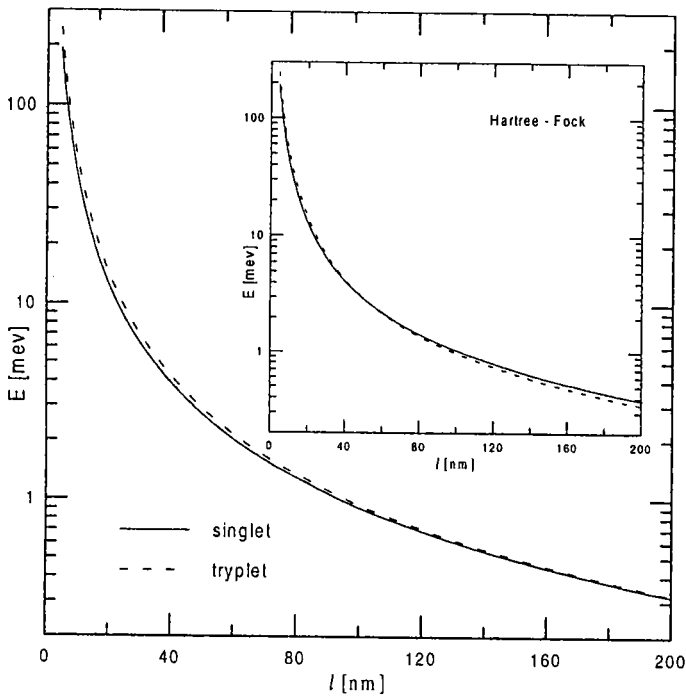
Hamiltonian ruchu względnego zawiera potencjał „odśrodkowy” o postaci $L(L+1)/r^2$ dla symetrii sferycznej (2.6) i M^2/r^2 dla symetrii cylindrycznej (2.5). Potencjał ten wprowadza dodatni przyczynek do energii stanów trypletowych, dla których $L=1$ lub $M=1$, w stosunku do stanów singletowych odpowiadających $L=0$ lub $M=0$. Oznacza to, iż energia najniższego stanu trypletowego jest zawsze większa od energii najniższego stanu singletowego, niezależnie od wartości częstości oscylatora ω . Innymi słowy, niezależnie od stopnia uwięzienia stan podstawowy układu dwóch elektronów jest zawsze singletem spinowym. Taka kolejność poziomów energetycznych dwuelektronowych stanów singletowego i trypletowego wynika w sposób jednoznaczny z przedstawionej powyżej separacji ruchu względnego od ruchu środka masy.



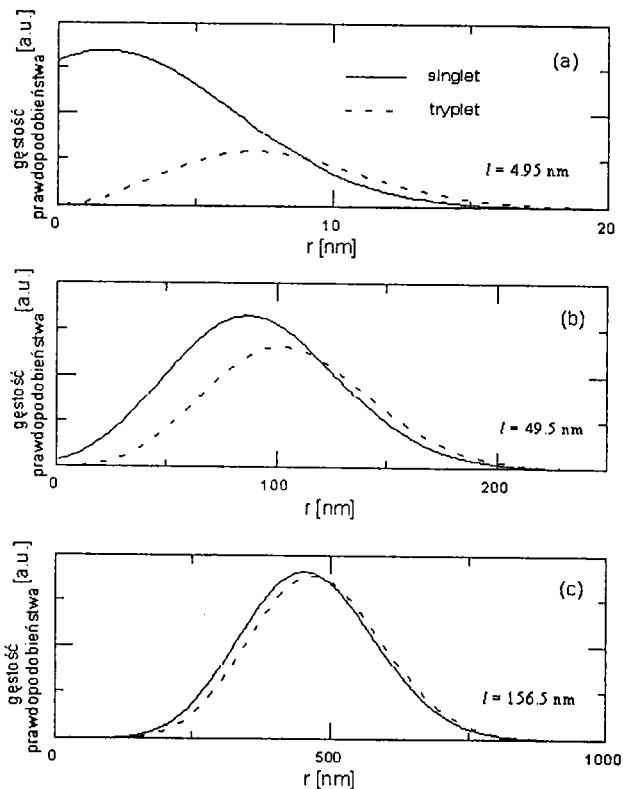
Rys. 2.1. Najniższy singletowy (a) i trypletowy (b) poziom energetyczny dwóch elektronów w potencjale sferycznie symetrycznego oscylatora harmonicznego w funkcji jego długości charakterystycznej l . Linie ciągłe pokazują wyniki dokładne uzyskane za pomocą iteracyjnej metody ekstrakcji, a linie przerywane - wyniki metody Hartree-Focka.

2.3. Wyniki

Równanie Schrödingera ruchu względnego dla hamiltonianów (2.5) i (2.6) zostało rozwiązane za pomocą iteracyjnej metody różnicowej, zwanej metodą ekstrakcji i ortogonalizacji [29,30]. Opisane zostanie tutaj zastosowanie tej metody do rozwiązywania problemu o symetrii cylindrycznej. Szukana jest funkcja falowa określona na dwuwymiarowej, cylindrycznej sieci węzłów $(i\Delta\rho, j\Delta z)$, gdzie $\Delta\rho = \rho_{\max}$, $\Delta z = z_{\max}$, a i oraz j są liczbami całkowitymi, przy czym $i \in [0, N]$, $j \in [-N, N]$. Sprawdzono, iż w celu znalezienia wystarczająco dokładnych rozwiązań dla najniższego stanu singletowego i najniższego stanu trypletowego wystarczy przyjąć $N=200$. Zdyskretyzowana postać hamiltonianu jest uzyskiwana przez zastąpienie pochodnych ilorazami różnicowymi. Żądamy, aby funkcja falowa zerowała się dla $\rho = \rho_{\max}$ i $z = z_{\max}$. Dodatkowo, dla stanu trypletowego o $M=1$ narzucony został warunek zerowania się funkcji falowej dla $\rho = 0$. Wartości ρ_{\max} i z_{\max} , które określają rozmiary „pułki obliczeniowej” zostały tak zoptymalizowane, aby otrzymane wartości własne energii



Rys. 2.2. Rozszczepienie spinowe poziomów energetycznych układu dwuelektronowego w izotropowym potencjale oscylatora harmonicznego w funkcji „rozmiaru kropki” l . Linie ciągłe (przerwane) odpowiadają stanom singletowym (trypletowym). Wstawka: wyniki metody Hartree-Focka.



Rys. 2.3. Gęstość prawdopodobieństwa $|\psi(r)|^2$ (funkcja korelacji par) dla stanu singletowego (linie ciągłe) i trypletowego (linie przerywane) dwóch elektronów w izotropowym, harmonicznym potencjale uwięzienia dla $l = 4.95$ nm (a), 49.5 nm (b), i 156.5 nm (c).

były minimalne. Procedura iteracyjna była prowadzona w następujący sposób: w k -tym kroku wartości funkcji falowej ψ_{ij}^k obliczane były zgodnie z formułą

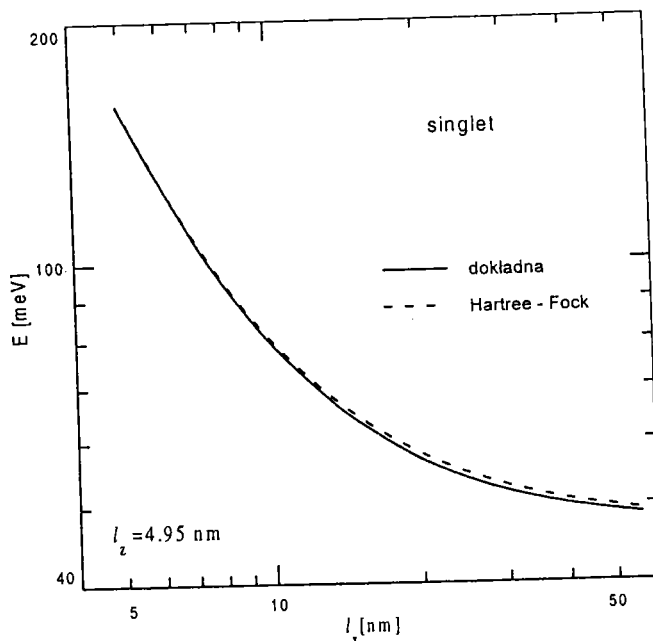
$$\begin{aligned} \psi_{ij}^k &= e^{-\lambda H} \psi_{ij}^{k-1} \\ &\equiv (1 - \lambda H) \psi_{ij}^{k-1} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Można pokazać [29], że – niezależnie od wartości startowych – funkcja poddana takiej procedurze iteracyjnej jest zbieżna do dokładnej funkcji falowej stanu o najniższej energii dla wymaganej symetrii przestrzennej, o ile wartość parametru λ jest wystarczająco mała. Po każdym kroku iteracyjnym obliczany jest iloraz Rayleigha $\langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$. Po

uzyskaniu zbieżności wartość ilorazu Rayleigha dostarcza bardzo precyzyjnego oszacowania wartości własnej energii. Równanie Schrödingera w przypadku symetrii sferycznej rozwiązane zostało na jednowymiarowej sieci węzłów. Wyniki otrzymane za pomocą tej metody można uznać za wyniki dokładne. Wpływ efektów korelacyjnych został zbada-ny poprzez porównanie wyników metody dokładnej z wynikami metody Hartree-Focka. Równania Hartree-Focka dla najniższego stanu singletowego i trypletowego dwóch elektronów uwięzionych w potencjale oscylatora harmonicznego rozwiązano przy użyciu bazy gaussowskiej [A5,A13].

Przyjęto stałe materiałowe dla GaAs według Fujito *et al.* [27], czyli $R_D = 5.8\text{meV}$ i $a_D = 9.9\text{nm}$. Rys. 2.1. przedstawia energię stanu singletowego (a) i trypletowego (b) w funkcji długości charakterystycznej oscylatora $l = \gamma^{-1/2}$ dla potencjału o symetrii sferycznej. Długość charakterystyczna oscylatora wyznacza w pośredni sposób „rozmiar” kropki kwantowej. Liniami ciągłymi przedstawiono wyniki dokładne a liniami przerywanymi wyniki uzyskane za pomocą metody Hartree-Focka. Rys. 2.1. pokazuje, że dla kropek o małych i pośrednich rozmiarach, tzn. dla silnego i pośredniego uwięzienia elektronu, wyniki Hartree-Focka bardzo dobrze zgadzają się z wynikami dokładnymi. Małe odstępstwa wyników Hartree-Focka od wartości dokładnych widoczne są tylko dla dużych kropek kwantowych, tzn. dla słabego uwięzienia. Widać też (Rys. 2.1), że dla stanu trypletowego odstępstwa te są mniejsze niż dla stanu singletowego.

Bezpośrednie porównanie energii stanu singletowego i trypletowego przedstawiono na Rys 2.2. Poziom energetyczny stanu singletowego położony jest poniżej trypletowego poziomu energetycznego dla wszystkich wartości l , co stanowi numeryczne potwierdzenie podanego we wstępie wniosku, iż najniższy stan singletowy jest zawsze stanem podstawowym pary elektronów uwięzionych w potencjale oscylatora harmonicznego. Rys 2.2. poka-



Rys. 2.4. Energia stanu podstawowego dwóch elektronów w anizotropowym potencjale uwięzienia przy ustalonym $l_z = 4.95\text{ nm}$ w funkcji l_x . Linia ciągła (przerywana) przedstawia wyniki dokładne (Hartree-Focka)

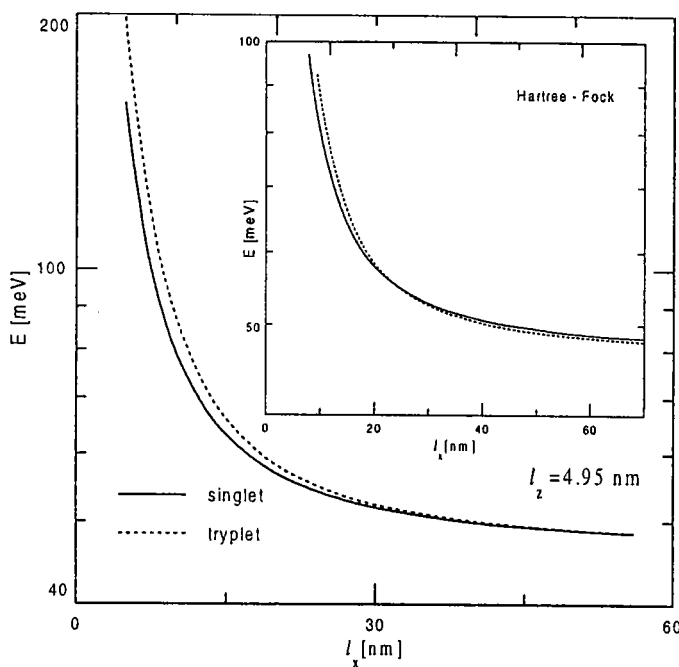
zuje również, że badane stany stają się prawie zdegenerowane dla kropek o bardzo dużych rozmiarach ($l > 160\text{nm}$). Na wstawce do Rys. 2.2. pokazano dla porównania zależność energii obydwu stanów uzyskanych metodą Hartree-Focka. Obliczona metodą Hartree-Focka energia stanu trypletowego staje się mniejsza od energii stanu singletowego dla $l > 50\text{nm}$. Oznacza to, że w przeciwieństwie do wyników dokładnych, metoda Hartree-Focka przewiduje zajście

„przejścia fazowego”, polegającego na zmianie symetrii stanu podstawowego z singletowej na trypletową.

Wartości liczbowe błędu metody Hartree-Focka dla singletu przy $l=12.5\text{nm}$ i $l=100\text{nm}$ wynoszą odpowiednio 0.41meV i 0.13meV (0.07meV i 0.04meV dla trypletu). Odpowiednie błędy względne wynoszą 1.44% i 14.2% dla singletu (0.21% i 0.4% dla trypletu).

Użytecznym narzędziem do badania efektów korelacyjnych jest funkcja korelacji par, która w przypadku pary elektronów w potencjale oscylatora harmonicznego jest równa dwuelektronowej gęstości prawdopodobieństwa ruchu względnego $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Wyniki obliczeń gęstości prawdopodobieństwa dla singletu i trypletu przedstawione są na Rys. 2.3. „Dziura” kulombowska dla stanu singletowego przy $r=0$ [Rys. 2.3(a)] jest wynikiem odpychania pomiędzy elektronami. Dla trypletu funkcja korelacji par zeruje się dla $r=0$ ze względu na zakaz Pauliego, niezależnie od stopnia lokalizacji układu. W miarę wzrostu rozmiaru kropki przedstawione funkcje korelacji par nabierają podobnego przebiegu, aż w końcu niemal się pokrywają dla dużych kropek [Rys. 2.3(c)], dla których odpowiednie poziomy energetyczne są prawie zdegenerowane.

Potencjał anizotropowego oscylatora harmonicznego, który może zostać użyty do opisu cylindrycznych kropek kwantowych, zawiera dwa niezależne parametry γ_x i γ_y (2.5). Obliczenia zostały wykonane dla różnych wartości długości charakterystycznej $l_x = \gamma_x^{-1/2}$ przy ustalonej wartości $l_z = 4.95\text{nm}$ (wartość ta jest wzięta za Fujito *et al.* [27]). Obliczone wartości energii stanu singletowego zostały przedstawione na Rys. 2.4. Podobnie jak w przypadku



Rys. 2.5. Rozszczepienie spinowe układu dwóch elektronów w anizotropowej, cylindrycznej kropce kwantowej w funkcji jej rozmiaru radialnego l_x , przy $l_z = 4.95\text{ nm}$. Liniami ciągłymi (przerwanymi) narysowane energie stanu singletowego (trypletowego). Na wklejce: wyniki metody Hartree-Focka.

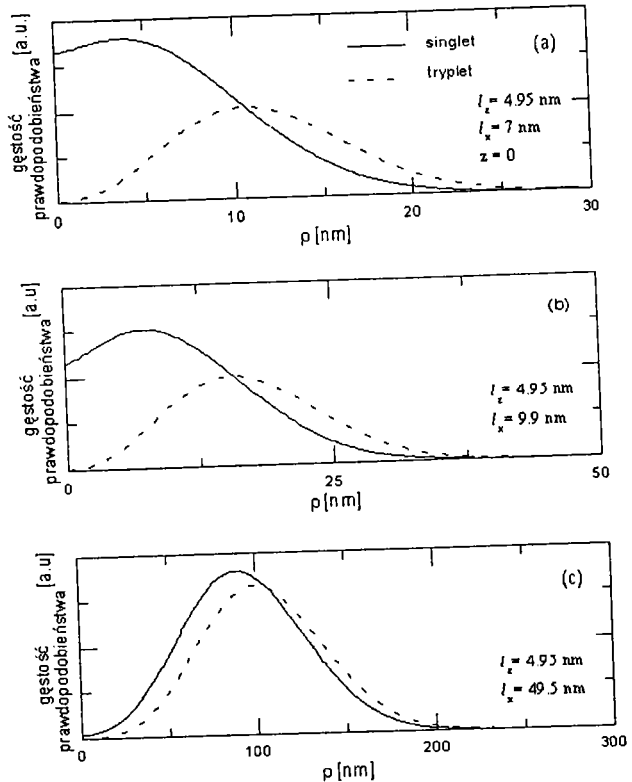
oscylatora izotropowego wyniki dokładne i wyniki metody Hartree-Focka pokrywają się dla małych i pośrednich kropek kwantowych, a dla dużych kropek różnią się nieznacznie. Różnice obu wyników dla stanu trypletowego nie zostały przedstawione na Rys. 2.4, ponieważ są rzędu grubości linii. Są one mniejsze niż odpowiednie różnice dla stanu singletowego. Rys. 2.5. przedstawia porównanie energii singletu i trypletu. Podobnie, jak w przypadku kropek o symetrii sferycznej, stanem podstawowym jest zawsze stan singletowy. Wstawka do tego rysunku pokazuje przewidziane przez metodę Hartree-Focka „przejście fazowe” dla $l_x \sim 25$ nm.

Dla charakterystycznej długości oscylatora $l_z = 4.95$ nm błędy metody Hartree-Focka dla stanu podstawowego wynoszą 0.65 meV dla $l_x = 7$ nm i 0.55 meV dla $l_x = 56$ nm (odpowiednie wartości dla trypletu to 0.12 meV i 0.08 meV). Błędy względne wynoszą odpowiednio 0.6% i 1.1% dla singletu oraz 0.1% i 0.15% dla trypletu.

Na Rys. 2.6. umieszczono elektronową gęstość prawdopodobieństwa na płaszczyźnie $z=0$ w funkcji ρ dla różnych wartości l_x . Podobnie jak w przypadku oscylatora izotropowego funkcje korelacji par dla obu rozważanych stanów zbliżają się do siebie w granicy dużych kropek, co jest ściśle związane z degeneracją odpowiednich stanów kwantowych.

2.4. Dyskusja

Przedstawione wyniki pokazują, iż stanem podstawowym układu dwóch elektronów uwięzionych zarówno w sferycznej jak i cylindrycznej kropce kwantowej z harmonicznym potencjałem uwięzienia jest stan singletowy, niezależnie od rozmiaru kropki. Problem wielu elektronów w potencjale anizotropowego oscylatora harmonicznego został rozwiązany meto-



Rys. 2.6. Gęstość prawdopodobieństwa $|\psi(\rho, z=0)|^2$ dla stanu singletowego (linie ciągłe) i trypletowego (linie przerywane) dwóch elektronów w anizotropowym, harmonicznym potencjale uwięzienia przy ustalonym $l_z = 4.95$ nm, dla $l_x = 7$ nm (a), $l_x = 9.9$ nm (b) i $l_x = 49.5$ nm (c).

dą Hartree-Focka przez Fujito *et al.* [27]. Autorzy [27] uzyskali wyniki, zgodnie z którymi w warunkach słabego uwięzienia, tzn. dla bardzo dużych kropek, układ elektronowy ulega spontanicznej polaryzacji spinowej. W szczególności, zgodnie z wynikami Fujito *et al.*, dla odpowiednio dużych kropek w układzie dwóch elektronów zachodzi „przejście fazowe”, polegające na zmianie symetrii stanu podstawowego z singletowej na trypletową. Wyniki przedstawione w tym rozdziale i publikacji autorskiej [A1] wskazują, iż „przejście fazowe” sugerowane przez Fujito *et al.* [27] jest wynikiem zaniedbania korelacji elektron-elektron. Przybliżenie Hartree-Focka prowadzi do małych systematycznych błędów. Błędy te są zazwyczaj mniejsze dla stanów trypletowych niż dla stanów singletowych i mają zauważalny wpływ na obliczone energie całkowite dla bardzo dużych kropek, tzn. dla słabego uwięzienia elektronów. Mały systematyczny błąd metody Hartree-Focka może prowadzić do fałszywego wniosku, iż stan podstawowy dwóch elektronów w odpowiednio dużych kropkach jest spinowo spolaryzowany. Z drugiej jednak strony, przedstawione wyniki nie pozwalają wykluczyć możliwości spontanicznej polaryzacji układów o większej liczbie elektronów [27]. Całkowita polaryzacja spinowa układów elektronowych uwięzionych w kropkach kwantowych, w tym także transformacja singlet-tryplet stanu podstawowego dwóch elektronów, jest obserwowana w silnych polach magnetycznych [31]. Problem ten zostanie szczegółowo opisany w Rozdziale 6.

Większa dokładność metody Hartree-Focka dla stanu trypletowego niż dla stanu singletowego była zauważona przez Pfannkuche *et al.* [32]. W stanie trypletowym prawdopodobieństwo znalezienia się elektronów w tym samym punkcie znika ze względu na zakaz Pauliego. Odpowiednia antysymetryzacja całkowitej funkcji falowej jaką dokonuje się w metodzie Hartree-Focka, pozwala więc na częściowe uwzględnienie dziury kulombowskiej, widocznej bardzo wyraźnie na Rys. 2.3 (b), 2.6(b), 2.3 (c) i 2.6(c). Fakt, iż metoda Hartree-Focka działa tym gorzej im rzadszy jest gaz elektronowy jest dobrze znany a w przypadku kropek kwantowych dyskutowany był przez Tauta *et al.* [33]. Dla bardzo dużych kropek elektrony pod wpływem wzajemnego oddziaływania kulombowskiego wykazują lokalizację typu Wignera [34], to znaczy zachowują się jak cząstki klasyczne. W granicy klasycznej konfiguracja układu elektronowego o najniższej energii jest opisana całkowicie przez odległości między cząstkami. Granicy tej nie można odtworzyć przy użyciu metody Hartree-Focka, która należy do metod pola średniego.

Nowym wynikiem przedstawionym w tym rozdziale jest degeneracja stanów trypletowego i singletowego w warunkach słabego uwięzienia. Ponadto pokazano, iż w granicy bardzo dużych kropek przestrzenna gęstość prawdopodobieństwa dla obu badanych stanów

jest identyczna. W obu stanach długozasięgowe odpychanie kulombowskie wymusza zerowanie się funkcji korelacji par przy r bliskim zeru. Hamiltoniany ruchu względnego dla singletu i trypletu różnią się wyłącznie krótkozasięgowym potencjałem odśrodkowym. W warunkach słabego uwięzienia gęstość elektronów w zasięgu działania tego potencjału jest bliska zeru, co jest źródłem degeneracji poziomów energetycznych.

Przedstawione wyniki pokazują, iż metoda Hartree-Focka prowadzi do wiarygodnych wyników dla energii całkowitej w warunkach silnego i pośredniego uwięzienia elektronów w kropkach kwantowych. Błąd względny oszacowania energii całkowitej za pomocą metody Hartree-Focka maleje zazwyczaj z liczbą elektronów [35]. Kropki o małych i pośrednich rozmiarach mogą związać od kilku do kilkunastu elektronów nadmiarowych a efekty kwantowe (zapełnianie powłok) są w nich dobrze widoczne. Kropki o takich rozmiarach są obecnie przedmiotem głównego nurtu badań doświadczalnych. Umieszczone w tym rozdziale testy wiarygodności metody Hartree-Focka dowodzą, iż metoda ta stanowi wystarczająco dokładne narzędzie do teoretycznego badania aktualnie produkowanych nanostruktur.

2.5. Podsumowanie

Pokazano, iż stanem podstawowym pary elektronów w harmonicznym potencjale uwięzienia o symetrii sferycznej i cylindrycznej jest stan singletowy niezależnie od rozmiarów kropek. Uzyskane wyniki wskazują na przybliżoną degenerację singletowego i trypletowego poziomu energetycznego i pokrywanie się odpowiednich funkcji korelacji par w granicy dużych kropek. Przewidziana przez innych autorów zmiana kolejności poziomów energetycznych singletu i trypletu okazała się wynikiem zaniedbania korelacji, która dla bardzo rozległych kropek daje zauważalny przyczynek energetyczny. Natomiast dla kropek o małych i pośrednich rozmiarach metoda Hartree-Focka dostarcza wystarczająco dokładnych oszacowań energii całkowitej układu elektronów i może być z powodzeniem używana do opisu realnych półprzewodnikowych kropek kwantowych.

Rozdział 3. Elektrony w sferycznych kropkach kwantowych

3.1. Wstęp

Rozdział ten stanowi studium teoretyczne własności układów elektronowych uwięzionych w sferycznych półprzewodnikowych kropkach kwantowych. Realizacją doświadczalną kropek sferycznych są nanokryształy półprzewodnikowe, osadzone w szkle, izolatorze krystalicznym lub w materiale organicznym. Są one wytwarzane za pomocą metod chemicznych [15,36-40]. Przykładami takich nanostruktur są nanokryształy CdS, CdSe, CdTe oraz Si osadzone w szkle [37], nanokryształy CuCl w matrycy z NaCl [38], GaAs [39] i InAs [40] w materiale organicznym. W wielu przypadkach powierzchnia takich nanokryształów posiada kształt zbliżony do sfery [37,39,40]. Sferyczne kropki kwantowe mają zastosowanie w optyce. Uwięzienie kwantowe ekscytonów w nanokryształach powoduje przesunięcie w kierunku fioletu linii widmowych pochodzących z rekombinacji par elektron-dziura [15,37]. Nanokryształy CdS i CdSe w szklanej matrycy używane są w filtrach optycznych w zakresie światła widzialnego o częstotliwości odcięcia kontrolowanej przez dobór odpowiednich rozmiarów kryształu. Rozważane jest zastosowanie sferycznych kropek kwantowych w komunikacji i logice optycznej [37].

Dobrym przybliżeniem potencjału uwięzienia nośników ładunku w sferycznych kropkach kwantowych jest sferycznie symetryczna studnia potencjału o skończonej głębokości i promieniu. Głębokość tej studni zależy od materiałów kropki i matrycy i nie przekracza zazwyczaj ~ 3 eV. Z powodu skończonych wartości głębokości i zasięgu potencjału uwięzienia, kropka kwantowa może być naładowana skończoną liczbą elektronów nadmiarowych.

Własności układów wieloelektronowych uwięzionych w kropkach kwantowych były tematem wielu prac teoretycznych [26,27,32,41-50]. Autorzy tych prac używali modelowego potencjału uwięzienia w postaci nieskończonej głębokiej studni potencjału [41-43,48] lub potencjału oscylatora harmonicznego [26,27,32,44-47,49-50]. Oba te potencjały posiadają nieskończoną głębokość i mogą być stosowane tylko w przypadku, gdy interesujące z punktu widzenia eksperymentu poziomy energetyczne leżą głęboko poniżej dna pasma przewodnictwa materiału otaczającego kropkę. Równanie Schrödingera dla potencjału oscylatora harmonicznego i potencjału nieskończonej studni posiada rozwiązania wyłącznie w postaci stanów związanych. Modelowe potencjały o nieskończonej głębokości posiadają niefizyczną zdolność wiązania nieskończonej liczby elektronów. Przy użyciu tych potencjałów nie można więc opisać procesów wiązania i dysocjacji układów elektronowych w kropkach kwanto-

wych. Ponadto modelowy potencjał uwięzienia harmonicznego posiada niefizyczny nieskończony zasięg.

W literaturze naukowej realistyczne modele uwięzienia biorące pod uwagę skończony rozmiar kropki kwantowej, jej rzeczywisty kształt oraz skończoną głębokość potencjału uwięzienia, używane były jedynie do opisu stanów jednoelektronowych w samorganizowanych kropkach kwantowych [51-53]. W publikacjach tych [51-53] badano, między innymi liczbę stanów jednoelektronowych zlokalizowanych w kropkach. W tym rozdziale przedstawiony zostanie teoretyczny opis układów kilku- i wieloelektronowych uwięzionych w sferycznej studni potencjału o skończonej głębokości i promieniu. Będzie to więc opis kilku- i wieloelektronowych sztucznych atomów o symetrii sferycznej. Równanie Schrödingera dla studni potencjału o skończonej głębokości i promieniu posiada rozwiązania zarówno w postaci stanów związanych o dyskretnym widmie energii jak i stanów swobodnych o ciągłym widmie energii, powyżej dobrze zdefiniowanego progu kontinuum. Przy użyciu tego potencjału po raz pierwszy podano [A2-A5] jasną fizyczną interpretację wiązania elektronów w kropkach kwantowych oraz oszacowano maksymalną liczbę elektronów, która może zostać uwięziona w kropce w określonym stanie kwantowym. Obliczenia dla potencjału sferycznej studni są stosunkowo proste ze względu na wysoką symetrię problemu własnego. W dalszych rozdziałach rozprawy okaże się, iż uzyskany obraz fizyczny własności elektronowych sferycznych kropek kwantowych będzie użyteczny (w sensie jakościowym) także dla kropek charakteryzujących się potencjałem uwięzienia o niższej symetrii.

W podrozdziale 3.3 rozważone zostaną własności układów kilku nośników ładunku uwięzionych w kropkach kwantowych. Problemy kilkuciałowe mają duże znaczenie w wielu innych działach fizyki, np. w fizyce atomowej, fizyce jądrowej i fizyce cząstek elementarnych [A4]. Rozważany tutaj problem zbliżony jest do modelu powłokowego jądra atomowego [54]. Problem własności układów wieloelektronowych uwięzionych w sferycznych kropkach kwantowych zostanie rozważony w podrozdziale 3.4.

3.2. Model teoretyczny

Rozważamy układ N elektronów uwięzionych w pojedynczej sferycznej półprzewodnikowej kropce kwantowej otoczonej materiałem o wyżej położonym minimum pasma przewodnictwa, który będzie dalej nazywany materiałem bariery. W przypadku kropek tego rodzaju, potencjał uwięzienia dla elektronów wynika z różnicy położenia dna pasma przewod-

nictwa w materiale kropki i w materiale bariery. Potencjał ten przybliżamy za pomocą skończonej prostokątnej studni potencjału o postaci

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{dla } r < R, \\ 0 & \text{dla } r > R, \end{cases} \quad (3.1)$$

gdzie R jest promieniem kropki, a V_0 głębokością studni potencjału, której wartość zależy od składu chemicznego materiałów kropki i bariery ($V_0 > 0$). Minimum pasma przewodnictwa materiału bariery wyznacza poziom odniesienia na skali energii.

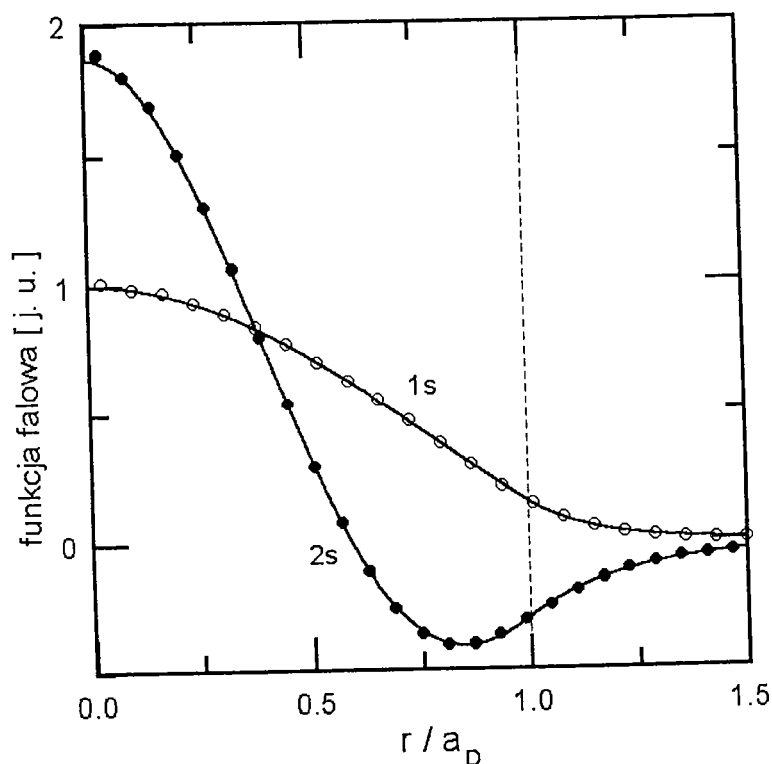
W przybliżeniu masy efektywnej hamiltonian układu N elektronów uwięzionych w kropce ma postać

$$H = \sum_{i=1}^N [-\nabla_i^2 + V(r_i)] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{2}{r_{ij}}, \quad (3.2)$$

gdzie $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, a \mathbf{r}_i są wektorami położenia elektronów. W hamiltonianie (3.2) rydberg donorowy $R_D = m_e \kappa^2 e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_s^2$ został przyjęty za jednostkę energii a donorowy promień Bohra $a_D = \epsilon_s \hbar^2 / m_e \kappa e^2$ za jednostkę długości ($\kappa = 1/4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 jest stałą dielektryczną próżni).

Zmiana masy efektywnej elektronu m_e i statycznej stałej dielektrycznej ϵ_s na granicy materiałów kropki i bariery zostały zaniechane. Wpływ nieciągłości masy efektywnej na stany jednoelektronowe w kropkach kwantowych został omówiony w Uzupełnieniu I i w pracy [A8]. Skok masy efektywnej daje zauważalny przyczynek do energii związanych stanów jednoelektronowych tylko dla kropek o rozmiarach mniejszych od donorowego promienia Bohra. Zmiana stałej dielektrycznej na granicy kropki i bariery powoduje powstanie, wyindukowanej przez uwięziony ładunek, polaryzacji elektrycznej na powierzchni granicznej. Jeżeli materiały kropki i bariery mają podobne własności dielektryczne, tak jak w przypadku nanostruktur typu GaAs/AlGaAs, InAs/GaAs, CdTe/CdZnTe, efekt ten jest zaniechany. W przypadku, gdy materiał bariery charakteryzuje się znacznie mniejszą stałą dielektryczną od materiału kropki, np. nanostruktury typu Si/SiO₂, wyindukowana na powierzchni kropki polaryzacja elektryczna powoduje zwiększenie uwięzienia elektronów w kropce odpychając je w kierunku środka kropki [41,43].

Dla pojedynczej cząstki pod działaniem potencjału (3.1) dokładne funkcje falowe stanów związanych są wyrażone poprzez sferyczne funkcje Bessela [55]. Ze względu na skok potencjału (3.1), druga pochodna funkcji falowej cząstki uwięzionej w tym potencjale posiada nieciągłość i zmienia znak na granicy studni i bariery [55]. W niniejszej rozprawie oraz w pracach [A2-A5] N -elektronowe równanie Schrödingera z hamiltonianem (3.2) zostało



Rys. 3.1 Funkcje falowe stanów $1s$ i $2s$ elektronu w sferycznej kropce kwantowej o głębokości $V_0=40R_D$ i promieniu $R=1a_D$. Liniami ciągłymi narysowane są dokładne funkcje falowe. Symbolami oznaczono funkcje falowe uzyskane w bazie Slatera (3.3). Funkcje falowe są nieunormowane i przedstawione w jednostkach umownych

rozwiązane przy użyciu bazy Slatera oraz bazy gaussowskiej. Wszystkie pochodne przybliżonych funkcji falowych rozwiniętych w tych bazach są ciągłe a więc nieciągłość drugiej pochodnej dokładnej funkcji falowej nie jest odwzorowana. Jednak

przeprowadzone przez autora testy, których wyniki przedstawione są w publikacji [A8] pokazują, że wynikające z tej jakościowej rozbieżności różnice pomiędzy wariacyjnymi i dokładnymi rozwiązaniami są bardzo niewielkie. Na

Rysunku 3.1. pokazane jest porównanie dokładnych (linie ciągłe) funkcji falowych elektronu uwięzionego w sferycznej studni potencjału o głębokości $V_0=40R_D$ i promieniu $R=1a_D$ oraz optymalnych wariacyjnych funkcji próbnych (symbole) otrzymanych dla stanu podstawowego $1s$ oraz stanu $2s$ w postaci rozwinięć w bazie Slatera

$$\psi(r) = \sum_{n=0}^{12} c_n r^n \exp(-\alpha r), \quad (3.3)$$

gdzie c_n i α są parametrami wariacyjnymi. Jak widać odstępstwa rozwiązań wariacyjnych od dokładnych funkcji falowych nie są zauważalne. W szczególności Rys. 3.1. pokazuje, że funkcja próbna rozwinięta w bazie Slatera zmienia w odpowiedni sposób krzywiznę (znak drugiej pochodnej) na granicy studnia-bariera. Jak wiadomo z chemii kwantowej odpowiednio bogate bazy slaterowska i gaussowska są całkowicie równoważne, podana dyskusja dotyczy więc również jakości bazy gaussowskiej. Wyniki dla układów wieloelektronowych uwięzionych w sferycznych studniach potencjału przedstawione w poniższych paragrafach i w publikacjach autorskich [A2-A5] mają charakter nowatorski, a więc nie mogły zostać porównane z wynikami innych autorów. Model sferycznej studni potencjału był natomiast uży-

wany w literaturze [56-59] w zastosowaniu do uwięzionych centrów donorowych. Ilościowa dyskusja jakości używanych baz wariacyjnych dla problemu neutralnych i naładowanych układów domieszkowych w sferycznych kropkach kwantowych [A6-A8] została umieszczona w Rozdziale 4.

3.3. Układy dwu- i trójelektronowe

W paragrafie tym omówione są własności układów zawierających niewielką liczbę ($N = 1, 2, 3$) elektronów uwięzionych w sferycznych kropkach kwantowych. Rozważamy tutaj dwu- i trójelektronowe stany o najniższej energii, które powstają wskutek obsadzenia czterech najniższych powłok jednoelektronowych $1s$, $1p$, $1d$ i $2s$ dla potencjału sferycznie symetrycznej studni (s , p i d oznaczają odpowiednio stany o orbitalnej liczbie kwantowej $l=0, 1, 2$). Zgodnie ze sprzężeniem Russella-Saundersa szukamy funkcji własnych hamiltonianu (3.2), będących jednocześnie funkcjami własnymi operatorów kwadratu całkowitego momentu pędu L^2 i całkowitego spinu S^2 . Sprzężenie spin-orbita zostało zaniedbane, stąd stany własne hamiltonianu (3.2) są zdegenerowane ze względu na składowe z -owe całkowitego momentu pędu L_z i całkowitego spinu S_z . Rozważane w niniejszej rozprawie i publikacjach autorskich [A2-A4] stany dwuelektronowe oznaczane są następująco: $(1s^2)^1S$, $(1s1p)^1P$, $(1s1p)^3P$, $(1p^2)^3P$, $(1p^2)^1D$, $(1p^2)^1S$, a stany trójelektronowe: $(1s^21p)^2P$, $(1s1p^2)^4P$, $(1s^21d)^2D$, $(1s^22s)^2S$, $(1s1p^2)^2S$. W zapisie tym symbole w nawiasach oznaczają obsadzenie orbitali jednoelektronowych, symbole S , P i D odpowiadają liczbom kwantowym całkowitego momentu pędu $L=0, 1$ i 2 , a indeksy poza nawiasami oznaczają multiplety spinowe.

3.3.1. Metoda wariacyjna

Problem własny dla hamiltonianu (3.2) dla dwóch i trzech elektronów został rozwiązany [A2-A4] za pomocą metody wariacyjnej przy użyciu funkcji próbnej o postaci

$$\Psi_v(\{\xi_i\}) = \sum_{\{n_i\}} c_{v\{n_i\}} \psi_{v\{n_i\}}(\{\xi_i\}, \gamma_v), \quad (3.4)$$

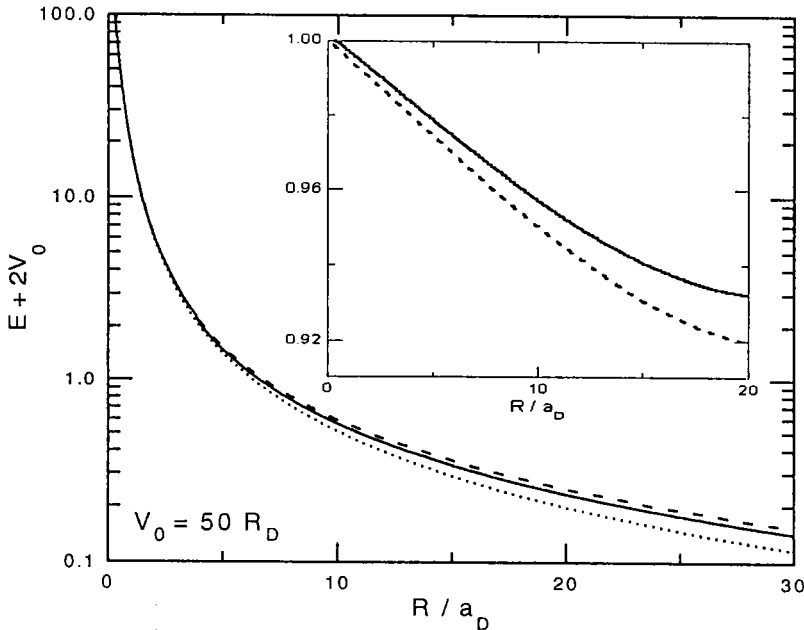
gdzie $(\{\xi_i\})$ oznacza zbiór wektorów położeń i zmiennych spinowych wszystkich elektronów, $c_{v\{n_i\}}$ są liniowymi parametrami wariacyjnymi, γ_v są nieliniowymi parametrami wariacyjnymi, a v numeruje poszczególne stany. Funkcje bazowe $\psi_{v\{n_i\}}$ utworzone są z odpowiednio symetryzowanych wyznaczników Slatera, które z kolei zbudowane są z funkcji jednoelektronowych o postaci

$$\varphi_{nlm}^v(\mathbf{r}) = r^n \exp(-\gamma_v r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.5)$$

gdzie wykładnik n jest liczbą całkowitą, γ_v jest nieliniowym parametrem wariacyjnym opisującym lokalizację stanu elektronowego, a $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ są harmonikami sferycznymi. Szczegółowy opis konstrukcji funkcji próbnej podany jest w Uzupelnieniu II.

3.3.2. Efekty korelacyjne

Funkcja próbna (3.4) zbudowana z wielu wyznaczników Slatera uwzględnia częściowo (w sposób niejawni) korelację elektron-elektron i prowadzi do nieco dokładniejszych wy-



Rys. 3.2. Energia stanu podstawowego układu dwóch elektronów związanych w kropce z $V_0=50R_D$ w funkcji jej promienia. Linia ciągła pokazuje wyniki uzyskane przy pomocy funkcji próbnej (3.4), linia kropkowana odpowiada wynikom z funkcją próbną (3.6), linią przerywaną przedstawiono wyniki metody Hartree-Focka. Wstawka: Oszacowane wartości całki przekrywania funkcji falowej (3.6) z funkcją falową Hartree-Focka (linia przerywana) i z funkcją (3.4) (linia ciągła).

dla stanu podstawowego układu dwóch elektronów z funkcją próbną, która w sposób jawny uwzględnia korelację elektron-elektron, a więc jawnie zależy od odległości między elektronami r_{12} . Użyta w niniejszej pracy funkcja ma postać

$$\Psi_{cor}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\gamma(r_1 + r_2)] \sum_{mnp} c_{mnp} (1 + P_{12}) r_1^m r_2^n r_{12}^p, \quad (3.6)$$

gdzie P_{12} jest operatorem zamiany wskaźników cząstek, γ jest nieliniowym parametrem wariacyjnym, a wskaźniki sumowania przyjmują wartości: m od 0 do 12, n od 0 do m , a p od 0 do 1. W przypadku atomowych układów dwuelektronowych, takich jak atom helu i jon H^- , wprowadzenie do funkcji próbnej odległości elektron-elektron, zgodnie z (3.6), pozwala na uzyskanie bardzo dokładnego oszacowania energii stanu podstawowego (patrz Tabela 3.1). W związku z tym wyniki rachunków z użyciem funkcji próbnej (3.6) możemy traktować jako „dokładne”.

ników niż metoda Hartree-Focka. W Rozdziale 2. rola korelacji elektron-elektron została szczegółowo przedyskutowana w modelu uwięzienia parabolicznego. Problem dwóch elektronów w studni potencjału (3.1) nie poddaje się separacji na hamiltonian środka masy i hamiltonian ruchu względnego, przeciwnie niż w przypadku potencjału harmonicznego (por. Rozdział 2). Z tego powodu w celu oszacowania dokładności metody przeprowadzone zostały rachunki

Na Rysunku 3.2. przedstawiono porównanie oszacowań energii stanu podstawowego układu dwóch elektronów uwięzionych w kropce kwantowej o głębokości $V_0=50R_D$ uzyskanych za pomocą metody Hartree-Focka (linia przerywana), metody „dokładnej” z funkcją próbną (3.6) (linia kropkowana) oraz metody wariacyjnej z funkcją próbną (3.4) (linia ciągła). Na wstawce pokazana została zależność całki przekrywania między „dokładną” wieloelektronową funkcją falową a funkcją próbną (3.4) (linia ciągła) i funkcją uzyskaną metodą Hartree-Focka (linia przerywana). Oszacowania energii stanu podstawowego uzyskane tymi trzema metodami są niemal identyczne dla $R < 10 a_D$, tzn. w zakresie silnego i pośredniego uwięzienia. Różny stopień uwzględnienia korelacji elektron-elektron jest widoczny dla słabego uwięzienia, tzn. dla $R > 10 a_D$.

	HF	funkcja (3.4)	funkcja (3.6)	dokładne
He	-5.7234[60]	-5.7580	-5.8074	-5.8074
H ⁺	Brak wiąz.	-1.0289	-1.0554	-1.0555

Tabela 3.1. Energia stanu podstawowego atomu helu i jonu H⁺. Porównanie wyników uzyskanych przy użyciu metody Hartree-Focka, funkcji próbnych (3.4) i (3.6) oraz najdokładniejszych rachunków podanych w literaturze [61,62]

Rys. 3.2. pokazuje, że dla małych kropek wartość całki przekrywania jest bliska jedynki, co oznacza, że w przypadku silnego uwięzienia dokładna, skorelowana funkcja falowa

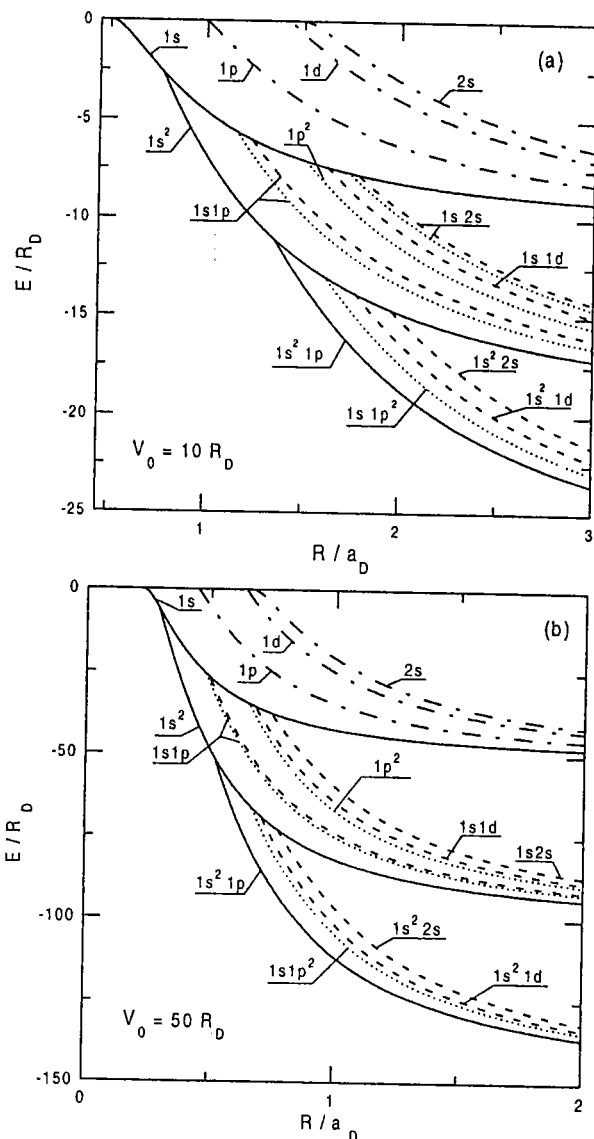
różni się w bardzo niewielkim stopniu zarówno od funkcji Hartree-Focka jak i funkcji próbnej (3.4). Podobnie jak w przypadku energii całkowitej, wpływ korelacji na wartości całki przekrywania widoczny jest dla kropek kwantowych o względnie dużych rozmiarach.

Uzyskane wyniki dotyczące korelacji w kropkach sferycznych są spójne z wynikami otrzymanymi w modelu parabolicznego uwięzienia (por. Rozdział 2). Metody uwzględniające korelację w sposób częściowy, jak w przypadku funkcji próbnej (3.4) a nawet całkowicie zaniedbująca korelację metoda Hartree-Focka, prowadzą do wystarczająco dokładnych wyników w przypadku silnego i pośredniego uwięzienia, a więc w przypadkach, w których wyraźnie obserwowalny jest kwantowy efekt rozmiarowy. Metody te stają się tym mniej dokładne im słabsze jest uwięzienie (i gdy kwantowy efekt rozmiarowy znika), a więc w obszarze, który z punktu widzenia półprzewodnikowych struktur niskowymiarowych jest mało interesujący.

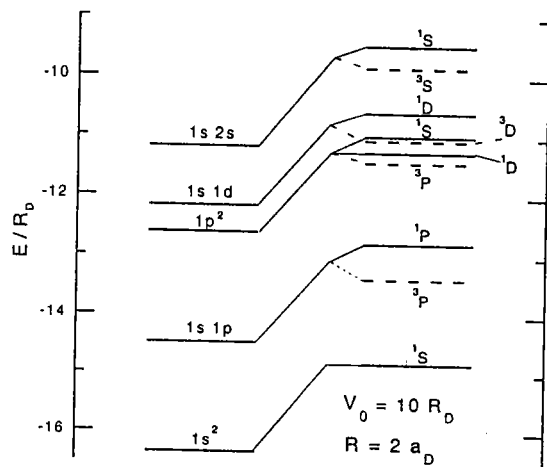
3.3.3. Poziomy energetyczne

Układ poziomów energetycznych dla dwóch elektronów uwięzionych w kropce o promieniu $R=2a_D$ i głębokości $V_0=50R_D$ otrzymany w ramach sprzężenia Russela-Saundersa został przedstawiony na Rysunku 3.3. Lewa drabinka poziomów energetycznych odpowiada układowi elektronów nieoddziaływujących. Na prawej części Rys. 3.3. przedstawiono

poziomy energetyczne oddziaływującej pary elektron-elektron. Widać, że o kolejności poziomów decydują w pierwszym rzędzie efekty jednociąłowe. Dla danego obsadzenia stanów jednoelektronowych mogą być realizowane różne stany wieloelektronowe różniące się symetrią spinowo-orbitalną. Każdy z



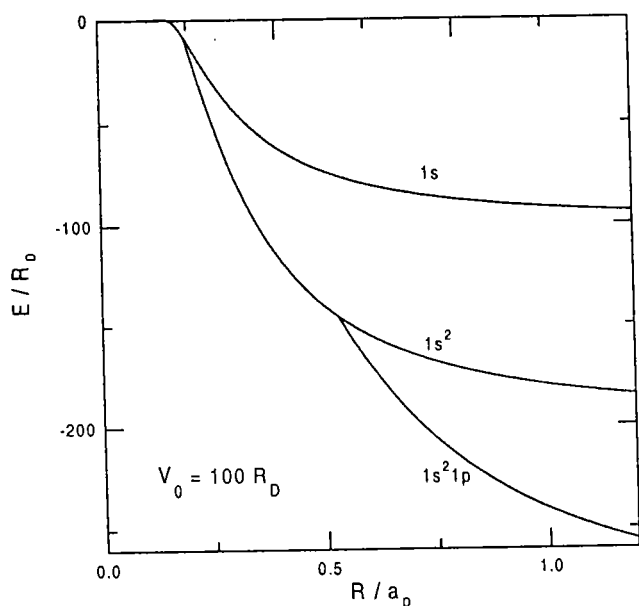
Rys. 3.4. Poziomy energetyczne układów jedno-, dwu- i trójelektronowych w sferycznej kropce kwantowej w funkcji jej promienia R dla (a) $V_0=10R_D$ i (b) $V_0=50R_D$. Linie ciągłe odpowiadają stanom podstawowym, przerywane (kropkowane) wzbudzonym stanom o niespolaryzowanych (spolaryzowanych) spinach. Na rysunkach podano obsadzenie stanów jednoelektronowych.



Rys. 3.3. Rozszczepienie Russela-Saundersa poziomów energetycznych dwóch elektronów uwięzionych w kropce sferycznej. Wyniki z lewej części rysunku otrzymano z zaniedbaniem oddziaływanie elektron-elektron.

tych stanów posiada inną energię, ponieważ wpływ oddziaływania kulombowskiego zależy od symetrii stanu. Widoczne jest niewielkie rozszczepienie energii stanów odpowiadających różnym wartościom całkowitego spinu i całkowitego momentu pędu. Stanem podstawowym układu dwóch elektronów jest stan $(1s^2)^1S$ a trzech elektronów stan $(1s^2 1p)^2P$.

Obliczone widma energetyczne dla dwóch i trzech elektronów w funkcji rozmiarów kropki zostały przedstawione na Rysunku 3.4.(a) (dla $V_0=10R_D$) i 3.4.(b) (dla $V_0=50R_D$). Dla porównania narysowane zostały również poziomy jednoelektronowe. Poziomy $(1p^2)^1S$, $(1p^2)^1D$ i $(1s1p^2)^2S$ nie zostały przedstawione na rysunkach w trosce o ich przejrzystość. Na Rysunku 3.5. przedstawiono zależność energii stanu podstawowego 1, 2 i 3 elektronów od rozmiarów kropki dla głębokości studni potencjału $V_0=100R_D$. Studnie potencjału o



Rys 3.5. Energia stanu podstawowego dla układów jedno-, dwu- i trójelektronowych w funkcji promienia kropki dla $V_0=100R_D$.

$(1s^2)^1S$	$(1s1p)^3P$	$(1s1d)^3D$	$(1s2s)^3S$	$(1p^2)^3P$
5.1	12.5	22.5	29.3	22.6

Tabela 3.2. Oszacowane krytyczne wartości „pojemności” kwantowej kropki V_0R^2 (w jednostkach $R_D a^2_D$) pozwalające na wiązanie podanych stanów dwuelektronowych (jednostki donorowe).

$(1s^21p)^2P$	$(1s1p^2)^4P$	$(1s^21d)^2D$	$(1s^22s)^2S$
17.8	25.3	30	38

Tabela 3.3. Oszacowane krytyczne wartości „pojemności” kwantowej kropki kwantowej pozwalające na wiązanie podanych stanów trójelektronowych (jednostki donorowe).

niewielkich głębokościach [Rys. 3.4. (a) i 3.4. (b)] odpowiadają nanostrukturom typu $\text{GaS}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o koncentracji glinu $\sim 5\%$ i $\sim 25\%$. Natomiast wyniki Rys.

3.5. odpowiadają głębokim studniom potencjału, np. Si/SiO_2 i Ge/SiO_2 .

3.3.4. Wiązanie elektronów i pojemność kwantowa kropek

Przyjęty model potencjału uwięzienia pozwala na przedyskutowanie problemu maksymalnej liczby nośników ładunku, która może być uwięziona w kropce kwantowej. Liczba ta określona jest przez konkurencję między jednocząstkową energią potencjalną $V(r)$, z jednej strony a oddziaływaniem kulombowskim i energią kinetyczną, z drugiej strony. Zysk energetyczny wynikający z uwięzienia elektronu w kropce polega na tym, że związany w kropce elektron posiada mniejszą energię potencjalną niż elektron w wyżej położonym minimum pasma przewodnictwa materiału bariery. Z drugiej jednak strony, uwięziony elektron posiada podwyższoną energię kinetyczną i kulombowską oddziaływania z innymi uwięzionymi elektronami. Elektron poruszający się w obszarze bariery nieskończenie daleko od kropki, nie oddziałuje z uwięzionymi w kropce elektronami i może mieć dowolnie małą energię kinetyczną. Kryterium wiązania układu $N+1$ elektronów w kropce kwantowej można sformułować następująco: układ $N+1$ elektronów może utworzyć stabilny stan związany, jeżeli energia tego stanu jest niższa od energii stanu podstawowego N elektronów. W przeciwnym przypadku w kropce związanych jest N elektronów a dodatkowy $(N+1)$ -szy elektron jest zdelo-

kalizowany w całej przestrzeni. Innymi słowy progiem kontinuum dla $(N+1)$ -szego elektronu jest energia E_N^0 stanu podstawowego N elektronów (dla jednego elektronu progiem kontinuum jest dno pasma przewodnictwa materiału bariery, czyli zgodnie z przyjętą konwencją poziom o energii zerowej). W ogólności stan kwantowy ν układu $N+1$ elektronów jest stanem związanym, jeżeli

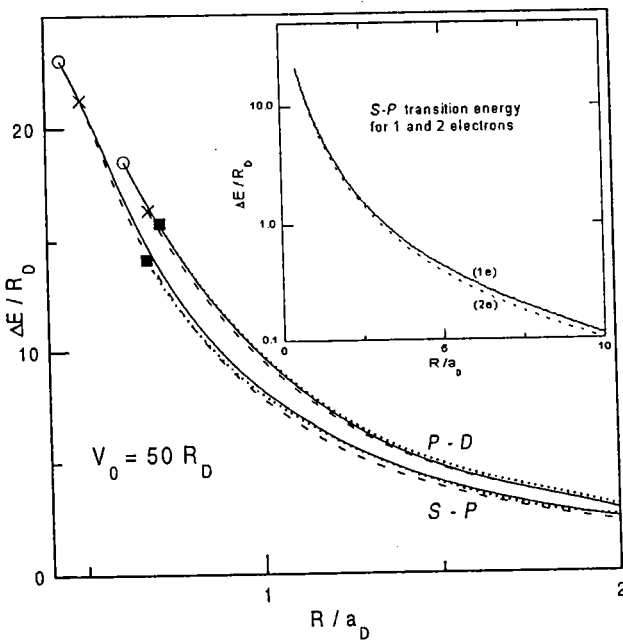
$$E_{N+1}^\nu < E_N^0 . \quad (3.7)$$

W przyjętym modelu sferycznej kropki kwantowej spełnienie warunku (3.7) zależy od głębokości i promienia studni potencjału. Krytyczne wartości parametrów kropki, dla których możliwe jest wiązanie poszczególnych stanów, są dobrze widoczne na Rys. 3.4. i 3.5. Wiązanie stanów jednoelektronowych jest całkowicie uzależnione od wielkości V_0R^2 , czyli od „pojemności” kwantowej kropki. Stany jednoelektronowe $1s$, $1p$, $1d$ i $2s$ są stanami związanymi, jeżeli wielkość V_0R^2 jest odpowiednio większa od $\pi^2/4$, π^2 , $2\pi^2$ i $9\pi^2/4$ [63]. W przypadku dwu- i trójelektronowych sztucznych atomów kryterium wiązania stanów można przedstawić za pomocą wielkości V_0R^2 tylko w sposób przybliżony. Oszacowane wartości krytyczne pojemności kwantowej kropki, powyżej których kropka kwantowa może związać elektrony w wyszczególnionych stanach kwantowych, podane zostały w Tabeli 3.2. (dla stanów dwuelektronowych) i Tabeli 3.3. (dla stanów trójelektronowych).

3.3.5. Dipolowe przejścia optyczne

Przedstawione wyniki numeryczne zostały użyte do oszacowania wpływu liczby elektronów uwięzionych w kropce na energię dipolowych przejść optycznych, które mogą być mierzone bezpośrednio w eksperymentach absorpcyjnych w zakresie podczerwieni [18]. Dozwolone dipolowe przejścia optyczne zachodzą między stanami o tym samym całkowitym spinie a różniącymi się liczbą kwantową całkowitego momentu pędu o ± 1 .

Energie dipolowych przejść optycznych pomiędzy stanami typu S , P i D dla jednego, dwóch i trzech elektronów zostały przedstawione na Rys. 3.6. Uwzględnione zostały niespolaryzowane spinowo stany o najniższych energiach i odpowiednich symetriach orbitalnych. Niespolaryzowanymi spinowo stanami o najniższych energiach są: (a) stany typu S : stan podstawowy jednego elektronu $1s$, stan podstawowy dwóch elektronów $(1s^2)^1S$, i stan wzbudzony trzech elektronów $(1s1p^2)^2S$; (b) stany typu P : $1p$ (stan wzbudzony jednego elektronu), $(1s1p)^1P$ (stan wzbudzony dwóch elektronów), $(1s^21p)^2P$ (stan podstawowy trzech elektronów); (c) stany typu D : $1d$, $(1s1d)^1D$ i $(1s^21d)^2D$ będące stanami wzbudzonymi odpowiednio



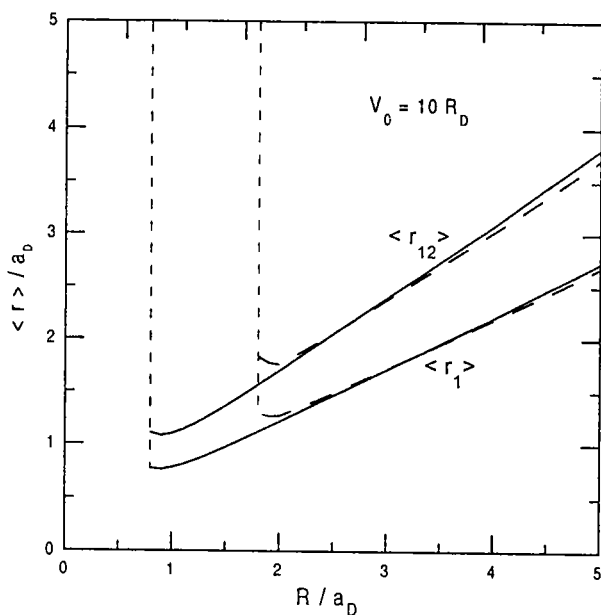
Rys. 3.6. Energia ΔE przejść optycznych *S-P* i *P-D* dla jednego (ciągłe linie), dwóch (linie przerywane) i trzech (linie kropkowane) elektronów uwięzionych w kropce dla $V_0=50R_D$. Symbole (kółka, krzyżyki i kwadraty) odpowiadają promieniom, przy których odpowiedni stan wzbudzony staje się stanem związanym. Wstawka: przejście *S-P* dla jednego i dwóch elektronów przedstawione w szerszym zakresie promieni kropki.

jednego, dwóch i trzech elektronów. Obsadzenie orbitali jednoelektronowych zmienia się wskutek przejść dipolowych w taki sam sposób niezależnie od liczby elektronów. W wyniku przejścia *S-P* (*P-D*) jeden z elektronów przechodzi z powłoki *1s* do powłoki *1p* (z *1p* na *1d*). Rys. 3.6. pokazuje, że dla układów o różnej liczbie elektronów przejścia dipolowe tego samego typu mają bardzo zbliżone do siebie energie. Energie przejść szybko maleją w miarę jak rozmiary kropki rosną. Jak pokazano na wstawce do Rys. 3.6. zauważalne różnice między energiami przejść dipolowych pojawiają się dla dużych kropek ($R > 10a_D$), tzn. w zakresie słabego uwięzienia. W tym przypadku energie przejść są jednak tak małe, że możli-

wość doświadczalnego stwierdzenia tych różnic jest niewielka. W Tabeli 3.4. umieszczone zostały obliczone energie wiązania stanu podstawowego jednego, dwóch i trzech elektronów oraz energie przejść dipolowych *S-P* dla sferycznych kropek krzemowych (o promieniu $R=5\text{nm}$ [64]) i germanowych ($R=1.6\text{nm}$ [65]) w szkle, a także dla porowatego krzemu ($R=1.25\text{nm}$ [66]). W rachunkach przyjęte zostały następujące wysokości barier: $V_0=3.2\text{eV}$ [64] dla kropek Si/SiO_2 i Ge/SiO_2 oraz 1.7eV [66] dla p-Si oraz użyto wartości parametrów $R_D=31.27\text{meV}$, $a_D=1.94\text{nm}$ dla Si oraz $R_D=9.81\text{meV}$, $a_D=4.58\text{nm}$ dla Ge.

W przypadku parabolicznego potencjału uwięzienia energia dipolowych przejść optycznych nie zależy od liczby uwięzionych elektronów. Własność ta znana jest pod nazwą uogólnionego twierdzenia Kohna [12,19,20], które wynika z następującego rozumowania. Hamiltonian układu N elektronów w potencjale parabolicznym daje się rozseparować na hamiltonian ruchu środka masy i hamiltonian ruchu względnego (por. podrozdział 2.2). Przejścia optyczne mierzone na kropkach kwantowych leżą w obszarze dalekiej podczerwieni, w którym długość fali promieniowania jest o kilka rzędów wielkości większa od charakterystycznej długości uwięzienia. W tym przypadku do opisu oddziaływania nośników ładunku z promieniowaniem można zastosować przybliżenie dipolowe, zgodnie z którym hamiltonian oddzia-

ływania elektronu z polem elektromagnetycznym zapisany jest w postaci $H_1 = e\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} \exp(i\omega t)$, gdzie \mathbf{E}_0 jest amplitudą drgań pola elektrycznego [12,19,20]. Hamiltonian oddziaływania układu N elektronów z polem elektromagnetycznym, będący sumą operatorów jednoelektronowych H_1 , można zapisać jako $H = \sum H_1 = e\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{R} \exp(i\omega t)$, gdzie \mathbf{R} jest wektorem położenia środka masy układu. Z postaci tego hamiltonianu wynika, iż pole elektromagnetyczne nie ma wpływu na ruch względny elektronów i sprzężone jest tylko z ruchem środka masy. Energia tego oddziaływania jest niezależna od liczby elektronów, ponieważ widmo energetyczne ruchu środka masy również od tej liczby nie zależy. Widmo promieniowania układu N elektronów uwięzionych w potencjale oscylatora harmonicznego jest więc identyczne z odpowiednim widmem jednoelektronowym, które składa się z szeregu równoodległych linii. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje rozszczepienie każdej linii widma jednoelektronowego na dwie linie, odpowiadające zmianie orbitalnej liczby kwantowej o ± 1 wskutek przejścia.



Rys. 3.7. Obliczone wartości oczekiwane odległości elektron-elektron $\langle r_{12} \rangle$ i odległości elektron-środek kropki $\langle r_1 \rangle$ dla stanów dwuelektronowych $(1s^2)^1S$ (linie ciągłe) i $(1s2s)^1S$ (linie przerywane). Pionowe przerywane linie odpowiadają niezwiązanym, zdelokalizowanym stanom.

przejść optycznych od liczby elektronów jest fakt, iż oddziaływanie pomiędzy uwięzionymi w kropce elektronami zależy w niewielkim stopniu od ich stanów kwantowych w przeciwieństwie do elektronów związanych w atomach naturalnych. Efekt ten można wyjaśnić za pomocą przedstawionych na Rys. 3.7. wartości oczekiwanych odległości elektronu od środka kropki i odległości elektron-elektron dla stanów dwuelektronowych $(1s^2)^1S$ i $(1s2s)^1S$. Z Rys.

Przedstawiane w publikacji autorskiej [A3] wyniki rachunków pokazują, że przybliżona niezależność energii przejść promienistych od liczby uwięzionych elektronów zachodzi również dla potencjału uwięzienia typu studni kwantowej. Do uzyskania tych wyników nie zostało użyte przybliżenie dipolowe, a więc mają one charakter ogólniejszy od wyników twierdzenia Kohna. W kropkach kwantowych o małych rozmiarach decydujące są efekty jednocząstkowe, co jest główną przyczyną słabej zależności energii przejść od liczby elektronów. Drugą, ważną przyczyną słabej zależności energii

3.7. wynika, że średnia odległość elektron-elektron rośnie liniowo z rozmiarem kropki i jest niemal identyczna dla stanu podstawowego i wzbudzonego.

Różnica własności optycznych układów elektronów uwięzionych w potencjale typu studni kwantowej od układów uwięzionych w potencjale parabolicznym polega na rozróżnialności przejść *S-P* i *P-D* w pierwszym przypadku i braku tej rozróżnialności w przypadku potencjału oscylatora harmonicznego. Jeżeli potencjał uwięzienia odbiega od parabolicznego, możliwa jest więc obserwacja metodami optycznymi wypełniania powłok oraz tak zwanej „blokady Pauliego”, która oznacza, że przy wzrastającej liczbie elektronów niektóre przejścia stają się zabronione ze względu na całkowite wypełnienie odpowiednich powłok. Blokada Pauliego była obserwowana w samorosnących kropkach kwantowych [21].

Wy tłumaczenie szerokiej stosowalności parabolicznego potencjału uwięzienia do interpretacji pomiarów spektroskopowych w podczerwieni na kropkach kwantowych może być następujące. Pomiaru przejść optycznych są najczęściej przeprowadzane w zewnętrznym polu magnetycznym [13,14,18]. W przypadku kropek o relatywnie dużych rozmiarach ($\sim 100\text{nm}$) [13,14,18] w odpowiednio silnym polu magnetycznym, promień odpowiedniego stanu Landaua staje się mniejszy od charakterystycznej długości uwięzienia, a więc paraboliczny potencjał pochodzący od pola magnetycznego staje się silniejszy od potencjału uwięzienia kropki, co prowadzi do maskowania jego nieparabolicznego charakteru.

Argumentem za tym, że potencjał uwięzienia ma charakter paraboliczny jest obserwowana doświadczalnie przybliżona niezależność energii przejść dipolowych od liczby elektronów w kropkach kwantowych różnych typów. Wyniki tego paragrafu pokazują, iż wyciąganie wniosków co do kształtu potencjału uwięzienia na podstawie obserwacji przejść optycznych jest ryzykowne i może prowadzić do błędów. Problem kształtu rzeczywistego potencjału uwięzienia będzie szerzej omówiony w Rozdziale 5.

3.3.6. Podsumowanie

W podrozdziale tym przedstawiono wyniki rachunków wariacyjnych dla dwóch i trzech elektronów uwięzionych w sferycznych kropkach kwantowych opisanych za pomocą modelowego potencjału typu prostokątnej studni o skończonej głębokości. Obliczenia dla stanów podstawowych i kilku stanów wzbudzonych zostały przeprowadzone w ramach sprzężenia Russela-Saundersa. Podane zostało oszacowanie pojemności kwantowej kropki $V_0 R^2$, dla której możliwe jest wiązanie w kropce dwóch i trzech elektronów zarówno w stanie pod-

stawowym jak i w stanach wzbudzonych o najniższej energii. Obliczono energie dozwolonych przejść optycznych dla układów elektronowych uwięzionych w kropkach sferycznych. Pokazano słabą zależność energii dipolowych przejść optycznych od liczby elektronów uwięzionych w prostokątnej studni potencjału o symetrii sferycznej. Dotychczas uważano, że własność ta jest charakterystyczna dla potencjałów uwięzienia zbliżonych do potencjału oscylatora harmonicznego. Wykazano, iż słaba zależność energii przejść dipolowych tego samego typu od liczby elektronów związana jest z silnym uwięzieniem elektronów w kropkach kwantowych i jest niezależna od kształtu potencjału uwięzienia.

3.4. Układy wieloelektronowe

Podrozdział ten poświęcony jest sferycznym kropkom kwantowym zawierającym od 1 do 20 elektronów nadmiarowych. Opisane zostaną sztuczne atomy powstające przy zapełnianiu pierwszych czterech powłok elektronowych ($1s$, $1p$, $1d$ i $2s$) w potencjale uwięzienia typu sferycznej studni kwantowej. Omówiona zostanie nieograniczona metoda Hartree-Focka i przedstawione zostaną wyniki obliczeń, uzyskane przy jej użyciu, pochodzące z prac autor-skich [A4,A5].

3.4.1. Nieograniczona metoda Hartree-Focka

W metodzie Hartree-Focka [24,35,67] N -elektronowa funkcja falowa Φ przybliżana jest przez wyznacznik Slatera, zbudowany z wzajemnie ortogonalnych i unormowanych jednoelektronowych spinorbitali φ_i , czyli

$$\Phi(\{\xi_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_2(\xi_1) & \dots & \varphi_N(\xi_1) \\ \varphi_1(\xi_2) & \varphi_2(\xi_2) & \dots & \varphi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\xi_N) & \varphi_2(\xi_N) & \dots & \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix}, \quad (3.8)$$

gdzie $\xi_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, \mathbf{r}_i jest wektorem położenia, a σ_i jest zmienną spinową i -tego elektronu. Postać wyznacznikowa funkcji falowej (3.8) gwarantuje jej antysymetrię względem zamiany cząstek. Jednoelektronowe spinorbitale przyjmowane są w postaci iloczynu przestrzennej (ψ) i spinowej (χ) funkcji falowej: $\varphi_i(\xi) = \psi_i(\mathbf{r})\chi_{s_i}(\sigma)$, gdzie χ jest funkcją własną operatora z -owej składowej spinu (spinorem Pauliego), a $s_i = \pm 1/2$ jest spinową liczbą kwantową. Można pokazać [24,35], że dla zadanej konfiguracji spinowej, jednoelektronowe funkcje falowe φ_i , dla których iloraz Rayleigha $\langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ przyjmuje wartość minimalną, spełniają układ równań własnych Hartree-Focka

$$h^{HF} \varphi_i = e_i \varphi_i, \quad \text{dla } i=1, \dots, N, \quad (3.9)$$

gdzie wartość własna e_i jest tak zwaną „energiją jednoelektronową” a h^{HF} jest jednoelektronowym hamiltonianem Hartree-Focka o postaci

$$h^{HF} = -\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + J - K. \quad (3.10)$$

W (3.10) V jest energiją potencjalną elektronu w polu zewnętrznym, J jest operatorem oddziaływania kulombowskiego, a K - operatorem oddziaływania wymiennego. Działanie ope-

ratorów J i K na jednoelektronowe funkcje spinowo-orbitalne zdefiniowane jest w następujący sposób:

$$\begin{aligned} J\varphi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) &= \left(\sum_{j=1}^N \langle \varphi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \rangle \right) \varphi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ &= \left(\sum_{j=1}^N \langle \psi_j(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\mathbf{r}_2) \rangle \right) \psi_i(\mathbf{r}_1) \chi_{s_i}(\sigma_1), \end{aligned} \quad (3.11a)$$

$$\begin{aligned} K\varphi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) &= \sum_{j=1}^N \left(\langle \varphi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \rangle \varphi_j(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \left(\langle \psi_j(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(\mathbf{r}_2) \rangle \langle \chi_{s_j}(\sigma_2) | \chi_{s_i}(\sigma_2) \rangle \psi_j(\mathbf{r}_1) \chi_{s_j}(\sigma_1) \right), \end{aligned} \quad (3.11b)$$

gdzie r_{12} jest odległością między elektronami. Z powodu ortogonalności funkcji spinowych oddziaływanie wymienne zachodzi tylko między elektronami opisanymi tą samą funkcją spinową (o tym samym „kierunku” spinu). W metodzie Hartree-Focka oddziaływanie elektronu z samym sobą („samoodziaływanie”), występujące w oddziaływaniu kulombowskim (3.11a), jest dokładnie znoszone przez odpowiedni wyraz w oddziaływaniu wymiennym (3.11b). Należy tutaj zauważyć, że takie znoszenie się samoodziaływania nie występuje w powszechnie używanej metodzie LDA (Local Density Approximation) [68].

Pojedyncze równanie Hartree-Focka (3.10) ma postać równania Schrödingera opisującego ruch elektronu w polu zewnętrznym o energii potencjalnej $V(\mathbf{r})$ i w polu wytwarzanym przez pozostałe elektrony. Przybliżenie całkowitej funkcji falowej przez pojedynczy wyznacznik Slatera pozwala na redukcję problemu własnego dla N -elektronowego hamiltonianu (3.2) do układu N jednoelektronowych równań własnych. Energię całkowitą układu N elektronów można zapisać jako

$$E_N = \sum_{i=1}^N e_i - \sum_i \sum_{j>i}^N \langle \varphi_i^*(\xi_1) \varphi_j^*(\xi_2) | (J - K) | \varphi_i(\xi_1) \varphi_j(\xi_2) \rangle. \quad (3.12)$$

W sumie energii jednoelektronowych oddziaływanie dla każdej pary elektronów występuje dwukrotnie, stąd konieczność odjęcia drugiego wyrazu w równaniu (3.12). Każde z równań Hartree-Focka (3.9) zależy od wszystkich jednoelektronowych funkcji falowych, które nie są z góry znane. Z tego powodu równania Hartree-Focka muszą być rozwiązywane w sposób samouzgodniony. Odpowiednia procedura iteracyjna wygląda następująco: po zadaniu początkowych wartości jednoelektronowych funkcji falowych, rozwiązywany jest układ równań (3.9), który dostarcza nowych funkcji falowych, używanych w następnym kroku iteracyjnym. Pętla iteracyjna powtarzana jest aż do momentu, gdy energia całkowita przestaje się zmieniać w sposób zauważalny. Metoda Hartree-Focka jest metodą wariacyjną. Ze względu na sposób

rozwiązywania równań, metodę Hartree-Focka zalicza się do metod pola samouzgodnionego. Innymi powszechnie używanymi metodami pola samouzgodnionego są metody Hartree [67] i LDA [68]. W metodzie Hartree całkowita funkcja falowa przyjmowana jest w postaci iloczynu funkcji jednoelektronowych, który nie jest antysymetryczny względem zamiany cząstek. W równaniach metody Hartree nie występuje więc operator wymiany. Zgodnie z metodą LDA, do hamiltonianu jednoelektronowego z metody Hartree dołączane jest lokalne przybliżenie operatora wymiany oraz tzw. potencjał korelacyjny, czyli lokalna poprawka mająca uwzględniać efekty korelacji elektron-elektron. Metoda LDA wprowadzająca do hamiltonianu odgadnięte poprawki, nie ma charakteru wariacyjnego.

Z hamiltonianem (3.2) i ze sobą wzajemnie komutują operatory kwadratu całkowitego momentu pędu L^2 , kwadratu całkowitego spinu S^2 , z-owej składowej całkowitego momentu pędu L_z , i z-owej składowej całkowitego spinu S_z . Wieloelektronowa funkcja falowa powinna posiadać pełną symetrię hamiltonianu, tzn. powinna być funkcją własną wszystkich wymienionych operatorów. Wyznacznik Slatera (3.8) konstruowany jest ze wspólnych funkcji własnych jednoelektronowych operatorów kwadratu spinu s^2 i kwadratu momentu pędu l^2 oraz operatorów z-owej składowej spinu s_z i momentu pędu l_z . Skonstruowana w ten sposób wieloelektronowa funkcja falowa jest zawsze funkcją własną operatora z-owej składowej całkowitego momentu pędu L_z i z-owej składowej całkowitego spinu S_z . Za pomocą pojedynczego wyznacznika Slatera można skonstruować funkcje własne całkowitego momentu pędu L^2 dla stanów podstawowych układów N -elektronowych [24] (choć nie każdy wyznacznik Slatera jest funkcją własną L^2 i nie każdy stan własny L^2 można zapisać za pomocą pojedynczego wyznacznika Slatera). Pojedynczy wyznacznik Slatera jest funkcją własną operatora kwadratu całkowitego spinu S^2 tylko w szczególnych przypadkach [67]: (i) zamkniętych powłok elektronowych, (ii) stanów o całkowitej polaryzacji spinowej, (iii) takich samych orbitali przestrzennych dla stanów różniących się tylko spinową liczbą kwantową. W przypadku powłok otwartych, warunek (iii) nie jest spełniony, ponieważ hamiltonian Hartree-Focka (3.10) zależy od spinu poprzez operator wymiany. Elektrony o różnych rzutach spinu na oś z , podlegają działaniu innego potencjału, a więc zajmują różne orbitale przestrzenne. W ramach tradycyjnej (ograniczonej) metody Hartree-Focka narzuca się spełnienie warunku (iii), co związane jest z koniecznością odpowiedniej symetryzacji hamiltonianu Hartree-Focka [67]. Otrzymana w wyniku tego żądania wieloelektronowa funkcja falowa jest nieco gorsza pod względem wariacyjnym, lecz posiada pełną symetrię hamiltonianu (3.2). W ramach nieograniczonej metody Hartree-Focka pozwalamy elektronom o różnych składowych z-owych spinu zajmować różniące się orbitale przestrzenne, w związku z czym całkowita

funkcja falowa dla powłok otwartych nie jest funkcją własną operatora S^2 [67]. W przypadku powłok zamkniętych, metody Hartree-Focka ograniczona i nieograniczona są sobie równoważne. Dla powłok otwartych różnice w energii całkowitej uzyskanej przy pomocy obu metod są niewielkie. Wyniki przedstawione w tej rozprawie zostały uzyskane za pomocą nieograniczonej metody Hartree-Focka. Wybór ten podyktowany był prostotą jej zastosowania.

Zgodnie z podejściem Roothana [69] jednoelektronowe przestrzenne funkcje falowe rozwinięto w jednoelektronowej bazie złożonej z elementów f_j

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_j^i f_j(\mathbf{r}) , \quad (3.13a)$$

gdzie elementy bazowe zostały wybrane w postaci gaussowskiej

$$f_j(\mathbf{r}) = x^{k_j} y^{l_j} z^{m_j} \exp(-\gamma_j r^2) , \quad (3.13b)$$

k_j, l_j, i, m_j są liczbami całkowitymi, c_j^i oraz γ_j są parametrami wariacyjnymi. Parametry nieliniowe γ_j zostały wybrane w postaci postępu geometrycznego. We wzorze (3.13b) wykładniki k_j, l_j, i, m_j zmieniają się od 0 do 2 przy ograniczeniu $k_j + l_j + m_j \leq 2$. Za pomocą bazy (3.13b) można zbudować wszystkie jednoelektronowe stany własne kwadratu momentu pędu odpowiadające stanom s, p i d . Przy użyciu rozwinięcia (3.13) równania Hartree-Focka (3.9) można zapisać w postaci macierzowej

$$\mathbf{h}\mathbf{c} = \mathbf{e}\mathbf{S}\mathbf{c} , \quad (3.14)$$

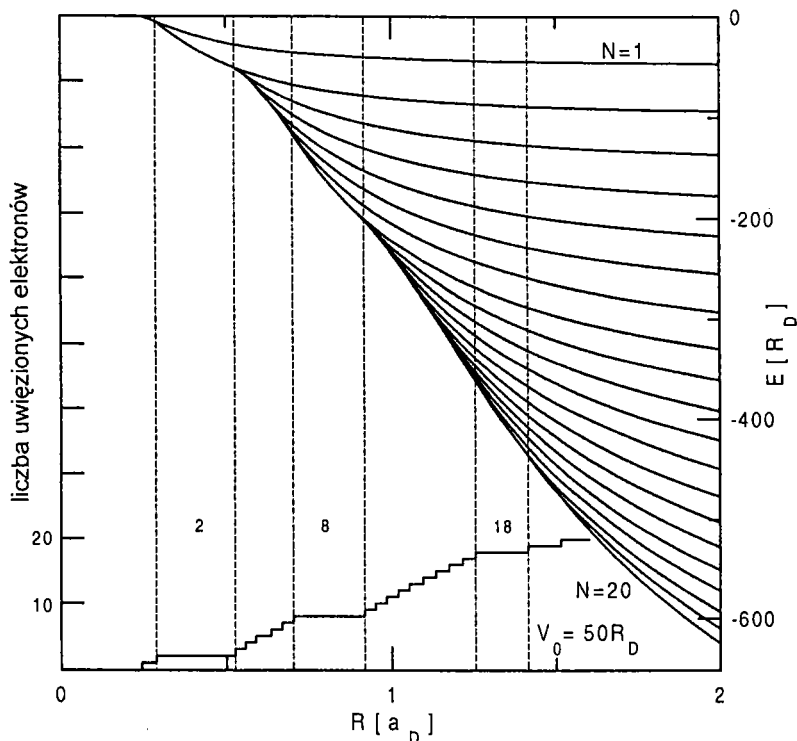
gdzie elementy macierzy Hamiltona \mathbf{h} i macierzy całek przekrywania \mathbf{S} zdefiniowane są odpowiednio jako $\mathbf{h}_{ij} = \langle f_i | h^{HF} | f_j \rangle$ i $\mathbf{S}_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle$. Elementy macierzowe hamiltonianu Hartree-Focka są takie same dla wszystkich stanów jednoelektronowych o zadanej składowej z -owej spinu. Dzięki temu w każdej iteracji należy rozwiązać równanie (3.14) dwukrotnie, osobno dla każdej wartości składowej z -owej spinu. Uogólnione równanie własne (3.14) rozwiązywane jest przy użyciu numerycznej procedury diagonalizacyjnej. Diagonalizacja tego równania dostarcza zbioru ortonormalnych wektorów własnych \mathbf{c} i odpowiadających im energii jednoelektronowych \mathbf{e} dla obsadzonych spinorbitali jednoelektronowych.

Obliczenia wykonano wyłącznie dla stanu podstawowego rozważanych układów N -elektronowych. Sprawdzone, iż kolejne stany kwantowe zapełniane są zgodnie z regułą Hunda [35]. Elektrony zajmują kolejno powłoki $1s, 1p, 1d$ i $2s$, o degeneracji odpowiednio 2, 6, 10 i 2, przy czym zewnętrzna, otwarta powłoka jest zapełniana tak, aby wartość całkowitego spinu była maksymalna (w wersji nieograniczonej metody Hartree-Focka oznacza to maksy-

malną bezwzględną wartość z-owej składowej całkowitego spinu). Maksymalny całkowity spin odpowiada maksymalizacji korzystnego energetycznie oddziaływania wymiennego. Stan podstawowy charakteryzuje się największym, dopuszczonym przez powyższy warunek całkowitym momentem pędu, który gwarantuje minimalizację odpychającego oddziaływania kulombowskiego. Domknięcie powłok zachodzi dla następujących liczb elektronów: $N=2$ (powłoka $1s$), $N=8$ (powłoka $1p$), $N=18$ (powłoka $1d$) i $N=20$ (powłoka $2s$).

3.4.2. Pojemność kwantowa kropki

W publikacjach autorskich [A2-A5] wprowadzono nowe pojęcie „pojemności kwantowej”. Przez „pojemność kwantową” nanostruktury rozumiemy maksymalną liczbę elektronów nadmiarowych, która może zostać w niej związana. Dobrze znany jest fakt, iż w sferycznej kropce kwantowej traktowanej jako studnia potencjału o głębokości V_0 i promieniu R stany związane pojawiają się jeżeli $V_0 R^2 > \pi^2 / 4 [R_D a_B^2]$ [63]. Kropka o mniejszej wartości $V_0 R^2$ posiada pojemność kwantową równą zero. W podrozdziale 3.3. podano oszacowanie wielkości $V_0 R^2$, dla której możliwe jest wiązanie dwóch i trzech elektronów w kropce. Na



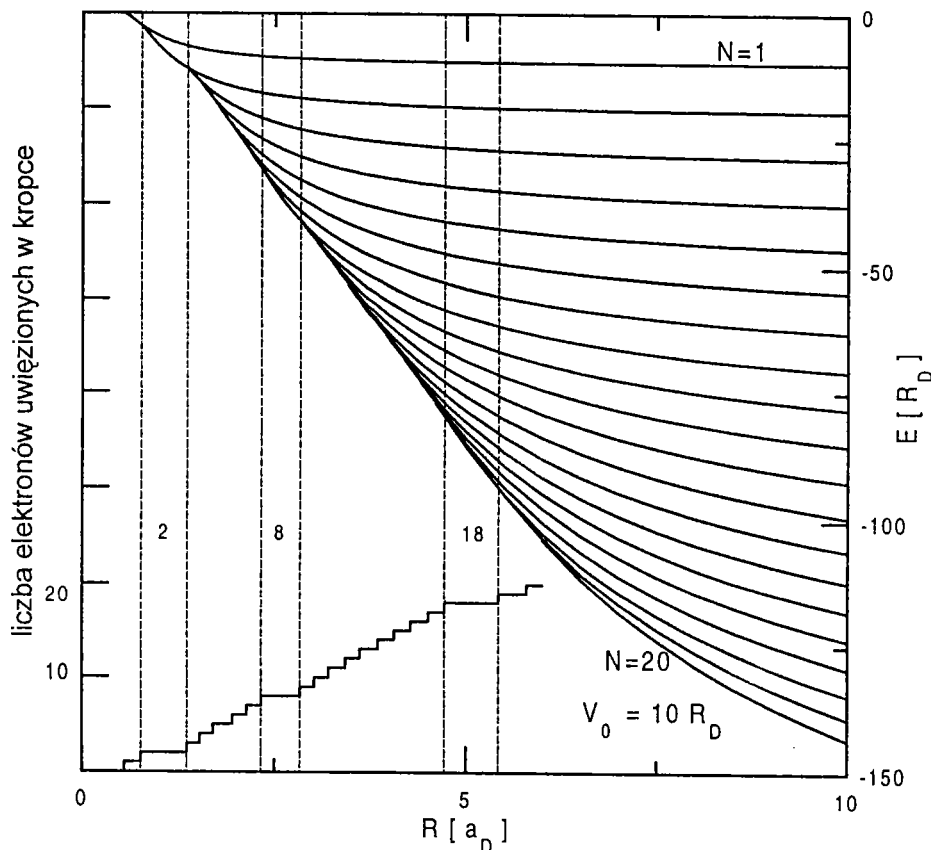
Rys. 3.8. Energia stanu podstawowego układów N -elektronowych ($N=1, \dots, 20$) w sferycznej kropce kwantowej o promieniu R i głębokości $50R_D$. Schodki w dolnej części rysunku odpowiadają maksymalnej liczbie elektronów, które mogą zostać uwiecznione w kropce. Pionowe linie odpowiadają zamkniętym powłokom. Rydberg donorowy używany jest jako jednostka energii, a donorowy promień Bohra jako jednostka długości.

Rys. 3.8. i 3.9. przedstawione zostały obliczone energie stanu podstawowego dla układu N elektronów ($N=1, \dots, 20$) uwiecznionych w sferycznych kropkach kwantowych o głębokościach

odpowiednio 50 i 10 rydbergów donorowych. Przy ustalonej głębokości studni warunek wiązania układu N -elektronowego ma postać

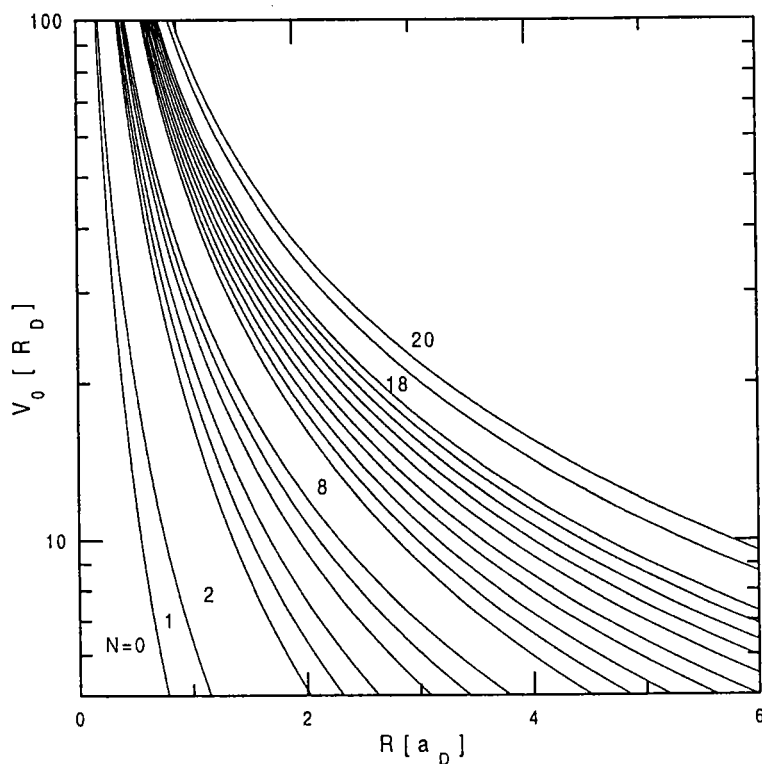
$$E_N < E_{N-1}, \quad (3.15)$$

gdzie E_N jest energią stanu podstawowego N elektronów. Warunek (3.15) jest spełniony, jeżeli promień kropki jest odpowiednio duży. Schodki widoczne w dolnej części Rys. 3.8. i 3.9. odpowiadają maksymalnej liczbie elektronów, która może być związana w kropce o danym promieniu, czyli pokazują one pojemność kwantową kropki. W układzie schodków wyraźnie widoczne są kwantowe efekty wypełniania powłok w potencjale o symetrii sferycznej. Charakterystyczne większe szerokości schodków odpowiadają sztucznym atomom posiadającym wypełnione powłoki $1s$ (2 elektrony), $1p$ (8 elektronów) i $1d$ (18 elektronów). Dodanie następnego elektronu wiąże się z otwarciem nowej powłoki, na której elektrony



Rys. 3.9. Energia stanu podstawowego układów N -elektronowych ($N=1, \dots, 20$) uwięzionych w sferycznej kropce kwantowej o promieniu R i głębokości $10R_D$. Schodki na dolnej części rysunku odpowiadają maksymalnej liczbie elektronów, które mogą zostać uwięzione w kropce. Pionowe linie odpowiadają zamkniętym powłokom. Jednostki jak na Rysunku 3.8.

posiadają znacznie większą energię kinetyczną. Szerokość pozostałych schodków jest dyktowana wyłącznie przez oddziaływanie elektron-elektron. Schodki piąty i trzynasty, które



Rys. 3.10. Pojemność kwantowa kropki sferycznej w formie „diagramu fazowego”, na płaszczyźnie $R-V_0$. Liczby na rysunku odpowiadają maksymalnej liczbie elektronów, które mogą zostać związane w kropce o danym promieniu i głębokości. Linie ciągłe oddzielają obszary o różnych pojemnościach kwantowych kropki.

odpowiadają połowicznemu zapełnieniu powłok $1p$ i $1d$ mają wyraźnie większe szerokości od schodków sąsiednich, co jest oznaką reguły Hunda. Oddziaływanie wymienne jest szczególnie silne dla układów z połowicznie zapełnioną powłoką zewnętrzną, której różne orbitale przestrzenne są jednokrotnie obsadzone przez elektrony o tym samym kierunku spinu.

Rys. 3.10. przedstawia obliczoną pojemność kwantową kropki w formie „diagramu fazowego” na płaszczyźnie $R-V_0$. Na rysunku oznaczono maksymalną liczbę elektronów, która może zostać związana w kropce o danym promieniu i głębokości. Linie ciągłe oddzielają obszary o różnych pojemnościach kwantowych. Przedyskutowane wyżej zapełnianie powłok jest dobrze widoczne także na tym rysunku.

Diagram fazowy został wykorzystany do oszacowania promieni krytycznych pozwalających na całkowite lub połowiczne wypełnienie powłok elektronowych w przypadku kropek kwantowych Si w matrycy szklanej, kropek w porowatym krzemie i kropek GaAs/Al_{0,2}Ga_{0,8}As (Tabela 3.5).

Materiał	V_0	1 ($1s^1$)	2 ($1s^2$)	5 ($1p^3$)	8 ($1p^6$)	13 ($1d^5$)	18 ($1d^{10}$)	20 ($2s^2$)
Si/SiO ₂	3.1	0.33	0.39	0.75	0.87	1.26	1.44	1.66
p-Si	1.7	0.47	0.56	1.14	1.36	2.2	2.43	2.86
GaAs	0.21	2.75	3.3	6.8	8.2	12.7	14.6	17.3

Tabela 3.5. Pojemność kwantowa kropek typu Si/SiO₂, porowatego krzemie i GaAs/Al_{0,2}Ga_{0,8}As. W drugiej kolumnie zostały podane przyjęte głębokości potencjału uwięzienia (w elektronowoltach). W wierszach od drugiego do czwartego podane są (w nanometrach) minimalne promienie kropek, dla których możliwe jest związanie podanej w pierwszym wierszu liczby elektronów (w nawiasach podano obsadzenie zewnętrznej powłoki).

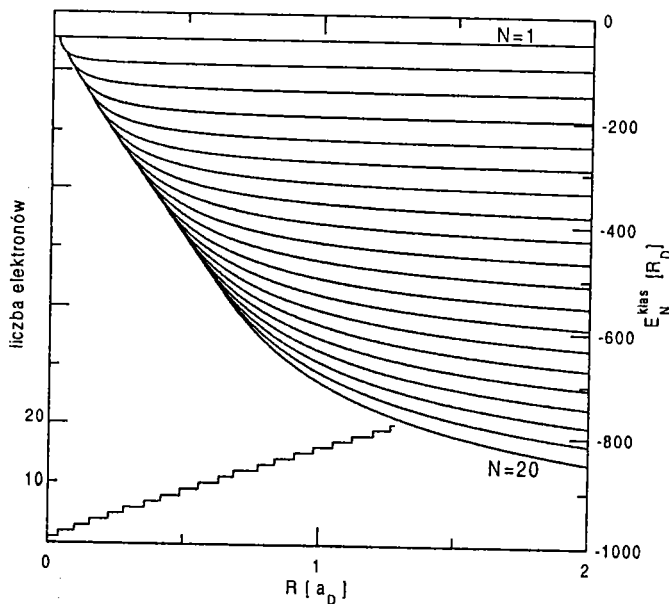
Wyniki rachunków kwantowych, wykonanych w ramach niniejszej rozprawy, zostały porównane z wynikami klasycznego modelu budowy atomu, zwanego modelem Thomsona. Model ten był stosowany przez kilku autorów do opisu sztucznych atomów [70-72]. W niniejszej rozprawie model Thomsona został użyty do oszacowania maksymalnego ładunku, który może zostać zgromadzony w przewodzącej kuli o promieniu R , zbudowanej z przewodnika o pracy wyjścia V_0 . Zagadnienie to jest klasycznym odpowiednikiem problemu pojemności kwantowej. Rozważmy układ N klasycznych nośników ładunku umieszczonych w polu sferycznej studni potencjału o skończonej głębokości. Zgodnie z elektrostatyką klasyczną w warunkach równowagi trwałej nośniki ładunku zajmują położenia na powierzchni kuli i posiadają zerową energię kinetyczną. Minimalna energia potencjalna układu N -elektronów może być zapisana w jednostkach donorowych jako

$$E_N^{klas} = -NV_0 + U_N / R, \quad (3.16)$$

gdzie U_N jest energią oddziaływania kulombowskiego najkorzystniejszej energetycznie konfiguracji N elektronów umieszczonych na sferze o promieniu jednostkowym. Warunkiem

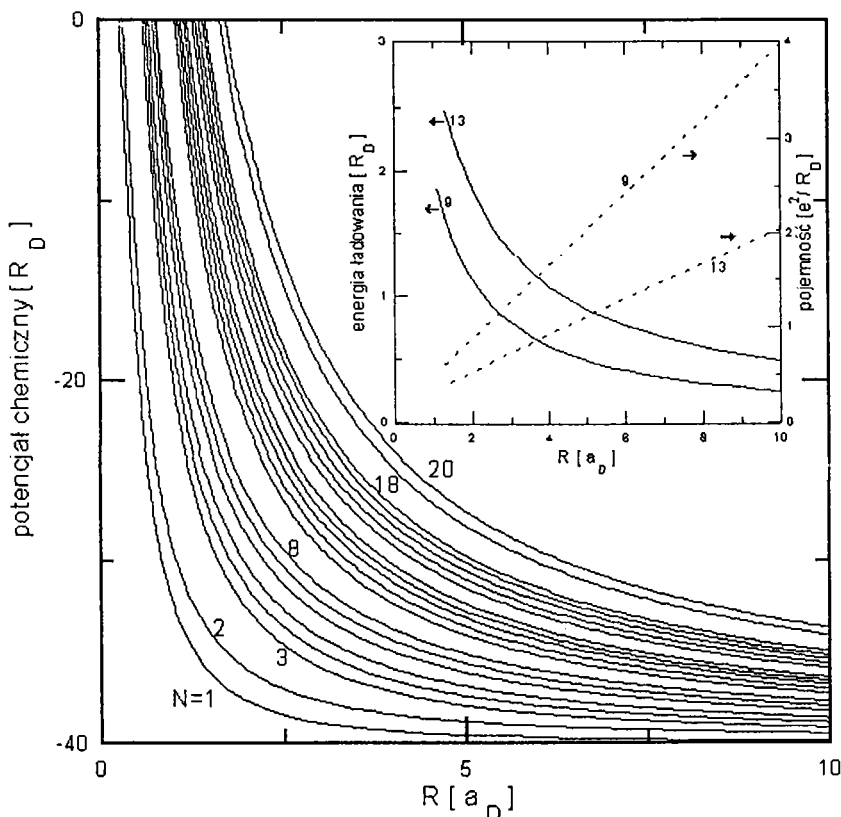
N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
U_N	0	1	3.464	7.348	12.949	19.970	28.906	39.350	51.520	81.193

Tabela 3.6. Minimalne energie oddziaływania kulombowskiego dla N klasycznych nośników ładunku umieszczonych na sferze o jednostkowym promieniu. Użyto jednostek donorowych. Istnienia stabilnej konfiguracji N elektronów jest spełnienie nierówności $E_N^{klas} < E_{N-1}^{klas}$. Konfiguracje równowagi trwałej oraz odpowiadające im wartości oddziaływania kulombowskiego zostały uzyskane w wyniku minimalizacji energii U_N metodą Monte-Carlo [A5]. Podane w Tabeli 3.6. wartości U_N wartości bardzo dobrze zgadzają się z wartościami podanymi przez Morrisa *et al.* [72].



Rys. 3.11. Energia potencjalna E_N^{klas} klasycznego układu N nośników ładunku, odpowiadająca najbardziej stabilnej konfiguracji, oraz maksymalna liczba elektronów w funkcji promienia R . Głębokość potencjału uwięzienia (praca wyjścia) $V_0=50R_D$.

Na Rys. 3.11. przedstawiona jest zależność energii E_N^{klas} od promienia kropki i liczby nośników ładunku dla $V_0=50R_D$. Rys. 3.11. podaje wyniki klasyczne, które odpowiadają kwantowym wynikom przedstawionym na Rys. 3.8. Jak widać z Rys. 3.11. jeden klasyczny elektron może być umieszczony w studni o dowolnie małym promieniu. W modelu klasycznym promienie krytyczne kul, w których mogą być umieszczone kolejne elektrony są znacznie mniejsze od promieni krytycznych przewidywanych przez mechanikę kwantową. Jest to spowodowane cechą kwantowo-mechanicznych stanów związanych, które posiadają niezerową wartość oczekiwaną energii kinetycznej. Rys. 3.11. pokazuje, że w modelu klasycznym nie występuje efekt zapełniania powłok elektronowych. Schodki oznaczające maksymalną liczbę elektronów przedstawione na dolnej części Rys. 3.11, nie posiadają jednak równej szerokości. Nieco szersze schodki pojawiają się w sposób dość przypadkowy a ich większa szerokość wynika z tego, iż dla pewnych liczb elektronów konfiguracje równowagowe są szczególnie stabilne [70-72]. Wykonane przez Belkhira [73] rachunki kwantowo-mechaniczne dla gazu elektronowego uwięzionego ściśle na powierzchni sfery również nie wykazują efektu zapełniania powłok. Należy podkreślić, iż w przypadku kwantowym ograniczenie ruchu elektronów do powierzchni kropki nie ma żadnego uzasadnienia fizycznego.



Rys. 3.12. Potencjały chemiczne układów N -elektronowych dla $V_0=40R_D$ w funkcji promienia kropki obliczone metodą Hartree-Focka. Na wstawce przedstawiono energie ładowania kropki (linie ciągłe, lewa skala) oraz jej pojemność elektrostatyczną w funkcji promienia dla $N=9$ i $N=13$.

Przedstawione w tym podrozdziale rozważania na temat pojemności kwantowej kropek kwantowych mają charakter oryginalny i zostały po raz pierwszy opublikowane w pracach autorskich [A2-A5].

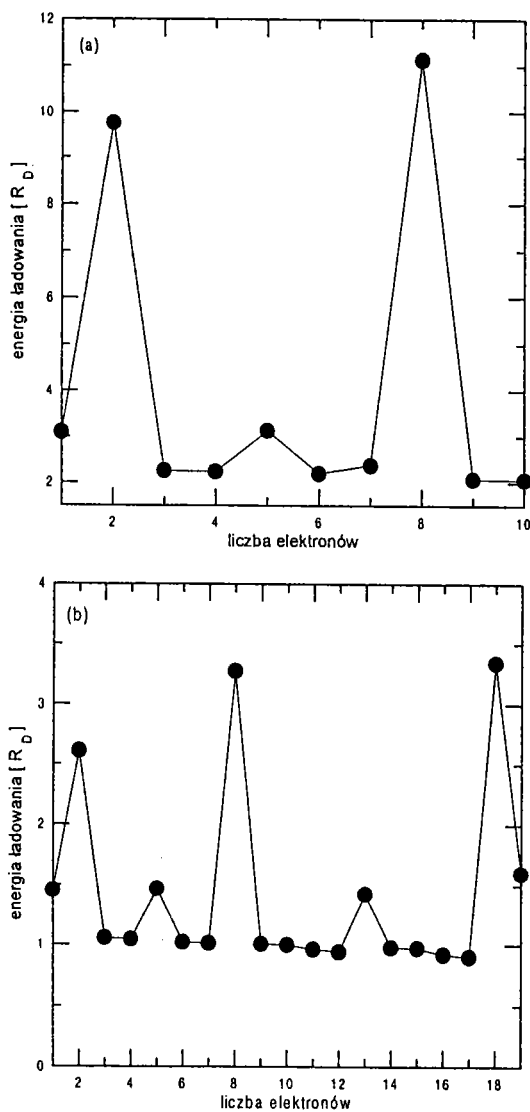
3.4.3. Potencjały chemiczne

Za pomocą metod spektroskopii pojemnościowej i transportowej badane są procesy ładowania kropek kwantowych kolejnymi elektronami. W doświadczeniach tego typu uzyskano wyraźny obraz zapelniania powłok w cylindrycznej kropce sterowanej bramką [17]

i w kropkach samorganizowanych InAs/GaAs [23], których opis teoretyczny zostanie podany w dalszej części rozprawy. W doświadczeniach transportowych wyznaczany jest potencjał chemiczny, zdefiniowany jako

$$\mu_N = E_N - E_{N-1} \quad (3.17)$$

gdzie E_N jest energią stanu podstawowego układu N elektronów uwięzionych w kropce. Potencjał chemiczny jest energią, jaką należy dostarczyć, aby dodać do układu kolejny elektron. Kropka kwantowa może „pomieścić” N elektronów, jeżeli $\mu_N < 0$. Wartość bezwzględna potencjału chemicznego μ_N odpowiada ilości energii uwalniającej, gdy N -ty elektron jest wiązany się w kropce. Obliczone metodą Hartree-Focka potencjały chemiczne w funkcji promienia kropki przy głębokości potencjału uwięzienia $V_0=40R_D$ zostały przedstawione na Rys. 3.12. Charakterystyczne są znacznie powiększone odstępki pomiędzy μ_2 a μ_3 , μ_8 a μ_9 i μ_{18} a μ_{19} , oraz nieco powiększone - pomiędzy μ_5 a μ_6 i μ_{15} a μ_{16} . Znacznie powiększone odstępki odpowiadają całkowitemu zapelnieniu powłok elektronowych a nieco powiększo-



Rys 3.13. Energia ładowania (czarne punkty) kropek kwantowych o (a) $R=a_D$, $V_0=50R_D$ oraz (b) $R=2.5a_D$, $V_0=100R_D$. Punkty połączone liniami ze względów estetycznych. W przypadku (a) w kropce mieści się tylko 11 elektronów

ne - połowicznemu ich zapełnieniu.

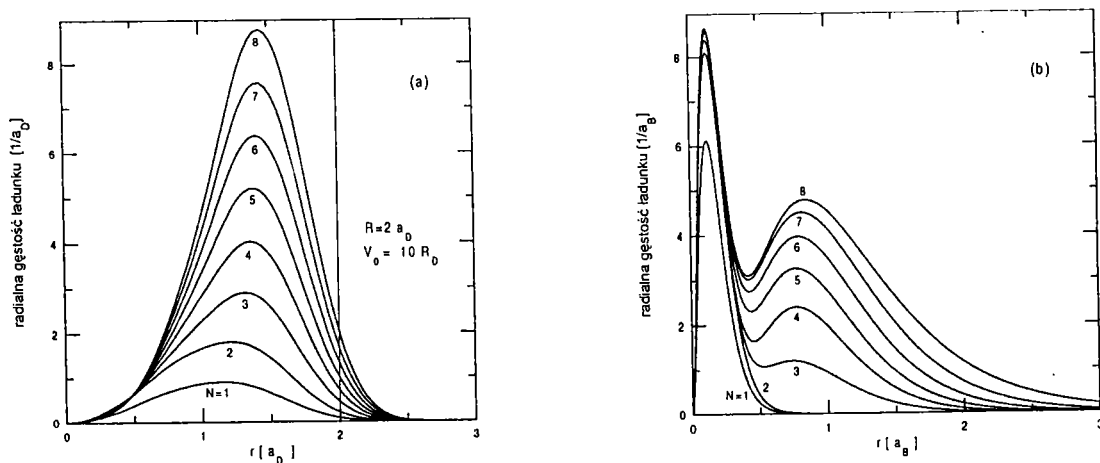
Na wstawce do Rys. 3.12. przedstawiono obliczone wartości tzw. energii ładowania kropki ΔE , zdefiniowanej [44] jako różnica między potencjałami chemicznymi układów $N+1$ i N elektronów, czyli

$$\Delta E_N = \mu_{N+1} - \mu_N, \quad (3.18)$$

oraz pojemności elektrostatycznej, obliczanej według wzoru [44]

$$C_N = e^2 / \Delta E_N. \quad (3.19)$$

Wartości te są interesujące z eksperymentalnego punktu widzenia i mogą być bezpośrednio porównane z ich klasycznymi odpowiednikami. Obliczona pojemność elektrostatyczna wykazuje liniową zależność od promienia kropki (wstawka do Rys. 3.12.) a energia ładowania jest odwrotnie proporcjonalna do promienia. Podobną zależnością od promienia charakteryzują się odpowiednie wielkości klasyczne. W przypadku klasycznym, przy $N \rightarrow \infty$, wielkości te stają się niezależne od liczby elektronów zgromadzonych na powierzchni kondensatora. Wstawka do Rys. 3.12. pokazuje silną zależność obu tych wielkości od liczby elektronów, co jest efektem kwantowym. Na Rys. 3.13. przedstawiono energie ładowania kropki kolejnymi



Rys. 3.14. Radialna gęstość ładunku dla kropki sferycznej(a) o promieniu $R=2a_D$ i głębokości $V_0=10R_D$ dla liczby elektronów N od 1 do 8 oraz dla atomu tlenu i jego dodatnich jonów(b).

elektronami dla parametrów odpowiadającym kropkom występującym w porowatym krzemie (a) oraz kropkom typu Si/SiO₂ (b). Wartość energii ładowania wyraźnie wzrasta dla wartości N odpowiadających połowicznie lub całkowicie zapełnionym powłokom elektronowym. Dla pozostałych wartości N energie ładowania są w przybliżeniu równe. Energia ładowania kropki jest więc kolejną mierzalną wielkością, która pozwala na obserwację efektu zapełniania powłok elektronowych.

3.4.4. Rozkład gęstości ładunku

Na Rys. 3.14. przedstawiono porównanie rozkładu gęstości ładunku dla sztucznych atomów z $N=1, \dots, 8$ (a) oraz dla atomu tlenu i jego jonów (b). Rys. 3.14. przedstawia radialną gęstość ładunku wyliczoną metodą Hartree-Focka

$$\rho(\mathbf{r}) = r^2 \sum_{i=1}^N \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta |\psi_i(r, \theta, \varphi)|^2 \quad (3.20)$$

dla kropki sferycznej (a) zawierającej $N=1, \dots, 8$ elektronów oraz dla atomu tlenu i jego dodatnich jonów (b). W atomach sztucznych, niezależnie od liczby elektronów, uwięziony w kropce ładunek zajmuje całą objętość kropki wykazując małą penetrację do obszaru bariery. W miarę wzrostu liczby elektronów maksimum radialnej gęstości ładunku przesuwa się nieznacznie w stronę powierzchni kropki. Powoli rośnie również penetracja ładunku w głąb bariery. Natomiast rozmiar jonów tlenu rośnie bardzo szybko wraz ze wzrostem liczby elektronów. Dla jonów tlenu wyraźnie widoczne jest pojawienie się powłoki p (dla trzeciego elektronu). W przypadku sztucznego atomu radialne gęstości prawdopodobieństwa dla powłok s i p są podobne, efekt ten nie jest więc widoczny.

3.4.5. Podsumowanie

W tym podrozdziale przedyskutowane zostały własności układów N elektronów uwięzionych w sferycznych kropkach kwantowych dla $N=1, \dots, 20$. Problem własny dla stanu podstawowego N elektronów w potencjale sferycznej studni został rozwiązany za pomocą nieograniczonej metody Hartree-Focka. Wprowadzono nowe pojęcie pojemności kwantowej kropki, rozumianej jako maksymalna liczba elektronów, jaka może zostać w niej uwięziona. Wyniki przedstawione w postaci diagramu fazowego pozwalają oszacować pojemność kwantową kropki o danej głębokości i rozmiarze. Przedstawione zostało porównanie otrzymanych wyników kwantowych z wynikami modelu klasycznego. Omówiono znaczenie reguły Hunda w mechanizmie zapełniania powłok sferycznych sztucznych atomów. Zbadano ewolucję rozkładu gęstości uwięzionego w kropce ładunku przy wzrastającej liczbie elektronów.

Rozdział 4. Stany donorowe w sferycznych kropkach kwantowych

4.1. Wstęp

Własności układów półprzewodnikowych, w tym typ przewodnictwa, koncentracja nośników oraz długość ekranowania, mogą być z dużą elastycznością modyfikowane przez domieszkowanie. Z tego powodu, własności domieszek są podstawowym i szeroko badanym problemem fizyki półprzewodników. Oprócz dużego znaczenia praktycznego, badania własności domieszek są bardzo interesujące z teoretycznego punktu widzenia. W rozdziale tym rozważony zostanie problem centrów donorowych D^- i D^{2-} w sferycznych kropkach kwantowych. Centrum D^- składa się z dodatniego jonu donorowego D^+ i dwóch związanych na nim elektronów a centrum D^{2-} zawiera trzy elektrony związane na D^+ . Ujemnie naładowana domieszka donorowa D^- jest jednym z najprostszych układów „wielociałowych”. Powstaje w wyniku wiązania dodatkowego elektronu na neutralnym wodoropodobnym centrum donorowym D^0 . W fizyce atomowej odpowiednikiem ujemnie naładowanego centrum donorowego jest ujemny jon wodoru H^- . W kryształach litych centrum D^0 opisywane za pomocą hamiltonianu masy efektywnej posiada, podobnie jak atom wodoru, nieskończenie wiele stanów związanych. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego zarówno centrum D^- w półprzewodniku litym jak i jon H^- posiadają wyłącznie jeden stan związany (jest to stan podstawowy o bardzo małej energii wiązania). W nieograniczonej przestrzeni układy H^- i D^- nie posiadają związanych stanów wzbudzonych. Dowód teoretyczny nieistnienia związanych stanów wzbudzonych układu został podany przez Hilla [74]. W krystalach litych centrum D^{2-} nie występuje. Jon H^- jest układem o bardzo silnej korelacji elektron-elektron. Zaniedbująca korelację metoda Hartree-Focka nie przewiduje istnienia stabilnego układu H^- .

Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje zwiększenie energii wiązania stanu podstawowego oraz pojawienie się wzbudzonych stanów związanych. Podobny wpływ na energię wiązania stanu podstawowego centrum D^- ma uwięzienie kwantowe. Przejścia optyczne do wzbudzonych stanów D^- w półprzewodnikowych studniach kwantowych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego zostały doświadczalnie zaobserwowane i stanowiły pierwszy dowód występowania układu D^- w nanostrukturach półprzewodnikowych [75-77].

Problem neutralnych i ujemnie naładowanych donorów w sferycznych kropkach kwantowych był rozważany teoretycznie przez innych autorów [56-59,78,79]. Uwięzienie w

kropce sferycznej znacznie zwiększa energie wiązania stanów neutralnej domieszki D^0 oraz energie przejść promienistych [58]. Wariacyjne oszacowanie energii stanu podstawowego centrum D^- umieszczonego w studni potencjału o skończonej głębokości i sferycznej symetrii zostało podane przez Zhu [56-57]. Problem stanu podstawowego D^- w nieskończonej studni o symetrii sferycznej został rozwiązany kwantową metodą Monte-Carlo przez Joslina i Goldmana [79]. Busser i Proetto [59], korzystając z drugiego rzędu rachunku zaburzeń i modelu studni o nieskończonej głębokości, wysunęli hipotezę, iż D^- w kropkach kwantowych posiada - podobnie jak w kryształach litych - tylko jeden stan związany. W rozdziale tym przedstawiony zostanie dowód istnienia związanych stanów wzbudzonych centrum D^- w kropkach kwantowych przeczący tej hipotezie. Ponadto zaprezentowane zostaną wyniki dla stanów związanych trójelektronowego centrum D^{2-} .

Jednym ze skutków ograniczenia dostępnej dla elektronów przestrzeni w nanostrukturach półprzewodnikowych jest znaczny wzrost efektów sprzężenia elektron-fonon. Sprzężenie elektron-fonon powoduje dodatkową stabilizację stanu podstawowego centrum D^- . Efekt ten w zastosowaniu do centrum D^- w silnie polarnej, sferycznej kropce kwantowej CdSe, otoczonej szkłem, został opisany w ramach podejścia silnej lokalizacji (metoda Pekara) w publikacji autorskiej [A9]. Wpływ sprzężenia elektron-fonon na własności neutralnego centrum D^0 w dwuwymiarowych studniach kwantowych został omówiony w pracach [A10,A11]. Wyniki przedstawione w tym rozdziale pochodzą z prac [A6-A8].

4.2. Model teoretyczny, problem energii wiązania

Rozważamy dodatni jon donorowy umieszczony w środku sferycznej kropki kwantowej. Hamiltonian centrum D^- w przybliżeniu masy efektywnej można zapisać w jednostkach donorowych jako

$$H = -\nabla_1^2 - \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{r_{12}} + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2), \quad (4.1)$$

gdzie $V(\mathbf{r})$ jest potencjałem prostokątnej, sferycznie symetrycznej studni potencjału o skończonej głębokości, zdefiniowanym w Rozdziale 3. [równanie (3.1)]. Problem własny hamiltonianu (4.1) został rozwiązany metodą wariacyjną przy użyciu funkcji próbnych podanych w podrozdziale 3.3. W celu oszacowania energii stanu podstawowego D^- użyto funkcji próbnej zawierającej w sposób jawny odległość między elektronami r_{12} (3.6). Dla stanów wzbudzonych, w których efekty korelacyjne są znacznie słabsze (por. Rozdział 2. i Tabela 4.1),

użyto funkcji falowej (3.4), w której odległość elektron-elektron nie występuje w sposób jawny.

Zajmiemy się teraz problemem wiązania stanów D^- w pojedynczej, izolowanej kropce kwantowej. Energia wiązania stanu kwantowego ν centrum D^- jest minimalną energią, jaką należy dostarczyć do układu, aby przenieść jeden z elektronów do obszaru bariery, nieskończenie daleko od kropki. Wskutek dysocjacji centrum D^- w kropce pozostaje neutralne centrum D^0 a jeden z elektronów zostaje przeniesiony do obszaru bariery. Dno pasma przewodnictwa materiału bariery zostało przyjęte za zero energii, tak więc minimalna energia stanu końcowego tego procesu jest równa energii stanu podstawowego uwięzionego centrum D^0 (oznaczanej $E_0^{D^0}$). Energia wiązania określona jest zatem formułą

$$W_\nu = E_0^{D^0} - E_\nu^{D^-}, \quad (4.2)$$

gdzie $E_\nu^{D^-}$ jest energią stanu kwantowego ν układu D^- . Stan ν centrum D^- jest związany, gdy wartość W_ν jest dodatnia. W niniejszej rozprawie i publikacjach autorskich [A6-A8] energia stanu podstawowego D^0 została wyliczona za pomocą funkcji próbnej typu Slatera (3.3).

Autorzy poprzednich prac teoretycznych [56-59] rozważając problem wiązania centrum D^- w pojedynczej sferycznej kropce kwantowej korzystali z następującej definicji energii wiązania:

$$\tilde{W}_\nu = E_0^{D^0} + E_0^e - E_\nu^{D^-}, \quad (4.3)$$

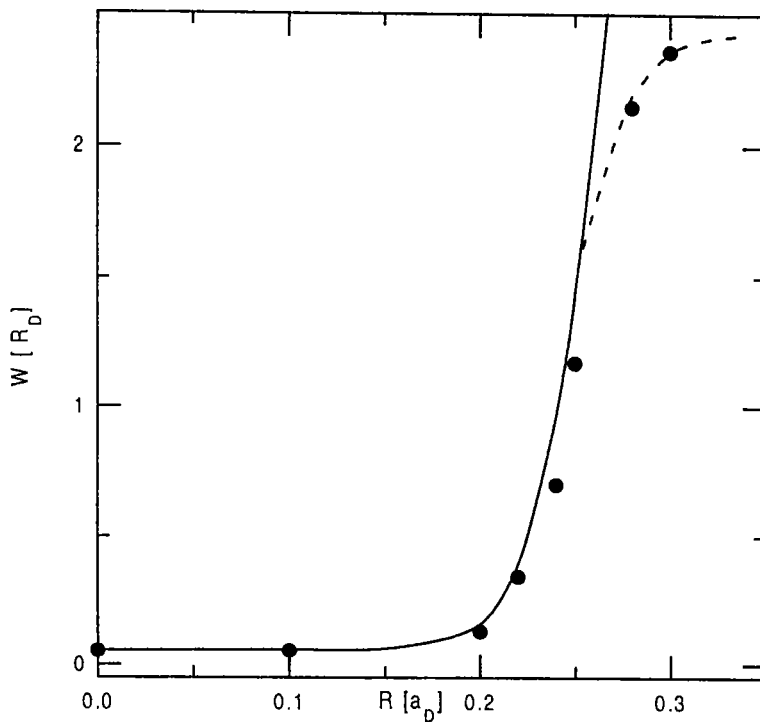
gdzie E_0^e jest energią stanu podstawowego elektronu w studni kwantowej. Definicja (4.3) jest

stan	obecne	'dokładne'
1^1S	-5.8074	-5.8074
2^3S	-4.3485	-4.3504
2^1S	-4.2883	-4.2919
2^3P	-4.2647	-4.2663
2^1P	-4.2452	-4.2477

Tabela 4.1. Poziomy energetyczne atomu helu w rydbergach atomowych. Wyniki dokładne wzięte z prac [62]. Energia stanu podstawowego policzona została przy użyciu funkcji falowej (3.6), pozostałe przy użyciu funkcji (3.4). Zastosowano standardową notację atomową stanów kwantowych.

dokładnym odpowiednikiem definicji energii wiązania centrum D^- w kryształach litym. Warunkiem stosowalności definicji (4.3) jest założenie, że uwolniony w procesie dysocjacji elektron nie oddziałuje z centrum D^0 znajdując się jednocześnie wewnątrz kropki kwantowej w związanym stanie podstawowym. Oczywiście jest, że w przypadku pojedynczej, izolowanej kropki kwantowej proces taki nie może mieć miejsca. Definicja (4.3) ma sens fizyczny tylko wtedy, gdy w wyniku dysocjacji centrum D^- jeden z

elektronów przenosi się do innej, oddalonej kropki kwantowej o tych samych rozmiarach. Proces taki mógłby zachodzić przy założeniu wystarczająco silnego sprzężenia między krop-



Rys. 4.1 Energia wiązania stanu podstawowego D^- w kropce o głębokości $V_0=40R_D$. Kropki przedstawiają wyniki podane przez Zhu [56]. Liniami oznaczono wyniki uzyskane przy pomocy funkcji próbnej (3.6). Linia ciągła przedstawia energię wiązania (4.2), linia przerywana „energię wiązania” według Zhu [56] (4.3).

kami, które w takiej jednak sytuacji trudno uznać za oddalone i izolowane od siebie. Dlatego fizyczna interpretacja wielkości \tilde{W}_v jako energii wiązania w przypadku pojedynczej, izolowanej kropki kwantowej jest niepoprawna. W związku z tym ujemna wartość \tilde{W}_v nie oznacza, że stan v nie jest związany. Definicje energii wiązania tego typu są często stosowane przez autorów pracujących w modelach potencjału uwięzienia o nieskończonej głębokości, gdzie zdefiniowanie progu continuum nie jest

możliwe. Jeżeli w kropce wiąże się jeden stan elektronowy, to $E_0^e < 0$, w przeciwnym przypadku $E_0^e = 0$. Energie wiązania W_v i \tilde{W}_v są tożsame przy $V_0R^2 < \pi^2/4$, gdy elektron nie może się wiązać w kropce kwantowej pozbawionej domieszki.

4.3. Wyniki obliczeń testowych

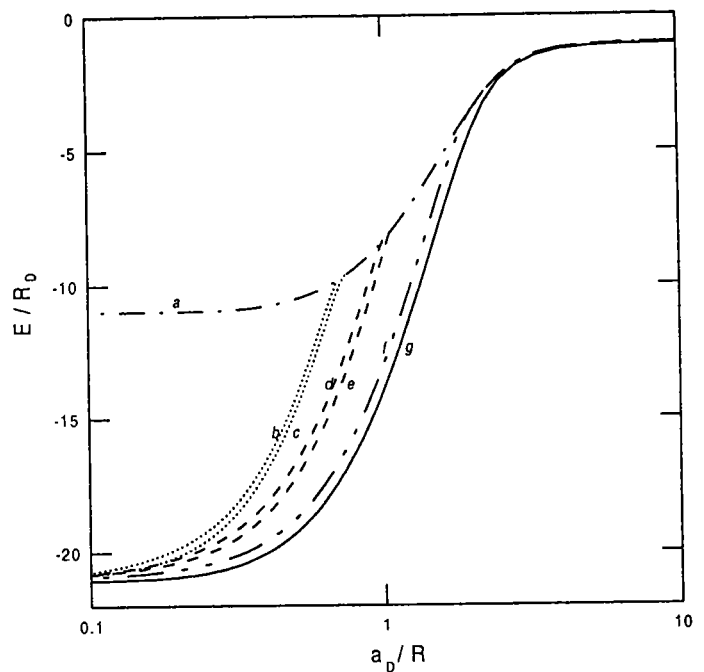
Jakość zastosowanej dwuelektronowej funkcji próbnej została zbadana poprzez jej zastosowanie do problemu atomu helu. Tabela 4.1. przedstawia porównanie otrzymanych

R	2	4	6	8	10	12	15	∞
Obecne	0.8998	-0.7784	-0.9926	-1.0364	-1.0487	-1.0529	-1.0548	-1.0554
QMC	1.4462	-0.7588	-0.9916	-1.0360	-1.0478	-1.0514	-1.0522	-1.0555

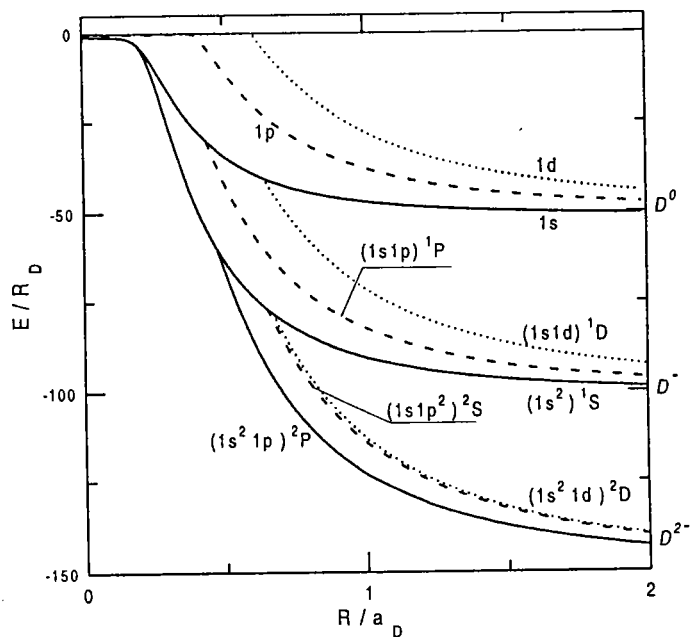
Tabela 4.2. Energia stanu podstawowego centrum D^- umieszczonego w centrum sferycznej studni potencjału. Wyniki obecne zostały otrzymane za pomocą funkcji próbnej (3.6) dla głębokości studni $V_0=40R_D$. W 3. wierszu podane są wyniki kwantowej metody Monte Carlo dla studni o nieskończonej głębokości [79].

wyników ze znanymi z literatury, dokładnymi energiami stanu podstawowego i stanów wzbudzonych atomu helu. Zastosowana w obecnej rozprawie funkcja próbna odtwarza z dużą do-

kładnością znane z fizyki atomowej wartości. Wyniki otrzymane za pomocą funkcji próbnej (3.6) dla stanu podstawowego centrum D^- w sferycznej kropce kwantowej można porównać z wynikami innych autorów [56-59,79]. Na Rys. 4.1. podano „energię wiązania” obliczoną według definicji (4.3) i porównano wyniki otrzymane przez Zhu [56] (czarne punkty) z obecnymi wynikami. Linia ciągłą przedstawiono energię wiązania obliczoną zgodnie z definicją (4.2), a linią przerywaną - „energię wiązania” według definicji (4.3), wyliczoną przy użyciu funkcji próbnej (3.6). Dla kropek kwantowych o promieniu zbyt małym, aby możliwe było wiązanie stanu jednoelektronowego w pozabawionej domieszki kropce ($R < 0.248 a_D$), obie energie wiązania, obliczane według definicji (4.2) i (4.3), przyjmują te same wartości. Przedstawione wyniki obecnych obliczeń zbliżone są do rezultatów Zhu [56]. Energia wiązania uzyskana przy użyciu funkcji próbnej (3.6) jest zazwyczaj nieco większa od odpowiednich wartości podanych przez Zhu, co wynika z dokładniejszego uwzględnienia korelacji elektron-elektron w funkcji falowej (3.6). Funkcja falowa Zhu [56] zawiera odległość r_{12} w wykładniku eksponenty, co - ze względu na konieczność spełnienia tzw. warunku wierzchołkowego [80] - jest mniej korzystne wariacyjnie od postaci liniowej



Rys. 4.2. Poziomy energetyczne uwiezione centrum D^- w funkcji odwrotności promienia kropki (g -stan podstawowy, d i e -singlet i tryplet $(1s1p)$, b i c -singlet i tryplet $(1s2s)$) o głębokości $V_0=10R_D$. Linia a oznacza próg kontinuum dla stanów D^- . Linia f przedstawia sumę energii stanów podstawowych centrum D^0 i elektronu w kropce o promieniu R .



Rys. 4.3. Energia stanu podstawowego i najniższych niespolaryzowane spinowo stanów wzbudzonych układów D^0 , D^- i D^{2-} w funkcji promienia kropki o głębokości studni potencjału $50R_D$.

zależności od r_{12} użytej w funkcji próbnej (3.6). W Tabeli 4.2. przedstawiono porównanie energii stanu podstawowego D^- w sferycznej studni potencjału o głębokości $V_0=40R_D$ obliczonej przy użyciu funkcji próbnej (3.6) z wynikami otrzymanymi za pomocą kwantowej metody Monte-Carlo dla nieskończonej głębokiej studni potencjału podanymi przez Joslina i Goldmana [79]. W celach porównawczych podane w Tabeli 4.2. energie liczone są od dna studni. Dla $R < 4 a_D$ uzyskane oszacowania energii dla skończonej studni są nieco niższe od wyników metody Monte Carlo przy $V_0=\infty$. Dla większych rozmiarów kropki obie metody

$(1s1p)^3P$	$(1s1p)^1P$	$(1s2s)^3S$	$(1s2s)^1S$	$(1s1d)^1D$	$(1s1d)^3D$
9.1	10.2	19.8	21	20.6	21.2

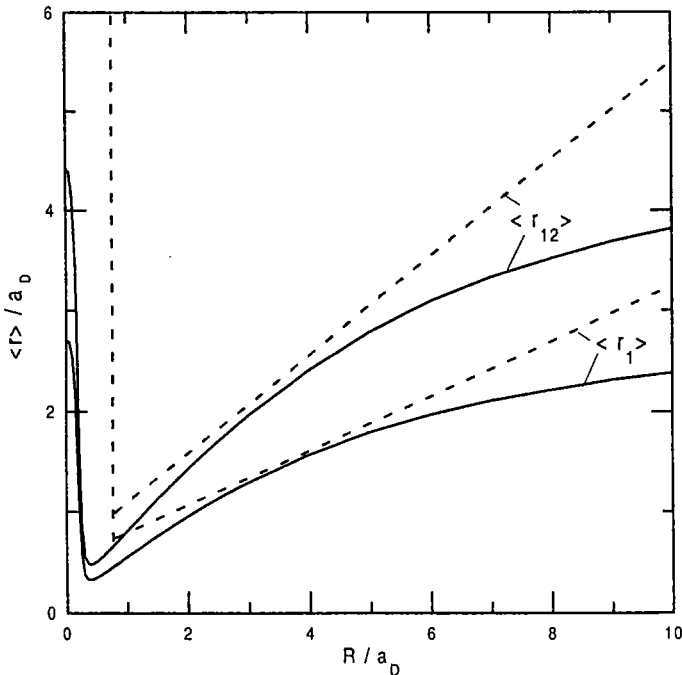
Tabela 4.3. Minimalne wielkości V_0R^2 (w jednostkach donorowych), dla których możliwe jest wiązanie stanów wzbudzonych D^- .

dają zbliżone wyniki. Zachowanie to ma charakter ogólny: liczona od dna energia stanów zlokalizowanych studni silnie zależy od głębokości potencjału uwięzienia tylko dla małych rozmiarów studni. Oszacowanie energii D^- w przypadku kryształu litego ($R=\infty$) zgadza się doskonale z najdokładniejszym rachunkiem znanym z literatury [61]. Wyniki umieszczone na Rys. 4.1. oraz w Tabelach 4.1. i 4.2. pokazują, iż zastosowana funkcja próbna jest wystarczająco elastyczna dla opisu układu D^- , zarówno w kryształach litych, jak i w kropkach kwantowych.

4.4. Związane stany wzbudzone centrów donorowych D^- i D^{2-}

Na Rys. 4.2. przedstawiono wyniki rachunków wariacyjnych dla energii stanu podstawowego (ciągła linia oznaczona literą g) centrum D^- i energii stanów wzbudzonych $(1s1p)^1P$ i $(1s1p)^3P$ (linie przerywane odpowiednio d i e) oraz $(1s2s)^1S$ i $(1s2s)^3S$ (linie kropkowane odpowiednio b i c). Krzywa a oznacza energię progu kontinuum dla stanów D^- , czyli sumę energii stanu podstawowego D^0 i najniższej energii elektronu w obszarze bariery (równej zero). Krzywa f przedstawia sumę energii stanów podstawowych centrum D^0 i elektronu w uwięzionych kropce o promieniu R ["próg kontinuum" wg definicji (4.3)]. Rys. 4.2. pokazuje, że stan podstawowy centrum D^- jest stanem związanym w kropce kwantowej o dowolnych rozmiarach. Własność ta została podana przez Zhu [56]. Nową informacją, wynikającą z Rys. 4.2. jest fakt, iż stany wzbudzone centrum D^- mogą być związane przy odpowiednio dużym promieniu studni. Poziomy energetyczne wszystkich stanów wzbudzonych, zgodnie z wynikami Bussera i Proetto [59], leżą powyżej krzywej f , co jednak nie oznacza braku wiązania.

Na Rys. 4.3. przedstawiono układ poziomów energetycznych stanów niskospinowych



Rys. 4.4. Wartości oczekiwane odległości elektron-elektron $\langle r_{12} \rangle$ i elektron-centrum donorowe $\langle r_1 \rangle$ w funkcji promienia kropki R dla $V_0=40R_D$ dla stanu podstawowego D^- (linie ciągłe) i wzbudzonego stanu $(1s2s)^1S$ (linie przerywane).

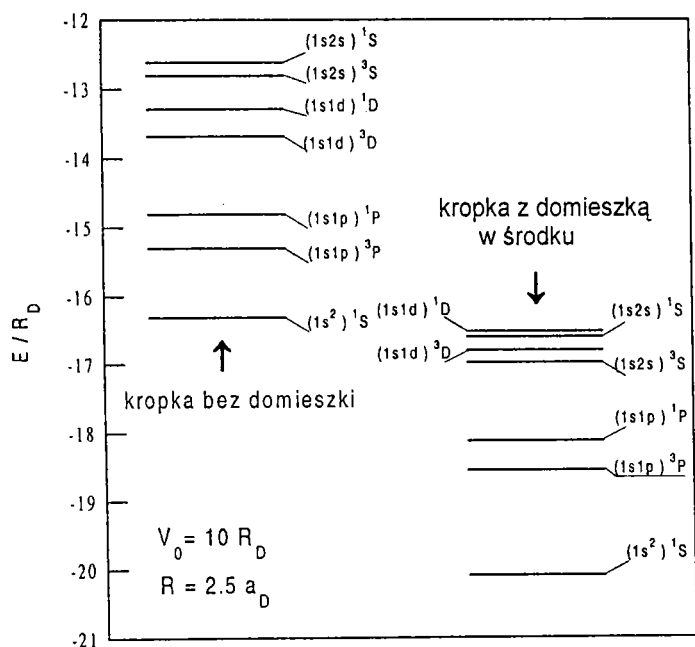
nowych w porównaniu do odpowiednich wartości dla kropki „niedomieszkowanej” (por. Tabela 3.2).

Na Rys. 4.4. przedstawiono oszacowane średnie rozmiary centrum D^- w kropce kwantowej: wartości oczekiwane odległości elektron - centrum donorowe $\langle r_1 \rangle$ oraz elektron - elektron $\langle r_{12} \rangle$ dla stanu podstawowego $(1s^2)^1S$ (linie ciągłe) i dla stanu wzbudzonego $(1s2s)^1S$ (linie przerywane). W granicy kryształu litego ($R=\infty$) w stanie podstawowym otrzymano $\langle r_1 \rangle = 2.71a_D$ i $\langle r_{12} \rangle = 4.41a_D$, co dokładnie zgadza się z wartościami podanymi dla jonu H^- przez Thakkara i Smitha [62]. Maksymalna lokalizacja stanu podstawowego zachodzi dla $R=0.5a_D$. Przebieg krzywych obrazujących średnie rozmiary centrum D^- w stanie wzbudzonego $(1s2s)^1S$ jest podobny jak w przypadku dwóch elektronów uwięzionych w kropce kwantowej pozbawionej domieszki (patrz podrozdział 3.3). Dla $R < 0.7a_D$ stan $(1s2s)^1S$ nie jest związany, jeden z elektronów przebywa w barierze nieskończenie daleko od kropki, a więc rozmiary układu przyjmują nieskończone wartości, co obrazuje pionowa linia na Rys. 4.4. Dla $R > 0.7a_D$ średnie odległości elektron-elektron i elektron-centrum donorowe dla związanego stanu wzbudzonego rosną liniowo z promieniem kropki. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, iż za wiązanie stanu podstawowego odpowiedzialne jest

dla centrów donorowych D^0 , D^- i D^{2-} . Energie stanów D^{2-} zostały wyznaczone za pomocą funkcji próbnej (3.4). Stany trójelektronowe, podobnie jak wzbudzone stany D^- , są stanami związanymi, jeżeli kropka kwantowa jest wystarczająco rozległa.

W Tabeli 4.3. przedstawiono oszacowanie krytycznych wielkości V_0R^2 , dla których możliwe jest wiązanie wybranych stanów wzbudzonych D^- . Obecność dodatniego jonu donorowego w środku kropki znacznie obniża wartości krytyczne V_0R^2 dla wszystkich stanów elektro-

centrum donorowe a związane stany wzbudzone mają charakter „studniowy” i występują dzięki obecności potencjału uwięzienia kropki kwantowej.



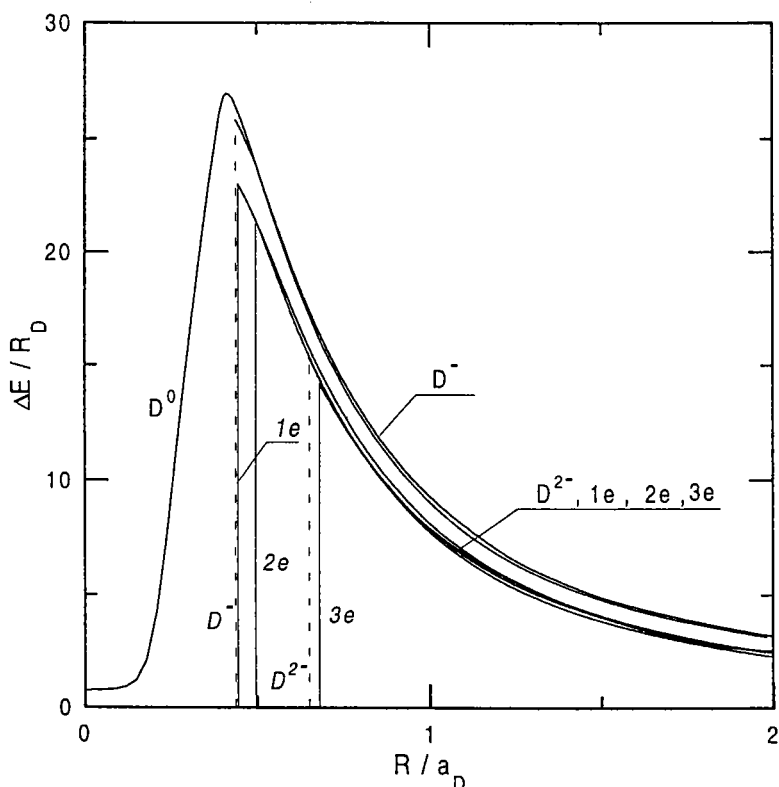
Rys. 4.5. Poziomy energetyczne centrum D^- (prawa część rysunku) i układu dwóch elektronów (lewa część rysunku) uwięzionych w sferycznej kropce kwantowej o promieniu $2.5a_D$ i głębokości $10 R_D$

Rys. 4.5. przedstawia wpływ potencjału domieszki na dwuelektronowe poziomy energetyczne. Oprócz wyraźnego obniżenia poziomów energetycznych pod wpływem przyciągającego potencjału domieszki, widoczne jest również przesunięcie w dół energii wzbudzonych stanów typu S względem stanów D . Efekt względnego obniżenia energii stanów S wynika z faktu, iż w stanach o symetrii sferycznej obydwie elektrony charakteryzuje niezerowe prawdopodobieństwo znalezie-

nia się na przyciągającym centrum domieszkowym. Efekt względnego przesunięcia poziomów energetycznych o symetriach S i D widoczny jest również w podanych w Tabeli 4.3. wartościach krytycznych parametrów kropki kwantowej, dla których zachodzi wiązanie odpowiednich stanów.

4.5. Dipolowe przejścia optyczne w domieszkowanych kropkach kwantowych

W przypadku dwuwymiarowych studni kwantowych, energie przejść dipolowych w stanach D^0 i D^- w zewnętrznym polu magnetycznym są dobrze rozróżnialne [75-77]. W celu zbadania możliwości detekcji stanów kwantowych naładowanej domieszki donorowej w sferycznej kropce kwantowej przeprowadzono obliczenia energii dipolowych przejść optycznych dla różnej liczby uwięzionych elektronów. Energie najniższego dipolowego przejścia optycznego typu $S-P$ dla kropki o głębokości $V_0=50R_D$ przedstawione zostały na Rys. 4.6. Pionowymi liniami zaznaczono promienie krytyczne, dla których odpowiedni stan kwantowy o wyższej energii staje się stanem związanym. Krzywe oznaczone symbolami 1e, 2e, 3e przedstawiają energie przejść dla układów jedno-, dwu- i trójelektronowych w kropce pozbawionej domieszki. W Rozdziale 3 pokazano, że przejścia dipolowe w tych układach posiadają zbli-



Rys 4.6. Energia dipolowego przejścia optycznego S - P dla układów jedno-, dwu- i trójelektronowych w kropce o głębokości $V_0=50R_D$. Linie 1e, 2e i 3e odpowiadają kropce bez domieszki. Pionowymi liniami zaznaczono promienie krytyczne pozwalające na wiązanie biorącego udział w przejściu stanu o wyższej energii.

Przedstawione wyniki sugerują, że za pomocą spektroskopii optycznej nie będzie można rozróżnić układów D^0 i D^- w kropkach kwantowych. Natomiast samą obecność domieszki donorowej w kropce można stwierdzić na podstawie energii przejść dipolowych, o ile w kropce uwięzione są nie więcej niż dwa elektrony.

4.6. Wpływ domieszki na potencjały chemiczne

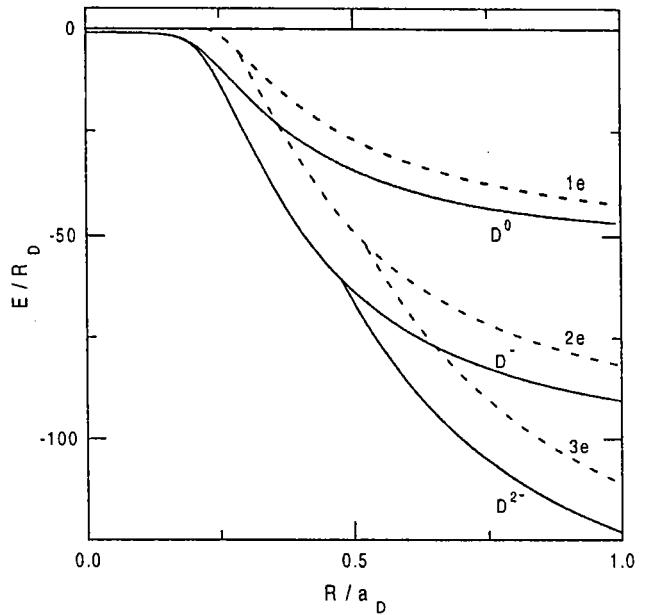
Na Rys. 4.7. pokazane zostało porównanie energii stanu podstawowego uwięzionych układów elektronowych z domieszką donorową w środku kropki (linie ciągłe) i bez domieszki (linie przerywane). Stabilizujący wpływ dodatniego jonu donorowego jest dobrze widoczny. Na Rys. 4.8. pokazano przebiegi potencjałów chemicznych dla układów jedno-, dwu- i trójelektronowych w obecności (linie ciągłe) i nieobecności (linie przerywane) domieszki. Potencjały chemiczne elektronów uwięzionych w kropkach kwantowych mogą być wyznaczone metodami spektroskopii pojemnościowej i transportowej. Silne obniżenie potencjału chemicznego spowodowane dodatkowym kulombowskim potencjałem domieszki, a także wyraźne różnice między potencjałami chemicznymi dla różnych liczb elektronów pozwalają

żone do siebie energie. W przypadku centrów donorowych D^0 i D^- energie przejść S - P są również bardzo słabo rozróżnialne. Natomiast energia tych przejść jest wyraźnie większa od energii przejść dla elektronów uwięzionych w niedomieszkowanej kropce kwantowej. Energie przejść dla centrum D^{2-} pokrywają się z odpowiednimi wartościami dla układów elektronowych w „niedomieszkowanych” kropkach kwantowych. Podobne wyniki otrzymano dla przejścia dipolowego P - D .

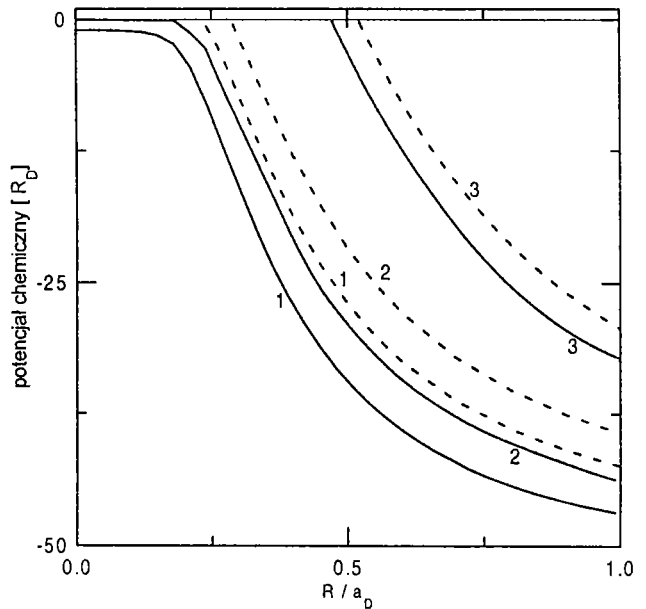
oczekiwać, iż zarówno wykrycie obecności jonu donorowego w kropce kwantowej jak i wyznaczenie liczby uwięzionych elektronów w stanie podstawowym lub w jednym ze stanów wzbudzonych, będzie możliwe za pomocą metod spektroskopii transportowej. Warto dodać, że w domieszkowanych quasi-dwuwymiarowych studniach kwantowych GaAs/GaAlAs dokonano niedawno obserwacji centrum D^- w tunelowaniu rezonansowym przez studnię kwantową [81].

4.7. Podsumowanie

W rozdziale tym omówiony został wpływ potencjału centrum donorowego na układy elektronowe uwięzione w sferycznych kropkach kwantowych. Pokazano, iż wbrew postawionej poprzednio [59] hipotezie, potencjał uwięzienia kropki kwantowej umożliwia wiązanie stanów wzbudzonych centrum D^- . Ponadto po raz pierwszy wykazano stabilność trójelektronowego centrum D^{2-} w kropce kwantowej. Wyznaczone zostały wartości parametrów kropki kwantowej, dla których odpowiednio stany kwantowe stają się stanami związanymi. Podano w ten sposób, alternatywny w stosunku do przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego sposób stabilizacji stanów wzbudzonych ujemnie naładowanej domieszki donorowej. Pokazano słabą rozróżnialność energii dipolowych przejść optycznych dla układów D^0 i D^- uwięzionych w sferycznych kropkach



Rys. 4.7. Energia stanu podstawowego jednego, dwóch i trzech elektronów uwięzionych w kropce kwantowej z centralnie położoną domieszką donorową (linie ciągłe) i bez domieszki (linie przerywane). Głębokość studni potencjału $V_0=50R_D$



Rys. 4.8. Potencjały chemiczne jednego, dwóch i trzech elektronów w kropce z centralnie położoną domieszką donorową (linie ciągłe) i bez domieszki (linie przerywane). $V_0=50R_D$.

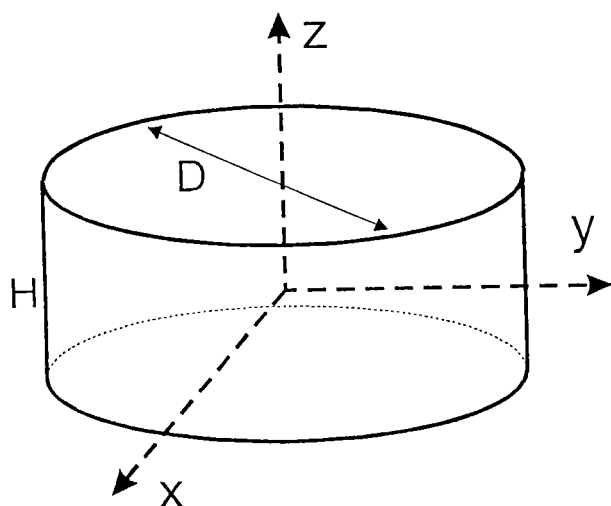
wiednie stany kwantowe stają się stanami związanymi. Podano w ten sposób, alternatywny w stosunku do przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego sposób stabilizacji stanów wzbudzonych ujemnie naładowanej domieszki donorowej. Pokazano słabą rozróżnialność energii dipolowych przejść optycznych dla układów D^0 i D^- uwięzionych w sferycznych kropkach

kwantowych. Wyniki obliczeń wskazują, iż jednoznaczna detekcja stanów domieszkowych w kropkach kwantowych powinna być możliwa w doświadczeniach mierzących potencjały chemiczne, tzn. w pomiarach transportowych lub pojemnościowych.

Rozdział 5. Cylindryczne kropki kwantowe

5.1. Wstęp

Rozdział ten zawiera rozszerzenie przedstawionej w Rozdziale 3. teorii na kropki kwantowe o niższej symetrii. Rozważane są tutaj układy wieloelektronowe uwięzione w kropkach kwantowych w kształcie cylindra o średnicy D i wysokości H (Rys. 5.1.). Pomiar własności elektronowych kropek kwantowych są często wykonywane w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, które pozwala na identyfikację symetrii obserwowanych stanów oraz na oszacowanie stopnia ich lokalizacji. Teoria omówiona w tym paragrafie obejmuje również efekty wywołane zewnętrznym polem magnetycznym, przyłożonym do nanostruktury. Jednorodne pole magnetyczne skierowane zgodnie z osią cylindra, można łatwo włączyć do opisu teoretycznego nośników uwięzionych w cylindrycznych kropkach



Rys. 5.1. Schematyczny rysunek cylindrycznej kropki kwantowej

kwantowych, ponieważ nie zaburza ono symetrii układu. W tym rozdziale omówione są wyniki opublikowane w pracach [A12,A13].

Model cylindrycznej studni potencjału został zastosowany do opisu doświadczenia ładowania kolejnymi elektronami samorganizowanych kropek InAs/GaAs [16,23]. Samorganizowane kropki kwantowe InAs/GaAs powstają spontanicznie podczas wzrostu

warstwy półprzewodnikowej naniesionej na podłoże z wiązki molekularnej. Ich powstawanie jest wynikiem naprężeń spowodowanych różnicą stałych sieci arsenku indu (0.606 nm) i arsenku galu (0.565 nm). Taki sposób powstawania samorganizowanych kropek kwantowych nosi nazwę mechanizmu Stranskiego-Krastanowa [82]. Przebieg tego procesu w przypadku, gdy na podłoże z GaAs nakładany jest InAs, wygląda następująco: Pierwsza monoatomowa warstwa InAs, zwana warstwą zwilżającą, pokrywa równomiernie całą powierzchnię GaAs. W dalszej fazie wzrostu, gdy ilość nałożonego materiału osiągnie grubość około dwóch monowarstw, InAs zaczyna tworzyć trójwymiarowe wyspy o rozmiarach nanometrycznych, zwane samorganizowanymi kropkami kwantowymi. Rozkład tych wysp na powierzchni jest regularny a kształty i rozmiary prawie jednorodne. Rozmiary kropek i średnie

odległości między nimi zależą od specyficznych warunków wzrostu. Warstwa kropek samozorganizowanych przykrywana jest warstwą GaAs o grubości znacznie większej od wysokości kropek. Ze względu na duży wpływ powierzchni, samozorganizowane kropki kwantowe przed nałożeniem warstwy wierzchniej GaAs są nieaktywne zarówno optycznie jak i elektrycznie. Natomiast po przykryciu kropek warstwą GaAs ich kształty, rozmiary i skład chemiczny nie są już dobrze znane [83,84]. Kształt kropek przed nałożeniem warstwy GaAs może być bezpośrednio obserwowany metodami elektronowej mikroskopii tunelowej (STM) [1] lub mikroskopii sił atomowych (AFM) [1]. Interpretacja wyników tych pomiarów nie jest jednak jednoznaczna. Według grupy Bimberga [52] kropki samozorganizowane mają kształt piramid o kwadratowej podstawie. Według innych grup obiekty te posiadają kształt płaskich soczewek [85]. Przeprowadzone niedawno [83] pomiary rentgenowskie składu kropek po nałożeniu wierzchniej warstwy GaAs wskazują na znaczny udział galu w materiale kropek oraz na rozmywanie się warstwy zwilżającej. Według Sivernsa *et al.* [83] samozorganizowane kropki kwantowe zbudowane są ze stopu $\text{In}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}\text{As}$ i nie są osadzone na warstwie zwilżającej, lecz otoczone warstwą „uwięzienia” złożoną z $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{As}$, której wysokość jest porównywalna z wysokością kropek.

Istnieje dość bogata literatura teoretyczna [51-53] poświęcona stanom jednoelektronowym w samozorganizowanych kropkach kwantowych. Wójs *et al.* [51] podali przybliżone rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera dla kropki o kształcie soczewkowatym. Używając potencjału typu studni Grundman *et al.* [52] oraz Cusack *et al.* [53] rozwiązali równanie Schrödingera dla pojedynczego elektronu uwięzionego w piramidальной kropce kwantowej, położonej na warstwie zwilżającej. Rachunki [51-53] zostały przeprowadzone przy założeniu, iż zarówno kropka samozorganizowana jak i warstwa zwilżająca zbudowane są z czystego arsenku indu. Autorzy [51-53] uwzględnili potencjał uwięzienia warstwy zwilżającej oraz wpływ lokalnie panujących naprężeń na własności pasmowe InAs. Rachunki wieloelektronowe dla kropek kwantowych o symetrii cylindrycznej z uwięzieniem w postaci skończonej trójwymiarowej studni potencjału nie zostały dotychczas opublikowane przez innych autorów.

Dla potrzeb obliczeń wielociałowych potencjał uwięzienia elektronów w samozorganizowanych kropkach kwantowych jest zazwyczaj przybliżany poprzez potencjał dwuwymiarowego oscylatora harmonicznego. W ramach tego modelu, Wójs i Hawrylak [86] podali jakościowy opis elektronowych własności kropek samozorganizowanych. Praca Warburtona *et al.* [87] dowodzi jednak, iż ilościowy opis danych eksperymentalnych w modelu dwuwymiarowego oscylatora harmonicznego nie jest możliwy. W celu uzyskania ilościowej zgod-

ności z eksperymentem, autorzy pracy [87] byli zmuszeni do dokonania sztucznej separacji charakterystycznej częstości oscylatora (ω) i jego charakterystycznej długości (l), pomimo iż parametry te są ściśle ze sobą związane ($l = \sqrt{\hbar/m^*\omega}$) i potraktowania tych wielkości jako niezależnych parametrów dopasowania. Ponadto wyniki niedawno przeprowadzonych pomiarów magnetoabsorpcji na samozorganizowanych kropkach kwantowych wykazały [21] wyraźne łamanie uogólnionego twierdzenia Kohna [12], co oznacza, iż potencjał uwięzienia elektronów w tych kropkach znacznie odbiega od potencjału parabolicznego.

W rozdziale tym pokażemy, że spójny opis danych spektroskopii pojemnościowej na samozorganizowanych kropkach kwantowych [23] możliwy jest w modelu trójwymiarowej, cylindrycznej studni potencjału o skończonej głębokości. Potencjał typu studni o skończonej głębokości i rozmiarach jest naturalnym i bliższym rzeczywistości przybliżeniem realnego potencjału uwięzienia, który powstaje w wyniku względnego przesunięcia dna pasma przewodnictwa w materiałach kropki i bariery. W przeciwieństwie do potencjału typu studni, potencjał oscylatora harmonicznego nie posiada określonego, skończonego zasięgu uwięzienia. Pojęcie progu kontinuum, czyli granicznej wartości energii oddzielającej energie stanów związanych i swobodnych, nie istnieje dla potencjału parabolicznego. Oznacza to, że kropka kwantowa z uwięzieniem parabolicznym wykazuje niefizyczną zdolność wiązania nieskończonej liczby elektronów nadmiarowych. Promień lokalizacji uwięzionego w potencjale parabolicznym układu elektronowego silnie rośnie wraz ze wzrostem liczby nośników. Jak pokazano w Rozdziale 3., elektrony uwięzione w studni kwantowej wypełniają całą objętość kropki kwantowej a promień lokalizacji uwięzionego układu elektronów słabo zależy od ich liczby. Przybliżenie dwuwymiarowe nie pozwala na penetrację uwięzionych elektronów w kierunku wzrostu kropki a więc w kierunku przepływu prądu, a ponadto powoduje przekłamanie opisu oddziaływania kulombowskiego między nośnikami uwięzionymi w kropkach kwantowych [88].

5.2. Model teoretyczny

Hamiltonian układu N nadmiarowych elektronów uwięzionych w cylindrze kwantowym w obecności zewnętrznego jednorodnego pola magnetycznego B przyłożonego wzdłuż osi z ma postać

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (5.1)$$

gdzie hamiltonian jednoelektronowy można zapisać jako

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{1}{8} m^* \omega_c^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{2} \hbar \omega_c l_z, \quad (5.2)$$

m^* jest masą efektywną elektronu, ε statyczną stałą dielektryczną materiału kropki, $\omega_c = eB/m^*$ oznacza częstość cyklotronową, l_z jest operatorem z-towej składowej momentu pędu, a $V(\mathbf{r})$ jest energią potencjalną elektronu w cylindrycznej studni kwantowej, czyli

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -V_0 & \text{dla } |z| < H/2 \text{ i } \sqrt{x^2 + y^2} < D/2, \\ 0 & \text{w przeciwnym przypadku.} \end{cases} \quad (5.3)$$

W rozdziale tym, podobnie jak w Rozdziale 3., za zero na skali energii przyjmujemy dno pasma przewodnictwa materiału bariery przy braku pól zewnętrznych. Wskutek symetrii cylindrycznej potencjału uwięzienia zachodzi relacja komutacji między hamiltonianem (5.2) a operatorem z-owej składowej momentu pędu i operatorem odbicia R_z względem płaszczyzny $z=0$. Jednoelektronowe stany własne hamiltonianu (5.2) można więc scharakteryzować określoną wartością własną operatora l_z , czyli magnetyczną liczbą kwantową M oraz wartością własną operatora R_z , określoną przez parzystość $P=\pm 1$. Zachodzą więc związki: $l_z \psi_{nMP} = M \psi_{nMP}$ i $R_z \psi_{nMP} = P \psi_{nMP}$, gdzie ψ_{nMP} jest funkcją własną hamiltonianu (5.2) a n główną liczbą kwantową numerującą stany o tej samej symetrii. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, stany różniące się tylko znakiem magnetycznej liczby kwantowej są zdegenerowane. Z uwzględnieniem spinowej liczby kwantowej stany o zerowej magnetycznej liczbie kwantowej są zdegenerowane dwukrotnie a pozostałe – czterokrotnie. Jeżeli cylinder ma kształt płaskiego dysku, tzn. jego wysokość jest znacznie mniejsza od średnicy, odstęp energetyczny między wartościami własnymi hamiltonianu (5.2), odpowiadającymi stanom o różnej parzystości są znacznie większe od odstępów energetycznych między poziomami odpowiadającymi różnej liczbie kwantowej M . W tym często ze względów technologicznych realizowanym przypadku, co najmniej pięć stanów o najniższych poziomach energetycznych jest parzystych. Są im przyporządkowane kolejne magnetyczne liczby kwantowe $M=0, \pm 1$ i ± 2 . W zerowym polu magnetycznym elektrony zajmują kolejne stany kwantowe zgodnie z regułą Hunda. Drugi elektron zamyka powłokę s ($M=0$), szósty - powłokę p ($M=\pm 1$), dziesiąty - powłokę d ($M=\pm 2$).

W oddziaływaniu elektronu z zewnętrznym, jednorodnym polem magnetycznym [wzór (5.2)] uwzględnione zostały dwa składniki. Składnik zawierający kwadratową zależność od częstości cyklotronowej, zwany czynnikiem diamagnetycznym, powoduje dodatkową lokalizację elektronu w płaszczyźnie prostopadłej do pola. Drugi składnik zawierający operator z-owej składowej momentu pędu, zwany orbitalnym czynnikiem zeemanowskim, powo-

duje zniesienie degeneracji stanów różniących się znakiem magnetycznej liczby kwantowej (energia stanu o określonej liczbie kwantowej M zmienia się w polu magnetycznym o czynnik $M\hbar\omega_c/2$). Oddziaływanie spinu elektronu z polem magnetycznym (spinowy efekt Zeemana) zostało w hamiltonianie (5.2) zaniedbane, ponieważ w związkach półprzewodnikowych III-V odpowiedni przyczynik energetyczny jest o dwa rzędy wielkości mniejszy od wkładu pochodzącego od orbitalnego momentu pędu [31].

Równanie Schrödingera dla układu N elektronów rozwiązane zostało w sposób przybliżony za pomocą nieograniczonej metody Hartree-Focka, która została opisana w Rozdziale 3. Każdy wyznacznik Slatera zbudowany ze stanów własnych jednoelektronowych operatorów l_z i R_z jest funkcją własną z -owej składowej całkowitego momentu pędu i posiada określoną parzystość. W rachunkach dla cylindrycznej kropki kwantowej zastosowane zostały wariacyjne jednoelektronowe funkcje falowe rozwinięte w bazie gaussowskiej

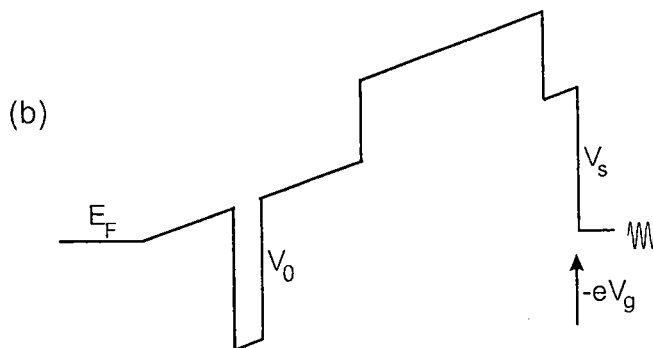
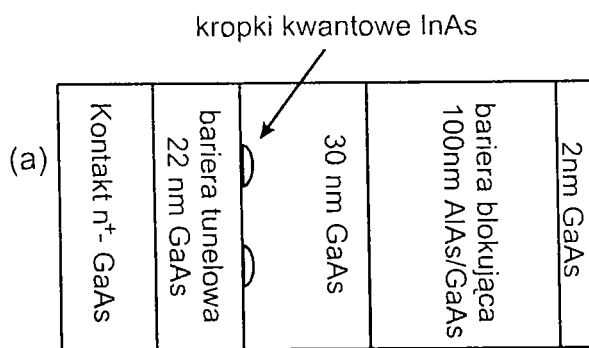
$$\psi(x, y, z) = \sum_{klmpq} c_{klmpq} x^k y^l z^m \exp[-\alpha_p (x^2 + y^2) - \beta_q z^2] , \quad (5.4)$$

gdzie indeksy sumowania są liczbami całkowitymi zmieniającymi się w sposób następujący: $k, l = 0, 1, 2$ przy ograniczeniu $k + l \in \langle 0, 2 \rangle$; $m = 0, 1$; $p, q = 1, 2$. Zespolone współczynniki rozwinięcia c są liniowymi parametrami wariacyjnymi, otrzymywanymi w wyniku iterowanej diagonalizacji jednoelektronowych równań Hartree-Focka. Parametry α_p, β_q są nieliniowymi parametrami wariacyjnymi, które opisują stopień lokalizacji elektronów odpowiednio w płaszczyźnie x - y i w kierunku z . Parametry nieliniowe są wyznaczane w drodze minimalizacji energii całkowitej układu. Z powodów praktycznych bazę (5.4) zapisano we współrzędnych kartezyjskich. Wynikająca z cylindrycznej symetrii układu wzajemna równoważność współrzędnych x i y , została wprowadzona do rozwinięcia (5.4). Dzięki temu, że jednoelektronowy hamiltonian Hartree-Focka komutuje z operatorem z -owej składowej momentu pędu l_z , stany własne tego operatora są konstruowane automatycznie podczas numerycznej diagonalizacji równań Hartree-Focka. Za pomocą bazy (5.4) można z dużą dokładnością wyznaczyć energie pięciu najniższych położonych poziomów energetycznych odpowiadających stanom kwantowym o magnetycznej liczbie kwantowej $M=0, \pm 1, \pm 2$ i dowolnej parzystości. Pozwala to na rozwiązanie równań Hartree-Focka dla układów zawierających od jednego do dziesięciu (przynajmniej) elektronów. Rozważane stany jednoelektronowe oznaczamy wskaźnikiem $a_{P,\pm}$, gdzie $a = s, p, d$ odpowiednio dla $|M| = 0, 1, 2$, $P = \pm 1$ oznacza parzystość stanu kwantowego a $+/-$ oznacza znak magnetycznej liczby kwantowej M .

Uwięzienie elektronów w kropkach samozorganizowanych, których rozmiary przy podstawie nie przekraczają 30 nm jest bardzo silne. Zgodnie z wynikami Rozdziału 2. małe rozmiary kropek samozorganizowanych pozwalają oczekiwać, iż efekty korelacji elektron-elektron są niewielkie, a metoda Hartree-Focka pozwala na rozwiązanie równania Schrödingera (5.1) z dużą dokładnością.

5.3. Dyskusja wyników spektroskopii pojemnościowej

Model cylindrycznej kropki kwantowej został zastosowany do teoretycznego opisu wyników spektroskopii pojemnościowej wykonanej na samozorganizowanych kropkach



Rys 5.2. (a) Schemat układu warstw w doświadczeniu Millera et al. [23]. (b) Schematyczny przebieg dna pasma przewodnictwa przez układ warstw. V_g oznacza napięcie bramki, V_s – barierę Schottky'ego, V_0 - skok pasma przewodnictwa na złączu InAs/GaAs, E_F - poziom Fermiego tylnej elektrody.

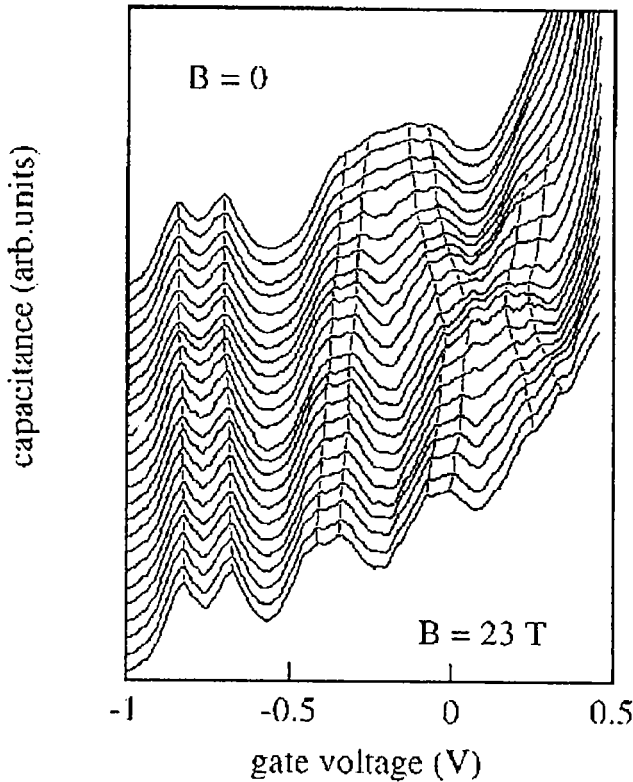
kwantowych InAs na podłożu GaAs [23]. Oszacowano [23], że przeciętne wysokości i średnice kropek wynoszą odpowiednio 7 i 20 nm przy fluktuacjach rozmiarów nie przekraczających 10%. Średnie odległości między kropkami wynosiły około 100 nm. Schemat układu warstw w próbce używanej w pomiarach przedstawiony jest na Rys. 5.2.(a). Warstwa silnie domieszkowanego krzemem GaAs spełnia rolę elektrody, którą autorzy pracy [23] nazwali „tylnym kontaktem”. Na ten kontakt nałożona jest 22-nanometrowa bariera tunelowa w postaci

warstwy niedomieszkowanego GaAs, na której znajduje się warstwa zwilżająca InAs oraz warstwa samozorganizowanych kropek kwantowych utworzonych z InAs. Warstwa kropek została przykryta 30-nanometrową warstwą niedomieszkowanego arsenku galu a następnie supersiecią [1] GaAs/AlAs o grubości 100 nm, stanowiącą barierę blokującą przepływ prądu przez układ warstw. Na supersieć nałożona została cienka, 2-nanometrowa warstwa GaAs, do

której przyłożono metalowy kontakt typu Schottky'ego, nazwany elektrodą bramki. Schemat przebiegu dna pasma przewodnictwa w opisanym układzie warstw, gdy do bramki przyłożone jest napięcie V_g , przedstawiony jest na Rys. 5.2.(b).

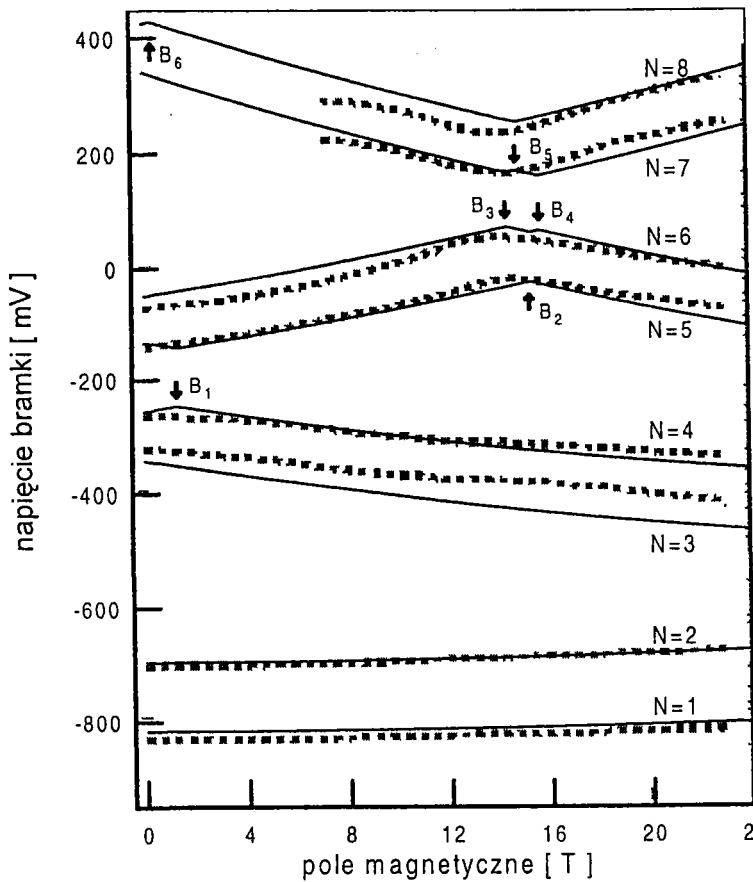
Dno pasma przewodnictwa materiału kropek samozorganizowanych leży poniżej dna pasma przewodnictwa GaAs. Z tego powodu elektrony pochodzące z poziomów donorowych tylnego kontaktu wypełniają każdą kropkę aż do poziomu Fermiego tego kontaktu. Za pomocą

napięcia bramki można zmieniać położenie dna studni potencjału kropki względem poziomu Fermiego tylnej elektrody, a więc regulować liczbę elektronów uwięzionych w kropkach. W pomiarach do stałego napięcia bramki V_g dodana jest niewielka niskoczęstościowa składowa zmienna o amplitudzie 4mV i częstotliwości 170kHz. Przy odpowiednio dobranym napięciu bramki V_g potencjał chemiczny N elektronów w kropce staje się równy poziomowi Fermiego tylnego kontaktu. Wtedy, pod wpływem składowej zmiennej napięcia, elektrony przepływają z tylnej elektrody do kropek i z powrotem, co powoduje indukowanie ładunku na bramce, a więc zmianę pojemności elektrycznej nanostruktury.



Rys. 5.3 Doświadczalne widmo [23] pojemnościowe układu warstw przedstawionego na Rysunku 5.2, dla pól magnetycznych od 0 do 23T. Liniami przerywanymi zaznaczono ewolucję pików pojemnościowych w polu magnetycznym.

Zmiany te zachodzą z częstotliwością składowej zmiennej napięcia bramki, co umożliwia synchroniczną ze zmiennym napięciem detekcję zmian pojemności. Ruch nośników pomiędzy elektrodą tylną a warstwą kropek rejestrowany jest jako maksimum różniczkowej pojemności układu warstw.



Rys. 5.4 Obliczone (linie ciągłe) i zmierzone (linie przerywane) napięcia bramki, odpowiadające ładowaniu kropki N -tym elektronem w funkcji pola magnetycznego. Pola magnetyczne, przy których zmieniają się konfiguracje spinowo-orbitalne stanu podstawowego, zaznaczone zostały strzałkami (patrz Tabela 5.1).

ności dla napięć przekraczających $\sim 0.4V$ związany jest z ładowaniem warstwy zwilżającej [23]. Dla pól magnetycznych poniżej 8T wyraźnie widoczne jest sześć maksimów. Dla pola magnetycznego $\sim 8T$, z tła odpowiadającego ładowaniu warstwy zwilżającej wynurzają się maksima siódme i ósme. Zmiany położenia pików pojemności w funkcji pola magnetycznego pozwalają określić symetrię spinowo-orbitalną stanów zajmowanych przez kolejne elektrony. Dwa pierwsze elektrony zajmują powłokę s_1 z $P=1$ i $M=0$. Elektrony od trzeciego do szóstego zajmują powłokę drugą o liczbach kwantowych $M=\pm 1$ ($p_{1,\pm}$). Wyraźne jest rozszczepienie drugiej powłoki ze względu na znak magnetycznej liczby kwantowej. Elektrony siódmy i ósmy, które wyłaniają się z tła ładowania warstwy zwilżającej, zajmują stan o $M=-2$. Dla pola magnetycznego $\sim 15T$ widoczna jest zmiana kolejności poziomów odpowiadających $M=+1$ i $M=-2$ ($p_{1,+}$ i $d_{1,-}$).

Wyniki pomiarów wykonanych w zewnętrznym polu magnetycznym o różnej indukcji zostały przedstawione na Rys. 5.3. Sygnał pojemnościowy zbierany jest z kilku tysięcy kropek samozorganizowanych, różniących się nieco rozmiarami, stąd poszerzenie pików pojemnościowych widoczne na Rys. 5.3. Przy napięciach bramki mniejszych od $V_g = -0.8V$ kropki nie zawierają elektronów nadmiarowych. W miarę wzrostu napięcia bramki pojawiają się maksima pojemności odpowiadające ładowaniu kropek kolejnymi elektronami. Silny wzrost pojem-

5.4. Opis teoretyczny wyników spektroskopii pojemnościowej

Maksima w widmach pojemnościowych [23] odpowiadają ładowaniu kropki kwantowej pojedynczymi elektronami i pojawiają się wówczas, gdy napięcie przyłożone do bramki doprowadza do zrównania potencjału chemicznego N elektronów w kropce i poziomu Fermiego (E_F) tylnego kontaktu, czyli

$$E_F = \mu_N^0 + e\lambda(V_s - V_g) , \quad (5.4)$$

gdzie μ_N^0 jest potencjałem chemicznym N elektronów w kropce przy braku zewnętrznego pola elektrycznego, $V_s=650\text{mV}$ jest wysokością bariery Schottky'ego pomiędzy metalową bramką a GaAs [89], e jest ładunkiem elementarnym, a $\lambda=1/7$ [23] jest współczynnikiem konwersji napięcia na energię, którego wartość wynika z odległości warstwy kropek od obu elektrod [por. Rys. 5.2.(a)]. Wartości potencjałów chemicznych $\mu_N^0 = E_N - E_{N-1}$, gdzie E_N jest energią stanu podstawowego układu N elektronów, zostały obliczone metodą Hartree-Focka.

B_i [T]	N	$B \leq B_i$	$B \geq B_i$
$B_1 = 1.25$	4	$s^2 p_- p_+ (0,1)$	$s^2 p_-^2 (-2,0)$
$B_2 = 15.3$	5	$s^2 p_-^2 p_+ (-1,1/2)$	$s^2 p_-^2 d_- (-4,1/2)$
$B_3 = 14.4$	6	$s^2 p_-^2 p_+^2 (0,0)$	$s^2 p_-^2 p_+ d_- (-3,1)$
$B_4 = 15.6$	6	$s^2 p_-^2 p_+ d_- (-3,1)$	$s^2 p_-^2 d_-^2 (-6,0)$
$B_5 = 14.8$	7	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_- (-2,1/2)$	$s^2 p_-^2 p_+ d_-^2 (-5,1/2)$
$B_6 = 0.25$	8	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_- d_+ (0,1)$	$s^2 p_-^2 p_+^2 d_-^2 (-4,0)$

Tabela 5.1. Oszacowane pola krytyczne B_i (w teslach), dla których następuje transformacja N -elektronowego stanu podstawowego. Zajęte orbitale jednoelektronowe oraz z -owe składowe całkowitego momentu pędu i całkowitego spinu (M_{tot} , S_{tot}) w jednostkach \hbar przed (kolumna 3: $B \leq B_i$) i po (kolumna 4: $B \geq B_i$) transformacji. Parametry kropki kwantowej są takie same jak na Rysunku 5.4. Dla wszystkich orbitali $P=1$ i indeks ten został

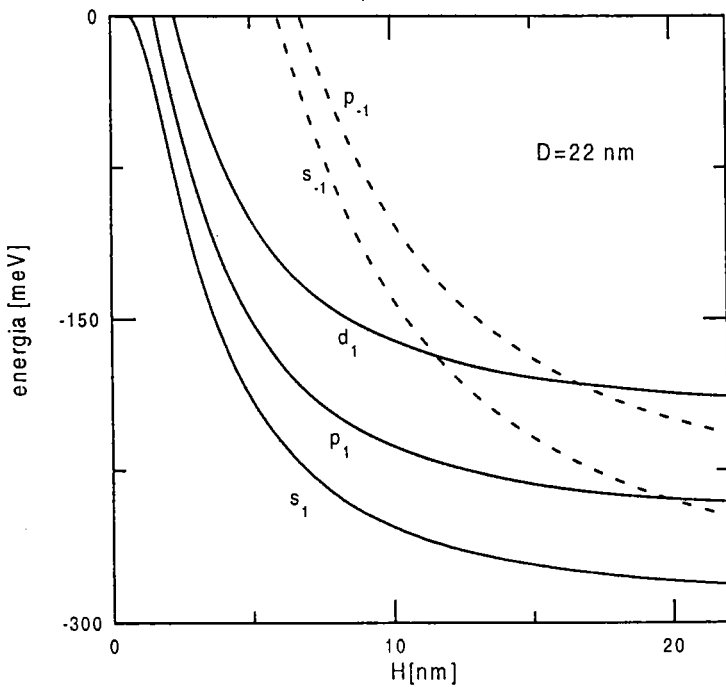
W równaniu (5.4) zaniebany został spadek potencjału elektrycznego wewnątrz kropki, co jest usprawiedliwione małą wysokością kropek. W temperaturze ciekłego helu zbiornikiem elektronów w elektrodzie tylnej są centra donorowe. Oznacza to, że poziom

Fermiego można zidentyfikować z poziomem donorowym w polu magnetycznym. Zależność poziomu Fermiego od zewnętrznego pola magnetycznego została obliczona w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

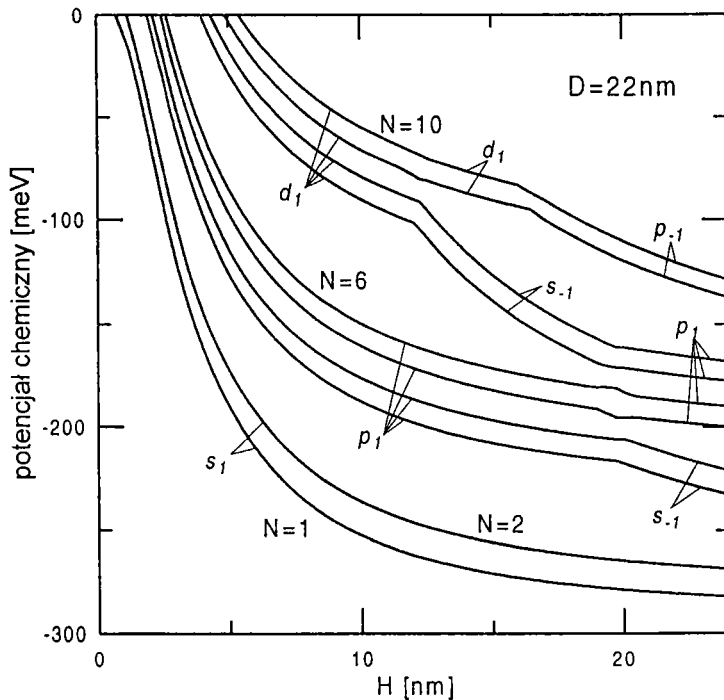
$$E_F = E_D + 8.28 \times 10^{-3} B^2 [\text{meV}/T^2] , \quad (5.5)$$

gdzie $E_D = -6 \text{ meV}$ jest energią elektronu związanego na donozie przy braku pola magnetycznego.

Parametry geometryczne dysku kwantowego, to jest jego średnica D i wysokość H , głębokość studni potencjału V_0 i stała dielektryczna ϵ materiału kropki, zostały dopasowane



Rys. 5.5. Obliczone poziomy energetyczne pojedynczego elektronu uwięzionego w cylindrycznej kropce kwantowej InAs/GaAs, przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, w funkcji wysokości kropki. Linie ciągłe (przerywane) odpowiadają stanom z $P=1$ ($P=-1$).



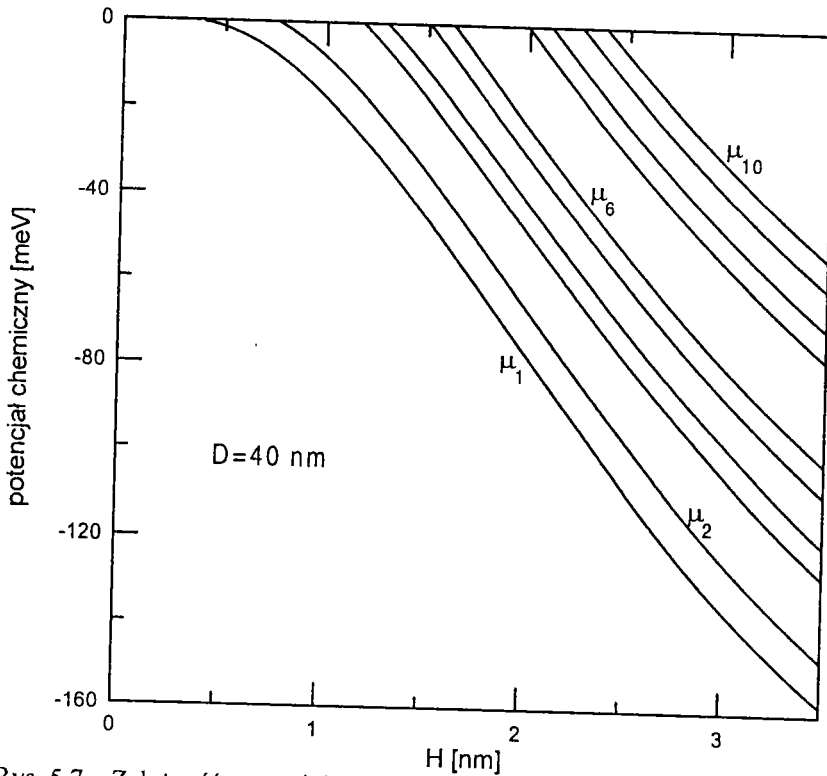
Rys. 5.6. Potencjały chemiczne układu N -elektronów uwięzionych w cylindrycznej kropce kwantowej InAs/GaAs, w funkcji wysokości cylindra. Stany są zdegenerowane względem (pominiętego) znaku M .

do danych doświadczalnych, co pozwala [51] na częściowe uwzględnienie naprężeń oraz obecności galu w materiale kropki. Najlepsze wyniki uzyskano dla $D=22\text{nm}$, $H=6.3\text{nm}$, $V_0=317\text{meV}$ i $\epsilon=13.5$. Użyto oszacowania masy efektywnej podanego przez autorów eksperymentu [23] $m_e=0.057m_0$ (m_0 jest masą spoczynkową elektronu). Otrzymane z dopasowania wartości rozmiarów geometrycznych są zgodne z wartościami oszacowanymi przez Millera *et al.* [23] z dokładnością do błędu pomiaru. Podane przez Millera *et al.* [23] oszacowanie masy efektywnej elektronu oraz uzyskane w niniejszej pracy wartości głębokości studni i stałej dielektrycznej wskazują na możliwość znacznego (50-70%) udziału galu podstawiającego ind w materiale kropki, co jest zgodne z wynikami pomiarów składu kropek samorganizowanych wykonanymi przez Sivernsa *et al.* [83]. Dokładną zawartość galu w kropkach można będzie wyznaczyć na podstawie wyników obliczeń z użyciem hamiltonianu, który w sposób jawny uwzględniłby naprężenia [52-53].

Obliczone napięcia bramki odpowiadające pikom pojemności dla $N=1, \dots, 8$ elektronów zostały przedstawione na Rys. 5.4. (linie ciągłe) i porównane z wynikami spektroskopii pojemnościowej (linie przerywane). Pole magnetyczne znoszące degenerację stanów o liczbach

kwantowych M i $-M$, indukuje zmianę symetrii N -elektronowego stanu podstawowego dla pól krytycznych zaznaczonych strzałkami na Rys. 5.4.

Dla pól krytycznych B_1 i B_6 następuje łamanie reguły Hunda dla odpowiednio cztero- i ośmioelektronowych sztucznych atomów. W przypadku tych układów zewnętrzne powłoki, odpowiednio p i d , są do połowy wypełnione. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego



Rys. 5.7. Zależność potencjałów chemicznych od wysokości cylindra dla dysko-podobnej kropki kwantowej o znacznej dysproporcji między uwięzieniem w kierunku z i w płaszczyźnie x - y .

obsadzona jest konfiguracja o maksymalnym spinie, zgodnie z regułą Hunda. Pod wpływem pola magnetycznego zachodzi przegrupowanie elektronów w ramach zewnętrznej powłoki. Elektrony zajmują konfiguracje o zerowym spinie i maksymalnej z -owej składowej całkowitego momentu pędu. Dla pól magnetycznych B_2, \dots, B_5 następuje zmiana symetrii stanu podstawowego w pięcio-, sześć- i siedmioelektronowych sztucznych atomach.

Dla tych pól krytycznych elektrony opuszczają powłokę $p_{l,+}$, której energia rośnie z polem magnetycznym i zajmują stany powłoki $d_{l,-}$, której energia maleje z polem magnetycznym. Zmiany obsadzenia stanów jednoelektronowych dla odpowiednich pól krytycznych są szczegółowo zidentyfikowane w Tabeli 5.1. Należy podkreślić, że zgodność obliczonych i zmierzonych wartości pól krytycznych oraz zależności położenia pików pojemnościowych od zewnętrznego pola magnetycznego jest bardzo dobra.

5.5. Wpływ geometrii na własności elektronowe kropek kwantowych

Przedstawiony w poprzednich podrozdziałach model cylindrycznej kropki kwantowej dostarcza bardzo dobrego opisu eksperymentu na kropkach samorganizowanych. Z tego powodu model zasługuje na dokładniejsze przestudiowanie. Na Rys. 5.5. przedstawione zostały energie kilku najniższych poziomów odpowiadających stanom własnym pojedynczego elektronu uwięzionego w cylindrycznej studni kwantowej w funkcji jej wysokości H (wartości pozostałych parametrów są takie same jak na Rys. 5.4.). Liniami ciągłymi narysowane są energie stanów parzystych, a przerywanymi – nieparzystych. Jak widać z Rys. 5.5. zwiększenie wysokości cylindra ma znacznie silniejszy wpływ na energie stanów nieparzystych, co prowadzi do zmiany kolejności poziomów energetycznych. Zmiana kolejności poziomów jednoelektronowych ma swoje odbicie w przebiegu potencjałów chemicznych układów wieloelektronowych. Rys. 5.6. przedstawia potencjały chemiczne N elektronów dla $N=1, \dots, 10$ w funkcji wysokości cylindra. Na rysunku opisane zostały powłoki zajmowane przez N -ty elektron. Dla kropek o małych wysokościach odstęp między kolejnymi potencjałami chemicznymi wykazują mechanizm zapełniania powłok quasi-dwuwymiarowego sztucznego atomu. Własność ta została dodatkowo zobrazowana na Rys. 5.7. dla średnicy cylindra $D=40$ nm, czyli dla bardzo dużej dysproporcji pomiędzy uwięzieniem w kierunku wzrostu z i w płaszczyźnie x - y . Znacznie powiększone różnice potencjałów chemicznych związane są z zapełnianiem kolejnych powłok s_I , p_I i d_I . Nieco mniej powiększone odstęp między potencjałami chemicznymi w przypadku połowicznie zapełnionych powłok p_I i d_I , (dla $N=4$ i $N=6$) są oznaką spełnienia reguły Hunda dla układu dwuwymiarowego.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H [nm]	0.725	1.2	1.9	2.15	2.5	2.75	3.9	4.35	4.9	5.4

Tabela 5.2. Wartości krytyczne wysokości cylindra pozwalające na wiązanie N elektronów dla danych z Rys. 5.4 ($D=22$ nm, $V_0=317$ meV, $\epsilon=13.5$ i $m_e=0.057m_0$)

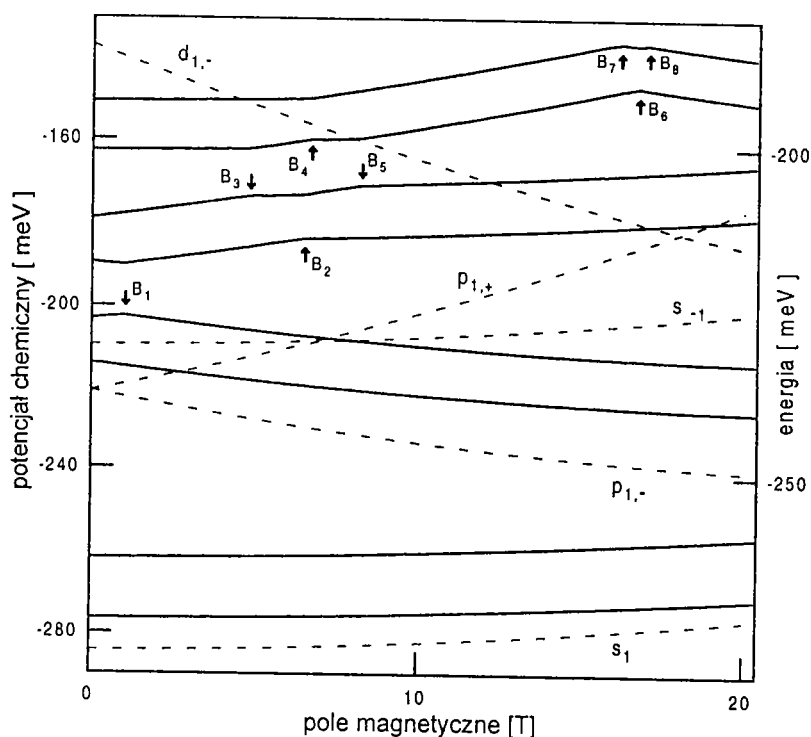
Powróćmy teraz do wyników przedstawionych na Rys. 5.6. Charakterystyczne zagięcia przebiegów potencjałów chemicznych, widoczne przy wysokościach kropki większych od 12 nm, związane są ze zmianami konfiguracji spinowo-orbitalnej stanu podstawowego, zachodzącymi w wyniku obsadzania stanów nieparzystych w funkcji z . Nieobsadzony dla płaskich kropek stan s_{-1} jest przy wysokości większej od 12 nm zajmowany przez elektrony szósty i siódmy, które opuszczają powłokę d_I . W wąskim zakresie wysokości ~ 19 nm stan s_{-1} jest zajmowany przez piąty i szósty elektron. Powyżej 20 nm stan ten obsadzają elektrony

trzeci i czwarty. Przy H bliskim 17 nm dziewiąty i dziesiąty elektron przechodzą z powłoki d_1 do p_{-1} . Powłoka d_1 znika w ten sposób z widma potencjałów chemicznych dla $N=1, \dots, 10$.

Rysunki 5.6. i 5.7. podają informację na temat pojemności kwantowej kropki cylindrycznej, czyli maksymalnej liczby elektronów, jaka może zostać uwięziona w kropce. Kropka kwantowa może związać N elektronów, jeżeli wiązanie N -tego elektronu jest korzystne energetycznie. Warunek istnienia stabilnego układu N uwięzionych elektronów można zapisać w postaci nierówności

$$\mu_N < 0 \quad (5.6)$$

Wartości krytyczne wysokości dla wiązania N elektronów przy średnicy kropki $D=22\text{nm}$



Rys. 5.8. Obliczone potencjały chemiczne (linie ciągłe, skala lewa) dla $N=1, \dots, 8$ elektronów oraz poziomy energetyczny jednego elektronu (linie przerywane, skala prawa) dla cylindrycznej kropki kwantowej InAs/GaAs o wysokości 18 nm i średnicy 22 nm, w funkcji pola magnetycznego. Strzałkami oznaczono pola magnetyczne, dla których następują transformacje stanu podstawowego, opisane w tekście (por. Tabela 5.3).

umieszczone zostały w Tabeli 5.2. Model cylindrycznej studni przewiduje, iż w kropce o średnicy 22nm i wysokości 5.3nm, która najlepiej odpowiada danym doświadczalnym [23], może się związać dziesięć elektronów. Eksperymentalnie [23] obserwuje się ładowanie kropek tylko ośmioma elektronami. Dla zerowego pola magnetycznego widocznych jest tylko sześć pików pojemności. Sygnały pochodzące z ładowania kropek kolejnymi elektronami giną w tle silnego sygnału pochodzącego z ładowania

warstwy zwilżającej. Wy tłumaczenie „niepełnego” ładowania kropek w polu magnetycznym opiera się na fakcie, iż przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego rozszczepia powłokę d zajmowaną przez elektrony od siódmego do dziesiątego. Potencjały chemiczne siódmego i ósmego elektronu (po złamaniu reguły Hunda) maleją w zewnętrznym polu

magnetycznym, co umożliwia ich obserwację dla $B > 8$ T. Natomiast potencjały chemiczne dziewiątego i dziesiątego elektronu rosną z polem magnetycznym, są zawsze maskowane przez ładowanie warstwy zwilżającej i w związku z tym nie są obserwowane. Jednak przy braku doświadczalnego dowodu wiązania dziewiątego i dziesiątego elektronu w samozorganizowanych kropkach kwantowych [23], należy dopuścić możliwość, iż przewidywane przez model cylindrycznej kropki istnienie stabilnego układu dziesięciu uwięzionych elektronów wynika z zaniedbania warstwy zwilżającej w potencjale uwięzienia. Włączenie warstwy zwilżającej do modelu - oprócz rozstrzygnięcia tej wątpliwości - powinno pozwolić na określenie jej składu i grubości.

Wszystkie zajęte poziomy energetyczne widoczne na Rys. 5.4. odpowiadają najniższemu parzystemu stanowi ruchu elektronu w kierunku z. Jest to cecha charakterystyczna kropek o średnicy znacznie większej od wysokości, takich jak kropki samozorganizowane [16,23]. Dzięki temu możliwy jest jakościowy opis teoretyczny własności elektronowych kropek samozorganizowanych w ramach dwuwymiarowego modelu uwięzienia [86]. Dostępna obecnie technologia pozwala na wytwarzanie kropek kwantowych o różnorodnych kształtach [90], które niekoniecznie są płaskimi, dysko-podobnymi cylindrami. W tego powodu warto przestudiować własności cylindrycznych kropek kwantowych o porównywalnych wartościach średnicy i wy-

B_i [T]	N	$B \leq B_i$	$B \geq B_i$
$B_1 = 1$	4	$s^2 p_- p_+$ (0,1)	$s^2 p_-^2$ (-2,0)
$B_2 = 6.5$	5	$s^2 p_-^2 p_+$ (-1,1/2)	$s^2 p_-^2 s_{-1}$ (-2, 1/2)
$B_3 = 4.9$	6	$s^2 p_-^2 p_+^2$ (0,0)	$s^2 p_-^2 p_+ s_{-1}$ (-1,1)
$B_4 = 8.2$	6	$s^2 p_-^2 p_+ s_{-1}$ (-1,1)	$s^2 p_-^2 s_{-1}^2$ (-2,0)
$B_5 = 6.8$	7	$s^2 p_-^2 p_+^2 s_{-1}$ (0,1/2)	$s^2 p_-^2 p_+ s_{-1}^2$ (-1,1/2)
$B_6 = 16.6$	7	$s^2 p_-^2 p_+ s_{-1}^2$ (-1,1/2)	$s^2 p_-^2 s_{-1}^2 d_-$ (-4,1/2)
$B_7 = 16.2$	8	$s^2 p_-^2 p_+^2 s_{-1}^2$ (0,0)	$s^2 p_-^2 p_+ s_{-1}^2 d_-$ (-3,1)
$B_8 = 17.1$	8	$s^2 p_-^2 p_+ s_{-1}^2 d_-$ (-3,1)	$s^2 p_-^2 s_{-1}^2 d_-^2$ (-6,0)

Tabela 5.3. Oszacowane pola krytyczne B_i (w teslach), dla których następuje transformacja N -elektronowego stanu podstawowego. Podano zajęte orbitale jednoelektronowe oraz z-ową składową całkowitego momentu pędu i całkowitego spinu (M_{tot} , S_{tot}) w jednostkach \hbar przed (kolumna 3: $B \leq B_i$) i po (kolumna 4: $B \geq B_i$) transformacji. Parametry kropki kwantowej są takie same jak na Rys. 5.8. Dla wszystkich orbitali, oprócz s_{-1} , $P=1$ i indeks ten został pominięty.

sokości.

Jak pokazuje Rys. 5.6. stany podstawowe N elektronów w kropkach o wysokości porównywalnej ze średnicą, posiadają symetrię odbiegającą w sposób zasadniczy od przypadku uwięzienia quasi-dwuwymiarowego. Rys. 5.8. przedstawia prze-

biegi potencjałów chemicznych (linie ciągłe, lewa skala) w zewnętrznym polu magnetycznym dla kropki cylindrycznej o wysokości $H=18$ nm. Linie przerywane odpowiadają poziomom jednoelektronowym (prawa skala), zaś strzałkami zaznaczono pola krytyczne. Obraz krzywych jest jakościowo różny od przedstawionego na Rys. 5.4. Związane jest to z po-

jawieniem się nowego stanu s_{-1} , nieparzystego względem z . Przebiegi pierwszych czterech potencjałów chemicznych są jakościowo takie same jak te przedstawione na Rys. 5.4. Załamania krzywych dla pól krytycznych B_2, \dots, B_5 są wynikiem zmiany kolejności poziomów $p_{l,+}$ i s_{-1} . Pola krytyczne B_2, \dots, B_5 są charakterystyczne dla istotnie trójwymiarowego przypadku uwięzienia i nie występują przy uwięzieniu quasi-dwuwymiarowym. Pola krytyczne B_6, \dots, B_8 wynikają ze zmiany kolejności poziomów $p_{l,+}$ i $d_{l,-}$. Efekt przecinania się tych dwóch poziomów widoczny jest także na Rys. 5.4. dla piątego i szóstego elektronu. W przypadku kropki o wysokości $H=18\text{nm}$ efekt ten przenosi się na siódmy i ósmy elektron. Zmiany konfiguracji spinowo-orbitalnej rozważanych stanów zostały szczegółowo przedstawione w Tabeli 5.3.

5.6. Podsumowanie

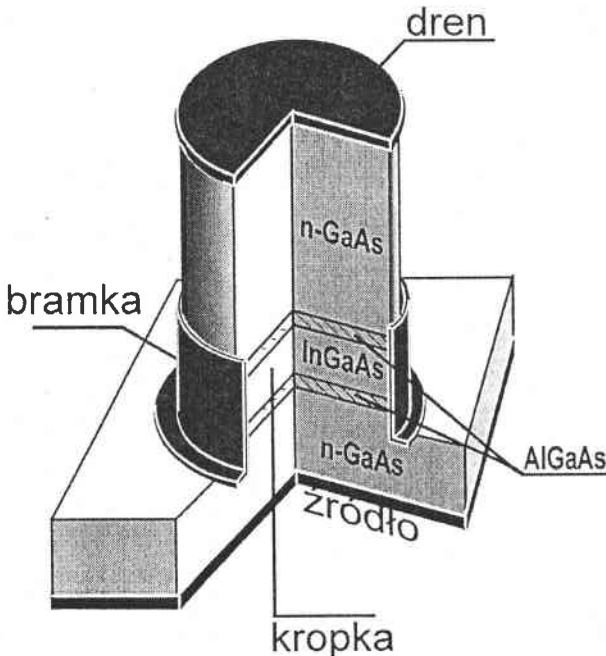
W tym rozdziale oraz w pracach [A12-A13] przedstawione zostały pierwsze kompletne wyniki badań teoretycznych wieloelektronowych samozorganizowanych kropek kwantowych. Przedstawiono opis własności układów kilku elektronów uwięzionych w trójwymiarowej cylindrycznej studni potencjału o skończonej głębokości, uzyskany przy użyciu nieograniczonej metody Hartree-Focka. Zbadano wpływ geometrii potencjału uwięzienia i zewnętrznego pola magnetycznego na symetrię przestrzenno-spinową stanów wieloelektronowych. Wyznaczono maksymalną liczbę elektronów, która może zostać uwięziona w kropce cylindrycznej („pojemność kwantową” kropki) w zależności od jej rozmiarów. Opracowany model teoretyczny został zastosowany do interpretacji wyników spektroskopii pojemnościowej dla samozorganizowanych kropek kwantowych typu InAs/GaAs. Otrzymane wyniki stanowią pierwszy spójny ilościowy opis teoretyczny obserwowanych doświadczalnie własności elektronów uwięzionych w tych kropkach. Wyniki obliczeń wskazują na znaczny udział galu w materiale kropek. Uwzględnienie potencjału warstwy zwilżającej powinno w przyszłości pozwolić na oszacowanie jej rozmiarów i składu. Model cylindra kwantowego pozwolił również na opis ewolucji potencjałów chemicznych w zewnętrznym polu magnetycznym dla kropek o wysokości porównywalnej ze średnicą. Uzyskane wyniki wykraczają poza opis płaskich samozorganizowanych kropek kwantowych i mogą być użyteczne w opisie kropek o porównywalnej wysokości i średnicy.

Rozdział 6. Kropka kwantowa sterowana bramką

W 1996 roku grupa Taruchy i Kouwenhouvena [17,31] przedstawiła bardzo interesujące wyniki spektroskopii transportowej dla cylindrycznej kropki kwantowej sterowanej bramką. Urządzenie wytworzone przez Taruchę *et. al.* [17,31] stanowi prototyp tranzystora jednoelektronowego [91,92]. Pomiar [17,31] wykazały wyraźny wpływ efektów kwantowo-mechanicznych na obserwowany przepływ prądu przez strukturę. Rozdział ten jest poświęcony numerycznej symulacji własności elektronowych tej nanostruktury. Celem symulacji był opis ilościowy wyników pomiarów transportowych [17,31], tzn. wyznaczenie granic blokady kulombowskiej [10] w funkcji napięcia bramki (V_g) i napięcia źródło-dren (V_{ds}) oraz zmian położenia pików prądowych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Wyniki opisane w poniższym rozdziale zostały opublikowane w pracach [A14-A16].

6.1. Urządzenie używane w pomiarach

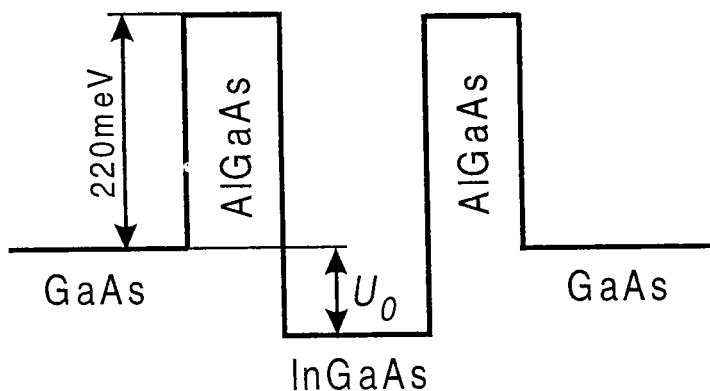
Pierwszym etapem produkcji cylindrycznej kropki kwantowej [17] (Rys. 6.1.) był wzrost planarnego układu warstw naniesionych metodą wiązek molekularnych (MBE) [4].



Rys. 6.1. Schemat kropki kwantowej sterowanej bramką [17].

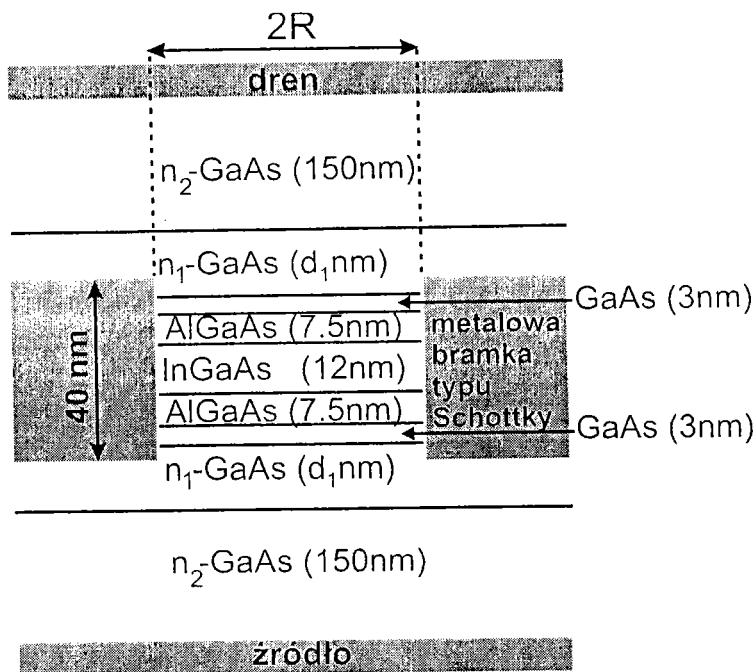
Otrzymany [17] układ warstw składał się ze studni kwantowej wykonanej z $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ o grubości 12 nm, otoczonej barierami z $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}$ o grubościach 7.5 nm (dolna bariera) i 12 nm (górną bariera). Układ studni i barier otoczony był domieszkowanym w sposób modulowany arsenkiem galu o grubości około 500 nm. Sąsiadujące z barierami warstwy GaAs o grubości 3 nm były niedomieszkowane. Koncentracja domieszek donorowych Si w GaAs rosła w miarę oddalania się od barier. Na wierzchnią warstwę arsenku galu nałożono kołową metalową maskę

o promieniu około 250 nm. Obszar niechroniony maską został poddany procesowi, który polegał na takiej kombinacji suchego i mokrego trawienia chemicznego, że z górnej części układu warstw, z układem podwójnej bariery włącznie, utworzony został cylinder. Wokół dolnej



Rys. 6.2. Uwięzienie "pionowe"-przebieg dna pasma przewodnictwa w kropce Taruchy [17].

rzony był prąd źródło-dren modulowany poprzez przyłożone napięcie bramki. „Pionowy” potencjał studni kwantowej (por. Rys. 6.2.) wraz z „bocznym” potencjałem wytwarzanym



Rys. 6.3. Modelowa struktura używana w obliczeniach.

precyzyjne sterowanie urządzeniem za pomocą przyłożonego do bramki napięcia możliwe było dzięki ekranującym własnościom warstw GaAs domieszkowanych w sposób modulowany. Niedomieszkowana warstwa GaAs bezpośrednio sąsiadująca z barierami chroniła uwięzione w warstwie InGaAs elektrony od wpływu fluktuującego przestrzennie potencjału pojedynczych zjonizowanych domieszek. Pomiarzy prowadzone były w temperaturze ~ 200 mK.

części wytrawionego cylindra, tzn. wokół układu studni i barier nałożono metalową elektrodę typu Schottky'ego. Wierzchnia metalowa maska użyta została jako elektroda drenu, natomiast elektrodę źródła przyłączono do dolnej warstwy silnie domieszkowanego arsenku galu.

W doświadczeniu [17] mierzony był prąd źródło-dren modulowany poprzez przyłożone napięcie bramki. „Pionowy” potencjał studni kwantowej (por. Rys. 6.2.) wraz z „bocznym” potencjałem wytwarzanym przez elektrodę bramki tworzyły trójwymiarowy obszar kropki kwantowej dla elektronów z pasma przewodnictwa. Dla zerowego (lub znikomo małego) napięcia źródło-dren kropka kwantowa mogła być wypełniona elektronami aż do poziomu Fermiego elektrod źródła i drenu. Za pomocą napięcia bramki sterowano bocznym potencjałem uwięzienia kropki kwantowej, a co za tym idzie liczbą uwięzionych w niej elektronów. Precyzyjne sterowanie urządzeniem za pomocą przyłożonego do bramki napięcia możliwe było dzięki ekranującym własnościom warstw GaAs domieszkowanych w sposób modulowany. Niedomieszkowana warstwa GaAs bezpośrednio sąsiadująca z barierami chroniła uwięzione w warstwie InGaAs elektrony od wpływu fluktuującego przestrzennie potencjału pojedynczych zjonizowanych domieszek. Pomiarzy prowadzone były w temperaturze ~ 200 mK.

6.2. Struktura modelowa używana w obliczeniach

Do opisu teoretycznego wszystkich obserwowanych własności elektronowych kropki sterowanej bramką [17], konieczne było rozwiązanie równań Poissona-Schrödingera dla całego urządzenia. Pomimo, iż struktura (Rys. 6.1.) nie jest symetryczna względem warstwy studni kwantowej, zmierzone charakterystyki prądowo-napięciowe urządzenia (Rys. 6.10.) wykazują prawie idealną symetrię przy zmianie polaryzacji źródło-dren. Opierając się na tej przesłance przyjęto modelowy układ warstw, który jest symetryczny względem studni kwantowej (Rys. 6.3.). Układ ten utworzony jest przez odbicie zwierciadlane dolnej części realnej struktury (Rys. 6.1.) względem płaszczyzny przechodzącej przez środek warstwy studni kwantowej. Model (Rys. 6.3.) umożliwia wyznaczenie warunków brzegowych na potencjał elektrostatyczny. Układ barier i studni otoczony został metalową elektrodą bramki o szerokości 40 nm i wewnętrznym promieniu R . Przyjęto dwuwarstwowy model domieszkowania modulowanego, zgodnie z którym na elektronowe własności urządzenia decydujący wpływ mają dwie warstwy n -GaAs. Grubość pierwszej warstwy n -GaAs – d_1 – o koncentracji donorów n_1 została przyjęta jako jeden z parametrów modelu. Grubość drugiej warstwy o koncentracji donorów n_2 (przy czym $n_1 < n_2$) została ustalona na 150 nm, co gwarantuje całkowite ekranowanie (znikanie) pola elektrostatycznego w warstwie n_2 -GaAs w pobliżu elektrod źródła i drenu dla największego (co do wartości bezwzględnej) potencjału bramki V_g zastosowanego w eksperymencie [17].

6.3. Rozwiązanie równania Poissona

Potencjał elektrostatyczny Φ w urządzeniu jest określony przez napięcia przyłożone do elektrod, wysokość bariery Schottky'ego między metalową bramką a półprzewodnikiem, rozkład zjonizowanych domieszek donorowych oraz rozkład elektronów uwięzionych w kropce. Potencjał Φ spełnia równanie Poissona

$$\nabla^2 \Phi = -\rho(\mathbf{r}) / \epsilon_0 \epsilon, \quad (6.1)$$

gdzie ϵ_0 jest stałą dielektryczną próżni, ϵ jest stałą dielektryczną arsenku galu, a $\rho(\mathbf{r})$ jest przestrzenną gęstością ładunku wewnątrz urządzenia, na którą składa się gęstość ładunku zjonizowanych domieszek donorowych i elektronów uwięzionych w warstwie InGaAs. Cylindryczna kropka kwantowa (Rys. 6.1.) zbudowana została z arsenku galu i jego stopów z nie-

wielkim udziałem indu i glinu. Własności dielektryczne użytych materiałów niewiele się od siebie różnią. Dla prostoty przyjęto dla całej struktury stałą dielektryczną arsenku galu $\epsilon=12.6$, a efekty polaryzacyjne na granicy ośrodków o nieco różnych własnościach dielektrycznych zostały zaniedbane.

Napięcia przyłożone do elektrod wyznaczają warunki brzegowe konieczne do rozwiązania równania Poissona. Z powodu silnego domieszkowania arsenku galu w pobliżu źródła i drenu odpowiednie kontakty mają charakter omowy, co umożliwia przyjęcie na powierzchni źródła i drenu warunków brzegowych typu Dirichleta, tzn. $\Phi(\mathbf{r}_s) = V_s$, $\Phi(\mathbf{r}_d) = V_d$, gdzie V_s jest potencjałem źródła, a V_d – potencjałem drenu. Pomiedzy metalową elektrodą bramki a niedomieszkowanym półprzewodnikiem powstaje złącze Schottky'ego. W związku z tym właściwy warunek brzegowy (typu Dirichleta) nałożony na wewnętrznej powierzchni bramki ma postać: $\Phi(\mathbf{r}_g) = V_g - \varphi_B$, gdzie $\varphi_B = 0.65V$ jest wysokością bariery Schottky'ego na złączu Al/GaAs [89]. Dla zamknięcia powierzchni otaczającej kropkę wybieramy pobocznice walca między bramką i drenem (źródłem) (Rys. 6.3.) Na takiej powierzchni znane są (to znaczy łatwo je wyliczyć) warunki brzegowe nieskończenie daleko od osi symetrii walca. W nieskończoności wpływ kołowej przerwy w elektrodzie bramki jest zaniedbywalny, struktura może być traktowana jako planarna, a pole elektryczne jest prostopadłe do powierzchni elektrod źródła i drenu. Na potencjał całkowity nałożono więc warunek brzegowy typu von Neumanna żądając, aby jego pochodna radialna $\partial\Phi/\partial\rho$ zniknęła na pobocznicę pudła obliczeniowego między elektrodą bramki a źródłem i drenem. Sprawdzono, że dla realistycznych rozmiarów nanostruktury potencjał w obszarze zajmowanym przez uwięzione elektrony prawie nie zależy od odległości od osi cylindra, na której przyjmowano spełniony w nieskończoności warunek brzegowy. W związku z tym, aby przyspieszyć obliczenia numeryczne, warunek brzegowy dokładnie spełniony w nieskończoności został nałożony na powierzchnię walca o promieniu równym wewnętrznemu promieniowi bramki R .

Równanie Poissona jest rozwiązywane aby wyznaczyć potencjał zewnętrzny dla układu N elektronów uwięzionych w kropce kwantowej. W tym celu użyteczne jest odseparowanie od całkowitego potencjału elektrostatycznego Φ składowej pochodzącej od ładunku uwięzionych elektronów φ_{el}

$$\Phi(\mathbf{r}) = \varphi_{el}(\mathbf{r}) + \varphi_d(\mathbf{r}) \quad , \quad (6.2)$$

gdzie φ_d jest potencjałem pola elektrostatycznego wytworzonego przez zjonizowane domieszki donorowe oraz napięcia przyłożone do elektrod i barierę Schottky'ego. Potencjał φ_{el} pochodzący od elektronów uwięzionych w kropce można zapisać jako

$$\varphi_{el}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{i=1}^N \int d^3r' \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (6.3)$$

gdzie ψ_i są jednoelektronowymi orbitalami Hartree-Focka obsadzonymi przez N elektronów uwięzionych w kropce.

Możliwość przepływu prądu przez kropkę kwantową jest determinowana przez względne położenie poziomów Fermiego źródła i drenu oraz potencjału chemicznego N elektronów uwięzionych w kropce. Celem rachunków było wyznaczenie względnych położonych wartości przy zadanej geometrii, domieszkowaniu warstw arsenku galu i przyłożonych napięciach. Jeżeli w kropce uwięzionych jest N elektronów i rozważana jest możliwość tunelowania dodatkowego ($N+1$) elektronu poprzez pośredni stan kwantowy, będący stanem podstawowym $N+1$ elektronów w kropce, należy obliczyć potencjał chemiczny

$$\mu_{N+1} = E_{N+1} - E_N, \quad (6.4)$$

gdzie E_j oznacza energię stanu podstawowego układu j elektronów wewnątrz kropki. W celu wyliczenia obydwu energii występujących we wzorze (6.4) używany był potencjał elektrostatyczny wyznaczony przy założeniu, że w kropce zawarty jest ładunek $q = -Ne$. Wynika to ze stacjonarnego opisu tunelowania rezonansowego *N-plus-pierwszego* elektronu przez kropkę. W procesie tym [A16], prawdopodobieństwo znalezienia tunelującego elektronu wewnątrz kropki jest znacznie mniejsze niż na zewnątrz niej. Stosowane przybliżenie odpowiada również sytuacji, gdy czas przebywania *N-plus-pierwszego* elektronu w stanie pośrednim wewnątrz kropki jest znacznie krótszy niż czas reakcji domieszek donorowych na dodatkowy ładunek. Zakładamy więc, że stan układu domieszek przy tunelowaniu rezonansowym *N-plus-pierwszego* elektronu pozostaje niezmienny.

Przy założonej geometrii, domieszkowaniu, przyłożonych napięciach i gęstości uwięzionego w kropce ładunku, wygodniej jest skorzystać z addytywności (6.2) oraz wyrażenia (6.3) i zamiast (6.1) rozwiązywać równanie Poissona na potencjał φ_d

$$\nabla^2 \varphi_d = -\rho_d(\mathbf{r})/\epsilon_0\epsilon, \quad (6.5)$$

gdzie $\rho_d(\mathbf{r})$ jest gęstością ładunku zjonizowanych donorów. W temperaturze zera bezwzględnej pojedynczy donor ulega jonizacji, jeżeli lokalna wartość całkowitej energii potencjalnej

elektronu wyznaczonej przez potencjał elektrostatyczny Φ przekracza wartość krytyczną zrywającą wiązanie elektronu na domieszce donorowej. Prowadzi to do następującego sposobu wyznaczania gęstości ładunku zjonizowanych donorów:

$$\rho_d(\mathbf{r}) = \begin{cases} en(\mathbf{r}), & \text{dla } -e\Phi > W_D \\ 0, & \text{w przeciwnym przypadku,} \end{cases} \quad (6.6)$$

gdzie $W_D=6$ meV, a $n(\mathbf{r})$ jest koncentracją donorów w punkcie \mathbf{r} . Zastosowanie schodkowego rozkładu Fermiego w powyższym wzorze jest usprawiedliwione bardzo niską temperaturą, w której przeprowadzone zostały pomiary (~ 200 mK).

Równanie (6.5) na potencjał φ_d zostało rozwiązane numerycznie za pomocą różnicowej metody relaksacyjnej na cylindrycznej siatce ($i\Delta\rho, j\Delta z$). Warunki brzegowe na potencjał φ_d uzyskiwane są z warunków na całkowity potencjał elektrostatyczny Φ po odjęciu przyczynku pochodzącego od uwięzionych w kropce elektronów według wzoru (6.3).

6.4. Równanie Schrödingera dla układu N uwięzionych elektronów

Potencjał uwięzienia dla elektronów w kropce można przedstawić w postaci sumy potencjału uwięzienia „pionowego” (w kierunku z) φ_z , który wynika z różnicy w położeniu dna pasma przewodnictwa warstw studni InGaAs, barier AlGaAs i otaczającego strukturę GaAs, oraz potencjału uwięzienia bocznego, który jest wyliczany z równania Poissona (6.5). Potencjał uwięzienia pionowego przedstawiony jest na Rys. 6.2. Ze względu na małą szerokość studni InGaAs (12 nm) oraz niewielką wartość stosowanych w doświadczeniu napięć źródłowych (< 10 mV), zmiana potencjału elektrostatycznego φ_d przy zmianie współrzędnej z wewnątrz studni jest zanedbywalnie mała. Potencjał uwięzienia bocznego został więc przyjęty w formie

$$\bar{\varphi}_d(\rho) = \varphi_d(\rho, z=0), \quad (6.7)$$

a następnie przedstawiony w postaci analitycznej jako rozwinięcie

$$\bar{\varphi}_d(\rho) = \sum_{i=0}^3 v_i \rho^{2i}. \quad (6.8)$$

Postać analityczna (6.8) umożliwi zmniejszenie numerycznego kosztu rozwiązania równania Schrödingera. Do dokładnego opisu krzywizny potencjału konieczne było wprowadzenie składowych anharmonicznych zawierających ρ^4 i ρ^6 .

Kształt kropki kwantowej [17,31] ze względów technologicznych może odbiegać od kształtu idealnego cylindra. Stwierdzono, iż wprowadzenie małego zaburzenia symetrii obro-

towej potencjału (6.8) pozwala na uzyskanie lepszej zgodności z danymi doświadczalnymi. Anizotropia uwięzienia bocznego została wprowadzona poprzez zastąpienie zmiennej ρ w równaniu (6.8) przez $\bar{\rho}$, gdzie $\bar{\rho}^2 = (1+\gamma)^2 x^2 + (1-\gamma)^2 y^2$, a γ jest parametrem anizotropii.

Równanie Schrödingera dla układu N uwięzionych elektronów rozwiązano za pomocą nieograniczonej metody Hartree-Focka opisaney w poprzednich rozdziałach pracy. Hamiltonian Hartree-Focka dla elektronu poddanego działaniu opisanego wyżej potencjału uwięzienia, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego ma postać

$$H_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \frac{1}{8} m^* \omega_c^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{2} \hbar \omega_c l_z - e\bar{\varphi}_d(x, y) + \varphi_z(z) + J - K, \quad (6.9)$$

gdzie J i K są odpowiednio operatorami kulombowskim i wymiany, zdefiniowanymi w Rozdziale 3, l_z jest operatorem z -owej składowej momentu pędu, a ω_c jest częstością cyklotronową. Podobnie jak w Rozdziale 5 spinowy efekt Zeemana został pominięty.

Zgodnie z podejściem Roothana [69] jednoelektronowe funkcje falowe zostały rozwinięte w gaussowskiej bazie wariacyjnej

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(-\beta z^2) \sum_{\nu} c_{\nu} x^{m_{\nu}} y^{n_{\nu}} \exp[-\alpha_{\nu} (x^2 + y^2)], \quad (6.10)$$

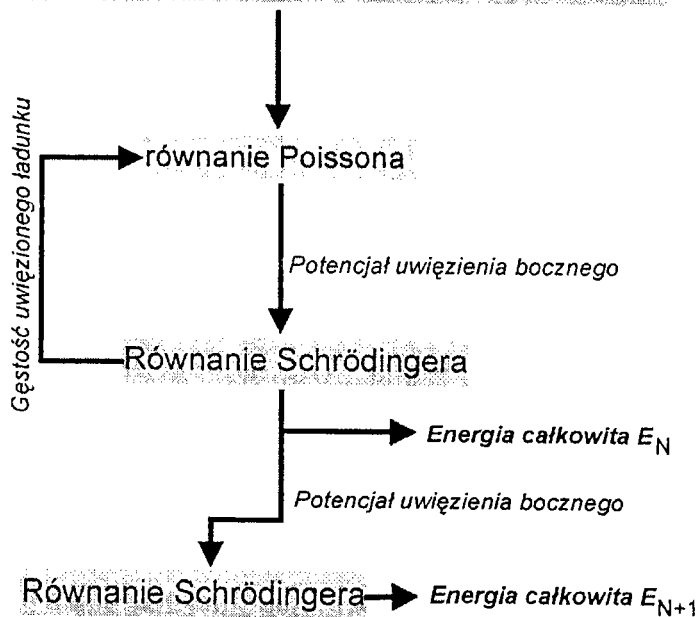
przy czym $0 \leq m_{\nu} + n_{\nu} \leq 5$. Taki wybór wykładników przy jednomianie $x^{m_{\nu}} y^{n_{\nu}}$ umożliwia konstrukcję funkcji własnych operatora z -owej składowej momentu pędu o magnetycznych liczbach kwantowych $|M| = 0, \dots, 5$. Baza (6.10) umożliwia wprowadzenie anizotropii do rachunków w prosty sposób. W celu osiągnięcia wystarczającej dokładności wyliczanych potencjałów chemicznych, z każdym z 15 jednomianów bazy (6.10) stowarzyszono trzy funkcje gaussowskie z wykładnikami α_{ν} wybranymi zgodnie z postępowaniem geometrycznym. Całkowita liczba elementów bazowych wynosiła więc 45. Dalsze rozszerzanie bazy opisującej funkcje falowe w płaszczyźnie x - y nie zmieniło oszacowania wariacyjnego energii całkowitej. Okazało się, iż dla kropki sterowanej bramką [17] pojedyncza funkcja Gaussa zależna od zmiennej z wystarcza całkowicie do opisu działania urządzenia, ponieważ uwięzienie pionowe jest w tym przypadku znacznie silniejsze od uwięzienia bocznego. Oszacowany średni promień układu uwięzionych elektronów w płaszczyźnie studni kwantowej InGaAs jest około dziesięciokrotnie większy od grubości kropki w kierunku z (w przypadku kropek samozorganizowanych odpowiedni stosunek wynosi około 3). Wzbogacenie zależności funkcji próbnej od z obniża obliczone potencjały chemiczne układów N -elektronowych o stałą wartość, której oszacowaniem od góry jest 1 meV. Sprawdzono również, iż ze względu na znaczną dyspro-

porcję między uwięzieniem bocznym a pionowym, jednoelektronowe funkcje falowe dla *oddziaływującego* układu N elektronów można efektywnie rozseparować, tzn. zapisać w postaci iloczynu funkcji zależnej od z i funkcji zależnej od (x, y) , opisującej kształt funkcji falowej w płaszczyźnie studni [dokładna funkcja falowa *pojedynczego* elektronu uwięzionego w potencjale będącym sumą potencjału $-e\bar{\phi}_d(x, y)$ i potencjału $\varphi_z(z)$ poddaje się separacji w sposób ścisły]. W wyniku rachunków wariacyjnych stwierdzono, że parametr wariacyjny β maleje niezwykle słabo wraz ze wzrostem liczby uwięzionych elektronów. Oznacza to, że zwiększenie liczby elektronów uwięzionych w kropce nie powoduje zauważalnego wzrostu ich penetracji do obszaru barier AlGaAs.

6.5. Samouzgodnione rozwiązanie problemu Poissona-Schrödingera

W urządzeniu Taruchy [17] istnieje bezpośredni związek pomiędzy gęstością ładunku

punktowy ładunek N elektronów w centrum kropki



Rys. 6.4. Schemat blokowy samouzgodnionego rozwiązania równań Poissona-Schrödingera przy obliczaniu potencjału chemicznego $(N+1)$ elektronów w kropce kwantowej [17].

chemicznego układu $N + 1$ elektronów w kropce względem poziomów Fermiego elektrod źródła i drenu.

Dla zadanej geometrii układu, koncentracji domieszek i przyłożonych napięć znane są warunki brzegowe nałożone na całkowity potencjał elektrostatyczny Φ . Na wejściu do

elektronów uwięzionych w kropce a gęstością ładunku zjonizowanych domieszek. Żaden z tych rozkładów gęstości nie jest znany, a więc w celu ich znalezienia konieczne jest rozwiązanie równań Poissona i Schrödingera w sposób samouzgodniony. W związku z tym została opracowana procedura iteracyjna rozwiązywania równań Poissona i Schrödingera, której schemat blokowy przedstawiony jest na Rys. 6.4. Ostatecznym celem rachunku jest wyznaczenie potencjału

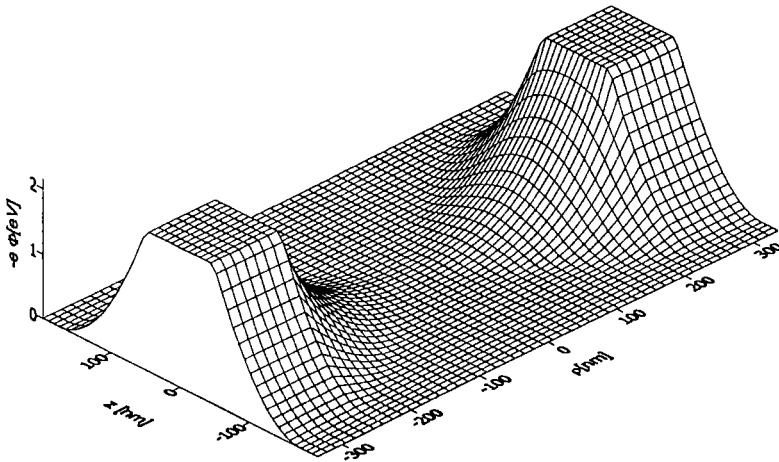
schematu iteracyjnego (Rys. 6.4.) w centrum kropki ($\rho=0$, $z=0$) umieszczony został ładunek punktowy $q = -Ne$. Dla punktowego ładunku możliwe jest wyliczenie warunków brzegowych na potencjał φ_d i rozwiązanie równania Poissona (6.5). Po rozwiązaniu równania Poissona (6.5) wyznaczana jest zgodnie z rozwinięciem (6.8) postać analityczna $\bar{\varphi}_d(\rho)$, która jest wstawiana do równań Hartree-Focka jako potencjał zewnętrzny. Rozwiązanie równań Hartree-Focka umożliwia obliczenie E_N , energii całkowitej układu N elektronów uwięzionych w kropce oraz rozkładu gęstości tych elektronów. Dla wyznaczonej w ten sposób gęstości ładunku elektronów ponownie wyznaczane są warunki brzegowe i rozwiązywane jest równanie Poissona na φ_d . Wyliczony potencjał wstawiany jest znowu do równań Hartree-Focka i to postępowanie powtarzane jest aż do uzyskania zbieżności. Zbieżność procedury osiągnięta jest po 2-3 iteracjach. Obliczony potencjał φ_d wykorzystywany jest następnie do wyznaczenia energii stanu podstawowego układu $N+1$ elektronów. Znajomość obu energii E_{N+1} i E_N umożliwia obliczenie poszukiwanego potencjału chemicznego.

6.6. Parametry fizyczne modelu

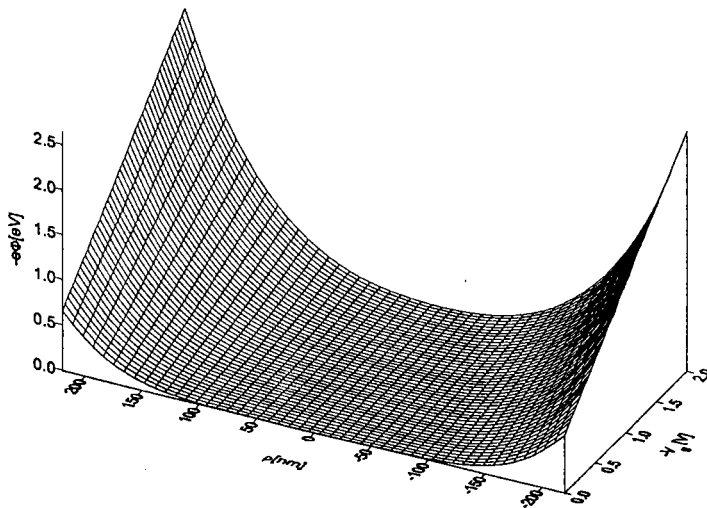
Dokładne wartości parametrów urządzenia [17] nie są znane. W związku z tym następujące wielkości zostały potraktowane jako parametry dopasowania: wewnętrzny promień bramki R , koncentracje domieszek n_1 i n_2 , grubość pierwszej warstwy domieszkowanej d_1 , parametr anizotropii γ oraz U_0 - położenie dna pasma przewodnictwa materiału studni In-GaAs względem dna pasma przewodnictwa GaAs (por. Rys. 6.2.). Ponadto użyto wartości masy efektywnej dla stopu $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ $m^* = 0.065$ [93] i jednolitej dla całego urządzenia stałej dielektrycznej $\epsilon = 12.6$.

Wyniki pomiarów prądu źródło-dren w funkcji napięcia bramki (Rys. 6.9.), diamentów kulombowskich na płaszczyźnie V_g - V_{ds} (Rys. 6.10.) oraz pików prądowych w zewnętrznym polu magnetycznym (Rys. 6.11.), wykazują podobne jakościowo efekty wypełniania powłok quasi-dwuwymiarowego sztucznego atomu. Odpowiadające sobie piki prądowe dla trzech różnych przeprowadzonych pomiarów [17,31] są jednak nieco przesunięte na skali napięcia bramki. Pomiar z całą pewnością nie zostały przeprowadzone na jednym urządzeniu, tylko na trzech różnych próbkach. W celu odtworzenia obserwowanych charakterystyk konieczne było więc dopasowanie trzech zestawów parametrów. Różnice między wartościami poszczególnych parametrów z każdego z zestawów są niewielkie. Najlepszą interpretację wyników pomiaru diamentów kulombowskich (Rys. 6.10.) uzyskano dla $n_1 = 6.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,

$n_2=17.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $R=220\text{nm}$, $d_l=20\text{nm}$, $\gamma=0.035$ i $U_0=-55\text{meV}$. Dla pomiarów w zewnętrznym polu magnetycznym (Rys. 6.11.) otrzymano: $n_1=6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_2=17.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $R=220\text{nm}$, $d_l=20\text{nm}$, $\gamma=0.035$ i $U_0=-53.5\text{meV}$. Najlepsze wyniki dla położenia pików prądu przy (prawie) zerowym napięciu źródło-dren (Rys. 6.9.) $n_1=3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_2=32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $R=230\text{nm}$, $d_l=50\text{nm}$, $\gamma=0.035$ i $U_0=-55.5\text{meV}$. Położenia pików przy $B=0$ i $V_{sd} \sim 0$



Rys. 6.5. Energia potencjalna elektronu w urządzeniu przy $N=0$, $V_s=0$, $V_d=0$ i $V_g=-1.35\text{V}$



Rys. 6.6. Wynikająca z uwięzienia bocznego energia potencjalna elektronu w funkcji napięcia bramki.

wana wartość koncentracji donorów n_1 jest nieco mniejsza od nominalnej koncentracji domieszek krzemowych, co związane jest z efektami kompensacyjnymi. Niewielka część domieszek krzemowych podstawia arsen zamiast galu stając się w ten sposób akceptorami. Dodat-

dla próbek z Rys 6.10. i 6.11. są bliskie sobie. Stąd parametry dla diamentów kulombowskich i pomiarów w polu magnetycznym są prawie identyczne. Większe różnice występują między parametrami opisującymi piki prądu a pierwszymi dwoma zestawami parametrów (napięcie odpowiadające

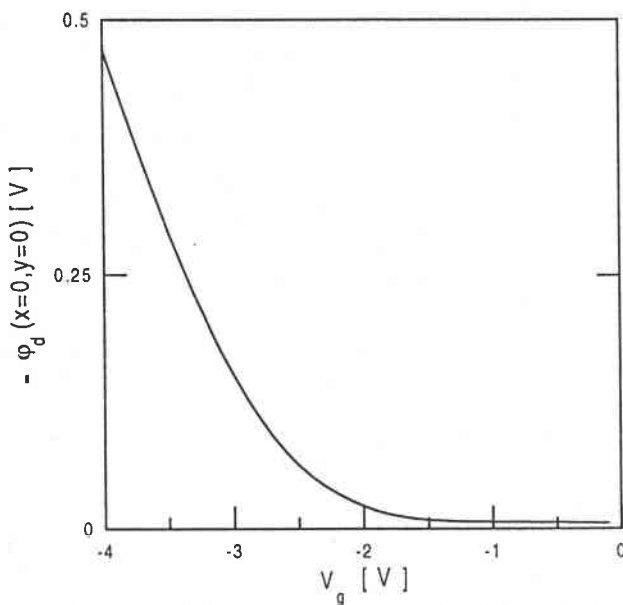
pierwszemu pikowi jest tutaj około 0.4V większe niż w pozostałych przypadkach). Uzyskane z dopasowania wartości tych parametrów niewiele różnią się od wartości nominalnych i odpowiadają rzeczywistej nanostrukturze. Dla porównania nominalna koncentracja domieszek krzemowych w pierwszej warstwie arsenku galu wynosiła $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [94]. Dopaso-

kowy elektron z neutralnej domieszki donorowej. zajmuje korzystny energetycznie wolny stan akceptorowy. Para dodatnie centrum donorowe-ujemnie naładowany akceptor jest neutralna i przy stosowanych napięciach nie wnosi przyczynku do ekranowania.

Niewielka anizotropia nanostruktury powoduje, że potencjały chemiczne ulegają nieznacznemu przesunięciu w stosunku do przypadku idealnej symetrii cylindrycznej. Efekt energetyczny anizotropii przestrzennej jest podobny do efektu niewielkiego pola magnetycznego. Poziomy energetyczne zdegenerowane ze względu na magnetyczną liczbę kwantową pod wpływem anizotropii ulegają rozszczepieniu. Rozszczepienie to jest jednak na tyle małe, iż kolejność obsadzania powłok przez kolejne elektrony nie jest zmieniona. Poprawka anizotropowa do potencjału nie komutuje z operatorem z-owej składowej momentu pędu, a więc stany własne hamiltonianu Hartree-Focka (6.9) nie są stanami własnymi operatora l_z . Ponieważ jednak efekt ten jest niewielki, kolejne powłoki będą umownie nazywane s, p, d, f, g itd., tak jak w przypadku idealnej symetrii obrotowej potencjału uwięzienia (patrz Rozdział 5).

6.7. Potencjał elektrostatyczny

Wypadkowy potencjał elektrostatyczny w urządzeniu, obliczony dla $V_s=V_d=0$ i $V_g=-1.5V$, przy braku elektronów wewnątrz kropki, przedstawiony jest na Rys. 6.5. Odległość w kierunku z równa szerokości dwóch oczek siatki odpowiada grubości studni InGaAs, której

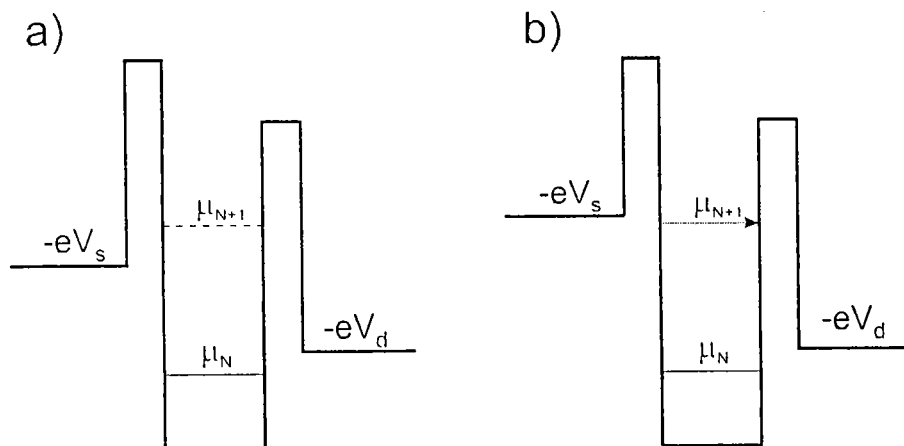


Rys. 6.7. Potencjał w centrum kropki w funkcji napięcia bramki.

środek leży w płaszczyźnie $z=0$. Na krawędziach rysunku oraz na elektrodzie bramki pokazane są przyjęte warunki brzegowe. Warunek brzegowy znikania pochodnej radialnej na poboczniczy walca pomiędzy elektrodą bramki a źródłem i drenem, przyjęty tutaj w odległości 330 nm od osi cylindra, przenosi się w sposób przybliżony na kilkadziesiąt nanometrów w głąb obszaru domieszkowanego arsenku galu. Jak widać z Rys. 6.5., przyłożony potencjał bramki jest szybko ekranowany przez zjonizowane domieszki.

W przeciwieństwie do kropek samozorganizowanych, w pionowej kropce sterowanej za pomocą pola elektrycznego, potencjał uwięzienia zmienia się z napięciem bramki. Rysunek

6.6 przedstawia ewolucję bocznego potencjału uwięzienia $\varphi_d(\rho, z=0)$ w funkcji napięcia bramki. Podobnie jak na Rys. 6.5. założono brak ładunku wewnątrz kropki. W tym przypadku potencjał φ_d jest tożsamy z całkowitym potencjałem elektrostatycznym Φ . Dla $V_g=0$ potencjał na styku półprzewodnika z elektrodą bramki (dla $\rho=220$ nm) jest równy wysokości bariery Schottky'ego. W miarę wzrostu wartości bezwzględnej napięcia bramki zwiększa się krzywizna potencjału uwięzienia. Prowadzi to do zmniejszania się obszaru zajmowanego przez ustaloną liczbę uwięzionych elektronów wraz z rosnącą wartością bezwzględną napięcia bramki. Na Rys. 6.6. widoczna jest ponadto nieparaboliczność potencjału uwięzienia.



Rys. 6.8. Model blokady kulombowskiej. W przypadku (a) w kropce uwięzionych jest N elektronów, a przepływ prądu jest zablokowany. Blokada zostaje zniesiona np. poprzez zwiększenie potencjału źródła (b). W przypadku (b) przez kropkę płynie prąd, a liczba uwięzionych elektronów oscyluje między N a $N+1$.

Kształt potencjału zbliżony jest do parabolicznego jedynie dla dużych co do modułu napięć bramki, gdy w kropce nie mieszczą się już elektrony. W stosowanym [17,31] zakresie napięć bramki, potencjał w środku kropki (tzn.

dla $\rho \cong 0$) zmienia się bardzo słabo.

Potencjał w środku kropki dla szerszego zakresu napięć bramki został przedstawiony na Rys. 6.7. Przedstawiona zależność ma silnie nieliniowy charakter. Pole elektryczne bramki dla napięć między 0 V a około -1.8 V jest całkowicie ekranowane przez domieszki w pobliżu powierzchni cylindra i nie ma wpływu na potencjał w środku kropki. Dla napięć bramki poniżej -1.8 V domieszki w otoczeniu środka kropki ulegają jonizacji. Dla $V_g < -3$ V wszystkie domieszki są zjonizowane a potencjał w środku kropki staje się liniowo zależny od przyłożonego napięcia, tak jak w przypadku braku ekranowania.

6.8. Blokada kulombowska

Dla opisu wyników spektroskopii transportowej [17,31] zastosowano model blokady kulombowskiej [10]. Zgodnie z tym modelem transmisja elektronu przez kropkę kwantową

jest możliwa wtedy, gdy proces ten jest korzystny energetycznie. Rozważmy proces tunelowania elektronu przez kropkę, w której uwięzionych jest N elektronów a energia Fermiego źródła jest nieco większa od energii Fermiego drenu (Rys. 6.8.). W pierwszym etapie procesu (Rys. 6.8.) elektron opuszcza elektrodę źródła i tuneluje przez barierę AlGaAs do obszaru kropki kwantowej. Dla małych napięć źródło-dren możliwe jest tunelowanie elektronu wyłącznie poprzez stan podstawowy układu elektronów uwięzionych w kropce. Energia stanu początkowego (układu wszystkich nadmiarowych elektronów biorących udział w procesie) jest sumą energii Fermiego źródła i energii stanu podstawowego N elektronów uwięzionych w kropce, czyli jest równa $-eV_s + E_N$. Po wejściu dodatkowego elektronu do kropki powstaje stan podstawowy $N+1$ elektronów o energii E_{N+1} . Proces ten jest korzystny energetycznie, jeżeli

$$-eV_s + E_N \geq E_{N+1}, \quad (6.11)$$

czyli inaczej

$$-eV_s \geq \mu_{N+1}. \quad (6.12)$$

Podobna analiza prowadzi do następującego warunku opuszczenia kropki kwantowej przez elektron i jego przejścia do drenu:

$$\mu_{N+1} \geq -eV_d. \quad (6.13)$$

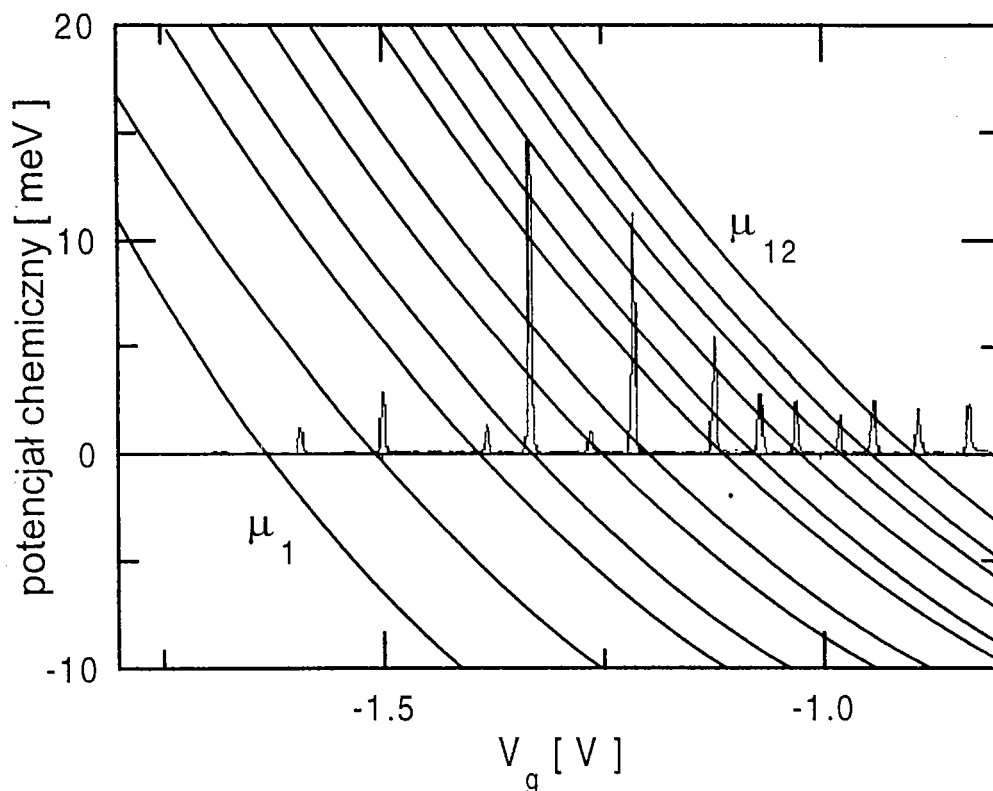
Jeżeli oba powyższe warunki są spełnione, czyli jeżeli $-eV_s \geq \mu_{N+1} \geq -eV_d$, możliwa jest transmisja elektronu ze źródła do drenu przez kropkę. Jeżeli jeden z powyższych warunków jest spełniony elektrony ze źródła „wpadają” do kropki kwantowej lub opuszczają kropkę przechodząc do drenu, co zachodzi do chwili, gdy odpowiednia nierówność przestaje być spełniona. Gdy żaden z warunków (6.12)-(6.13) nie jest spełniony, w kropce uwięziona jest w sposób trwały stała liczba elektronów. Zakres napięć $V_{sd} - V_g$, dla których liczba elektronów w kropce jest ustalona, a przepływ prądu zablokowany, nazywany jest obszarem *blokady kulombowskiej*. W przypadku zanedbywalnie małej różnicy potencjałów źródła i drenu warunek przepływu prądu przez kropkę sprowadza się do równości

$$\mu_{N+1} = -eV_s. \quad (6.14)$$

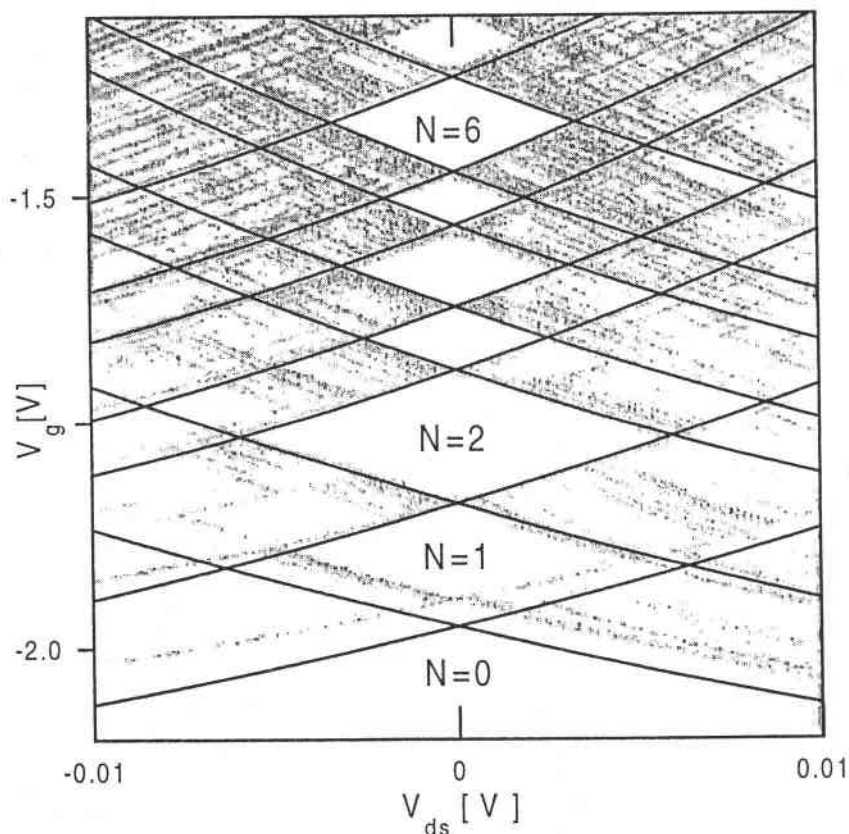
Zastosowany model blokady kulombowskiej umożliwia jedynie wyznaczenie granic obszarów, w których liczba elektronów w kropce jest ustalona oraz położenia pików prądu w funkcji napięcia bramki. W ramach tego modelu nie można otrzymać szerokości i wysokości pików prądowych.

6.9. Piki prądu dla zaniedbywalnej różnicy napięć źródło-dren

Na Rys. 6.9. przedstawiono obliczony przebieg potencjałów chemicznych dla $N=1, \dots, 12$ elektronów w funkcji napięcia bramki przy zerowym napięciu źródło-dren. Za zero na skali energii przyjęto poziom Fermiego elektrody źródła, co oznacza, że warunek (6.14) jest spełniony, gdy potencjał chemiczny układu N elektronów przecina prostą $\mu=0$. W ten sposób punkty przecięcia wykresów z osią odciętych wyznaczają obliczone położenia pików prądu na skali napięcia bramki. Zależność potencjałów chemicznych od napięcia bramki jest nieliniowa. Przyczyną tej nieliniowości jest przedstawiona wyżej nieliniowa zależność potencjału elektrostatycznego od napięcia bramki. Wielkość $\partial\mu_N/\partial V_g$ nosi nazwę współczynnika konwersji. Jego wartość jest miarą reakcji uwięzionego układu elektronowego na zmianę napięcia bramki. O ile w przypadku kropek samozorganizowanych całkowicie wystarczające okazało się przyjęcie współczynnika konwersji z geometrii nanostruktury a więc niezależnego od N i napięcia bramki (por. równanie (5.4)), o tyle w kropce pionowej sterowanej bramką współczynnik konwersji zależy w bardzo wyraźny sposób od liczby elek-



Rys. 6.9. Potencjały chemiczne (krzywe ciągłe) N elektronów z $N=1, \dots, 12$ dla zaniedbywalnie małej różnicy napięć źródło-dren (przy $V_s=0$) w funkcji napięcia bramki V_g . Przecięcia krzywych z prostą $\mu=0$ wyznaczają obliczone położenia pików prądowych. W tle umieszczone zmierzone doświadczalnie [17] piki prądu.



Rys. 6.10. Diamenty kulombowskie dla $N=0, \dots, 6$ na płaszczyźnie $V_{ds}-V_g$ (napięcie dren-źródło - napięcie bramki). Krzywe przedstawiają napięcia dla których spełnione są warunki $\mu_N = -eV_s$ i $\mu_N = -eV_d$. W tle zmierzone [31] przewodnictwo różniczkowe.

tronów i przyłożonego napięcia. Na Rys. 6.9. umieszczone zostały również piki prądu źródło-dren zmierzone [17] przy napięciu $V_{sd} = 0.1$ mV. Zgodność położenia zmierzonych i obliczonych pików jest bardzo dobra.

Rysunek 6.9. ilustruje ponadto mechanizm wypełniania powłok elektronowych quasi-dwuwymiarowego sztucznego atomu. Różnice między napięciami pików drugiego i trzeciego oraz szóstego i siódmego, które odpowiadają rozpoczęciu wypełniania powłok $1p$ oraz $1d$ są

wyraźnie większe od pozostałych. Większy jest również odstęp między czwartym i piątym pikiem, co jest oznaką spełnienia reguły Hunda dla połowicznie wypełnionej powłoki $1p$. Dla pików od siódmego do dwunastego wypełniane są powłoki $1d$ oraz powłoka $2s$, przy czym wypełniane są kolejno spinoorbitale: $1d(\uparrow)$, $1d_+(\uparrow)$, $2s(\uparrow)$, $1d(\downarrow)$, $1d_+(\downarrow)$, $2s(\downarrow)$ (strzałki w nawiasach odpowiadają kierunkowi spinu dodawanych elektronów). Z powodu anharmoniczności potencjału uwięzienia poziomy energetyczny stan $2s$ położony jest nieco powyżej poziomu $1d$. Różnica energii tych poziomów jest jednak mniejsza niż energia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami, co powoduje, że kolejność zajmowania orbitali jest taka, jak w przypadku dwuwymiarowego izotropowego oscylatora harmonicznego, dla którego stany $2s$ i $1d$ są zdegenerowane. Z drugiej jednak strony, oznaką anharmoniczności potencjału jest brak większego odstepu po dziewiątym pikie.

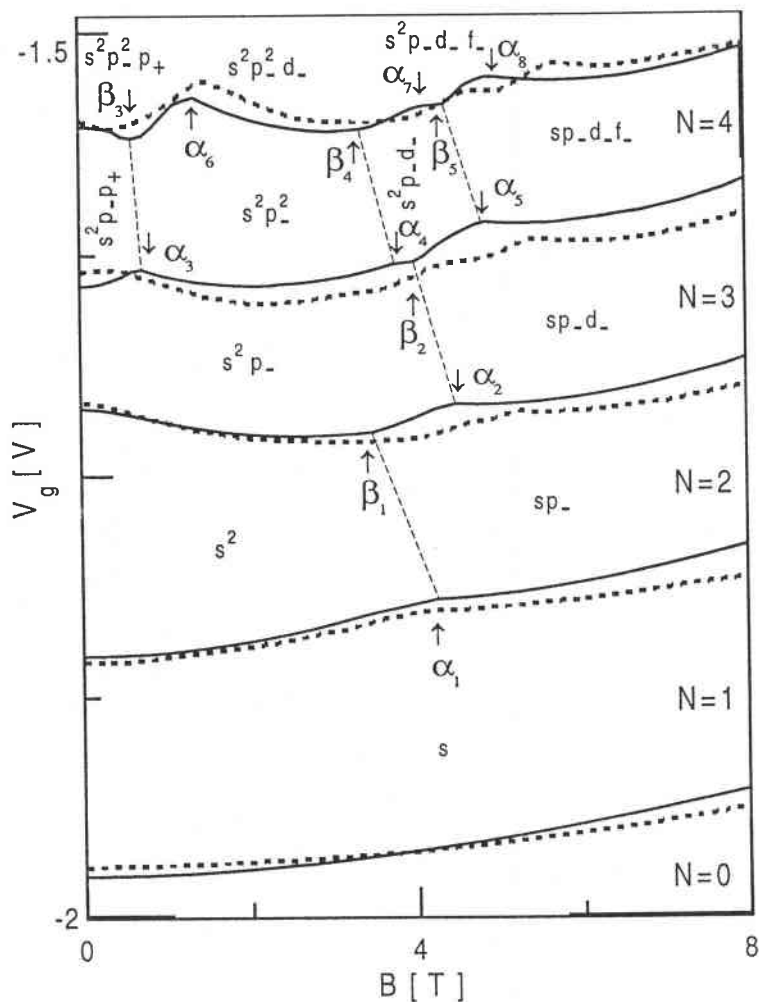
6.10 Diamenty kulombowskie

Rys. 6.10. przedstawia porównanie obliczonych i zmierzonych granic obszarów blokady kulombowskiej, czyli tzw. *diamenty kulombowskie* [31] (białe rombopodobne figury w otoczeniu osi $V_{sd}=0$). Krzywe ciągłe przedstawiają obliczone wartości napięć, dla których spełnione są warunki $\mu_N = -eV_s$ oraz $\mu_N = -eV_d$. Warunki te określają granice obszarów blokady przepływu prądu przez urządzenie. Przecięcia krzywych ciągłych z osią $V_{sd}=0$ odpowiadają położeniom pików prądu dyskutowanym w poprzednim podrozdziale. Diamenty kulombowskie odpowiadają wartościom V_{sd} i V_g , dla których przepływ prądu przez nanostrukturę jest zablokowany a liczba elektronów w kropce ustalona. Dla napięć spoza tych obszarów przez nanostrukturę płynie prąd. Diamenty kulombowskie odpowiadające zamkniętym powłokom elektronowym, czyli $N=2$ i $N=6$, są znacznie większe od pozostałych. Czwarty diament odpowiadający połowicznie wypełnionej powłoce $1p$ jest wyraźnie większy od diamentów sąsiednich. W tle rysunku umieszczono zmierzone eksperymentalnie przewodnictwo różniczkowe $\partial I / \partial V_d$. Szare linie odpowiadają zmierzonym napięciom, przy których przewodnictwo różniczkowe nie znika. Dane doświadczalne pokazują, że granice obszarów blokady kulombowskiej są również widoczne poza obszarem diamentów. Oznacza to, iż spełnienie jednego z warunków $\mu_N = -eV_s$ lub $\mu_N = -eV_d$, także poza obszarem blokady, powoduje nagły wzrost natężenia prądu. Uzyskana zgodność wyników modelu teoretycznego z eksperymentem jest znakomita. Należy podkreślić, iż pierwsze obliczenia kształtu diamentów dla urządzenia Taruchy [31] zostały podane w pracach z udziałem autora rozprawy [A14,A16], z których pochodzą prezentowane tutaj wyniki.

6.11. Piki prądu w zewnętrznym polu magnetycznym

Na Rys. 6.11. pokazano porównanie obliczonej (krzywe ciągłe) i zmierzonej [31] (krzywe przerywane) ewolucji położenia pików prądu w zewnętrznym polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi struktury dla $N=1, \dots, 5$. Elektrody źródła i drenu zbudowane są z bardzo silnie domieszkowanego donorami arsenku galu, podobnie jak elektroda tylna w eksperymencie Millera [23]. Poziom Fermiego elektrod wyznaczony jest więc przez energię elektronu związanego na domieszce donorowej. Położenia pików wyznaczone zostały zgodnie z warunkiem $\varepsilon_F = \mu_N$, gdzie zależność poziomu Fermiego od pola magnetycznego wprowa-

dzono w ten sam sposób jak w Rozdziale 5 [por. równanie (5.5)]. Na Rys. 6.11. oznaczono konfigurację orbitalną stanu podstawowego N elektronów przy danym napięciu bramki i polu magnetycznym. Dla każdej konfiguracji orbitalnej stanem o najniższej energii jest stan o maksymalnej składowej z-owej całkowitego spinu, dlatego konfiguracje spinowe nie zostały na rysunku oznaczone.



Rys. 6.11. Obliczone (krzywe ciągłe) i zmierzone [31] (krzywe przerywane) położenia pików prądu w funkcji napięcia bramki i zewnętrznego pola magnetycznego. Oznaczono konfiguracje elektronowe stanu podstawowego. Strzałkami zaznaczono załamania krzywych przepływu N -plus-pierwszego (β) i N -tego (α) elektronu wynikające z transformacji N -elektronowego stanu podstawowego.

Wymuszone polem magnetycznym transformacje stanu podstawowego układu N uwięzionych elektronów widoczne są w formie załamania krzywych, odpowiadających tunelowaniu przez kropkę N -tego elektronu (symbole α_i) i N -plus-pierwszego elektronu (symbole β_i). Odpowiadające sobie załamania, związane z tą samą transformacją stanu podstawowego, połączono linią przerywaną. W przypadku kropki Taruchy [17,31] potencjał uwięzienia bocznego zależy od napięcia bramki (por. Rys. 6.6.). Z tego powodu krytyczne wartości pola magnetycznego wymuszającego transformację stanu podstawowego również zależą od napięcia bramki. Dla mniejszych co

do modułu napięć bramki potencjał uwięzienia bocznego ulega wypłaszczeniu, co prowadzi do zmniejszenia stopnia lokalizacji układu. Wartość pól krytycznych zmniejszają się dla malejących wartości bezwzględnych napięcia bramki, ponieważ wpływ pola magnetycznego na układ elektronowy jest efektywnie tym silniejszy im słabsza jest jego lokalizacja. To obserwowane eksperymentalnie zjawisko zostało wcześniej opisane teoretycznie wyłącznie w pra-

cach autorskich [A14-A16]. Autorzy poprzednich prac teoretycznych [95,97-99] zakładali stały, niezależny od napięcia bramki potencjał uwięzienia bocznego, w związku z czym nie udało im się odtworzyć wyników eksperymentu [31].

Z powodu dużego promienia lokalizacji wpływ składnika diamagnetycznego hamiltonianu, kwadratowego w funkcji pola magnetycznego jest wyraźnie widoczny w postaci odpowiedniego zakrzywienia krzywych. Pole magnetyczne w zakresie od zera do 8 T całkowicie wystarcza do prześledzenia pełnej ewolucji stanu podstawowego. W granicy silnych pól magnetycznych stan podstawowy układu elektronowego jest całkowicie spolaryzowany spinowo. Wszystkie transformacje stanu podstawowego (za wyjątkiem transformacji α_3 -

i	N	$B < B_i$	$B > B_i$	α_i [T]	β_i [T]
1	2	s^2	sp_{-}	4.25	3.5
2	3	$s^2 p_{-}$	$sp_{-} d_{-}$	4.5	4
3	4	$s^2 p_{-} p_{+}$	$s^2 p_{-}^2$	0.75	0.5
4	4	$s^2 p_{-}^2$	$s^2 p_{-} d_{-}$	3.75	3.3
5	4	$s^2 p_{-} d_{-}$	$sp_{-} d_{-} f_{-}$	4.9	4.4
6	5	$s^2 p_{-}^2 p_{+}$	$s^2 p_{-}^2 d_{-}$	1.4	
7	5	$s^2 p_{-}^2 d_{-}$	$s^2 p_{-} d_{-} f_{-}$	4.1	
8	5	$s^2 p_{-} d_{-} f_{-}$	$sp_{-} d_{-} f_{-} g_{-}$	5	

Tabela 6.1. Wartości pól krytycznych ($B_i = \alpha_i$ lub β_i) odpowiadających transformacji N -elektronowego stanu podstawowego. Dla wartości α_i (β_i) (kolumny 5 i 6) widoczne są zakrzywienia na linii tunelowania N -tego (N -plus-pierwszego) elektronu. W kolumnach 3 i 4 podano konfiguracje elektronowe odpowiednie dla pola magnetycznego $B < B_i$ i $B > B_i$.

zawsze mniejsza od energii stanu p_{-} . Przy braku oddziaływania, dwuelektronowym stanem podstawowym byłby więc zawsze stan s^2 . Przejście jednego z elektronów na orbital p_{-} powoduje jednak zmniejszenie energii odpychania kulombowskiego między elektronami, co jest przyczyną występowania tej transformacji. Im silniejsze jest oddziaływanie kulombowskie tym pole krytyczne odpowiadające tej transformacji jest mniejsze. Jedyną transformacją, która zmniejsza z -ową składową całkowitego spinu (z $1 \hbar$ do $0 \hbar$) i zwiększa oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami jest transformacja α_3 - β_3 dla $N=4$. Transformacja ta odpowiada łamaniu reguły Hunda pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Obliczone wartości pól krytycznych zostały podane w Tabeli 6.1.

Zgodność obliczonych położeń pików prądu w funkcji pola magnetycznego ze zmierzonymi wartościami jest zaskakująco dobra. Obliczone pola krytyczne dla $N=3$ i 4 są nieco mniejsze od faktycznie obserwowanych, co można wyjaśnić za pomocą pokazanej w Rozdziale 2. tendencji metody Hartree-Focka do faworyzowania stanów spolaryzowanych spi-

β_3) powodują zmniejszenie oddziaływania kulombowskiego między uwięzionymi elektronami i prowadzą do zwiększenia składowej z -owej całkowitego spinu. Transformacja układu dwuelektronowego α_1 - β_1 z konfiguracji s^2 do sp_{-} zachodzi dzięki oddziaływaniu między elektronami. Niezależnie od wartości pola magnetycznego energia jednoelektronowego stanu s jest

nowo. Oznacza to, że efekty korelacyjne dla kropki Taruchy [17,31] są widoczne, chociaż są one bardzo niewielkie. W celu ich dokładniejszego oszacowania porównano wyniki metody Hartree-Focka z wynikami metody dokładnej przedstawionej w Rozdziale 2. oraz ze wstępnymi wynikami metody mieszania konfiguracji dla nanostruktury Taruchy [17,31]. Oszacowane różnice wartości potencjału chemicznego obliczonego za pomocą metody Hartree-Focka i metod dokładnych wynosi około 1-2 meV. Należy jednak zauważyć, że przedstawione wyniki metody Hartree-Focka oddają w najdrobniejszych szczegółach kształt przebiegów eksperymentalnych [31]. Metoda Hartree-Focka odtwarza wszystkie obserwowane pola krytyczne i nie produkuje sztucznych transformacji, które zostały uzyskane przez Steffensa *et al.* [95]. Autorzy ci [95], próbując zinterpretować wyniki Taruchy [31], zastosowali przybliżenie gęstości lokalnej oraz spinowo-prądową metodę funkcjonałów gęstości [96] dla dwuwymiarowego układu elektronowego uwięzionego w potencjale oscylatora harmonicznego i poddanego działaniu zewnętrznego pola magnetycznego. Przybliżenie gęstości lokalnej [68] nie rozróżnia kierunku spinu i przekłamuje oddziaływanie wymiany, co nie pozwoliło autorom [95] na odtworzenie transformacji α_3 - β_3 . Ponadto, przy użyciu metody spinowo-prądowej uzyskali oni [95] wiele sztucznych, nie obserwowanych transformacji.

6.12. Dyskusja

Eksperyment przeprowadzony przez zespoły Taruchy i Kouwenhouvena [17,31] pozostaje jak dotąd najczystszy i najpiękniejszy doświadczalny dowód kwantowej natury własności elektronowych półprzewodnikowych kropek kwantowych. Eksperyment ten nie został dotychczas zinterpretowany przez innych autorów w sposób ilościowy. Autorzy poprzednich prac teoretycznych [95,97-99] używali stałego, niezależnego od napięcia bramki potencjału oscylatora harmonicznego. Jak pokazano w niniejszej rozprawie (por. Rys. 6.6.) potencjał uwięzienia bocznego jest daleki od parabolicznego i silnie zależy od napięcia bramki. Wyniki prac teoretycznych innych autorów [95,97-99] wykazywały jedynie jakościową zgodność z eksperymentem, powtarzając za autorami eksperymentu [17,31] interpretację mechanizmu wypełniania powłok elektronowych. Praca [95] poświęcona wpływowi pola magnetycznego na potencjały chemiczne zawierała szereg wyżej wspomnianych mankamentów. Założenie niezależnego od napięcia bramki potencjału uwięzienia jest równoznaczne z wprowadzeniem stałego współczynnika konwersji. Rys. 6.9. pokazuje jednak, iż współczynnik konwersji w kropce Taruchy zależy nie tylko od liczby elektronów, lecz również od napięcia

bramki. Z powodu nieznaności współczynnika konwersji, który nie jest wartością bezpośrednio mierzalną, w żadnej pracy teoretycznej nie przedstawiono obrazu diamentów kulombowskich. Nie znając wartości współczynnika konwersji autorzy [95,97-99] nie byli w stanie przetłumaczyć potencjału chemicznego na napięcia, przy których zachodzi przepływ prądu, a w konsekwencji nie mogli bezpośrednio porównać wyników swoich obliczeń z wartościami zmierzonymi. Znany powszechnie schemat Poissona-Schrödingera nie został wcześniej efektywnie użyty do ilościowego opisu doświadczenia Taruchy [17,31]. Za próbę w tym kierunku można uznać pracę [100], której autorzy wykonali obliczenia dla struktury prostopadłościennej, odbiegającej znacznie geometrią od urządzenia Taruchy [17] i nie porównywali wyników z eksperymentem.

Pierwszą pracą, w której odtworzono w sposób fenomenologiczny zależność potencjału uwięzienia od napięcia bramki oraz współczynnik konwersji tłumaczący układ potencjałów chemicznych na napięcia bramki odpowiadające pikom prądu, była publikacja autorska [A17]. Przedstawiony w pracach z udziałem autora [A14-A16] i w niniejszej rozprawie model teoretyczny, opierający się na samouzgodnionym rozwiązaniu równań Poissona-Hartree-Focka dla całego urządzenia, pozwolił po raz pierwszy na kompleksowy, ilościowy opis położenia pików prądu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego i kształtu diamentów kulombowskich. Stosowany model blokady kulombowskiej nie pozwala natomiast na obliczenie wysokości i kształtu pików prądu. Nie pozwala również na obliczenie wartości prądu poza obszarami diamentów kulombowskich. Stacjonarny model blokady kulombowskiej powinien zostać w przyszłości zastąpiony dynamicznym opisem tunelowania rezonansowego tak, aby możliwe było obliczenie prawdopodobieństwa transmisji elektronu przez kropkę, a więc wyznaczenie natężenia prądu. Wyniki przedstawione w tym rozdziale pokazują, że metoda Hartree-Focka dla kropki Taruchy [17,31] jest wystarczająco dokładna.

6.13. Podsumowanie

Przedstawiono oparty na schemacie Poissona-Hartree-Focka oraz na modelu blokady kulombowskiej opis teoretyczny własności elektronowych pionowej kropki kwantowej sterowanej bramką [17,31]. Zastosowany model teoretyczny uwzględniający stopień domieszkania warstw, barierę Schottky'ego, sprzężenie między ładunkiem uwięzionym w kropce i ładunkiem zjonizowanych domieszek oraz niewielkie odstępstwo od idealnej symetrii obrotowej nanostruktury, pozwolił po raz pierwszy [A14-A16] na ilościowy opis doświadczalnie obserwowanych granic blokady kulombowskiej w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego

oraz na poprawne odtworzenie kształtu diamentów kulombowskich. Warto podkreślić znaczenie kropki kwantowej sterowanej bramką [17,31] w przyszłej elektronice do konstrukcji tranzystora jednoelektronowego.

Rozdział 7. Podsumowanie rozprawy

Wyniki prezentowane w poszczególnych częściach rozprawy były podsumowywane na bieżąco pod koniec każdego rozdziału. W tym rozdziale przedstawiono ogólne podsumowanie najważniejszych osiągnięć rozprawy.

Dyskusja wyników prac teoretycznych innych autorów przeprowadzona została w podrozdziałach 2.4, 3.3.5, 3.4.2, 4.2, 4.3, 5.1, 6.11 i 6.12, a porównanie z eksperymentem w podrozdziałach 5.4, 6.9-6.11.

Rozprawa przedstawia opis teoretyczny najciekawszych własności stanów elektronowych i donorowych w półprzewodnikowych kropkach kwantowych różnych typów. Rozważano zarówno kropki kwantowe z czysto strukturalnym potencjałem uwięzienia, wynikającym ze zmiany składu chemicznego nanostruktury (nanokryształy, kropki samozorganizowane), oraz kropki z mieszanym strukturalno-polowym potencjałem uwięzienia (pionowa kropka kwantowa sterowana bramką).

Obliczenia wykonane zostały w ramach przybliżenia masy efektywnej przy użyciu kilku różnych metod rachunkowych (metoda wariacyjna, metoda Hartree-Focka, różnicowa metoda ekstrakcyjno-ortogonalizacyjna). Najważniejsze wyniki otrzymane zostały za pomocą metody Hartree-Focka, której stosowalność do omawianych problemów została dokładnie zbadana. W szczególności przedyskutowano znaczenie efektów korelacyjnych dla elektronów uwięzionych w kropkach kwantowych. Pokazano, że metoda Hartree-Focka jest efektywnym i godnym zaufania narzędziem obliczeniowym i prowadzi do (prawie) dokładnych wyników dla kropek kwantowych o małych i pośrednich rozmiarach. Zastosowanie realnego potencjału uwięzienia o skończonym zasięgu i głębokości oraz precyzyjnie określonym progu kontinuum umożliwiło podanie fizycznej interpretacji wiązania układów wieloelektronowych w kropkach kwantowych. Wyznaczono pojemność kwantową, czyli maksymalną liczbę elektronów, która może zostać związana w potencjale uwięzienia o danym zasięgu i głębokości dla sferycznych i cylindrycznych kropek kwantowych. Przedyskutowano wpływ geometrii potencjału uwięzienia i zewnętrznego pola magnetycznego na symetrię stanu podstawowego układów wieloelektronowych. Wyniki obliczeń dla układów elektronowych uwięzionych w sferycznie symetrycznej kropce kwantowej o potencjale uwięzienia typu studni wykazały bardzo słabą zależność energii dipolowych przejść optycznych od liczby uwięzionych elektronów. Własność ta była we wcześniejszych pracach innych autorów uważana za cechę charakterystyczną potencjału uwięzienia typu oscylatora harmonicznego. W przedstawionej roz-

prawie wykazano, że niezależność energii przejść dipolowych od liczby uwięzionych elektronów ma charakter ogólniejszy. Po raz pierwszy pokazano możliwość istnienia związanych stanów wzbudzonych centrum D^- uwięzionego w sferycznej kropce kwantowej oraz zaproponowano sposób ich doświadczalnej detekcji.

Opracowany opis teoretyczny został zweryfikowany poprzez porównanie wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Podana została pełna kwantowo-mechaniczna interpretacja zjawiska blokady kulombowskiej, obserwowanej w samozorganizowanych kropkach kwantowych i w pionowej kropce sterowanej bramką. Przedstawiono opis ilościowy wyników spektroskopii pojemnościowej dla układów elektronowych w samozorganizowanych kropkach kwantowych InAs/GaAs w zewnętrznym polu magnetycznym. Samouzgodnione rozwiązanie równań Poissona-Schrödingera, uwzględniające napięcia przyłożone do elektrod, geometrię nanostruktury, stopień domieszkowania i efekty na złączu metal-półprzewodnik, pozwoliło na opracowanie kompleksowego opisu teoretycznego działania tranzystora jednoelektronowego, zbudowanego na bazie pionowej kropki kwantowej sterowanej bramką. Użytko bardzo dobrą zgodność wyników obliczonych charakterystyk prądowo-napięciowych z wynikami spektroskopii transportowej. Z dużą dokładnością udało się odtworzyć zakresy przyłożonych napięć i pól magnetycznych, dla których liczba elektronów w nanostrukturze jest ustalona, czyli określono warunki występowania kwantowej blokady kulombowskiej. Otrzymana zgodność z wynikami pomiarów stanowi gwarancję stosowalności użytych przybliżeń i wiarygodności zastosowanych metod obliczeniowych. Doświadczenia, których opis teoretyczny podano w tej rozprawie, nie zostały dotychczas w spójny ilościowy sposób zinterpretowane przez innych autorów.

W ramach wykonanych badań nanostruktur półprzewodnikowych udało się rozwiązać kilka problemów o podstawowym znaczeniu zarówno poznawczym jak i aplikacyjnym dla nanostruktur półprzewodnikowych. Należy jednak wspomnieć, że wiele ciekawych zagadnień pozostało jeszcze do rozwiązania. Warto tutaj wymienić niektóre z nich, które mogą stanowić przedmiot przyszłych badań. W przyszłości interesujące byłoby zastąpienie quasi-stacjonarnego modelu kwantowej blokady kulombowskiej dynamicznym opisem tunelowania rezonansowego elektronu przez sztuczny atom. Ponadto ciekawe byłoby rozważenie wpływu warstwy zwilżającej na pojemność kwantową kropek samozorganizowanych poprzez uwzględnienie dodatkowego potencjału uwięzienia elektronów w tej warstwie i związanego z nim drugiego progu kontinuum, oraz zastosowanie metody mieszania konfiguracji do intrygującego problemu spontanicznej polaryzacji spinowej układów wieloelektronowych uwięzionych w rozległych kropkach kwantowych.

Uzupełnienie I. Wpływ skoku masy efektywnej na granicy dwóch ośrodków na własności uwięzionych elektronów

W rachunkach dotyczących uwięzionych układów elektronowych zaniedbano skok efektywnej masy pasmowej na granicy materiałów studni i bariery. W obliczeniach używana była masa efektywna elektronu w pasmie przewodnictwa materiału studni kwantowej. Celem tego uzupełnienia jest usprawiedliwienie dokonanego przybliżenia i przedstawienie wpływu zmiany masy efektywnej na własności elektronu i centrum D^0 w sferycznej kropce kwantowej.

Jeżeli masa efektywna zależy od położenia cząstki, to hermitowski operator energii kinetycznej ma postać

$$T = -\frac{1}{2} \nabla \frac{1}{m(\vec{r})} \nabla. \quad (\text{I.1})$$

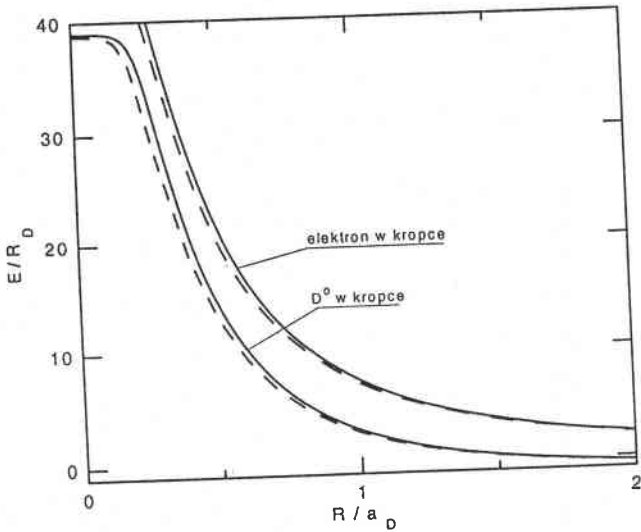
W przypadku skoku masy efektywnej cząstki na powierzchni dwóch ośrodków, efekt zmiany masy można uwzględnić można wprowadzając operator energii kinetycznej o postaci

$$T = -\frac{1}{2} \frac{1}{m(\vec{r})} \nabla^2 \quad (\text{I.2})$$

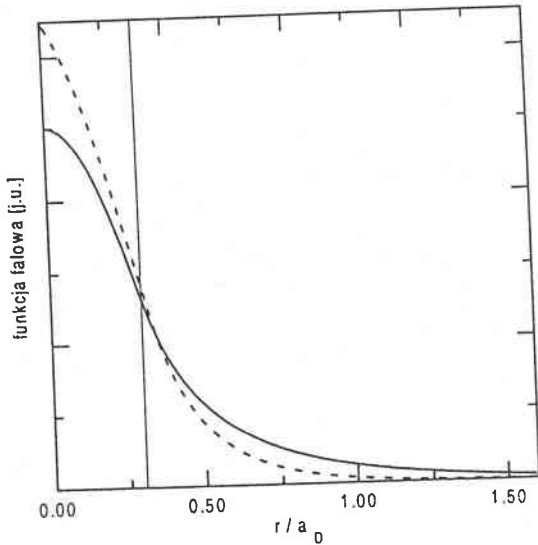
oraz narzucając jednocześnie na funkcję falową warunek brzegowy

$$\frac{1}{m_i} \lim_{r \rightarrow R^-} \frac{\partial}{\partial r} \psi(r) = \frac{1}{m_o} \lim_{r \rightarrow R^+} \frac{\partial}{\partial r} \psi(r). \quad (\text{I.3})$$

Spełnienie warunku (I.3) zapewnia ciągłość prądu prawdopodobieństwa na granicy ośrodków (m_o i m_i oznaczają odpowiednio masy efektywne elektronu w materiale barierze i w studni). Operator energii kinetycznej w postaci (I.2) wraz z narzuconym warunkiem brzegowym (I.3) jest równoważny operatorowi (I.1) [101].



Rys I.1. Wpływ skoku masy efektywnej dla sferycznej kropki kwantowej GaAs/Ga_{0,8}Al_{0,2}As na energię stanu podstawowego elektronu i centrum D^0 (liczonych od dna studni) w funkcji promienia kropki. Linie ciągłe oznaczają energię bez uwzględnienia skoku masy, linie przerywane z jego uwzględnieniem.



Rys I.2. Wpływ skoku masy efektywnej na kształt funkcji falowej stanu podstawowego elektronu związanego w sferycznej kropce kwantowej wykonanej z GaAs/Ga_{0,8}Al_{0,2}As dla $R=0.3a_D$. Linia ciągła oznacza funkcję falową bez uwzględnienia skoku masy, linia przerywana - z jego uwzględnieniem.

Materiał bariery, posiadający większą przerwę energetyczną od materiału studni, charakteryzuje się przeważnie większą masą efektywną elektronu w pasmie przewodnictwa. W przypadku heterostruktur półprzewodnikowych, w których studnia wykonana jest z GaAs, a materiał bariery stanowi GaAlAs, masa efektywna rośnie skokowo przy przejściu ze studni do bariery. Zależność masy efektywnej elektronu od koncentracji x glinu w stopie

Ga_{1-x}Al_xAs można w przybliżeniu opisać liniową formułą fenomenologiczną: $m_e(x)=0.067+0.083x$. W przypadku

większej masy efektywnej elektronu w materiale bariery, skok masy powoduje obniżenie energii cząstki w wyniku zmniejszenia penetracji funkcji falowej do obszaru bariery i zmniejszenia jej energii kinetycznej. Efekt skoku masy jest więc względnie duży w przypadku głębokiego wnikania funkcji falowej do bariery, czyli dla stanów o energii bliskiej wysokości bariery. W granicznym przypadku nieskończonej wartości stosunku m_0/m_i skok masy znosi zupełnie wnikanie funkcji falowej w barierę niezależnie od jej wysokości. Brak wnikania funkcji falowej do obszaru bariery można więc uzyskać w dwóch przypadkach: (a) nieskończenie wysokiej bariery, (b) bariery o skończonej wysokości, lecz dla nieskończonej wartości stosunku mas m_0/m_i [102].

Rys. I.1 pokazuje wpływ skoku masy efektywnej na energię stanu podstawowego elektronu oraz centrum D^0 uwieczonych w studni kwantowej, wykonanej z GaAs i umieszczo-

nej w barierze z $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$ (wysokość bariery wynosi 40 rydbergów donorowych dla GaAs, $m_i=0.067$, $m_o=0.084$). Wyniki uzyskano metodą różnic skończonych przy narzuceniu warunku brzegowego (I.3) [A8]. Jak widać z Rys. I. 1 wpływ skoku masy efektywnej na energię jest niewielki i staje się niezauważalny dla kropek o promieniu większym niż donorowy promień Bohra. Dla kropek kwantowych o większym promieniu energia stanu podstawowego elektronu i centrum D^0 jest mała w porównaniu do wysokości bariery, co powoduje słabe wnikanie funkcji falowej elektronu w barierę, a co za tym idzie – znikomo mały wpływ skoku masy efektywnej na energię.

Rys. I.2 pokazuje wpływ zmiany masy efektywnej na kształt funkcji falowej stanu podstawowego elektronu w studni sferycznej o małym promieniu ($R=0.3 a_D$, czyli jest bliskie wartości promienia krytycznego na wiązanie pojedynczego elektronu w kropce) dla tych samych wartości pozostałych parametrów jak na Rys. I.1. Wykonane obliczenia testowe wykazały, że jedynie w przypadku kropki kwantowej o promieniu bliskim promieniowi krytycznemu na wiązanie rozważanego stanu kształt funkcji falowej zmienia się w sposób zauważalny.

Podsumowując można stwierdzić, że zmiana masy efektywnej elektronu na granicy ośrodków posiada mały wpływ na energię cząstki uwieczonej w kropce kwantowej. Wpływ skoku masy efektywnej na funkcję falową widoczny jest tylko dla rozmiarów kropki bliskich rozmiarowi krytycznemu na wiązanie danego stanu.

Uzupełnienie II. Konstrukcja próbnej funkcji falowej dla problemu dwóch i trzech uwięzionych elektronów

W uzupełnieniu tym podany jest szczegółowy opis konstrukcji wariacyjnych funkcji falowych zastosowanych w Rozdziale 3. do stanów dwuelektronowych $(1s^2)^1S$, $(1s1p)^1P$, $(1s1p)^3P$, $(1p^2)^3P$, $(1p^2)^1D$, $(1p^2)^1S$ i trójelektronowych $(1s^21p)^2P$, $(1s1p^2)^4P$, $(1s^21d)^2D$, $(1s^22s)^2S$, $(1s1p^2)^2S$ (symbole w nawiasach oznaczają obsadzenie orbitali jednoelektronowych; S , P i D odpowiadają liczbom kwantowym całkowitego momentu pędu $L=0, 1$ i 2 , a indeksy poza nawiasami oznaczają multiplety spinowe).

Ogólny zapis wariacyjnej funkcji falowej jest następujący:

$$\Psi_v(\{\xi_i\}) = \sum_{\{n_i\}} c_{v\{n_i\}} \psi_{v\{n_i\}}(\{\xi_i\}, \gamma_v) \quad (\text{II.1})$$

gdzie symbol $(\{\xi_i\})$ oznacza zbiór wektorów położenia i zmiennych spinowych wszystkich elektronów, $c_{v\{n_i\}}$ są liniowymi parametrami wariacyjnymi, γ_v nieliniowym parametrem wariacyjnym, a wskaźnik v numeruje poszczególne stany kwantowe. Funkcje bazowe $\psi_{v\{n_i\}}$ są wyrażone poprzez odpowiednio symetryzowane wyznaczniki Slatera, zbudowane z jednoelektronowych funkcji falowych, wybranych w postaci

$$\varphi_{nlm}^v(\mathbf{r}) = r^n \exp(-\gamma_v r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.2})$$

gdzie $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ są harmonikami sferycznymi. Wybór funkcji bazowych wraz ze sposobem symetryzacji [24] został podany w Tabelach II.1 (dla dwóch elektronów) i II.2 (dla trzech elektronów). W Tabelach II.1 i II.2 użyte zostały następująca oznaczenia: α i β oznaczają stany własne składowej z-owej spinu, podane w nawiasach liczby 1, 2 i 3 oznaczają elektronowe współrzędne przestrzenne [dla funkcji (II.2)] lub spinowe (dla spinorów α i β), A jest operatorem antysymetryzacji.

stan	$\Psi_{v\{n_i\}}$	wyбір $\{n_i\}$
$(1s^2)^1S i (1s2s)^1S$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,00}(2)\beta(2)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,00}(2)\alpha(2)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=0\dots n_1$
$(1s2s)^3S$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,00}(2)\beta(2)] +$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,00}(2)\alpha(2)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=0\dots n_1-1$
$(1s1p)^1P(-)$ oraz $(1s1p)^3P(+)$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,10}(2)\beta(2)] \pm$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,10}(2)\alpha(2)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=1\dots 12$
$(1s1d)^1D(-)$ oraz $(1s1d)^3D(+)$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,20}(2)\beta(2)] \pm$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,20}(2)\alpha(2)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=2\dots 12$
$(1p^2)^3P$	$A[\varphi_{n_1,11}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,10}(2)\alpha(2)]$	$n_1=1\dots 12$ $n_2=1\dots 12$
$(1p^2)^1D$	$A[\varphi_{n_1,11}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,11}(2)\beta(2)]$	$n_1=1\dots 12$ $n_2=1\dots 12$
$(1p^2)^1S$	$A[\varphi_{n_1,11}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,1-1}(2)\beta(2)] +$ $A[\varphi_{n_1,1-1}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,11}(2)\beta(2)] -$ $A[\varphi_{n_1,10}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,10}(2)\beta(2)]$	$n_1=1\dots 12$ $n_2=1\dots 12$

Tabela II.1. Bazowe funkcje falowe dla stanów dwuelektronowych

stan	$\Psi_{v\{n_i\}}$	wyбір $\{n_i\}$
$(1s^21p)^2P$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,00}(2)\beta(2)\varphi_{n_3,10}(3)\alpha(3)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,00}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,10}(3)\alpha(3)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=0\dots 12-n_1$ $n_3=1\dots 12-n_1-n_2$
$(1s^22s)^2S$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,00}(2)\beta(2)\varphi_{n_3,00}(3)\alpha(3)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,00}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,00}(3)\alpha(3)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=0\dots 12-n_1$ $n_3=0\dots 12-n_1-n_2$
$(1s^21d)^2D$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,00}(2)\beta(2)\varphi_{n_3,20}(3)\alpha(3)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\beta(1)\varphi_{n_2,00}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,20}(3)\alpha(3)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=0\dots 12-n_1$ $n_3=2\dots 12-n_1-n_2$
$(1s1p^2)^4P$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,1-1}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,11}(3)\alpha(3)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=1\dots 12-n_1$ $n_3=1\dots 12-n_1-n_2$
$(1s1p^2)^2S$	$A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,11}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,1-1}(3)\beta(3)] +$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,1-1}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,11}(3)\beta(3)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,10}(2)\alpha(2)\varphi_{n_3,10}(3)\beta(3)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,11}(2)\beta(2)\varphi_{n_3,1-1}(3)\alpha(3)] -$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,1-1}(2)\beta(2)\varphi_{n_3,11}(3)\alpha(3)] +$ $A[\varphi_{n_1,00}(1)\alpha(1)\varphi_{n_2,10}(2)\beta(2)\varphi_{n_3,10}(3)\alpha(3)]$	$n_1=0\dots 12$ $n_2=1\dots 12-n_1$ $n_3=1\dots 12-n_1-n_2$

Tabela II.2. Bazowe funkcje falowe dla stanów trójelektronowych.

Literatura autorska

- [A1] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Electron-electron correlation in quantum dots", *Physica E* - w druku.
- [A2] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, B. Stébé, "Formation of bound electron pairs in semiconductor quantum dots", *Molec. Phys. Rep.* 21 (1998) 89-91.
- [A3] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Ground and excited states of few-electron systems in spherical quantum dots", *Physica E* 4 (1999) 1.
- [A4] J. Adamowski, B. Szafran, S. Bednarek, B. Stébé, "Few-electron artificial atoms", *Few-Body Systems Suppl.* 10 (1999) 189.
- [A5] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, "Many-electron artificial atoms", *Phys. Rev. B* 59 (1999) 13036.
- [A6] B. Szafran, J. Adamowski, B. Stébé, "Ground and excited states of D- centres in semiconductor quantum dots", *Materials Sci. Forum* 258-263 (1997) 1707.
- [A7] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, B. Stébé, "Influence of donor impurity on optical transitions in quantum dots", *Phys. Stat. Sol. B* 210 (1998) 677.
- [A8] B. Szafran, J. Adamowski, B. Stébé, "Energy spectrum of D- centres in spherical quantum dots", *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 7575.
- [A9] B. Szafran, B. Stébé, J. Adamowski, S. Bednarek, "Effect of the electron-phonon coupling on the ground state of a D- center in a spherical quantum dot" *Phys. Rev. B* 60 (1999) - w druku.
- [A10] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, I. Essaoudi, B. Stébé, "Optical properties of bound polaron in quantum wells", NATO Advanced Research Workshop, Jaszowiec Poland June 12-16 (1999) - w druku.
- [A11] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, I. Essaoudi, B. Stébé, "Phonon resonances in optical spectra of donors in quantum wells", *Physica B* 273-274 (1999) 945.
- [A12] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Single-electron charging of self-assembled quantum dots", *Thin Solid Films* - w druku.
- [A13] B. Szafran, J. Adamowski, S. Bednarek, "Few-electron systems in quantum cylinders", *Phys. Rev. B* 61 (2000) - w druku.
- [A14] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, "MBE-grown quantum dot and its current-voltage characteristics", *Thin Solid Films* - w druku.
- [A15] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, "Quantum Coulomb blockade in gate-controlled quantum dots", *Microelec. Eng.* - w druku.

[A16] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, " Solution of Poisson-Schrödinger problem for a single-electron transistor ", Phys. Rev. B 61 (2000) - w druku.

[A17] B. Szafran, S. Bednarek, J. Adamowski, "Theoretical description of shell filling in cylindrical quantum dots", Acta Phys. Polon. A 94 (1998) 555.

Literatura

- [1] G. Timp (ed.), *Nanotechnology* (Springer-Verlag, New York, 1999).
- [2] S.B. Ogale, A. Madhukar *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 483.
- [3] L.L. Chang, L. Esaki, R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 593.
- [4] D.T.J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth* (North-Holland, Amsterdam, 1993).
- [5] K. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 494.
- [6] D.C. Tsui, H.L. Störmer, A.C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1559.
- [7] P.M. Petroff, A.C. Gossard, R.A. Logan, W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 635.
- [8] M.A. Reed, R.T. Batre, K. Bradshaw, W.M. Duncan, W.M. Frensley, J.W. Lee, H.D. Smith, *J. Vacuum Sci. Technol. B* 4 (1986) 258.
- [9] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wójs, *Kropki kwantowe* (Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1996).
- [10] M.A. Kastner, *Phys. Today* 46 (1993) 24.
- [11] L. Banyai, W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [12] P.A. Maksym, T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1990) 108.
- [13] T. Demel, D. Heitmann, P. Grambow, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 788.
- [14] B. Meurer, D. Heitmann, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1371.
- [15] A.I. Ekimov, A.L. Efros, A.A. Onushchenko, *Solid State Comm.* 56 (1985) 921.
- [16] P. M. Petroff, S.P. Denbaars, *Superlattices and Microstructures*, 15 (1994) 15.
- [17] S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, L.P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3613.
- [18] D. Heitmann, *Physica B* 212 (1995) 201.
- [19] L. Brey, N.F. Johnson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10647.
- [20] P. Bakshi, D. Broido, K. Kempa, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 7416.
- [21] M. Fricke, A. Lorke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, *Europhys. Lett.* 36 (1996) 197.
- [22] T.P. Smith, K.Y. Lee, C.M. Knödler, J.M. Hong, D.P. Kern, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2172.
- [23] B.T. Miller, W. Hansen, S. Manus, R.J. Luyken, J.P. Kotthaus, S. Huan, G. Medeiros-Ribeiro, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6764.
- [24] J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1960).
- [25] N.F. Johnson, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 965.

- [26] P. Hawrylak, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3347.
- [27] M. Fujito, A. Natori, and H. Yasunaga, Phys. Rev. B 53 (1996) 9952.
- [28] M. Taut, Phys. Rev. A 48 (1993) 3561.
- [29] R. Kosloff and H. Tal-Ezer, Chem. Phys. Lett. 127 (1986) 223.
- [30] D. Jovanovic and J.-P. Leburton, Phys. Rev. B 49 (1994) 7474.
- [31] L.P. Kouwenhoven, T.H. Oosterkamp, M.W.S. Danoesastro, M. Eto, D.G. Austing, T. Honda, S.Tarucha, Science 278 (1997) 1788.
- [32] D. Pfannkuche, V. Gudmundsson, P.A. Maksym, Phys. Rev. B 47 (1993) 2244.
- [33] M. Taut, A. Ernst, H. Eschrig, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 31 (1998) 2689.
- [34] K. Jauregui, W. Häusler, and B. Kramer, Europhys. Lett. 24 (1993) 581.
- [35] W. Kołos, Chemia kwantowa (PWN, Warszawa, 1978).
- [36] A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. 100 (1996) 13226.
- [37] A.D. Yoffe, Adv. Phys. 42 (1993) 173.
- [38] D. Fröhlich, M. Haselhoff, K. Reiman, Solid State Commun. 94 (1995) 189.
- [39] M.A. Olshavsky, A.N. Goldstein, A.P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 9438.
- [40] A.A. Guzelian, U. Banin, A.V. Kadavanich, X. Peng, A.P. Alivisatos, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1432.
- [41] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403.
- [42] G.W. Bryant, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1140.
- [43] D. Babić, R. Tsu, and R.F. Greene, Phys. Rev. B 45 (1992) 14150.
- [44] M. Macucci, K. Hess, and G.J. Iafrate, Phys. Rev. B 48 (1993) 2244.
- [45] F. Bolton, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 158.
- [46] H.-M. Müller and S.E. Koonin, Phys. Rev. B 54 (1996) 14532.
- [47] J.-L. Zhu, Z.Q. Li, J.Z. Yu, K. Ohno, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 55 (1997) 15819.
- [48] M. Iwamatsu, M. Fujiwara, N. Happo, and K. Horii, J. Phys.: Condens. Matter 7 (1997) 9881.
- [49] M. Eto, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3924.
- [50] M. Koskinen, M. Manninen, and S.M. Reimann, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1389.]
- [51] A. Wójs, P.Hawrylak, S. Fafard, L. Jacak, Phys. Rev. B 54 (1996) 5604.
- [52] M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, Phys. Rev. B 52 (1995) 11969.
- [53] M.A. Cusack, P.R. Briddon, M. Jaros, Phys. Rev. B 54 (1996) 2300.
- [54] R.D. Evans, The Atomic Nucleus (McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1955).
- [55] S. Flügge, H. Marschall, Metody rachunkowe teorii kwantów (PWN, Warszawa, 1958).
- [56] J.L. Zhu, J.H. Zhao, W-H Duan, B.L Gu, Phys. Rev. B 46 (1992) 7546.

- [57] J.L. Zhu, J.H. Zhao, J-J. Xiong, Phys. Rev. B 50 (1994) 1832.
- [58] J.L. Zhu, Phys. Rev. B 39 (1989) 8780.
- [59] C. Büsser, C.R. Proetto, J. Phys.: Condens Matter 6 (1996) L131.
- [60] H.A. Bethe, E.E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms (Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957).
- [61] C.L. Pekeris, Phys. Rev. 126 (1962) 1470.
- [62] A. Thakkar, V.H. Smith Jr., Phys. Rev. B 15 (1977) 1,16.
- [63] L.I. Shiff, Mechanika kwantowa (PWN, Warszawa, 1977).
- [64] Q. Ye, R. Tsu, E.H. Nicollian, Phys. Rev. B 44 (1991) 1806.
- [65] L. Yue, Y. He, J. Vac. Sci. Technol. B 15 (1997) 1607.
- [66] B. Delley, E.F. Steigmeier, Appl. Phys. Lett. 67 (1996) 2370.
- [67] J. Sadlej, Obliczeniowe metody chemii kwantowej (PWN, Warszawa, 1988)
- [68] N.D. Lang, Solid State Physics 28 (1973) 225.
- [69] C.C.J. Roothan, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69.
- [70] L. Glasser, A.G. Every, J. Phys. A 25(1992) 2473.
- [71] T. Erber, G.M. Hockney, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1482.
- [72] J.R. Morris, D.M. Deaven, and K.M. Ho, Phys. Rev. B 53 (1996) R1740.
- [73] L. Belkhir, Phys. Rev. B 50 (1994) 8885.
- [74] R.N. Hill, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 643.
- [75] S. Huant, S.P. Najda, B. Etienne, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1486.
- [76] E.R. Müller, D.M. Larsen, J. Waldman, W.D. Goodhue, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2204.
- [77] E.R. Müller, D.M. Larsen, W.D. Goodhue, J. Waldman, Phys. Rev. B 51 (1995) 2326.
- [78] R. Buczko, F. Bassani, Phys. Rev. B 54 (1996) 2667.
- [79] C. Joslin, S. Goldman, J. Phys. B 25 (1992) 1965.
- [80] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. 10 (1957) 151.
- [81] J.G.S. Lok, A.K. Geim, J.C. Maan, I. Marmokos, F.M. Peeters, N. Mori, L. Eaves, T.J. Foster, P.C. Main, J.W. Sakai, M. Henini, Phys. Rev. B 53 (1996) 9554.
- [82] I.N. Stranski, L. von Krastanow, Akad. Wiss. Let. Mainz Math Natur K1 Iib 146 (1939) 797.
- [83] P.D. Sivers, S. Malik, G. McPherson, D.Childs, C.Roberts, R. Murray, B.A. Joyce, H. Davock, Phys. Rev. B 58 (1998) R10127.
- [84] J.M. Garcia, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J.L. Feng, A.Lorke, J. Kotthaus, P.M.Petroff, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2014.
- [85] S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, J.L. Merz, P.M. Petroff, Phys. Rev. B 52 (1995) 5752.



- [86] A. Wójs, P. Hawrylak, Phys. Rev. B 53 (1996) 10841.
- [87] R.J. Warburton, B.T. Miller, C.S. Dürr, C. Bödefeld, K. Karrai, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, S. Huant, Phys. Rev. B 58 (1998) 16221.
- [88] M. Rontani, F. Rossi, F. Manghi, E. Molinari, Phys. Rev. B 59 (1999) 10165.
- [89] R.J. Luyken, A. Lorke, M. Haslinger, B.T. Miller, M. Fricke, J.P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, Physica E 2 (1998) 704.
- [90] L. Pfeiffer, K.W. West, H.L. Störmer, J.P. Eisenstein, K.W. Baldwin, D. Gershoni, J. Spector, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1697.
- [91] D.G. Austing, T. Honda, S. Tarucha, Semicon. Sci. Technol. 11 (1996) 388.
- [92] M.A. Kastner, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 3.
- [93] J.L. Shen, Y.D. Dai, Y.F. Chen, S.Z. Chang, S.C. Lee, Phys. Rev. B 51 (1995) 17648.
- [94] T.H. Oosterkamp, W.G. van der Wiel, L.P. Kouwenhoven, D.G. Austing, T. Honda, S. Tarucha - praca nieopublikowana
- [95] O. Steffens, M. Suhrke, and U. Rössler, Physica B 256-258 (1998) 147.
- [96] G. Vignale, M. Rasolt, Phys. Rev. B 37 (1988) 10685.
- [97] M. Eto, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 3924.
- [98] T. Ezaki, N. Mori, and C. Hamaguchi, Phys. Rev. B 56 (1997) 6428.
- [99] H. Tamura, Physica B 249-251 (1998) 210.
- [100] S. Nagaraja, P. Matagne, V.Y. Thean, J.P. Leburton, Y.H. Kim, R.M. Martin, Phys. Rev. B. 56 (1997) 15752.
- [101] J.D. BenDaniel, C.B. Duke, Phys. Rev. 152 (1966) 683.
- [102] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1988)