

# 金刚石晶格上的对角无序与非对 角无序非晶量子点

左都罗 李道火

中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031

1993年7月26日收到

报道金刚石晶格上对角无序与非对角无序非晶量子点的理论研究. 用简单的紧束缚哈密顿量描述模型的电子结构,用 recursion 方法求解哈密顿方程,用边界条件对本征值的影响判断局域化. 研究发现,带边为扩展态时,带宽的变化趋势与晶态量子点类似;带边为局域态时,尺寸超过某一临界长度后,带宽不变,但带边态密度随尺寸增大而增大. 还研究了非晶量子点的介电函数虚部  $\epsilon_2(\hbar\omega)$ . 与扩展态对应的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$ ,对尺寸变化较敏感. 与局域态对应的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$ ,当尺寸大于局域长度时,数值较小,并且对尺寸变化不敏感. 但当尺寸接近或小于局域长度时,局域态与扩展态已无差别,  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  随尺寸减小迅速增大.

PACC:7125M; 7320; 7340L

## 一、引 言

尺寸接近激子玻尔半径的半导体纳米粒子被称作量子点,它具有一系列与尺寸相关的新特性,如量子限制效应,强光学非线性等<sup>[1-3]</sup>,是凝聚态物理研究的热点之一. 目前研究的量子点大多是纳米微晶. 是否存在非晶量子点是一个非常值得探讨的问题. 非晶多层膜的带隙蓝移已引起了人们的注意<sup>[4]</sup>,虽然这一现象还没有统一的解释. 最近, Kondo 等人<sup>[5]</sup>在 CuCl 非晶膜上观察到了量子限制效应. Nikolic 等人<sup>[6]</sup>在理论上研究了化学成分无序对量子线的影响. 非晶材料的量子限制效应已成为一个新的研究方向. 我们发现激光制粉获得的非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粒子具有量子限制效应,是一种非晶量子点<sup>[7]</sup>. 围绕这一点做了一系列工作:建立了非晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粒子的连续无规网络模型,利用紧束缚近似和 recursion 方法研究了它的电子结构<sup>[8]</sup>. 为了进一步研究非晶量子点的普遍特性,本文采用 recursion 方法,研究了金刚石晶格上对角无序与非对角无序两种非晶量子点,讨论了尺寸和无序度对能带宽度、态密度和介电函数虚部  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  的影响.

## 二、方 法

选取金刚石晶格构造非晶模型. 模型大小范围内的每个格点上布居一个原子,每个

1) 左都罗、李道火,已投半导体学报.

原子仅带一个  $s$  电子,它的轨道记为  $|n\rangle$ 。该模型的电子结构用紧束缚哈密顿量描述:

$$H = \sum_n \varepsilon_n |n\rangle\langle n| + \sum_{m \neq n} V_{mn} |m\rangle\langle n|, \quad (1)$$

其中  $\varepsilon_n$  是轨道能,  $V_{mn}$  是相互作用势。为简单起见,我们仅考虑最近邻的相互作用。 $s$  轨道的相互作用势与原子相对位置无关,因此  $V_{mn} = V_{nm}$ 。如果  $\varepsilon_n$  在  $(-W/2, W/2)$  上随机分布,而  $V_{mn} = V$  恒定不变,(1)式的  $H$  表示对角无序模型(即 Anderson 模型<sup>[8]</sup>)。如果  $\varepsilon_n = \varepsilon$  恒定不变,  $V_{mn} = V + \delta V_{mn}$ , 则为非对角无序模型。人们一般通过改变原子的相对位置实现非对角无序。为与 Anderson 模型相对应,我们不改变原子的相对位置,通过  $\delta V_{mn}$  在  $(-W/2, W/2)$  上的随机分布引入无序。不失一般性,在后一种情形我们令  $\varepsilon = 0$ 。这两种非晶模型的无序度都用  $W/V$  表示。

哈密顿方程由 recursion 方法(也称 Lanczos 方法)<sup>[9]</sup>精确求解。这种方法通过

$$\begin{aligned} H|0\rangle &= a_0|0\rangle + b_1|1\rangle, \\ H|n\rangle &= a_n|n\rangle + b_{n+1}|n+1\rangle + b_n|n-1\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

把哈密顿量化成准对角的 Jacobi-矩阵,可大幅度节约存储空间和计算时间,并且本征值保持相当高的精度。

非晶态物理中研究得最早最广的模型是 Anderson 模型, Licciardello 等人<sup>[10]</sup>已对金刚石晶格上 Anderson 模型的局域化与无序度的关系进行了研究。我们将直接利用他们的结果。复杂网络非对角无序模型也有不少研究结果<sup>[11,12]</sup>。本文的简单模型反而未见报道,这与它不易实现局域化有关。为了对比的方便,我们给出了这种模型局域化与无序度的关系。

我们采用弱失配的 TEL 方法 (weak decoupling TEL scheme)<sup>[12,13,10]</sup> 判别局域态和扩展态。如果 Thouless 数(与传导系数成正比)

$$g(L) = \frac{\Delta E(L)}{\delta E(L)} \quad (3)$$

随周期边界条件模型的尺寸  $L$  增大而减小,则为局域态,否则为扩展态。其中  $\Delta E(L)$  是某一方向由周期边界条件变为弱失配周期边界条件引起的能级移动,  $\delta E(L)$  是能级间距。弱失配周期边界条件时,对边原子相互作用矩阵元减小至周期边界条件的  $1-\eta$  倍,我们取  $\eta = 0.01$ 。一般  $\Delta E$  取能量区间的几何平均,而  $\delta E$  是该区间的平均能级间距。对同一模型,我们计算了多种不同组态(即多组不同的哈密顿矩阵元),  $g(L)$  是多种组态的平均。

我们用带宽、平均态密度与介电函数虚部  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  表征量子限制效应。哈密顿量(1)式仅一个能带,因此用带宽代替带隙,带宽的变化趋势与带隙相反。 $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  由带内跃迁决定。这些量都是多种组态的统计结果。带宽是同一模型所有组态中最高和最低能量本征值的差。态密度用条形图表示,它是同一模型所有组态的平均。

为计算介电函数虚部  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ , 还必须给出本征函数  $\Psi_E$ 。  $\Psi_E$  是基函数  $|n\rangle$  的线性组合:

$$\Psi_E = C \sum_n P_n(E) |n\rangle, \quad (4)$$

其中  $C$  是归一化因子,  $P_n(E)$  满足

$$P_{-1}(E) = 0,$$

$$P_0(E) = 1,$$

$$EP_n(E) = a_n P_n(E) + b_{n+1} P_{n+1}(E) + b_n P_{n-1}(E). \quad (5)$$

$\epsilon_2(\hbar\omega)$  可用原子内部及最近邻原子间的光学矩阵元表示<sup>[14,15]</sup>. 由于每个原子只带一个  $s$  轨道, 仅一个光学矩阵元  $P_{n,n'} \neq 0$  ( $P_{n,n'}$  的意义与文献[14]相同). 绝对零度时, 费密能级位于  $E = 0$  处, 如果不考虑激子效应,  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  可用下式表示:

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_0^2 \omega^2} \cdot \frac{2}{V} \cdot \sum_{n,n'} \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 |\hat{e}_i \cdot \hat{P}_{n,n'}|^2 \delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega). \quad (6)$$

其中  $\hbar\omega$  是光子能量,  $E_n \leq 0, E_{n'} \geq 0$  ( $E_n \neq E_{n'}$ ) 是与  $\hbar\omega$  光子跃迁有关能级的本征值,  $\hat{e}_i$  是光子的偏振方向,  $\hat{P}_{n,n'}$  是本征态  $n, n'$  之间的动量矩阵元,  $m_0$  是电子质量,  $V$  是模型体积,  $V$  上的因子 2 表示由自旋带来的 2 重简并. 因非晶模型各向同性, 我们对三个偏振方向进行了平均. 显然  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  与

$$E_2(\hbar\omega) = \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \cdot \sum_{n,n'} \sum_{i=1}^3 |\hat{e}_i \cdot \hat{P}_{n,n'}|^2 \delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega) \quad (7)$$

成正比. 其中  $N$  是模型的原子数. 第三节给出的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  曲线是 (7) 式的条形图统计结果, 某一区间的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  用所有  $E_{n'} - E_n$  落入该区间的  $\delta$  函数系数之和表示, 并对不同组态进行平均. 在计算中令  $P_{n,n} = 1$ .

研究局域化与无序度的关系时, 我们使用周期边界条件的立方体模型, 它表示无穷大固体. 研究小尺寸非晶模型(即非晶纳米粒子或非晶量子点)的电子结构及介电函数虚部时, 我们采用曾经使用过的晶态 Si 量子点模型<sup>1)</sup>. 模型接近球形, 具有  $T_d$  对称性, 表面原子至少属于一个闭合环. 每个原子仅含一个  $s$  轨道, 不会出现悬挂键, 因此没有对表面原子作其他处理.

文中的长度以晶格常数  $a$  为单位, 能量以相互作用势  $V$  为单位.

### 三、结果与讨论

#### 1. 非对角无序模型的局域化

计算了周期边界条件尺寸分别为  $2 \times 2 \times 2, 3 \times 3 \times 3, 4 \times 4 \times 4$  的三种模型, 它们对应的原子数为 64, 216, 512, 组态数为 43, 11, 2. 研究发现,  $W/V = 1$  时, 能带中心出现了局域态. 随  $W/V$  增大, 迁移率边没有太大变化, 即使  $W/V \rightarrow \infty$  (即  $V = 0$ ), 也只在能带中心附近发现了局域态. 图 1(a) 示出 Thouless 数随能量  $E$  和尺度  $L$  的变化, 每一个能量区间的 Thouless 数从左起按  $L$  自小至大的顺序排列, 由于对称性<sup>[13]</sup>, 我们仅示出能带的一半. 图 1(b) 示出  $W/V = 1$  时的态密度, 它是不同尺度所有组态的平均. 图 1(b) 的阴影部分是局域态, 它与图 1(a) 中的 Thouless 数随尺寸增大而减小的能量区间对应.

1) 左都罗、李道火, 已投物理学报.

一个本征态是否是局域态与它的键序 (bond order) 有关<sup>[12]</sup>。如果不成键 (键序是

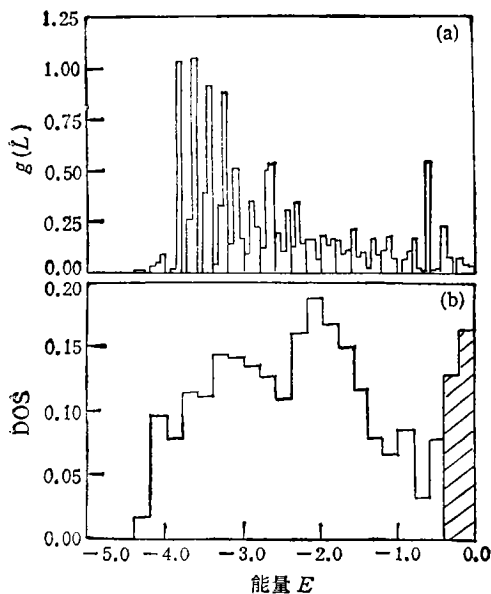


图1  $W/V = 1$  非对角无序模型的 Thouless 数(a)和态密度(b)

零)或成反键(键序是负),则可能是局域态。Anderson模型键序是零或负的本征态主要由  $\epsilon_n$  远离平均值的原子轨道组成,因此局域态出现在带边<sup>[10]</sup>。对于本文的非对角无序模型,如果本征态不成键或成反键,则该本征态的能量与原子轨道能量  $\epsilon = 0$  相近,因此带中心出现局域态。远离  $\epsilon = 0$  的带边态,原子轨道间有强的耦合,不易实现局域化。Koslowski 等人<sup>[12]</sup>的扭曲金刚石晶格 a-Si, a-C 非晶模型(非对角无序)在能带中心也发现了局域态。

## 2. 非晶量子点的电子结构

表1列出不同尺寸模型的结构参数和计算的组态数。我们只研究了六种不同尺寸的模型,最大原子数仅465。

图2示出不同无序度 Anderson 模型的能带宽度随尺寸的变化,其中给出了晶态量子点的相应曲线。随无序度增大带宽增大,并且尺寸对带宽的影响减弱。 $W/V = 1$  时,较小尺寸的模型具有分立能级结构,无序表现为能级展宽,带宽的变化趋势与晶态量子点相似。 $W/V = 6$  时, $d$  大于3.5之后带宽基本上不随尺寸变化,而  $W/V = 12$  时, $d$  须在3.0以下尺寸对带宽才有明显影响。图3示出非对角无序模型的带宽随无序度和尺寸的变化,为便于对比,图中同样示出晶态量子点带宽的变化曲线。 $W/V$  在0.5以下时,小尺寸的模型能看到明显的分立能级结构。带宽随无序度增大而增大,随尺寸的变化速率几乎不受无序度的影响。

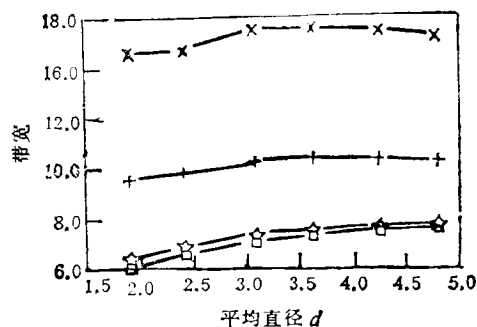


图2 不同无序度对角无序模型的带宽随尺寸的变化 □:  $W/V = 0$ ; ☆:  $W/V = 1$ ; +:  $W/V = 6$ ; ×:  $W/V = 12$

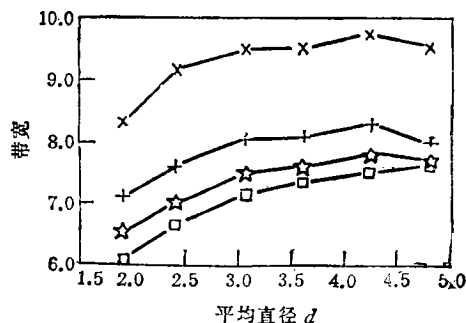


图3 不同无序度非对角无序模型的带宽随尺寸的变化 □:  $W/V = 0$ ; ☆:  $W/V = 0.5$ ; +:  $W/V = 1$ ; ×:  $W/V = 2$

对于较大的  $W/V$ , 对角无序模型的带边由局域态组成<sup>[10]</sup>, 尺寸较大时, 边界条件对局域态只有微弱的影响, 因此带边位置基本不随尺寸变化。相反, 非对角无序模型带边恒

为扩展态,即使  $W/V$  较大,尺寸较大时带边随尺寸不同仍有明显的变化。可以肯定,对角无序模型带宽随尺寸变化的临界点和局域长度  $L_{loc}$  密切相关。

图 4 示出  $W/V = 12$  时不同尺寸模型的态密度。虽然尺寸较大时,带宽几乎不随尺寸变化,但态密度的尺寸效应仍很明显。随尺寸增大,能带中心的态密度降低,带边的态密度升高。带边态密度增长是量子限制效应的另一表现形式,它很容易用一维等间距原子链<sup>[4]</sup>进行验证。带边的局域态加强了这一变化趋势。这里所说的局域态决定于哈密顿矩阵元的涨落,与模型的缺陷无关。如果模型足够大,可以有不同的空间分布。模型尺寸较小时,局域态与扩展态没有区别。尺寸增大到一定程度,局域态的尺寸效应可以忽略而扩展态的仍不能忽略。这时局域态的

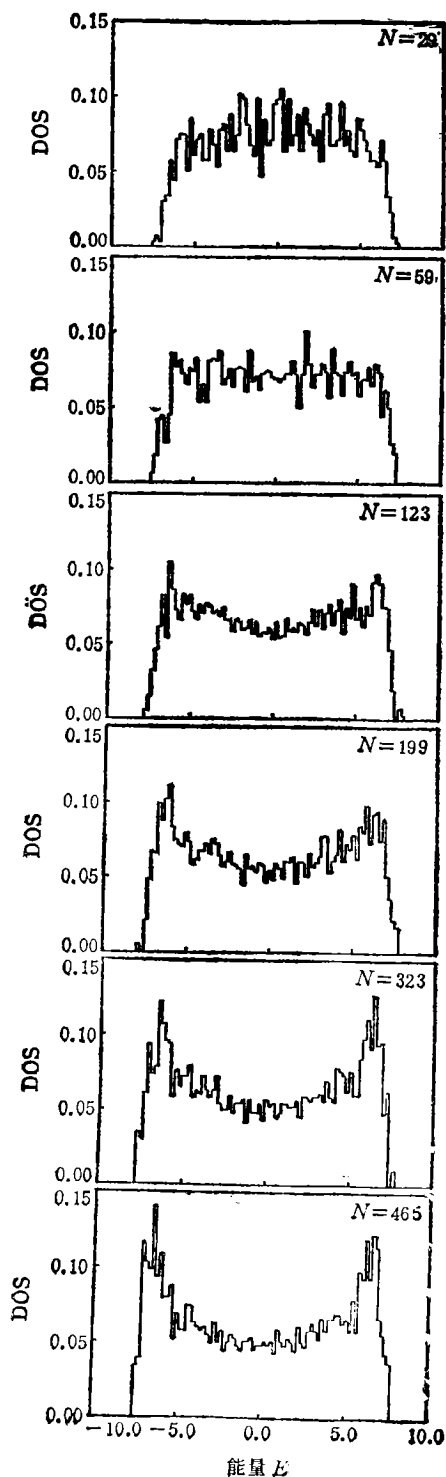


图 4 不同尺寸  $W/V = 12$  对角无序模型的态密度  $N$  表示模型的原子数

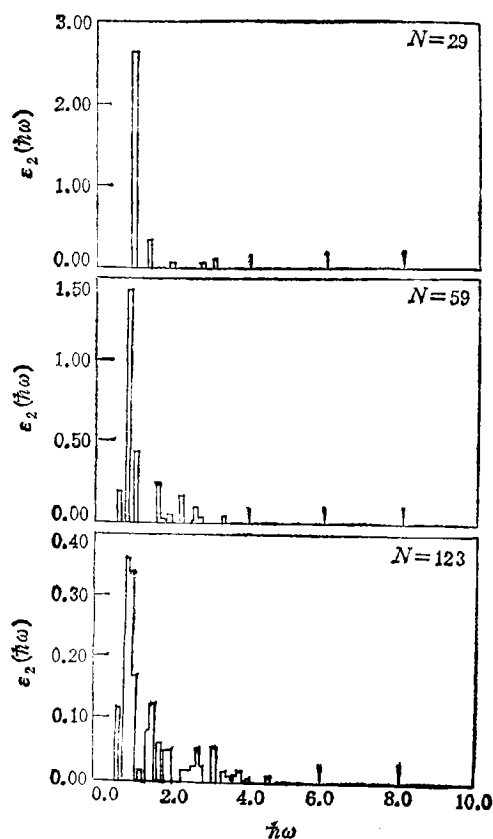


图 5 晶态量子点的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  说明同图 4

表 1 模型的结构参数和计算的组态数

原子层数	原子数 $N$	平均直径 $d$	组态数
4	29	1.906	50
5	59	2.415	50
6	123	3.085	42
7	199	3.622	17
8	323	4.256	7
9	465	4.806	4

简并度近似地正比于  $V/L_{loc}^3$ , 扩展态的简并度不随尺寸发生变化, 态的增加表现为态间距减小。当模型由小尺寸向大尺寸过渡时, 与较小的  $L_{loc}$  对应的本征态的数目能更快地接近大尺寸模型的渐近值(正比于  $V/L_{loc}^3$ )。由于扩展态的尺寸效应不能忽略, 同样宽度的能量区间, 本征态数随尺寸的增长速率低于局域态。  $W/V = 12$  的 Anderson 模型整个能带都是局域态<sup>[10]</sup>。带边的局域长度小于带中心的局域长度, 因此随模型尺寸增大, 带边态密度升高, 中心态密度下降。带边为局域态, 带中心为扩展态的量子点(如  $W/V = 6$  的对角无序模型<sup>[10]</sup>)有同样的变化趋势。晶态模型(即  $W/V = 0$ ) 和非对角无序模型也发现了这种变化趋势, 但远不如对角无序模型明显, 并且伴随着带边移动。

上述结果证明小尺寸非晶模型(非晶纳米粒子)具有量子限制效应, 我们可称之为非晶量子点。

### 3. 非晶量子点的介电常数虚部 $\epsilon_2(\hbar\omega)$

为了进一步揭示非晶量子点与晶态量子点的区别, 我们研究了晶态和非晶态量子点的介电函数虚部  $\epsilon_2(\hbar\omega)$ 。求解本征函数相当费时, 因此我们仅研究了 29 原子、59 原子和 123 原子量子点, 它们的组态数分别是 6, 6, 2。

图 5 至图 7 分别示出晶态量子点、 $W/V = 6$  对角无序量子点和  $W/V = 1$  非对角无序量子点的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  曲线。  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  曲线的左端与费密能附近(能带中心)的态有关, 尾端与带边态有关。  $W/V$  相同的量子点,  $\int_0^\infty \hbar\omega \epsilon_2(\hbar\omega) d(\hbar\omega)$  基本相等, 与求和定则一致<sup>[11]</sup>;  $W/V$  不同的量子点, 由于没有随  $W/V$  的不同修正光学矩阵元  $P_{ii}$ , 积分值差别较大。晶态量子点的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  呈线状结构, 随颗粒尺寸减小, 分布变窄(对应于能带变窄), 并且峰值迅速升高。非晶量子点的  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  是连续谱。随无序度增大, 分布增宽, 峰值下降。并且随尺寸的变化趋势比晶态量子点平缓得多。从图 6 和图 7 还能看出局域态与扩展态的不同表现;  $W/V = 6$  的对角无序量子点带边为局域态(利用 Licciardello 等人<sup>[10]</sup>的  $g(L)$  数据及公式<sup>[12]</sup>  $g(L) \propto \exp(-L/L_{loc})$ , 可得  $L_{loc} = 1.3$ ), 中心是扩展态。因此  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  的极大值位置在最左端, 并且对尺寸变化十分敏感;  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  的尾端与局域态跃迁有关, 对尺寸变化不敏感。  $W/V = 1$  的非对角无序量子点, 能带中心是局域态, 带边是扩展态。  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  的尾端对应于扩展态至扩展态或扩展态至局域态的跃迁, 随尺寸减小迅速向中心

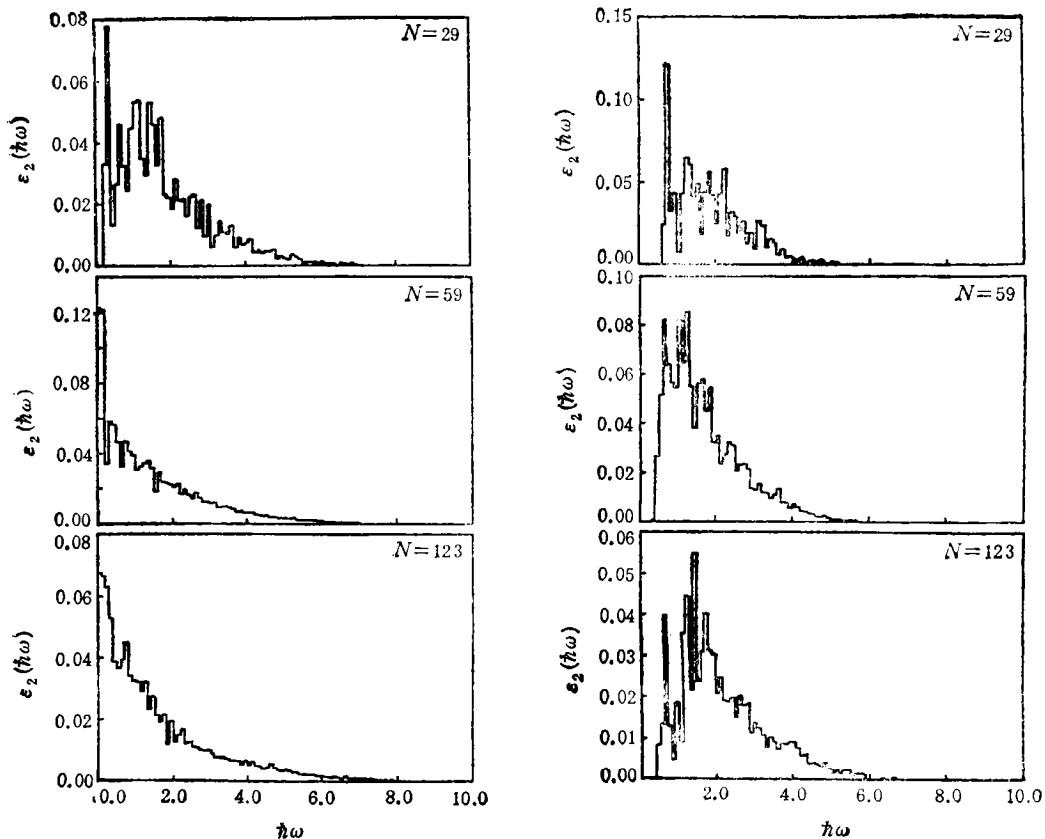


图 5  $W/V = 6$  对角无序模型的  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  说明同图 4      图 7  $W/V = 1$  非对角无序模型的  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  说明同图 4

靠近;左端的  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  与局域态有关,尺寸较大时,  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  较小,但随尺寸减小迅速增大. 从我们得出的 Thouless 数,可估算出局域长度  $L_{loc}$  在 0.6 至 3.1 之间. 尺寸较大时,不同能量的局域态占据在不同的区域,因此跃迁几率较小. 123 原子量子点(平均直径是 3.085)  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  的极大值在  $\hbar\omega = 1.5$  附近,  $\hbar\omega < 1$  的  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  只有较小的值,与这一点一致. 59 原子和 29 原子的量子点,平均直径  $d$  接近或小于局域长度,局域态与扩展态已没有差别,这时图 7 左端的  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  随尺寸减小以较快的速度增长.

#### 四、结 论

1.  $\delta V_{mn}$  均匀分布的非对角无序模型在能带中心处出现局域化.
2. 小尺寸非晶模型具有量子限制效应. 无序度较小时,非晶量子点的能带能看到展宽的分立峰结构;无序度较大时,能带是连续谱. 如果带边是扩展态,带宽随颗粒增大而增大;如果是局域态,当颗粒尺寸超过与局域长度有关的某一临界点时,带宽不发生变化,这时量子限制效应表现为态密度随颗粒尺寸增大向带边移动.
3. 非晶量子点与扩展态对应的  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  对尺寸变化相当敏感. 与局域态对应的

$\epsilon_2(\hbar\omega)$ , 当尺寸大于局域长度时,数值较小,并且随尺寸变化不大;当尺寸接近或小于局域长度时,局域态与扩展态已无差别,  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  随尺寸减小迅速上升。

- [1] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41**(1990), 477.
- [2] 邹炳锁,量子限域超微粒的合成、表征与光学特性研究,博士论文,吉林大学(1991).
- [3] A. Nakamura, T. Tokizaki, H. Akiyama and T. Kataoka, *J. Lumin.*, **53**(1992), 105.
- [4] M. Beaudoin, M. Meunier and C. J. Arsenault, *Phys. Rev.*, **B47**(1993) 2197; and the literatures cited there.
- [5] S. Kondo and T. Seki, *Mater. Sci. Eng.*, **B15**(1992), 133.
- [6] K. Nikolic and A. Mackinnon, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 6555.
- [7] 李道火、左都罗,科学通报,**38**,(1993),1054.
- [8] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**(1958), 1492.
- [9] H. Haydeck, *Sol. Stat. Phys.*, **35**(1980), 215.
- [10] D. C. Licciardello and D. J. Thouless, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**(1978), 925.
- [11] M.K.Gibbons, D.E. Logen and P.A. Madden, *Phys. Rev.*, **B38**(1988),7292.
- [12] Th Koslowski and W. van Niessen, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **4**(1992) 1093; 6109.
- [13] D. C. Licciardello and D. J. Thouless, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**(1975), 4157.
- [14] Y. C. Chang, and D. E. Aspnes, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12002.
- [15] G. D. Sanders and Y. C. Chang, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 9202.
- [16] F. Bassani and G. P. Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, (1975).



# SITE-DIAGONAL DISORDER AND OFF-DIAGONAL DISORDER AMORPHOUS QUANTUM DOTS ON DIAMOND LATTICE

ZUO DU-LUO LI DAO-HUO

*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics Academia Sinica, Hefei 230031*

(Received 26 July 1993)

## ABSTRACT

The theoretical studies about site-diagonal disorder and off-diagonal disorder amorphous quantum dots on diamond lattice are reported. We describe the electronic structures of the amorphous models by simple tight-binding Hamiltonian, solve the Hamiltonian equation by recursion method, and study the localization behavior from the sensitivity of eigenvalues to a change in boundary conditions. It is found that if the band edges of amorphous quantum dots are consisted of extended states, the changing tendency of the band widths with size are similar to that of crystal quantum dots; if they are consisted of localized states, the band widths do not change with size when the size is greater than a critical one, but the densities of states at the band edges increase with size. The imaginary part of dielectric function  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  of amorphous quantum dots is also studied. The  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  corresponding to extended state is sensitive to the change of size. The  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  corresponding to localized state has a small value and is insensitive to the change of size when the size is greater than localization length  $L_{loc}$ ; when the size is close to or less than  $L_{loc}$ , there are no differences between localized states and extended states, and  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  increases quickly with the decrease of size.

**PACC:** 7125M; 7320; 7340L