

用 B 样条技术研究半导体微晶中激子的量子受限效应*

惠 萍[†]

(广东教育学院物理系, 广州 510303)

(2004 年 12 月 22 日收到, 2005 年 2 月 7 日收到修改稿)

在有效质量近似(EMA)下,采用 B 样条技术和变分方法,分别研究较大 CdTe 球量子点(2.5—35nm)和较小 CdS 球量子点(0.25—3.5nm)中激子的量子受限效应,计算出 CdTe 和 CdS 球量子点中受限激子的基态能和束缚能随参数的变化规律,比较两种计算结果得到:(1)较大量子点中受限激子的基态能和束缚能对量子点边界和量子点外部介质的介电常数不敏感,但较小量子点中受限激子的基态能和束缚能对量子点边界和量子点外部介质的介电常数比较敏感;(2)在较强受限区域,大量子点与小量子点的激子基态能和束缚能的变化规律完全不同;(3)B 样条技术对于研究这种具有边界的束缚态系统是很精确的方法,这种方法特别适用于多层结构量子点系统的精确计算.

关键词: B 样条技术,量子受限效应,有效质量近似

PACC: 7135

1. 引 言

随着材料合成和生长技术的发展,如分子束外延生长、液胶化学合成^[1,2]、有机金属化学沉积法^[3,4]、热退火方法^[3]等,目前已可制备各种不同形状如盘状、环状、球状、椭球状等不同尺寸(几到几十纳米)的各类半导体微晶(量子点)结构,而且出现了复合颗粒的量子点,例如窄带隙包裹宽带隙半导体量子点 CdS/PbS,宽带隙包裹窄带隙半导体量子点 CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS 的双层结构,以及 CdS/HgS/CdS 的三层结构,其中最常见的是以近似球形结构居多.这些人造微晶结构有着区别于大块物质的光电性质,由于量子效应在这些微结构中起着支配作用,它的光电性质对其尺寸和镶嵌物质有很强的依赖关系^[5-7],因而可以通过尺寸和镶嵌物质来控制材料的光电性质,这为新型光电器件的研制提供了新的思路,因此对这些纳米材料的光学性质的解释也是理论工作者关注的热点.

理论上研究半导体量子点的电性质有很多方法,如有效质量近似(EMA)方法、紧束缚近似方法、经验赝势方法等,这些理论模型从一定程度上可以

定性或定量地解释量子点中受限激子吸收峰随着量子点的尺寸减小而蓝移的量子尺寸效应,但在考虑到量子点的介电性质与镶嵌物质的介电性质的不同^[6]对量子受限效应的影响的研究相对较少,特别是对于多层结构量子点,例如文献^[7]所研究的系统,这种考虑是必要的.另外在理论计算中,也很少有人考虑到波函数在量子点边界二阶导数的不连续性问题,因为采用一般的基函数较难解决这个问题,但对于精确计算,这种考虑是很重要的,采用 B 样条技术恰恰可以解决这个问题.

B 样条技术在很多领域具有广泛的应用,在物理学领域中,它广泛用于变分求解量子力学的运动方程.1973 年 Shore 采用 B 样条技术求解单粒子径向薛定谔本征值方程^[8],之后 Drouffe 和 Rabin 将其用于核物理和粒子物理的计算^[9,10].十几年来,采用 B 样条技术在进行原子和分子能谱的计算以及量子点光学性质的研究等方面都取得很大成功^[11-17].

本文在有效质量近似下,考虑上述提到的两种情况,采用 B 样条技术和变分方法研究球量子点中受限激子基态能量和束缚能的随量子点尺寸的变化特征,选择的最常见和最典型的较小的 CdS 量子点

* 广东省自然科学基金资助(批准号:33446),广东省教育厅自然科学基金,广东教育学院教授、博士专项科研经费资助的课题.

[†] E-mail: huiping519@tom.com

(0.25—3.5nm)^[18]和较大的CdTe量子点(2.5—35nm)^[4]作为研究对象,后者的尺寸刚好是前者尺寸的10倍.实验发现这两种纳米微晶的光学吸峰的量子尺寸效应差别较大,理论上这些光学吸峰被看成是由量子点中的激子(电子-空穴对)运动所产生的,实验数据的不同反映了量子点中激子的运动规律、边界效应以及镶嵌物质影响的不同.本文将理论计算结果与实验结果进行比较,并分析这两种量子点中激子的运动特性.

2. B样条展开方法

设量子点为球形结构,其半径为 r_0 ,激子是由电子-空穴对构成,设电子和空穴受到量子点边界作用等效于有限高度的方势垒 V_1 和 V_2 ,电子和空穴的有效质量分别为 m_1 和 m_2 .采用球坐标系,量子点中心为坐标原点,电子和空穴的坐标分别为 r_1 和 r_2 ,在有效质量近似(EMA)下,量子点系统的哈密顿量为

$$H = E_{\text{gap}} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{12}} \quad (1)$$

本文对方程(1)中的介电常数 ϵ 处理如下:当 r_1 和 $r_2 < r_0$ 时, $\epsilon = \epsilon_1$;当 r_1 和 $r_2 > r_0$ 时, $\epsilon = \epsilon_2$;当 $r_1 < r_0$ 和 $r_2 > r_0$ 或者 $r_1 > r_0$ 和 $r_2 < r_0$ 时, $\epsilon = (\epsilon_1\epsilon_2)^{1/2}$,这种处理方法可以推广到多层量子点结构的研究中.由于本文不对单个电子和空穴的能量进行计算,因此可设:当 $r_i > r_0$ 时, $V_1 = V_2 = V_0$;当 $r_i < r_0$ 时, $V_1 = V_2 = V_0 = 0$.在计算过程中 V_1 和 V_2 作为参数调节,使理论数据与实验结果一致.设量子点系统波函数展开形式为

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{k_1, k_2} C_{k_1, k_2} f_{k_1}(r_1) f_{k_2}(r_2) \Theta_{l_1, l_2}^{l_0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \quad (2)$$

其中

$$\Theta_{l_1, l_2}^{l_0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_1, m_2} C_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{l_0} Y_{l_1, m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2, m_2}(\hat{r}_2) \quad (3)$$

(3)式中的 $C_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{l_0}$ 为Clebsch-Gordan系数, L 为激子总角动量.(2)式中的径向函数用B样条基展开

$$f_k(r) = r^l e^{-\beta r} B_{n, k}(r), \quad (4)$$

其中 β 为变分参数, K 表示数组 $K = \{n, l\}$, $B_{n, k}(r)$ 为 k 阶B样条函数, k 阶B样条函数表达式为

$$B_{n, k}(r) = \frac{r - t_n}{t_{n+k-1} - t_n} B_{n, k-1}(r) + \frac{t_{n+k} - r}{t_{n+k} - t_{n+1}} B_{n+1, k-1}(r), \quad (5)$$

B样条函数最突出的特点是它的高度局域性和灵活性,每一个B样条函数仅仅分布在特定的区域,并且可以通过调整节点分布来改变B样条函数曲线的形状.

径向节点序列可表示为

$$\{t_1 \leq t_2 \leq t_3 \leq \dots \leq t_n \leq t_{n+1} \dots \leq t_{N+k}\}, \quad (6)$$

节点分布在 $r=0$ 到最大积分限 R 之间,由以上节点序列可构成 N 个 k 阶B样条函数.由(5)式可以看到,高阶B样条函数可以由低阶B样条函数展开获得,由第 n 和 $n+1$ 两个节点构成一阶B样条函数为

$$B_{n, 1}(r) = 1, t_n \leq r < t_{n+1}, \quad (7)$$

$$B_{n, 1}(r) = 0, r < t_n, r \geq t_{n+1}.$$

由(5)式还可以看到, $B_{n, k}(r)$ 是 $k-1$ 阶多项式,函数值分布在 $t_n \leq r < t_{n+k}$ 区域,函数形式完全取决于节点的分布.为了保证波函数在坐标原点的有限性,在坐标原点 $r=0$ 处选取 k 个节点重叠,其余节点为均匀分布.为了保证波函数在量子点边界二阶导数不连续,在量子点边界 $r=r_0$ 处取 $k-3$ 重节点,这样就保证了波函数在量子点边界处出现拐点,这是B样条函数基优越于其他基函数的特点,也是其他基函数较难做到的.理论上径向积分从 $0 \rightarrow \infty$,在实际计算积分时,只要积分限 R 取到足够大就可以保证能量收敛到所要求的精度.激子的基态能量和束缚能的计算公式分别为

$$E_{\text{exc}} = \langle \psi | H | \psi \rangle, \quad (8)$$

$$E_{\text{bind}} = \langle \psi | E_{\text{gap}} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V_2 | \psi \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle. \quad (9)$$

3. 计算结果和讨论

由于B样条函数分布的局域性和可塑性,在本文计算中,选择5阶B样条函数就可以得到很好的收敛结果,每一段样条函数只选择17个节点,即12个基,从这些数据可以看出,这种计算方法运算比较快而节省计算机的运行时间.

将CdTe量子点的理论计算结果在 $r_0 = 2.5-35.0\text{nm}$ 范围与实验结果进行比较如图1所示.

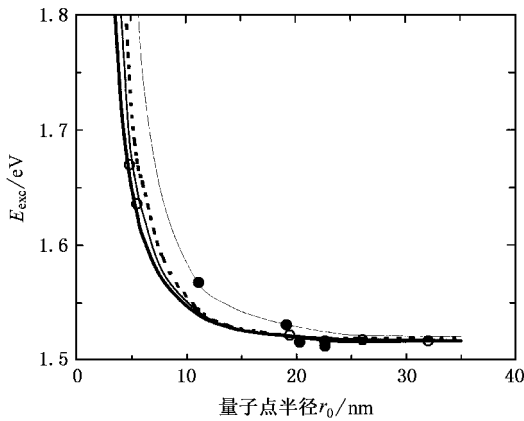


图1 CdTe量子点中激子的基态能量随势垒高度的变化曲线(空圆圈和实圆圈分别代表CdTe激子基态能量的实验值,最上面的断线对应 V_0 为无穷大,虚线对应 $V_0 = 10.0\text{eV}$,中间的细线对应 $V_0 = 5.0\text{eV}$,最下面的粗线对应 $V_0 = 1.0\text{eV}$)

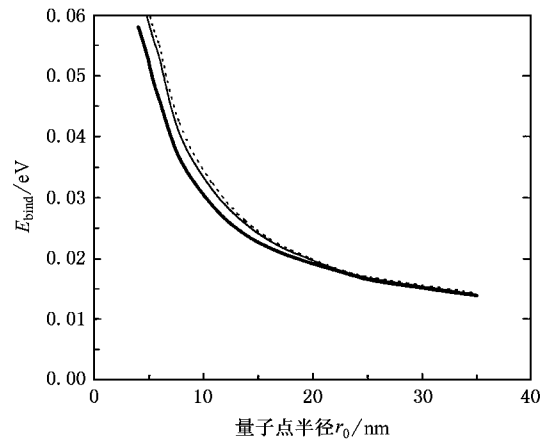


图2 CdTe量子点中受限激子的束缚能随量子点大小的变化曲线(最上面的虚线对应是 $V_0 = 20.0\text{eV}$,中间的细线对应 $V_0 = 10.0\text{eV}$,最下面的粗线对应 $V_0 = 1.0\text{eV}$)

图1空圆圈和实圆圈分别代表CdTe样品在 80°C 和 100°C 退火方法^[4]下观察到的激子基态能量的实验值,这种半导体物质基体带隙为 $E_{\text{gap}} = 1.52\text{eV}$ ^[4],为了将理论计算结果和原始实验数据进行比较,图1中的 E_{exc} 已经加上了带隙能 E_{gap} ,图1中粗实线与实验结果符合,对应的参数分别为 $V_0 = 1.0\text{eV}$, $\epsilon_1 = 10.9$, $\epsilon_2 = 7.5$, $m_1 = 0.11m_0$, $m_2 = 0.25m_0$ (m_0 是自由电子的质量).当较大程度增大受限势垒高度 V_0 值时,观察基态能量曲线的变化规律,图1中最下面的粗实线对应 $V_0 = 1.0\text{eV}$,中间的细线对应 $V_0 = 5.0\text{eV}$,虚线对应 $V_0 = 10.0\text{eV}$,最上面的断线对应 V_0 为无穷大.从图1可以看到:激子能量对势垒敏感度并不高.也就是说,对于CdTe这种较大量子点来说,边界效应对激子能量影响较小,为了说明这一点,我们计算了受限激子束缚能随势垒变化的曲线如图2所示.

由图2看到,在 $r_0 < 10\text{nm}$ 的强受限区,束缚能随着 r_0 减小而单调快速增加,势垒 V_0 越高束缚能越大,但随着势垒增高,束缚能对势垒高度的敏感度却迅速降低.这是因为电子和空穴在大量子点内部较大的空间中运动,库仑相互作用能对势垒高度不敏感.

对于CdS小量子点来说,激子的束缚能的行为却明显不同,如图3所示.比较图2和图3可以看到:CdS小量子点中激子的束缚能约为CdTe量子点中激子束缚能的5—10倍;CdTe大量子点中激子束缚能随着量子点尺寸减小而单调上升;CdS小量子

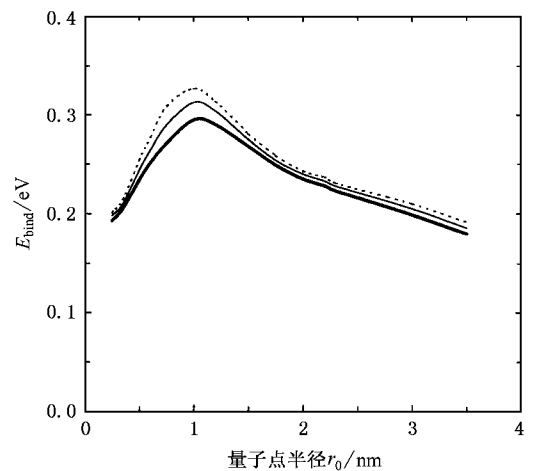


图3 CdS量子点中激子的束缚能随着量子点半径的变化曲线(粗实线对应 $V_0 = 0.58\text{eV}$,细实线对应 $V_0 = 0.68\text{eV}$,虚线对应 $V_0 = 0.78\text{eV}$)

点中激子的束缚能在强受限区 $0.5\text{—}2.0\text{nm}$ 范围有较大值,在接近零半径时却回落到接近基体束缚能.从如图3看到:相对于CdTe大量子点,当较小幅度改变 V_0 时,在强受限区CdS小量子点的束缚能对势垒高度仍然相当的敏感.

对比两种量子点中激子基态能量,随着量子点半径的减小,CdTe量子点基态能量快速增长趋势仍然不变,但CdS小量子点基态能量却出现不同现象,如图4所示.

为了将理论计算结果和原始实验数据进行比较,图4中的 E_{exc} 没有加上带隙能 $E_{\text{gap}} = 2.5\text{eV}$ ^[19].当粗实线与实验结果^[18]符合时,对应的参数分别为

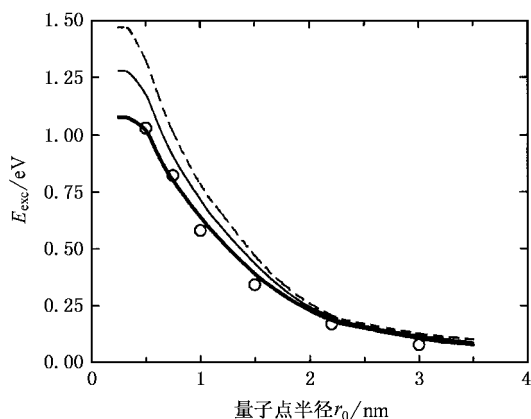


图4 CdS量子点中激子的基态能量随着量子点半径的变化曲线(空圆圈代表实验结果^[18]粗实线对应 $V_0 = 0.58\text{eV}$,细实线对应 $V_0 = 0.68\text{eV}$,虚线对应 $V_0 = 0.78\text{eV}$)

$V_0 = 0.58\text{eV}$, $\epsilon_1 = 5.5$, $\epsilon_2 = 3.0$, $m_1 = 0.20m_0$, $m_2 = 0.86m_0$.当较小幅度增加势垒高度分别为 $V_0 = 0.58\text{eV}$, $V_0 = 0.68\text{eV}$, $V_0 = 0.78\text{eV}$ 时,基态能量曲线有明显提高,即CdS小量子点的 E_{exc} 对 V_0 十分敏感.当量子点半径减小为 0.5nm 时, E_{exc} 出现趋于常数的现象,这种实验现象在CdSe和PbS等量子点中都观察到过^[19,20],对于这种现象解释如下:

1)根据激子玻尔半径的公式 $a_0 = 0.0529\epsilon m_e / (m_1^{-1} + m_2^{-1})$,得到CdS量子点的 $a_0 = 3.26\text{nm}$,当CdS量子点的半径 $r_0 \ll a_0$,波函数基本分布在量子点之外的介质中,激子几乎不受势垒的束缚,导致了在 $r_0 \ll a_0$ 区域激子能量对量子点的尺寸不敏感,量子尺寸效应消失, E_{exc} 接近一个常数,这个常数取决于量子点周围介质的电性质.计算本文CdTe量子点的玻尔半径为 $a_0 = 6.92\text{nm}$,由于实验制备的这种CdTe量子点很大,它不满足 $r_0 \ll a_0$ 的情况,在实验范围不会出现“常数”,即量子尺寸效应消失的现象.

2)CdTe量子点中激子波函数基本分布在量子点以内,向量子点外部渗透很小,受量子点外部环境影响也很小,这一点通过表1可以看出:当较大幅度改变 ϵ_2 的值时,激子能量基本不变,这说明激子基

本没有向量子点外渗透.与此相反,小量子点CdS中激子基态能量随 ϵ_2 的变化有明显改变,说明激子波函数向量子点外部渗透很多.

表1 量子点半径 $r_0 = 5\text{nm}$ 激子基态能量随 ϵ_2 的变化情况

CdTe	ϵ_2	10.9	7.9	4.9
$r_0 = 5\text{nm}$	E_{exc}/eV	1.6584	1.6584	1.6582
CdS	ϵ_2	7.0	5.0	3.0
$r_0 = 0.5\text{nm}$	E_{exc}/eV	1.08	1.06	1.01

另外,相对于参数 V_0 和 ϵ_2 有些不同的是两种量子点的 E_{exc} 对空穴的有效质量 m_2 都比较敏感(见表2),而且发现CdTe量子点的 E_{exc} 随着 m_2 的减小敏感程度增加;CdS量子点的 E_{exc} 随着 m_2 的减小敏感程度减小.

表2 量子点半径 $r_0 = 5\text{nm}$ 激子基态能量随 m_2 的变化情况

CdTe	m_2/m_0	0.35	0.25	0.15
$r_0 = 5\text{nm}$	E_{exc}/eV	1.64	1.66	1.70
CdS	m_2/m_0	0.86	0.76	0.66
$r_0 = 0.5\text{nm}$	E_{exc}/eV	1.02	1.10	1.12

4. 结 论

从上述研究发现B样条技术对于大小量子点的研究都适用,特别对于强受限(小量子点)区域的研究,由于波函数向外渗透比例较大,B样条函数对边界上波函数的处理更具有优越性,利用B样条函数在量子点边界的处理技术,使理论结果与实验结果符合得更好.从计算结果可以看到,当量子点很大时(如CdTe量子点),量子点外部介质的介电常数对激子基态能量影响很小,当量子点的尺度很小(只是晶格常量的几倍时,如CdS量子点),量子点的介电性质与其相应基体材料介电性质的不同对激子能量带来的影响是相当明显的,因此本文这种分层次采用不同介电常数的方法很适用多层结构量子点的精确计算.

[1] Chestnoy N, Hull R and Brus L E 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 2237

[2] Xu L, Ma Y and Li M H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 877 (in Chinese)

[徐岭,马懿,李明海 2002 物理学报 **51** 877]

[3] Hodes G, Albu-Yaron A, Decker F and Motisuke P 1987 *Phys. Rev.* **B36** 4215

[4] Ramirez-Bon R, Espinoza-Beltrán F J, Azpe-Chávez H et al 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 5461

[5] Borrelli N F, Hall D W, Holland H J and Smith D W 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 5399

[6] Luo Y, Wang N Z and Ma B K 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 729 (in

- Chinese] 罗 莹、王诺楨、马本昆 1999 物理学报 **48** 729]
- [7] Shi J J 2002 *Chin. Phys.* **11** 1286
- [8] Shore B W 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 3855
- [9] Drouffe J M and Itzykson C 1978 *Phys. Rep. C* **38** 133
- [10] Rabin J M 1982 *Nucl. Phys. B* **201** 315
- [11] Xi J H , Wu L J , He X H *et al* 1992 *Phys. Rev. A* **46** 5806
- [12] Qiao X H , Rao J G and Li B W 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2104 (in Chinese] 乔豪学、饶建国、李白文 1997 物理学报 **46** 2104]
- [13] Martin F 1999 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **32** R197
- [14] Shi T Y , Qiao H X and Li B W 2000 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33** L349
- [15] Rao J G *et al* 1997 *Phys. Rev. A* **55** 1050
- [16] Shi T Y , Zheng Z J and Li B W 2004 *Modern Physics Letter B* **18** 113
- [17] Hui P 2000 *Chin. Phys.* **9** 846
- [18] Wang W L and Herron N 1990 *Phys. Rev. B* **42** 7253
- [19] Lippens P E and Lannoo M 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10935
- [20] Rossetti R , Ellison J L , Gibson J M and Brus L E 1984 *J. Phys. Chem.* **80** 4464

Studies of quantum confinement effects of excitons in semiconductor crystallites with the B-spline Technique *

Hui Ping[†]

(Department of Physics , Guangdong Education Institute , Guangzhou 510303 , China)

(Received 22 December 2004 ; revised manuscript received 7 February 2005)

Abstract

The behaviors of the ground-state energies and binding energies of the confined excitons in larger CdTe quantum dots (2.5—35nm) and the smaller CdS quantum dots (0.25—3.5nm) are studied variationally by means of the B-spline technique based on the effective mass approximation method. It is shown from the studies that (1) The ground-state energies and binding energies of the confined excitons in the larger quantum dots are not sensitive to the barrier height of potential and the dielectric constant of surrounding material as compared to those of small quantum dots ; (2) The behaviors of the ground-state energies and binding energies of the confined excitons in larger quantum dots are very different with those of smaller quantum dots (3) The B-spline technique is a better one to describe the status of excitons confined by quantum wall or well , and this method is fit to calculate the multi-layer quantum dot accurately.

Keywords : B-spline technique , effective mass approximation , quantum confinement effects

PACC : 7135

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Provincial , China (Grant No. 33446) , the Natural Science Foundation of the Education Department of Guangdong Province of China and the Appropriate Researching Fund for Professors and Doctors , Guangdong Institute of Education.

[†] E-mail : Huiping519@tom.com