

CdSe 量子点系统的库仑相互作用能的量子尺寸效应^{*}

惠 萍¹, 黄纲明²

(1. 广东教育学院物理系, 广东 广州 510303;

2. 中山大学物理系, 广东 广州 510275)

摘 要: 用有效质量近似 (EMA) 模型模拟 CdSe 半导体微晶量子点系统, 计算激子的基态能量以及系统的库仑相互作用能。在量子点的尺寸为 0.25~2.5 nm 的区域内, 将计算结果与实验结果进行比较显示: ① 激子的基态能量在整个区域与实验结果符合得很好; ② 系统的库仑相互作用能具有明显的量子尺寸效应; ③ 包围量子点的外部介质的介电常数对库仑相互作用能的影响十分显著。计算结果表明: 在 CdSe 量子点系统的研究中, 考虑量子点内外介电常数的不同是必要的, 系统的库仑相互作用能对激子的基态能量的贡献是十分重要的。

关键词: 量子点; 介电常数; 有效质量

中图分类号: O471.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 04-0038-03

半导体微晶量子点的基态能谱的量子尺寸效应被广泛地研究^[1-4]。准球 CdSe 量子点也是被广泛研究的对象之一。由于其基态能谱已被实验测定出来, 使理论研究结果有了与实验结果对比的机会。理论上, 有很多人采用各种方法对 CdSe 量子点的基态能谱的量子尺寸效应作了很多研究工作, 例如, 平面波半经验势方法、EMA 模型和紧束缚方法等。但这些理论结果与实验符合的不理想, 例如, 文献 [2] 采用平面波半经验势方法, 在考虑了库仑相互作用能后, 得到最好的计算的结果与实验结果差别仍然很大, 为了克服这种方法的缺陷, Marin 等^[3]用 EMA 模型所得到的计算结果在较大的量子点尺寸区域与实验结果符合得很好, 但在较小尺寸区域与实验结果不一致, 分析其主要原因是: ① 径向波函数的形式过于简单, 不能描述量子点中激子的复杂的状态; ② 没有考虑量子点的介电常数 ϵ_1 随量子点的尺寸 r_0 的变化; ③ 没有考虑波函数向量子点外部的渗透; ④ 忽略了量子点外部介质的介电常数不同对库仑相互作用能的影响。本文采用 EMA 模型, 在考虑上述因素的基础上, 用变分法计算束缚在有限高势阱中的 CdSe 量子点系统激子的基态能量和库仑相互作用能。在计算中, 激子的径向波函数采用 B 样条基函数展开。B 样条函数基具有简单、光滑和灵活等优点^[5,9], 文献 [7] 将它用于计算半导体微晶中量子点系统激子的基态

能量, 计算结果与实验符合得很好, 采用 B 样条函数基是本方法的一个独到之处。

1 EMA 模型

激子是由电子和空穴组成, 设它们的有效质量分别为 m_1 和 m_2 , 在 EMA 模型中, 激子系统的 Hamiltonian 为

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

其中, ϵ 是介电常数, 电子与空穴之间的距离 r_{12} 可按球谐函数 $Y_{lm}(r_1)$ 展开

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{r}_1) \cdot Y_{lm}(\hat{r}_2) \quad (2)$$

r_1 和 r_2 是电子和空穴相对于球量子点中心的距离, 拉普拉斯算符表达式为

$$-\nabla_i^2 = -\frac{d^2}{dr_i^2} - \frac{2}{r_i} \frac{d}{dr_i} + \frac{l_i^2}{r_i^2}, \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

设 ϵ_1 是量子点内部介质的介电常数, ϵ_2 是包围量子点的外部介质的介电常数, r_0 是量子点的半径。 $(\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2}$ 是交叉区域 ($r_1 < r_0$ 和 $r_2 > r_0$ 或 $r_1 > r_0$ 和 $r_2 < r_0$) 有效介电常数。在方程 (3) 中的 l_i 是单粒子的轨道角动量。 V_1 和 V_2 分别是电子和空穴所受束缚的势阱边缘的高度, 束缚势是由微晶材料及

* 收稿日期: 2004-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10174098); 广东省自然科学基金资助项目 (33446); 广东教育学院教授、博士科研专项经费资助项目

作者简介: 惠萍 (1962 年生), 女, 教授, E-mail: huijing519@tom.com

其环境所决定的。设系统的波函数写成

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{K_1 K_2} C_{K_1 K_2} f_{K_1}(\mathbf{r}_1) f_{K_2}(\mathbf{r}_2) \Theta_{l_1 l_2}^{j_0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$$
$$\Theta_{l_1 l_2}^{j_0}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_1 m_2} C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{j_0} Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) \quad (4)$$

其中, $C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{j_0}$ 是 Clebsch Gordan 系数, L 为总角动量。径向波函数用 B 样条函数基 $B_{n,k}(r)$ 展开

$$f_K(r) = r^l e^{-\beta r} B_{n,k}(r) \quad (5)$$

方程 (5) 中, β 是变分参数, K 表示一对数组 ($K = \{n, l\}$), $B_{n,k}(r)$ 是 K 阶 B 样条函数, 设径向波函数分布在 $r=0$ 到 $r=R$ 的范围, 样条函数节点的次序为 $\{0 = t_1 = t_2 = t_3 = \cdots = t_k \leq \cdots \leq t_n \leq t_{n+1} \cdots \leq t_{n+k} = R\}$ 。节点选取方法: 在波函数在 $r \rightarrow 0$ 时非常陡的区域, 节点可以相互重合, 随着 r 的增大, 波函数变化缓慢, 节点可以越来越稀疏, 只要 R 足够大, 就可以保证波函数的分布范围。薛定谔本征值方程的矩阵形式为:

$$HC = ESC$$

E 和 C 是本征值和本征矢。 H 和 S 分别是 Hamiltonian 矩阵和交迭矩阵。通过 Hamiltonian 矩阵对角化可以得到本征值和本征态, 本征值即是激子的基态和激发态的能量。

2 介电常数

量子点的介点常数 $\epsilon_1 = \epsilon^{\text{dot}}(r_0)$ 随着量子点的尺寸的变化规律为^[2]

$$\frac{1}{\epsilon^{\text{dot}}(r_0)} = \frac{1}{\epsilon^{\text{dot}}_{\infty}(r_0)} - \chi(r_0) \left[\frac{1}{\epsilon^{\text{dot}}_{\infty}(r_0)} - \frac{1}{\epsilon^{\text{dot}}_{\infty}(r_0) + 3.5} \right] \quad (6)$$

其中, $\epsilon^{\text{bulk}}_{\infty} = 6.2$ 是大块 CdSe 半导体材料的介电常数。(6) 式中

$$\epsilon^{\text{dot}}_{\infty}(r_0) = 1 + \frac{\epsilon^{\text{bulk}}_{\infty} - 1}{1 + (0.375 \text{ nm}/r_0)^{1.2}} \quad (7)$$

其中, 系数 $\chi(r_0)$ 随着量子点的尺寸 r_0 的变化而变化的, 例如, 对于 r_0 分别为 1.923, 1.462, 1.032 和 0.639 nm, $\chi(r_0)$ 的值分别为 0.348、0.282、0.212 和 0.139。

3 计算结果的讨论分析

参照文献 [3], 选取电子和空穴的有效质量分别为 $m_1 = 0.135m_0$ (m_0 为电子的质量), $m_2 = 0.410m_0$ 。 ϵ_1 由公式 (6) 决定, 在 0.5 ~ 2.5 nm 区间, ϵ_1 的变化范围为 4.5 ~ 6.5。 $\epsilon_2 = 1.5$, $E_{\text{gap}} = 1.74 \text{ eV}$ ^[2]。选取 $V_1 = V_2 = 0.68 \text{ eV}$, 计算激子的基态能

量与实验结果进行比较, 如图 1 所示, 圆形点是实验结果, 粗线表示计算结果^[2]。比较上面的两种结果看到: 理论结果在整个区域与实验结果符合得很好, 计算结果与实验数据的平均差在 0.04 eV 以内; 计算结果还预示: 当 CdSe 量子点半径 $r_0 < 0.5 \text{ nm}$ 时, 激子基态能量趋于常数 2.96 eV, 这时基态能量的量子尺寸效应消失, 这不同于文献 [4] 中急速上升的计算结果 (见图 1 中的虚线)。这一理论预言可以被文献 [1] 中的 CdS 量子点和 PbS 量子点实验结果证实, 在文献 [1] 中, 当量子点半径持续减小时, 实验测得的能量谱趋于常数, 量子尺寸效应出现消失的现象。

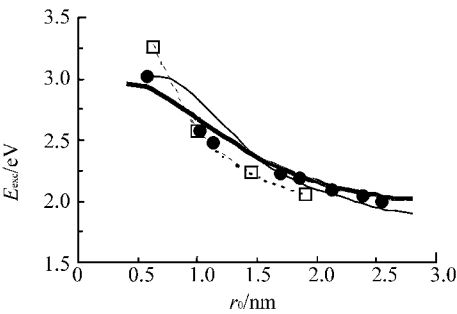


图 1 CdSe 量子点系统激子的基态能量的量子尺寸效应
Fig 1 Quantum size effects on the exciton energy of the CdSe dots

观察图 1 中的细线^[3], 发现计算结果在量子点半径较小的区域与实验相差较大, 为了分析其原因, 本文做了以下工作: ① 首先考虑量子点的介电常数 ϵ_1 随量子点的尺寸 r_0 的变化对激子基态能量产生的影响, 计算结果表明: 当考虑介电常数 ϵ_1 的量子点的尺寸效应和保持 $\epsilon_1 = 6.2$ 为常数不变时, 在整个区域计算结果的最大差别仅为 0.05 eV 左右, 这说明量子点 CdSe 量子点的介电常数的尺寸效应不是影响激子的基态能量的最重要的因素, 这一结论与文献 [3] 的判断是一致的; ② 其次考虑介电常数在量子点内外的不同对系统的库仑相互作用能的影响, 库仑相互作用能 E_C 表达式为

$$E_C = \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{12}} | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (8)$$

从公式 (8) 看到, 库仑相互作用能不仅与介质的介电常数有关, 也与波函数的分布有密切的关系。计算库仑相互作用能与介电常数 ϵ_2 的关系如图 2 所示, 从图 2 中看到, 在 $r_0 < 1.5 \text{ nm}$ 区域, 库仑相互作用能随着包围量子点的外部介质的介电常数 ϵ_2 的增加而迅速下降, 这说明库仑相互作用能对介电常数 ϵ_2 是十分敏感的; 在 $r_0 > 1.5 \text{ nm}$ 区域, 库仑相互作用能对介电常数 ϵ_2 敏感程度明显下降。

其原因是：当量子点 r_0 足够大时，激子基本在量子点内部运动，很少渗透到外部，因此外部介质对库仑相互作用能的影响不大，这是库仑相互作用能对介电常数 ϵ_2 敏感程度明显下降的原因；相反，当量子点 r_0 足够小时，激子渗透到量子点外部运动几率增大，库仑相互作用能对介电常数 ϵ_2 是十分敏感的，量子点外部介质的介电常数对库仑相互作用能的影响变得十分重要。

图 2 还显示：当 ϵ_2 较小时，库仑相互作用能的量子尺寸效应十分明显；当 ϵ_2 较大时，库仑相互作用能的量子尺寸效应不明显。图 2a 线在 $r_0 = 0.7 \sim 1.5 \text{ nm}$ 小量子点区间，库仑相互作用能较大，而图 1 中的细线刚好在 $r_0 = 0.7 \sim 1.5 \text{ nm}$ 与实验结果出现较大差别，这说明考虑包围量子点外部介质

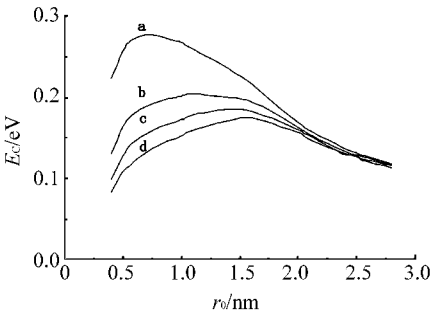


图 2 库仑相互作用的量子尺寸效应，

线 a, b, c, d 对应 $\epsilon_2 = 1.5, 3.0, 4.5, 6.0$

Fig.2 Quantum size effects on the coulomb interaction energy

的介电常数对库仑相互作用能影响刚好弥补了文献 [3] 理论计算结果的缺陷，获得了与实验相符合的结果。由此推断，量子点外部波函数的分布和介质的介电常数对库仑相互作用能的贡献是直接影响激子基态能量计算结果的主要因素之一。

参考文献:

[1] WANG W L, HERRON N. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters[J] . Phys Rev(B) , 1990, 42: 7253.

[2] WANG W L, ZUNGER A. Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots[J] . Phys Rev(B) , 1996, 53: 9579.

[3] MARIN J L, RIERA R, CRUZ S A. Confinement of excitons in spherical quantum dots[J] . Phys Condens Matter, 1998, 10: 1349.

[4] LIPPENS P E, LANNOO M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites[J] . Phys Rev(B) , 1989, 39: 10935.

[5] 惠萍, 谭忠民, 史庭云. 一维和二维多势阱能谱的 B-Spline 计算[J] . 计算物理, 2001, 18: 259.

[6] 惠萍, 卢春燕. 一维四势阱能谱和波函数的 B-Spline 计算[J] . 广东教育学院学报, 2002, 2: 27.

[7] HUI P, SHI T Y, BAO C G, Investigation of the dynamical parameters of the exciton confined in CdS spherical quantum dots with the B-spline technique[J] . Communications in Theoretical Physics, 2003, 39: 341.

Quantum Size Effects on the Coulomb Interaction Energy of Electron and Hone in the CdSe Semiconductor Crystallites Quantum Dots

HUI Ping¹, HUANG Gang ming²

(1. Department of physics, Guangdong Education Institute, Guangzhou 510303, China;
2. Department of physics, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The effective mass approximation (EMA) model is used to describe CdSe semiconductor crystallites quantum dots, and calculate the exciton ground state energy and Coulomb interaction energy of the electron with hone. Exciton energies as a function of the dots radii are calculated and compared with experimental and other theoretical data. The results of the excitation energy are in good agreement with experimental data in the all the regions than other ones. The Coulomb interaction energy of the system is size dependent. Dielectric constant outside the dots affects Coulomb interaction energy of the system clearly. It is turn out that consideration the deference of dielectric constant between inside and outside of the dots is necessary.

Key words: quantum dots; dielectric constant; effective mass approximation