

半导体量子点电子结构理论研究的进展

吴晓春 陈文驹

(南开大学现代光学研究所,天津 300071)

摘要 半导体量子点材料由其具有重要的理论研究意义和潜在的巨大应用前景而成为当今理论和材料研究的热点. 本文综述了半导体量子点材料电子结构的理论研究发展进程.

关键词 半导体量子点,电子结构,尺寸效应,EMA 模型

1 半导体量子点材料的发展历史

半导体量子点材料的历史最早可追溯到作为光催化剂的半导体胶体. 当时为了提高光催化活性而减小粒子的尺寸(增大其表面积)时,就发现随着粒子尺寸的减小,粒子的颜色发生了变化.例如,体相呈橙色的 CdS 随着粒径的减小而逐渐变成黄色、浅黄色,直至白色,但当时并未对这一现象进行深入研究. 1962 年,日本理论物理学家 Kubo 提出了金属颗粒的量子尺寸效应,使人们从理论上对这个效应有了一定认识,并开始对一些材料(包括半导体)进行了相应的研究. 但直到 80 年代初期,对半导体量子点材料的研究还未形成规模. 促使人们开始大规模进行这方面研究的起因,源于 1983 年

美国 Hughes 研究所的 R. K. Jain 和 R. C. Lind 发表的一篇论文. 他们在市售的 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 半导体微晶掺杂的光学滤波玻璃上观测到了很高的三次非线性光学效应 (1.3×10^{-8} esu) 和快速的光响应(皮秒量级),可望在超高速的光运算、全光开关和光通信等方面具有广阔的应用前景. 正是以这篇文章为契机,科学工作者们开始积极投身到这一领域中来,从而提出了半导体量子点量子尺寸效应的理论——当半导体材料从体相逐渐减小至一定临界尺寸以后,其载流子(电子、空穴)的运动将受限(类似于在箱中运动的粒子),导致动能的增加,相应的电子结构也从体相连续的能带结构变成准分裂的能级(类似于分子),并且由于动能的增加使原来能隙增大(即光吸收向短波方向移动),粒径越小,移动越大(见图 1).

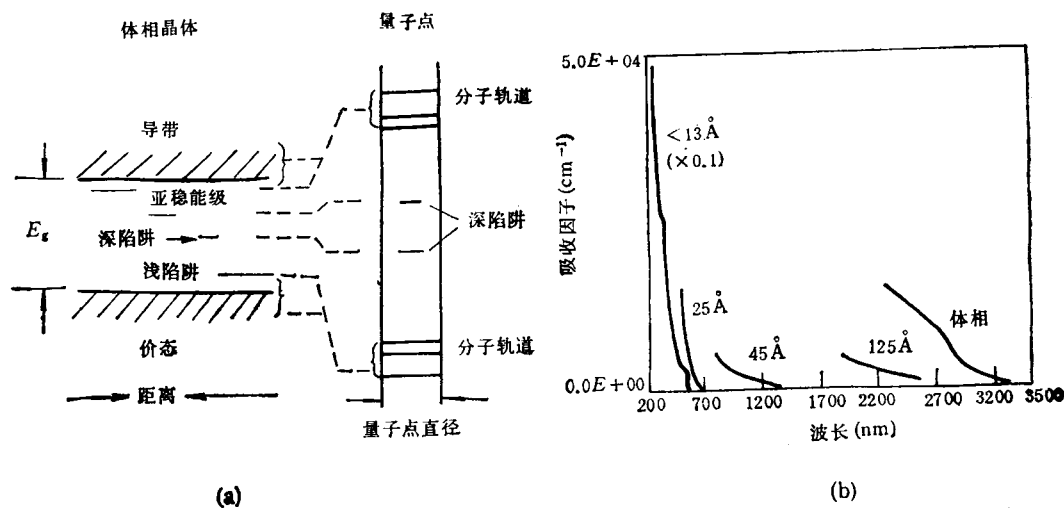


图 1

(a) 从体相到量子点电子能级结构变化的示意图^[1]; (b) PbS 量子点紫外可见吸收光谱随尺寸的变化^[2]

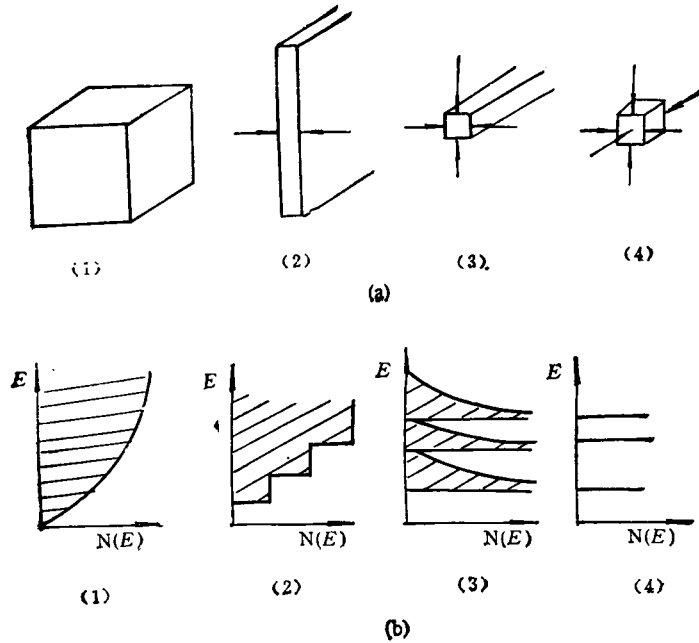


图2 [E: 电子能量; N(E): 电子态密度]

(a) 半导体材料受限维度变化的示意图[(1)体相半导体,(2)量子阱,(3)量子线,(4)量子点]^[13];
 (b) 半导体材料受限维度对电子态密度影响的示意图[(1),(2),(3),(4)同上]^[13]

从图1就不难解释人们最初看到的CdS胶体颜色随粒径的变化了。更为可喜的是,人们现在仅通过控制量子点的尺寸就可以调节其能隙的大小来满足不同的需要。半导体量子点材料已成为当今“能带工程”的一个重要组成部分。

在这里略谈一下量子点材料的名称也是很有意思的。量子点材料的研究是一个涉及多学科的交叉领域的研究,因而其名称也是多种多样的。例如,胶体化学家称之为胶体颗粒;晶体学家称之为微晶;材料学家称之为超微粒;原子分子物理学家称之为团簇、大分子;由于这种临界尺寸多发生在纳米范围,许多人又称之为纳米材料;固体和理论物理学家则形象地称之为量子点。我们认为量子点这个名称最能概括出其本质特性。顾名思义,量子点即是将材料的尺寸在三维空间进行约束,并达到一定的临界尺寸(抽象成一个点)后,材料的行为将具有量子特性(类似在箱中运动的粒子),结构和性质也随之发生从宏观到微观的转变。用这个名称又可与另外两种低维材料量子阱、量子线很好

地进行对照,使我们对尺寸效应有更深刻的认识,如图2所示。量子点是三维空间的受限,因而量子效应比其他两个更明显。

对理论物理学家来说,从宏观的能带理论出发,用在箱中运动的粒子来进行尺寸效应的修正是很好的模型。理论处理得到的结果一方面为积极有效地开展实验和应用研究提供了理论指导,另一方面也使我们对量子点本质的认识上升到一定的理论高度。例如上面提到的临界尺寸,其明确的物理含意就是由理论学家给出的,并在实验中得到了验证。

2 半导体量子点电子结构理论研究的进展

由于量子点结构处于宏观固体和微观分子的中介状态,其电子结构经历了从纯固体的连续能带到类分子的准分裂能级,因而其电子结构的研究可以从两方面入手。一种是从分子体系向量子点结构的过渡,另一种是从固体能带理论出发向量子点结构的演变。前一种用得比

较少,如 Y. Wang^[2] 采用的原子轨道线性组合成分子轨道的方法计算了 PbS 量子点电子结构的变化. Y. Wang 采用一维有机共轭链作类比,当链从无限链变到有限链并不断减小时,带隙形成并逐渐增大 (HOMO-LUMO 能隙),而且出现分立的吸收. 计算结果显示出在非常小的量子点,类分子的特征出现. 采用团簇模型和双曲线能带模型的计算结果与实验结果比较接近. 后一种是基于当今发展得比较完善的各种固体能带的理论方法,如有效质量近似(EMA),经验的紧束缚方法 (ETBM),有效键级方法 (EBOM), $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰法,经验的赝势方法 (EPM) 等. 在这些方法中,比较直观的,使用得最多的是 EMA 方法. 许多理论工作者对其进行了不断改进. 从 EMA 方法的不断改进中,我们可以看到量子点电子结构理论不断发展.

本文主要介绍 EMA 方法的发展,并和其他方法扼要地作一下对比. 关于量子点的理论研究主要是美国、日本、德国和俄国的理论工作者开展的,我国在这方面的研究工作比较少^[3].

上面说到的临界尺寸是由材料的体相激子玻尔半径来决定的,因而我们先介绍一下激子的概念. 体相半导体的能带一般是由空的导带和填满电子的价带组成,二者之间隔着禁带(禁带宽度通常称为带隙). 当半导体吸收光时,价带上的电子将被激发到导带上去,在价带上留下一个空穴,从而生成自由电子和空穴. 当考虑电子和空穴的库仑吸引作用后,将形成束缚的电子空穴对,并由于这种吸引作用而使其位于禁带中靠近导带底的亚稳能级上[见图 1a]. 通常情况下空穴的有效质量比电子大,因此构成电子在空穴周围旋转的形态,非常类似于电子在具有正电荷的原子核周围旋转的氢原子的形象. 把这种束缚的电子空穴对就称作激子,同氢原子类似,激子的半径就称作激子玻尔半径. 载流子之间的库仑作用越强,则激子束缚能越大,激子就越稳定.

量子点电子结构最早期的理论工作是1982年由 L.A.L. Efros 和 L. A. Efros 做的^[4]. 他们采用 EMA 方法,假定球形量子点,抛物线

型能带结构及球形对称无限势阱,进行电子能级的计算. 量子点按微粒半径 R 和体相激子玻尔半径 a_B 之比分成三种受限情况.

(1) $R \gg a_B$ 属于激子受限(弱受限). 在此区域,激子作为一个准粒子的特征被保留下来了,但激子的平移自由度因受限被修饰. 在此条件下,库仑项为主要项,动能项较小,使得激子能量仅有微小增加. 最低激子能量的蓝移 ΔE 为 $0.67\hbar^2\pi^2/2MR^2$, M 为激子平移质量,等于 $m_e^* + m_h^*$, m_e^* , m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量. 0.67 为考虑粒子粒径分布的 Lifshitz-Slesov 校正项.

(2) $a_h \ll R \ll a_e$ (a_e, a_h 分别为电子、空穴的玻尔半径, $a_h + a_e = a_B$). 为电子受限,空穴通过库仑势与电子发生相互作用(中等程度受限), ΔE 为 $\hbar^2\pi^2/m_e^*R^2$.

(3) $R \ll a_h, R \ll a_e$ (即 $R \ll a_B$) 为电子,空穴分别受限(强受限). 即二者的空间关联性很小,因此库仑项很小(可忽略),动能项占主导. 动能项通过求解粒子在球形对称的无限深势阱中运动的模型求得. 量子化后的能量为 $E_{l,n} = E_g + \hbar^2 \cdot \phi_{l,n}^2/2\mu R^2$, μ 为电子,空穴的折合质量, $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, $\phi_{l,n}$ 为球形贝塞耳函数的根. $n=1,2,3,\dots, l=0,1,2,\dots, n-1$, 第一项 E_g 为体相带隙,第二项为尺寸受限造成的动能增加和能级量子化. 对最低的 $1s$ 激发态, $\phi_{0,1} = \pi$, 其向高能端移动的能量 ΔE 为

$$\Delta E = E_{0,1} - E_g = \hbar^2 \cdot \pi^2/2\mu R^2. \quad (1)$$

L. AL. Efros 和 L. A. Efros 的理论工作可以说是开创性的,因为它是尺寸效应对量子点电子结构影响的第一篇理论计算,并给出了判断尺寸受限的标准(激子玻尔半径)和尺寸受限造成的能量增加和能级量子化. 以后的许多理论工作也是在此模型基础上进一步开展的.

L. E. Brus^[5] 采用了上面模型的假定,并引入了库仑屏蔽势,采用变分计算. 在强受限条件下,得出

$$E(R) = E_g + \hbar^2\pi^2/2\mu R^2 - 1.8e^2/\epsilon_2 R$$

+ small polarization term, (2)

式中 $E(R)$ 为最低量子化能量, ϵ_2 为量子点材料的介电常数, 第二项为量子受限项, 第三项为库仑项, 最后一项为表面极化项(通常情况下较小)。尽管(2)式是强受限条件下得出的结论, 但我们可以从定性的角度看一下各项作为量子点半径 R 的函数的演变关系。量子受限项与 $1/R^2$ 成正比, 而库仑势与 $1/R$ 成正比, 二者都随 R 的减小而增大。前者导致能量向高能方向移动(蓝移), 后者导致能量向低能方向移动(红移)。在 R 较大时, 量子受限作用很小, 主要体现电子-空穴的库仑作用项, 表现为激子受限; 随着 R 减小, 受限项的增大超过库仑势的增大而成为主要项, 因而最低激发态能量向高能端移动, 粒子能级出现量子化, 这就是在实验上观察到的量子尺寸效应。

当 R 过小时, 由(2)式计算得到的结果与实验偏差较大。这可能是在较小的尺寸条件下, 有效质量近似不再有效。另一方面, 无限势阱的采用也导致了能量的过高估计。但(2)式给出了各项随 R 的变化情况和能量量子化的趋势, 这无疑是很重要的。

随后, Y. Kayanuma^[6] 扩展了 L. E. Brus 及其同事的理论处理。采用球形界面连续模型, 引入了更多的参数, 用 Ritz 的变分技术对本征值进行了扩展的数值计算。在强受限区, 可以认为电子和空穴是本质上不相关的独立粒子, 基态能量由归一化的参数给出。 $E'_n = E'(\sigma, \rho)$, $\sigma = m_h^*/m_e^*$, $\rho = R/a_B$, $E' = E/E_{Ry}^*$, $\partial E'_n(\sigma, \rho)/\partial \sigma < 0, \sigma \geq 1$ 。在强受限区, 即 $\rho \rightarrow 0$, 固定 σ , 将 $E'(\sigma, \rho)$ 按 ρ 的递增级数展开, 得出

$$\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2 - 1.786 e^2 / \epsilon_2 R - 0.248 E_{Ry}^*, \quad (3)$$

式中 E_{Ry}^* 为体相激子的里德伯能量, 比较(1), (2)和(3)式, 可见看出, (1)式只考虑了量子受限项, 完全忽略了库仑相互作用。而(2), (3)式是很接近的, (3)式进一步给出了小的极化项的理论表达式。可以看出, 极化项在通常情况下是很小的, 因而电子、空穴可以看成是独立的粒

子, 这与 L. E. Brus 等的结论是一致的。(3)式对在玻璃中的 CdS 微晶的理论计算和实验取得了比较好的一致。

在弱受限区, 得出的结论与 L. AL. Efros 和 L. A. Efros 的结论是一致的, 但其与实验的符合程度只是近似的。在此区域, Y. Kayanuma 给出了另一个与实验符合得更好的经验式:

$$\Delta E = \hbar^2 / 2M \cdot \pi^2 / [R - \eta(\sigma)a_B^*]^2 - E_{Ry}^*,$$

$\eta(\sigma)$ 是 σ 的递增函数, $\eta(\sigma)a_B^*$ 表示在界面附近存在一个“死区”, 使得激子的质心不能达到势垒的表面, 因为这需要电子-空穴的相对运动产生相当大的形变。

Y. Kayanuma 得出的主要结论是当 R/a_B^* 从大减小至 4 为止, 激子可以看作是一个明确的实体。而且, 从弱的激子受限到电子、空穴分别受限的变化是连续的, 但当 $R/a_B^* = 2-4$ 时, 变化十分剧烈。尽管做了一些改进, 理论计算的结果仍比实验值大。

通常情况下量子点材料都是分散在一种介电常数较低的基质当中, 因此在二者之间将产生介电效应, 使得量子点中载流子之间的电场部分穿过基质, 载流子之间的屏蔽效应减弱, 库仑相互作用增强 [从 $e^2/\epsilon_2(r_e - r_h)$ 变到 $e^2/\epsilon_1(r_e - r_h), \epsilon_2 > \epsilon_1$] T. Takagahara^[7] 在前人工作的基础上进一步考虑了这种介电效应对量子点电子结构的影响。采用的仍是 EMA 方法, 无限势阱。在强受限条件下, 包含介电受限效应的最低激子能量 (以有效里德伯能量为单位) 为

$$\Delta E = \pi^2 / \bar{R}^2 + A_1 / \bar{R} + A_0, \quad (4)$$

$\bar{R} = R/a_B^*, A_1, A_0$ 是与 ϵ_2/ϵ_1 有关的量, ϵ_1 为周围介质的介电常数。当 $\epsilon_2/\epsilon_1 = 1$ (无介电效应) 时, (4)式变为

$$\Delta E = \pi^2 / \bar{R}^2 - 3.572 / \bar{R} - 0.248. \quad (5)$$

(5)式还原到 Y. Kayanuma 的结论。

T. Tagagahara 得到的结果显示在强受限条件下, A_1, A_0 对 ϵ_2/ϵ_1 的变化是很敏感的, 对 ϵ_2/ϵ_1 大的情况, 介电效应将起很重要的作用, 将使电子、空穴库仑作用增大, 因而激子束缚能进一步增大。

以上模型考虑的都是无限势垒。正如我们在上面已经指出的,无限势垒模型过高估计了受限能。由此理论工作者又开展了有限势垒方面的工作^[6]。通过有限势垒的采用,使理论计算和实验结果的差距进一步缩小。

Y. Kayanuma^[8]假定量子点分散于介质中的边界条件为

$$V_i(r_i) = \begin{cases} 0 & (r_i \ll R), \\ V_i & (r_i \gg R). \end{cases} \quad i \equiv e, h,$$

V_i 满足 $E_g^{(2)} = E_g^{(1)} + V_e + V_h$, $E_g^{(2)}, E_g^{(1)}$ 分别为基质和量子点在体相时的带隙。通过有限势阱的采用,由于载流子部分穿过边界,确实降低了受限能,使理论和实验符合程度更好。

L. Banyai 和 P. Gilliot^[9]讨论了球形半导体量子点分散于介电基质中的情况。考虑了表面极化导致的电子-空穴对在量子点表面的自陷 (self-trapped), 在有限势阱情况下,他们采用两种独立的数值解法求解:一种是对薛定谔方程直接求和,另一种是哈密顿矩阵对角化。他们得到的结果表明在固定势垒高度,减小量子点半径;或者固定量子点半径,减小势垒高度,电子-空穴都将从受限于量子点中心的态变到表面受陷态。这就是说,介质对量子点的表面极化作用在界面形成一个势阱,引起了载流子在这个势阱中的受陷,导致在禁带中形成能级(可以与电子和空穴由库仑相互作用在禁带中形成的激子相对照),从而导致吸收带边的红移。因此,即使没有表面缺陷和表面不规则,介质的表面极化效应也将对半导体量子点的性质产生重要影响。目前已有经过表面修饰的半导体量子点由于强的表面极化作用导致载流子生成自陷态,吸收边红移的报道^[10]。

以上的讨论涉及的都是直带隙半导体,随着近来对多孔硅可见光发射的研究的开展^[11],对间接带隙半导体量子点如 Si, Ge, AgBr 的理论和实验研究也十分活跃^[12]。

T. Takagahara^[12]等采用有效质量近似,考虑一个球形量子点,用 Luttinger Hamiltonian 计算价带的激子态。其结果是量子点尺寸小到几倍于晶格常数时,电子和空穴的本征函

数具有较大的傅里叶组分。即电子、空穴的波函数在整个波矢空间的扩展范围增大,对应于直接跃迁处的电子、空穴波函数的交迭也相应增大,因而发光强度大大提高。这与用 N 对间接带隙半导体 GaP 进行等电子掺杂后导致的发光效率显著提高相似。由于 N 束缚电子能力比 P 大,束缚于 N 上的电子的运动空间将缩小,根据测不准关系,其运动空间的缩小,将导致动量(波矢)空间的扩大,因而束缚于 N 上的电子的波函数在波矢空间的扩展范围增大,导致对应于直接跃迁处的电子、空穴波函数的交迭相应增大,发光增强。两者比较一下可以看出,前者是利用尺寸效应来限制载流子的运动空间,而后者是利用束缚电子能力强的杂质来完成这一过程的。这为间接带隙量子点材料提供了新的应用领域,但对其研究远不如直带隙材料,还有许多工作要做。

尽管对 EMA 方法进行了种种改进,其理论计算值都比实验为高。总的来说,只能算作一种中等程度的近似方法。

对于非抛物线能带结构,无疑 EMA 将不成立,因而又采用了 ETBM^[13], EBOM^[14], k. p 微扰法^[15], EPM^[16] 等经验方法。它们各有其优缺点。EBOM 像 EMA 方法一样过高估计了受限能,ETBM 过高估计了库仑能,EPM 方法看起来是一个比较可靠的方法。然而,当粒子尺寸小于 1nm,上述所有方法因为表面态和可能的结构改变都将失效。

除此以外,还有其他一些因素,如量子点的形状^[17]、基质效应^[18]、表面缺陷态^[19]、激子分子^[20]等,也需要在理论中加以考虑。

3 结论

总的来看,量子点电子结构的理论研究已经取得了很大进展,已经考虑到影响量子点材料电子结构的诸因素,包括最重要的三个效应:量子尺寸效应、介电效应和表面效应,由理论得到的结果,一方面比较好的解释了实验结果,另一方面利用上述各种效应改进材料性能的研究

工作也正在蓬勃展开。应当指出的是,理论计算与实验结果仍有一定差距,还需要进行更为深入细致地研究。到目前为止的理论计算与实验的对照都集中在几个典型的半导体如 CuCl, CdS, CdSe 上,涉及的范围不够广,因而对更广泛范围的量子点材料进行研究也是必不可少的。

参 考 文 献

- [1] A. D. Yoffe, *Adv. Mater.*, **42**(1993), 173.
[2] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler et al., *J. Chem. Phys.*, **87** (1987), 7315.
[3] J. B. Xia, *Phys. Rev. B*, **40**(1989), 8500.
[4] L. Al. Efros and L. A. Efros, *Soviet Phys. Semicond.*, **16** (1982), 772.
[5] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984), 4403; *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-22** (1986), 1909.
[6] Y. Kayanuma, *Solid State Commun.*, **59** (1986), 405; *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9797.
[7] T. Takagahara, *Phys. Rev. B*, **47**(1993), 4569.
[8] Y. Kayanuma and H. Momui, *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 10261.
[9] L. Banyai, P. Gilliot, Y. Z. Hu et al., *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 14136.
[10] B. S. Zou, Y. Zhang, T. J. Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 1826.
[11] L. E. Brus, *Adv. Mater.*, **5**(1993), 286.
[12] T. Takagahara and K. Takeda, *Phys. Rev. B*, **46**(1992), 15578.
[13] Y. Wang, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 525.
[14] T. G. Einevoll, *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 3410.
[15] C. Sercel, and J. K. Vahala, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 3690.
[16] V. M. Rama Krishna and A. R. Friesner, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 629; *J. Chem. Phys.*, **95** (1991), 8309.
[17] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B*, **44**(1991), 13085.
[18] A. N. Efremov and I. S. Pokutnii, *Soviet Phys. Solid St.*, **32** (1990), 955.
[19] X. E. Ping and V. Dalal, *Solid State Commun.*, **82** (1992), 749.
[20] Y. Kayanuma and K. Kuroda, *Appl. Phys.*, **A53** (1991), 475.

光学纤维面板原理及应用¹⁾

朱耀武 王春誉

(中国建筑材料科学研究院,北京 100024)

摘要 光学纤维面板应用于各种电子光学仪器中能显著提高电子光学器件的性能,在国外被称为电子光学的一次革命。对光学纤维面板传像原理、主要特性、应用情况及纤维光锥和纤维倒像器作了简要介绍。

关键词 光学纤维面板,原理,应用

Abstract Fiber optic plates are widely used in many kinds of electro-optical instruments, whose performance have thus improved remarkably. This achievement is often called a revolution in electro-optical field. In this paper we introduce the image transmission theory of fiber optic plates, their main characteristics and application. The fiber optic taper and inverter are also described briefly.

Key words fiber optic plate, principle, application

多少年来,人类梦寐以求的夜视眼镜如今已成现实。戴上它,即使在茫茫黑夜,人们也能行动自如。从英国与阿根廷的马岛战争到90年代的海湾战争,微光夜视仪在夜战中大显身

手。而制造这种夜视仪的关键元件之一,就是光学纤维面板(fiber optic plate—FOP)。

1) 1994年5月2日收到初稿,6月30日收到修改稿。