

# 纤锌矿 CdSe 量子椭球的电子结构和光学性质\*

夏建白 李新征

(中国科学院半导体研究所 超晶格与微结构国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 在有效质量包络函数理论的框架下, 经过坐标变化给出了椭球形纤锌矿结构 CdSe 量子点的哈密顿量并对其电子结构和光学性质进行了计算. 给出了电子和空穴能级随椭球横纵比变化的图形并对其做出了解释. 对量子椭球发光的偏振性给出了解释. 分别讨论了晶格分裂场, 温度和短轴半径对偏振度的影响. 最后计算了长短轴对能带的影响.

**关键词:** 量子椭球; CdSe; 电子结构; 偏振光

**PACC:** 7125W; 7280E; 7865K

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0034-04

## 1 引言

半导体纳米团簇可以看作是“零维”量子点结构, 多由化学方法制备<sup>[1~4]</sup>, 过去的研究主要集中在球形这个单一的外形结构的团簇研究中. 2001 年 Alivisatos<sup>[5]</sup> 小组报道了有关纤锌矿结构 CdSe 胶体量子棒 (Colloidal quantum rods) 的制备以及在这种结构中发现的沿长轴方向的线形偏振发光. 因为这种团簇是对现有团簇概念的一种扩展并且这种现象有很好的应用前景, 我们从结构出发, 给出了其哈密顿量, 再由此计算了这种结构中的电子态和空穴态, 再而计算其光学性质. 前者提供了关于这种结构中电子态的信息, 对于这种结构的研究有基础的指导意义, 后者很好地解释了其线形发光的物理机制. 在没有考虑激子效应和有限深势阱的情况下, 对椭球的长短轴对能隙的影响进行了粗略讨论.

## 2 理论模型

在有效质量包络函数理论下, 纤锌矿结构半导体材料如 CdSe、CdS、ZnS 空穴哈密顿量<sup>[6~8]</sup> 可以由不考虑自旋轨道耦合的哈密顿量和自旋轨道耦合项的和给出, 不考虑自旋轨道耦合哈密顿量为:

$$H_0 = \frac{1}{2m_0} \begin{pmatrix} P_1 & S & T \\ S^* & P_3 & S \\ T^* & S^* & P_1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

其中

$$P_1 = \gamma_1 p^2 - \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma_2 P_0^{(2)}$$

$$T = \eta P_{-2}^{(2)} + \delta P_2^{(2)}$$

$$S = A p_0 P_{-1}^{(1)} + \sqrt{2} \gamma_3 P_{-1}^{(2)}$$

$$P_3 = \gamma'_1 p^2 + 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma'_2 P_0^{(2)} + 2m_0 \Delta_c$$

$$T^* = \eta P_2^{(2)} + \delta P_{-2}^{(2)}$$

$$S^* = -A p_0 P_1^{(1)} - \sqrt{2} \gamma_3 P_1^{(2)}$$

这里取的基矢为  $|1, 1\rangle = (1/\sqrt{2})(X + iY)$ ,  $|1, 0\rangle = Z$ , 和  $|1, -1\rangle = (1/\sqrt{2})(X - iY)$ , 而自旋轨道耦合项为

$$H_{so} = \begin{pmatrix} -\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda & 0 & -\sqrt{2}\lambda & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\lambda & 0 & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{2}\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix} \quad (2)$$

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: G001CB3095)

这里取的基矢为：

$$|1,1\rangle \uparrow = (1/\sqrt{2})(X+iY)\uparrow, |1,0\rangle \uparrow = Z\uparrow, |1,-1\rangle \uparrow = (1/\sqrt{2})(X-iY)\uparrow,$$

$$|1,1\rangle \downarrow = (1/\sqrt{2})(X+iY)\downarrow, |1,0\rangle \downarrow = Z\downarrow, |1,-1\rangle \downarrow = (1/\sqrt{2})(X-iY)\downarrow$$

将量子棒当作  $a=b<c$  的椭球形,  $e=c/a$  为纵横比, 为了得到球形的边界条件, 作变换  $x'=x, y'=y, z'=z/e$ , 变换后空穴的哈密顿量变化如下:

$$P_1 = \left[ \frac{(\gamma_1 + \gamma_2)(1 + 2e^2)}{3e^2} - \frac{1}{e^2}\gamma_2 \right] p^2 - \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \frac{1}{e^2}\gamma_2 - \frac{(1 - e^2)(\gamma_1 + \gamma_2)}{3e^2} \right] P_0^{(2)}$$

$$P_3 = \left[ \frac{(\gamma'_1 - 2\gamma'_2)(1 + 2e^2)}{3e^2} + \frac{2}{e^2}\gamma'_2 \right] p^2 + 2\sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \frac{1}{e^2}\gamma'_2 + \frac{(1 - e^2)(\gamma'_1 - 2\gamma'_2)}{6e^2} \right] P_0^{(2)} + 2m_0\Delta_c$$

$$S = Ap_0P_{-1}^{(1)} + \sqrt{2}(\gamma'_3 \frac{1}{e})P_{-1}^{(2)}$$

$$S^* = -Ap_0P_{-1}^{(1)} - \sqrt{2}(\gamma'_3 \frac{1}{e})P_{-1}^{(2)}$$

$$T = \eta P_{-2}^{(2)} + \delta P_{-2}^{(2)}$$

$$T^* = \eta P_{-2}^{(2)} + \delta P_{-2}^{(2)}$$

其沿  $z$  方向角动量为  $M=m+1/2$  的空穴态包络函数可表示为

$$\Psi_{m+\frac{1}{2}} = \sum_{l,n} \begin{pmatrix} a_{1n}A_{1n}j_l(K_n^l r)Y_{l,m-1} \\ b_{1n}A_{1n}j_l(K_n^l r)Y_{l,m} \\ c_{1n}A_{1n}j_l(K_n^l r)Y_{l,m+1} \\ d_{1n}A_{1n}j_l(K_n^l r)Y_{l,m} \\ e_{1n}A_{1n}j_l(K_n^l r)Y_{l,m+1} \\ f_{1n}A_{1n}j_l(K_n^l r)Y_{l,m+2} \end{pmatrix} \quad (3)$$

电子的哈密顿量变为

$$H_e = \frac{p^2}{2m_a} - \frac{1}{2m_b} \sqrt{\frac{2}{3}} P_0^{(2)} \quad (4)$$

其中

$$\frac{1}{m_a} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_x} + \frac{1}{e^2 m_z} \right)$$

$$\frac{1}{m_b} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_x} - \frac{1}{e^2 m_z} \right)$$

### 3 结果和讨论

#### (1) 电子态

为方便和实验比较, 横截面半径取 2.1nm, 先计算电子态, 由于(4)式中二阶张量  $P_0^{(2)}$  的作用, 角

动量  $l$  的态可以同  $l+2, l+4, \dots$  进行耦合, 图 1 是  $l$  为偶数,  $L_z=0$  情况下的能级图, 能量单位为  $\epsilon_0 = \frac{1}{2m_x} \left( \frac{\eta}{R} \right)^2$ , S, D, G 分别是主要部分的标记, 由图可以看出, S 态能量随  $e$  变化很小, 而 D, G 很大, 这是因为 S 态与极角无关, 而 D, G 与之有关. 图 2 是  $l$

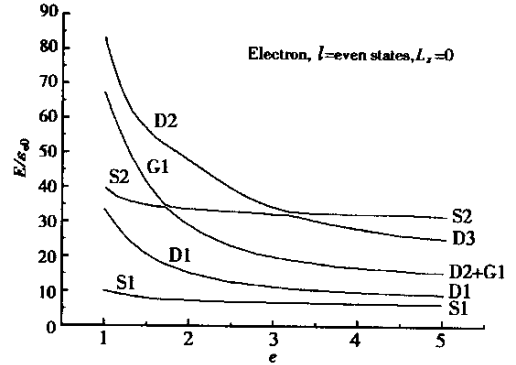


图 1  $l$  为偶数,  $L_z=0$  的情况下能级随纵横比的变化图  
Fig. 1 Energies of electronic states of  $L_z = 0$  composed of even  $l$  states with respect to the bottom of the conduction band of quantum ellipsoids as functions of the aspect ratio  $e$

为奇数,  $L_z=0, 1$  两种情况下的能级图. 图中,  $e=1$  时, 两种情况简并, 这是由于球对称; 当  $e$  增加,  $L_z=0$  的能量要低于  $L_z=1$  的, 这是由于前者的波函数主要沿  $z$  方向, 束缚减弱的比较厉害.

#### (2) 空穴态

图 3 显示了  $J_z=1/2$  和  $3/2$  两个态的能量随  $e$  的变化, 由图可知,  $J_z=1/2$  态能量随  $e$  的增加减小得更快,  $e=1$  时, 最低态为  $J_z=1/2$  的  $P_x$  态,  $J_z=3/2$  的  $S_x$  态要大于它(暗激子效应). 随  $e$  的增加,  $J_z=1/2$  的第一, 二, 三态中  $S_x$  的含量都增加, 尤以第二个态显著; 在  $e=6$  时, 第二, 三态交替, 而  $J_z=3/2$  的最低态始终为  $S_x$  且其相对于  $J_z=1/2$  的态, 不断上升, 再考虑空穴的玻尔兹曼分布, 沿  $z$  方向的发光不断增加并导致沿此方向的偏振. 图 4 给出了  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=2.1nm$  时的沿  $x, z$  方向的跃迁强度及沿  $z$  方向偏振率随  $e$  的变化.

#### (3) 影响偏振的几个参数

图 5 比较了取  $\Delta_c=40meV$  与  $\Delta_c=25meV$  计算

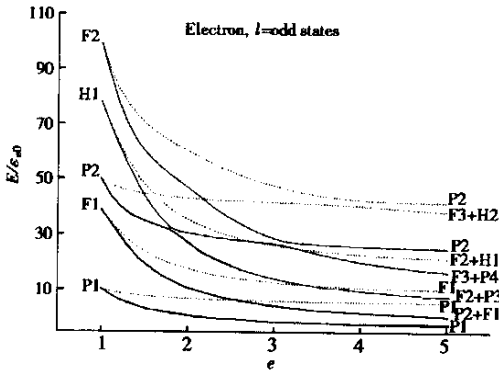


图 2  $l$  为奇数,  $L_z=0,1$  两种情况下能级随纵横比的变化  $L_z=0$  的情况由实线表示,  $L_z=1$  由虚线表示.

Fig. 2 Energies of  $L_z=0$  and 1 composed of odd 1 states with respect to the bottom of the conduction band of quantum ellipsoids as a function of  $e$  The  $L_z=0$  states are represented by solid curves and the  $L_z=1$  are represented by dot curves.

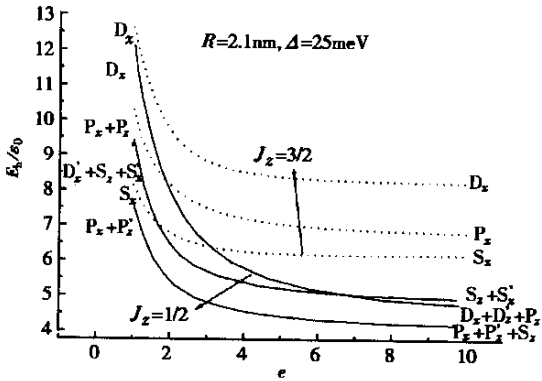


图 3  $J_z=1/2$  和  $3/2$  两个态的能量随  $e$  的变化

Fig. 3 Energies of the three highest hole states of  $J_z=1/2$  and  $3/2$  with respect to the top of the balance band of quantum ellipsoids as functions of the aspect ratio  $e$  The states for  $J_z=3/2$  are represented by dot curves.

得出的偏振率随  $e$  的变化, 对于小的  $\Delta_c$  偏振率会大些, 这是由于与  $S_x$  相联系的  $|Z\rangle$  相对于与  $P_x$  相联系的  $|X\rangle, |Y\rangle$  的能量随  $\Delta_c$  增加而升高. 同时比较了  $T=150K, 300K$  的情况, 由玻尔兹曼分布的贡献不难理解, 对于不同的  $R$ , 小  $R, P$  大, 这也可从玻尔兹曼分布找到答案.

(4) 椭球长短轴对能隙的影响<sup>[9]</sup>

图 6 给出了能隙随长短轴的变化, 由图可以看

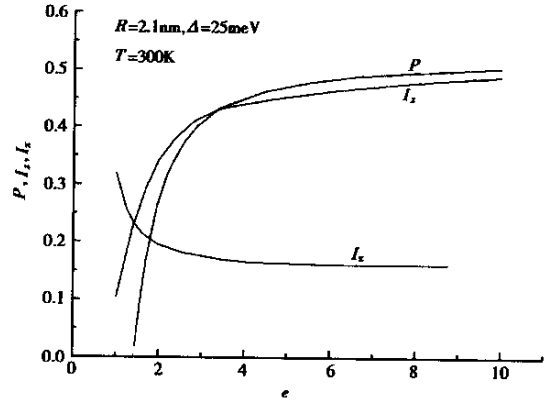


图 4  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=2.1nm$  时沿  $x, z$  方向的跃迁强度及沿  $z$  方向偏振率随  $e$  的变化

Fig. 4 Polarization factors  $P$ , optical transition strengths for two polarizations  $I_x$  and  $I_z$  as a function of  $e$  for  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=2.1nm$

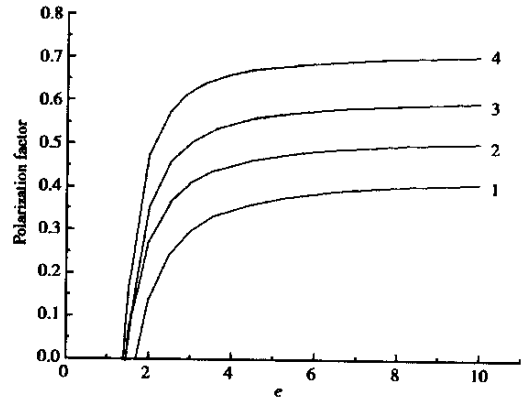


图 5 偏振率随  $e$  的变化 曲线 1:  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=2.1nm$ ; 曲线 2:  $\Delta_c=40meV, T=300K, R=2.1nm$ ; 曲线 3:  $\Delta_c=25meV, T=150K, R=2.1nm$ ; 曲线 4:  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=1.5nm$  的情况

Fig. 5 Polarization factor is function of  $e$  Curve 1:  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=2.1nm$ ; Curve 2:  $\Delta_c=40meV, T=300K, R=2.1nm$ ; Curve 3:  $\Delta_c=25meV, T=150K, R=2.1nm$ ; Curve 4:  $\Delta_c=25meV, T=300K, R=1.5nm$

出, 短轴对其影响要更大. 这是由于对椭球能级的计算中能量单位中的  $R$  指的就是短轴.

### 4 结论

本文给出了椭球形纤锌矿结构 CdSe 量子点的哈密顿量, 通过对电子态的计算, 得出一些光学性

质,解释了偏振发光的现象,并对几个参数对其的影响进行了讨论. 计算和讨论了长短轴对能隙的影响.

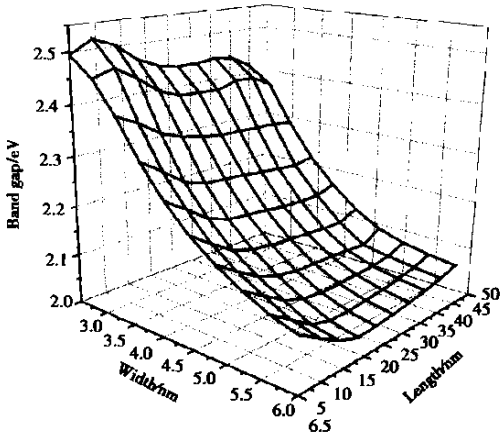


图 6 能隙随长短轴的变化

Fig. 6 Band gap of CdSe quantum rods vs length and width

## 参考文献

- [ 1 ] Alivisatos A P. *Science*,1996,271:933
- [ 2 ] Brus L E. *Appl Phys A;Solids Surf*,1991,53:465
- [ 3 ] Manna L,Scher E C,Alivisatos A P. *J Am Chem Soc*,2000,122:12700
- [ 4 ] Alivisatos A P. *J Phys Chem*,1996,100:13326
- [ 5 ] Hu J T,Li L S,Yang W D,et al. *Science*,2001,292:2060
- [ 6 ] Xia J B,Li J B. *Phys Rev B*,1999,60:11540
- [ 7 ] Xia J B. *Phys Rev B*,1989,40:8500
- [ 8 ] Xia J B. *J Lumin*,1996,70:120
- [ 9 ] Li L S,Hu J T,Yang W D,et al. *Nano Lett*,2001,1:349

# Electronic Structure and Optical Properties of Wurtzite CdSe Quantum Ellipsoid\*

Xia Jianbai and Li Xinzheng

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In the framework of the effective mass envelop function theory, we got the Hamiltonian of the quantum ellipsoid after a coordinate transition. The energies, wave functions are calculated as functions of the aspect ratio. With an overall consideration of the transition matrix element and the Boltzmann distribution, we explained why the polarization factor increases with increasing  $e$  and approaches a saturation value, which tallies quite well with the experiment reported. The effects of the crystal field splitting energy, temperature and transverse radius to the polarization are also considered. We discussed the band gap variation with the size and shape of the quantum ellipsoid at last.

**Key words:** quantum ellipsoid; CdSe; electronic structure; polarization

**PACC:** 7125W; 7280E; 7865K

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0034-04

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. G001CB3095)