

半导体纳米粒子的电容*

何红波 周继承 胡慧芳 李义兵

(长沙铁道学院信息学院材料研究所,长沙 410075)

摘要: 用简谐势描述量子点中电子所受的约束,通过简谐势模型利用自洽迭代的方法计算了CdS、PbS等半导体纳米粒子的充电电容,从而找到了其在室温下形成单电子器件的最大粒径.

关键词: 单电子; 纳米粒子; 电容

PACC: 7790; 7135; 7280E; 7320

中图分类号: TN3042.2⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)12-1189-04

Capacitance of Semiconductor Nanoparticles*

HE Hong-bo, ZHOU Ji-cheng, HU Hui-fang and LI Yi-bing

(Materials Research Institute, College of Information, Changsha Railway University, Changsha 410075, China)

Received 3 September 1999, revised manuscript received 16 November 1999

Abstract: With the harmonic potentials, the binding of electrons in the dots is described. The capacitance of semiconductor nanoparticles CdS, PbS are computed by harmonic potentials Model with self-consistent method. The maximum quantum dot size is also found, which can form the Single Electron Transistor in room temperature.

* 国家自然科学基金(69890227, 69771011, 69971007)和霍英东基金资助项目[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69890227, 69771011 and 69971007 and by Huo Yingdong Foundation].

HE Hong-bo(何红波) was born in 1972. He received his B. S degree from Huazhong University of Science and Technology in 1990 and doctor degree in Beijing Institute of Applied Physics and Computational Mathematics in 1996. Now he is investigating nanoelectronic devices at Changsha Railway University.

ZHOU Ji-cheng(周继承) was born in 1963. He received his B. S degree from Huazhong University of Science and Technology in 1985 and doctor degree in Central South University of Technology in 1998. Now he is investigating nanoelectronic devices at Changsha Railway University.

HU Hui-fang(胡慧芳) was born in 1954. She received his B. S degree from Central South University of Technology in 1981 and doctor degree in Huazhong University of Science and Technology in 1996. Now she is investigating nanoelectronic devices at Changsha Railway University.

LI Yi-bing(李义兵) was born in 1965. He received his B. S degree from Huazhong University of Science and Technology in 1985 and doctor degree from Huazhong University of Science and Technology in 1991. Now he is investigating nanoelectronic devices at Changsha Railway University.

1999-09-03收到, 1999-11-16定稿

Key words: single electron; nanoparticle; capacitance

PACC: 7790; 7135; 7280E; 7320

Article ID: 0253-4177(2000)12-1189-04

1 引言

常规的场效应晶体管(FET)尺寸的进一步缩小受到加工技术及量子力学基本原理的限制. 由于传统的FET器件已受到很多方面的挑战, 为了使晶体管的尺寸缩小到纳米级(约10个原子直径), 研究人员正在研究制替代传统高密度晶体管的器件. 这些新型的纳米尺度器件工作原理基于各种量子效应, 可象今天常用的晶体管那样用作开关电路和放大器电路, 被称为量子器件. 它们能够克服上述问题, 它们都包含一个束缚电子的由半导体或金属组成的“小岛”. 量子器件中的“小岛”类似于FET中的沟道. 量子点(QD)中的电子在三维方向上限制在比其德布罗意波长更小的尺寸下, 电子的能级变成离散的量子化能级. 量子点仅包含少量的电荷. 在量子点中, 库仑相互作用非常重要, 当小尺寸的金属岛通过隧道势垒连上电极时, 库仑相互作用影响库仑阻塞和量子点的电导振荡. 在量子点中, 能级离散化和隧穿都对量子器件中的电子流动产生很大的影响. 当在岛上加一偏压时, 它导致源区导带的自由电子穿过岛区的势阱达到势垒较低的漏区. 电子穿过的唯一通道是隧穿进入岛区与隧穿离开岛区. 量子点已成为单电子器件的重要基础. 单电子器件依赖于库仑阻塞和库仑台阶效应, 这需要量子点的充电能要比粒子热运动能大才能使库仑阻塞和库仑台阶不致于由于热运动能而淹没. 要使量子点的充电能大, 必须降低量子点的电容. 对不同材料, 不同粒径的纳米粒子而言, 其电容的大小对单电子器件十分重要^[1]. 描述量子点中电子所受约束的简谐势是一个很准确的近似, 但如何选择简谐势的束缚能很少有报道, 该模型难于应用到实际物理系统的模拟. 本文利用波函数的束缚性提供了一个较好的近似, 使简谐势模型能应用于单电子器件中量子点的选择. 对于多体系统, 严格求解极为困难, 本文利用一种基于单电子的自恰方法很好地解决了多体系统的求解.

2 模型

实验和理论分析表明, 当电子数目很少时, 用简谐势来描述量子点中电子所受约束是一个很准确的近似^[2,3]. 本文采用三维简谐势来描述约束于三维量子点中的 N 个电子:

$$\hat{H} = \sum_{i=0}^N \hat{H}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (1)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数; ϵ 为量子点的相对介电常数; 第一项 $\hat{H}_0(i)$ 为单粒子哈密顿量; 第二项为电子间的库仑排斥能:

$$\hat{H}_0(i) = \frac{1}{2m^*} p_i^2 + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 r_i^2 \quad (2)$$

式中 m^* 为量子点中电子的有效质量; ω_0 为约束简谐势圆频率; r_i 为电子的三维坐标.

3 计算方法

我们利用自洽场的方法计算 N 个电子的量子点系统的本征值问题^[4-7]. 设有一 N 个电子的量子点, 先忽略其电子-电子相互作用, 其解为三维标准谐振子的解^[7]:

$$E_{kl} = \left[k + l + \frac{3}{2} \right] \hbar\omega \quad (3)$$

$$\Psi_{klm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{kl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (4)$$

对 N 个电子量子点的基态, 考虑到电子的自旋, N 个电子按泡利原理从(4)所示的基态波函数开始往

上排. 为了简单起见, 将(4)所示的波函数按能级的次序加以排列为 $\Psi_1^{(0)}, \Psi_2^{(0)}, \Psi_3^{(0)} \dots$. 在电子的排列中, 对外层电子的排列同时考虑 Hund 规则. 设 N 个电子排列的最后波函数为 $\Psi_m^{(0)}$. 考虑在 N 电子量子点系统增加一个额外的电子, 该电子除受谐振子的束缚能外, 还受到已有 N 个电子的库仑排斥力, 其 Hamiltonian 可写为:

$$\hat{H}^{(N)} = \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 r_{N+1}^2 + \sum_{i=1}^N \int \frac{e^2 |\Psi_i|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,N+1}} d\tau + \frac{1}{2m^*} P_{N+1}^2 \quad (5)$$

式中 第二项表明第 i 个电子的平均电场对第 $N+1$ 个电子的平均作用之和, Ψ_i 可从 $\Psi_1^{(0)}$ 到 $\Psi_m^{(0)}$; ϵ 为介电常数; $r_{i,N+1}$ 为第 i 个电子与第 $N+1$ 个电子的距离, 第二项的积分可按标准方法求得.

设 N 个电子的状态已知, 第 $N+1$ 个电子在谐振子势和这 N 个电子的相互作用下运动. 从另外一种角度来讲, 已有 N 个电子中的每一个电子都在其余 N 个电子所产生的势场中运动. 在求第 $N+1$ 个电子的 Schrödinger 方程时, 我们在已知的 N 个电子的波函数所张开的空间中展开利用线性轨道迭加法进行自洽计算. 我们选 N 个电子在无相互作用时的前 N 个波函数 $\Psi_1^{(0)}, \Psi_2^{(0)}, \Psi_3^{(0)}, \dots, \Psi_N^{(0)}$ 为基底波函数, 这样第 $N+1$ 个电子的波函数可写为^[8]:

$$\Psi_{N+1} = \sum_{i=1}^N C_i \Psi_i^{(0)} \quad (6)$$

设:

$$H_{ij}^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)*} \hat{H}^{(N)} \Psi_j^{(0)} d\tau \quad (7)$$

$$\zeta_j^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)*} \Psi_j^{(0)} d\tau$$

解久期方程:

$$\det |H_{ij}^{(1)} - E^{(1)} \zeta_j^{(1)}| = 0 \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (8)$$

可得到 N 个根与 N 组 $\{C_i\}$ 值, 即 N 个能级值 $E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, \dots, E_N^{(1)}$ 与 N 个波函数 $\Psi_1^{(1)}, \Psi_2^{(1)}, \dots, \Psi_N^{(1)}$.

对 N 个电子, 我们按由(8)式所求出的能级与波函数重新排列. 考虑到泡利不相容原理, 每个能态占据两个自旋相反的电子. 对第 $N+1$ 个电子, 其 Hamiltonian 量(3)中的 Ψ_i 从 $\Psi_1^{(1)}$ 到 $\Psi_{\lfloor (N+1)/2 \rfloor}^{(1)}$, $\lfloor (N+1)/2 \rfloor$ 为不超过 $(N+1)/2$ 的最大整数. 以 $\Psi_1^{(1)}, \Psi_2^{(1)}, \Psi_3^{(1)}, \dots, \Psi_N^{(1)}$ 为基底的波函数展开, 第 $N+1$ 个电子的波函数可写为:

$$\Psi_{N+1} = \sum_{i=1}^N C_i \Psi_i^{(1)} \quad (9)$$

设:

$$H_{ij}^{(2)} = \int \Psi_i^{(1)*} \hat{H} \Psi_j^{(1)} d\tau \quad (10)$$

$$\zeta_j^{(2)} = \int \Psi_i^{(1)*} \Psi_j^{(1)} d\tau$$

解久期方程:

$$\det |H_{ij}^{(2)} - E^{(2)} \zeta_j^{(2)}| = 0 \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (11)$$

由久期方程(11)可得 N 个能级 $E_1^{(2)}, E_2^{(2)}, \dots, E_N^{(2)}$ 与 N 个波函数 $\Psi_1^{(2)}, \Psi_2^{(2)}, \dots, \Psi_N^{(2)}$. 重复上述步骤, 按泡利不相容原理将 N 个电子的 Ψ_i 从 $\Psi_1^{(2)}$ 排至 $\Psi_{\lfloor (N+1)/2 \rfloor}^{(2)}$ 的各波函数, 再代入(5)式, 求解新 Hamiltonian 在 $\Psi_1^{(2)}, \Psi_2^{(2)}, \dots, \Psi_N^{(2)}$ 为基底的波函数中展开求解久期方程. 对于相邻两次迭代结果, 考虑基态波函数 $\Psi^{(L)}$ 和 $\Psi^{(L+1)}$, 在满足条件:

$$\int |\Psi^{(L)} - \Psi^{(L+1)}|^2 d\tau < \delta \quad (12)$$

时, 我们认为已求得 $N+1$ 个电子的量子点系统的解. 根据泡利原理, 进行排列, 我们可求得 $N+1$ 个电子的量子点系统的基态能. 公式(12)是我们选取的迭代终止的判据, 根据我们数值计算的结果, 我们发现在 $\Psi^{(L)}$ 和 $\Psi^{(L+1)}$ 满足(12)后, $\Psi^{(L)}, \Psi^{(L+1)}$ 及更高能态的波函数也基本满足(12)式, 所以上述标准可靠. N 个电子的量子点的充电能 $e^2/2c$ 为 $N+1$ 个电子量子点系统的基态能减去 N 个电子量子点的基态能之差, 故量子点电容 $c = e^2/2\Delta E$. 随着 N 的增大, 量子点中剩余电子数增加, 这导致增加一个新的电子时库仑排斥能将增大, 这会使量子点的电容下降. 在 N 充分大后量子点的电容趋于一个稳定值. 下面计算中, 我们取 N

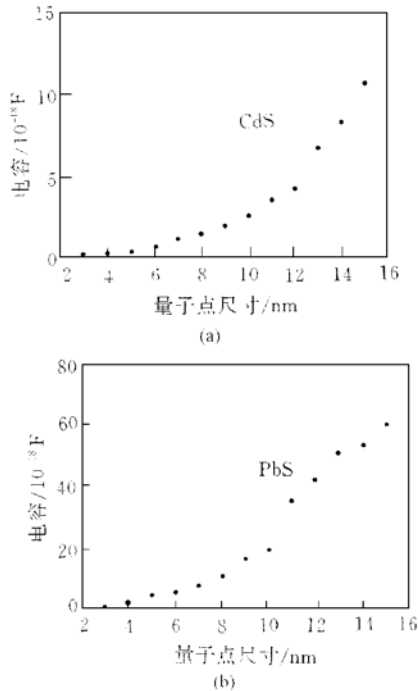


图1 利用简谐势和自洽理论计算的CdS、PbS量子点系统的充电电容

FIG. 1 Charging Capacitance of Quantum Dot System of CdS, PbS Using Harmonic Potential and Self-Consistent Theory

实验温度下, 结电容有一上限, 在室温下这个值为 3×10^{-18} F 左右. 要在室温下观测到单电子现象, CdS 纳米粒子的尺寸上限为 11 nm, PbS 纳米粒子的尺寸上限为 5 nm. 我们还发现 CdS 等 II-VI 族半导体由于其介电常数较 PbS 等 IV-VI 族半导体为小, 其量子点电容相对较小, 更适合于用来做单电子器件.

本文利用简谐势和量子自洽理论计算了量子点系统的充电能及其电容. 量子点电容对于量子点阵列所形成的单电子器件的制作和设计是一个十分重要的参数. 简谐势能反映纳米粒子电容随其尺寸变化的基本规律, 但束缚能 $\hbar\omega$ 的选择还有待于研究. 利用量子力学计算各种半导体材料在各种尺寸下剩余电子的束缚能从而选择谐振势的 $\hbar\omega$ 是我们下一步的目标. 在实际器件中, 量子点的耦合会对量子点的势有很大的影响, 其电容将会有所变化. 如何改进简谐势是一个值得研究的课题. 我们在计算中, 所用参数都是体材料的数据. 当量子点为小团簇时, 上述参数受量子尺寸效应影响, 是必须考虑的问题.

$$= 20, \delta = 10^{-5}.$$

4 结果与讨论

我们对常用作量子点的 CdS、PbS 纳米粒子进行了计算. 对 CdS, 其有效质量 $m^* = 0.20m_e$, 介电常数 $\epsilon = 8.9$. 对 PbS, 其有效质量 $m^* = 0.105m_e$, 介电常数 $\epsilon = 169$.

对于一定材料、一定粒径的量子点, 其束缚能 $\hbar\omega$ 的选择十分重要. 本文中我们做一假设, 对单个电子在量子点中的基态波函数, 在以量子点中心为球心, r_{\max} 为半径的球体内积分达到 0.95 时, 即认为 r_{\max} 为该量子点的粒径, 即:

$$\int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \Phi_{000}(r) dr = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \left[\frac{m^* \omega}{\pi \hbar} \right]^{3/4} e^{-\frac{m^* \omega r^2}{2\hbar}} dr = 0.95 \quad (13)$$

根据上式, 我们可确定 ω . 我们的思想是先考虑单个电子的基态波函数, 依此得到 $\hbar\omega$. 在谐振子模型下推广到 N 个电子的情形. 我们对 N 较大时的高能态波函数计算时, 发现其在由 (13) 式所计算的 r_{\max} 球体内的积分在 0.85—0.95 之间, 表明谐振子模型能较好地反映量子点的束缚行为. 我们分别对各种尺寸下 CdS、PbS 的电容进行了计算, 其结果见图 1. 对于特定的隧道结构, 能否出现单电子现象, 主要取决于量子点电容所决定的充电能 $e^2/2c$ 与热激发能 $k_B T$ 的相对大小. 单电子现象只能在满足 $e^2/2c \gg k_B T$ 的条件下表现出来, 否则单电子隧穿将被热效应所掩盖. 为了满足热涨落与静电能相比可以被忽略的条件, 在一定的

参 考 文 献

- [1] T. P. Smith III, K. Y. Lee, C. M. Knoedler *et al.*, Phys. Rev. B, 1998, **38**: 2172.
- [2] M. A. Kastner, Rev. Mod. Phys., 1992, 849.
- [3] P. Carsky, M. Urban, Lecture Notes in Chemistry: Ab Initio Calculations, Springer-Verlag, New York, 1980.
- [4] J. N. Murrell *et al.*, Semiempirical SCF MO Theory of Molecules, Wiley-Interscience, London-New York, 1972.
- [5] 唐放庆, 杨忠志, 李前树, 量子化学, 科学出版社, 1981 [TANG Aoqing, YANG Zhongzhi and LI Qianshu, Quantum Chemistry, Science Press, 1981 (in Chinese)].
- [6] 徐光宪, 黎乐民, 等, 量子化学—基本原理和从头计算方法, 科学出版社, 1976 [XU Guangxian, LI Leming *et al.*, Quantum Chemistry—Basic Principle and ab initio Calculation Method, Science Press, 1976 (in Chinese)].
- [7] P. Stehle, Quantum Mechanics, San Francisco, CA: Holden-Day, 1966, 982.
- [8] 沈波, 蒋建飞, 半导体学报, 1997, **18**(8): 626-630 [SHEN Bo and JIANG Jianfei, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(8): 626-630 (in Chinese)].