

纳米粒子的电容

周继承**，何红波，李义兵

(中南大学铁道校区材料研究所,长沙 410075)

摘要 纳米粒子的电容对由纳米点陈列所形成的单电子器件是一个十分重要的参数。基于少体理论,提出了计算纳米粒子量子点充电电容的理论模型,由此可以预测出室温下出现库仑台阶等单电子现象的最大纳米粒子粒径。采用简谐势模型计算模拟了 CdS、PbS 半导体纳米粒子的充电电容,发现 CdS、PbS 纳米粒子的尺寸上限为 11 与 5 nm。理论计算结果与实验相吻合。

关键词：简谐势模型；少体理论；纳米粒子；电容

中图分类号：TN304.2

文献标识码：A

1 引言

为了使晶体管的尺寸缩小到纳米量级(约 10 个原子直径)采用常规的场效应晶体管设计及制备技术,会受到原理及设备条件等多方面的限制,研究人员正在研制代替传统高密度晶体管的器件^[1,2]。这些新型的纳米尺度器件工作原理基于各种量子效应,被称为量子器件或单电子器件。量子器件结构中一般包含一个由半导体或金属纳米粒子组成、被称为量子点的“小岛”^[3,4]。

单电子器件的工作基础是库仑阻塞和库仑台阶效应。为了充分利用这种效应,需要量子点的充电能比粒子热运动能大,这样库仑阻塞和库仑台阶才不致于被热运动动能所淹没。因此在器件的实现上,必须降低量子点的电容,这就迫使人们寻求不同的材料及组装技术制备出稳定的纳米粒子。对不同材料,不同粒径的纳米粒子而言,其电容的大小是十分不同的。

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的约束是一个很准确的近似。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,则系统的哈密顿量为:

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

其中, ϵ_0 为真空介电常数; ϵ 为量子点的相对介电常数。(1)式中第一项为电子之间的库仑排斥能,第二项为单粒子哈密顿量:

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

* 国家自然科学基金资助项目(No. 69870227, 69971007)与霍英东基金资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: jicheng@csru.edu.cn

收稿日期: 2000-05-17; 修回日期: 2000-10-18。

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 模拟方法

为简单起见, 本文只对二电子系统和三电子系统进行研究。

在少体理论中, 选用一组 Jacobi 坐标 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N-1}$ 来描述所研究的 N 粒子系统。其主要优点是可以把质心运动和相对运动分离, 从而得到精确的数值解^[5, 6]。

对二电子系统, 取质心坐标 (CM) 为 $R = (r_1 + r_2)/2$, 相对运动坐标 (RM) 为 $r = r_1 - r_2$ 。二电子哈密顿量可分解为 CM 部分和 RM 部分:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{CM} + \mathbf{H}_{RM} \quad (4)$$

其中:

$$\mathbf{H}_{CM} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 R^2 \quad (5)$$

$$\mathbf{H}_{RM} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \quad (6)$$

其中, M 为总质量, $M = 2m^*$, m 为约化质量 $m = m^*/2$ 。

同样, 对三电子系统, CM 坐标为 $R = \frac{1}{3}(r_1 + r_2 + r_3)$; RM 坐标为 $\xi_1 = r_1 - r_2, \xi_2 = r_3 - \frac{1}{2}(r_1 - r_2)$, 总质量 $M = 3m^*$, 约化质量 $m_1 = \frac{1}{2}m^*, m_2 = \frac{2}{3}m_0$ 。

由上可见, 质心具有总质量为 M , 角频率为 ω_0 的三维谐振子运动, 它的结果为量子力学的标准结果^[7]。而少电子系统的相对运动则可通过数值求解。

首先考虑质心运动, 质量为 M 的粒子的三维谐振子的薛定谔方程(5)的本征值为^[8]:

$$E_{NL} = (2N + L + \frac{3}{2})\hbar\omega_0 \quad (7)$$

其本征函数:

$$\Phi_{NLK}(R) = \frac{2^{3/4}}{l_0^{3/2}} Y_{LK}(R) f_{NL}\left(\frac{\sqrt{2}R}{l_0}\right) \quad (8)$$

式中, $Y_{LK}(R)$ 为球谐函数, $l_0 = (\frac{\hbar}{M\omega_0})^{1/2}$, N 和 L 从 0 到无穷大。轴向函数 $f_{NL}(\rho)$ 定义为:

$$f_{NL}(\rho) = K_{NL} \rho^L \exp\left(-\frac{\rho^2}{2}\right) \sum_{q=0}^N c_{NL, 2q} \rho^{2q} \quad (9)$$

其系数 $c_{NL, 2q}$ 满足递归关系

$$c_{NL, 0} = 1 \quad c_{NL, 2q} = \frac{q - N - 1}{q(q + L + 1/2)} c_{NL, 2q-2} \quad (10)$$

系数 $c_{NL, 2q}$ 定义了一个偶数次幂的多项式 $f_{NL}(\rho)$, 共包含 $N + 1$ 项。因子 K_{NL} 保证函数 $f_{NL}(\rho)$ 的正规性, 其值为:

$$K_{NL} = \left[\sum_{q=0}^N c_{NL, 2q} c_{NL, 2q} \frac{1}{2} \Gamma\left(L + q + q' + \frac{3}{2}\right) \right]^{-1/2} \quad (11)$$

相对运动项(6)式没有解析解。可用无库仑作用时的解作为基函数, 在由基函数张成的空间中对角化而求解。在无库仑作用时(6)式变为质量为 m 的粒子的三维谐振子问题, 相应的本征函数与本征值用上标 0 以示区别。本征值为:

$$E_{\nu l}^0 = (2\nu + l + \frac{3}{2})\hbar\omega_0 \quad (12)$$

本征函数为:

$$\phi_{\nu lm}(r) = \frac{1}{2^{3/4} l_0^{3/2}} Y_{lm}(r) f_{\nu l} \left(\frac{r}{\sqrt{2} l_0} \right) \quad (13)$$

其中, ν 和 l 从 0 到无穷大。在用这些本征函数做基函数的空间中, 可计算由 (6) 式定义的包含库仑作用时相对运动的 Hamiltonian 量的矩阵元素:

$$H_{\nu lm}^{\text{rel}} \delta_{\nu' l m'} E_{\nu l}^0 + \frac{l_0 \hbar \omega}{2\sqrt{2} a_0^*} K_{\nu' l} K_{\nu l} \sum_{q'=0}^{\nu'} \sum_{q=0}^{\nu} c_{\nu' l 2q'} c_{\nu l 2q} I(l+1+q+q') \quad (14)$$

式中, $a_0^* = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2}$ 将 (14) 式对角化即可得到相对运动的本征值。数值计算表明, 取少量的基函数 (设 ν_{\max} 为所取 ν 的最大数) 即可达到较高的精度。如取 $(\nu_{\max} + 1)$ 个基函数, 对角化的本征值为 E_{nl} , 本征函数的系数为 d_{ν}^n , 其中 n 从 0 到 ν_{\max} 。相对运动的本征函数为:

$$\phi_{nlm}(r) = \sum_{\nu=0}^{\nu_{\max}} d_{\nu}^n \phi_{\nu lm}(r) \quad (15)$$

这样整个系统的本征值为:

$$E_{NL, nl} = E_{NL} + E_{nl} \quad (16)$$

本征函数为:

$$\begin{aligned} \psi_{NLM, nlm}(r_1, r_2) &= \Phi_{NLM}(R) \phi_{nlm}(r) \\ &= \frac{1}{l_0^3} Y_{LK}(R) f_{NL} \left(\frac{\sqrt{2}R}{l_0} \right) Y_{lm}(r) \sum_{\nu=0}^{\nu_{\max}} d_{\nu}^n f_{\nu l} \left(\frac{r}{\sqrt{2}l_0} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

对三电子系统, 可按同样的方法求解。

设在二电子系统中放入一个电子形成三电子系统所需能量为 ΔE 。即 ΔE 为三电子系统与二电子系统基态能量差。同时由量子点电容的定义可知, ΔE 即为量子点的充电能 $e^2/2c$, 故量子点电容

$$c = \frac{e^2}{2\Delta E} \quad (18)$$

4 结果与讨论

本文中常用作量子点的 CdS、PbS 纳米粒子进行了计算。CdS 的有效质量 $m^* = 0.20m_e$ 相对介电常数 $\epsilon = 8.9$ 。PbS 的有效质量 $m^* = 0.105m_e$, $\epsilon = 169$ 。

对于一定材料、一定粒径的量子点, 其束缚能 $\hbar\omega_0$ 的选择十分重要^[3]。这里假定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:

$$\int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \Phi_{000}(r) dr = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \left(\frac{m^* \omega_0}{\pi \hbar} \right)^{3/4} e^{-\frac{m^* \omega_0 r}{2\hbar}} dr = 0.95 \quad (19)$$

对几种尺寸 CdS、PbS 半导体纳米粒子的电容进行了计算, 其结果如图 1 所示。对于特定的纳米粒子自组装体系结构, 能否观察到单电子现象, 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, 在一定的实验温度下, 量子点电容有一上限, 在室温下这个值为 $3 \times 10^{-18} \text{F}$ 左右。利用 (18) 式和 (19) 式, 或经图 1 插值求解, 当要求在室温下观测到单电子现象时, 可算得 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, 此结果与实验相吻合^[4]。

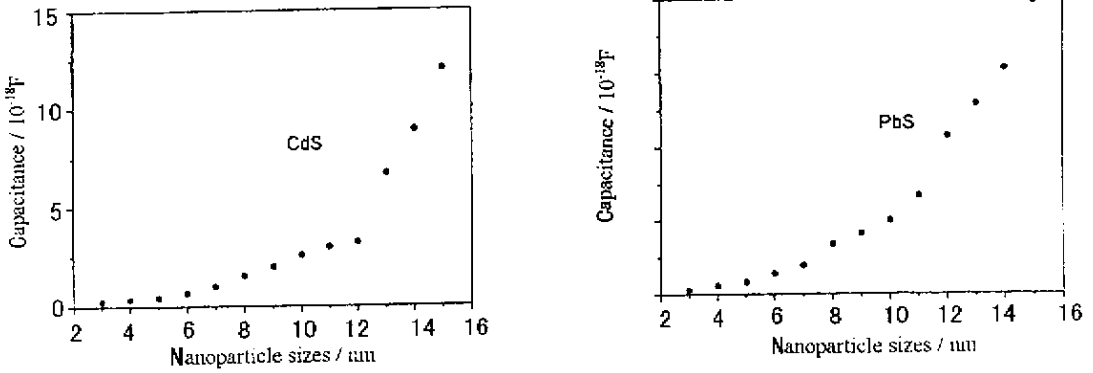


图 1 CdS、PbS 纳米粒子的电容

Fig. 1 The capacitance of CdS, PbS nanoparticles

模拟中所用参数如有效质量、介电常数均采用了体材的数据,更精确的计算模拟各参数要计入量子尺寸效应,但这样做会带来更大的计算量。同时在实际器件中,纳米点间的耦合会对势函数产生较大的影响。这些效应在器件设计与工艺模拟中都应作相应考虑。

5 结 论

本文利用简谐势和量子少体理论计算了 CdS、PbS 纳米粒子的电容。模拟中所用简谐势反映了纳米粒子电容随其尺寸变化的规律,计算结果与实验数据相吻合。预言尺寸上限较大的 CdS 纳米粒子更适合于构建单电子器件。

参 考 文 献

- [1] Kastner M A. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, **64**: 849
- [2] Smith T P, Lee K Y, Knodler C M, *et al.*. *Phys. Rev. B*, 1998, **38**: 2172
- [3] Ashoori R C, Stormer H L, Weiner J S, *et al.*. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**: 613
- [4] Chen Y, Wang L, Liu Z F. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 1997, **91**: 294
- [5] Bao C G. *Phys. D*, 1992, **22**: 557
- [6] Girvia S M, Jach J. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**: 4506
- [7] Bao C G. *Few - body System*, 1992, **13**: 41
- [8] Stehle P. *Quantum Mechanics*, San Francisco, CA: Holden - Day, 1966: 82

The Capacitance of Nanoparticles *

Zhou Jicheng ** , He Hongbo , Li Yibing

(*Materials Research Institute , Central South University , Changsha 410075*)

Abstract : The capacitance of nanoparticles is a very important parameter for the new kind of single – electron devices which are formed by nanoparticle quantum dot array. Based on the few – body theory , the theoretical model about quantum dot capacitance of nanoparticles are put forward. From this view , the maximum nanoparticle sizes , in which the room temperature single – electronics phenomena can still be observed , have been forecasted. By means of harmonic potential model , the capacitance of semiconductor nanoparticles CdS , PbS have been Simulated. The Simulation results show the maximums of CdS , PbS nanoparticle sizes are 11 nm and 5 nm , respectively. The theoretical simulation results are in agreement with experimentals.

Key words Harmonic potential model , Few – body theory , Nanoparticles , Capacitance .

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.69870227 , 69971007) and by the Huo Yingdong Education Foundation .

** To whom correspondence should be addressed , E – mail : jicheng@csru.edu.cn