第 26 卷 第 12 期 半 导 体 学 报 Vol. 26 No. 12
2005 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Dec. ,2005

共熔法在玻璃中生长的半导体量子点的电偶极矩

田 强 刘惠民 樊洁平 杨永刚

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

摘要: 理论分析了共熔法在玻璃中生长的 $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ 半导体量子点在恒定外场作用下的电偶极矩. 由于玻璃介质与量子点的互溶,共熔法在玻璃中生长的量子点是球形梯度量子点,其相对介电常数沿径向的变化可以采用指数函数模拟. 在球坐标系中通过分离变量法求解电势满足的方程,得到球形梯度量子点的电偶极矩与量子点体积成正比,以及与半导体和玻璃介电常数的定量关系.

关键词: 球形梯度量子点; 电偶极矩; 极化; 玻璃

PACC: 7730; 7390

中图分类号: O484. 1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253-4177(2005)12-2374-04

1 引言

半导体量子点在电场作用下的介电响应产生电偶极矩. 半导体量子点玻璃的光学性质、电学性质、电光性质等与半导体量子点的介电响应有关. 量子点处于一定的介质环境中,特别是共熔法在玻璃中生长的半导体量子点,由于环境介质与量子点的互溶,量子点的成分由中心沿径向向外连续或不连续变化. 这类连续或不连续分层的材料通常称为梯度材料(graded material)[1]. 自然界中存在很多梯度材料,生物细胞就是梯度材料的一个例子,生物细胞由细胞核、细胞质等不同层次梯度材料构成. 随着纳米材料制备工艺的发展,球形梯度量子点材料、柱形梯度量子点材料、箱形梯度量子点材料等的特性不断得到研究.

我们用共熔法制备了 $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ 半导体量子点玻璃,实验研究了一些光学性质[2,3]、电光性质等[4],对其非线性光学性质和非线性电学性质进行了一些初步实验和理论分析[5]. 共熔法在玻璃中生长的半导体量子点是一种球形梯度量子点,本文讨论玻璃中球形梯度半导体量子点在电场中的电偶极矩.

2 玻璃中半导体量子点的介电常数

用共熔法在玻璃中生长的半导体量子点,通常是球形的纳米微粒[6,7],我们在玻璃中生长的半导体 $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ 量子点在高分辨透射电镜(HRTEM)像[3,8]中也清楚地呈现出球形.

在球坐标系中,量子点中心取作 $r = 0$. 量子点玻璃的相对介电常数张量 $\varepsilon(r)$ 可以表示为

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \varepsilon_{QD}(r), & r \le a \\ \varepsilon_1, & r > a \end{cases} \tag{1}$$

其中 a 是量子点半径; ε_1 是各向同性玻璃的相对介电常数. 球形梯度量子点的相对介电常数张量可以表示为

$$\varepsilon_{QD}(r) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{rr}(r) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\theta\theta}(r) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\phi\phi}(r) \end{pmatrix} \tag{2}$$

其中 $\varepsilon_{\theta\theta}(r) = \varepsilon_{\phi\phi}(r)$.

半导体 $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ 的相对介电常数记为 ε_2,根据 CdSe 为 5. 8 和 CdS 为 5. 2[9] 按照 9 ∶1 的权重计算得到 $\varepsilon_2 = 5.74$. 由于玻璃介质与半导体材料的互溶,量子点的相对介电常数由量子点中心 $r = 0$ 处的 $\varepsilon_2 = 5.75$,随着 r 的增大而减小,在量子点边界 $r = a$ 附近,介电常数渐变为玻璃基质的 $\varepsilon_1 = 2.25$.

由于 $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 / e$,可取

$$\varepsilon_{rr}(r) = \varepsilon_2 e^{-r/a} \tag{3}$$

并近似认为 $\varepsilon_{\theta\theta}(r)$ 沿径向随 r 变化的函数关系与上式相同.

田 强 男,1962 年出生,教授,博士生导师,从事凝聚态物理研究.

2005-06-16 收到,2005-07-21 定稿

3　玻璃中半导体量子点的电偶极矩

取外加的匀强电场 E_0 沿极轴方向，半导体量子点玻璃样品中没有自由电荷体分布，由电位移矢量的散度为零，即 $\nabla \cdot \mathrm{D} = 0$ 和 $\mathrm{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(r) \cdot \mathrm{E}$，得到样品中的电势 Φ 满足

$$\nabla \cdot [\varepsilon_0 \varepsilon(r) \cdot (-\nabla \Phi)] = 0 \tag{4}$$

在球坐标系中写为

$$\frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \varepsilon_{rr} \frac{\partial \Phi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r\sin\theta} \times \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\varepsilon_{\theta\theta}}{r} \times \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r\sin\theta} \times \frac{\partial}{\partial \phi}\left(\frac{\varepsilon_{\phi\phi}}{r\sin\theta} \times \frac{\partial \Phi}{\partial \phi}\right) = 0 \tag{5}$$

代入 $\varepsilon_{\theta\theta}(r) = \varepsilon_{\phi\phi}(r)$，化简得到

$$\frac{\partial \varepsilon_{rr}}{\partial r} \times \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \varepsilon_{rr} \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r}\right) + \varepsilon_{\theta\theta}\left[\frac{1}{r^2 \sin\theta} \times \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \times \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}\right] = 0 \tag{6}$$

令 $\Phi = R(r) Y(\theta,\phi)$，分离变量得到径向方程

$$\frac{d^2 R}{d r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{1}{\varepsilon_{rr}} \times \frac{d\varepsilon_{rr}}{d r}\right) \frac{dR}{dr} - l(l+1) \frac{\varepsilon_{\theta\theta}}{r^2 \varepsilon_{rr}} R = 0 \tag{7}$$

l 是整数. 角变量方程为球函数方程，其解为球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$.

外加电场沿极轴方向，由于轴对称性，电势 Φ 与坐标 ϕ 无关. 电势 Φ 可以一般地表示为 $\Phi(r,\theta) = \sum R_l(r) P_l(\cos\theta)$，$P_l$ 是 l 阶勒让德多项式，$R_l(r)$ 是由径向方程(7)决定的径向函数.

在量子点之外，由于玻璃介质各向同性，径向方程为欧勒型常微分方程，其解为

$$R_l(r) = C_l r^l + B_l r^{-(l+1)} \tag{8}$$

玻璃中的电势 Φ_g 为

$$\Phi_g(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (C_l r^l + B_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos\theta) \tag{9}$$

由远场边界条件，即 $r \gg a$ 时，$\Phi_g = -E_0 r\cos\theta$，得到 $C_l = -E_0 \delta_{l1}$，有

$$\Phi_g(r,\theta) = -E_0 r\cos\theta + \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos\theta) \tag{10}$$

在量子点内，(7)式代入(3)式，并令 $\xi = \frac{r}{a}$，径向方程(7)变为

$$\frac{d^2 R_l}{d\xi^2} + \left(\frac{2}{\xi} - 1\right) \frac{dR_l}{d\xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} R_l = 0 \tag{11}$$

下面求解量子点内的径向方程(11). 由于 $r \to 0$ 时，电势有限，设该方程的解可取为

$$R_l(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k^l \xi^{k+\rho} \tag{12}$$

代入径向方程(11)并化简，得到

$$\sum_{k=0}^{\infty} A_k^l [(k+\rho)(k+\rho+1) - l(l+1)] \xi^{k+\rho-2} - \sum_{k=0}^{\infty} A_k^l (k+\rho) \xi^{k+\rho-1} = 0 \tag{13}$$

上式中各次项的系数应为零，其中最低次项的系数为 $A_0^l [\rho(\rho+1) - l(l+1)] = 0$，得到 $\rho = l$ 或 $\rho = -(l+1)$. 由于 $r \to 0$ 时，电势有限，在解 $R_l(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k^l \xi^{k+\rho}$ 中，只取 $\rho = l$. 由其他项的系数为零，得到递推公式

$$A_{k+1}^l = \frac{k+l}{(k+l+1)(k+l+2) - l(l+1)} A_k^l \tag{14}$$

量子点内的电势 Φ_{QD} 可以写为

$$\Phi_{QD}(r,\theta) = \sum_l \sum_{k=0}^{\infty} A_k^l \left(\frac{r}{a}\right)^{k+l} P_l(\cos\theta) \tag{15}$$

由量子点晶面 $r = a$ 处电势及其导数连续，以及 P_l 的正交性，得到

$$\sum_{k=0}^{\infty} A_k^l = -E_0 a + B_1 \frac{1}{a^2} \tag{16}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} A_k^l (k+1) = -E_0 a - B_1 \frac{2}{a^2} \tag{17}$$

以及 $A_k^l = 0 (l \neq 1)$ 和 $B_l = 0 (l \neq 0)$.

则量子点内外的电势，由(15)式和(10)式简化为

$$\Phi_{QD}(r,\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k^l \left(\frac{r}{a}\right)^{k+1} \cos\theta, \quad r < a \tag{18}$$

$$\Phi_g(r,\theta) = -E_0 r\cos\theta + B_1 r^{-2} \cos\theta, \quad r > a \tag{19}$$

$l = 1$ 时的系数递推公式(14)为

$$A_{k+1}^1 = \frac{1}{k+4} A_k^1 \tag{20}$$

由量子点内的电势(18)式，易得量子点内的电场强度和电位移矢量为

$$\mathrm{E}_{QD} = -\nabla \Phi_{QD}(r,\theta) = -\sum_{k=0}^{\infty} A_k^1 \frac{r^k}{a^{k+1}} [(k+1)\cos\theta \hat{r} - \sin\theta \hat{\theta}] \tag{21}$$

$$\mathrm{D}_{QD} = -\sum_{k=0}^{\infty} A_k^1 \frac{r^k}{a^{k+1}} \times$$

$$[\varepsilon_0\varepsilon_{rr}(r)(k+1)\cos\theta\hat{r} - \varepsilon_0\varepsilon_{\theta\theta}(r)\sin\theta\hat{\theta}] \tag{22}$$

电位移矢量的 z 方向分量为

$$(D_{QD})_z = -\sum_{k=0}^{\infty} A_k^1 \frac{r^k}{a^{k+1}}[\varepsilon_0\varepsilon_{rr}(r)(k+1)\cos^2\theta - \varepsilon_0\varepsilon_{\theta\theta}(r)(\cos^2\theta - 1)] \tag{23}$$

则玻璃中半导体量子点的电偶极矩 q 为

$$q = \int_{QD}[(D_{QD})_z - \varepsilon_0\varepsilon_1(E_{QD})_z]\mathrm{d}V$$

$$= \frac{4}{3}\pi\varepsilon_0 a^2[\varepsilon_1\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1 - \varepsilon_2\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1(k+3)\int_0^1\xi^{k+2}e^{-\xi}\mathrm{d}\xi] \tag{24}$$

其中体元 $\mathrm{d}V = 2\pi r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta$ 以及 $\xi = \frac{r}{a}$.

由递推公式(20)计算得到 $\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1 = 1.310A_0^1$ 记为 αA_0^1,以及 $\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1(k+1) = 1.692A_0^1$ 记为 βA_0^1,代入(16)和(17)式,消去 B_1 解出 A_0^1,得到

$$\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1 = -\frac{3\alpha}{2\alpha+\beta}E_0 a = -0.9114E_0 a \tag{25}$$

计算(24)式中的积分. 记 $I(k) = \int_0^1\xi^{k+2}e^{-\xi}\mathrm{d}\xi$,计算得到

$$I(0) = \frac{2e-5}{e} = 0.160602$$

$$I(1) = \frac{6e-16}{e} = 0.113925$$

$$I(2) = \frac{24e-65}{e} = 0.087820$$

$$I(3) = \frac{120e-326}{e} = 0.071222$$

$$I(4) = \frac{720e-1957}{e} = 0.059449$$

$$I(5) = \frac{5040e-13700}{e} = 0.048266$$

结合递推公式(20),有

$$\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1(k+3)\int_0^1\xi^{k+2}e^{-\xi}\mathrm{d}\xi = A_0^1[3I(0) + 0.8I(1) + 0.166666I(2) + 0.02857I(3) + 0.004167I(4) + 0.000529I(5) + \cdots]$$

$$= A_0^1[0.481806 + 0.09114 + 0.01464 + 0.00203 + 0.000248 + 0.000026 + \cdots]$$

$k=6$ 及其之后项的贡献均小于 10^{-5},近似有

$$\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1(k+3)\int_0^1\xi^{k+2}e^{-\xi}\mathrm{d}\xi \approx 0.590A_0^1$$

$$= 0.450\sum_{k=0}^{\infty}A_k^1 = -0.4101E_0 a \tag{26}$$

将(25)和(26)式代入(24)式,得到量子点电偶极矩

$$q = \frac{4}{3}\pi\varepsilon_0 a^3(0.4101\varepsilon_2 - 0.9114\varepsilon_1)E_0 \tag{27}$$

与量子点的体积成正比,且随半导体与玻璃基质相对介电常数之差值的增大而增大. 具体地说对于玻璃中的 $CdSe_{0.9}$-$S_{0.1}$ 量子点,$\varepsilon_2 = 5.74$ 和 $\varepsilon_1 = 2.25$,则

$$q = 0.4044\pi\varepsilon_0 a^3 E_0 \tag{28}$$

4 讨论和结论

共熔法在玻璃中生长的半导体量子点通常是球形的,由于玻璃基质原子或分子与半导体的互溶,量子点的成分一般不是均匀的而是沿径向变化的,形成球形梯度量子点. 对于玻璃中的球形梯度 $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ 量子点,相对介电常数沿径向的变化可以采用指数函数 $e^{-r/a}$ 模拟. 在球坐标系中通过分离变量法求解电势满足的方程,得到量子点内的电场强度和电位移矢量,进一步得到量子点的电偶极矩. 结果表明球形梯度量子点的电偶极矩与量子点体积成正比,球形梯度量子点的这一结论与均匀介质球在真空中或均匀绝缘介质环境中的简单情况是一致的. 同时给出了球形梯度量子点的电偶极矩与半导体和玻璃的介电常数的关系,电偶极矩随半导体与玻璃介电常数之差值的增大而增大.

我们对共熔法制备的 $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ 量子点玻璃,利用高阻分析仪测量了极化电流的弛豫时间. 实验结果表明,弛豫时间随量子点体积增大而增大,这一现象与量子点电偶极矩随量子点体积变化直接相关. 深入的实验和弛豫机制分析有待进一步研究.

参考文献

[1] Dong L, Huang J P, Yu K W, et al. Dielectric response of graded spherical particles of anisotropic materials. J Appl Phys, 2004, 95(2): 621

[2] Wang Y S, Sun P, Wang Y H, et al. Sharp photoluminescence of CdSeS nanocrystals embedded in silica glass. Appl Phys Lett, 2003, 82(1): 49

[3] Jiang Desheng, Li Guohua, Han Hexiang, et al. Structural and optical properties of CdSeS quantum dots in glass. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8): 996 (in Chinese) [江德生,李国华,韩和相,等. 玻璃中 CdSeS 量子点的结构和光

学性质. 半导体学报,2001,22(8):996]

[4] Wang Y S, Wang R Z, Sun P, et al. Electro-optical properties of $CdS_{0.1}Se_{0.9}$ nanocrystals. Physica E, 2001, 9:301

[5] Li Yongsheng, Tian Qiang. Nonlinear optical coefficient of CdSeS QD glass studied by transmission coefficient. Optical Technique, 2004, 30(1):30 (in Chinese) [李永升, 田强. 用非本征吸收区的透射系数研究 CdSeS 量子点玻璃的非线性系数. 光学技术, 2004, 30(1):30]

[6] Stokes K L, Persans P D. Excited states and size-dependent electro-optical properties of CdS_xSe_{1-x} quantum dots. Phys Rev, 1996, B54:1892

[7] Ekimov A. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix. J Lumin, 1996, 70:1

[8] Tian Qiang, Wu Changshu, Li Yongsheng, et al. Growth and analysis of CdSSe quantum dots in a glass matrix. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2001, 37(2):205 (in Chinese) [田强, 吴畅书, 李永升, 等. 玻璃中的 CdSSe 量子点生长实验研究. 北京师范大学学报(自然科学版), 2001, 37(2):205]

[9] Yoffe A D. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. Advances in Physics, 2001, 50(1):1

Electric Dipole Moment of Graded Spherical Semiconductor Quantum Dots Embedded in Glass

Tian Qiang, Liu Huimin, Fan Jieping, and Yang Yonggang

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Semiconductor quantum dots embedded in glass, prepared with the method of co-melting, are graded spherical. Considering the gradation profile as a radial exponential function, the electric potential equation is solved in spherical coordinates. The electric dipole moment of the graded spherical quantum dot in glass is obtained. The results show that the dipole moment is proportional to the volume of the quantum dot. The relation of the dipole moment to the permittivity is presented.

Key words: graded spherical quantum dot; electric dipole moment; polarization; glass

PACC: 7730; 7390

Article ID: 0253-4177(2005)12-2374-04

Tian Qiang　male, was born in 1962. He is engaged in research on condensed matter physics.

Received 16 June 2005, revised manuscript received 21 July 2005