

玻璃中半导体 CdSSe 量子点的界面态发光*

吴畅书 田 强 刘惠民 王一红 桑丽华

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

摘要: 研究了玻璃中半导体 CdSSe 量子点的界面态发光. 在 10K 温度下, 通过 PL 和吸收光谱实验, 研究了半导体 CdSSe 量子点, 并进行了变温测量. 分析了半导体量子点的量子尺寸效应、温度对 PL 和吸收光谱的影响. 实验发现 PL 谱中在 1.84eV 和 1.91eV 有两个尖锐的发光峰, 且峰位不随量子点尺寸大小变化而漂移, 这是来源于与量子点尺寸无关的界面态的发光; 同时, 界面态的发光强度应与量子点半径成反比, 实验结果与之相符.

关键词: 半导体量子点; 界面态; 光致发光谱; 光吸收谱; 玻璃; CdSSe

PACC: 6160; 7855

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)05-0481-04

1 引言

半导体量子点玻璃是一类重要的纳米材料. 半导体在玻璃基体中生长形成具有纳米尺寸的量子点, 这是一个三维受限的准零维结构, 具有显著的量子尺寸效应、库仑阻塞效应、介电受限效应等^[1], 在电光效应、非线性光学效应^[2-4]、单电子器件等方面具有重要的应用前景. 半导体量子点的研究正有力地推动着半导体科学和纳米科技的发展.

玻璃中半导体量子点的界面的研究, 对于量子点表面态的研究、量子点生长制备条件的研究、量子点玻璃性质和应用的研究等方面都具有重要的意义. 界面态发光的研究引起了人们的普遍关注^[1,5]. 我们用共熔法制备了一系列半导体 CdSSe 量子点玻璃^[6,7]. HRTEM 显示量子点基本为球形, 量子点中半导体 CdSSe 结晶良好. 本文在 10K 温度下通过光致发光(PL)谱和光吸收谱对 CdSSe 量子点进行了实验研究, 并进行了变温实验和分析. 实验发现, 量子点的 PL 谱中有两条尖锐的发光峰与量子点的界面态有关, 其峰位与量子点的尺寸大小无关, 强度随着量子点的尺寸增大而减弱.

2 样品和实验条件

实验样品是我们在含有 CdS 和 CdSe 的玻璃中用共熔法制备生长的 CdSSe 量子点. 首先使含有半导体 CdS 和 CdSe 的玻璃在足够高的温度(1020℃)下熔融, 搅拌均匀, 然后快速降温, 在 400℃回火 10min, 减小和消除应力, 得到半导体 CdSSe 过饱和的均匀固溶体, 它是无色透明的玻璃, 样品编号为 0H; 在 620℃生长量子点, 生长一定时间后, 在室温冷却, 生长时间不同, 就得到不同尺寸的量子点. 我们在生长时间分别为 1、2、4、8、16、24 和 39h 得到量子点尺寸不同的一系列样品, 其颜色由浅黄逐渐变到深红; 样品编号依次为 42H、43H、44H、45H、46H、47H 和 48H. 量子点的平均直径由 3.8nm (42H) 依次增大到 6.4nm (48H)^[6].

PL 谱所用的激发光源是 Liconix 公司的 100mW HeCd 激光器, 激光波长为 325nm. 吸收光谱的光源为 24V 150W 卤钨灯. 光信号经单色仪分光, 再经 Hamamatsu R955 型光电倍增管光电转换, 由 EG&G 7265 型数字锁相放大器进行信号处理和放大, 最后由计算机采集数据. 变温系统为合肥

* 教育部高等学校骨干教师基金资助项目

吴畅书 男, 1977 年出生, 硕士研究生, 主要从事玻璃中半导体量子点研究.

2002-05-16 收到

低温电子研究所的小型循环制冷机,由 LakeShore 公司的温控仪控温和测温,温度在 10~ 300K 范围内连续可调.

3 光致发光谱和光吸收谱

进行 PL 谱实验的样品,经表面抛光后样品厚度为 1mm,用导热良好的金属铟(In)粘接在低温样品室的紫铜样品架上.对光吸收谱的样品进行了研磨减薄,样品双面抛光,厚度为 300 μm .

10K 温度下的吸收光谱和 PL 谱如图 1 和 2 所示.图中横轴为光子能量 $h\nu$,图 1 的纵轴为 αd , α 是吸收系数, d 是样品的厚度;图 2 的纵轴是光强.吸收光谱中的吸收峰 A_1 对应于 $1S_{3/2}-1S_0$ 跃迁^[6,8].

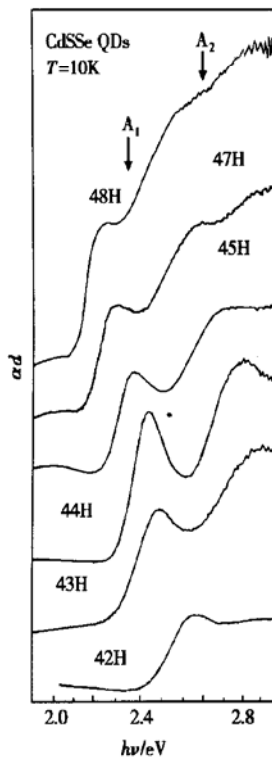


图 1 6 个样品吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of 6 samples

发光峰和吸收峰有一定的展宽,因为对于量子点有尺寸的 Lifshitz-Slesov 分布^[1]造成的非均匀展宽以及与温度和界面态极化有关的均匀展宽^[9]等因素.图 3 是不同温度下样品 45H 的吸收光谱和 PL 谱,随着温度的降低,与温度有关的展宽因素减弱,峰宽变窄.

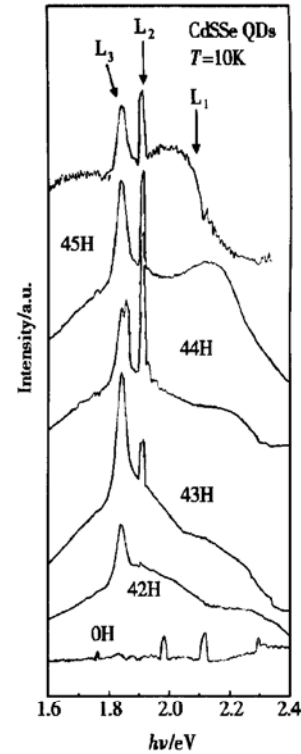


图 2 6 个样品 PL 光谱 0H 样品未生长量子点

Fig. 2 PL spectra of 6 samples Sample 0H was not been annealed.

4 分析和讨论

4.1 量子尺寸效应

通常估算量子点中最低激发态能量与量子点半径 R 的关系式为^[1]

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r R} - 0.248E_{\text{Ryd}}^* \quad (1)$$

其中 E_g 是 CdSSe 体材料的禁带宽度; ϵ_r 是相对介电常数; μ 是电子和空穴的折合有效质量; $E_{\text{Ryd}}^* = \mu e^2 / 2\epsilon_r^2 \hbar^2$.量子点的电子能级随量子点半径 R 的增大而下降,这是量子点的量子尺寸效应所致.图 1 中光吸收谱随着量子点尺寸的增大向低能方向移动(红移),清楚地显示了量子点的量子尺寸效应.图 2 中的发光峰 L_1 也随着量子点尺寸的增大向低能方向移动(红移),也显示了量子点的量子尺寸效应.

4.2 量子点界面态发光

在图 2 中,除了发光峰 L_1 外,还有两个尖锐的发光峰 L_2 和 L_3 ,分别位于 1.91eV (650nm) 和 1.84eV (675nm),它们的峰位不随量子点尺寸的变化而发生漂移;发光峰 L_2 和 L_3 的强度随着量子点

的尺寸增大而降低. 图 2 中最下面的谱线是未生长量子点的样品 0H, 该谱线中没有这两个发光峰. 这两个发光峰随着量子点的产生而产生, 且与量子点的尺寸无关, 我们分析认为它们是量子点表面的界面态发光.

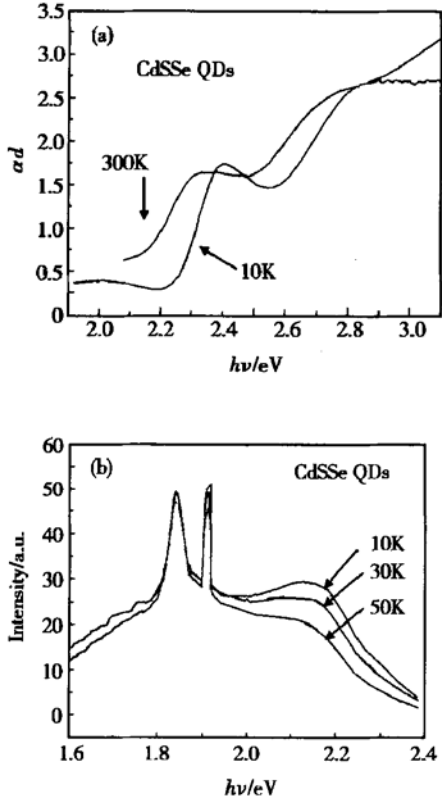


图 3 (a) 样品 45H 不同温度下吸收谱; (b) 样品 45H 不同温度下 PL 谱

Fig. 3 (a) Absorption spectra of sample 45H under different temperatures; (b) PL spectra of sample 45H under different temperatures

下面进一步分析发光峰 L_2 和 L_3 的发光强度与量子点半径的关系. 对于量子点表面的界面态发光, 发光强度应与量子点的表面积成正比, 表面积越大则界面态越多. 对于 CdSSe 的质量分数相同的各个样品, 量子点的大小和数量各不相同, 但是半导体 CdSSe 量子点的总体积应该一定, 则有

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{R_2^3}{R_1^3} \quad (2)$$

式中 n_1, n_2 是量子点半径分别为 R_1, R_2 的样品中量子点的个数, 因此两种量子点半径 R_1, R_2 的样品中, 量子点表面积($S = 4\pi R^2$)之和, 即样品中所有量子点的总表面积 S 之间满足

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{n_1 S_1}{n_2 S_2} = \frac{R_2}{R_1} \quad (3)$$

由此可知 L_2 和 L_3 的发光强度应与半径成反比, 光强 $I-R$ 关系应为双曲线. 实验中 L_2 和 L_3 的发光强度与半径的关系分别见图 4(a) 和(b), 与上述分析基本符合, 进一步支持了 L_2 和 L_3 来源于量子点界面态的发光.

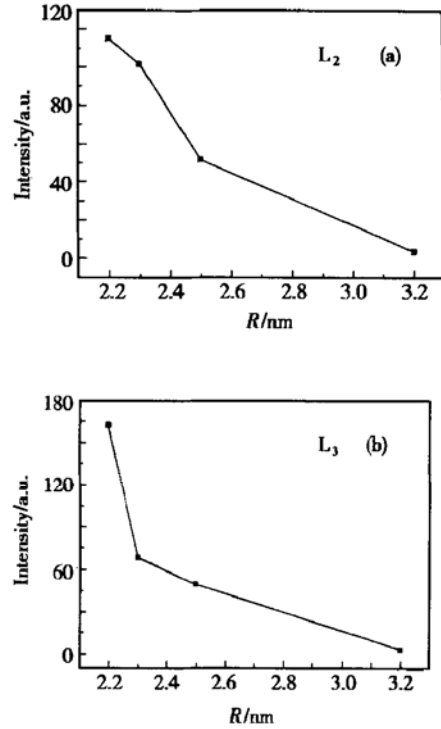


图 4 各样品界面态发光 L_2 和 L_3 与量子点半径 R 的关系图

Fig. 4 Relation between luminescence L_2 and L_3 of interface states and radius R of quantum dots

玻璃中量子点表面的界面态发光的观测和研究, 对量子点表面态的研究、量子点生长制备条件的研究、量子点玻璃性质和应用的研究等方面都具有重要的意义.

参考文献

[1] Woggon U. Optical properties of semiconductor quantum dots. Berlin: Springer-Verlag, 1997
 [2] Ekimov A. Growth and properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix. J Lumin, 1996, 70: 1
 [3] Stokes K L, Persans P D. Excited states and size-dependent electro-optical properties of Cd_xSe_{1-x} quantum dots. Phys Rev, 1996, B54: 1892
 [4] Franceschetti A, Zunger A. Direct pseudopotential calculations of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. Phys Rev Lett, 1997, 78: 915

- [5] 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]
- [6] 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 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]
- [7] Wu Changshu, Tian Qiang, Liu Huimin, et al. The photoluminescence and absorption spectra of CdSSe quantum dots under 10K. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2002, 38(3): 330(in Chinese)[吴畅书, 田强, 刘惠民, 等. 半导体 CdSSe 量子点 10K 光致发光谱和光吸收谱. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 38(3): 330]
- [8] Xia Jianbai. Electronic structures of zero-dimensional quantum wells. *Phys Rev B*, 1989, 40: 8500
- [9] Woggon U, Gaponenko S, Langbein W, et al. Homogeneous linewidth of confined electron-hole-pair in II-VI quantum dots. *Phys Rev B*, 1993, 47: 3684

PL Spectra of Interface States of CdSSe Quantum Dots in Glass^{*}

Wu Changshu, Tian Qiang, Liu Huimin, Wang Yihong and Sang Lihua

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

Abstract: The semiconductor CdSSe quantum dots imbedded in glass are studied by means of PL and absorption spectra under temperature of 10K. The experiments are also done under different temperatures. The quantum-size effect is analyzed. The strong PL peaks at 1.84eV and 1.91eV observed in the PL spectra of QDs are attributed to the interface states. The energy positions of these PL peaks do not change with the increase of size of QDs. The analyses of the relationship between the strength of these PL peaks and radius of quantum dots agree with the experimental results.

Key words: semiconductor quantum dots; interface states; PL spectra; absorption spectra; glasses; CdSSe

PACC: 6160; 7855

Article ID: 0253-4177(2003)05-0481-04

* Project supported by the Foundation for University Key Teachers by the Ministry of Education of China.

Wu Changshu male, was born in 1977, master postgraduate. He is mainly working on the semiconductor QDs in glass.

Received 16 May 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics