

半导体科学与技术丛书

胶体半导体量子点

张宇 于伟泳 著



科学出版社

www.sciencep.com

半导体科学与技术丛书

胶体半导体量子点

张宇 于伟泳 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者长期从事胶体量子点研究成果的总结,同时汲取了近几年相关领域主要的最新研究报道。主要内容包括:胶体量子点的激子结构和多激子效应,量子点中激子与声子的相互作用。胶体量子点的主要特性,如光学特性、电学特性、温度特性等;详细描述胶体量子点的合成和表征方法,以及典型胶体量子点(如Ⅱ-VI族、Ⅲ-V族、掺杂量子点等)的合成工艺和主要性能;还以较大篇幅展示胶体量子点在光电子器件和生命科学中的应用,如量子点LED、量子点太阳电池、量子点激光器、量子点掺杂光纤和光纤放大器、量子点在生命科学和医学中的应用等。

本书汇集了近五年胶体量子点的最新研究成果和应用进展,可供相关专业科技人员、博士和硕士研究生,以及大学教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

胶体半导体量子点/张宇,于伟泳著. —北京:科学出版社,2015

(半导体科学与技术丛书)

ISBN 978-7-03-043602-3

I. ①胶… II. ①张…②于… III. ①胶体-半导体-量子论
IV. ①O471.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第044940号

责任编辑:鲁永芳 赵彦超 / 责任校对:彭 涛
责任印制:张 伟 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年5月第 一 版 开本:720×1000 B5

2015年5月第一次印刷 印张:50 1/2

字数:993 000

定价:299.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《半导体科学与技术丛书》出版说明

半导体科学与技术在 20 世纪科学技术的突破性发展中起着关键的作用,它带动了新材料、新器件、新技术和新的交叉学科的发展创新,并在许多技术领域引起了革命性变革和进步,从而产生了现代的计算机产业、通信产业和 IT 技术。而目前发展迅速的半导体微/纳电子器件、光电子器件和量子信息又将推动本世纪的技术发展和产业革命。半导体科学技术已成为与国家经济发展、社会进步以及国防安全密切相关的重要的科学技术。

新中国成立以后,在国际上对中国禁运封锁的条件下,我国的科技工作者在老一辈科学家的带领下,自力更生,艰苦奋斗,从无到有,在我国半导体的发展历史上取得了许多“第一个”的成果,为我国半导体科学技术事业的发展,为国防建设和国民经济的发展做出过有重要历史影响的贡献。目前,在改革开放的大好形势下,我国新一代的半导体科技工作者继承老一辈科学家的优良传统,正在为发展我国的半导体事业、加快提高我国科技自主创新能力、推动我们国家在微电子和光电子产业中自主知识产权的发展而顽强拼搏。出版这套《半导体科学与技术丛书》的目的是总结我们自己的工作成果,发展我国的半导体事业,使我国成为世界上半导体科学技术的强国。

出版《半导体科学与技术丛书》是想请从事探索性和应用性研究的半导体工作者总结和介绍国际和中国科学家在半导体前沿领域,包括半导体物理、材料、器件、电路等方面的进展和所开展的工作,总结自己的研究经验,吸引更多的年轻人投入和献身到半导体研究的事业中来,为他们提供一套有用的参考书或教材,使他们尽快地进入这一领域中进行创新性的学习和研究,为发展我国的半导体事业做出自己的贡献。

《半导体科学与技术丛书》将致力于反映半导体学科各个领域的基本内容和最新进展,力求覆盖较广阔的前沿领域,展望该专题的发展前景。丛书中的每一册将尽可能讲清一个专题,而不求面面俱到。在写作风格上,希望作者们能做到以大学高年级学生的水平为出发点,深入浅出,图文并茂,文献丰富,突出物理内容,避免冗长公式推导。我们欢迎广大从事半导体科学技术研究的工作者加入到丛书的编写中来。

愿这套丛书的出版既能为国内半导体领域的学者提供一个机会,将他们的累累硕果奉献给广大读者,又能对半导体科学和技术的教学和研究起到促进和推动作用。

夏建白

2005 年 3 月 16 日

序

胶体半导体量子点是一类新型的纳米材料,由于极小的尺寸而展现出许多不同于宏观体材料的独特的物理和化学性质,如量子限域效应和表面效应等,对材料领域的基础研究产生深刻的影响,同时也在材料工程、能源技术、光电子技术、生物医学等诸多应用领域有着广泛的前景。因此,胶体半导体量子点的研究已经引起广泛的关注,成为目前非常活跃的科学研究领域,其研究内容主要涉及物理、材料和化学等学科,已成为一门新兴的交叉学科。

胶体半导体量子点的研究呈现出突飞猛进的发展态势,有关胶体半导体量子点的新材料、新性能和新器件日新月异,相关方面的研究论文显现几何级数式的增长。然而,与胶体半导体量子点的蓬勃发展相比,除了一些著作中包含了部分胶体半导体量子点的内容,国内尚无专门阐述胶体半导体量子点的专著,国外的系统著述也不多见。鉴于国内外有关胶体半导体量子点研究和应用的急剧发展,出版此类专著是十分必要和及时的,也是《半导体科学与技术丛书》的重要组成部分。

该书以溶液相化学制备的胶体半导体量子点纳米材料为中心,主要包括了三个方面的内容:

(1) 详细介绍胶体半导体量子点的理论基础和基本物理性质,如胶体半导体量子点的电子结构和激子理论,胶体半导体量子点的结晶学理论,胶体半导体量子点的典型物理性质,包括尺寸、组分、温度依赖的发光性质,多激子产生效应和俄歇复合,胶体量子点之间载流子的转移和能量传递性质等,以及相关的分析表征原理和仪器方法。

(2) 全面讲解了各种主要胶体半导体量子点材料的制备方法和尺寸、形貌、结构及组分控制,对相关胶体半导体量子点材料的基本特性给予具体描述和分析;

(3) 阐述了胶体半导体量子点光电器件的制备方法和主要应用,如量子点LED,量子点激光器,量子点太阳能电池,量子点掺杂光纤,量子点光电探测器和传感器,量子点生物标记和医学探针等。

本书的两位作者多年从事胶体量子点的合成、机理、器件和应用的研究。这部著作总结了近期胶体半导体量子点的研究工作,也包含了他们自己在胶体量子点研究方面的学术成果。这部著作涵盖范围广泛,非常适合相关领域的研究人员和学生阅读,有助于推动国内相关学术研究的进一步发展。

黄维

2015年4月15日

前 言

在最近二十年里,半导体量子点的研究和应用迅猛发展。已有研究表明,半导体量子点表现出诸多异于传统体材料的特性,包括量子尺寸受限效应、多激子效应、表面效应等。利用这些奇异的性质,人们制备出各种半导体量子点材料和器件,在太阳电池、发光显示、激光器、光电探测、生命科学等诸多领域,显示出广泛的应用前景,新成果日新月异。

半导体量子点的理论研究也呈现出蓬勃发展的态势。由于量子点尺寸处于宏观周期性体相材料和微观原子、分子之间的中间状态,其电子结构经历了从体材料的连续能带到类原子、分子的准分裂能级的转变。量子点电子结构的研究可以从两方面入手:一种是从固体能带理论出发向量子点结构的演变;另一种是从分子体系向量子点结构的过渡。由于前一种方法基于当今比较完善的固体能带理论,所以使用的较为普遍,主要包括:有效质量近似理论、紧束缚近似理论、经验赝势方法、密度泛函理论、 $k \cdot p$ 模型等理论方法。

胶体半导体量子点制备简单、成本低,倍受人们的关注。与几何级数式增长的科研论文比较,胶体半导体量子点的著作相对较少,特别是国内相关著作几乎是空白。随着更多研究者不断加入这个研究领域,人们迫切地需要系统的胶体量子点的中文著作。根据这样一个实际的需要,基于作者的研究心得并结合相关研究报道,我们尝试撰写这样一部有关胶体半导体量子点的书。

本书专注于化合物胶体半导体量子点,主要包括三个部分。第一部分由第1章、第2章、第7章组成,主要介绍半导体量子点的电子结构和激子理论;胶体量子点或纳米晶的结晶学理论和胶体半导体量子点的表征方法,如透射电子显微镜技术、X射线衍射技术、荧光吸收和发光光谱技术等;胶体半导体量子点的典型物理性质,包括尺寸、组分、温度依赖的发光性质,多激子产生效应和俄歇复合,以及胶体量子点之间载流子的转移和能量传递性质等。第二部分由第3~6章组成,主要介绍典型的胶体半导体量子点的制备方法、形态控制和光学特性,包括II-VI族、IV-VI族、III-V族和多元化合物胶体量子点等。第三部分由第8~10章组成,主要介绍胶体量子点光电器件及其在生命科学等领域的应用,包括胶体半导体量子点太阳电池、光电探测器、发光器件、激光器等。在叙述这些内容的同时,每章后面均给出大量的参考文献,并在书后附有主要物理、化学名词的中英文索引。

本书由张宇、于伟泳合作完成。刘文闫编辑了书后的索引并进行文字校正,李梦梅负责本书的绘图和部分文字校正,王鹏、王彤予、张晓宇、闫龙、吴华、孙春、吉

长印等在书稿打印、资料收集和作图方面做了许多工作,在此表示诚挚的感谢。本书的完成得益于国家自然科学基金、国家 863 计划、集成光电子学国家重点联合实验室、吉林省科技厅以及家人、同事和朋友等多方面的大力支持,我们对此衷心感谢。

胶体半导体量子点的研究内容广泛,涉及物理、化学、材料、电子、生物等众多学科,学术难度大。由于作者水平有限,书中难免有差错和疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

张 宇 于伟泳

2014 年 12 月 18 日于长春

目 录

序

前言

绪论	1
0.1 胶体半导体量子点	1
0.2 胶体半导体量子点的性质	2
0.2.1 量子尺寸效应	2
0.2.2 量子隧穿效应	3
0.2.3 库仑阻塞效应	4
0.2.4 表面效应	4
0.2.5 介电限域效应	4
0.3 胶体半导体量子点的制备	5
0.3.1 量子点的主要制备方法	5
0.3.2 胶体半导体量子点的主要制备方法	6
0.4 胶体半导体量子点的主要应用	6
0.4.1 量子点光电器件	6
0.4.2 量子点太阳能电池	8
0.4.3 量子点在生物医学中的应用	9
参考文献	11
第1章 量子点的电子结构与激子理论	13
1.1 晶体的微观结构	13
1.1.1 空间点阵与晶格	13
1.1.2 几个常见的晶体结构	16
1.1.3 晶面族面间距的计算	18
1.2 半导体量子点电子结构近似理论	21
1.2.1 有效质量近似理论	21
1.2.2 经验赝势近似理论	24
1.2.3 $k \cdot p$ 近似理论	25
1.2.4 紧束缚近似理论	26
1.2.5 密度泛函理论	29
1.3 量子点电子结构	31
1.3.1 激子哈密顿量的基本构成	31

1.3.2	单粒子无限深势阱模型	32
1.3.3	单粒子有限深势阱模型	35
1.4	胶体量子点的介电受限和 Stark 效应	38
1.4.1	介电受限效应	38
1.4.2	量子点尺寸依赖的介电函数	41
1.4.3	胶体量子点 Stark 效应	42
1.5	量子点中激子与声子相互作用	47
1.5.1	声子	47
1.5.2	激子与光学声子的作用	48
1.5.3	激子与声学声子的作用	53
1.6	跃迁过程与激子复合机制	54
1.6.1	跃迁过程与选择定则	54
1.6.2	自旋与轨道耦合——精细结构	56
1.6.3	吸收与复合	59
1.6.4	自发辐射强度	61
	参考文献	64
第 2 章	胶体量子点的合成与表征	67
2.1	胶体量子点合成的理论基础	67
2.1.1	成核过程	68
2.1.2	生长过程	69
2.1.3	Rogach 模型	72
2.2	胶体量子点的合成	76
2.2.1	胶体量子点合成系统	76
2.2.2	胶体量子点的合成方法	77
2.2.3	胶体量子点的形态控制	82
2.3	胶体半导体量子点的功能化修饰	85
2.3.1	表面功能化修饰	86
2.3.2	量子点的核壳结构	96
2.4	胶体量子点晶格结构特性表征与分析技术	102
2.4.1	X 射线衍射分析技术	102
2.4.2	透射电子显微镜	109
2.5	胶体量子点光学特性表征与分析	114
2.5.1	胶体量子点吸收光谱分析	114
2.5.2	胶体量子点光致发光的光谱分析	118
2.5.3	胶体量子点光致发光的量子产额测量	121

2.5.4 胶体量子点时间分辨荧光技术与荧光寿命测量	124
参考文献	128
第3章 II-VI族胶体半导体量子点	133
3.1 CdSe 胶体半导体量子点	133
3.1.1 CdSe 胶体量子点的合成方法	133
3.1.2 其他形状的 CdSe 胶体纳米晶	136
3.1.3 CdSe 胶体核壳量子点	139
3.1.4 CdSe 胶体掺杂或合金量子点	145
3.2 CdS 胶体半导体量子点	146
3.2.1 CdS 胶体量子点的合成方法	146
3.2.2 CdS 胶体核壳量子点	151
3.2.3 CdS 胶体掺杂或合金量子点	155
3.3 CdTe 胶体半导体量子点	158
3.3.1 CdTe 胶体量子点的合成方法	158
3.3.2 CdTe 胶体核壳量子点	161
3.4 ZnSe 胶体半导体量子点	165
3.4.1 ZnSe 胶体量子点的合成方法	165
3.4.2 ZnSe 胶体核壳量子点	168
3.4.3 ZnSe 胶体掺杂或合金量子点	173
3.5 ZnS 胶体半导体量子点	177
3.5.1 ZnS 胶体量子点合成方法	177
3.5.2 ZnS 胶体掺杂或合金量子点	183
3.6 ZnTe 胶体半导体量子点	186
3.6.1 ZnTe 胶体量子点的合成方法	186
3.6.2 ZnTe 胶体核壳量子点	189
3.7 ZnO 胶体半导体量子点	190
3.7.1 ZnO 胶体量子点的合成方法	190
3.7.2 ZnO 胶体掺杂或合金量子点	194
3.8 HgTe 胶体半导体量子点	196
3.8.1 HgTe 胶体量子点的合成方法	197
3.8.2 HgTe 胶体核壳量子点	200
3.9 HgS 胶体半导体量子点	202
参考文献	203
第4章 IV-VI族胶体半导体量子点	207
4.1 PbSe 胶体半导体量子点	207

4.1.1	PbSe 胶体量子点的合成方法	207
4.1.2	PbSe 胶体量子点的形态控制与生长动力学	213
4.1.3	PbSe 胶体核壳量子点	217
4.2	PbS 胶体半导体量子点	225
4.2.1	PbS 胶体量子点的合成方法	225
4.2.2	PbS 胶体量子点的形态控制	233
4.2.3	PbS 胶体核壳量子点	235
4.3	PbTe 胶体半导体量子点	239
4.3.1	PbTe 胶体量子点的合成方法	239
4.3.2	PbTe 胶体量子点的形态控制	242
4.3.3	PbTe 胶体核壳量子点	245
4.4	Pb 族胶体掺杂或合金半导体量子点	249
4.4.1	Pb 族胶体掺杂量子点	249
4.4.2	Pb 族胶体合金量子点	253
4.5	Sn 族胶体半导体量子点	259
4.5.1	SnSe 胶体量子点	260
4.5.2	SnS 胶体量子点	264
4.5.3	SnTe 胶体量子点	268
4.5.4	Sn 族胶体合金或掺杂的量子点	269
	参考文献	273
第 5 章	Ⅲ-V 族胶体半导体量子点	277
5.1	InP 胶体半导体量子点	277
5.1.1	InP 胶体量子点的合成方法	277
5.1.2	InP 胶体量子点的形态控制	285
5.1.3	InP 胶体核壳量子点	288
5.2	InAs 胶体半导体量子点	295
5.2.1	InAs 胶体量子点的合成方法	295
5.2.2	InAs 胶体量子点的形态控制	298
5.2.3	InAs 胶体核壳量子点	300
5.3	InSb 胶体半导体量子点	305
5.3.1	InSb 胶体量子点的合成方法	305
5.3.2	InSb 胶体量子点的形态控制	309
5.3.3	InSb 胶体核壳量子点	312
5.4	InN 胶体半导体量子点	314
5.5	GaAs 胶体半导体量子点	318

5.5.1 GaAs 胶体量子点的合成方法	318
5.5.2 GaAs 胶体纳米晶的形态控制	322
5.6 GaP 胶体半导体量子点	325
5.6.1 GaP 胶体量子点的合成方法	325
5.6.2 GaP 胶体量子点的形态控制	329
5.7 GaN 胶体半导体量子点	331
5.8 III-V 族胶体掺杂与合金半导体量子点	335
5.8.1 Mn 掺杂 III-V 族胶体量子点	335
5.8.2 Cu 掺杂 III-V 族胶体量子点	339
5.8.3 InAsP 胶体合金量子点	341
5.8.4 InAsSb 胶体合金量子点	343
5.8.5 GaInP 胶体合金量子点	345
参考文献	346
第 6 章 其他胶体半导体量子点	350
6.1 CuInS ₂ 胶体半导体量子点	350
6.1.1 CuInS ₂ 胶体量子点的合成方法	350
6.1.2 CuInS ₂ 胶体量子点形态和晶相控制	353
6.1.3 ZnCuInS 胶体量子点	357
6.1.4 CIS 或 ZCIS 胶体核壳量子点	363
6.2 CuInSe ₂ 胶体半导体量子点	368
6.2.1 CuInSe ₂ 胶体量子点的合成方法	369
6.2.2 CuInSe ₂ 胶体量子点的形态控制	372
6.3 AgInS ₂ 胶体半导体量子点	376
6.3.1 AgInS ₂ 胶体量子点的合成方法	376
6.3.2 AgInS ₂ 胶体量子点的形态控制	380
6.4 AgInSe ₂ 胶体半导体量子点	381
6.4.1 AgInSe ₂ 胶体量子点的合成方法	382
6.4.2 AgInSe ₂ 胶体量子点的形态控制	385
6.5 Ag ₂ S 胶体半导体量子点	386
6.5.1 Ag ₂ S 胶体量子点的合成方法	386
6.5.2 Ag ₂ S 胶体量子点的形态控制	392
6.5.3 Ag ₂ S 胶体核壳量子点	396
6.5.4 Ag ₂ S 胶体掺杂量子点	398
6.6 Ag ₂ Se 胶体半导体量子点	399
6.6.1 Ag ₂ Se 胶体量子点的合成方法	399

6.6.2	Ag ₂ Se 胶体量子点的形态控制	406
6.6.3	Ag ₂ Se 胶体核壳量子点	408
6.7	Ag ₂ Te 胶体半导体量子点	409
	参考文献	410
第7章	胶体半导体量子点的典型物理性质	413
7.1	多种因素依赖的电子结构和发光性质	413
7.1.1	尺寸依赖的电子结构和发光性质	413
7.1.2	组分依赖的电子结构和发光性质	419
7.2	胶体半导体量子点温度依赖的物理性质	426
7.2.1	温度依赖的禁带宽度	426
7.2.2	温度依赖的 PL 发光效应	435
7.3	胶体半导体量子点的消光系数	442
7.3.1	消光系数与消光截面	443
7.3.2	Cd 族胶体量子点的消光系数	445
7.3.3	Pb 族胶体量子点的消光系数	447
7.4	胶体半导体量子点之间载流子的运输	455
7.4.1	量子点局域态之间的电子输运理论	455
7.4.2	胶体 PbSe 量子点薄膜载流子输运性质	458
7.5	胶体半导体量子点光生载流子的转移机制	464
7.5.1	光生载流子的转移机理	464
7.5.2	胶体量子点之间光生载流子的转移效应	468
7.5.3	胶体量子点与有机物之间的光生载流子转移效应	473
7.6	胶体半导体量子点的多激子效应	478
7.6.1	多激子效应	478
7.6.2	多激子效应中的俄歇复合	479
7.6.3	CdSe 量子点的多激子效应	482
7.6.4	PbSe 量子点的多激子效应	485
	参考文献	489
第8章	胶体半导体量子点 LED	494
8.1	胶体量子点电致发光 LED 的结构与原理	494
8.1.1	基本结构与原理	494
8.1.2	典型结构的量子点发光二极管	497
8.1.3	载流子迁移层	500
8.1.4	量子点发光二极管光学特性参量	502
8.2	Cd 族胶体半导体量子点 LED	506

8.2.1 CdSe 胶体量子点薄膜层 LED	507
8.2.2 CdSe 胶体量子点与聚合物混合薄膜层 LED	515
8.2.3 CdSe 胶体量子点全无机结构 LED	520
8.2.4 CdS 胶体量子点 LED	524
8.2.5 CdTe 胶体量子点 LED	527
8.3 Pb 族胶体半导体量子点 LED	531
8.3.1 PbSe 胶体量子点 LED	531
8.3.2 PbS 胶体量子点 LED	539
8.4 其他无 Cd 胶体半导体量子点 LED	544
8.4.1 InP 胶体量子点 LED	545
8.4.2 Zn 族胶体量子点 LED	552
8.4.3 CuInS ₂ 胶体量子点 LED	559
8.5 胶体半导体量子点荧光粉	564
8.5.1 Cd 族胶体量子点荧光粉	564
8.5.2 CuInS ₂ 胶体量子点荧光粉	572
8.5.3 胶体量子点荧光粉的表面等离子共振增强技术	577
参考文献	581
第 9 章 胶体半导体量子点太阳能电池	584
9.1 胶体半导体量子点太阳能电池的基本结构和原理	584
9.1.1 概述	584
9.1.2 基本结构	589
9.1.3 原理和特性参数	591
9.2 量子点太阳能电池中载流子的输运性质	594
9.2.1 量子点薄膜 PV 型太阳能电池的载流子输运过程	594
9.2.2 量子点敏化太阳能电池的载流子输运过程	602
9.3 Cd 族胶体半导体量子点太阳能电池	610
9.3.1 CdSe 量子点太阳能电池	610
9.3.2 CdS 量子点太阳能电池	621
9.3.3 CdTe 量子点太阳能电池	626
9.3.4 Cd 族核壳量子点太阳能电池	633
9.4 Pb 族胶体半导体量子点太阳能电池	637
9.4.1 PbSe 量子点太阳能电池	637
9.4.2 PbS 量子点太阳能电池	645
9.4.3 原子配位体钝化 PbS 量子点太阳能电池	650
9.5 其他胶体量子点太阳能电池	654

9.5.1	其他胶体量子点光伏型太阳能电池	654
9.5.2	其他胶体量子点敏化太阳能电池	660
9.6	其他结构胶体量子点太阳能电池	667
9.6.1	叠层式胶体量子点太阳能电池	667
9.6.2	胶体量子点太阳能集束器	674
	参考文献	684
第 10 章	其他典型的胶体半导体量子点器件与应用	687
10.1	胶体半导体量子点光电探测器	687
10.1.1	基本原理与特性表征	687
10.1.2	胶体量子点光电导探测器件	692
10.1.3	胶体量子点光电二极管	702
10.2	胶体半导体量子点的 ASE 效应和激光	711
10.2.1	胶体半导体量子点的光增益	711
10.2.2	Cd 族胶体量子点的 ASE 和激光	714
10.2.3	Pb 族胶体量子点的 ASE 和激光	720
10.3	胶体半导体量子点掺杂液芯光纤	725
10.3.1	量子点掺杂液芯光纤中光传输的基本理论	725
10.3.2	PbSe 胶体量子点掺杂液芯光纤光传输的实验	732
10.3.3	胶体量子点掺杂液芯光纤放大器	735
10.4	胶体半导体量子点在检测传感技术中的应用	739
10.4.1	胶体半导体量子点温度传感器	739
10.4.2	胶体半导体量子点电流传感器	745
10.4.3	PbSe 胶体量子点荧光 LED 多气体检测技术	748
10.5	胶体半导体量子点在生物医学中的应用	753
10.5.1	量子点生物探针的基本原则	753
10.5.2	量子点生物传感机制和应用	755
10.5.3	量子点生物成像技术	762
	参考文献	765
	索引	769

绪 论

在近十年里,半导体材料科学迅猛发展,其主要发展方向:一方面是不断探索扩展新的半导体材料,即所谓材料工程;另一方面是通过对已知半导体材料的物理参数和几何参数的设计和生长,来改变其能带结构和带隙图形,以优化其电学性质和光学性质,称之为能带工程。通过改变半导体量子点的尺寸实现能级调控,从而达到应用的目的,是半导体量子点能带工程。

0.1 胶体半导体量子点

量子点(quantum dot, QD),也称为半导体纳米晶(semiconductor nanocrystal, NC),是少量原子组成的、三个维度尺寸通常是 $1\sim 100\text{nm}$ 的零维纳米结构。在量子点中,原子数目通常在几个到几千个之间,载流子在三个维度上受到势垒约束而不能自由运动。这种约束可以归结于静电势(由外部的电极、掺杂、应变、杂质等产生)、两种不同半导体材料的界面和半导体的表面,或者以上三者的结合。一个量子点具有少量的电子、空穴或电子空穴对。根据量子力学理论,在三个维度方向上,量子点中的载流子能量必然是量子化的,态密度分布是一系列的分立函数,类似于原子光谱性质,因而量子点也称之为“人工原子”。控制量子点的几何形状和尺寸可改变其电子态结构,实现量子点器件的电学和光学性质的“剪裁”,是目前“能带工程”设计的一个重要组成部分,也是国际研究的前沿热点。

在全部的量子点材料中,胶体量子点(colloidal quantum dot, CQD)是最大的—类^[1]。胶体量子点采用化学合成方法,使金属的有机或无机物溶液溶胶固化形成量子点,分散于溶剂中。胶体量子点的优点是:量子点尺寸可以精确控制,平均尺寸分布大约在 $5\%\sim 10\%$ 范围内;量子点组分易于控制;可以获得高密度的量子点阵列;制备价格低廉。

近年来,量子点的研究引起国内外研究者的极大兴趣,成为目前最活跃的科学研究领域之一。研究内容涉及固体物理、化学、分子物理、材料科学等学科,成为—门新兴的交叉学科。根据量子点的几何结构,可以分成箱形、球形、四面体形、柱形和外场(电场和磁场)诱导量子点等;根据电子与空穴量子受限作用,可以分成I型(壳材料的禁带宽度大于核材料的禁带宽度)和II型(核材料的导带与价带能量均高于或低于壳材料的导带与价带能量);按材料特性分为元素半导体量子点、化合物半导体量子点、异质结量子点;从能级分布角度考察,区分为宽带隙和窄带隙两

种材料,而量子尺寸效应的大小和能级带隙的宽窄密切相关。

典型的胶体半导体量子点的禁带宽度可调谐范围如图 0.1 所示^[2]。在体材料到纳米尺寸范围内,图示给出这些半导体材料禁带宽度(或光辐射波长)的可调谐范围。其中,“●”表示体材料的数据,“▲”表示 10nm 尺寸量子点的数据,“▼”表示 3nm 尺寸量子点的数。在 II-VI、III-V 和 IV-VI 族半导体材料中,它们几乎都与红外辐射相关,其中 HgSe、HgTe、InAs 和 PbX(X=S, Se, Te)量子点的发光波长可以落在 1.30~1.55μm 的通信窗口。

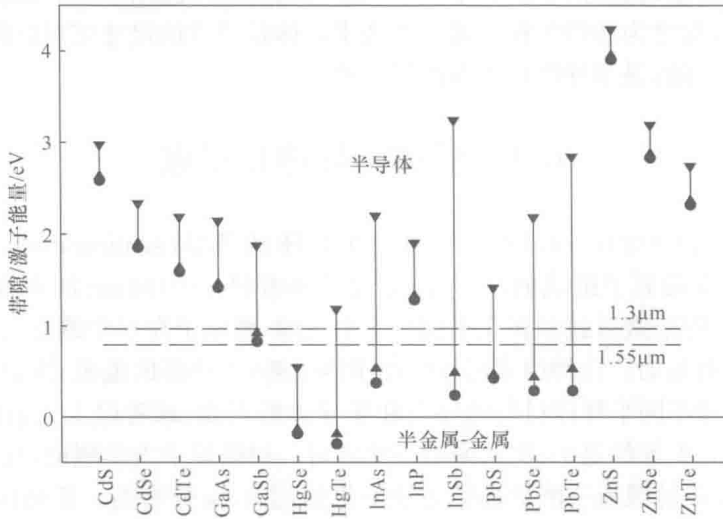


图 0.1 典型胶体半导体量子点禁带宽度的可调谐范围^[2]

0.2 胶体半导体量子点的性质

在量子点中,载流子运动是尺寸受限的,量子效应非常显著,导致其半导体能带结构演变为类似于原子特性的分立能级结构,表现出一系列新的材料性质。量子点独特的物理性质包括:量子尺寸效应(quantum size effect)、量子隧穿效应(quantum tunnelling effect)、库仑阻塞效应(Coulomb blockade effects)、表面效应(surface effect)、介电限域效应(dielectric confinement effect)等。

0.2.1 量子尺寸效应

通过控制量子点的形状、结构和尺寸,可以调节带隙宽度、激子束缚能的大小以及激子的能量蓝移等。随着量子点尺寸的逐渐减小,量子点吸收光谱出现蓝移现象;尺寸越小,光谱蓝移现象越显著,这就是量子尺寸效应。