

铁电体 - 半导体量子点复合材料³

周 济

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要 铁电体基纳米复合材料作为一类新型功能材料,提供了一系列“高介 - 高场”调制的介观系统.文章介绍了这一领域的最新研究进展,并重点报道了一类新型铁电体基纳米复合材料——铁电体半导体量子点复合材料的制备与光学性质,该材料在新型电致发光元件及量子点激光器件中有着很好的应用前景.

关键词 半导体量子点,铁电体,纳米复合材料

FERROELECTRIC COMPOSITES WITH EMBEDDED SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS

Zhou Ji

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Ferroelectric based nanocomposites are a new class of mesoscale functional materials which have a high dielectric constant and high electric field. Recent progress in this research area is reviewed briefly, and a novel ferroelectric composite with embedded semiconductor quantum dots, including its preparation and optical properties, is reported. This material has promising applications in new electroluminescent devices and quantum dot lasers.

Key words semiconductor quantum dots, ferroelectrics, nanocomposites

近年来,以铁电体为基的纳米复合材料(如铁电体 - 金属纳米微粒复合材料)引起了研究者的兴趣.最近,一些研究者在铁电体 - 金属纳米微粒复合材料中发现了一些新的实验现象,如超高介电常数^[1]、基体介电常数对金属微粒吸收光谱的调制作用^[2]以及金属微粒对铁电薄膜二次谐波产生的增强作用^[3]等.

与一般嵌埋型纳米复合材料不同,在这类材料中,基体材料不仅为纳米相(微粒或团簇)提供了一种支撑,以使纳米微粒或团簇体系器件化或稳定化,也为纳米微粒或团簇提供了一种特殊的物理环境.由此构成了一类新的物理系统——“高介 - 高场”调制的纳米介观系统.

作为一类十分特殊的电介质,铁电体通常具有相当高的介电常数和介电强度.将纳米微粒(团簇)嵌埋于高介电常数的铁电体之中,基体将对纳米弥散相产生一系列调制作用:首先,高介电常数的环境将影响纳米相界面附近的电场状态,进而影响其电子结构及能带特征,使纳米体系的物理性质发生一定程度乃至根本性的改变;其次,高介基体也将使纳米相周围的界面状态发生很大变化,导致与界面相关的各类元激发能量及其相关的表面 - 界面性质发生改变;此外,高介基体在外场作用下,其内部能够

3 国家自然科学基金及教育部优秀年轻教师基金资助项目
1998 - 07 - 30 收到初稿,1999 - 02 - 01 修回

产生相当强的局域电场,因此嵌入其中的纳米微粒有可能受到高场作用。不难看出,铁电体基纳米复合材料作为一类新型功能材料和物理系统,蕴藏着许多新的物理信息和可资利用的功能。

最近,作者首次制备出了一类新型铁电体基纳米复合材料——铁电体-半导体量子点复合材料 $BaTiO_3/CdS$,并对这类材料的光致发光性质进行了初步研究,同时提出了利用这类材料构造新型电致发光元件的设想^[4]。

材料的制备采用溶胶-凝胶(sol-gel)法。钛酸四丁酯以 1Mol/L 的浓度溶于乙二醇独乙醚中,醋酸钡以相同浓度溶于冰醋酸中,分别进行超声振荡均匀。两者等体积混合,再进行超声振荡均匀,使之充分反应,得到 $BaTiO_3$ 前驱体溶液。同时,利用硫脲和醋酸镉在水溶液中反应生成的 CdS 悬浮液作为水解液,滴入 $BaTiO_3$ 前驱体溶液。通过溶液浓度、pH 值及反应的控制,可以制备出具有一定粘度的复合前驱体溶胶,利用匀胶机在 SiO_2 基片表面上甩出前驱体凝胶膜,再经过烘干和热处理(700 °C),即获得了 $BaTiO_3/CdS$ 复合薄膜。X 射线衍射结构分析表明,薄膜中 $BaTiO_3$ 和 CdS 两相均已形成,其中 CdS 微粒的衍射呈现较弱的宽带,表明微粒尺寸较小;透射电子显微镜形貌相直接观察发现,薄膜中基体呈微晶状态,晶粒尺寸在 50nm 左右;半导体微粒的尺寸及分布均比较均匀,CdS 微晶的尺寸一般在 1—2nm 左右。

图 1 给出了典型的 $BaTiO_3-CdS$ 复合材料及与其对应的 CdS 前驱体(即胶体)在 365nm 紫外光激发下的发射光谱。从谱图中可以看出,复合材料的发射光谱由两部分构成:一部分是峰值波长在 465nm 左右,与 CdS 胶体的主发射带相近,它来自 CdS 的带间跃迁;另一部分是波长分布于 550—650nm 之间的发光带,来自量子点的界面态,其波长及相对强度与材料的制备条件密切相关。值得注意的是,比较两种量子点体系的光谱可以看出,量子点进入 $BaTiO_3$ 基体后,发射峰明显向短波方向移动。这种移动显然不可能是由于尺寸效应所引起,

因为在复合材料形成过程中的热处理只能引起 CdS 的长大,而其尺寸的增加将引起发射光谱的“红移”。因此,这种“蓝移”现象似乎与高介环境有关,其机理有待于深入研究。

图 1 $BaTiO_3-CdS$ 量子点复合材料(曲线 a)和 CdS 胶体(曲线 b)在室温下的光致发光光谱(激发波长为 365nm)

这类新型材料的一个潜在应用领域是实现超低驱动电压下的“高场”电致发光(ACEL)。高场电致发光是通过高交流电场下过热电子的碰撞离化或隧穿效应激发的一类电致发光过程。由于这类发光需要由一个较高的电场来激发,因此一般器件的驱动电压通常需要几百至上千伏,因此较难于与半导体电路相集成。我们提出了一个利用铁电体-量子点复合材料构造新型电致发光元件的思想。由于一般铁电体($BaTiO_3$)具有相当高的介电常数,只要在铁电体-半导体量子点复合薄膜上施加一个很低的交流电压,就能够在半导体量子点内部产生足够高的局域交流电场,使其得到激发。该器件可望在平板显示及光电集成等领域获得应用。

最后值得指出的是,由于铁电体-量子点复合材料提供了一种通过外场有效激发量子点的机制,有可能使材料中单量子点内部发生粒子数反转的情况,因此只要能够获得具有谐振腔结构的半导体微晶,就有可能实现受激发射,构造一种新型的量子点激光器。

(下转第 336 页)

为一种加料手段. 实验结果表明^[12], 分子束注入也可以改善等离子体的约束性能^[11].

几年来, 在 HL - 1M 上还做了多方面的实验工作, 例如真空室壁的硼化、硅化和铯涂覆处理^[13,14], 激光吹入杂质的输运实验^[15], 软 X 射线的锯齿和模行为^[16]等等.

中国环流器新一号 (HL - 1M) 的正常运行, 为受控核聚变实验研究提供了很好的装置条件, 几年来不断取得新成果; 而且在建造装置过程中发展的新技术, 对促进我国的科技进步和工业技术改造起到了很好的作用. 例如加工真空室采用的低温固熔处理技术, 降低了 316 不锈钢的导磁率, 为厂家制造大型电物理设备简化了工艺过程, 降低了加工成本. 加工真空室研究成功的不同材料的薄壁波纹管与厚壁硬段的焊接技术, 为厂家承接难度大的类似加工储备了技术. 在供电系统中创造成功的大型电机励磁控制技术, 可用于中小型电厂的电机励磁控制. 高真空等技术及其在供电技术中创造的精密数字控制技术, 可用于工业控制, 现已为东方电机股份有限公司研制成功容积为 22m³ 的大型卧式真空退火炉, 用于长江三峡和黄河李家峡两大水利工程中大型水轮发电机转子线圈的退火. 大功率低杂波 (2145 GHz, 1MW) 系统中的相关技术, 已用于大功率工业微波炉系统的研制 (10—100kW), 可用于工艺陶瓷的烧制及木材、粮食干燥等方面, 也为军用大功率微波器件的研制建立了很好的技术基础. HL - 1M 的位移反馈控制技术, 可应用到其他无导体壳

的聚变实验装置.

参 考 文 献

- [1] 邓希文, 严建成, 袁保山等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 1—8
- [2] 袁保山, 杨开玲, 漆婉梨等. 核聚变与等离子体物理, 1996, 16(3): 32—37
- [3] 李贵清. 机械技术动态, 1994, (3—4): 1—3
- [4] 张映林, 孙林, 张年满等. 核聚变与等离子体物理, 1997, 17(4): 31—35
- [5] 谈满秋. 核聚变与等离子体物理, 1997, 17(2): 1—8
- [6] 严东海, 孙守祁, 许正华等. 核聚变与等离子体物理, 1997, 17(2): 57—60
- [7] 秦运文, 王恩耀, 严建成等. 核聚变与等离子体物理, 1997, 17(1): 18—26
- [8] HL - 1M Team (Presented by Wang Enyao). 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 9—19
- [9] 刘永, 李晓东, 饶军等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 43—49
- [10] 肖正贵, 孙文哲, 刘德权等. 真空与低温, 1997, 3(1): 12—18
- [11] 崔正英, 刘莉, 杨青巍等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 62—66
- [12] Yao Lianghua, Tang Nianyi, Cui Zhengying *et al.* Nucl. Fus., 1998, 38: 631—638
- [13] 严东海, 王恩耀, 王志文等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 51—55
- [14] 张年满, 王恩耀, 王明旭等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 67—72
- [15] 冯兴亚, 汪占河, 陈键等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 56—60
- [16] 郭干城, 刘仪, 钟云泽等. 核聚变与等离子体物理, 1998, 18(增刊): 39—42

(上接第 322 页)

致谢 何治安、付羿、吴平桂、何蕾同学参加了实验工作, 李龙士院士、桂治轮教授、熊家炯教授、岳振星副教授、汤子康博士、罗莹博士等提出了宝贵意见, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Kundu T K, Chakravorty D. Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 3576—3578
- [2] Zhou Ji, Li Longtu, Gui Zhilun *et al.* Ferroelectrics, 1997, 196: 405—408
- [3] 周济, 李龙士, 桂治轮等. 科学通报, 1997, 42: 557—558
- [4] 周济, 李龙士, 桂治轮. 中国专利, CN1171633A, 1998