

# 玻璃球形微腔中量子点发光行为研究\*

贾锐 江德生 陈京好 谭平恒 孙宝权

(中国科学院半导体研究所超晶格和微结构国家重点实验室, 北京, 100083)

张敬波 林源

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京, 100080)

**摘要** 制备出了尺寸在  $\mu\text{m}$  量级的球形玻璃微腔, 在球形微腔中嵌入了 CdSeS 半导体纳米团簇结构. 用一束激光激发单个微球时, 球形微腔中 CdSeS 量子点的发光通过全内反射实现了球形回音壁模式的腔模共振, 实现了受限电子态和光子态的耦合.

**关键词** 球形微腔, 玻璃微球, CdSeS 玻璃量子点, 回音壁模式.

## PHOTOLUMINESCENCE BEHAVIOR OF QUANTUM DOTS IN SPHERICAL GLASS MICROCAVITY\*

JIA Rui JIANG De-Sheng CHEN Jing-Hao TAN Ping-Heng SUN Bao-Quan

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

ZHANG Jing-Bo LIN Yuan

(Center of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** Micrometer-sized spherical glass microspheres were fabricated. CdSeS semiconductor nanometer clusters were incorporated into spherical microcavities. When a single microsphere was excited by a laser beam, the whispering gallery mode resonance of the photoluminescence of CdSeS quantum dots in the spherical microcavities was realized by the multiple total internal reflections at the spherical interface. The coupling of restricted electronic and photonic states was realized.

**Key words** spherical microcavity, glass microsphere, CdSeS glass quantum dots, whispering gallery modes (WGMs).

### 引言

I—VI 族半导体纳米团簇结构在玻璃基体中形成量子点体系, 其线性和非线性光学性质的研究已受到广泛重视<sup>[1]</sup>. 通过改变量子点尺寸的大小, 可以改变量子点的发光波长和吸收边. 球形微腔是一种三维微腔, 具有很高的对称性. 对于吸收系数小的微球, 它对光的限制效应就是一种微腔效应. 当嵌入其中的量子点被激发而发光时, 发出的光在微球内表面形成连续的全反射, 光束沿内表面传播一周后, 又返回到它的起始位置且相位不变或相差  $2\pi$  波长的

整数倍, 从而形成光学共振. 这些光束要满足一定的频率(与球的尺寸及折射率有关)才能在微球内部形成共振, 被称为回音壁模式(WGMs, Whispering—Gallery Modes). 存在于这个共振模中的能量要经过很长的时间才会漏出微球, 这使得共振模中有非常强的能量密度, 许多光学效应在这个模中得到加强. 当微球中嵌入量子点的发光频率与腔的共振频率重合时, 量子点的自发辐射速率得到增强.

球形微腔可用来作为光存储器件, 由于微球对于形状较为敏感, 轻微的变形就可放出存储的光子<sup>[2]</sup>. 微球还可以作为引起光化学和光物理的光源,

\* 国家自然科学基金(编号 29890217)重大项目和国家自然科学基金(69876037)资助项目  
稿件收到日期 2001-03-20, 修改稿收到日期 2001-07-30

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China for Key Project (No. 29890217) and by the National Natural Science Foundation of China (No. 69876037)  
Received 2001-03-20, revised 2001-07-30

为近场光学扫描显微镜提供纳米尺寸的近场光源<sup>[1,4]</sup>。微球的制备及其特性正越来越引起人们的重视,虽然目前有很多关于微球制备的研究工作,但对于嵌入半导体纳米团簇结构的微球的文献报道却不多,而对于将 CdSeS 半导体纳米团簇嵌入玻璃微球的工作在国内外至今未见报道。最近德国的 Arntev 和 Woggon<sup>[2]</sup>利用化学方法制备出尺寸约为 20 $\mu\text{m}$  的有机物包覆 CdSe 半导体纳米团簇结构的微球,用 He-Cd 激光器激发时观察到了电子态和光子态的耦合,但用有机物形成的微球其性能不够稳定,制备成功率较低,且化学制备过程也较为复杂。

本文首次报道了将 CdSeS 半导体纳米团簇材料嵌入以玻璃微球中,得到了性能稳定的包含量子点的微球,清晰地观察到了 CdSeS 量子点的发光与微球回音壁模的耦合。

## 1 实验

### 1.1 包含 CdSeS 量子点的玻璃微球的制备

制造玻璃微球的原料是含有  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Se}^{2-}$  等离子的 HB645 光学透明玻璃的锭料。这种玻璃锭料是在高温下熔融后淬火形成的,因而 Cd、S、Se 等成份以离子的形式溶解于玻璃基体中,而不是以 Cd-SeS 合金形式存在。HB645 光学透明玻璃锭料是非晶材料,没有固定的熔点,它的软化点约为 605 $^{\circ}\text{C}$ 。将透明玻璃锭料研磨成很细的粉末,当粉末遇到高温时便软化,由于存在着表面张力,很细的粉末便形成尺寸在微米量级的微球。用特制的高温装置吹制并收集所制备的玻璃微球。再对微球加以退火,透明的玻璃微球颜色会随着退火时间的长短和退火温度的高低发生变化。我们分别在 580 $^{\circ}\text{C}$  和 600 $^{\circ}\text{C}$  对微球退火 10 h,透明玻璃微球的颜色首先变成黄色,然后变成橙红色。颜色的变化意味着玻璃微球中的 Cd、S、Se 等离子通过固相扩散和成核长大过程形成了半导体 CdSeS 量子点,量子点的尺寸大小与退火时间的长短与退火温度的高低有关。

### 1.2 微球的光学测量

测量仪器采用 Dilor 公司的 Super Labram 显微拉曼光谱仪,光谱分辨率可达 1  $\text{cm}^{-1}$ ,空间分辨率为 2  $\mu\text{m}$ ,保证了在测量时可挑选直径大小不同的单个微球进行光学测量。激发光源是波长为 488 nm 的  $\text{Ar}^+$  激光线。采用背散射模式(即出射光与泵浦光使用同一个物镜)测量光致发光光谱和拉曼光谱。聚集在微球上的激光功率约有 5 mW,光信号通过光栅

分光后用冷却的 CCD 探测器接收。安装在显微镜上的 CCD 相机可把微球的形貌拍摄下来并贮存图像于计算机上。微球的直径可进行精确的定标测量。被测样品一般置于透明的石英衬底片上以减少衬底背景发光引起的干扰。光致发光激发谱(PLE, Photoluminescence Excitation)的测量所用仪器为 Hitachi 4500 型荧光仪,光源为 150W 的氙灯,进行光致发光(PL, Photoluminescence)测量时激发光波长固定在 450 nm。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 微球的形貌

在测量时我们发现退火温度过低或过高都不合适。温度过低,不能有效地使 CdSeS 团簇结构成核并长大;退火温度过高,微球的粘连、表面破损等情况越多,球的完好率就越少。为了得到含有 CdSeS 量子点且球表面完美的微球,选择适当的退火温度是十分重要的。在测量时对微球要进行挑选,球表面完整、椭圆度小的球在测量时可表现出清晰的回音壁共振模式。图 1 为白光照射和激光入射时用 CCD 拍摄的玻璃微球的显微照片,照片上微球的直径均为 41  $\mu\text{m}$ 。图 1(a)为我们要进行光学测量的微球的 CCD 照片;(b)是当激光照射到微球的中心时的 CCD 照片,(c)是激光从球的右侧入射,但却在球的左边出现激光亮斑的照片,(d)的现象是因为当光从微球左侧(右侧)入射时,激光在微球的内表面反射,由于是用背散射的方式观测微球,便可在微球的右侧(左侧)观察到经球的内表面反射回的激光。图 1(b)、(c)、(d)说明了微球具有较为完美的表面,为形成高质量的球形共振腔提供了条件。

### 2.2 退火温度对微球中量子点的光学性质的影响

在玻璃中生长半导体纳米团簇结构是制备低通玻璃滤光片的主要方法之一。我们已研究和掌握了纳米团簇的生长过程和控制纳米颗粒尺寸大小的原理和方法<sup>[5]</sup>。

用 HB645 透明玻璃锭料吹制的微球,在一定的温度一退火形成了 CdSeS 固溶体纳米团簇材料。我们对退火前、后的微球进行了拉曼光谱测量,光谱如图 2 所示。CdSeS 固溶体中的声子具有双模行为<sup>[6,7]</sup>。我们指认光谱中在 208.3  $\text{cm}^{-1}$  及 280.3  $\text{cm}^{-1}$  两处的峰分别为类 CdSe 峰和类 CdS 的 LO 声子峰。未退火的微球则看不到这两峰,说明未退火前在微球中只存在着  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Se}^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  离子,尚未形成 CdSeS 固溶体。我们依据声子拉曼峰波数位置及类

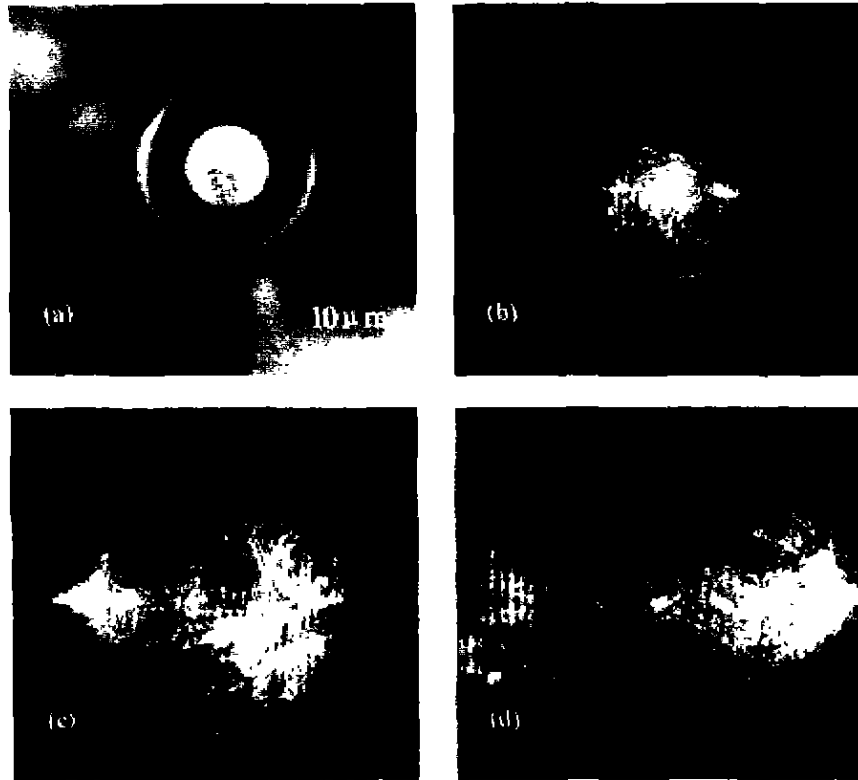


图 1 白光照射和激光从不同方位入射时微球的 CCD 照片  
 Fig. 1 The optical CCD images of microsphere excited by white light and laser from different incident orientation

CdSe 和类 CdS 两个拉曼峰的相对强度估算出 Cd-SeS 固溶体中 Se 和 S 的相对含量分别为 0.82 和 0.18.

图 3 为 HB645 微球粉末在 580 °C 和 600 °C 退火 10 h 小时后测得的光致发光光谱(PH)图. 从图 3 可以看出,微球样品室温光致发光光谱主要由两个峰组成,其中高能峰是 CdSeS 量子点带间激子跃迁引起的发光,半高宽较小. 低能侧的发光峰被指认是量子点表面缺陷及玻璃中杂质引起的发光. 随着退火温度的升高(从 580 °C 提高到 600 °C),CdSeS 量子点的发光峰位发生明显红移,这是由于退火温度高时,CdSeS 量子点长得更大的缘故. 由于尺寸较大的量子点的有效禁带宽度减小,因此发光峰红移.

我们又对微球进行了光致发光激光谱(PLE)的测量,如图 4 所示. PLE 光谱在某种程度上反映出被表征样品对光的吸收情况,可以用来研究纳米团簇结构基态和激发态之间跃迁. 从图 4 可以看到 580 °C 和 600 °C 退火 10 h 的微球分别出现吸收峰 P1 和 P2,经指认这是微球中 CdSeS 量子点的电子基态

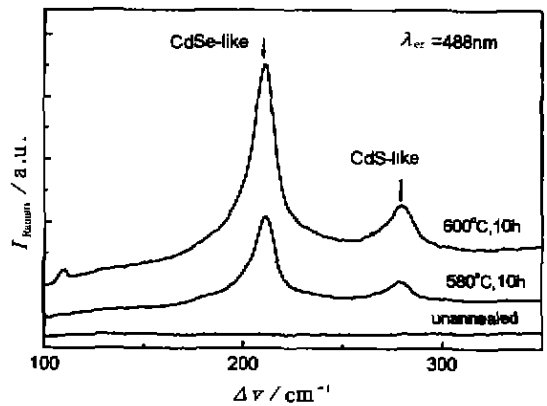


图 2 未退火 HB645 微球及分别在 580 °C 和 600 °C 退火 10 小时的拉曼谱图

Fig. 2 Raman spectra of HB645 microsphere unannealed and annealed at 580 °C and 600 °C for 10h, respectively

和重空穴基态之间的跃迁<sup>[5,9]</sup>,即  $1S_e - 1S_{3/2}$  跃迁. 可见退火温度不同,CdSeS 量子点的基态吸收峰位也不同,这正是量子限制效应的表现;没有退火的微球

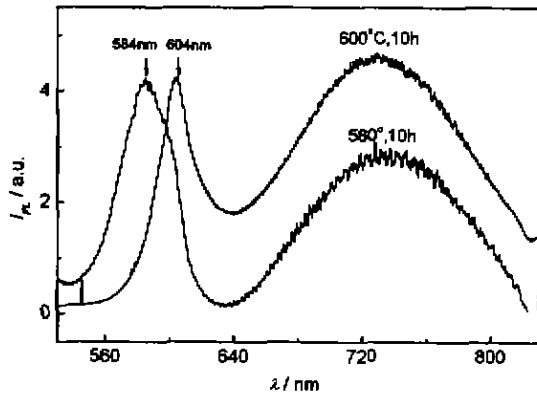


图3 HB645微球在580°C和600°C退火10小时的光致发光谱图

Fig. 3 Photoluminescence (PL) spectra of HB645 microsphere annealed at 580°C and 600°C for 10h

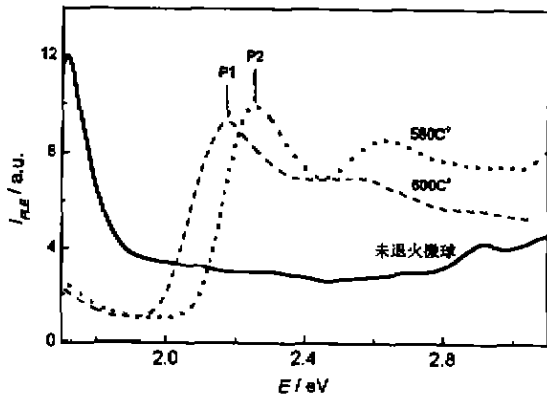


图4 未退火HB645微球及经580°C和600°C退火10h微球的光致发光激发谱(PLE)比较

Fig. 4 Comparison of PLE of the HB645 microsphere unannealed and annealed at 580°C and 600°C for 10h

没有出现量子点的基态吸收峰. 上述实验结果表明, 通过控制退火条件, 我们可以有效地控制玻璃微球中量子点的大小和量子点本征发光峰位置.

### 2.3 单个微球的发光光谱

在球形谐振腔中, 回音壁模式是那些能够在球腔表面形成全内反射的腔模. 回音壁模在球形谐振腔内具有很高的品质因子即Q值. 一般Q值可按下式计算<sup>[10]</sup>:

$$Q = \omega_0 / 2\gamma, \quad (1)$$

其中 $\omega_0$ 为共振频率,  $2\gamma$ 为共振频率处共振峰的半峰宽.

对于含有量子点的球形谐振腔来说, 它的本征

模是光场可能存在的方式. 进入到介质球内的 $\text{Ar}^+$  (488 nm) 泵浦光激发球内的CdSeS量子点发光产生光场. 在给定的介质球形微腔中, 光子的频率必须与腔的本征频率相同才能在球内形成稳定的新的光场. 也就是说球形谐振腔对内部产生的新光场的频率进行选择. 对于符合球形微腔本征模的CdSeS量子点产生的新光场, 其光强与激发光的强度成正比, 同时正比于球内泵浦光场模和新光场模的交迭积分, 因而这些光场模将会被大大增强.

图5(a)所示的光致发光光谱是含有CdSeS量子点的玻璃微球的发光光谱. 由图可见在607 nm处出现许多规则间隔开来的尖锐小峰. 而在长波一侧的发光峰上, 则出现更锐更强的小峰. 发光峰的包络进行高斯线型拟合, 减去拟合的包络线后得到图5(b). 可更明显地看到周期性振荡. 依据Mie<sup>[11]</sup>散射理论, 周期性的回音壁模即相邻的周期性的共振峰间隔 $\Delta\lambda$ 由下式给出:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2 \tan^{-1} \{ (n_1/n_2) - 1 \}^{1/2}}{\pi n_2 d \{ (n_1/n_2) - 1 \}^{1/2}}, \quad (2)$$

其中 $\lambda$ 为光的波长,  $d$  ( $\sim 41 \mu\text{m}$ ) 为微球的直径,  $n_1$ 和 $n_2$ 分别为玻璃基底( $n_1 \sim 1.523$ )和周围空气( $n_2 \sim 1.0$ )的折射率. 在CdSeS量子点的本征发光605 nm和缺陷发光692 nm处按微球直径计算出的 $\Delta\lambda_1$ 和 $\Delta\lambda_2$ 分别为2.16 nm和2.66 nm. 由实验测出的相邻共振峰间隔分别为2.12 nm和2.74 nm. 实验值与理论计算符合的很好. 对 $\lambda = 605 \text{ nm}$  ( $\hbar\omega = 2.05 \text{ eV}$ ) 处的共振峰进行洛伦兹线型拟合得到共振峰的半高宽 $2\gamma$ , 并计算出 $2\hbar\gamma = 0.0022 \text{ eV}$ . 将其代入式(1)计算得 $Q \sim 930$ , 同理缺陷发光692 nm处的Q值为1790. 可见, 在玻璃微球中嵌入CdSeS量子点可得到量子点的电子态与光子态的强烈耦合. 量子点低能发光峰处(或缺陷发光峰处)的形貌共振峰更强、更锐, Q值更大, 可以认为是该区域光的吸收系数较低、吸收损耗较小、共振加强效应更强所致. 利用微球的这种特性可以做成光存储器件, 如果进一步减小微球的直径, 有可能实现球形微腔的激射, 此项工作正在进行中.

### 3 结论

在国内外首次报导了在玻璃球形微腔中嵌入CdSeS纳米团簇材料, 实现了CdSeS纳米材料与玻璃球形微腔光子态的耦合, 在纳米团簇材料的发光峰上出现清晰的共振峰. 实验证明如果球形微腔具有完美表面, 则可获得高Q的微腔共振.

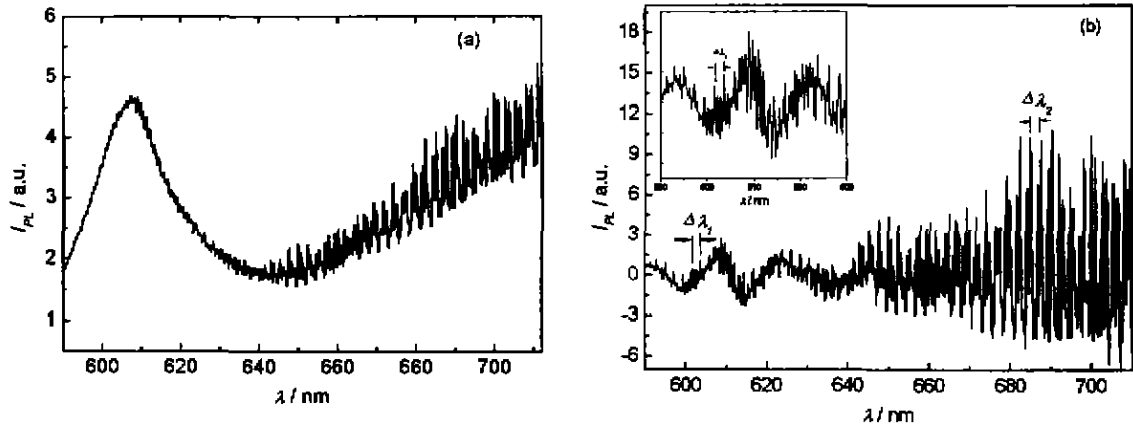


图 5 (a)含有 CdSeS 量子点单个微球的光致发光共振模式图  
 (b)对图 5(a)的发光峰进行高斯线型拟合并减去拟合包络后的峰  
 插图是 CdSeS 量子点本征发光峰(605 nm)处的共振模式图

Fig. 5 (a) Resonant PL whispering-gallery modes (WGMs) of single microsphere containing CdSeS quantum dots  
 (b) Gaussian-fitted modes of PL peak of Fig. 5(a) after subtracting of the fitting envelope of PL peak of Fig. 5(a)  
 Inset: resonant WGMs spectrum around intrinsic PL position (605nm) of CdSeS quantum dots

## REFERENCES

- [1] Woggon U. *Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots*. Berlin: Springer, 1996, 5
- [2] Artemyev M V, Woggon U. Quantum dots in photonic dots. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**:1353
- [3] Sasaki K, Fujiwara H, Masuhara H. Photon tunneling from an optically manipulated microsphere to a surface by lasing special analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**:2647
- [4] Sasaki K, Fujiwara H, Masuhara H. Optical manipulation of a lasing microsphere and its application to near-field microspectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B, 1997, **15**:2786
- [5] JIANG De-Sheng, LI Guo-Hua, HAN He-Xiang, et al. A study on structural and optical properties of CdSeS-doped glass. *Chinese Journal of Semiconductors* (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] Bersani D, Lottici P P. Confinement effects on the LO-phonons in CdSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> doped glasses. *Phys. Stat. Sol. B*, 1992, **174**:575
- [7] Tu A, Persans P D. Raman scattering as a compositional probe of I-III-V ternary semiconductors nanocrystal. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**:1506
- [8] Xia J B. Electronic structures of zero-dimensional quantum wells. *Phys. Rev. B*, 1989, **40**:8500
- [9] Chang K. The effects field on the electronic structure of semiconductor quantum dots. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**:1454
- [10] Barber P W, Chang R K. *Optical Effects Associated with Small Particles*. Singapore: World Scientific, 1998, 24
- [11] Lai H M, Leung P T, Young K, et al. Explicit asymptotic formulas for the positions, widths, and strengths of resonances in Mie scattering. *J. Opt. Soc. Am.*, B, 1992, **9**:1585