

ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的光谱特性*

罗志徽^{1,2}, 贺俊芳¹, 汪敏强³, 张苏娟¹, 彭延湘³

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710068)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

(3 西安交通大学 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

摘 要:对采用溶胶凝胶法制备的 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的光谱性质进行了测试分析. UV-Vis 透射光谱中观察到光吸收边相对于体相半导体有明显蓝移. 稳态发射光谱(PL)中观察到 ZnSe 纳米晶体的位于蓝区的基本呈高斯分布的弱的最低激子发射峰、强而宽的表面态发光带以及对应杂质能级的三个锐峰发光. 时间分辨荧光光谱(TRPL)中观察到发光效率高的最低激子发射峰, 并测量其荧光衰减寿命, 经尾部拟合为 28.5 ps. 同时, 结合有效质量近似(EMA)模型, 估计 ZnSe 纳米晶体的平均粒径介于 2.45~3.60 nm 之间, 尺寸分布基本呈高斯型.

关键词:光谱学; UV-Vis 透射光谱; 稳态发射光谱; 时间分辨荧光光谱; ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃
中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2007)03-0471-5

0 引言

ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃是 II-VI 族的 ZnSe 半导体纳米晶体镶嵌于玻璃基质的一种 0~3 型纳米功能复合材料. 由于化合物半导体 ZnSe 纳米晶体表面原子配位不足, 存在大量的悬空键, 很容易与环境中的物质发生反应而逐渐变质, 因此纳米晶体在空气中通常不稳定并发生团聚, 使其应用受到限制. 采用纳米晶体镶嵌于玻璃基质的形式可以使纳米晶体的稳定性得到改善^[1]. 由于 II-VI 族半导体量子点玻璃所具有的纳米材料的特殊性质(如量子尺寸效应、表面效应和介电限域效应等)、高的三阶非线性光学效应和快速的光响应时间等, 在光计算、光通讯及光电效应的器件方面具有很重要的应用前景, 使之(如 CdS、CdSe 及其混合物等)成为当前光功能材料研究的热点^[2-3]. ZnSe 是典型的宽禁带直接带隙的 II-VI 族半导体化合物, 具有非常优异的光电性能, 但因为制造工艺的复杂性和 ZnSe 纳米晶体的不稳定性, 对 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的研究很少见, 所以, 对 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的光学表征必将提高对这类材料的光学性能的认识.

本文采用 UV-Vis 透射光谱、稳态发射光谱和时间分辨荧光光谱分别对采用溶胶凝胶法制备的 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃进行光谱表征和分析.

1 制备方法

详细的样品制备过程可参见文献[4-5], 本文样品中的 ZnSe 是以掺杂摩尔分数为 5% 配置的.

2 光谱表征

2.1 透射光谱

图 1 为日本 JASCO 公司的 UV570 紫外-可见分光光度计, 室温下测得的 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的透射光谱.

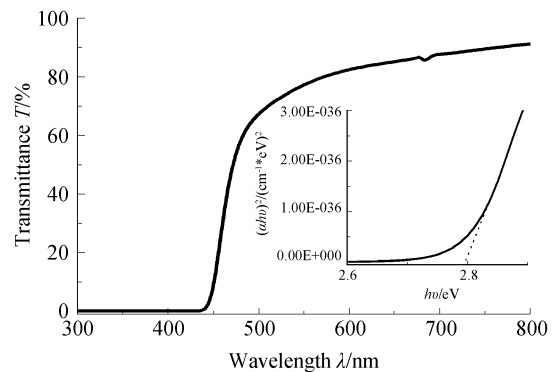


图 1 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的 UV-Vis 透射光谱和带隙估计的 $(ahv)^2 - hv$ 曲线(插图)

Fig. 1 UV-Vis transmission spectra of ZnSe/SiO₂ semiconductor quantum dots glass and the curve of $(ahv)^2 - hv$ for energy gap estimation(inset)

透射光谱显示样品在短波长区存在明显的吸收, 吸收边很陡, 因为二氧化硅凝胶玻璃基质在该波段为全透明, 吸收很小, 影响可以忽略, 因此断定该波段的吸收起源于玻璃中的 ZnSe 纳米晶体. 由于体相 ZnSe 的带隙宽度为 2.58 eV^[6], 可见光吸收边已发生明显的蓝移, 表现出强烈的量子尺寸效应, 这

*国家自然科学基金(60308004)和国家重点基础研究发展规划(2002CB613305)资助

** Tel: 029-88887610 Email: amilyhjf@163.com

收稿日期: 2005-12-30

无疑说明 ZnSe 纳米晶体已经进入纳米强限域^[4]. 理论上,在零维的量子点中,由于量子限制效应,激子束缚能增大,室温下应该能观测到强的激子效应,又 ZnSe 为宽带隙化合物,激子玻尔半径比较小,激子束缚能较大,所以在透射光谱的吸收边附近应该能观察到多个分立的尖锐的激子吸收峰^[7],但实验中并没有观察到. 原因主要有以下 3 点:1) 由于制备工艺的原因,在二氧化硅凝胶玻璃基质中很难生长出单一尺寸的 ZnSe 纳米晶体,而由一定尺寸分布的纳米晶体分布在玻璃基质中的,不同尺寸的纳米晶体的吸收峰相互重叠,使得分立的吸收峰被掩盖;2) 由于测量是在常温下进行的,声子对电子空穴对的散射等因素引起激子吸收峰的均匀加宽;3) 测试样品并未经过减薄和抛光等工艺处理,厚度大约在 0.5 mm 左右,厚度和表面特性也会对透过率产生影响.

吸收边的形状与体相材料的非常相近,说明入射光大于某一值 E_g 时,在统计意义上仍发生类似体相材料的连续吸收,又联想起可以通过外推法估计体相材料的带隙宽度,对应于半导体量子点玻璃,其“带隙”对应于最低激子能级,即 $1S_{3/2}-1S_c$ 的激子态能级. 当 $h\nu \geq E_g$ 时,直接带隙半导体体相材料的吸收边附近的吸收系数为

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (1)$$

由式(1)作 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 图,用直线拟合,外延至横轴,相交点的大小即为量子点的“带隙宽度”. 如图 1 中插图,虚线为拟合直线,交于横轴的 2.79 eV 处,即用外推法估计 $1S_{3/2}-1S_c$ 的激子态能级为 2.79 eV,与体相材料相比蓝移 0.21 eV. 又在强限域条件下, Y. Kayanuma^[8]在前人的基础上,考虑到介质产生的极化效应,采用变分计算,得到

$$\Delta E = \frac{h^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad (2)$$

式中, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, $E_{Ry}^* = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 h^2}$, ΔE 为最低激子能量相对体相材料的蓝移量, R 为纳米晶体的半径, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, μ 为折合质量, ϵ 为量子点材料的相对介电常量, E_{Ry}^* 为体相激子的里德伯能量. 根据式(2),取 $m_e = 0.17m_0$ ^[5], $m_h = 0.7m_0$ ^[5], $\epsilon = 8.1$ ^[5],求得纳米晶体的平均尺寸约为 3.60 nm. 以上用外推法估计最低激子能级是不太准确的,主要原因有:1) 吸收谱并未观察到吸收峰,用光吸收边的位置代之会产生实验误差,而尺寸大的粒子的吸收对尺寸小的粒子的吸收有遮蔽作用^[4],利用吸收光谱估算的纳米颗粒尺寸比实际的

偏大;2) 有效质量模型只是一个近似方法,采用无限深势阱,模型过于简化,运用时会产生理论误差;3) 所用的式(1)只适用于体相材料而使用于纳米材料会产生方法误差.

2.2 稳态发射光谱

图 2 为 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的稳态荧光发射谱. 采用氙灯作为激发光源,激发波长为 310 nm,常温下在英国公司 Endiburg Instrument (EI) 的 FS920 稳态荧光光谱仪上测定的.

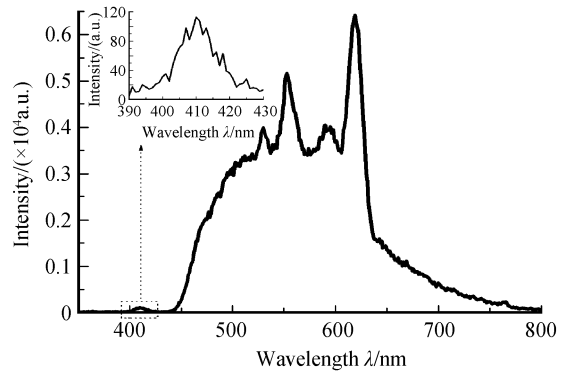


图 2 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的稳态荧光发射谱和蓝区的发射谱(插图)

Fig. 2 Steady state fluorescence emission spectra of ZnSe/SiO₂ semiconductor quantum dots glass and fluorescence emission spectra in blue region(inset)

它由两个发光区组成,一个是位于蓝区峰值为 410 nm 的对称的比較弱的发光峰,其半峰全宽(FWHM)约为 12 nm;另一个是 440~800 nm 宽而强的发光带所组成,在这个发光带上突出有 4 个锐峰,其峰值分别位于 530、553、593 和 620 nm(这个强的发光峰是由于光栅对激发光 310 nm 的衍射造成的,以下分析均不讨论).

较弱的 410 nm 的发光峰对应着 ZnSe 纳米晶体的 $1S_{3/2}-1S_c$ 的激子跃迁复合发光,即导带基态与最低价带空穴态之间的激子跃迁^[7]. 对照透射光谱,在 410 nm 处是全吸收的,这里的发光峰是属于带间跃迁的发光,而且室温下的激子束缚能远大于其室温热离化能,在光吸收边附近容易观察到最低激子态复合发光^[9]. 由于纳米晶体中载流子在三个维度方向上都受到限制,其态密度具有 δ 函数形式,激子跃迁对应着单一波长的谱线,而本文所研究的体系是由一定尺寸分布的纳米晶体所组成的,不同粒径的纳米晶体对应不同的发光,又激发样品的光是有一定宽度的 5 mm 长的细线,激发能在吸收边的高能端,样品中所有大小的纳米晶均被激发,所以光谱的展宽主要是由于尺寸分布而导致的. 于是对蓝区发射光谱进行了高斯拟合,如图 3. 光谱近似呈高斯分布,也就是说,玻璃基质中的纳米晶体的尺寸

分布也基本呈高斯型. 对照透射光谱,发现此发光峰位于吸收边的附近,表现出一定的 Stokes 位移,产生的主要原因是纳米晶体的三维量子限域效应使得电子空穴对的密度增大,增强了电子-声子的相互作用,使处于激发态的晶格发生重构,导致 Stokes 移动^[10]. 以发射峰位置近似估计最低激子能级并代入式(2),求得纳米晶体的平均粒径为 2.45 nm. 由于存在着 Stokes 位移,这种估计方法也存在一定的实验误差.

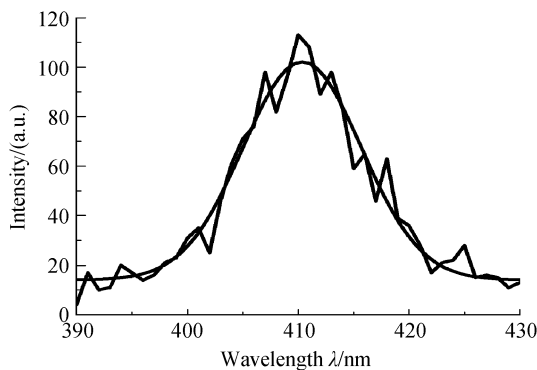


图 3 $1S_{3/2}-1S_0$ 的激子跃迁发光峰的高斯拟合
Fig. 3 Gauss fit of $1S_{3/2}-1S_0$ exciton transition luminescence spectra

位于长波长区的强而宽的发光带对应着纳米晶体的表面态能级发光. 由于纳米晶体的表面存在大量不同类型的悬键和饱和键,它们容易在带隙中形成了一些缺陷能级,从而形成了许多表面缺陷态. 这个发光带与激子跃迁复合发光相比,其发光强度要大很多,而且其半峰全宽约为 160 nm,比蓝区发射谱的宽得多. 在纳米晶体中,电子被俘获到表面态能级的过程是较快的过程,自发辐射无法与它竞争,更多的电子被表面态能级所俘获,而且,当表面态的吸收延伸到带间跃迁的吸收边时,由于强的电子声子相互作用,激子发射移动到低能端,可容易通过再吸收发生从激子激发态到表面态的能量转移,于是表面态发光的强度大大增强. 又由于纳米晶体的尺寸分布、形状、浓度和分布密度的影响,表面态能级在带隙中分布很广,导致了表面态发光的非均匀展宽. 同时,由于电子和空穴在杂质或缺陷位置复合,导致局部电荷分布的重组,平衡键长发生改变,导致均匀展宽,从而表面态发光谱被展宽了^[11]. 从表面态发光的特征可以推断,纳米晶体的表面是较为粗糙的,存在很多缺陷,对电子和空穴的俘获能力很强,电子和空穴一旦产生就被俘获,使得它们直接复合的几率很小,从而使得激子态的发光减弱.

发光带上面的三个锐峰对应着纳米晶体的杂质能级的复合发光,如前所述,纳米晶体在空气中不稳定,把纳米晶体镶嵌于玻璃基质也未能完全解决问

题,会产生一些杂质而引进杂质能级^[1],导致低能区的锐峰发光的产生.

2.3 时间分辨荧光光谱

时间分辨荧光光谱是室温下基于时间相关单光子计数技术(TCSPC)的 FL920 瞬态荧光光谱仪(EI)上测定^[12]. 其装置由 Spectra-physics(SP)公司的 Nd: YO₄ 激光器(MillenniaXs, SP)抽运的 Ti: sapphire 激光器(Tsunami, SP)产生波长 800 nm, 重复频率 82 MHz, 脉宽 100 fs 的脉冲作为种子光进入由 Nd: YLF 激光器(Evolution, SP)抽运的再生放大系统(Spitfire, SP), 输出 800 nm, 约 700 mW 的光脉冲进入光学参量放大系统(OPA800CF, SP), 获得可调谐、脉宽小于 130 fs, 能量在 3 μJ 的光脉冲. 实验中使 OPA 输出 310 nm 光脉冲进入样品室激发样品, 样品发射的荧光由 MCP-PMT 光电倍增管(R3809, HAMAMATSU)和 FL920(EI)进行数据采集、分析.

图 4 为 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的荧光积分光谱,与稳态发射谱对照,只观察到 410 nm 的激子跃迁发光峰且发光效率明显增大,强度更大,峰型对称但不呈高斯分布,并没有观察到长波长区的发光. 由于 310 nm 的飞秒激光激发样品前经过透镜聚焦,使得到达样品时近似为一点,所激发的纳米晶体的范围较为集中,所以并未观察到谱线的高斯展宽. 至于未能观察到表面缺陷态或杂质能级的发光的原因是由于飞秒激光与纳米晶体之间的相互作用时间很短,驰豫到表面缺陷态及杂质能级的电子减少,发光强度变弱甚至淹没在噪声之中,而且高强度的飞秒激光激发更多的电子到激子态能级,从而发光变得更强更有效.

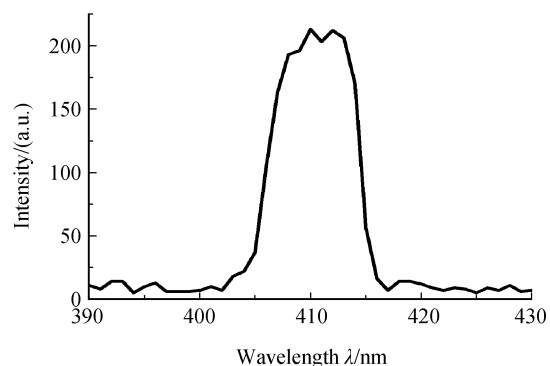


图 4 ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的荧光积分光谱
Fig. 4 Time-resolved fluorescence emission spectra of ZnSe/SiO₂ semiconductor quantum dots glass

研究纳米晶体激子跃迁复合寿命,可以进一步了解量子点发光的动态过程^[13]. 如图 5 中插图为 $1S_{3/2}-1S_0$ 的激子跃迁的荧光寿命衰减谱线,主图是它的尾部拟合,其中曲线 1 为荧光寿命衰减谱的尾

部,曲线 2 为尾部拟合曲线,曲线 3 为拟合残差. 由于系统响应对荧光寿命衰减的影响可以忽略,所以用 FL920 自带的尾部拟合软件得到单指数成分的指数衰减函数, $\chi^2=1.005$,衰减时间为 28.5 ps,可见激子跃迁复合寿命是很短的. 由于量子点具有 δ 函数的态密度,理论上预测量子点的辐射寿命应与温度无关,由此可以知道 ZnSe 纳米晶体的激子跃迁寿命约在几十个 ps 的数量级,是一个相当快的过程.

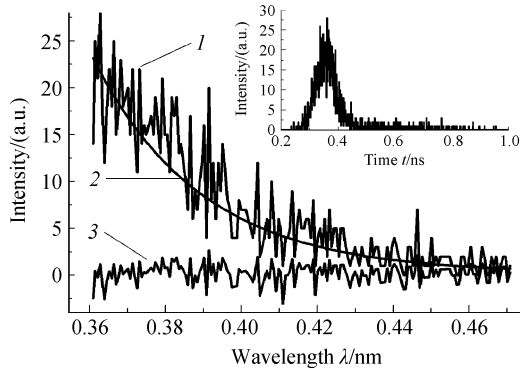


图 5 $1S_{3/2}-1S_c$ 的激子跃迁的荧光寿命衰减谱(插图)及其尾部拟合

Fig. 5 The fluorescence decay spectrum of $1S_{3/2}-1S_c$ exciton transition luminescence (inset) and its tail fit

3 结论

在透射光谱、稳态发射光谱和时间分辨荧光光谱中,光吸收边相对于体相材料明显蓝移表明 ZnSe 晶体已经进入纳米强限域,并结合有效质量模型估计纳米晶体的平均尺寸约为 2.45~3.6 nm 之间. 稳态发射光谱观察到对应着 ZnSe 纳米晶体的位于蓝区的弱的高斯型的 $1S_{3/2}-1S_c$ 激子发射峰,从它的线形间接地知道体系中纳米晶体的尺寸分布基本呈高斯分布. 时间分辨荧光光谱表明,激子态复合发光是一个相当快而且高效的过程,荧光衰减时间为 28.5 ps. 稳态发射光谱观察到强而宽的表面态发光带及对应杂质能级发光的三个锐峰发光,说明纳米晶体的表面是粗糙的,而且由于不稳定性引入了杂质,从而初步清楚了 ZnSe 纳米晶体的载流子驰豫发光的三种途径和它们的特性.

参考文献

- [1] KONG F T, WANG M Q, WANG Y P, *et al.* Enhancement of the stability of ZnSe nanocrystals doped in silica by a new method [J]. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2005, **23**: 71-74.
- [2] RODRIGUES P A M, TAMULAITIS G, RISBUD S H, *et al.* Size selective photoluminescence excitation spectroscopy in

cdse nanocrystals [J]. *J Solid State Communication*, 1995, **94** (8): 583-587.

- [3] KANEMITSU Y, OKAMOTO S, HOSOKAWA H, *et al.* Photoluminescence from surface-capped cds nanocrystals by selective excitation [J]. *J Solid State Communications*, 1998, **105**(1): 7-11.
- [4] WANG Min-qiang, WANG Yun-peng, Yao Xi, *et al.* [J] *Chinese Science Bulletin*, 2004, **49**(3): 213-216.
汪敏强, 王云鹏, 姚熹等. 二氧化硅凝胶玻璃基质中硒化锌纳米晶的原位生长及光谱表征 [J]. 科学通报, 2004, **49**(3): 213-216.
- [5] WANG Min-qiang. Preparation, microstructure and optical properties of znse/silica gel-glasses nanocomposites [D]. Xi'an; Xi'an Jiaotong University, 2004: 66-85.
汪敏强. 凝胶玻璃基 ZnSe 纳米复合材料的制备、微观结构及光学性能研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2004: 66-85.
- [6] HASSELBARTH A, EYCHMULLER A, EICHBERGER R, *et al.* Chemistry and photophysics of mixed Cds/Hgs colloids [J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 5333-5337.
- [7] SONG Gong-li, SUN Kai-xia. Photoluminescence emission properties of nanocrystalline ZnO films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(4): 590-593.
宋国利, 孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜的光致发光性质 [J]. 光子学报, 2005, **34**(4): 590-593.
- [8] KAYANUMA Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape [J]. *Phys Rev B*, 1988, **38**: 9797-9805.
- [9] SHEN Xue-chu. Optical spectrum and property of semiconductor [M]. The second version. Beijing: Science Press, 2002: 719-752.
沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002: 719-752.
- [10] SMITH C A, LEE H W H, LEPPERT V J, *et al.* Ultraviolet-blue emission and electron-hole states in znse quantum dots [J]. *App Phys Let*, 1999, **75**: 1688-1690.
- [11] VAN DIJKEN A, MEULENKAMP E A, VANMAEKELBERGH D, *et al.* The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(8): 1715-1723.
- [12] LIU Xiao, WANG Shui-cai, HE Jun-fang, *et al.* Study on energy transfer from carotenoid moleculars to reaction centre in photosystem II dimer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5): 672-676.
刘晓, 王水才, 贺俊芳, 等. PS II 颗粒二聚体中类胡萝卜素向反应中心传能研究 [J]. 光子学报, 2005, **34**(5): 672-676.
- [13] WANG Shui-cai, HE Jun-fang, PENG Ju-fang, *et al.* Studies on detection technique of ultrafast glimmer molecule spectra [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7): 871-876.
王水才, 贺俊芳, 彭菊芳, 等. 超快微光分子光谱探测技术研究 [J]. 光子学报, 2004, **33**(7): 871-876.

Spectral Property of ZnSe/SiO₂ Semiconductor Quantum Dots Glass

LUO Zhi-hui^{1,2}, HE Jun-fang¹, WANG Min-qiang³, ZHANG Su-juan¹, PENG Yan-xiang³

(1 *State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China*)

(2 *Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China*)

(3 *Key Laboratory of Electronic Ceramic Materials and Device of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

Received date: 2005-16-30

Abstract: Spectral properties of ZnSe/SiO₂ semiconductor quantum dots glass prepared by sol-gel method were studied. A blue-shift of the optical absorption edge was observed from the UV-Vis transmission spectra. From the photoluminescence spectra (PL), the lowest exciton emission peak of ZnSe nanocrystals in blue region which was faint and about Gaussian shaped, the strong board surface states luminescence band and three sharp peaks corresponding to the impurity energy levels were discovered. From the time resolved photoluminescence spectra (TRPL), the lowest exciton emission luminescence peak of high luminescence efficiency and its fluorescence lifetime which was 28.5 ps fitted by tail fit were obtained. According to the effective mass approximation (EMA), the average particle size of ZnSe nanocrystals is estimated at 2.45~3.60 nm and their size distribution is about Gaussian shaped.

Key words: Optical spectroscopy; UV-Vis transmission spectra; Photoluminescence spectra; Time resolved fluorescence spectra; ZnSe/SiO₂ semiconductor quantum dots glass



LUO Zhihui: was born in Guangdong, China in 1980. He graduated from applied science college of Harbin University of Science and Technology in 2003. At present, he is a candidate for M. S. degree in the State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences. He is now interested in optical property and spectrum of semiconductor nanocrystal material.