

玻璃中 CdSeS 纳米晶体的生长及其性能^{*}

王引书 孙 萍 丁 硕 罗旭辉 李 娜 王若桢

(北京师范大学物理系,北京 100875)

(2001 年 9 月 6 日收到,2002 年 4 月 21 日收到修改稿)

对掺有镉、硒、硫的玻璃在 500—800℃退火 2—24h,生长了不同尺寸的 CdS_xSe_{1-x} 纳米晶体.用分光光度计和光致发光光谱(PL)分析了纳米晶体的性能.退火温度低于 550℃,纳米晶体处于成核阶段,600—625℃处于正常扩散生长阶段,700—800℃处于竞争生长阶段,而 650℃处于两种生长阶段之间.虽然 650℃下生长的纳米晶体的尺寸分布比较窄,但纳米晶体的尺寸随退火时间的延长几乎不变,在该温度改变退火时间很难改变纳米晶体的平均尺寸.在所有样品中出现了深能级缺陷,在 650℃退火时间小于 4h 或大于 16h 有利于减少深能级缺陷的密度.

关键词:纳米晶体,生长机理,深能级缺陷

PACC:8110J,8105Y,7865K

1. 引 言

由于三维量子受限,纳米晶体呈现了与相应的体材料完全不同的光学和电学性能,在光电子和非线性器件方面具有广泛的应用前景^[1].对于不同介质中纳米晶体的电子态及其尺寸效应在各个领域受到广泛关注,在理论和实验方面都有大量的研究报告^[2-8].其中镶嵌于玻璃中的纳米晶体由于制备简单、性能稳定而备受关注^[4-9].虽然有大量关于纳米晶体生长方面的研究报告^[1,6],但同样条件下的结果存在差异.纳米晶体的性能依赖于晶体的尺寸、表面状态、镶嵌介质.介质不同,纳米晶体的性能将有所不同,制备方法不同,纳米晶体的尺寸及其分布不同,界面及缺陷的状况也不同.获得结构和尺寸分布比较理想的纳晶是其应用的前提.

本工作通过对掺有镉、硒、硫的玻璃在不同条件下进行退火处理,生长了不同尺寸的 CdS_xSe_{1-x} 纳米晶体.系统研究了 500—800℃之间生长的纳米晶体的尺寸及缺陷对退火温度和退火时间的依赖关系,探讨了纳米晶体的生长机理及生长的优化条件.

2. 实 验

将掺有 0.18 at% Cd,0.19at% Se 和少量 S 的无

色透明玻璃,在用比例积分微分控制器(PID)控制退火炉中进行退火,以生长 CdSeS 纳米晶体.退火温度为 500—800℃,退火时间为 2—24h.不同退火温度和退火时间生长的 CdSeS 纳米晶体的组分相同,其中 S 的含量小于 10%.纳米晶体的室温吸收光谱用分光光度计测量,77 K 下的光致发光谱用 488 nm 激光激发测量.

3. 结果与讨论

图 1 为室温下纳米晶体的吸收光谱和 77K 下的光致发光光谱(PL).由于 500 和 550℃生长的样品在 400—800nm 之间没有吸收,表明该温度区域纳米晶体处于成核阶段(吸收谱在图 1 没有给出).其他样品的吸收谱中能量最低的峰为 1S_{3/2}—1Se 的跃迁,能量较高的峰为 2S_{3/2}—1Se 的跃迁,分别对应于两个最低的价带空穴态与导带基态之间的激子跃迁.在 650℃生长的样品中 1S_{3/2}—1Se 跃迁对应的峰比较锐,表明 650℃生长的纳米晶体的尺寸分布窄,为纳米晶体生长的比较理想条件.室温下 CdSe 体材料的禁带宽度为 1.72 eV.从图 1 中还可以观察到,所有样品中 1S_{3/2}—1Se 吸收峰相对于体材料发生蓝移.随着生长温度的升高,蓝移程度减小.在 600—625℃范围内,蓝移的大小随温度的变化明显,而在

^{*} 国家自然科学基金(批准号:29890217)和北京师范大学青年基金(批准号:30110197)资助的课题.

700—800℃范围内,蓝移的大小随温度的变化较小,这表明随着退火温度的升高,纳米晶体的平均尺寸增大,纳米晶体的量子受限效应减弱,而在600—650和650—800℃的温度区域,纳米晶体的生长机理不同。

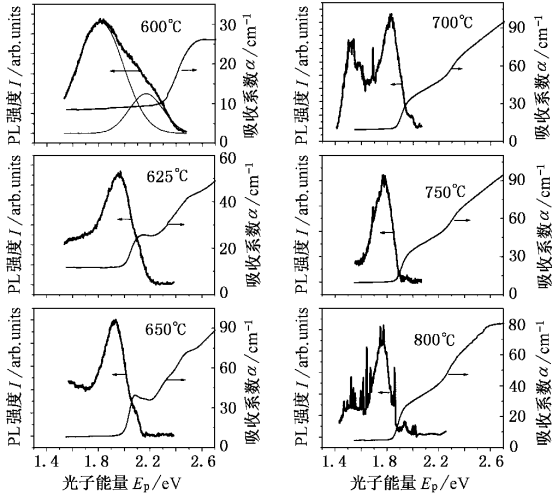


图1 不同温度退火4h生长的CdSeS纳米晶体的室温吸收光谱和77K下的PL光谱

纳米晶体的PL谱是多个峰的叠加,对应于多种竞争的发光机理.对600℃退火样品的PL谱进行Gauss拟合,位于1.82eV处的最强发光峰对应于通过深能级的发光,位于2.17eV高能位置的峰位为与激子相关的发光峰,显然发光以缺陷中心为主,样品缺陷密度较高.其他样品的发光谱中强度最大的峰为激子的发光峰,低能位置的峰为通过深能级的发光峰,即纳米晶体中缺陷的态密度相对比600℃退火样品的低.另外,随着退火温度的升高,纳米晶体尺寸的增大,激子的发光峰向低能方向移动,这与吸收谱测量的变化趋势一致,是量子尺寸效应减弱的表现。

根据有效质量近似,强受限条件下激子的基态能量 E_{1s1s} 与纳米晶体半径之间的关系为^[10]:

$$E_{1s1s} = E_g + \pi^2 \left(\frac{a_B}{R} \right)^2 Ry^* - 3.572 \frac{a_B}{R} Ry^* - 0.248 Ry^* \quad (1)$$

式中 E_g 为体材料的禁带宽度, R 为纳米晶体的半径, Ry^* 为有效Rydberg能量, a_B 为有效Bohr半径.由于纳米晶体中S的含量较小,以CdSe近似,取 $Ry^* = 16meV$, $a_B = 4.9nm$ ^[11].由吸收谱测量的 $1S_{3/2} - 1S_e$ 跃迁能量,利用(1)式估算的不同温度下

生长的纳米晶体的尺寸如图2所示,温度在600—625℃之间,纳米晶体生长的比较快,而在700—800℃之间,纳米晶体生长较慢,并且 $\ln R$ 与 T^{-1} 之间为线性关系.图2中也给出了用透射电子显微镜(TEM)观察的纳米晶体的尺寸,所有样品中纳米晶体的平均半径比理论计算的小,但变化趋势与理论计算的结果相同.TEM观察的纳米晶体的典型像如图3所示,在600—700℃样品中,纳米晶体的尺寸分布为单峰分布,在750和800℃退火样品中,出现大小相差比较大的两类纳米晶体,大的平均尺寸分别为16和26nm,小的平均尺寸约为3nm.理论计算与TEM观察的尺寸差异,一方面是由于理论计算中采用无限深势阱模型过于简化;另一方面由于纳米晶体存在尺寸分布,理论计算中将能量最低的吸收峰对应的能量做为激子的基态能,存在一定的误差。

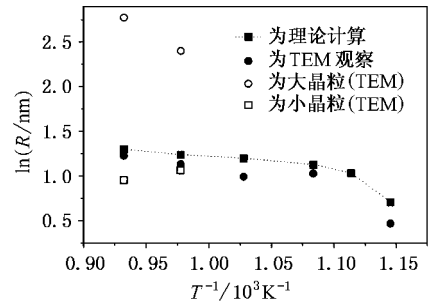


图2 纳米晶体的半径 R 随生长温度 T 的变化关系

理论上将玻璃中纳米晶体的生长分为两个阶段:正常扩散生长阶段和竞争生长阶段.正常扩散阶段,玻璃中已经形成了稳定的晶核,但半导体离子的过饱和度仍比较高,半导体离子将扩散到晶核的表面,使成核过程形成的晶核全部长大,生长过程中基体中的半导体离子的浓度单调减少,但晶核的数量不变,纳米晶体的平均半径 R 与退火时间 t 的关系为^[6]

$$R^2 = a_0^2 + Ct \quad (2)$$

a_0 为晶核开始生长的原始半径^[12], C 为常数.经过长时间生长后, a_0 与 R 相比可忽略不计,纳米晶体的生长规律服从抛物线关系: $R^2 \propto t$.在竞争生长阶段,基体中半导体离子的饱和度可以忽略,纳米晶体的生长是通过部分晶粒不断消融来提供半导体离子使另外的晶粒继续长大,生长过程中晶粒的数量随着生长时间的延长而减少.消融与生长之间的竞争,决定于晶粒的半径与临界半径的相对大小,半径小于临界半径的晶粒将会消融,大于临界半径的晶粒

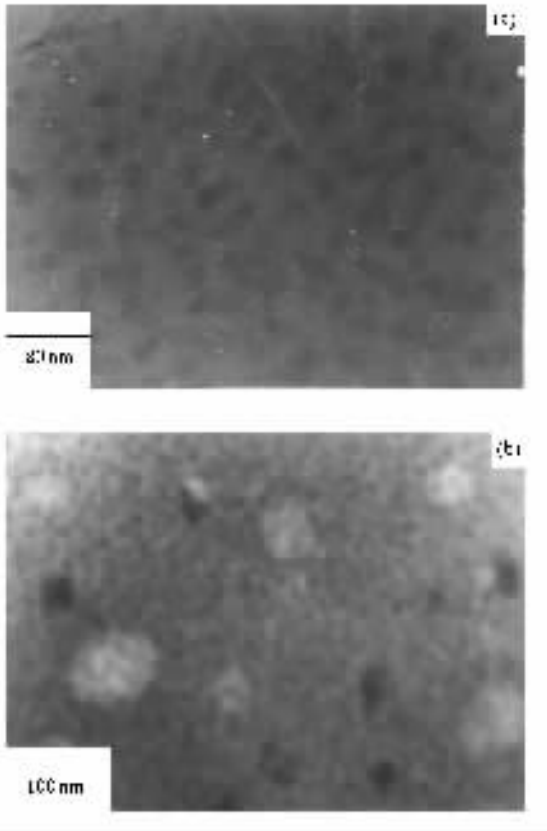


图 3 纳米晶体的 TEM 像 (a)为 650°C (b)为 750°C

继续长大,纳米晶体的平均半径 \bar{R} 等于临界半径 R_c ,与退火时间 t 之间的关系为^[6]

$$\bar{R} = R_c = \left(\frac{4\alpha Dt}{9} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

式中 $\alpha \propto T^{-1}$, 扩散系数 $D = D_0 \exp(-\Delta E_c/kT)$, ΔE_c 为扩散激活能. 退火时间相同时,由(3)式得到

$$\ln R \propto \frac{1}{3} \ln \frac{1}{T} + \frac{1}{3} \left(-\frac{\Delta E_c}{kT} \right), \quad (4)$$

式中第一项随温度 T 的变化远小于第二项随温度的变化. 因此,在竞争生长阶段 $\ln R$ 与 T^{-1} 近似成正比关系. 图 2 中温度在 700—800°C 之间, $\ln R$ 与 T^{-1} 之间为线性关系,与(4)式得出的结果相符合,这表明在 700—800°C, 纳米晶体以竞争生长机理生长. 750 和 800°C 观察到两种尺寸分布的纳米晶体也证实了该温度存在小晶粒的消融和大晶粒的生长现象,即纳米晶体是以竞争机理生长.

玻璃中纳米晶体的生长主要是通过控制生长温度和生长时间来控制其尺寸和尺寸分布的. 由于 650°C 退火样品的吸收峰比较锐利,说明纳米晶体尺寸分布相对比较集中,选择在该温度退火 2—24h 生长纳米晶体,对应的吸收谱和 77K 的发光谱如图 4

所示. 随着退火时间的延长,基态吸收峰向低能方向有微小的移动,但吸收谱型没有明显的差别. 根据(1)式计算的纳米晶体尺寸 R 随退火时间 t 的变化关系也示于图 4 中,退火时间由 2 增加到 24h,纳米晶体半径的增加小于 0.2nm(由 2.9—3.1nm),纳米晶体尺寸随退火时间的变化关系为 $R \sim t^{0.024}$. 这表明虽然 650°C 生长的纳米晶体尺寸分布窄(图 1),但在该温度通过改变退火时间来改变纳米晶体的平均尺寸是不理想的. 文献报道^[6]在正常扩散生长与竞争生长之间存在纳米晶体尺寸分布的转变阶段,在该阶段纳米晶体的平均尺寸保持不变,只是尺寸分布由对称的 Gauss 分布转变为非对称分布. 650°C 下纳米晶体尺寸随退火时间的缓慢变化表明,该温度正是处于正常扩散生长与竞争生长之间的阶段.

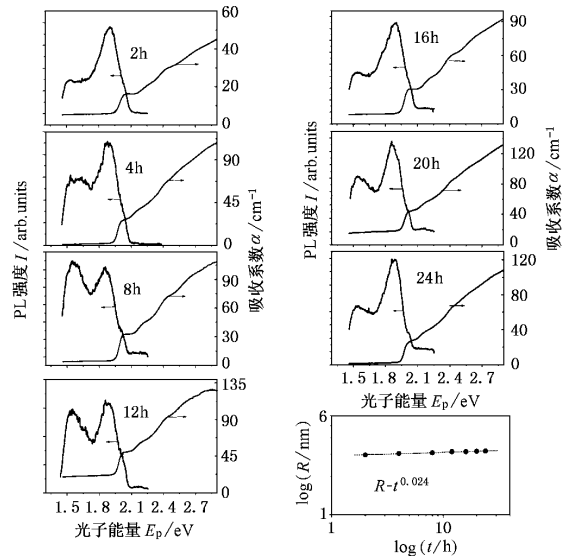


图 4 650°C 退火不同时间生长的纳米晶体的室温吸收光谱、77K 的 PL 光谱和纳米晶体尺寸 R 随退火时间 t 的变化关系

图 4 中不同退火时间生长的纳米晶体的 77K 的 PL 光谱中,靠近激子吸收峰的较强峰为激子的发光峰,低能位置的峰为通过深能级(主要是表面态)的发光峰. 激子发光峰的峰位随着退火时间的延长向低能方向有微小的移动,这与吸收谱的变化趋势一致,为量子尺寸效应的结果. 激子发光与深能级发光的相对强度在不同样品中不同,退火 2 和 4h 和退火 16 和 24h 的样品以激子发光为主,而退火 8 和 12h 样品中通过深能级的发光增强. 在 650°C 随着退火时间的延长,只引起纳米晶体尺寸分布的转变,因此在中间退火时间纳米晶体的表面态密度可能较高,通过表面态的发光增强.

4. 结 论

550℃退火 4h 生长的 CdSeS 纳米晶体在 400—800nm 之间没有出现吸收,表明低于 550℃纳米晶体处于成核阶段,600—625℃处于正常扩散生长阶段,700—800℃处于竞争生长阶段,650℃处于两种生长阶段之间,但 650℃生长的纳米晶体的吸收峰比较窄,表明 650℃生长的纳米晶体的尺寸分布比较窄,适合生长一定尺寸的纳米晶体.650℃下退火,纳米

晶体尺寸随退火时间的延长几乎不变,表明在该温度下改变退火时间并不适合生长平均尺寸变化大的纳米晶体.在 650℃退火时间小于 4 或大于 16h 有利于减少深能级缺陷的密度.

感谢有色金属研究总院的孙继光高级工程师和北京师范大学测试中心的李永良副教授在 TEM 观察分析中给予的帮助.该工作也得到北京师范大学测试中心测试基金的资助.

- [1] Woggon U 1996 *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Germany : Springer) pp223—230 , 177
- [2] Artemyev M V and Woggon U 2000 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1353
- [3] Butty J , Peyghambarian N , Kao Y H and Mackenzie J D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3224
- [4] Rabani E , Balazs B , Beme B J and Brus L E 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5355
- [5] Banfi G P , Degiorgio V and Ricard D 1998 *Adv. Phys.* **47** (3) 447
- [6] Gaponenko S V 1998 *Optical Properties of Semiconductors Nanocrystals* (Britain : Cambridge University Press) p54—83
- [7] Verma P , Gupta L , Abbi S C and Jain K P 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4109
- [8] Luo Y , Wang R Z and Ma B K 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 729 (in Chinese) [罗 莹、王若桢、马本堃 1999 物理学报 **48** 729]
- [9] Artemyev M V , Sperling V and Woggon U 1998 *J. Cryst. Growth* **184/185** 374
- [10] Kayanum Y 1988 *Phys. Rev. B* **38** (14) 797
- [11] Gaponenko S V 1998 *Optical Properties of Semiconductors Nanocrystals* (Britain : Cambridge University Press) p19
- [12] Yan F and Parker J M 1989 *J. Non-cryst. Solids* **112** 277

The growth and characteristics of CdSeS nanocrystals in glass^{*}

Wang Yin-Shu Sun Ping Ding Shuo Luo Xu-Hui Li Na Wang Rou-Zhen

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

(Received 6 September 2001 ; revised manuscript received 21 April 2002)

Abstract

Cd_xSe_{1-x} nanocrystals of different sizes were grown by annealing the glass which contains Cd , Se and S at 500-800℃ for 2—24h. The properties of nanocrystals were analyzed with a spectrophotometer and a photoluminescence spectroscopy. Nanocrystals only nucleated when the annealing temperature was lower than 550℃. They grew in the normal growth mode at 600-625℃ and in a competitive growth mode at 700—800℃ and 650℃ was in the middle of the two stages. Although the size distribution of the nanocrystals grown at 650℃ was narrower than those grown at other temperatures , their size was almost unchanged with the increase of annealing time. This indicates that it was unsuitable to change nanocrystal mean sizes by means of change of annealing time at 650℃. Deep traps were observed in all of the samples. It was suitable to reduce deep-trap density as the annealing time was shorter than 4h or longer than 16h at 650℃.

Keywords : nanocrystals , growth mechanism , deep level defects

PACC : 8110J , 8105Y , 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29890217) , and by the Foundation for Young Teachers from the Beijing Normal University , China (Grant No. 10110197) .