

岩盐型 ZnO 纳米微粒的光电子发射结构*

邹 炳 锁

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

汤国庆 张桂兰 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

(1993年8月26日收到)

报道了岩盐型氧化锌纳米微粒的X射线光电子发射结构,发现其中3d电子的强烈成键作用,还存在着3d-4sp杂化和离域电子弛豫态的贡献,表现出与纤锌矿型明显的差异。

PACC: 7960; 7125T; 7130

1 引 言

ZnO(*w*) 通常是一种具有纤锌矿 (wurtzite) 结构的氧化物半导体,具有广泛用途,其电子结构的研究已有不少结果,尤其是其表面态特性受到许多人注意^[1];近来有人发现了 ZnO 纳米微粒的量子尺寸效应^[2],开始了研究微粒的光学性质,还有人发现半导体纳米微粒尺寸减小至很小时(如小于 3nm),其光学性质受其晶格对称性、晶胞参数变化、界面弛豫等严重影响,可能发生光谱吸收带边红移的现象^[3],另外表面包覆物有增强界面库仑势和电子-声子耦合的效应,也会导致光谱带边红移^[4]。最近我们发现^[5],量子限域的纤锌矿型 ZnO 纳米微粒经表面活性剂包覆后在特定条件下,发生光谱带边的显著红移和类似于 Cu₂O 纳米微粒的多系列激子辐射现象,并发现存在与电子-声子耦合增强相关的异常的红外振动光谱,结果表明它们很可能是岩盐 (rock salt) 型 ZnO(*r*) 纳米微粒的特征,因而对其光电子结构进行了研究,得到了一些新的结果。

2 实 验

通过微乳液法制备了 ZnO 纳米微粒 (4nm)^[6],发现微粒呈红色,具有球形结构,并在 10⁻⁸Torr 压力下通过 Perkin Elmer PHI 5300 型 ESCA 系统对它进行了X射线光电子发射结构研究,发现了一些新的现象。

* 国家自然科学基金资助的课题。

3 结果与讨论

图 1 为岩盐型 $\text{ZnO}(r)$ 纳米微粒的 $\text{Zn}2p$ 光电子发射结构,从图 1 可以看到,主峰结合能 ($2p^{3/2}$, 1022.7eV; $2p^{1/2}$, 1045.9eV) 较 $\text{ZnO}(w)$ 相^[6]时明显升高,在高于主峰 12.3—17.3eV 的范围有一较弱的卫星宽峰,据认为是来自 $3d-4sp$ 电子态响应^[7]. 而 $\text{ZnO}(w)$ 纳米微粒的 $\text{Zn}2p$ 发射主峰结合能 ($2p^{3/2}$, 1021.6eV; $2p^{1/2}$, 1044.7eV) 仅比体相略高^[6],卫星峰很弱,与体相差别甚小. 我们制备的 $\text{ZnO}(r)$ 纳米微粒(红色)很可能具有岩盐型结构,因为 $\text{ZnO}(w)$ 晶体表面就存在有类似 $\text{ZnO}(r)$ 的弛豫结构^[8],当 $\text{ZnO}(w)$ 尺寸减小到纳米尺度时可能发生由表面驱使的结构相变,转变成 $\text{ZnO}(r)$ 纳米微粒. 而且 $\text{ZnO}(w)$ 体相在高压下也可发生相变^[9],转变成 $\text{ZnO}(r)$,其带边移至 2.4eV 左右^[10],与我们的结果很接近. $\text{ZnO}(w)$ 是纤锌矿型结构,氧呈四配位的四面体结构, Zn^{2+} 以 sp^3 杂化轨道与氧结合,而 $\text{ZnO}(r)$ 中氧呈六配位, Zn^{2+} 以 d^2sp^3 杂化轨道与氧结合,这时从 $\text{ZnO}(r)$ 的结构考虑存在很强的 $\text{Zn}3d-4sp$ 轨道杂化并参与成键,从而光电子能谱中 $\text{Zn}2p$ 态有 $3d-4sp$ 态发射卫星峰就不足为奇,而且 $\text{ZnO}(r)$ 虽然晶胞参数减小,但其价态较 $\text{ZnO}(w)$ 有所增大,但由于杂化 Zn^{2+} 上拥有较少的正电荷,这与 $\text{O}2p$ 轨道间的杂化会增大相关,故会导致其 $\text{Zn}2p$ 主峰结合能的升高,因而实验结果支持它为 $\text{ZnO}(r)$; 由此看来纳米微粒的相变途径与体相是有差异的.

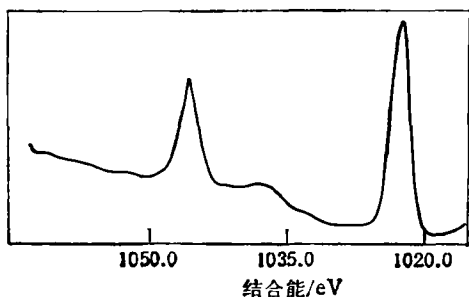


图 1 岩盐型 $\text{ZnO}(r)$ 纳米微粒的 $\text{Zn}2p$ 光电子发射谱

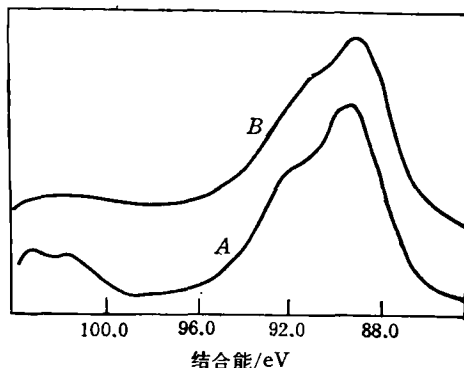


图 2 $\text{ZnO}(r)$ [A] 和 $\text{ZnO}(w)$ [B] 纳米微粒的 $\text{Zn}3p$ 光电子发射谱

图 2 为 $\text{ZnO}(r)$ 和 $\text{ZnO}(w)$ 纳米微粒的 $3p$ 光电子发射结构,其 $3p^{3/2}$ 主峰为 88.85 eV,相对于 $\text{ZnO}(w)$ 体相和微粒 ($3p^{3/2}$, 88.8eV; $3p^{1/2}$, 91.8eV) 基本上无变化, $3p^{1/2}$ 为 92.0 eV,稍有变化,但整个峰变得很宽. 在 $3p^{3/2}$ 主峰侧 2.0eV 以内似乎存在着明显的伴峰响应,几乎掩盖了 $3p^{1/2}$ 的响应,使主峰大大增宽,并在 101—105 eV 结合能处出现了明显的 $3d-4sp$ 卫星峰响应结构,其强度明显大于 $\text{Zn}2p$ 发射时的响应,表明存在着 ($3p$, $3d$, $4sp$) 多电子过程的贡献增大的事实. 主峰的宽度增加及其附近的伴峰响应可能预示着存在着价带内多电子态的贡献,即 ($3p$, $3d$, $3d$) 或 ($3p$, $3d$, $\text{O}2p$) 多电子弛豫过程^[11],或局域电子空穴等离子体效应. 红外光谱表征证实存在远红外区存在着类似载流子效应的红

外吸收带隙,与 Zn 离子振动叠加在一起^[9],因而这种离域的电子态肯定与 Zn 的 3d 电子参与有关,它无疑会助长 3p 光电子发射的俄歇电子弛豫过程,因为它具有类似于 Cu₂O 的电子态(存在价带中的 3d-4sp 杂合^[10]),因此它们有类似的光电子发射结构是可信的. ZnO(ω) 纳米微粒的 3p 发射谱中 102.0 eV 附近的卫星峰很小,几乎难以认定,主峰结构类似于体相,但高结合能一端非对称拖尾很长,也可能与此时的价带中的多电子弛豫有关.

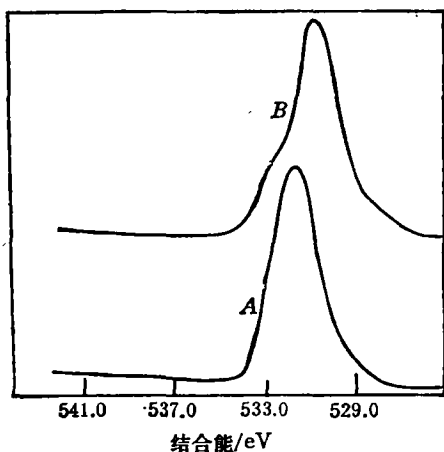


图3 ZnO(r)[A] 和 ZnO(ω)[B] 纳米微粒的 O1s 光电子发射谱

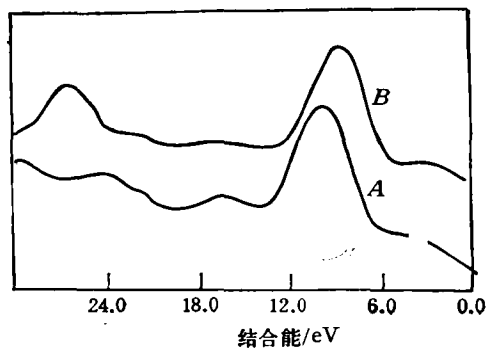


图4 ZnO(r)[A] 和 ZnO(ω)[B] 纳米微粒的价带光电子发射谱

图3为包覆硬脂酸的 ZnO(r) 和 ZnO(ω) 纳米微粒的 O1s 发射结构,前者整个峰较体相发生显著蓝移(530.6 $\rightarrow$ 531.8 eV),反映了其中O的共价性显著增大的事实,这也证明了在此岩盐型 ZnO 纳米微粒中 Zn—O 键共价性增大.另外, O1s 主峰的低结合能一侧位于 530.2 eV 的结构可能与体系中O的不同状态有关,高结合能一侧的非对称响应,很可能即是由于体系中存在着价带电子-空穴态的贡献.而后者的 O1s 主峰位于 530.8 eV,高结合能端(531.3 eV)的肩峰来自于硬脂酸的氧,与晶格氧分开,它在 ZnO(r) 中与晶格氧的响应有些重叠.在 CdO 中 O1s 发射也位于 531.3 eV^[6],与岩盐型 ZnO 的相近.

图4为 ZnO(r) 和 ZnO(ω) 纳米微粒的价带发射谱,出现了明显的发射结构: 6.0 eV 以下主要属于 O2p 电子态(包括与 Zn3d 的杂化态),位于 9.7 eV 的强峰主要属 Zn3d 电子态,但其峰位较体相 ZnO(ω) 蓝移(8.0 $\rightarrow$ 9.7 eV)^[12],宽度也有所增大;位于 16.0 eV 左右的峰即 3d 的成键态发射,其发散主要是由于与成键 O2p 轨道的杂化所致,而其能量较未成键 3d 态升高,主要是由于价带结构中布里渊区中心 3d 态受到 O2p 电子态的强烈排斥^[10],反映了成键轨道与非成键轨道的差异,在 Cu₂O 中也存在着类似的情况.位于 24.0 eV 的峰是来自 Zn3d-4sp 杂化态响应,它的明显存在表明了 3d, 4sp 轨道强烈地参与 ZnO 的价键形成,而位于 29.0 eV 的响应主要属于 O2s 轨道发射,这一发射较通常的氧化物中 O2s 的结合能要高,相对强度要弱,这主要是由于电子结构的差异,前者的结果与 CdO 的很相近^[10],它们均属具有岩盐型结构的过渡金属氧化物,有几乎相同的

电子结构。但在 ZnO(w) 纳米微粒的价带谱中, 原来体相中的 O2p(2.1, 4.8 eV) 双峰可能由于表面包覆而以宽峰出现, Zn3d 发射 (8.5 eV) 比体相 (8.0 eV) 略微蓝移, 位于 22.9 eV 左右的卫星峰很小, 而位于 25.6 eV 的 O2s 的相对强度较大, 这些结构与体相差别不大, 二种结构的微粒相比, 电子结构的差异十分明显。

以前 ZnO(w) 中并无报道有明确的证据表明 Zn3d-O2p 杂化态存在, 这一指认与许多氧化物的光电子发射结构类似, 尽管 3d 轨道全满, 当键长缩小, 存在着强烈的金属与氧的结合时, 它才会明显地存在, 尤其是对那些 3d 轨道未充满的过渡金属氧化物, 更是如此, 结合能在 0—11.0 eV 的价带主峰对应着内层主峰的结构, 这可从其光电子发射结构中显示出来, 愈接近价层, 3d-4sp 杂化态的贡献愈明显, 从此发射峰的结果来看, 与氧化铁纳米微粒的情形相似^[13], 越接近价带, 其峰强度越大, 很显然它们可能都存在明显的金属离子间的相互键合, 才会发生这种情况, 即不仅存在金属离子间通过氧的超交换相互作用, 而且还存在直接的交换相互作用; 而在 CuO 纳米微粒中发生的是 Cu-O 间相互键合的增强现象^[14]; ZnO 的远红外光谱中对应 Zn²⁺ 的红外振动从无 (ZnO(w)) 到本文中的最强振动峰, 很可能来自 Zn—Zn 和 Zn—O 相互结合造成的结构变化, 导致电子-声子耦合增强, 形成包括 Zn—O 键在内的束缚态, 使原子的有效质量改变, 降低了氧原子的红外吸收强度, 反而相对增大了 Zn²⁺ 的红外响应, 这样就形成了在红外光谱中看到的變化, 它们恰恰反映了 ZnO 中化学键的特征^[15], ZnO(w) 中 Zn²⁺ 镶嵌于氧原子形成的骨架中, 而 ZnO(r) 不仅通过 O2p 而且通过 Zn 外层 4sp 轨道形成离域价带, 类似于其金属中轨道杂化的特征, 造成光电子发射的原子内共振态增强, 且 4sp 的电子布局会由于 3d 轨道的参与而随原子壳层轨道移向价层而增大。与 ZnO(r) 不同的是 CuO 纳米微粒中 Cu—Cu 间通过 O2p 轨道形成离域价带^[14], 造成光电子发射中的离子间共振态, 而前者是由于 Zn—Zn 直接相互作用而导致离子内共振态增强。

总之, 岩盐型氧化锌纳米微粒呈现出与纤锌矿型不同的光电子发射结构, 前者 3d 轨道强烈地参与价键的生成, 导致 4sp 轨道的布局明显增大, 暗示存在着 Zn—Zn 直接相互作用, 并形成离域载流子的贡献。这些结果与我们在其可见吸收光谱和红外吸收光谱的结论相同, 即纤锌矿型 ZnO 纳米微粒中存在着电子-声子相互作用增强导致的结构相变, 相变的结果是生成具有较窄带隙的岩盐型结构, 光电子发射结构证实了这一结论。

- [1] T. V. Butkhuzi, A. N. Geogobiani, Ye. Zada-Uly, B. T. El'tazarov, T. G. Khulordava, In "Luminescence of Wide-band Semiconductors", ed. by M. D. Galanin(Nova Science Publishers, New York, 1990). P. 167.
- [2] H. Weller, *Adv. Mater.*, **5** (1993), 88.
- [3] M. V. Ramakrishna, R. A. Friesner, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 629.
- [4] Bingsuo Zou, L. Xiao, T. Li, J. Zhao, Z. Lai, S. Gu, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 1826.
- [5] 邹炳锁, 王斌, 汤国庆, 张桂兰, 陈文驹, 科学通报, **39**, (1994), 455.
- [6] C. J. Vesely, D. W. Langer, *Phys. Rev.*, **B4** (1971), 451.
- [7] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatzky, R. L. Johnson, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 2268.
- [8] I. Ivanov, J. Pollmann, *Phys. Rev.*, **B24** (1981), 7275.
- [9] A. J. Skinner, J. P. LaFemina, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 4557.
- [10] J. E. Jaffe, R. Pandey, A. B. Kunx, *Phys. Rev.*, **B43** (1991), 14030.
- [11] M. R. Thuler, R. L. Renbow, Z. Hurych, *Phys. Rev.*, **26** (1982), 669.

- [12] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Phys. Rev.*, **B26** (1982), 3144.
[13] 邹炳锁, 吉林大学博士学位论文(长春, 1991), 32页.
[14] Zou Bing-suo, Zhang Gui-lan, Tang Guo-qing, Chen Wen-ju, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **3**(1994), 303.
[15] A. V. Kondratenko, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 10595.

X-RAY PHOTOELECTRON EMISSION STRUCTURES OF ROCKSALT-ZnO NANOPARTICLES

ZOU BING-SUO TANG GUO-QING ZHANG GUI-LAN CHEN WEN-JU

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 26 August 1993)

ABSTRACT

Here we report the X-ray photoelectron emission structures of rocksalt-ZnO nanoparticles. The significant 3d-4sp hybridization effect and electron-hole relaxed state in the emission spectra are found.

PACC: 7960; 7125T; 7130

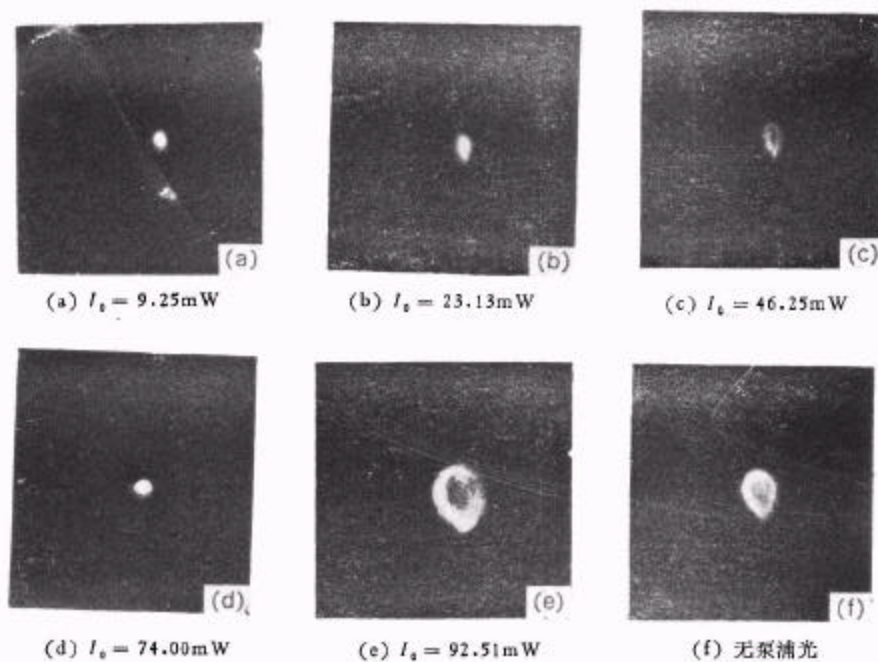


图 3 Ce:KNSBN 晶体的热透镜效应, 泵浦光和探测光均为 e 光.

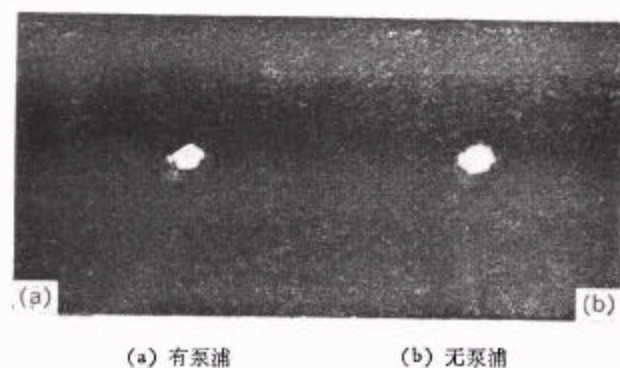


图 4 Ni:KNSBN 晶体的热透镜效应. 泵浦光和探测光皆为 e 光

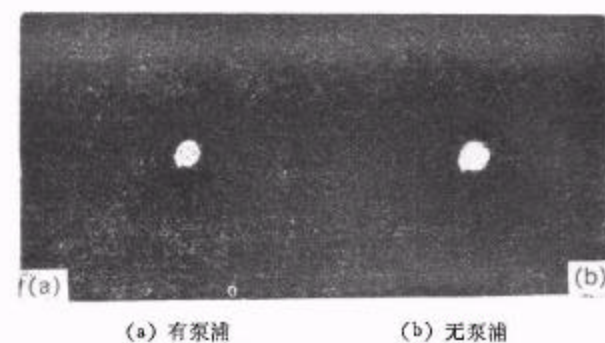


图 5 Ce:KNSBN 晶体的热透镜效应. 泵浦光为 e 光, 探测光为 o 光

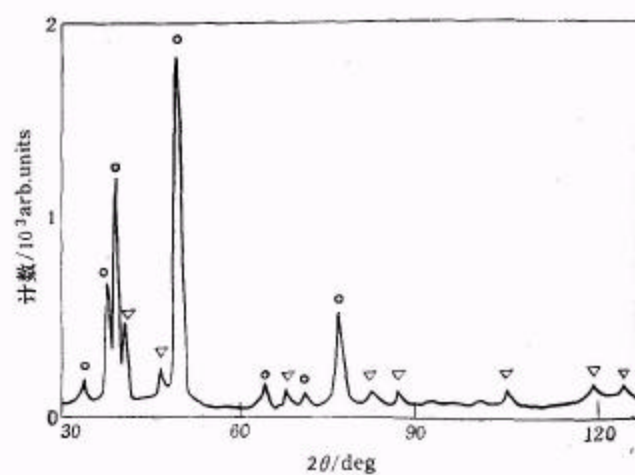


图2 5.5 GPa 压力下淬火的 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的X射线衍射谱 ○——复杂超结构未知亚稳相;
▽——fcc 结构 Pd(Si) 固溶体

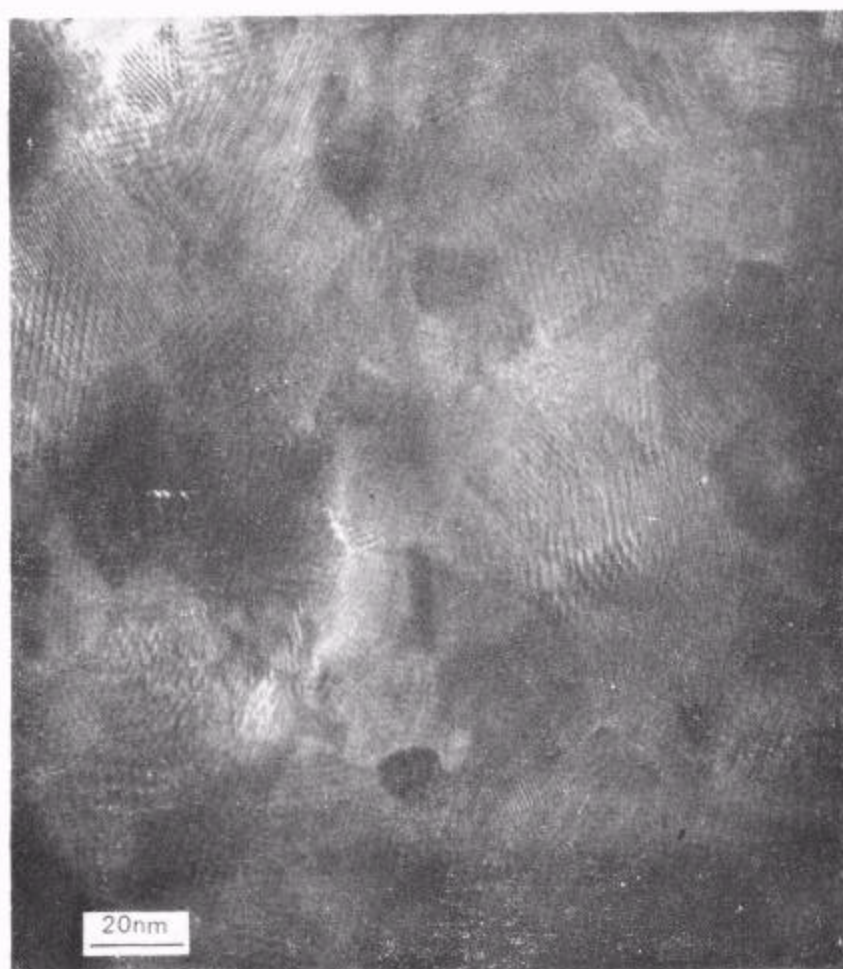
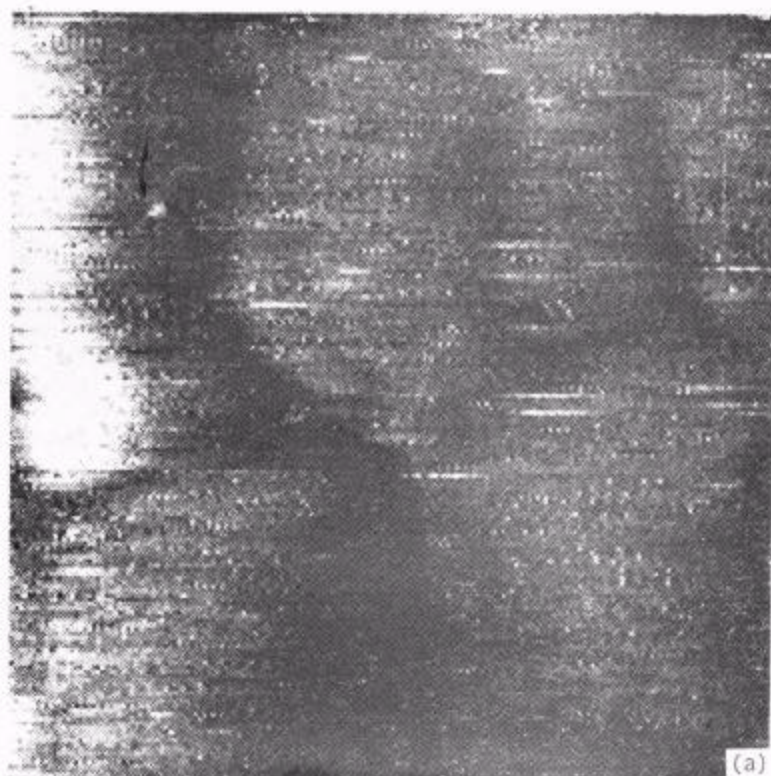
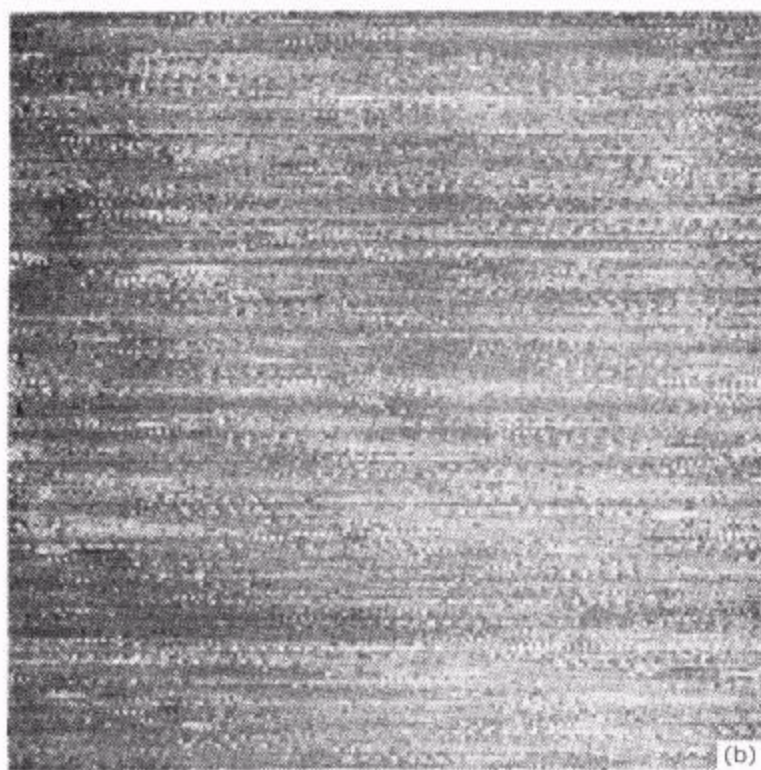


图3 5.5 GPa 压力下淬火的 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的高分辨象



(a) 表面图象



(b) 界面图象

图 5 表面界面图象

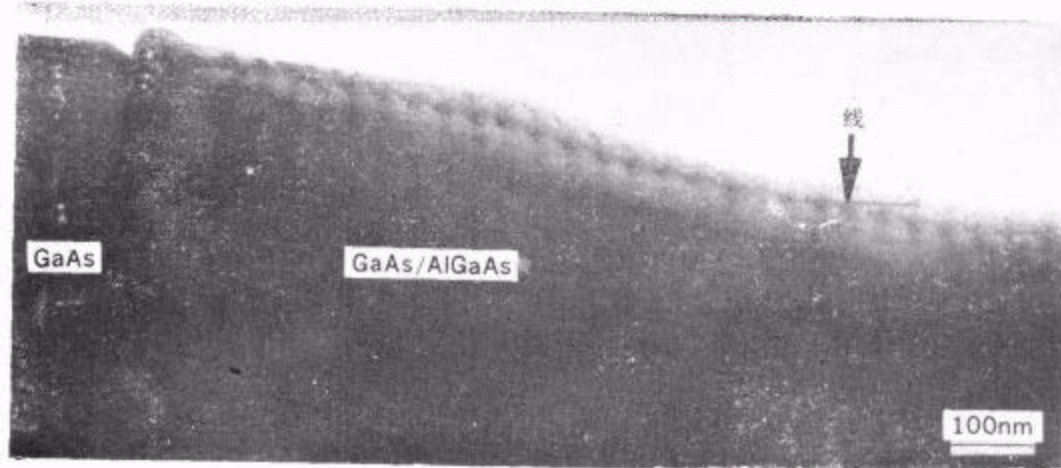


图1 二次生长后的透射电子显微镜照片

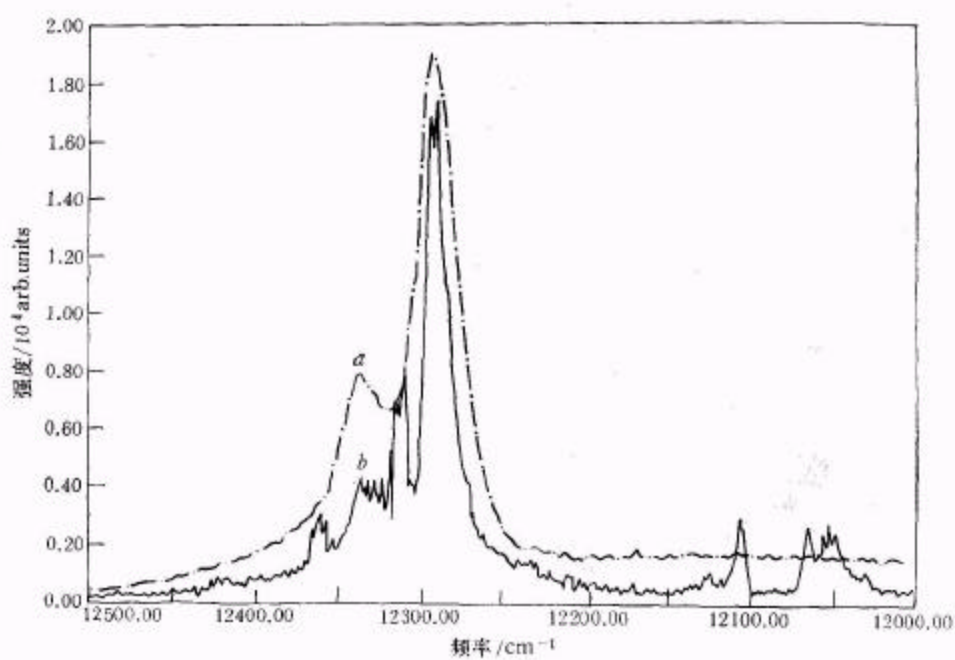


图2 量子阱线及相应量子阱的光致荧光谱 *a* 为多量子阱的光致荧光谱, 入射光垂直于解理面 (选择腐蚀之前); *b* 为第二次生长后的光致荧光谱, 激发光入射方向为[110]方向与谱线*a*同