

玻璃中 CdSSe 纳米晶体的光谱性能^{*}

王引书 高兴国 赵 亮 汪艳贞 王若桢

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2003 年 8 月 28 日收到, 2003 年 12 月 12 日收到修改稿)

对掺有镉、硒、硫的玻璃在 650—800℃退火 4 h, 生长了不同尺寸的 $\text{CdS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ 纳米晶体, 测量了纳米晶体的吸收光谱、光致发光(PL)谱和电调制光谱, 确定了纳米晶体部分电子态的能量, 讨论了 CdSSe 纳米晶体的光学性质与其尺寸之间的依赖关系. 随着纳米晶体尺寸的增大, 对应激子的吸收峰、PL 峰及电吸收信号发生红移, 表现出明显的量子尺寸效应. 小尺寸纳米晶体的电吸收表现为量子受限的 Stark 效应, 而大尺寸纳米晶体的电吸收线形与体材料的相似. 随着纳米晶体尺寸的增大, 电吸收信号增强. 所有尺寸的纳米晶体都表现出三阶非线性.

关键词: CdSSe 纳米晶体, 吸收光谱, 光致发光谱, 电光响应

PACC: 7840G, 7280J, 7855E, 7865K

1. 引言

纳米晶体由于三维量子受限, 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^[1,2]. 其中镶嵌于玻璃中的纳米晶体由于制备简单、性能稳定, 并能与通讯光纤共容而受到人们的特别关注^[3-11]. 对于玻璃中 CdSSe 纳米晶体的光学性能有很多研究报告^[5-8], 主要是研究 S 含量比较大的 CdSSe 纳米晶体. Hache 等^[5]在 10 nm 的 $\text{CdS}_{0.44}\text{Se}_{0.56}$ 晶体中观察到电场引起的量子受限 Stark 效应, 而 Cotter 等^[6]在 5.3—16 nm 的 $\text{CdS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ 晶体中观察到类似于体材料的 Franz-Keldysh 振荡. Colvin 等^[12]在 2—8 nm 的 CdSe 晶体中观察到体现激发态偶极子性能的二阶微商线形的电调制信号. 但 Stokes 等^[7]认为电调制信号应考虑价带的混合, 表现为对振子能量和强度的一阶微商的叠加. 最近 Ginger 等^[13]在 CdSe 纳米晶体的调制光谱中还观察到长寿命的子代跃迁信号. 我们在玻璃中的 CdSSe 纳米晶体中观察到发光谱的精细结构^[10]. 因此, 对于玻璃中的 CdSSe 纳米晶体的性能需要进行深入研究.

本工作在玻璃中生长了不同尺寸的 $\text{CdS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ 纳米晶体, 测量了纳米晶体的吸收光谱、光致发光(PL)谱和电吸收光谱, 确定了纳米晶体部分电子态的能量, 讨论了 CdSSe 纳米晶体的光学性质与其尺

寸之间的依赖关系.

2. 实验步骤

将掺有 0.18at% Cd, 0.19at% Se 和少量 S 的无色透明玻璃在 650—800℃退火 4 h, 生长了不同尺寸的 $\text{CdS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ 纳米晶体. 利用 Cu 靶 x 射线衍射仪测量了纳米晶体的晶格常数, 按照文献[9]的数据计算了纳米晶体中 S 的含量. 纳米晶体的室温吸收光谱用双光束分光光度计测量, PL 谱用荧光光谱仪测量, 电调制光谱的测量采用偏置后的交流调制电场测量, 具体测量方法见文献[14].

3. 结果及讨论

图 1 为 700℃下生长的纳米晶体的 x 射线衍射谱. 根据文献[9]所提供的参数, 由(110)和(103)衍射峰确定的晶格常数计算的 S 含量为 13%. 玻璃中 CdSSe 纳米晶体中 S 含量与退火温度无关^[9], 其他温度下生长的纳米晶体中 S 的含量也为 13%.

图 2 为不同温度下生长的纳米晶体的室温吸收光谱和 PL 谱, 其中吸收光谱中能量最低的峰 P 为 $1\text{S}_{3/2}-1\text{S}$ 跃迁, 对应于能量最高的价带空穴态与导带基态之间的激子跃迁. 从图 2 可以看出, 随着生长温度的升高, 纳米晶体的吸收边向低能方向移动. 这是由于生长温度升高, 纳米晶体的平均尺寸增大, 量

^{*} 北京师范大学青年基金资助的课题.

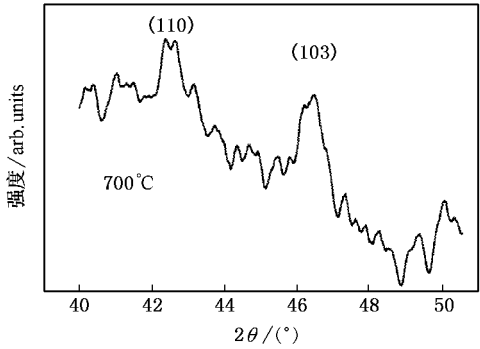


图 1 700 °C 下生长的纳米晶体的 x 射线衍射谱

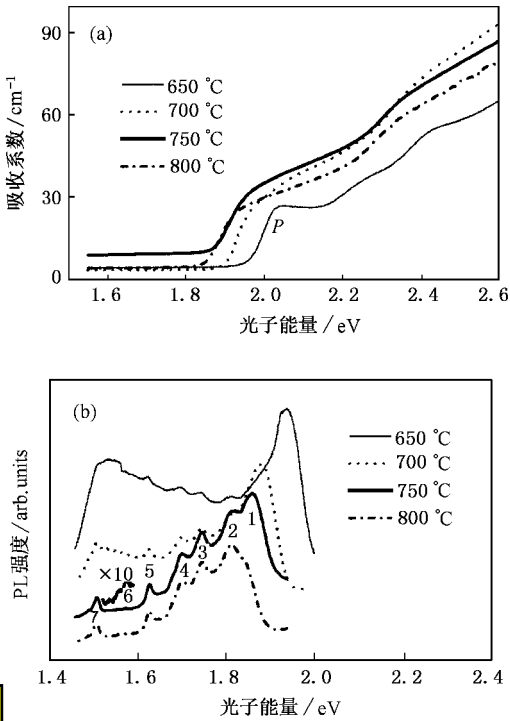


图 2 不同温度下生长的纳米晶体的室温吸收光谱(a)和 PL 谱(b)

子尺寸效应减弱的结果.此外,从图 2(a)可以看出,纳米晶体的吸收边向低能方向移动的同时,纳米晶体的吸收峰展宽, $1S_{3/2}-1Se$ 跃迁的半峰宽由 80 meV (650 °C)增加到 130 meV(800 °C).用透射电子显微镜(TEM)观察纳米晶体的尺寸分布^[11],在 600—700 °C 下生长的样品中,纳米晶体的尺寸分布为一种分布,在 750 和 800 °C 温度下生长的样品中,出现尺寸相差比较大的两类纳米晶体,大的平均直径分别为 16 和 26 nm,小的平均直径约 6 nm.纳米晶体吸收峰的展宽是其尺寸分布展宽所致.PL 谱中能量较高的宽峰为激子发光峰,650 和 700 °C 下生长的样品中低能位置的宽峰为与深能级相关的发光峰.随着生长温度的升高激子发光峰红移,这与吸收峰的变化一致.此

外,在宽发光峰上出现了一些小峰,其中 1,3,5,7 系列和 2,4,6 系列中小峰之间相差 120 meV,而 2 和 3,4 和 5,6 和 7 之间相差 70 meV.所有温度下生长的纳米晶体存在尺寸分布,因此电子在能级之间的跃迁无法解释 PL 谱中出现一系列周期分布的小峰.这些小峰的起源可能是玻璃中圆形玻璃微腔对特定 PL 的散射所致^[10],但这需要更多的理论和实验来证实.

图 3 和图 4 分别为 650—800 °C 下生长的纳米晶体的电调制光谱,外加电压为 600 V,样品厚度分别为 485 μm (650 °C),359 μm (700 °C),357 μm (750 °C)和 282 μm (800 °C).首先在吸收区域和透明区域都观察到了电调制信号,对于透明区域信号的起源已在文献[15,16]中讨论过,这里只讨论吸收区域的电调制信号.图中 P 谷对应于 $1S_{3/2}-1Se$ 之间的跃迁,显然随着生长温度的升高,纳米晶体平均尺寸的增大,P 谷发生明显的红移,这与吸收谱中 $1S_{3/2}-1Se$ 吸收峰的红移一致,是量子尺寸效应减弱的结果.从 P 谷的位置可以定出不同温度下生长的纳米晶体中激子基态的平均能量:650 °C 下是 2.02 eV,700 °C 下是 1.94 eV,750 °C 下是 1.91 eV,800 °C 下是 1.89 eV.

从图 4 中可以看出,750 和 800 °C 下生长的纳米晶体的电调制光谱相似,只是峰谷对应的能量不同,这是两个温度下生长的纳米晶体尺寸不同所致.与 650 和 700 °C 下生长的纳米晶体的电调制光谱相比,吸收区域的信号比透明区域的强.对于纳米晶体,电场效应主要表现量子受限的 Stark 效应,即调制电场不仅使吸收峰发生移动,而且使吸收峰展宽.对于较大尺寸的纳米晶体,电场引起能级的展宽为主,调制谱基本与吸收光谱的二阶微商对应^[1].但在更大尺寸(16 nm)的纳米晶体中,Cotter^[6]观察到类似于体材料的 Franz-Keldysh 效应.对于体材料,当电场比较弱时,其电调制光谱与吸收谱的三阶微商对应^[6].为便于对比,在图 3 中给出了吸收谱的二阶微商.在 650 和 700 °C 下生长的纳米晶体中,吸收区域的电调制谱与吸收谱的二阶微商基本相符.这表明调制电场主要引起了能级的展宽,即纳米晶体的电调制信号主要表现为量子受限的 Stark 效应.但 750 和 800 °C 下生长的纳米晶体的电调制信号与吸收谱的二阶微商谱不相符(图中没有绘出),在图 4 中给出了吸收光谱的三阶微商谱.可以看出,在吸收区域电调制信号与吸收谱的三阶微商谱基本对应.在 750 和 800 °C 下生长的纳米晶体中观察到大小不同的两类分布^[11],小尺寸(约 6 nm)纳米晶体的密度高.图 4 中 $1S_{3/2}-1Se$ 跃迁的电调制信号的特征与体材料的相似,表明电调制信号主要来源于大尺寸(约 16 nm)的

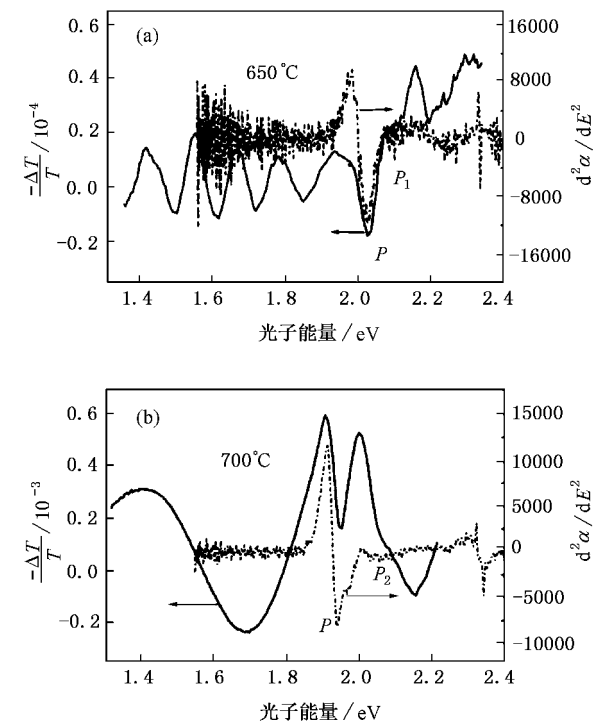


图3 650℃(a)和700℃(b)下生长的纳米晶体的电调制光谱

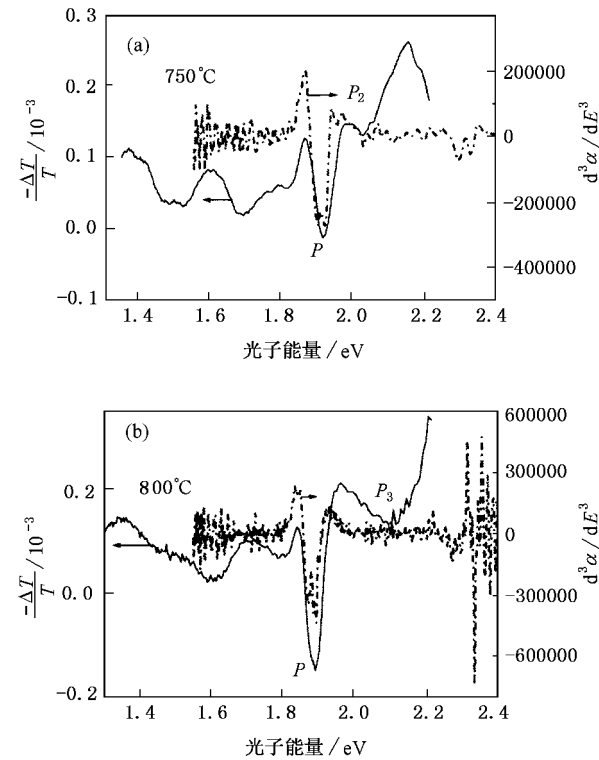


图4 750℃(a)和800℃(b)下生长的纳米晶体的电调制光谱

纳米晶体,则电调制信号随着纳米晶体尺寸的增大而增大.

此外,在电调制光谱中除观察到 $1S_{3/2}-1Se$ 对应的吸收外,在 650℃ 下生长的样品中,观察到能量高于 P 谷 70 meV 的跃迁 P_1 ,在 700 和 750℃ 下生长的样品中观察到高于 P 谷 120 meV 的跃迁 P_2 ,在 800℃ 下生长的样品中观察到能量高于 P 谷 260 meV 的跃迁 P_3 .对于 650℃ 生长的样品,纳米晶体的平均半径为 2.8 nm^[11],对应 $2S_{3/2}-1Se$ 与 $1S_{3/2}-1Se$ 之间的能量间隔约为 70 meV^[17],指认 P_1 为 $2S_{3/2}-1Se$ 跃迁.随着纳米晶体尺寸的增大,能级之间间距减小,对于更高温下生长的样品, $2S_{3/2}-1Se$ 与 $1S_{3/2}-1Se$ 之间的能量间隔更小,由于吸收峰的展宽,难以观察到明显的 $2S_{3/2}-1Se$ 跃迁.根据 Laheld 等^[17]计算的激发态与 $1S_{3/2}-1Se$ 基态之间的能量间隔,指认 P_2 为 $1S_{1/2}-1Se$ 跃迁, P_3 为 $2S_{1/2}-1Se$ 跃迁.我们认为电调制谱中出现的这些态与 PL 谱中出现的能量间隔为 120 meV 的发光小峰有关.

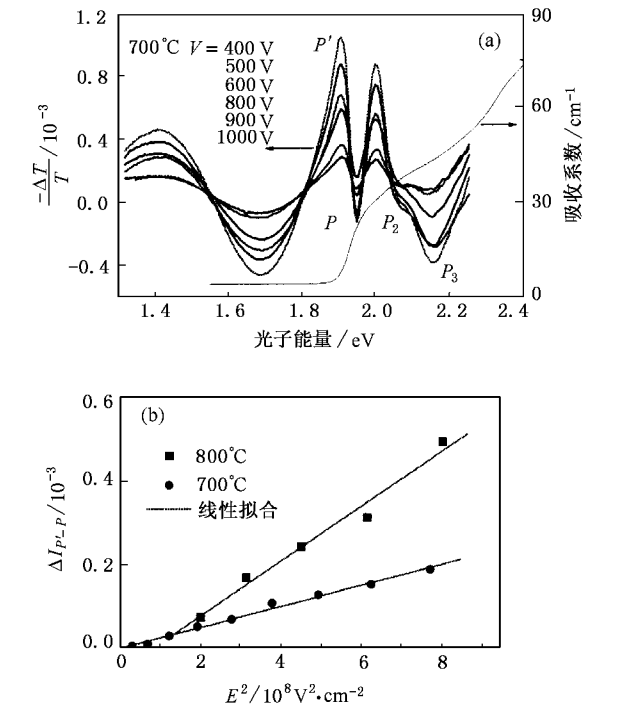


图5 700℃下生长的纳米晶体在不同外加电压下的调制谱(a)和700、800℃下生长的纳米晶体调制谱中 P 谷强度随电场强度平方 (E^2) 的变化关系(b)

为研究电调制信号对电场强度的依赖关系,测量了不同外加电场下纳米晶体的电吸收光谱.图5(a)为700℃下生长的纳米晶体在不同外加电压下的调制光谱,图5(b)为电调制谱中 P 谷的强度随调制电场平方的变化关系.在700℃下生长的纳米晶体中,电吸收信号的强度随着电场的增强而增大,但

线形不变,在其他样品中也观察到类似的现象.由于测量中存在直流背景,因此,取调制谱中相邻峰-谷的差($I_p - I_p$)来标定调制信号的强度.对于所有纳米晶体, P 谷的强度与电场强度的平方成正比.这表明,尽管纳米晶体的尺寸不同、对电场的响应特征不同,但尺寸不同的纳米晶体都表现出三阶非线性.

4. 结 论

对掺有镉、硒、硫的玻璃在 650—800℃退火 4 h,生长了不同尺寸的 $\text{CdS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ 纳米晶体.随着生长

温度的升高,纳米晶体尺寸增大,纳米晶体的吸收边、激子发光峰及 $1\text{S}_{3/2}-1\text{Se}$ 电吸收信号向低能方向移动,表现出明显的量子尺寸效应.同时,随着纳米晶体尺寸分布的展宽,吸收峰展宽.650—700℃下生长的小尺寸纳米晶体的电吸收表现为量子受限的 Stark 效应,而 750 和 800℃下生长的纳米晶体的电吸收线形与体材料的相似,纳米晶体对电场的响应随着其尺寸的增大而增强.对于所有纳米晶体, $1\text{S}_{3/2}-1\text{Se}$ 电吸收强度的变化与电场强度的平方成正比,表现出三阶非线性.

- [1] Woggon U 1996 *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Berlin: Springer) pp 223—230 177
- [2] Gaponenko S V 1998 *Optical Properties of Semiconductors Nanocrystals* (Cambridge: Cambridge University Press) p54
- [3] Verma P, Gupta L, Abbi S C *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4109
- [4] Jia R, Jiang D S, Tan P H *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 153
- [5] Hache F, Ricard D, Flytzanis C 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1504
- [6] Cotter D, Girdlestone H P, Moulding K 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1455
- [7] Stokes K L, Persans P D 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1892
- [8] Colvin V L, Cunnigham K L, Alivisatos A P 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 7122
- [9] Borrelli N F, Hall D W, Holland H J *et al* 1987 *J. Appl. Phys.* **61**

5399

- [10] Wang Y S, Sun P, Wang Y H *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 49
- [11] Wang Y S, Sun P, Ding S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2892 (in Chinese) 王引书、孙 萍、丁 硕等 2002 物理学报 **51** 2892]
- [12] Colvin V L, Cunnigham K L, Alivisatos A P 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 7122
- [13] Ginger D S, Dhoot A S, Finlayson C E *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2816
- [14] Wang Y S, Wang R Z 2002 *Chin. Opt. Tech.* **28** 462 (in Chinese) 王引书、王若桢 2002 光学技术 **28** 462]
- [15] Wang Y S, Wang R Z, Sun P *et al* 2001 *Physica E* **9** 310
- [16] Wang Y S, Wang R Z, Sun P *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1473
- [17] Laheld U E, Einevoll G T 1996 *Phys. Rev. B* **55** 5184

Spectral properties of CdSSe nanocrystals in glass^{*}

Wang Yin-Shu Gao Xing-Guo Zhao Liang Wang Yan-Zhen Wang Ruo-Zhen

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

(Received 28 August 2003 ; revised manuscript received 12 December 2003)

Abstract

CdS_{0.13}Se_{0.87} nanocrystals of different sizes were grown by annealing glass contained Cd ,Se and S at 650—800℃ for 4 h. The absorption spectra , photoluminescence spectra and electroabsorption spectra of the nanocrystals were measured. The energy of part of the electronic states was determined. Dependence of the optical properties of nanocrystals on their size was discussed. With the increase of nanocrystal size , the absorption , photoluminescence and eletroabsorption shifted red due to the weakening of quantum size Stark effects. The electroabsorption of small nanocrystals was due to the quantum-confined Stark effects whereas the electroabsorption line shape of larger nanocrystals was similar to that of bulk materials. With the increase of nanocrystal size , the electroabsorption is enhanced. All nanocrystals have the third-order optical susceptibility.

Keywords : CdSSe nanocrystals , absorption spectrum , photoluminescence spectra , electro-optical effects

PACC : 7840G , 7280J , 7855E , 7865K

^{*} Project supported by the Foundation for Young Teachers from Beijing Normal University ,China.