

溶胶-凝胶法制备 PbS 量子点玻璃的研究*

向卫东^{1)†} 唐珊珊²⁾ 张希艳²⁾ 杨昕宇¹⁾ 张延华²⁾

1) 温州大学化学与材料学院, 温州 325035)

2) 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(2007 年 11 月 1 日收到, 2007 年 12 月 28 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法合成了半导体 PbS 量子点掺杂的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃, 研究了不同热处理工艺对玻璃结构的影响, 利用多种表征手段研究了量子点掺杂玻璃中的微晶结构及其光学性能. 孔径分析结果表明随着热处理温度的升高玻璃内部孔径不断减小, 最终孔结构几乎完全消失; 红外光谱分析表明玻璃网络结构在较低温度下已经形成, 随温度的升高不断密实化; X 射线光电子能谱证明了玻璃中存在 PbS, 高分辨透射电镜表征了玻璃基质中掺杂的微晶结构是 PbS, 统计计算表明, 玻璃中微晶的平均粒径尺寸为 3.5 nm. 吸收光谱分析发现, 微晶掺杂玻璃的吸收边界较 PbS 的块体材料发生了明显的蓝移, 产生了量子尺寸效应, 通过 Z 扫描技术测得其非线性折射率 γ 为 $-2.03 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

关键词: PbS 量子点, 半导体, 非线性光学效应, 溶胶-凝胶法

PACC: 8120Q, 7125W, 4265

1. 引言

理论研究表明, 硫化铅体材料的直接带隙是 0.41 eV, 激子 Bohr 半径是 18 nm^[1,2]. 在晶体中这样大的激子 Bohr 半径暗示在尺寸上有几个纳米, 其电子和空穴以及激子很容易获得强量子限域^[3,4], 极易产生非线性光学效应. 当 PbS 半导体纳米粒子的直径小于激子 Bohr 半径时, PbS 量子点的吸收边界将会随着量子尺寸的减小逐渐蓝移到 0.7—1.51 μm (1.77—0.82 eV) 的光谱区中, 这正好处在电信窗口范围之内^[5], 因此将 PbS 量子点掺杂到性能稳定且透明的玻璃基质中制备成光学器件具有较大的应用价值.

溶胶-凝胶法因其反应过程在溶液中进行, 组分可在分子状态下混合均匀, 能够制备掺杂粒子十分均匀的固体材料等优点被应用于制备 PbS 量子点掺杂玻璃. 人们在 PbS 量子点掺杂玻璃的基础研究和实际应用中, 得到了一些研究成果. 研究发现, 量子点浓度的增加可增大粒径, 改变禁带能量^[3], PbS 掺杂玻璃的非线性瞬态吸收性质可使整个最

低能量吸收带被漂白^[6], 吸收漂白在高激发强度时将转变为诱导吸收. 这种复合材料可应用于光开关、全息照相和光波导等光学器件, 已报道的 PbS 掺杂玻璃用于掺 Cr 的镁橄榄石锁模饱和吸收器和 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 被动锁模激光器的内腔饱和吸收器是半导体量子点掺杂光学非线性实用化最值得注目的例子^[7,8]. 这些吸收器比量子阱或低温生长的体半导体材料用作饱和吸收媒介更便宜, 激光器波长调谐范围可从 1460 nm 到 1550 nm, 覆盖了常规的第三光学通讯窗口. 因此深入研究 PbS 量子点掺杂玻璃的性质及制备工艺对未来光学器件的发展是十分有意义的.

虽然在诸多的掺杂介质中, 对 SiO_2 系统玻璃的研究相对较多, 但是 SiO_2 凝胶向玻璃化转变过程中所需温度相对较高, 易使 PbS 在高温下分解, 从而影响掺杂的化学计量比, 使量子点掺杂玻璃的光学性质受到影响. 因此本次实验选用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系做为 PbS 的掺杂基质, 并通过多种表征方法研究讨论了这种玻璃的微观结构及其光学性质, 这对实现 PbS 量子点掺杂玻璃广泛应用具有一定的参考价值.

* 国家自然科学基金(批准号 50472018, 50772075)资助的课题.

† E-mail: weidongxiang@yahoo.com.cn

2. 实 验

2.1. 样品的制备

将正硅酸乙酯做为引入 SiO_2 的先驱体溶于乙醇溶液中, 搅拌后加入适量的水和盐酸, 盐酸作为催化剂可以促进水解反应. 将硼酸做为引入 B_2O_3 的先驱体溶于乙二醇甲醚溶液中, 并将金属钠做为引入 Na_2O 的先驱体溶于乙醇溶液中制取乙醇钠. 上述溶液搅拌均匀后加入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液制得透明澄清的溶胶. 将溶胶放入干燥箱中于 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ 进行凝胶化处理, 制得的干凝胶放入石英管式炉中, 制定合适的温度制度. 温度缓慢地从室温升至 400°C 并保温 24 h, 在氧化气氛下凝胶中的水分及有机物充分析出, 同时 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 被氧化生成 PbO . 之后再将炉温降至 150°C 抽真空后, 再通入 H_2S 气体使其充分反应, 升高温度达到 $550\text{--}600^\circ\text{C}$ 时保温 24 h 使干凝胶密实化而转变为掺杂 PbS 纳米晶粒的玻璃.

为比较在上述工艺制备过程中, 不同阶段时样品的特性差异, 选择三组样品, 即样品 I 为溶胶在 100°C 干燥后制备的干凝胶, 样品 II 的制备条件是在 400°C 氧气气氛下预烧 24 h, 样品 III 为 150°C 硫化处理, 并在 600°C 保温 24 h 制备的 PbS 掺杂玻璃.

2.2. 样品的表征

N_2 吸附-脱附采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 M + C 型全自动比表面积和孔径分析仪 (77 K 液氮) 下测定. IR 谱图采用 KBr 压片法, 在美国尼高力公司生产的 360FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪上测得, 测定范围为 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. 采用型号为英国 VG 公司生产的 ESCALABMKLL 250 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对掺杂 PbS 半导体量子点的玻璃样品进行化学成分分析. 光电子能谱所用的激发源为低能 X 射线 (Al 靶产生的 $K\alpha$ 线), 步长为 0.1 eV . 采用 JEOL 公司生产的型号为 JEM-2010 高分辨透射电镜表征 PbS 微晶玻璃, 加速电压为 200 kV .

样品的光学性质采用 UV-1700 型紫外可见分光光度计对其进行光谱分析, 并采用 Z 扫描技术研究量子点掺杂玻璃的非线性光学效应, 入射激光能量为 1.0 mW . Z 扫描测试采用的激发光为美国 Coherent 公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器 (抽运

源为 10 W 的 $532\text{ nm Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 激光器), 脉冲宽度为 200 fs , 重复频率为 76 MHz , 波长调谐范围为 $700\text{--}1010\text{ nm}$, 功率稳定度 $\leq \pm 3\%$. 抽运光经过一个宽带全反镜后再经过一个宽带半透半反透镜 (其反射率和透过率分别为 45% , 55%), 反射光直接入射到探测器, 探测器直接和 Coherent 公司 EM2000 型双通道功率计连接, 该光束作为入射功率的参考光源, 透射光束经过一个双凸透镜 (焦距 $f = 150\text{ mm}$) 聚焦并照射到玻璃样品上, 样品置于步进马达电机控制的一维光学平台上, 步进电机每步行程为 0.5 mm , 样品在焦点 $Z = 0$ 附近左右移动以得到不同位置的透过率, 透过光束经远场处小孔光阑 (光阑小孔直径 $\phi = 1.5\text{ mm}$) 后被另外一个探测器接受, 该探测器和双通道功率计连接. 经过程序处理后直接得出透射能量随样品位置 Z 坐标变化的曲线, 经过归一化得到 Z 扫描实验曲线.

3. 结果与讨论

3.1. 样品微结构

对样品 II, III 进行比表面积和孔径分布分析, 研究玻璃形成过程中孔隙变化情况有助于很好地了解样品制备过程中内部结构变化及玻璃生成机理. 溶胶-凝胶法制备掺杂玻璃初期是各种有机溶剂及无机盐类的混合溶液, 其中包含了大量的溶剂, 而要制备块状掺杂玻璃就必需把这些溶剂去除, 得到致密化的玻璃. 因此先将样品 I 放在较低温度下干燥, 经初步脱水和去除有机溶剂后会收缩产生大量的密闭孔和连通孔, 此时孔隙较大, 网络结构较疏松, 但是已经基本呈现块状结构. 之后将反应温度升高至 400°C 即制得样品 II, 目的是为了水及有机物充分挥发, 同时使样品中的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在氧化气氛中生成 PbO , 为后面低温下硫化处理作准备. 此时制得的样品 II 经等温吸附-脱附分析曲线如图 1 所示, 根据 IUPAC (国际纯粹化学与应用化学联合会) 的分类, 图中曲线属于 Langmuir IV 型等温线^[9]. 由图中曲线看出, 吸附-脱附等温线是不重合的, 图中出现的迟滞环表明样品的孔结构造成吸附-脱附不完全可逆. 图中迟滞环的形成可归因于样品中存在细颈和广体的管子或墨水瓶状 (口小腔大) 的孔结构, 这种孔结构有利于硫化处理时 H_2S 气体与附着在孔内壁上的 PbO 反应充分.

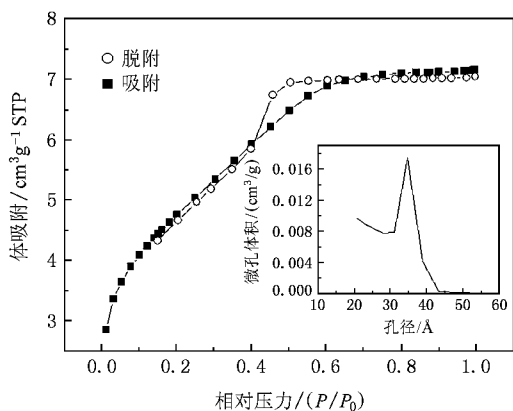


图 1 样品 II 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线(插图)

图 1 中插图表示的是样品 II 的脱附孔径分布曲线.样品的孔径范围较窄,主要集中在 10 nm 之内,平均孔径为 3.5 nm, BET 比表面积为 $377.85 \text{ m}^2/\text{g}$.此阶段的保温时间相对较短,孔径进一步减小,此时有机溶剂大量蒸发,网络结构已经相对稳定.因此在之后的低温硫化处理时, H_2S 可进入到小孔中与孔壁上的 PbO 反应生成 PbS,而此过程基本不会影响稳固的玻璃网络结构.样品经低温硫化处理后升温至 600°C ,保温 24 h 使玻璃结构完全致密化得到最终产物样品 III.经测试样品 III 的孔结构基本消失,这是由于长时间保温下 PbS 微晶被完全包裹在孔内,孔进一步收缩最终变成密实的玻璃体, PbS 微晶完全无序地分布在玻璃基体当中.样品 III 的 BET 比表面积为 $0.23 \text{ m}^2/\text{g}$,这表明温度升高至 600°C 时玻璃已经完全致密化.

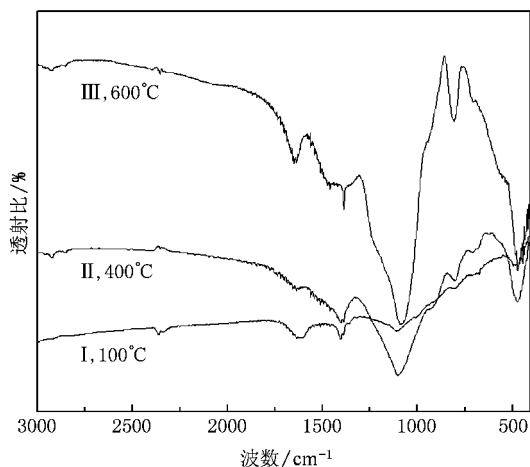


图 2 样品 I, II 和 III 的红外光谱

溶胶-凝胶法制备的样品 I, II 和 III 的红外光谱如图 2 所示.波数 3450 cm^{-1} 左右的峰归属于—OH

的吸收峰, 1380 cm^{-1} 左右的吸收峰为 B—O 的伸缩振动峰, B 在玻璃结构中以 B—O 三角体形式存在,有时也以 B—O 四面体形式存在,这依据具体条件而定,谱图中最强的吸收峰为 1080 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 键的特定非对称伸缩振动吸收,从图中可以非常清楚的看到,随着温度的升高, B—O 键和 Si—O—Si 键的吸收强度都明显增大,这表明样品中的网络结构越来越完善, B 逐渐参加到 Si—O 网络结构中,最终导致其形成更加密实的玻璃结构. 800 cm^{-1} 左右为 O—Si—O 键的弯曲振动吸收峰,而位于指纹区内的 470 cm^{-1} 处为 O—Si—O 键的垂直摇摆振动吸收峰,这两个峰也随着温度的升高越来越明显.所以,上述结果表明经 600°C 保温 24 h 后制得的掺杂玻璃样品 III 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 网络结构形成完好,并在长时间保温下达到致密化.

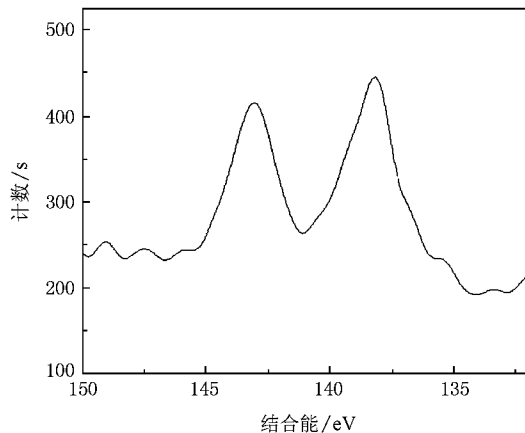


图 3 样品 III 中 Pb 4f 的能谱图

采用 X 射线光电子能谱对样品 III 进行能谱分析,图 3 为样品 III 中 Pb 4f 轨道的能谱图.对于光电电子能谱, p, d, f 能级都具有能级分裂,因此它们都属于双峰结构,双峰的间距和峰高比一般为定值.由谱图知,右侧 137.5 eV 的峰是 Pb 4f $7/2$ 能级的电子结合能,这是由 PbS 引起的^[10],而左侧的峰则是由 f 能级的次能级 4f $5/2$ 引起的.由于 Pb 4f 轨道的能谱图中只存在一种结合能,说明样品中铅仅以 PbS 这一种化合物结构存在.

样品 III 的高分辨透射电镜分析如图 4 所示,从图中可以清楚的观察到不同于非晶态玻璃基底的晶格像,晶粒的周期性和结晶状态较好,晶格形成较完整.通过对多张电镜中晶粒的尺寸做统计计算知,晶粒尺寸分布范围较窄,平均粒径尺寸为 3.5 nm.为了确定电镜中条纹像的物相结构,对电镜做选定区域

傅里叶变换(FFT)结果示于图4(右上).将傅里叶变换图中的衍射花样通过平行四边形分析法指标化,并将求得的晶面指数与PbS的JCPDF卡片中的晶面指数对照后,结果相符合,由此证明电镜选区部分为面心立方(fcc)结构的PbS纳米晶粒,空间群为 $Fm\bar{3}m$.这与掺杂玻璃的XPS能谱分析结果相一致,表明在玻璃基质中掺杂的量子点即为PbS纳米晶粒.

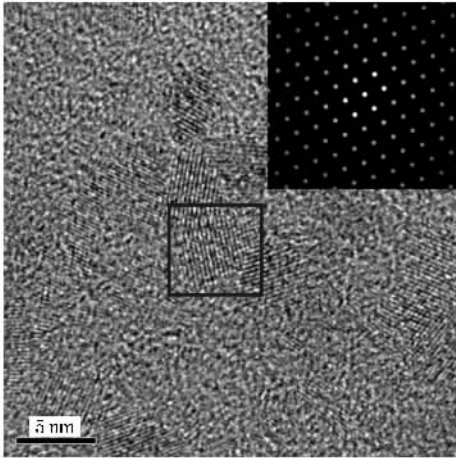


图4 样品Ⅲ的HRTEM照片

3.2. 样品性能

图5为样品Ⅲ的吸收光谱,从图中可以看出,未掺杂量子点的钠硼硅玻璃在可见、近红外区基本不吸收,而掺杂PbS量子点的玻璃在可见光区内有吸收,在近红外区内的吸收逐渐减弱,且其吸收边界较宏观PbS块体材料的吸收边界($E_g = 3200\text{ nm}$)有明显蓝移.这是因为对于量子点材料,当纳米颗粒尺寸受到限制,其中载流子的运动并非自由,导致材料的能带由连续带结构分裂为子能级,从而引起吸收、荧光和非线性光学性质的变化.

借用成熟的固体能带理论如有效质量近似,可解释这种量子点材料中类球形粒子的能级.按照纳米颗粒半径 r 与激子Bohr半径 a_B 的关系可分为三种情况($a_B = a_e + a_h$, a_e 和 a_h 分别为电子和空穴半径):1)激子弱受限, $r \gg a_B$.这时库仑项仍为主要项,激子能量蓝移较小.2)激子中等受限, $r < a_B$.由于电子的有效质量小,这时主要是电子运动受限.3)激子强受限, $r \ll a_B$.材料中的电子和空穴运动都将明显受到限制,处于强禁阻区易形成激子,从而产生激子吸收带.其最低激发能量的蓝移为 $\hbar\pi/2m_r r^2$,

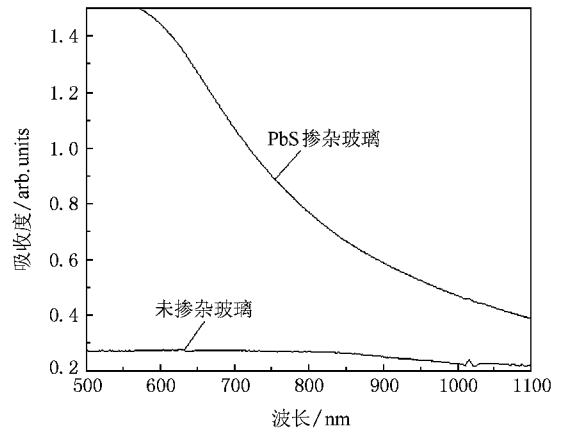


图5 样品Ⅲ的吸收光谱

其中 m_r 是电子和空穴的折合质量,而库仑作用结果引起的能量变化为 $-1.8e^2/\epsilon_2 r$,其中 ϵ_2 是纳米颗粒材料的介电常数.根据透射电镜的结果知,玻璃中PbS的粒径尺寸为 3.5 nm ,这远小于PbS的激子Bohr半径尺寸(18 nm),因此样品Ⅲ中由PbS粒径尺寸减小而产生的量子尺寸效应超过了库仑作用,出现了激子强吸收,使跃迁能量增大,即产生吸收蓝移现象.

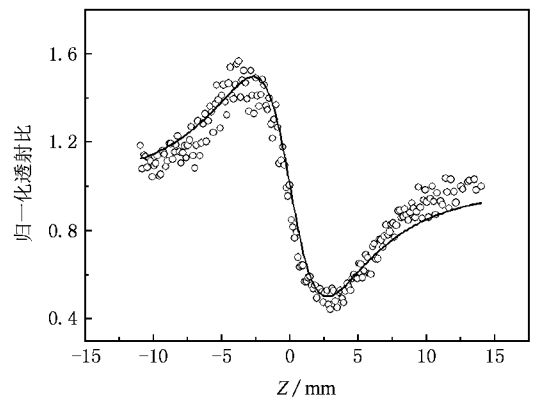


图6 样品Ⅲ的Z扫描曲线

采用Z扫描技术研究掺杂PbS量子点玻璃的非线性光学性质,并使用 800 nm 飞秒激光器进行测试.根据测试给出的开孔及闭孔Z扫描曲线知,样品Ⅲ呈现出三阶非线性光学效应,且样品中存在非线性饱和吸收.对闭孔和开孔两种情况的Z扫描曲线做除法处理,可将介质的非线性吸收和非线性折射率分离开来,图6即为消除了非线性吸收影响的Z扫描曲线,由图可以得到下列结论:样品沿-Z方向移动时远场光轴处光强变大,沿+Z轴方向移动时远场光轴处光强变小,如图所示归一化透率先

峰后谷,说明材料的非线性折射率符号为负,是属于自散焦介质。

当不考虑非线性吸收时,非线性折射率 γ 大小和符号可由图 6 的 Z 扫描曲线及非线性折射率理论计算公式得到^[11]

$$\gamma = \frac{1.414 \cdot \lambda \cdot \Delta T_{p-v}}{2\pi \cdot L_{\text{eff}} \cdot 0.406 \cdot (1-s)^{0.25} \cdot I_0},$$

其中 λ 为激光波长; ΔT_{p-v} 为归一化透射率; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$, L 为样品的实际厚度, α 为线性吸收系数; s 为小孔光阑的线性透射率($s = 1 - \exp\{-2r_a^2/w_a^2\}$), r_a 和 w_a 分别为小孔光阑的半径和光束截面半径); I_0 为焦点处的光强.采用公式计算的样品 III 的 γ 值为 $-2.03 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{GW}$.这一结果比有些文献中报道的结果偏小^[1,12,13],原因可归因于以下几点:1) Z 扫描的单脉冲峰值功率较高,脉宽较窄,因此得到的数据结果就较小.这在文献中已有报道^[14],大多数认为这是由热效应造成的,对这一现象的解释还需要详细研究.2) 制备过程中有部分铅挥发改变了化学计量比.3) 掺杂的量子点在玻璃基质中分布不均.

4. 结 论

采用溶胶-凝胶法成功制备了半导体 PbS 量子点掺杂 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃,在样品制备过程中,分别对不同反应温度 100°C 、 400°C 和 600°C 处理的样品取样做对比实验.通过孔径及比表面积分析发现随着温度的升高,玻璃中的孔隙逐渐减小,在 600°C 保温 24 h 后孔结构基本消失.从红外光谱测试分析中看到,钠硼硅玻璃中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{B}-\text{O}$ 等基团结构也随着温度的升高强度逐渐增大,玻璃网络结构越来越紧密.光电子能谱和高分辨透射电镜的分析结果都证明了面心立方结构 PbS 微晶的存在,平均粒径尺寸为 3.5 nm .吸收光谱中 PbS 掺杂玻璃的吸收边界较块体 PbS 材料有显著的蓝移现象,同时利用 Z 扫描技术测得实验制备的 PbS 量子点掺杂 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃是一种存在非线性吸收的自散焦介质,且其非线性折射率 γ 值为 $-2.03 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

- [1] Buso D, Falcaro P, Costacurta S, Guglielmi M, Martucci A 2005 *J. Chem. Mater.* **17** 4965
- [2] Tamulatis G, Gulbinas V, Kodis G, Dementjev A, Valkunas L 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 178
- [3] Dantas N O, Qu F Y, Monte A F G, Silva R S, Morais P C 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 3525
- [4] Capoen B, Martucci A, Turrell S, Bouazaoui M 2003 *J. Mole. Struc.* **651-653** 467
- [5] Martucci A, Fick J, Schell J, Battaglin G, Guglielmi M 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 79
- [6] Dementjev A, Gulbinas V, Valkunas L, Raaben H 2004 *Phys. Stat. Sol.* **241** 945
- [7] Wundke K, Pötting S, Auxier J, Schülzgen A, Peyghambarian N, Borrelli N F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 10
- [8] Lagatsky A A, Leburn C G, Brown C T A, Sibbett W, Malyarevich A M, Savitski V G, Yumashev K V, Raaben E L, Zhilin A A 2004

Opt. Communications. **241** 449

- [9] Xu R R, Pang W Q 2004 *Chemistry of Molecular Sieve and Porous Material* (Beijing: Science Press) pp 145—148 [徐如人、庞文琴 2004 分子筛与多孔材料化学(北京:科学出版社)第 145—148 页]
- [10] Ludovico C, Erica M, Gianluca C, Andrea M, Antonietta G, Ozin G A 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10337
- [11] Liu B, Li H P, Chew C H, Que W X, Lam Y L, Kam C H, Gan L M, Xu G Q 2001 *Mater. Lett.* **51** 461
- [12] Li H P, Liu B, Kan C H, Lam Y L, Que W X, Gan L M, Chew C H, Xu G Q 2000 *Opt. Mater.* **14** 321
- [13] Yu B L, Gu Y Z, Mo Y L, Guo L J, Fu R S, Zhu C S, Gan F X 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 324 [in Chinese] 余保龙、顾玉宗、毛艳丽、郭立峻、符瑞生、朱从善、干福熹 2000 物理学报 **49** 324]
- [14] Babu K S, Vijayan C, Devanathan R 2004 *Mater. Lett.* **58** 1223

PbS quantum dot doped glass prepared by sol-gel method^{*}

Xiang Wei-Dong¹† Tang Shan-Shan²) Zhang Xi-Yan²) Yang Xin-Yu¹) Zhang Yan-Hua²)

1) School of Chemistry and Materials, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

2) School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 1 November 2007 ; revised manuscript received 28 December 2007)

Abstract

$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses doped with semiconductor PbS quantum dots were fabricated via a sol-gel routine in this paper. The influence of different heat treatment on microstructure of glass were made, and characterization of the micro-crystals doped in glass matrix were made by varies methods. The result of N_2 adsorption-desorption shows that the diameter of pores in the interior of glass diminishes, with increasing temperature, and the pores totally disappear at last. IR spectra indicate that network structure of glass is form at low temperature, and becomes compact at higher temperature. The PbS crystals are found in the glass matrix by both X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and the average size of the crystallites is 3.5 nm in diameter. Comparing with the bulk PbS, the absorption edge in the optical absorption spectra of glass containing PbS quantum dots exhibits a blue shift and shows obvious quantum size effect. The nonlinear refractive index (γ) of the glass doped with PbS micro-crystals was determined by Z-scan technology to be $-1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{GW}$.

Keywords : PbS quantum dots, semiconductor, nonlinear optical property, sol-gel

PACC : 8120Q, 7125W, 4265

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50472018, 50772075).

† E-mail : weidongxiang@yahoo.com.cn