

# 纳米材料二氧化锡的制备和 激子态光学特性研究\*

余保龙 张桂兰 汤国庆 邹炳锁 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

**摘 要** 报道纳米材料二氧化锡的制备和室温下激子态光学特征, 应用弱量子限域下激子响应模型对结果进行了解释。

**关键词** 二氧化锡, 纳米材料, 激子, 量子限域效应。

## 1 引 言

半导体纳米微粒由于其显著的量子尺寸效应和介电限域效应而产生许多体相材料没有的新异的光学特性和大而快的三阶非线性响应, 作为可能应用的新型光电子材料而备受注目<sup>[1, 2]</sup>, GaAs、CdS 等半导体微晶材料的线性与非线性光学特性研究已有文献报道<sup>[3, 4]</sup>。根据 Kayanuma 等人<sup>[5]</sup>理论研究, 可用微粒的半径  $R$  与其体相激子玻尔半径  $a_B$  之比作为界限来划分量子限域效应对电子态的贡献: 1) 当  $R \ll a_e$  和  $R \ll a_h$  时 ( $a_e$  和  $a_h$  分别为电子和空穴的玻尔半径), 为强量子限域, 此时电子和空穴的运动分别量子化, 微晶价带和导带的能级分立。2) 当  $R \ll a_e$  但  $R \gg a_h$  时, 为中间量子限域, 此时空穴的有效质量比电子的有效质量大得多, 电子运动量子化, 而空穴通过库仑场与电子相互作用。3) 当  $R \gg a_B$  ( $a_B = a_e + a_h$  为体相激子玻尔半径), 为弱量子限域, 此时激子作为一准粒子, 平动自由度受三维空间限域, 激子运动量子化, 目前仅有  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}$  等微晶作为激子限域材料而受到研究。

金红石型  $\text{SnO}_2$  是一种宽带半导体, 光学带隙 3.60 eV, 体相激子玻尔半径约为 1.7 nm, 体相材料的光学性质已受到广泛研究<sup>[6, 7]</sup>。但是关于量子限域下的  $\text{SnO}_2$  纳米微粒激子态光谱特性的研究目前还没有文献报道。

本文采用胶体化学方法, 制备了  $\text{SnO}_2$  纳米微粒有机溶胶, 在微粒的表面包覆一层介电常数较小的有机分子, 微粒的性质十分稳定, 并且在溶胶中分散均匀。在室温下测量了不同波长光激发下的荧光光谱和激发光谱, 并用弱量子限域下的激子响应模型对  $\text{SnO}_2$  纳米微粒激子态的光谱特征进行了解释。

\* 天津市青年科学基金资助项目。

收稿日期: 1994年11月14日; 收到修改稿日期: 1995年1月16日

## 2 实 验

样品的制备采用胶体-凝胶化学方法即把  $\text{SnCl}_4$  加入甲苯中, 再取适量的表面活性剂(琥珀酸-2-己脂磺酸钠 AOT), 然后加水水解, 回流并除去  $\text{HCl}$ , 便可制得表面覆有一层 AOT 的  $\text{SnO}_2$  纳米微粒, 表面活性剂 AOT 起着“空间位阻”作用, 一方面防止成胶过程中粒子间的聚合, 使胶粒均匀细小; 另一方面, 表面活性剂带负电的亲水基与  $\text{SnO}_2$  粒子表面的  $\text{Sn}^{4+}$  相互作用, 在粒子表面形成介电偶极层, 能减少微粒表面缺陷, 使粒子性质变得十分稳定, 其透射电镜(TEM)实验结果如图 1 所示。根据 Scherr's 方程<sup>[8]</sup>, 从 X 射线衍射峰的半宽高可以确



Fig. 1 (a) TEM view of  $\text{SnO}_2$  nanometer particles ( $1.1 \times 10^4$  times), (b) Electron diffraction pattern of  $\text{SnO}_2$  nanometer particles

定粒子的平均尺寸:

$$D = k\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

式中  $D$  为粒子的直径,  $\lambda$  为入射光波长(X 射线),  $B$  为衍射峰半宽高,  $\theta$  为衍射角,  $k$  为 Scherr 常数。由(1)式得到粒子的平均半径为 7 nm。从图 1 可以看出, 微粒分布均匀且无团聚现象。样品的荧光光谱和激发光谱是用日本岛津公司生产的 RF-540 型荧光光谱仪测量的, 上述一切测量均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

图 2 是具有表面包覆的  $\text{SnO}_2$  纳米微粒的荧光光谱, 图中曲线 a、b、c 和 d 的峰位分别为 400 nm、476 nm、520 nm 和 563 nm, 对应的激发的波长为 337 nm、400 nm、467 nm 和 535 nm。激发波长变短, 荧光光谱的半宽度增大。上述随激发波长不同而出现的各荧光光谱可以认为是  $\text{SnO}_2$  材料的紫、蓝、绿和黄激子系列<sup>[9]</sup>发光, 类似于弱量子限域下的  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米微粒激子发光特征<sup>[10]</sup>。而体相  $\text{SnO}_2$  材料, 在室温下不能观察到任何光致发光现象, 仅在液氮温度下才可观察到弱的荧光发射<sup>[7]</sup>。作者制备的  $\text{SnO}_2$  纳米微粒半径为 7 nm, 远大于其体相激子玻尔半径  $a_B$  (1.7 nm), 属于弱量子限域情形。通常对处于强量子限域的纳米微粒来说, 在不同波长光激发下, 因尺寸分布不同, 其荧光光谱为峰位不同的宽带发光<sup>[10]</sup>, 作者认为对不存在明显量子尺寸效应的  $\text{SnO}_2$  纳米粒子, 随激发光波长不同而出现的荧光峰位变化不能归因于尺寸分布造成的结果。已知  $\text{SnO}_2$  体相材料的能带结构如图 3 所示<sup>[9, 11]</sup>, 图中 Y、G、B 和 U 分别代表不同能带间的黄激子系列、绿激子系列、蓝激子系列和紫激子系列的跃迁, 随着激发波长变短, 各激子系列依次可被激发, 所产生的电子-空穴对很快弛豫到表面态上, 形成束缚激子后复合发光。例如当用 337 nm 光激发时, 可将电子激发到  $\text{SnO}_2$  较高的能带  $^1\Gamma_1^+$  上, 故所测到发光(峰位为 400 nm)为上述 Y、G、B 和 U 诸激子系列发光的迭加, 这就是为什么随着激发波长变短, 发光带峰位蓝移且发光带变宽的原因。

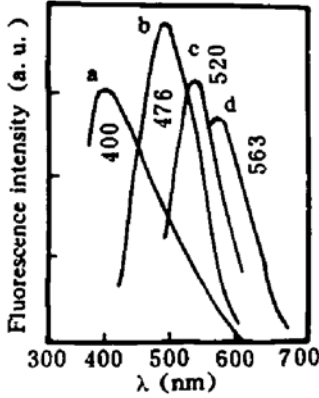


Fig. 2 Fluorescence spectra of SnO<sub>2</sub> nanometer particles

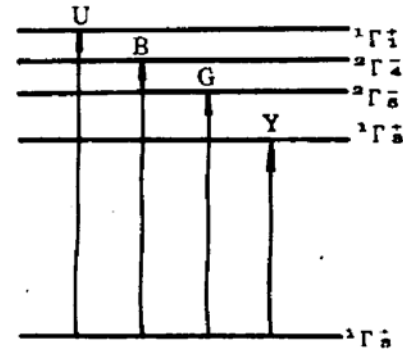


Fig. 3 Energy band of semiconductor SnO<sub>2</sub>

另外，对 SnO<sub>2</sub> 纳米微粒表面进行化学修饰后，由于表面活性剂分子的介电常数较小(小于 2)，而 SnO<sub>2</sub> 具有较大的介电常数(13.5<sup>[6]</sup>)，产生明显的介电限域效应<sup>[12]</sup>，导致微粒内部的电子-空穴库仑作用增强，从而使激子的结合能和振子强度增大；另一方面，SnO<sub>2</sub> 粒子表面的 Sn<sup>4+</sup> 与表面活性剂带负电的亲水基形成化学键，在粒子表面形成表面偶极层，产生局域偶极微电场<sup>[13]</sup>，这些偶极子或表面存在的电荷将成为激子的捕获中心，因而减弱了表面对内部电荷的屏蔽作用，使微粒内部带电粒子(电子或空穴)的电力线更容易穿透表面，导致激子结合能和振子强度进一步增加，因而在室温下就可观察到这些体相时观察不到的跃迁。

Hanamura 等人<sup>[14]</sup>对弱量子限域下半导体微晶激子光学特性理论研究指出，当  $R \gg a_B$  时，尺寸的量子化引起最低激子能量的变化为：

$$\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2MR^2 \tag{2}$$

式中  $M = m_e + m_h$  为激子的质量，其中  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子和空穴的有效质量。对于 SnO<sub>2</sub> 纳米微粒， $M = 0.768 m_0$ <sup>[9]</sup>( $m_0$  为电子的静止质量)， $R = 7 \text{ nm}$ ，将  $M$  和  $R$  值代入(2)式，得到  $\Delta E \simeq 100 \text{ meV}$ ，已知体相 SnO<sub>2</sub> 的光学带隙  $E_0$  为 3.60 eV，此即  $E_0 \gg \Delta E$ ，因而实验上观察到的发光近似为激子的共振荧光发射。

图 4 是 SnO<sub>2</sub> 纳米微粒的激发光谱，在偶极允许的激子跃迁光谱带上出现结构。这在 SnO<sub>2</sub> 体材料的激发光谱中从未观察到，可归结为量子限域效应造成的激子能量量子化的结果。对于弱量子限域的 SnO<sub>2</sub> 微粒，激子作为一准粒子被限制在三维无限深势井中，尺寸的量子化使其平动自由度发生改变，激子跃迁选择定则从体相的  $\Delta N = 0$  和  $\Delta L = 0$  变为超微粒的  $\Delta N = 0$  和  $\Delta L = 0, 2, \dots$ <sup>[15]</sup>，即在超微粒时， $\{s-s\}$ ， $\{s-d\}$  和  $\{p-f\}$  等跃迁变为允许的，因而出现激发谱的多峰精细结构。根据 Hanamura 等人<sup>[14]</sup>理论，把激子看作位于半导体微球中的一维准粒子时，允许跃迁的激子能量为：

$$E_n = E_0 - E_x/n^2 + n^2 E_c, \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{3}$$

其中， $E_0$  为体材料的光学带隙； $E_x = \mu e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2$ ，为激子有效里德堡能(其中  $\epsilon$  和  $\mu$  分别为 SnO<sub>2</sub> 的介电常数和激子的有效质量)； $E_c = \hbar^2 \pi^2 / 2MR^2$ ，为量子限域能。激发光谱图上的 340、315、280 和 255 nm 谱峰分别对应于公式(3)中的紫激子系列的能量  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  和  $E_4$ ，见表 1 所示。

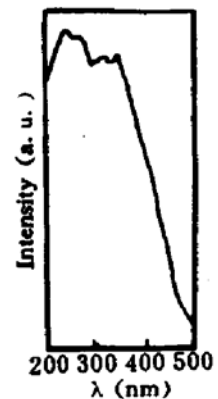


Fig. 4 Excitation spectrum of SnO<sub>2</sub> nanometer particles  
Emission wavelength, 500 nm

Table 1. Comparison of violet excitation transiting energy between theory and experiment

theory; $a_B = 1.7 \text{ nm}$ , $R = 7 \text{ nm}$ $E_c = 103 \text{ meV}$ , $E_v = 53.3 \text{ meV}$ $\mu = 0.19 m_0$ , $\epsilon = 13.5^{[9]}$	experiment; $R = 7 \text{ nm}$
$E_1 = 340 \text{ nm}$	340 nm
$E_2 = 310 \text{ nm}$	315 nm
$E_3 = 270 \text{ nm}$	280 nm
$E_4 = 240 \text{ nm}$	255 nm

显然本文的实验结果为上述理论研究提供强有力的证据,从而也证实了公式(3)的正确性。另外还用 Z-扫描技术,测量了上述具有表面修饰的  $\text{SnO}_2$  纳米微粒有机溶胶在非共振区域的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ , 其值为  $3.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$ , 比体相材料的  $\chi^{(3)}$  值 ( $3.2 \times 10^{-12} \text{ esu}^{[16]}$ ) 大两个量级。众所周知,体相半导体材料的激子具有简谐振子特性,而在超微粒时因量子限域效应的影响,其激子的简谐性被破坏<sup>[14]</sup>, Xicheng 等人<sup>[17]</sup>通过研究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米微粒有机溶胶的非线性光学特性时证实,表面化学修饰能导致激子间相互作用增强,使激子的非谐性进一步增大,表现出强的光学非线性效应。可见,弱量子限域下的激子效应是影响其线性与非线性光学特性的重要因素。

综上所述,用胶体-凝胶化学法能制备颗粒分布均匀,性质稳定的  $\text{SnO}_2$  纳米微粒。通过对其激子态光谱特征的研究,发现许多体材料所不具有的新异的光学特性,这对进一步探讨其非线性效应机制及在光电器件方面应用具有一定意义。

### 参 考 文 献

- [1] L. Brus, Zero-dimensional excitons in semiconductor clusters. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1986, **QE-22**(9): 1909~1914
- [2] M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner, Exciton spectra of semiconductor clusters *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(5): 629~632
- [3] B. L. Justus, R. J. Tonucci, A. D. Berry, Nonlinear optical properties of quantum-confined GaAs nanocrystals in vycor glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(22): 3151~3153
- [4] K. Misawa, H. Yao, T. Hayashi *et al.*, Superradiance quenching by confined acoustic phonons in chemically prepared CdS microcrystallites. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(6): 4131~4140
- [5] Y. Kayanuma, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **B38**(4): 9797~9805
- [6] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave *et al.*, Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of  $\text{SnO}_2$ . *J. Phys. C*, 1971, **4**(9): 2421~2431
- [7] M. De Murcia, M. Egee, J. P. Fillard, Luminescence centers in  $\text{SnO}_2$  single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, **39**(5): 629~635
- [8] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd, New York, 1974: 390~410
- [9] V. T. Agekyan, Spectroscopic properties of semiconductor crystals with direct forbidden energy gap. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, **43**(1): 11~41
- [10] 赵家龙,周方策,靳春明等,  $\text{Cu}_2\text{O}$  半导体超微粒的光学性质. *发光学报*, 1993, **14**(2): 154~157
- [11] F. J. Arlinghaus, Energy bands in stannic oxide. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1974, **35**(4): 931~935
- [12] T. Takagahara, Effect of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **B47**(8): 4569~4584
- [13] 邹炳锁,汤国庆,尚小明等, 界面电子受体分子对硫化镉纳米微粒光学性质的影响. *高等化学学报*,

1993, 14(9) : 1302~1302

- [14] E. Hanamura, Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. (B)*, 1988, B37(3) : 1273~1279
- [15] L. Katsikas, A. Eychmuller, H. Weller, Discrete excitonic transitions in quantum sized CdS particles. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 172(3) : 201~204
- [16] H. Endo, M. Sakai, Y. Watanabe *et al.*, Third-order nonlinear optical susceptibilities of amorphous  $\text{SnO}_{2-x}$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(6) : 559~560
- [17] A. Xicheng, F. Haosheng, Y. Yangiang, Polar enhancement of the nonlinear optical properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  microcrystallites. *J. Lumin.*, 1994, 60&61 : 364~367

## Preparation of $\text{SnO}_2$ Nanometer Crystallites and Study of the Optical Properties of Their Exciton States

Yu Baolong      Zhang Guilan      Tang Guoqing  
Zou Bingsuo      Cheng Wenju

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

(Received 14 November 1994; revised 16 January 1995)

**Abstract** The preparation of  $\text{SnO}_2$  nanometer crystallites and their spectroscopic properties of exciton states were presented. By using the mode of weak quantum-sized confinement, we analyzed and explained the variations of peak positions of photoluminescence bands with different excitation wavelength, and the discrete structures in excitation spectra of  $\text{SnO}_2$  nanometer crystallites.

**Key words**  $\text{SnO}_2$ , nanometer crystallite, exciton, quantum-sized confinement effect.