

具有表面修饰的 SnO_2 纳米微晶 的光学性质研究*

余保龙 顾玉宗 毛艳丽 黄亚彬 符瑞生

(河南大学物理系, 开封 475001)

朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 给出了裸的及包覆的 SnO_2 纳米微晶的吸收、荧光和激发谱的实验结果。发现随着粒子尺寸的减小, 包覆一层有机分子的 SnO_2 纳米微晶的吸收谱带边向长波方向发生位移, 这与裸 SnO_2 纳米微晶的结果是不一致。表明纳米晶体的尺寸及其表面状态对它们的光谱性质有很大影响。从量子限域效应和介电限域效应两个方面对实验结果进行了讨论。

关键词 表面偶极子, SnO_2 纳米微晶, 激子谱。

1 引 言

因纳米微晶的尺寸与电子-空穴的间隔 (即体相激子玻尔半径) 具有同一个量级, 纳米微晶表现出许多新异的物理和化学特性, 特别是线性和非线性光学特性一直是科学家们的兴趣所在^[1-3]。由于较小的尺寸和相对大的表面积, 纳米微晶的光学特性受到周围介质的影响极大^[4, 5]。因量子尺寸效应影响, 纳米微晶的吸收带边随着尺寸的减小向高能级的方向位移, 即吸收带边蓝移, 这种特性在 CuCl ^[6]、 CdS ^[7] 等材料中已被观察到。利用有效质量近似模型, 已成功解释吸收带边蓝移现象^[3]。然而, 这种模型只对半径 $R \geq 2 \text{ nm}$ 的微晶能给出精确定量结果, 忽略了环境介质对微晶光学性质的影响。

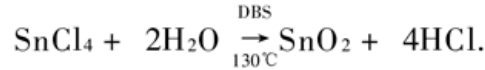
体相 SnO_2 属金红石结构, 具有较宽的带隙 (3.6 eV) 和较小的激子玻尔半径 ($\alpha_B = 1.7 \text{ nm}$)^[8], 在光电子学方面具有广阔的应用前景。本文利用胶体化学法, 制备了裸的和包覆的 SnO_2 纳米微晶, 并给出了它们的吸收谱、荧光谱和激发光谱。在室温下观察到了一些新异的 optical 现象, 如包覆样品吸收带边的红移而裸体样品吸收带边的蓝移现象, 在室温下观察到的较强的光致发光及精细结构现象。

* 河南省杰出青年科学基金 (9807)、河南省自然科学基金 (98405)、国家自然科学基金 (59572018) 资助项目。

收稿日期: 1999-02-26; 收到修改稿日期: 1999-07-12

2 SnO₂ 纳米微晶的制备

包覆一层十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 的 SnO₂ 纳米微晶是通过胶体化学的方法制备的。其主要反应方程如下:



该过程在文献 [9] 中已有详述。这里的 SnO₂ 纳米微晶被一层 DBS 所包覆, 目的是防止 SnO₂ 晶体聚集成较大的粉末, 同时与表面 Sn⁴⁺ 形成化学键, 化学键的形成已被红外光谱证实。通过电子透射显微镜和在 D/M_{ax}- γ AX 衍射仪上作的小角度 X 射线散射实验测得 SnO₂ 纳米微晶样品 1 和样品 2 的半径分别为 (7 \pm 0.4) nm 和 (15 \pm 0.3) nm。用类似的方法制备出裸体 SnO₂ 纳米微晶水溶胶样品 3 [半径为 (5 \pm 0.4) nm] 和样品 4 [半径为 (2 \pm 0.3) nm]。对裸体和包覆 SnO₂ 纳米晶体两种样品, 在室温下用 UV/VIS/NIR Lambda 9 分光荧光仪测出其吸收谱和激子谱, 用 N₂ 激光 Boxca 系统测出其发光谱。

3 光谱性质

3.1 吸收谱

图 1 为裸体和包覆 SnO₂ 纳米微晶两种样品的吸收谱。吸收曲线表明在吸收边附近存在长尾 (图 2), 可能是由于粒径尺寸分布和表面缺陷所致。长尾的存在使得精确确定吸收带边

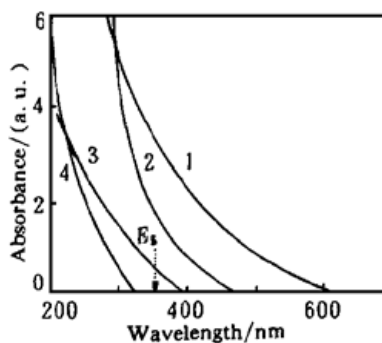


Fig. 1 The absorption spectra of SnO₂ nanoparticles. Curve 1 ($R = 7$ nm) and curve 2 ($R = 15$ nm) correspond to the coated samples, curve 3 ($R = 5$ nm) and curve 4 ($R = 2$ nm) correspond to the bare samples, E_g is the band gap of bulk SnO₂

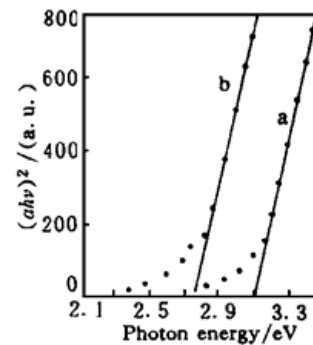


Fig. 2 $(\alpha - \bar{h}\omega)^2$ versus photon energy curve a ($R = 15.0$ nm), curve b ($R = 7.0$ nm)

产生困难。为了确定吸收带边, 我们将实验数据与下式^[10]进行拟合:

$$\alpha(\bar{h}\omega) \propto (\bar{h}\omega - E'_g)^{1/2}, \quad (1)$$

式中, $\bar{h}\omega$ 为光子能量, α 为吸收系数, E'_g 为吸收带边。因此, 包覆 SnO₂ 纳米微晶的 E'_g 可以从 (1) 式中得到, 样品 1 为 2.76 eV, 样品 2 为 3.10 eV (图 2), 远小于体相 SnO₂ 的带隙 3.6 eV。该结果不同于理论计算结果, 也不同于过去实验报道的随着粒径的减小向高能方向位移的结果^[3], 而是向低能方向移动。类似地, 样品 3 和样品 4 的吸收带边分别为 3.7 eV 和 4.1 eV。可以看出裸 SnO₂ 样品的吸收带边明显大于体相 SnO₂ 的吸收带边, 而且随着粒径尺寸的减小, 向高能方向移动。值得指出的是, 裸的和包覆的 SnO₂ 吸收谱的差异产生于包覆层。对上述结果的讨论如下: 对于半导体纳米微晶光学吸收带边的移动, Takahara^[11]用有效质量近似

法, 采用有效里德堡单位, 把最低激子能的能量描述成一个纳米微晶的有效半径 R 和介电常数比率的函数:

$$E'_g = E_g + \pi^2/R^2 - A_1/\bar{R} - A_0, \quad (2)$$

其中 $\bar{R} = R/\alpha_b$ (R 为纳米微晶的半径, α_b 为体相材料激子玻尔半径), E_g 为体相材料的带隙, A_1 和 A_0 是 ϵ_1/ϵ_2 的函数 (ϵ_1 和 ϵ_2 分别为半导体材料和环境介质的介电常数)^[11]。这是一个描述包括介电限域效应的激子能的新公式。当 $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1$ 时, 由 (2) 式得出了文献 [12] 中的结果, 即

$$E'_g = E_g + \pi^2/\bar{R}^2 - 3.572/\bar{R} - 0.246. \quad (3)$$

(2) 式中的第 2 项是量子限域能, 导致吸收带边随着粒径的减小产生蓝移; 第 3 项和第 4 项来自表面极化效应, 称作介电限域能, 导致红移。相对于体相材料的吸收带边, 红移和蓝移同时发生并相互竞争。对于 SnO₂ 纳米微晶而言, 当包覆 DBS 时, 由于 DBS 的介电常数 ($\epsilon_1 \approx 1.5$) 小于 SnO₂ 的介电常数 ($\epsilon_2 \approx 13.5$), 于是就表现出了介电限域效应^[11], 屏蔽效应减小, 微晶内带电粒子间的库仑相互作用增强, 因此表面极化能成了影响吸收带边的关键因素; 同时, 量子限域能成为次要因素, 粒径越小以及 ϵ_1 和 ϵ_2 的差异越大, 红移也就越显著。但对于裸 SnO₂ 纳米微晶, 由于缺少介电限域效应, 量子限域能是影响吸收带边的关键因素。因此, 随着 SnO₂ 纳米微晶粒径的减小, 吸收带边向高能区移动 (蓝移), 这一结论与 Chestnoy 等人^[13]报道的结果是一致的。

3.2 发光光谱

图 3 是样品 1、3 和 4 的光致发光谱, 对应于曲线 1、2 和 3。激发源是波长为 337 nm 的 N₂ 激光。发射光谱的显著特点是两个宽带存在, 与体相 SnO₂ 在 77 K 时的发射谱相似^[13]。体相 SnO₂ 发光谱中的 H 带是由导带中的电子与受主能级上的空穴相复合产生的, 而 L 带是由施主能级上的电子与受主能级上的空穴相复合产生的。笔者认为, 图 3 中曲线 1、2 和 3 的两个发光带主要是因微晶尺寸分布不均匀所致。

3.3 激发光谱

图 4 和图 5 为样品 1 的激发光谱。样品 2 的激发光谱与样品 1 的激发光谱类似。由于量子限域效应产生了激子跃迁的精细结构, 这一现象类似于 CdSe 纳米微晶的光谱^[14]。众所周知, 激发光谱反映能级的结构特性, 由此可以得到激子跃迁的更多信息。而且激发光谱比吸收谱有更高的灵敏度^[15], 使得对激子跃迁的测量成为可能。图 4 和图 5 中具有精细结构的激发谱是量子限域效应的有力证明。然而在吸收谱中, 由于温度、溶剂效应和尺寸分布产生的非均匀展宽, 使得图 1 中的离散能级变得模糊。Hanamura^[16]从理论上分析了由于纳米微晶中激子效应产生的振子强度和三阶光学极化率, 得到了在量子范围内允许跃迁的激子能量为:

$$E_n = E_g - E_b + h^2\pi^2n^2/2MR^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

式中, E_g 为相体带隙, R 为微晶的半径, $E_b = \mu e^4/2h\epsilon_0^2$ 为激子结合能, $M = m_e + m_h$ 和 $\mu = m_e m_h/(m_e + m_h)$ 分别为激子的总质量和约化质量, m_e 和 m_h 表示电子和空穴的有效质

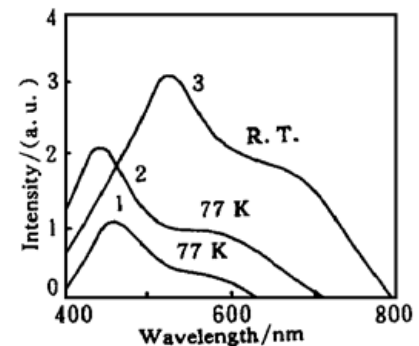


Fig. 3 Emission spectra of SnO₂ nanocrystals under excitation of 337 nm by N₂ laser. The curve 1 corresponds to the sample 3, the curve 2 corresponds to the sample 4, and the curve 3 corresponds to the sample 1. R. T. stands for room temperature

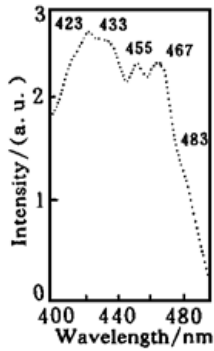


Fig. 4 Excitation spectrum of coated SnO₂ nanocrystals
($R = 7.0$ nm) . Emission wavelength: 520 nm

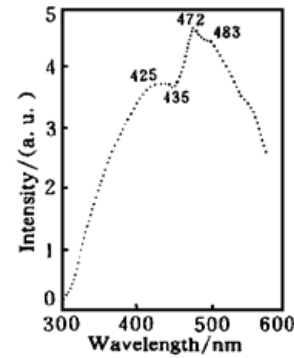


Fig. 5 Excitation spectrum of coated SnO₂ nanocrystals
($R = 7.0$ nm) . Emission wavelength: 580 nm

量。如果考虑到激子跃迁能中由表面修饰产生的表面极化能, (4) 式可以改写为

$$E_n = E_g - E_b + \frac{h^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} + E_p, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (5)$$

式中 E_p 为表面极化能。对样品 1: $R = 7.0$ nm, $E'_g = 2.76$ eV (由图 2 得到); 对体相 SnO₂: $E_g = 3.6$ eV, $\alpha_B = 1.7$ nm, E_p 由 (2) 式可近似得出

$$E_p = -A_1/R - A_0 = E'_g - E_g - \pi^2/R^2 = -0.919 \text{ eV}.$$

由 (5) 式计算所得结果与实验结果见表 1。从表 1 可以看出量子数 n 越高, 量子限域效应对激子跃迁能的影响就越强。Tahahara^[11] 的结论只适用于 $n = 1$ 的激子。图 4 和图 5 中有两个较宽的激发带, 与图 3 发射谱中的结果相一致。

Table 1. Comparison of exciton transiting energy between theory and experiment

emission wavelength/nm	experimental ^{b)}		theoretical ^{a)}
	520	580	
E_1	483	483	483
E_2	467	472	473
E_3	455		456
E_4	433	435	435
E_5	423	425	411

a) $R = 7.0$ nm, $E_p = -0.919$ eV, $E_g = 3.6$ eV, $E_b = 0.13$ eV, $M = 4.24 m_0$ ^[13]。

b) $R = 7.0$ nm。

结 论 本文研究了 SnO₂ 纳米微晶在弱限域区内的光谱特性。通过对包覆 SnO₂ 微晶的吸收光谱和激发光谱的测量, 发现随着粒子尺寸的减小吸收带边发生红移以及光学允许跃迁的精细结构。由于量子限域效应和介电限域效应的影响, 在室温下观察到了包覆 SnO₂ 纳米微晶的较强的光致发光。

参 考 文 献

- [1] Jain R K, Lind R C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped in glass. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, **73** (5) : 647~ 653
- [2] Gan Fuxi. Laser spectroscopy of some semiconductor microcrystallites. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **129** (2) : 299~ 310

- [3] Chestnoy N, Harris T D, Hull R *et al.*. Luminescence and photophysics of CdSe semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic states. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90** (7) : 3393~ 3399
- [4] Wang Y, Herron N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91** (10) : 5005~ 5008
- [5] Yu B L, Zhang G L, Chen W J. Third-order optical nonlinear properties of SnO₂ nanoparticles. *Acta Physica Sinica (Overseas Ed.)*, 1996, **5** (5) : 377~ 383
- [6] Kayanuma Y, Kuroda K. Quantum crystallites and nonlinear optics. *Appl. Phys. A*, 1991, **53** (4) : 465~ 474
- [7] Eagles D M. Polar modes of lattice vibration and polaron coupling constants in rutile. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, **25** (5) : 1243~ 1251
- [8] Arlinghaus F J. Energy band in stannic oxide (SnO₂) . *J. Phys. Chem. Solids*, 1974, **35** (7) : 931~ 935
- [9] 余保龙, 张桂兰, 陈文驹. 半导体 SnO₂ 纳米微粒光学特性. *物理学报*, 1995, **44** (4) : 660~ 665
- [10] Mills G, Li Z G, Meisel D. Photochemistry and spectroscopy of colloidal As₂S₃. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92** (6) : 822~ 828
- [11] Takagahara T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47** (8) : 4569~ 4584
- [12] Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **38** (8) : 9797~ 9805
- [13] Mcroberts R D, Fonstad C G, Hubert D. Thermoabsorption in SnO₂. *Phys. Rev. (B)*, 1974, **10** (4) : 5213~ 5219
- [14] Woggen U. Optical transitions in CdSe quantum dots: From discrete levels to broad gain spectra. *J. Luminescence*, 1996, **70** (1-6) : 269~ 280
- [15] Kang K I, McGinnis B P. Confinement-induced valence-band mixing in CdS quantum dots by two-photon spectroscopy. *Phys. Rev. (B)*, 1992, **45** (3) : 3465~ 3468
- [16] Hanamura E. Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37** (2) : 1273~ 1279

Optical Properties of SnO₂ Nanocrystals with Surface Modification

Yu Baolong Gu Yuzong Mao Yanli Huang Yabin Fu Ruisheng

(Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001)

Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 26 February 1999; revised 12 July 1999)

Abstract The experimental results of absorption, luminescence and excitation spectra in both bare and coated SnO₂ Nanocrystals are presented. It is found that the absorption edge shifts to the longer wavelength as the particle size decreases when the SnO₂ nanocrystals are coated by a layer of organic molecules, which is inconsistent with that of the bare SnO₂ nanocrystals. It is demonstrated that the size and surface situations of nanocrystals greatly affect their spectroscopic properties. The experimental data are discussed in terms of the quantum confinement effects and dielectric confinement effects.

Key words surficial dipole, SnO₂ nanocrystals, exciton spectra.