

文章编号:1002-2082(2007)02-0187-04

磷化铟纳米晶的制备及光学性质研究

王红理, 王 东, 陈光德, 刘 晖

(西安交通大学 理学院, 西安 710049)

摘 要: 阐述了目前国内外的磷化铟纳米晶研究状况。用有机溶剂回流退火法制备出了磷化铟纳米晶,并通过XRD谱计算出平均粒径为55 nm。喇曼光谱表明:由于纳米颗粒的量子尺寸效应,2个散射峰都向低能量方向发生了较大的移动。UV-VIS表明样品的吸收边相对于体块InP(970 nm)发生了显著的蓝移,说明带隙变宽,表现出明显的量子尺寸效应。PLE谱在380 nm时,PL谱峰在573 nm时,相对于体块InP的红外区的荧光光谱发光峰发生了显著的蓝移,说明磷化铟纳米晶在光电子器件领域和非线性光学领域有非常好的应用前景。

关键词: 磷化铟纳米晶;喇曼光谱;荧光光谱;吸收光谱;发光光谱;非线性光学性质

中图分类号:O471.4;O472.3

文献标志码:A

Preparation of indium phosphide nanocrystallite and investigation of its optical properties

WANG Hong-li, WANG Dong, CHEN Guang-de, LIU Hui

(School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The research status of InP nanocrystallite in the world is described in this paper. The InP nanocrystallite was prepared by reflowing and annealing of organic solvent. The 55 nm average diameter of InP nanocrystallites was obtained by calculating X-ray diffraction spectrum. The Raman spectrum indicates that the two scattering peaks of Raman spectrum move towards low energy because of quantum size effect of nano particles. The obvious blue shift of the sample optical absorption edge relative to the bulk InP (970 nm) was observed via UV-VIS absorption spectrum and it indicates that gap becomes wider and the effect of quantum size becomes obvious. The obvious blue shift of fluorescence spectrum luminescent peak relative to the bulk InP infrared region was observed with PLE spectrum at 380 nm and PL spectrum at 573 nm. It shows that the InP nanocrystallite will have a great potential in the field of photo-electronic devices and nonlinear optics.

Key words: indium phosphide nanocrystallite; Raman spectrum; fluorescence spectrum; absorption spectrum; luminescence spectrum; nonlinear optical property

引言

随着半导体材料维度的降低和尺寸的减小,量子尺寸效应越来越明显,因此半导体纳米微粒会

表现出增强的非线性光学效应,呈现出不同于体材料的新奇独特的电、磁、光、热等物理和化学特性。半导体InP在光通信和光电子器件领域应用十分

收稿日期:2006-09-25; 修回日期:2006-11-16

基金项目:国家自然科学基金(10474078);西安交通大学自然科学基金(XJJ2003007)

作者简介:王红理(1965—),男,山西平陆人,副教授,主要从事凝聚态物理及纳米材料光学性质等研究工作。E-mail:hlwyxs@mail.xjtu.edu.cn

广泛,对于 InP 纳米材料,很多研究小组也对其线性和非线性光学性质进行了研究,如 D. V. Talapin 等人用金属有机方法合成纳米 InP,并对其吸收光谱和荧光光谱等做了系统的分析^[1]; Garry Rumbles 等人报道了 InP 溶胶量子点的吸收光谱,荧光激发光谱和荧光光谱^[2]; F. S. Manciu 等人用红外和喇曼光谱分析了 InP 纳米粒子的光学声子^[3]; Shuo Wei 等人用热合成法制备纳米 InP,并且利用喇曼光谱、吸收光谱和荧光光谱比较了经过和没有经过表面活性处理的 InP 纳米晶的光学性质^[4]; 丁瑞钦和郑茂俊等人各自应用射频磁控共溅射方法制备 InP/SiO₂ 纳米颗粒镶嵌复合薄膜,并对其线性和非线性光学性质做了比较详细的研究^[5-7]。但是,在皮秒激光脉冲下的非线性光学性质的研究未见报道。本文用一种有机溶剂回流退火的新方法合成 InP 纳米晶,对其喇曼光谱、吸收光谱、PLE 谱和 PL 谱进行了测试分析,研究表明: InP 纳米晶具有明显的量子尺寸效应、光限幅效应^[8]和非线性光学效应,在光电子器件领域有非常好的应用前景。

1 实验

InP 纳米晶体的制备过程如下: 1) 除去 InCl₃ · 4H₂O 的结晶水并将得到的无水三氯化铟密封保存; 2) 以金属钠和分析纯黄磷为原料,二甲苯为溶剂,氮气作保护气合成磷化钠; 3) 以 Na₃P 和适量的 InCl₃ 为原料,二甲苯为溶剂,氮气作保护气合成磷化铟。反应所得产物先用苯抽滤,再用去离子水抽滤,以洗去副产物。60℃真空干燥 4 h 后再放入通有氮气作保护气的石英管中, 800℃退火 8 h 并在氮气保护下冷却至室温,就得到了 InP 纳米晶。

用 D max-γA 型转靶 X 射线衍射仪(Cu 靶 Kα 特征线,波长为 0.154 18 nm)对 InP 的相结构进行了分析; 用日本电子株式会社生产的 JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)对 InP 纳米晶体进行了观察,其晶粒形貌为 50 nm; 在 LAB RAM HR800 型共聚焦激光喇曼光谱仪(法国 JY 公司生产)上进行室温 Raman 光谱测量,氩离子激光器波长为 514.5 nm,功率为 20 mW; 用 UV-2501PC 紫外可见分光光度计(日本岛津制作所生产)测试吸收光谱; 用 LS55B 型光谱仪(美国 PERKIN ELMER 公司生产)测试室温荧光激发谱和荧光光谱。

2 结果与讨论

图1 为所制备的 InP 纳米材料的 X 射线粉末衍射谱图,所得到的样品是立方相的 InP 纳米晶体。由 Scherrer 公式:

$$L_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta}$$

及 X 射线粉末衍射的半高宽可以计算样品的平均粒径(约小于 55 nm),同 TEM 测量结果基本一致。上式中: L_{hkl} 为垂直于晶面(hkl)方向的晶粒粒度; β_{hkl} 为(hkl)衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长。

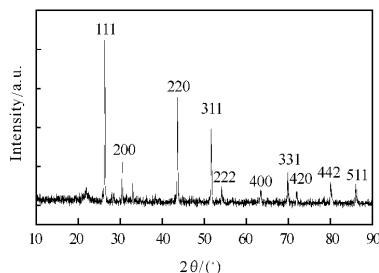


图1 InP 纳米晶的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of InP nanocrystallite

图2 为所制备 InP 纳米晶的喇曼光谱。激光喇曼光谱可反映分子中某些化学键或者官能团振动能级的变化,根据特征振动谱带的形状和选择定则可以检测材料的结晶性,通过分析纳米材料的喇曼光谱,可以了解相关纳米材料内部的结构。立方晶系闪锌矿结构 InP 的对称群属于 $T_d^2(F43m)$ 群,图中出现的 2 个散射峰的位置分别为 298.4 cm⁻¹ 和 336.8 cm⁻¹,它们分别对应峰值为 $F_2(TO) = 304$ cm⁻¹ (横向光学声子)和 $F_2(LO) = 345$ cm⁻¹ (纵向光学声子)的 InP 体块材料的光学声子^[9]。与体块材料相比,由于 InP 纳米颗粒的量子尺寸效应,两峰都向低能量方向发生了较大移动。从图中可以看到,与体块 InP 材料相比,两峰分别向低能方向移动(红移)了 6 cm⁻¹ 和 8 cm⁻¹。

InP 纳米材料的 Raman 谱的红移现象可以解释如下: 根据 Nemanich^[8] 和 Campbell^[10] 等人提出的声子限域模型,由于 InP 纳米颗粒受到颗粒尺寸的三维限域作用,晶格长程有序和平移对称被破坏,晶格振动模式发生了变化,声子波函数不再用平面波来描述,而采用局限在颗粒内部的波包来描述,并且小颗粒内参加一级 Raman 散射过程的声子是 $q=0$ 和 $q \neq 0$ 所有频率声子的共同贡献,因此导致 Raman

峰的红移。也就是说由于InP 纳米颗粒的尺寸效应,使InP 纳米材料由于粒度变小后分子振动模式相对于体块材料的分子振动模式发生了软化。

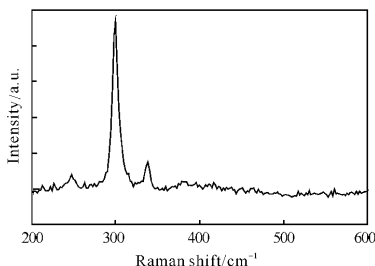


图2 InP 纳米晶的喇曼散射光谱

Fig. 2 Raman scattering spectrum of InP nanocrystallite

图3为所制InP 纳米晶体的UV-Vis 吸收光谱。从图中可以看到,样品的吸收边相对于体块InP(970 nm)发生了显著的蓝移。这是因为当InP 纳米晶的粒径小于其激子有效Bohr 直径时,电子德布罗意波将被局限在粒径尺度内,此时粒径尺寸可以与电子德布罗意波长相比拟,它们的物理和化学性质表现出对尺度的依赖性,即表现出明显的量子效应,光学带隙变宽,吸收边相对于体块材料发生蓝移。吸收光谱上较长拖尾可能是由于InP 微粒尺寸分布不均匀造成的非均匀增宽及空穴、表面态影响所致,也可能是纳米晶粒内部或表面缺陷引起的。

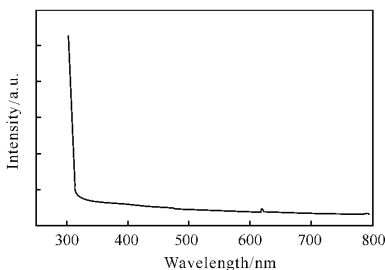


图3 InP 纳米晶的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of InP nanocrystallite

图4为InP 纳米晶体在573 nm 处的光致激发光谱(PLE)。比较图3中的吸收拐点位置我们认为,激发谱中380 nm 附近的峰对应电子从价带顶到导带底或稍低于导带底的跃迁,因为在室温下这2种跃迁很难在PLE 谱中分辨出来。

图5是样品在380 nm 光激发下的荧光谱(PL)。可以看到此图显示荧光峰在573 nm,相对于

体块InP 的红外区的荧光光谱发光峰发生了显著的蓝移,相对于体块InP 发生了显著的蓝移,展示了明显的量子效应^[11]。从图中还可以看到主峰的旁边还出现了个别侧峰,这可能与纳米粒子表面的电子陷阱态有关。由于当纳米粒子粒径很小时,其表面原子数会很大,此时纳米粒子的表面积、表面能及表面结合能都迅速增大,粒径越小这种发光就越显著,而这一荧光带以前未见报道。

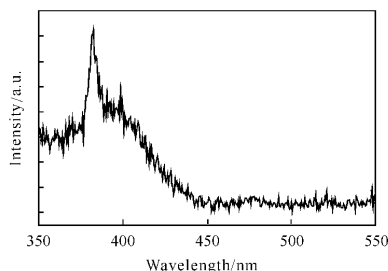


图4 InP 纳米晶的PLE 谱

Fig. 4 PLE spectrum of InP nanocrystallite

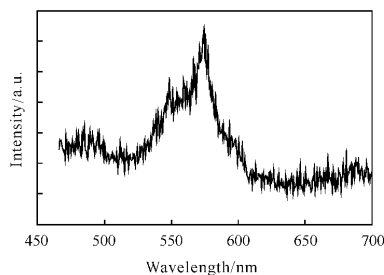


图5 InP 纳米晶的PL 谱

Fig. 5 PL spectrum of InP nanocrystallite

根据以上现象,说明由于InP 纳米晶体受到介质势垒的三维限域效应,激子的束缚能大,激子效应增强,表现出准零维的量子点特征,故其三阶光学非线性响应将得到极大的增强。这种增强使材料具有饱和吸收强度低、阈值功率小和皮秒级响应加快等特点,可望用于制作高速双稳态开关、高灵敏度快速响应光限幅器、半导体光学调制器等非线性光学元件。此外,镶嵌InP 纳米晶体的多孔玻璃具有共振增强的三阶非线性,这种玻璃也叫量子点玻璃,响应时间快,已用于制作非线性超快光子学器件;这种玻璃还可以拉成光纤,能与波导制备技术相容,因此倍受重视^[12]。

3 结论

本文以二甲苯(dimethylbenzene)为溶剂,以

Na, P 和 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在 140°C 的常压条件下用有机溶剂回流法, 经过二次热处理并在 800°C 退火, 制备出平均粒径为 55 nm 的立方闪锌矿 InP 晶体。X 射线粉末衍射谱图和喇曼光谱说明所得到的样品是立方相的 InP 纳米晶体。吸收光谱和荧光光谱明显的蓝移现象, 说明了这些 InP 纳米晶存在着相当强的量子限制效应, 而且它还是非常好的三阶非线性光学材料^[13]。因此, InP 纳米晶是非常有前途的光子学材料, 其光学性质和应用还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] TALAPIN D V, ROGACH A L, BORCHERT H, et al. Colloidal synthesis of monodisperse luminescent InP nanocrystals [C]. Stockholm: Proceedings of 14th Indium Phosphide and Related Materials Conference (IPRM, IEEE), 2002:593-596.
- [2] RUMBLES G, SELMARTEN D C, ELLINGSON R J, et al. Anomalies in the linear absorption, transient absorption, photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopies of colloidal InP quantum dots [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 142 (2-3): 187-195.
- [3] MANCIUA F S, TALLMANA R E, McCOMBEA B D, et al. Infrared and Raman spectroscopies of $\text{InP}/\text{II-VI}$ core-shell nanoparticles [J]. Physica E, 2005, 26(1-4): 14-18.
- [4] WEI Shuo, LU Jun, YU Wei-chao, et al. InP nanocrystals via surfactant-aided hydrothermal synthesis [J]. J. of Appl. Phys., 2004, 95(7): 3683-3688.
- [5] ZHENG Mao-jun, ZHANG Li-de, LIU Fa-min, et al. Preparation and optical properties of SiO_2 thin films containing InP nanocrystals [J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(14-15): 2469-2477.
- [6] ZHENG M J, ZHANG L D, ZHANG J G, et al. Size dependence of nonlinear optical properties of SiO_2 thin films containing InP nanocrystals [J]. Appl. Phys. A, 2001, 73(2): 183-187.
- [7] DING Rui-qin, WANG Hao, YANG Hui-dong. Fabrication and characterization of InP nanocrystals embedded in SiO_2 matrix by RF magnetron co-sputtering [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76(3): 262-266.
- [8] 刘晓杰, 尹海涛. 物理参数对光限幅效应的影响 [J]. 应用光学, 2006, 27 (1): 9-11.
LIU Xiao-jie, YIN Hai-tao. The influence of optical physics parameters on optical limiting effect [J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27 (1): 9-11. (in Chinese)
- [9] NEMANICH R J, SOLIN S A, MARTIN R M. Light scattering study of boron nitride microcrystals [J]. Phys. Rev. B, 1981, 23(12): 6348-6356.
- [10] CAMPBELL I H, FAUCHET P M. The effects of microcrystals size and shape on the photo Raman spectra of crystalline semiconductors [J]. Solid State Communications, 1986, 58(10): 739-741.
- [11] TRINDADE T, O'BRIEN P, PICKETT N L. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties and perspectives [J]. Chem. Matter., 2001, 13 (11): 3843-3858.
- [12] 汪德生. 半导体的激子效应及其在光电子器件中的应用 [J]. 物理, 2005, 34(7): 521-527.
WANG De-sheng. Semiconductor's exciton effect and its application in photoelectronic devices [J]. Physics, 2005, 34(7): 521-527. (in Chinese)
- [13] 顾兵. 三阶非线性光学材料及其表征技术研究进展 [J]. 应用光学, 2003, 24(6): 35-37.
GU Bing. Review on the progress of third order nonlinear optical material and characterizing technique [J]. Journal of Applied Optics, 2003, 24 (6): 35-37. (in Chinese)