

ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱*

黄仕华^{1,†} 陆 昉²

(1 浙江师范大学物理系, 金华 321004)

(2 复旦大学物理系, 上海 200433)

摘要: 通过改进的溶剂热方法,以 KBH_4 作为还原剂,在三乙胺溶液介质中制备了 ZnSe 纳米晶材料.与 ZnSe 体材料相比,其纳米材料的稳态吸收边发生了蓝移,而且纳米颗粒的尺寸越小,蓝移量越大,这是由于随着尺度减少而引起的量子限制效应增强造成的.对在溶液中的 ZnSe 纳米颗粒的超快吸收谱的研究表明,当纳米颗粒的平均尺寸为 75nm 时,电子-声子散射时间为 8.74ps;当平均尺寸为 45nm 时,散射时间为 2.77ps.随着纳米颗粒尺寸的减小,载流子与颗粒表面的非弹性碰撞几率增加,从而使载流子-声子耦合的强度增强,导致载流子-声子散射时间缩短.

关键词: ZnSe 纳米晶材料; 超快吸收谱; 载流子-声子散射

PACC: 7360P; 7847; 6320

中图分类号: TN304.2+5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)04-0717-04

1 引言

由于纳米颗粒存在尺寸相关联的量子限制效应、大的表面体积比、很容易与感兴趣的分子或巨分子嫁接以及典型的有机染料相比其发光效率和稳定性得到很大的改善等特性,纳米材料为某些潜在的、新的技术应用提供了可能^[1~6].近些年来,纳米材料中的热载流子超快动力学过程的研究引起了人们的很大兴趣,因为它能揭示电子和晶格振动性质的变化^[7~15].

在泵浦脉冲激光的作用下,纳米材料中产生大量的非平衡载流子,这些非平衡的热载流子通过载流子-载流子散射(电子-电子散射或空穴-空穴散射)使电子(空穴)组成的系统达到一个可以由特征温度为 T_e (T_h) 来表示的费米-狄拉克分布;随后通过载流子-声子散射将能量传给周围的声子,从而载流子系统和声子系统使电子(或空穴)和晶格在几 ps 内达到热平衡;最后在更长的时间范围内,热化了的声子系统通过声子-声子散射将能量转移到纳米材料或周围介质中,使晶格的温度恢复到脉冲作用前的温度.电子-声子散射时间常数依赖于泵浦光的强度.当激发密度很高时,这个时间常数不仅随着激发强度的增加而增加还与声子系统通过声子-声子散射将能量转移到纳米材料或是周围介质中有关^[16~17].因此,能揭示由于尺寸效应引起的内在的电子和晶格振动状态变化的真正电子-声子散射时

间常数只有在泵浦脉冲的强度比较弱时才能被探测到.关于载流子-声子散射时间对颗粒尺寸的依赖关系到目前为止还没有简单的确定性结论.这是由于随着尺寸的减小,纳米颗粒中存在着两个相互竞争的机制对载流子-声子散射时间产生影响:一是随着颗粒尺寸的减小,电子振荡频率与声子体系的德拜频率的重叠减小,从而降低了载流子-声子耦合的强度,导致载流子-声子散射时间增加;二是随着颗粒尺寸的减小,载流子与颗粒表面的非弹性碰撞几率增加,从而使载流子-声子耦合的强度增强,导致载流子-声子散射时间缩短.

ZnSe 晶体的重要应用是作为蓝光半导体激光器件(LED)和光发射器件(LD),同时也是非常重要的非线性光学晶体和红外光学材料^[18~19].如此广泛的用途将激励人们对 ZnSe 纳米晶材料进行深入的研究.目前关于 ZnSe 纳米材料的报道不多^[20~23],对其超快过程的研究更是很少.

在本文中,首先介绍 ZnSe 纳米晶材料的生长方法及其性能表征,然后测量了它的超快吸收谱,最后对实验结果进行分析.

2 ZnSe 纳米晶材料制备及表征

ZnSe 纳米材料的合成方法有很多种,如声化学法^[24]、配合物热分解法^[25]、胶态离子合成法^[26]和溶剂热方法^[27,28]等.本文通过改进的溶剂热方法,以 KBH_4 作为还原剂,在三乙胺溶液介质中制备了

*浙江省自然科学基金资助项目(批准号:Y404363)

†通信作者. Email: huangshihua@zjnu.cn

2005-09-01 收到,2005-11-15 定稿

ZnSe 纳米晶材料.按化学计量比 1:1 将 ZnSO_4 和 Se 在研钵中研细,充分混合后,加入到高压反应釜中,并加入适量 KBH_4 . 同时将三乙胺也加入到反应釜中,然后把反应釜密封后加热至 $150 \sim 250$. 通过改变加热的时间和升温速率来粗略地控制生长的纳米颗粒的大小.将黄绿色沉淀过滤,分别用无水乙醇、乙醚和去离子水清洗多次后于 50°C 下真空干燥 16h 以上.

ZnSe 纳米晶材料的透射电镜 (TEM) 分析在 Hitachi H-600 型透射电子显微镜上进行,分析前样品在水溶液中超声处理 30min. 稳态吸收光谱在 Tu-1800 分光光度计上测定,测试的样品为分散有 ZnSe 纳米晶材料的甲醇溶液. 图 1 为 ZnSe 纳米材料的透射电镜图,测试样品为 ZnSe 纳米晶材料的粉末颗粒. 从图 1 中我们可以看出,ZnSe 纳米晶颗粒的尺寸大约为几十纳米,样品 A 的平均尺寸为 75nm,样品 B 的平均尺寸为 45nm.

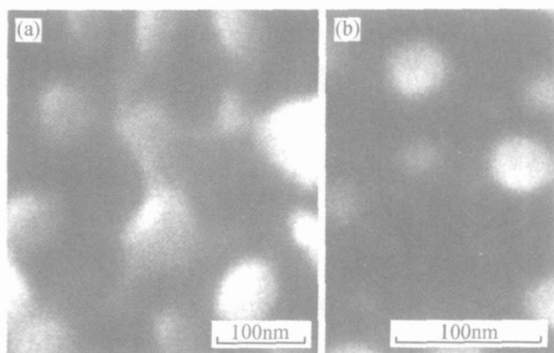


图 1 ZnSe 纳米晶材料的透射电镜图 (a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 1 TME of nanocrystal ZnSe material (a) Sample A; (b) Sample B

从图 2 中我们可以看出,ZnSe 纳米晶材料的稳态吸收谱的吸收边随纳米颗粒尺寸的减少有一个蓝移. 样品 A 的吸收边位于 447nm,它的平均尺寸为 75nm;而样品 B 的吸收边位于 428nm,它的平均尺寸为 45nm. ZnSe 体材料的吸收边位于 480nm,ZnSe 纳米晶材料与之相比有很大的蓝移,而且随着纳米颗粒的尺寸减少,这个蓝移量增大,这是由于随着尺度减少而引起的量子限制效应的增强造成的^[26].

3 ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱

我们使用了超快吸收谱来研究 Se 纳米材料中载流子的瞬态动力学特性. 超快吸收谱的测量方法是采用两束脉冲激光泵浦的探测法. 泵浦脉冲辐照在样品上,在时间上有一延迟探测脉冲用来探测泵

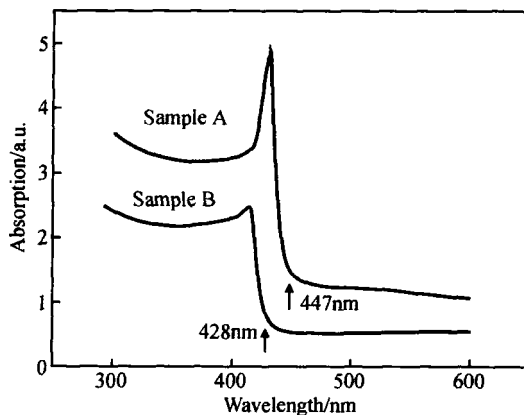


图 2 ZnSe 纳米晶材料的稳态吸收谱

Fig. 2 Steady absorption spectrum of nanocrystal ZnSe material

浦脉冲诱导的样品吸收率随着延迟时间的变化. 实验用的脉冲激光来自 Ti:sapphire 飞秒脉冲激光系统的放大级,输出脉冲的重复频率为 1kHz,脉冲宽度为 120fs,中心波长为 800nm,平均输出功率为 300mW. 由于 ZnSe 纳米晶材料的吸收边短于 800nm,故在脉冲激光经过分束镜 S(泵浦光与探测光的强度之比约为 20:1)后的光路中插入 BBO 倍频晶体,这样泵浦脉冲就变为 400nm,而探测光仍然为 800nm. ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱测量装置如图 3 所示. 图中的滤波片主要是把剩余的 800nm 的光滤掉. 为了控制入射到样品上的泵浦光和探测光的光强,特意在光路中插入了衰减片,聚焦后的光斑直径大约为 $500\mu\text{m}$. 由探测器探测到的信号输入锁相放大器,然后由计算机采集. 为了能进行吸收谱的测试,样品为分散有 ZnSe 纳米晶材料的甲醇溶液.

图 4 给出了纳米颗粒的平均尺寸为 75nm(样品 A)和 45nm(样品 B)的 ZnSe 纳米晶材料的超快

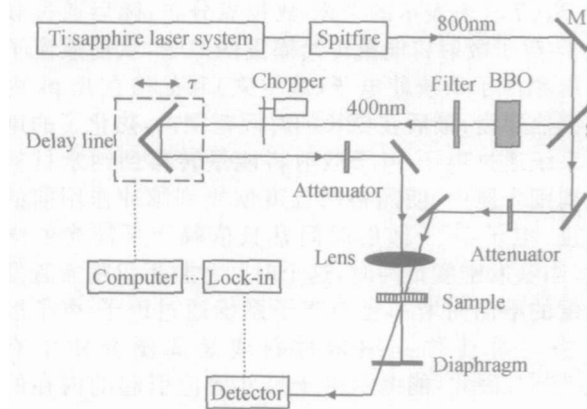


图 3 ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱测量装置示意图

Fig. 3 Sketch map of ultrafast absorption measurement of nanocrystal ZnSe material

吸收谱.从图中可以看出,样品 A 的弛豫时间长于样品 B 的弛豫时间.通过单指数方程 ($y = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau)$) 拟合,可以获得弛豫时间常数 $\tau_A = 2.77\text{ps}$ 和 $\tau_B = 8.74\text{ps}$,而且单指数拟合曲线与实际测量曲线吻合得比较好.实验测量得到的这个弛豫时间为电子-声子散射时间常数,因为电子-电子散射时间只有几十至数百 fs,而声子-声子散射时间大于十几 ps.在实验中,样品的弛豫时间随泵浦强度的变化没有观察到,可能是因为 ZnSe 纳米颗粒是悬浮在甲醇溶液中的缘故.如果泵浦功率很大,则很容易引起使甲醇溶液发生漂白而产生白光,从而掩盖了样品本身的信号.所以在实验中,把泵浦光和探测光衰减得很弱.

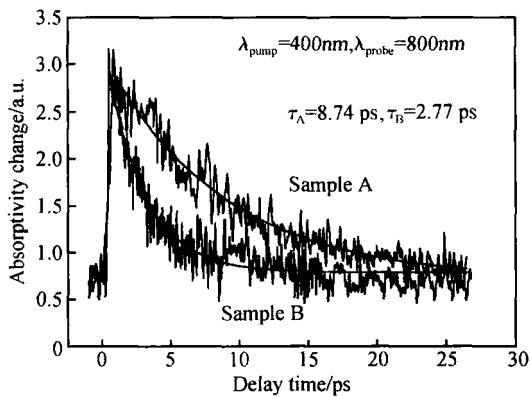


图 4 纳米颗粒的平均尺寸为 75nm (样品 A) 和 45nm (样品 B) 的 ZnSe 纳米材料的超快吸收谱.图中光滑曲线为实验数据的单指数拟合曲线.

Fig. 4 Ultrafast absorption spectra of nanocrystal ZnSe material with the average sizes of 75nm (sample A) and 45nm (sample B). According to experimental data, the single exponent fitting curve is given by the slick curve.

从拟合结果来看,纳米颗粒的尺寸大的弛豫时间长,我们认为这个弛豫时间对应于电子-声子散射时间,所以电子-声子散射时间随纳米颗粒尺寸的增加而减少.在引言中我们提到,纳米颗粒中存在着两个相互竞争的机制对载流子-声子散射时间产生影响,而得出相反的结论.现在来分析在我们这种实验条件下,到底是哪种机制起主导作用.纳米颗粒势阱中的电子振荡频率为 $f = v_F / R$ ^[29], v_F 为费米速率 ($v_F = 1.64 \times 10^6 \text{ m/s}$)^[30], R 为纳米颗粒的半径.对于 $R = 75, 45\text{nm}$, 电子的振荡频率分别为 $2.1 \times 10^{13}, 3.6 \times 10^{13} \text{ Hz}$, 而 ZnSe 的德拜频率为 $1.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$ ^[30].这样电子振荡频率与声子体系的德拜频率的重叠随纳米颗粒尺寸减少的重叠效应可以忽略,而电子与由于泵浦脉冲在纳米颗粒表面产生的等离子模之间的相互作用在热电子弛豫过程中扮演主要的作用.考虑到球形势阱中的电子的相互作用,

表示电子-声子耦合强度的常数与纳米颗粒的半径成反比^[31],即 $1/R$.电子-声子的散射时间与它的耦合强度成反比,所以随着纳米颗粒尺寸的减小,电子-声子的散射时间也减少.运用表面等离子体这个模型(即随着颗粒尺寸的减小,载流子与颗粒表面的非弹性碰撞几率增加,从而使载流子-声子耦合的强度增强,导致载流子-声子散射时间缩短),我们成功地解释了 ZnSe 纳米颗粒的尺寸从 75nm 减少到 45nm 时,电子-声子的散射时间从 8.74ps 减少到 2.77ps 的原因.

4 结论

本文通过改进的溶剂热方法,以 KBH_4 作为还原剂,在三乙胺溶液介质中制备了 ZnSe 纳米晶材料.与 ZnSe 体材料相比,其纳米材料的稳态吸收边发生了蓝移,而且纳米颗粒的尺寸越小,蓝移量越大,这是由于随着尺度减小而引起的量子限制效应增强造成的.其次研究了 ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱,通过拟合实验数据得到了样品 A 的弛豫时间为 8.74ps,而样品 B 为 2.77ps,这个弛豫时间对应于样品中的电子-声子散射时间.随着颗粒尺寸的减小,载流子与颗粒表面的非弹性碰撞几率增加,从而使载流子-声子耦合的强度增强,导致载流子-声子散射时间缩短.

参考文献

- [1] Sheng C X, Wang X J, Yu G C, et al. Excitonic spectra of ZnSe thin films grown on GaAs substrates. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(12): 1177 (in Chinese) [盛传祥, 王兴军, 于根才, 等. ZnSe 薄膜的激子光谱. 半导体学报, 2000, 21(12): 1177]
- [2] Jaiswal J K, Mattoussi H, Mauro J M, et al. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates. Nature Biotechnol, 2002, 21: 47
- [3] Mattoussi H, Mauro J M, Goldman E R, et al. Self-assembly of CdSe-ZnS quantum dot bioconjugates using an engineered recombinant protein. J Am Chem Soc, 2002, 122: 12142
- [4] Gaponik N, Radtchenko I L, Gerstenberger M R, et al. Labeling of biocompatible polymer microcapsules with near-infrared emitting nanocrystals. Nano Lett, 2003, 3: 369
- [5] Milliron D J, Alivisatos A P, Pitois C, et al. Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors. Adv Mater, 2003, 15: 58
- [6] Schmelz O, Mews A, Basché T, et al. Supramolecular complexes from CdSe nanocrystals and organic fluorophores. Langmuir, 2001, 17: 2861
- [7] Ahmadi T S, Logunov S L, El-Sayed M A. Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles. J Phys Chem, 1996, 100: 8053
- [8] Logunov S L, Ahmadi T S, El-Sayed M A. Electron dynamics

- of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 3713
- [9] Zhang J Z. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: effects of size and surface. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 423
- [10] Hodak J H, Martini I, Hartland G V. Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles. *Chem Phys Lett*, 1998, 284: 135
- [11] Hodak J H, Martini I, Hartland G V. Spectroscopy and dynamics of nanometer-sized noble metal particles. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 6958
- [12] Bigot J Y, Merle J C, Cregut O, et al. Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 4702
- [13] Fatti N D, Vallee F, Flytzanis C, et al. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. *Chem Phys*, 2000, 251: 215
- [14] Perner M, Post P, Lemmer U, et al. Optically induced damping of the surface plasmon resonance in gold colloids. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2192
- [15] Hranisavljevic J, Dimitrijevic N M, Wurtzand G A, et al. Photoinduced charge separation reactions of J-aggregates coated on silver nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4536
- [16] Hodak J H, Henglein A, Hartland G V. Size dependent properties of Au particles: coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes. *J Chem Phys*, 1999, 111: 8613
- [17] Link S, Furube A, Mohamed M B, et al. Hot Electron relaxation dynamics of gold nanoparticles embedded in MgSO₄ powder compared to solution: the effect of the surrounding medium. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 945
- [18] Luo H, Furdyna I K. The α -GaIn semiconductor blue-green laser: challenges and solution. *Semicond Sci Technol*, 1995, 10: 1041
- [19] Whenrett B S. The nonlinear behaviour of α -GaIn materials. *J Cryst Growth*, 1996, 159: 766
- [20] Wang C, Zhang W X, Qian X F, et al. An aqueous approach to ZnSe and CdSe semiconductor nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 60: 99
- [21] Lomascolo M, Crety A, Leo G, et al. Exciton relaxation processes in colloidal core/shell ZnSe/ZnS nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 418
- [22] Reiss P, Quemarda G, Carayon S, et al. Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84: 10
- [23] Lepper V J, Mahamuni S, Kumbhojkar N R, et al. Structural and optical characteristics of ZnSe nanocrystals synthesized in the presence of a polymer capping agent. *Materials Science and Engineering B*, 1998, 52: 89
- [24] Zhu J J, Koltypin Y, Gedanken A. General sonochemical method for the preparation of nanophase selenides: synthesis of ZnSe nanoparticles. *Chem Mater*, 2000, 12: 73
- [25] Zhan J H, Yang X G, Qian Y T. A solvothermal route to wurtzite ZnSe nanoparticles. *J Mater Res*, 2000, 15: 629
- [26] Quinlan F T, Kuther J, Trend W. Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles. *Langmuir*, 2000, 16: 4049
- [27] Li Y D, Ding Y, Qian Y T. A solvothermal elemental reaction to produce nanocrystalline ZnSe. *Inorg Chem*, 1998, 37: 2844
- [28] Peng Q, Dong Y J, Li Y D. Low-temperature elemental-direct-reaction route to α -GaIn semiconductor nanocrystalline ZnSe and CdSe. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3840
- [29] Wager R S. *American institute of physics handbook*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Press, 1972: Chap 2
- [30] Papaconstantopoulos D A. *Handbook of the band structure of elemental solids*. New York: Plenum Press, 1986: Chap 3
- [31] Belotskii E D, Tomchuk P M. Influence of phonon scattering on coherent transmission of electrons. *Int J Electron*, 1992, 73: 955

Ultrafast Absorption Spectra of Nanocrystal ZnSe Material *

Huang Shihua^{1,†} and Lu Fang²

(1 Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(2 Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Using a modified solvothermal method in which potassium borohydride is employed as a reducing reagent, nanocrystal ZnSe materials are prepared in a triethylamine solvent. Compared to bulk ZnSe, nanocrystal ZnSe has a blue shift in its steady absorption edge. The degree of this blue shift increases with the decrease of nanocrystal particle size, as a result of quantum confinement effects. The ultrafast absorption spectra of ZnSe nanocrystals indicate that the electron-electron scattering time is 8.74ps and 2.77ps for the average nanocrystal size of 75 and 45 nm, respectively. With the decrease of the size of nanocrystal, the probability of inelastic collision among carriers and nanocrystal surface increases, resulting in the enhancement of the carrier-phonon coupling strength and the shortening of the carrier-photon scattering time.

Key words: ZnSe nanocrystals; ultrafast absorption spectroscopy; carrier-phonon scattering

PACC: 7360P; 7847; 6320

Article ID: 0253-4177(2006)04-0717-04

* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y404363)

† Corresponding author. Email: huangshihua@zjnu.cn

Received 1 September 2005, revised manuscript received 15 November 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics