

用光声技术研究半导体 TiO_2 , ZnO 纳米晶粉的光学特性

列光华^{1,2}, 唐志列^{1*}, 杨挺³, 唐秀文¹

1. 华南师范大学物理与电信工程学院, 广东 广州 510006

2. 湛江师范学院物理系, 广东 湛江 524048

3. 华南师范大学分析测试中心, 广东 广州 510006

摘要 应用新型的光声光谱技术, 研究了不同种类和不同制备工艺条件的半导体纳米晶粉的光学特性, 测量了半导体 TiO_2 、 ZnO 和掺铝 ZnO 纳米晶粉的光声光谱, 获得了这些半导体纳米晶粉的带隙和光谱吸收系数。研究表明, 相同种类和相同颗粒形状的半导体纳米晶粉的粒径越小, 光学吸收系数越大。半导体纳米晶粉的带隙与相同种类纳米颗粒形状(圆球形或棒形)密切相关。通过掺杂、改变粒径尺寸、改变形状可以达到改变纳米晶的光学、电学特性的目的。

关键词 光声光谱; 纳米颗粒; 半导体纳米晶粉

中图分类号: O647 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0051-04

引言

光声光谱技术是通过测量物质吸收光后所产生的光声信号进行光谱测量的新型光谱技术。由于光声信号与散射光无关。因此特别适用于颗粒、粉末、污迹和混浊液体等强散射物质的光谱检测与分析, 在材料科学^[1,2]、生物医学^[3,4]等领域具有广泛的应用。用光声光谱技术测量纳米晶粉的光学特性, 具有灵敏度高、普适性强和非破坏性测量等优点。由于纳米晶粉通常是强散射、非透明物质, 用传统的吸收光谱法测量纳米晶粉的光谱吸收系数和带隙等参数, 会遇到难以克服的障碍。而光声光谱技术是测量物质吸收光后所产生的热能, 与散射光无关, 因而完全避免了散射光的影响。本文利用光声光谱技术测量了半导体 TiO_2 、 ZnO 和掺铝 ZnO 纳米晶粉的光声光谱, 并测量了它们的光谱吸收系数, 进而测出了半导体 TiO_2 、 ZnO 和掺铝 ZnO 纳米晶粉的带隙。科学家们预言纳米材料将是 21 世纪的材料, 是材料的一次革命。研究半导体纳米晶的光学特性的目的是揭示用非损伤检测实时控制进行制备纳米材料的更有效的途径和方法, 具有实际应用价值。

1 光声光谱和带隙的实验原理

根据 rosenzweig-gersho(R-G)理论^[5], 当物质(样品)吸收调制光能而受到交变加热时, 部分热能通过热传导入与它相接触的气体。因为热波是一种衰减很快的波, 所以只有在与物质相接触的界面附近的气体薄层才能得到这种交变热流而受到加热, 此薄层由于交变加热而振动, 犹如一个振动活塞而向其余气体发射声波, 从而产生光声信号。依据 R-G 理论, 光声信号的大小为

$$S(\lambda) = C\beta(\lambda)I(\lambda) \quad (1)$$

其中, C 是与实验条件有关的比例系数, $S(\lambda)$ 是光声信号的大小, $I(\lambda)$ 是入射光强, $\beta(\lambda)$ 是光谱吸收系数。由式(1)可见, 光声信号的大小与入射光强和光谱吸收系数有关。为了求出光谱吸收系数 $\beta(\lambda)$, 必须消除入射光强的影响, 为此采用归一化光声光谱技术来消除光强 $I(\lambda)$ 的影响。

假设待测样品和参考样品的光声信号为 $S_s(\lambda)$ 和 $S_r(\lambda)$

$$S_s(\lambda) = CI(\lambda)\beta_s(\lambda) \quad (2)$$

$$S_r(\lambda) = CI(\lambda)\beta_r \quad (3)$$

其中 $\beta_s(\lambda)$ 和 β_r 分别为待测样品和参考样品的光谱吸收系数。由于参考样品(碳黑)吸收系数 β_r 与波长无关, 即 β_r 是常数^[6], 因此参考样品碳黑所产生的光声信号仅与光源的强度有关, 与波长无关。碳黑的光声信号 $S_r(\lambda)$ 也就是氙灯的发

收稿日期: 2010-03-09, 修订日期: 2010-05-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(60877068)资助

作者简介: 列光华, 1958 年生, 湛江师范学院物理系副教授 e-mail: Liegh88@163.com

* 通讯联系人 e-mail: tangzhl@scnu.edu.cn

射功率谱。

为了消除光源功率谱的影响,我们采用归一化光声光谱技术,即用待测样品的光声信号除以碳黑的光声信号

$$\frac{S_s(\lambda)}{S_c(\lambda)} = \frac{\beta_s(\lambda)}{\beta_c} \quad (4)$$

即可得到待测样品的归一化光声光谱。

我们用这种归一化光声光谱法对不同半导体纳米晶粉的光学特性进行测量。假设半导体纳米晶粉的带隙宽度为 E_g , 它表示半导体材料的价带顶和导带底的能量间隙。如果用适当波长的光照射半导体, 当入射光的波长满足式(5)时

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} \quad (5)$$

半导体材料价带上的电子就会吸收一个光子由价带跃迁到导带, 并在价带上留下一个空穴。导带上的电子处在激发态, 它可以通过辐射和非辐射弛豫两个过程回到价带上。如果导带上的电子通过辐射弛豫回到价带, 则这个过程对光声信号没有贡献。如果导带上的电子通过非辐射弛豫回到价带, 则该电子的激发能转变成了半导体材料的内能, 通过热能形式释放出来。用光声光谱技术就可以测量出这个过程所释放的热能。

显然, 当入射光的波长 $\lambda \leq \lambda_0$ 时, 入射光将被吸收, 当入射光的波长 $\lambda > \lambda_0$ 时, 则入射光不能被吸收, 对光声信号没有贡献, 因此, 我们可以根据所得到的半导体材料归一化光声光谱, 测量半导体材料的带隙。

2 实验方法

2.1 实验装置

单光束归一化光声光谱实验装置如图 1 所示, 光源是 1 000 W 的氙灯, 单色仪是北京卓立汉光仪器有限公司的 Omni- λ 300 系列光栅光谱仪, 锁相放大器为美国 Stanford Research System 公司的 SR530 型锁相放大器。数据采集器为北京卓立汉光仪器有限公司的 DCS103 数据采集系统。光声池是自行研制的气体传声器型光声传感器。

光源发出的白光经单色仪分光后变成的单色光经斩波器调制后变成强度为周期性变化的调制光, 调制光经聚焦透镜聚焦到光声池里, 光声池产生的光声信号经前置放大器放大后输送到锁相放大器进行放大和处理, 锁相放大器输出的信号由计算机进行采集和存储。

为了获得样品的归一化光声光谱, 先用碳黑作为测试样品, 因为碳黑的吸收与波长无关(即吸收系数为常数), 得到氙灯的功率谱。在同样的实验条件下(工作电压、工作电流、斩波频率、时间常数、扫描始、末波长、扫描间隔等与测碳黑时相同), 对待测样品进行测量, 然后以碳黑的光声信号作为归一化的分母, 以待测样品的光声信号作为归一化的分子, 从而获得待测样品的归一化光声光谱。

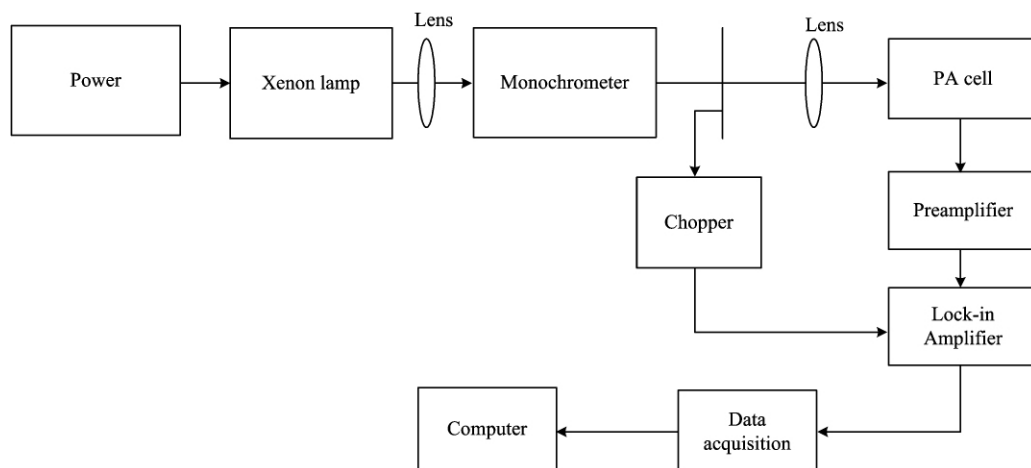


Fig 1 Diagram of experimental setup for measurements of photoacoustic spectroscopy

2.2 样品的制备方法

分别用气相沉积法、水热合成法和溶胶-凝胶法制备不同粒径的半导体 TiO_2 纳米晶粉; 用化学沉淀法制备半导体掺铝 ZnO 和 ZnO 纳米晶粉。半导体纳米晶粉颗粒的粒径和形状用透射电子显微镜(日立 H-300)进行测量。其中, 图 2 (a), (b), (c) 分别为 TiO_2 半导体纳米晶粉颗粒的 TEM 图像, 其粒径分别为 50 nm, 30 nm $\times$ 120 nm 和 100 nm。图 3 (d), (e) 分别为掺铝 ZnO 和 ZnO 半导体纳米晶粉颗粒的 TEM 图像, 其二维粒径分别为(50 nm $\times$ 150 nm)和(75 nm $\times$ 150 nm)。

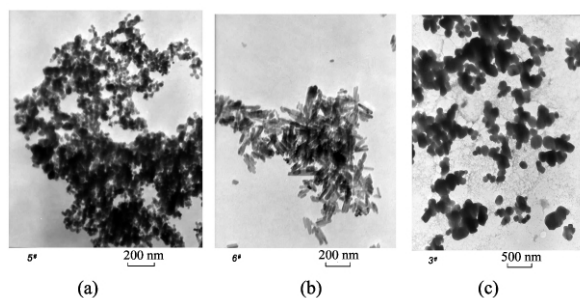


Fig 2 Semiconductor TiO_2 nano-crystalline powder TEM image

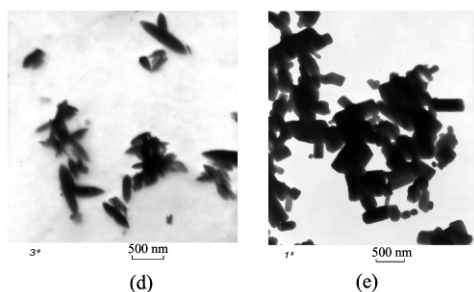


Fig 3 Al-doped ZnO and ZnO semiconductor nano-crystalline powder TEM image

3 实验结果与讨论

采用上述实验方法对不同种类、不同颗粒形状和不同粒径的半导体纳米晶粉进行光声光谱测量。其中斩波频率 23 Hz、时间常数 3 s。图 4 是三种不同粒径的半导体 TiO_2 纳米晶粉的光声光谱图。

由图 4 所示的光声光谱, 可以测量出三种不同粒径的 TiO_2 纳米晶粉的能带结构, 如图 5 所示, 其带隙分别为 3.42, 3.25 和 3.4 eV。显然, 50 和 100 nm 的球形颗粒 TiO_2 纳米晶粉的带隙相差不大, 但棒形的 TiO_2 纳米晶粉的带隙明显减少, 可见, 通过控制纳米颗粒的形状可以有效改变 TiO_2 纳米晶粉的带隙。由于 TiO_2 光催化技术作为一种环境

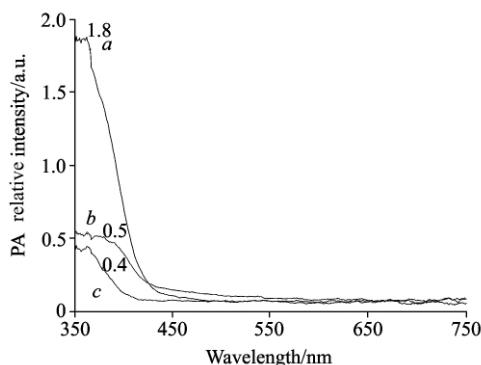


Fig 4 Three different particle size of TiO_2 semiconductor nano-crystalline powder photoacoustic spectra

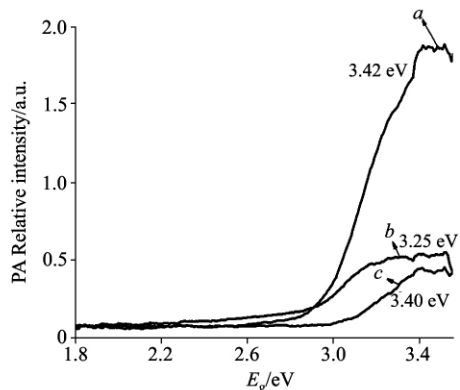


Fig 5 Three different particle size of TiO_2 semiconductor nano-crystalline powder photoacoustic spectra

友好的污染治理技术, 在废水废气净化、抗菌环保等领域有着广泛的应用前景。但阻碍其应用的是它的大禁带宽度 ($E = 3.2 \text{ eV}$), 不能有效地利用太阳能, 因此研究开发可见光响应的 TiO_2 就成为当前光催化剂研究的关键课题^[7]。通过改变纳米颗粒的形状是改变 TiO_2 纳米晶粉带隙的一种有效途径。

由于碳黑的光谱吸收系数是常数(与波长无关), 如果以碳黑的光谱吸收系数为单位 1, 则可以测量出三种不同粒径的 TiO_2 纳米晶粉的光谱吸收系数分别为 1.8, 0.5, 0.4。显然, 相同种类和相同颗粒形状的半导体纳米晶粉的粒径越小, 光学吸收系数越大。

图 6 是半导体掺铝 ZnO 和 ZnO 纳米晶粉的光声光谱图。

由图 6 所示的光声光谱, 可以测量出掺铝 ZnO 和 ZnO 纳米晶粉的能带结构, 如图 7 所示, 其带隙分别为 3.35 和 3.3 eV。测量结果与文献^[8]报道基本一致。ZnO 室温下具有较宽的能带隙(3.34 eV)和极高的激子激发能(60 meV), 这些本征的优点使其在紫外光电子方面有巨大的应用价值。所以通过控制颗粒尺寸不但可以改变光学和电学性质, 而且掺杂也是改变光学和电学性质的有效方法。

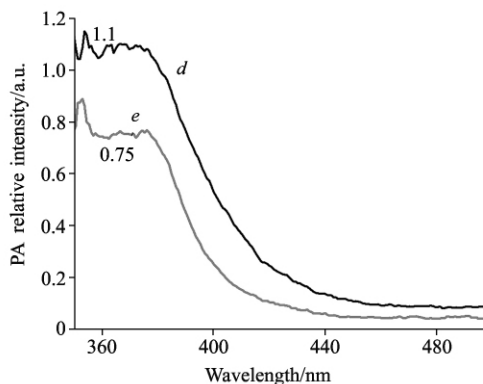


Fig 6 Al-doped ZnO and ZnO semiconductor nano-crystalline powder photoacoustic spectra

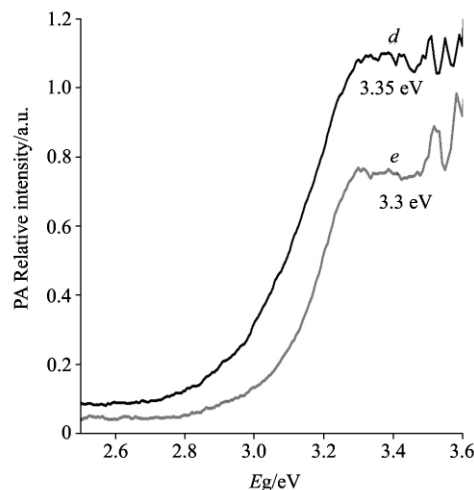


Fig 7 Al-doped ZnO and ZnO semiconductor nano-crystalline powder photoacoustic spectra

如果以碳黑的光谱吸收系数为单位 1, 则可以测量出掺铝 ZnO 和 ZnO 纳米晶粉的光谱吸收系数分别为 1.1 和 0.75。显然, 相同种类和相同颗粒形状的半导体纳米晶粉的粒径越小, 光学吸收系数越大。

4 结 论

用光声光谱技术可以有效地测量半导体 TiO₂ 和 ZnO 纳

米晶粉的光学吸收系数和带隙等光学特性。实验结果表明, 相同种类和相同颗粒形状的半导体纳米晶粉的粒径越小, 光学吸收系数越大。半导体纳米晶粉的带隙与相同种类纳米颗粒形状(圆球形或棒形)密切相关。半导体纳米晶粉的光学特性揭示了实时控制进行制备纳米材料的更有效的途径和方法。具有很好的应用前景。

References

- [1] Schmohl H A, Miklós A, Hess P. Appl. Opt., 2002, 41: 1815.
- [2] XU Qian-fei, YUAN Jun(许倩斐, 袁 骏). Materials Science and Engineering(材料科学与工程), 1999, 17(4): 80.
- [3] TANG Zhi-lie, XIA Yun-fei, LI Man-zhi, et al(唐志列, 夏云飞, 李满枝, 等). J. Acta Bio. -Phys. Science(生物物理学报), 2001, 17(2): 241.
- [4] Laufer J, Elwell C, Delpy D, et al. Proc. SPIE Bio., 2004, 25.
- [5] Rosencwaig A. Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy. 1st ed. Florida: R. E. Kreger Publishing Company, 1986.
- [6] Allan Rosencwaig, Allen Gersho. J. Appl. Phys., 1976, 47(1): 64.
- [7] SHENG Guo-dong, LI Jia-xing, WANG Suo-wei, et al(盛国栋, 李家星, 王所伟, 等). J. Chemistry Bulletin(化学进展), 2009, 72(12): 2492.
- [8] LI Dan, SHEN Hong-lie, LU Lin-feng, et al(李 丹, 沈鸿烈, 鲁林峰, 等). J. Piezoelectric and Acousto-Optic(压电与声光), 2009, 31(3): 414.

Study on the Optical Properties of Semiconductor Nanocrystalline Powder Using Photoacoustic Technology

LIE Guang-hua^{1,2}, TANG Zhi-lie^{1*}, YANG Ting³, TANG Xiu-wen¹

- 1. School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China
- 2. Department of Physics, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China
- 3. Analysis and Testing Center, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

Abstract The optical properties of semiconductor nanocrystalline powder were studied by using photoacoustic spectroscopy technique. The band gap and the optical absorption coefficient of semiconductor nanocrystalline powder of TiO₂, ZnO and Al-doped ZnO were measured by normalized photoacoustic spectroscopy technique. The results show that the optical properties of semiconductor nanocrystalline powder relate to particle size and particle shape. The band gap and the optical absorption coefficient of semiconductor nanocrystalline powder can be controlled by its fabricating techniques. By doping and changing the size and the shape of nanocrystals, changing the optical and electrical properties was achieved.

Keywords Photoacoustic spectroscopy; Nano-particle; Semiconductor nanocrystalline powder

(Received Mar. 9, 2010; accepted May 29, 2010)

* Corresponding author