

孤立分散在SiO₂基质中的半导体InSb纳米颗粒 界面效应的MS-XANES研究*

陈栋梁¹ 吴自玉^{1;1)} 韦世强²

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2 (中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘要 利用MS-XANES计算研究了嵌入在SiO₂介质中的InSb纳米颗粒的界面效应,结果显示Sb K-XANES实验谱在白线峰强度增大和白线峰向高能一侧展宽这两个特点的起因是: 1. SiO₂介质透过界面处强的Sb-O共价键间接地影响和改变了InSb团簇中Sb原子内部的势分布; 2. 通过InSb纳米颗粒界面处存在着强的Sb-O共价键使得Sb原子的5p电子被耗尽来提高InSb纳米颗粒Sb原子的5p的空穴数. 这两方面共同决定了InSb纳米颗粒的Sb K-XANES实验谱在白线峰强度的增大. 此外,由于纳米颗粒的界面效应,仅仅把白线峰的强度增大归因于吸收原子电荷转移带来的空穴数增加,并依此通过白线峰的强度计算吸收原子的空穴数是不合理的.

关键词 InSb纳米颗粒 界面效应 MS-XANES计算

1 引言

由于尺寸依赖效应或量子限制效应,纳米尺度材料表现出比体相材料特殊的光、电、磁和化学等性能,已引起了人们广泛的研究兴趣. 在III—V族半导体中,InSb具有最大的激子Bohr半径(约65nm)和最小的带隙(室温下约0.18eV),孤立分散在SiO₂介质中的InSb纳米颗粒表现出强非线性光学响应^[1]、光吸收边兰移可从真空紫外一直到红外^[2],以及光致发光(PL)波长范围扩展至2 μm ^[3-5]等非常好的光学特性,展现出很好的应用前景.

在纳米尺度范围,有两个重要的效应. 一个是量子限制效应或尺寸依赖效应;另一个是常常与量子限制效应相伴的、来自界面原子或界面区原子的界面效应^[6]. 随着颗粒的尺寸减小,在尺寸依赖效应逐渐增强的同时,界面原子占总原子数的比例逐渐增加,界面效应也在逐渐增强. 事实上,纳米颗粒的环境(如表面吸附物、表面活性剂或周围介质等)与界面原子有

很强的相互作用,并通过界面原子对其结构和性质有很强的修饰和影响,界面效应广泛存在于不同的纳米材料中. 例如,平均粒径约3nm的ZnS量子点的表面水导致其出现不可逆的结构相变^[7];孤立分散在SiO₂介质中的纳米晶Si的界面区是非晶结构,也是光发射的活性区^[8];表面活性剂与Au纳米颗粒表面原子成键,并导致晶格收缩和电荷转移^[6],等等. 利用磁控溅射共沉积的方法把诸如InSb等半导体量子点(粒径小于其激子的Bohr半径)孤立分散在玻璃介质中可制备出很好的纳米光学材料^[1-5]. 然而,尽管InSb等半导体量子点具有许多好的光学性质,但对其局域结构和电子结构,尤其是InSb纳米颗粒与SiO₂介质的界面效应等还没有报道.

本文利用多重散射X射线吸收近边结构(multi-scattering X-ray absorption near edge structure, MS-XANES)计算,讨论了嵌入在非晶SiO₂介质中的InSb纳米颗粒的Sb K-XANES实验谱相对于其体相的变化成因. 模拟了InSb纳米颗粒与非晶介质SiO₂的相互

2005-08-22 收稿

*国家自然科学基金纳米重大研究计划(90206032),国家杰出青年基金(10125523)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-SW-N11)资助

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn

作用, 以及嵌入在非晶介质SiO₂中的不同粒径InSb纳米颗粒Sb *K*-XANES谱的尺寸依赖效应等.

2 实验

孤立分散在SiO₂介质中的半导体InSb纳米颗粒复合薄膜是利用射频磁控溅射共沉积方法制备的. 靶材由一块直径61mm纯度为99.99%的SiO₂片和6片高纯(99.999%)InSb单晶片(5mm×5mm×1mm)复合而成. 衬底是表面是Si(111)面. 射频电源功率为200W. 真空室本底真空为 2×10^{-4} Pa, 高纯(99.999%)Ar气为工作气体, 工作气压为 4×10^{-1} Pa. 在共溅射过程中, 衬底温度保持在300°左右. 共沉积在Si(111)面衬底上的InSb-SiO₂复合膜厚度约为1μm.

Si衬底上的InSb-SiO₂复合膜样品的Sb-*K*边的X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)谱是在日本SPring-8的BL01B1光束线实验站上室温下测量的. 用掠入射荧光法收集XAFS数据, 探测器为19元高纯Ge固体探测器. 体相晶态InSb标样样品的Sb-*K*边的XAFS谱也是在该站测量的, 探测器为充入Kr/Ar混合气的电离室. 透射法收集XAFS数据. 通过偏转Si(311)平面双晶的平行度使光强比最大光强低30%来消除高次谐波对EXAFS信号的影响.

3 MS-XANES计算

图1(a)给出了体相晶态InSb和InSb纳米晶的Sb *K*-XANES实验谱. InSb纳米颗粒的Sb *K*-XANES实验谱在白线峰区域与体相晶态InSb的有两个显著的差异. 一是InSb纳米颗粒的Sb *K*-XANES实验谱白线峰的强度与体相晶态InSb的比明显增强; 二是其白线峰明显向高能一侧非对称展宽. 我们将建立一个比较实际的模型来模拟孤立分散在SiO₂介质中的InSb纳米颗粒的XANES谱, 探讨嵌入在SiO₂介质中的InSb纳米颗粒的Sb *K*-XANES实验谱在白线峰区域上述两个特点的成因. 模型的构造: 选一个以Sb原子为中心的InSb球形团簇, 在把它直接嵌入到非晶SiO₂介质中. 晶态SiO₂的结构参数来自文献[9], 通过适当松弛其结构来获得非晶SiO₂介质. 而InSb团簇的结构参数取Sb第一近邻Sb-In的键长为0.279nm. 计算用球形团簇的半径选为0.91nm, 包括一个半径为0.8nm的以Sb为中心原子的InSb球形团簇(71个原子, 其中43个Sb和28个In原子)和由74个Si和O原子组成的介质外层. 选择Hedin-Lundqvist模型作为交换作用势. 交换作用势吸收边参数移动了1.8eV, 没

有额外的展宽. 为了改进Sb *K*-XANES谱的白线峰的形状, 选用了基态势, 芯空穴完全屏蔽. 此外, 使用了关联Debye模型处理室温下(300K)热无序.

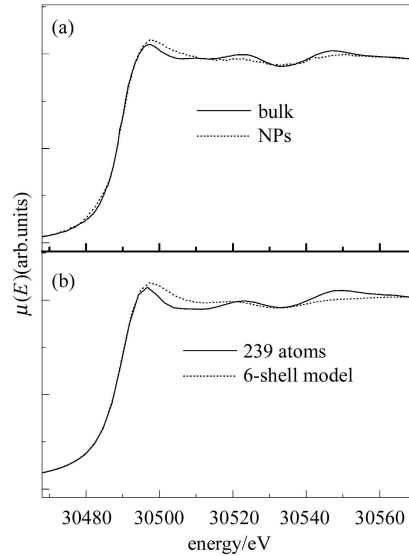


图1 (a) InSb体相晶态和量子点的Sb *K*-XANES实验谱; (b) 6个壳层的叠加谱和239原子Sb *K*-XANES计算谱

首先需要确定能够再现体相晶态InSb的Sb *K*-XANES实验谱全部细节特征的最小球形团簇半径. 经过优化, 计算过程中自恰势(SCF)的半径为0.91nm. 逐层放大多重散射(FMS)的半径, 计算结果示于图2. 图中显示了不同壳层全多重散射(FMS)对Sb *K*-XANES谱的贡献. 可以看出, 尽管2个壳层就已经较好地再现了Sb *K*-XANES谱的主要特征了, 但是, 白线峰的形状和边后第一个谷和峰的形状上还是略有差别. 至少要5个壳层(19个Sb和28个In原子)才能再现体相晶态InSb的Sb *K*-XANES实验谱全部细节特征. 此外, 167个和239个InSb原子的计算Sb *K*-XANES谱没有什么差异, 且都与Sb *K*-XANES实验谱很好地符合. 说明我们的自恰势模型及参数的选择是合理的.

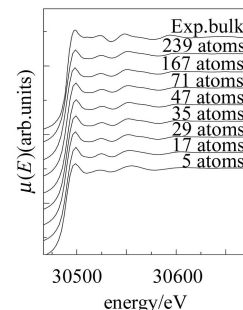


图2 不同壳层的InSb对Sb *K*-XANES谱的影响

由于InSb纳米颗粒的Sb K -XANES实验谱是所有Sb原子的 K -XANES谱的和,为了较真实地模拟孤立分散在 SiO_2 介质中的InSb纳米颗粒的Sb的 K -XANES谱.因此,选择了6个壳层InSb团簇(71个InSb原子,其中43个Sb和28 In原子)作为InSb纳米颗粒模型来模拟实际的孤立分散在 SiO_2 介质中InSb纳米颗粒的Sb K -XANES谱.自恰势和全多重散射半径分别设为0.91和0.98nm,然后分别计算吸收原子Sb在中心、第二、第四和第六壳层的Sb K -XANES谱,再以相应壳层的配位数为权重加权平均,得到的6壳层InSb纳米颗粒Sb K -XANES平均谱示于图1(b).为了便于比较,同时给出了239个InSb原子的Sb K -XANES谱作为体相晶态InSb.从图中可以清楚的看到,6壳层InSb纳米颗粒Sb K -XANES平均谱完全再现了孤立分散在 SiO_2 介质中InSb纳米颗粒Sb K -XANES谱白线峰强度增大和向高能一侧展宽的两个特点.

为了判定孤立分散在 SiO_2 介质中InSb纳米颗粒Sb K -XANES谱白线峰强度增大和向高能一侧展宽的两个特点只是由InSb纳米颗粒和周围的介质之间的相互作用造成的,而不是由多重散射效应带来的.用6个壳层InSb团簇(71个InSb原子,其中43个Sb和28 In原子)作为InSb纳米颗粒模型,先计算没有 SiO_2 介质的裸6个壳层InSb团簇的Sb K -XANES谱,其自恰势和全多重散射半径都设为0.8nm.再计算6个壳层InSb团簇嵌入在 SiO_2 介质的Sb K -XANES谱,其自恰势和全多重散射半径分别设为0.91和0.8nm.全多重散射范围不仅包含了71个InSb原子,还包含了74个Si和O原子.这样就充分考虑了 SiO_2 介质环境对InSb纳米颗粒的势的影响.裸6个壳层InSb团簇和6个壳层InSb团簇加上74个Si和O原子两种情况Sb K -XANES谱的计算结果示于图3,为了比较,还在

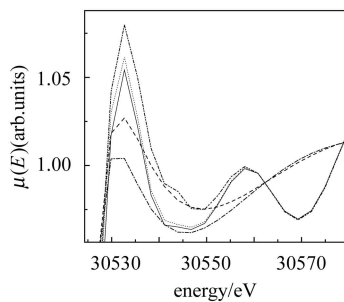


图3 裸6个壳层InSb团簇Sb K -XANES谱(—),其 $\mu_0(E)$ (- - -)和6个壳层InSb团簇加上74个Si和O原子两种情况Sb K -XANES谱(- · - ·),其 $\mu_0(E)$ (· · ·),以及239个InSb原子的Sb K -XANES谱(· · ·)

图中给出了两种情况各自的 $\mu_0(E)$,以及包含239个InSb原子(即,135个Sb原子和104个In原子)的Sb K -XANES谱.结果清晰地表明,InSb纳米颗粒嵌入模型仍然很好地再现了孤立分散在 SiO_2 介质中InSb纳米颗粒Sb K -XANES谱白线峰强度增大和向高能一侧展宽这两个特点,证明了 SiO_2 介质环境对InSb纳米颗粒的势的影响而不是对InSb纳米颗粒多重散射的影响造成孤立分散在 SiO_2 介质中InSb纳米颗粒Sb K -XANES谱白线峰强度增大和向高能一侧展宽.

此外,还分别计算了嵌入在非晶 SiO_2 介质中的分别含有2至5个壳层的InSb团簇的平均Sb K -XANES谱,研究其的尺寸依赖效应,计算结果示于图4.

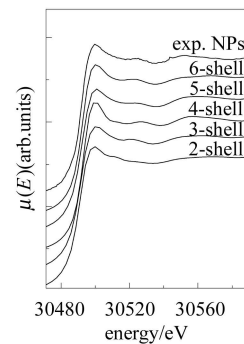


图4 嵌入在 SiO_2 介质中的InSb纳米颗粒的Sb K -XANES谱的尺寸依赖效应

4 讨论

正如从图2中看到的那样,尽管只考虑2个壳层(即,13个Sb原子和4个In原子)的多重散射就基本上可以重现InSb的Sb K -XANES的主要特征,但要再现其全部细节特征至少要考虑5个壳层(即,19个Sb原子和28个In原子)的多重散射贡献.167个InSb原子与239个InSb原子的Sb K -XANES在所有细节上已经没有什么差别了.这说明具有闪锌矿结构的III—V族半导体InSb的Sb K -XANES谱的计算至少需要考虑5个壳层47个InSb原子才收敛.此外,也说明我们的势模型和势参数的选择对计算InSb是合理的.

图1(b)给出的6个壳层InSb团簇(71个InSb原子,其中43个Sb和28 In原子)作为InSb纳米颗粒模型来模拟实际的孤立分散在 SiO_2 介质中InSb纳米颗粒的Sb K -XANES叠加谱与239个InSb原子Sb K -XANES谱比较,可以发现6个壳层InSb团簇Sb K -XANES的叠加谱很好地再现了InSb纳米颗粒的Sb K -XANES实验谱中的白线峰的强度增加和向高能

一侧展宽的两个特点. 由于6个壳层InSb团簇Sb *K*-XANES叠加谱的计算充分地考虑了实验谱的平均性和InSb纳米颗粒周围SiO₂介质的影响, 因此, 我们的6个壳层InSb纳米颗粒模型很好的证明了孤立分散在SiO₂介质中的InSb纳米颗粒Sb *K*-XANES谱的白线峰强度的增大和向高能一侧展宽的特点是InSb纳米颗粒与SiO₂介质相互作用导致的. 为了深入探讨InSb纳米颗粒与SiO₂介质相互作用导致Sb *K*-XANES谱的白线峰强度的增大和向高能一侧展宽的机理, 区分这两个特点是来源于SiO₂介质对InSb纳米颗粒势的影响还是来源于SiO₂介质的高阶多重散射的贡献, 计算了裸6个壳层InSb团簇Sb *K*-XANES谱和6个壳层InSb团簇并包括SiO₂介质中74个Si和O原子的Sb *K*-XANES谱, 以及两种情况的 $\mu_0(E)$. 正如图3显示的那样, 裸6个壳层InSb团簇Sb *K*-XANES谱与239个InSb原子的Sb *K*-XANES谱几乎重合, 没有什么差异. 而6个壳层InSb团簇并包括SiO₂介质中74个Si和O原子的Sb *K*-XANES谱很好地再现了InSb纳米颗粒Sb *K*-XANES谱的白线峰强度的增大和向高能一侧展宽的两个特点. 这说明这两个特点并非来自SiO₂介质的高阶多重散射的贡献, 而是由SiO₂介质对InSb纳米颗粒势的影响造成的. 并且, 很容易地看出, 6个壳层InSb团簇并包括SiO₂介质中74个Si和O原子的 $\mu_0(E)$ 对应于白线区域的峰较之裸6个壳层InSb团簇的 $\mu_0(E)$ 在相应区域的峰强度要明显增加并且向高能一侧展宽. 可以说, 裸6个壳层InSb团簇Sb *K*-XANES谱和6个壳层InSb团簇并包括SiO₂介质中74个Si和O原子的Sb *K*-XANES谱白线峰区域之间的差异主要来自二者的 $\mu_0(E)$ 之间的差异. 我们知道, 吸收系数 $\mu(E) = \mu_0(E)(1 + \chi)$, 其中 χ 是精细结构, $\mu_0(E)$ 是自由(或孤立)原子的吸收, 即没有邻近原子时的吸收. Holland^[10]等人和Rehr等人^[11]将 $\mu_0(E)$ 在近边区域出现的结构解释为原子的精细结构AXAFS(atomic X-ray absorption fine structure), 而Filippini^[12]等人则倾向于利用多电子激发去解释 $\mu_0(E)$ 在近边区域出现的结构. 然而, 无论是AXAFS解释还是原子的多体效应解释, $\mu_0(E)$ 在近边区域出现的结构都决定于孤立原子内部的势分布. 我们的XANES计算清楚地表明两种情况下6个壳层InSb团簇的 $\mu_0(E)$ 在白线区域的峰的差异来自SiO₂介质6个壳层InSb团簇的势的影响. 确切的说, 是SiO₂介质透过界面处强的Sb-O共价键间接地影响和改变了InSb团簇中Sb原子内部的势分布, 是局域的单个Sb原子对 $\mu_0(E)$ 的作用. 因此, 我们认为, 孤立分散在SiO₂介

质中的InSb纳米颗粒的Sb *K*-XANES实验谱白线峰的强度增大并向高能一侧展宽主要是由InSb纳米颗粒周围介质SiO₂透过界面处强的Sb-O共价键间接地影响和改变InSb纳米颗粒中Sb原子内部的势分布造成的. Ankudinov^[13]等人曾基于FEFF8计算过Pt原子团簇的H吸附问题, 其模拟结果表明随着H吸附的增加Pt *L*₃-XANES的白线峰的强度减弱并向高能一侧展宽的特征主要是由H吸附改变了Pt原子内部势的分布, 其结果也支持我们的观点.

众所周知, *K*-XANES谱白线峰的强度通常与其 p 空穴数有关^[3]. InSb的Sb *K*-XAFS谱的吸收边对应Sb的 $1s \rightarrow 5p$ 跃迁. 由于O的电负性要比Sb原子强得多, 并且InSb纳米颗粒界面处存在着强的Sb-O共价键结合, 因此InSb纳米颗粒中Sb原子必然存在着明显的电荷转移. 从而, 也必然会导致Sb的价电子 $5p$ 的数目发生变化. 计算结果表明, 6个壳层InSb团簇并包括SiO₂介质中74个Si和O原子和裸的6个壳层InSb团簇的 $5p$ 电子数分别为2.892e/atom和3.018e/atom, 说明由于SiO₂介质的作用, 吸收原子Sb失去了0.126个 $5p$ 电子, 从而吸收原子Sb的 $5p$ 空穴数增加了0.126. 我们的结果清楚地说明, SiO₂介质不仅通过影响Sb原子内部的势分布来增高InSb纳米颗粒*K*-XANES实验谱白线峰的强度, 而且还通过InSb纳米颗粒界面处存在着强的Sb-O共价键使得Sb原子的 $5p$ 电子转移来增高InSb纳米颗粒*K*-XANES实验谱白线峰的强度, 是两种因素共同决定了孤立分散在SiO₂介质中的InSb纳米颗粒Sb *K*-XANES谱白线峰的强度的增加. 必须强调的是我们的InSb纳米颗粒上述计算从另一方面也说明了, 由于纳米颗粒的界面效应, 仅仅把白线峰的强度增大归因于吸收原子电荷转移带来的空穴数增加, 并依此通过白线峰的强度计算吸收原子的空穴数是不合理的.

从图2可以看出, InSb纳米颗粒的Sb *K*-XANES谱随着粒径的增加, 尽管只考虑2个壳层(即, 13个Sb原子和4个In原子)的自恰势和多重散射就基本上可以重现InSb的Sb *K*-XANES的主要特征了, 只是白线峰后的第一个峰较宽. 但要再现其全部细节特征至少要考虑5个壳层(即, 19个Sb原子和28个In原子)的多重散射贡献. 167个InSb原子与239个InSb原子的Sb *K*-XANES在所有细节上已经没有什么差别了. 这说明具有闪锌矿结构的III—V族半导体InSb的Sb *K*-XANES谱的计算至少需要考虑5个壳层47个InSb原子自恰势和多重散射才收敛. 然而, 图4的结果显示, 嵌入在非晶介质SiO₂中的InSb团簇的Sb

K -XANES 谱随着粒径的增加出现了明显的尺寸效应, 3壳层, 5壳层和6壳层可以很好地再现InSb纳米颗粒的Sb K -XANES实验谱地全部特征, 彼此没有明显地变化, 显示了尺寸无关行为; 而2壳层和4壳层的Sb K -XANES谱与其余的有明显的差异, 其原因是2壳层和4壳层的最外层是In原子, 说明在InSb表面上的Sb-O共价键对Sb K -XANES谱有很强的影响。

5 结论

利用掠入射荧光XAFS等方法来研究孤立分散在SiO₂介质中的III—V族半导体InSb纳米颗粒的界面效应等。基于FEFF8的XANES计算表明, 嵌入在

SiO₂介质中的InSb纳米颗粒的Sb K -XANES实验谱在白线峰强度增大和白线峰向高能一侧展宽这两个特点的起因是: 1. SiO₂介质透过界面处强的Sb-O共价键间接地影响和改变了InSb团簇中Sb原子内部的势分布; 2. 通过InSb纳米颗粒界面处存在着强的Sb-O共价键使得Sb原子的5*p*电子被耗尽来提高InSb纳米颗粒Sb原子的5*p*的空穴数。这两方面共同决定了InSb纳米颗粒的Sb K -XANES实验谱在白线峰强度的增大。由于纳米颗粒的界面效应, 仅仅把白线峰强度增大归因于吸收原子电荷转移带来的空穴数增加, 并依此通过白线峰的强度计算吸收原子的空穴数是不合理的。在InSb表面处的Sb-O共价键对Sb K -XANES谱有很强的影响。

参考文献(References)

- ZHU Kai-Gui et al. Chinese Phys. Lett., 2001, **18**(6): 779
- ZHU Kai-Gui, SHI Jian-Zhong, ZHANG Li-De. Solid State Commun., 1998, **107**(2): 79
- Alphandéry E et al. Appl. Phys. Lett., 1999, **74**: 2041
- Alphandéry E et al. Phys. Rev., 2002, **B65**: 115322-1-7
- Child R A, Nicholas R J, Mason N J et al. Phys. Rev., 2003, **B68**: 165307-1-5
- ZHANG P et al. Phys. Rev. Lett., 2003, **90**: 245502-1-4
- ZHANG H et al. Nature, 2003, **424**: 1025
- Daldoss N et al. Phys. Rev., 2003, **B68**: 085327-1-8
- Scamarcio G et al. Phys. Rev., 1992, **B45**: 13792
- Holland B W, Pendry J B, Pettifer R F et al. J. Phys., 1978, **C11**(3): 633—642
- Rehr J J et al. Phys. Rev., 1994, **B49**: 12347
- Filipponi A, Di Cicco D. Phys. Rev., 1996, **B53**: 9466—9467
- Ankudinov A L et al. Phys. Rev. Lett., 2001, **86**: 1642

MS-XANES Studies on the Interface Effect of Semiconductor InSb Nanoparticles Embedded in a-SiO₂ Matrix^{*}

CHEN Dong-Liang¹ WU Zi-Yu^{1;1)} WEI Shi-Qiang²

¹ (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

² (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract The interface effect of semiconductor InSb nanoparticles (NPs) embedded in a-SiO₂ matrix was investigated via multi-scattering XANES simulations. The results show that the white line increase and broadening to higher energies of InSb NPs embedded in a-SiO₂ host matrix are mainly due to the interaction of InSb NPs and a-SiO₂ matrix. It can be interpreted as both a local single-site effect on $\mu_0(E)$ due to the effect of a-SiO₂ matrix on Sb intra-atomic potential and the increase in 5*p*-hole population due to 5*p*-electron depletion in Sb for the InSb NPs embedded in SiO₂ matrix. On the other hand, our result reveals evidently that it is not reasonable to estimate the 5*p*-hole counts only according to the intensity of the white line due to the interface effect of nanoparticles.

Key words InSb nanoparticle, interface effect, MS-XANES

Received 22 August 2005

^{*}Supported by Key Important Nano-Research Project (90206032) of National Natural Science Foundation of China, Outstanding Youth Fund (10125523) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (KJJCX2-SW-N11)

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn