

CdS、ZnS 毫微晶的光学吸收与尺寸效应

沈琪敏 梁培辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

本文用高阶 Mie 散射理论研究了 CdS、ZnS 毫微晶的吸收(消光)光谱及其随微晶尺寸的变化, 提出了在 CdS、ZnS 毫微晶半径大于 ~ 10 nm 时, 吸收峰及吸收边的蓝移主要由经典尺寸效应所引起; 在毫微晶半径小于 ~ 10 nm 时, 吸收的蓝移主要是量子尺寸效应的贡献。

关键词 Mie 散射理论, 半导体毫微晶, 光吸收, 尺寸效应。

1 引 言

零维结构的半导体毫微晶的光学与非线性光学性质与单个分子或体材料存在着明显的差异, 例如毫微晶尺寸变小, 吸收峰和吸收边移向短波长方向^[1~5]。这一现象通常称为量子尺寸效应, 并可用基于有效质量方法的量子理论解释^[1, 2]。另一方面, 小颗粒对光波散射的经典理论——Mie 散射理论表明, 金溶胶微粒的吸收光谱随着微粒尺寸变小也会有蓝移现象^[6]。也就是说, 微粒对光的散射、吸收本身具有与微观结构无关的尺寸效应, 我们称之为经典尺寸效应。尽管许多作者早已从不同方面(理论上和实验上)证明了量子理论和经典理论各自有其适用范围, 但是对于具体介于分子和体材料之间的半导体毫微晶来说, 其大小究竟在什么范围内应该用有效质量理论, 又在什么范围内可以用经典电磁场理论, 至今还没有这方面的研究报道。本文作者认为, 在半导体毫微晶的吸收光谱中存在着两方面的因素: 一是量子尺寸效应; 另一是经典尺寸效应。后者对于半径 R 远大于激子玻尔半径 a_B 的半导体毫微晶尤为重要。因为理论和实验研究表明, 只有在 $R \gg a_B \sim 3$ nm 时, 半导体毫微晶的光学非线性才有显著增强^[7]。然而, 迄今并没有人考虑半导体毫微晶中的经典尺寸效应。因此, 用 Mie 散射理论研究半导体毫微晶的光学吸收, 对于全面了解半导体零维材料的光学性质具有积极意义。

2 球状小颗粒散射和吸收的 Mie 理论计算

考虑平面线偏振单色电磁波被一个浸没在均匀各向同性和无吸收媒质内的半径为 R 的球散射, 忽略球与球之间的多重散射, 并假定电磁场对时间的关系为 $\exp(-i\omega t)$, 则由麦克斯韦方程和小球边界条件可以解出散射波的场矢量, 并可得出小球的消光截面为^[8]

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \cdot \text{Re}(A_l + B_l). \quad (1)$$

其中, Q_{ext} 、 Q_{sca} 和 Q_{abs} 分别为消光截面、散射截面和吸收截面; λ 为入射光在周围媒质中的波长, $\lambda = \lambda_0/n_1$; λ_0 为入射光真空波长; n_1 为球周围媒质的折射率, 因周围媒质为无吸收介质, 故 n_1 为实数. 系数 A_l 、 B_l 由边界条件所决定, 为

$$\left. \begin{aligned} A_l &= \frac{\hat{n}\psi'_l(q)\psi_l(\hat{n}q) - \psi_l(q)\psi'_l(\hat{n}q)}{\hat{n}\zeta'_l(q)\psi_l(\hat{n}q) - \zeta_l(q)\psi'_l(\hat{n}q)} \\ B_l &= \frac{\hat{n}\psi_l(q)\psi'_l(\hat{n}q) - \psi'_l(q)\psi_l(\hat{n}q)}{\hat{n}\zeta_l(q)\psi'_l(\hat{n}q) - \zeta'_l(q)\psi_l(\hat{n}q)} \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

式中, \hat{n} 为小球相对于周围媒质的复折射率, $\hat{n} = \hat{n}_2/n_1$, 且 $\hat{n}_2 = n_2 + i\kappa_2$ 为小球的复折射率; $q = 2\pi R/\lambda$; $\psi'_l(x)$ 、 $\zeta'_l(x)$ 分别为 $\psi_l(x)$ 、 $\zeta_l(x)$ 的一阶导数

$$\left. \begin{aligned} \psi_l(x) &= \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} \cdot J_{l+1/2}(x), \\ \zeta_l(x) &= \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} \cdot H_{l+1/2}^{(1)}(x). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中 $J_{l+1/2}(x)$ 、 $H_{l+1/2}(x)$ 分别为贝塞尔函数和第一类汉克尔函数.

通常的线性吸收系数 α 可表示为

$$\alpha = N \cdot Q_{ext}. \quad (4)$$

式中 N 为单位体积内的小颗粒数. 因此, 只要确切知道小球及周围媒质的复折射率及其色散, 原则上就可计算出任意大小微粒的吸收(消光)谱.

3 结果与讨论

3.1 CdS 和 ZnS 毫微晶的吸收(消光)光谱

在计算中采用 Cardona 等人的实验数据^[8], 经三次样条函数最小二乘法曲线拟合, 得到了 CdS、ZnS 在室温下的复折射率色散关系.

当小球半径 $R \ll \lambda$ 时, 式(2)可以展开为 $\frac{2\pi R}{\lambda}$ 的幂级数, 如果只考虑第一项(即瑞利散射近似), 则消光截面为

$$Q_{ext} = \frac{8\pi^2 R^3}{\lambda} \cdot \text{Im} \left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right). \quad (5)$$

令 $C_{ext} = Q_{ext}/V$, 其中 $V = 4\pi R^3/3$ 为小球体积, 则

$$C_{ext} = \frac{6\pi n_1}{\lambda_0} \cdot \text{Im} \left[\frac{\hat{n}^2(\lambda_0) - 1}{\hat{n}^2(\lambda_0) + 2} \right]. \quad (6)$$

式中 $\text{Im}(x)$ 表示复变量的虚部. C_{ext} 在物理上则表示单位质量小球的光吸收系数. 由此算的 CdS、ZnS 毫微晶的吸收光谱, 如图 1 所示. 作为比较, 图 2 给出了 Rossetti 等人实验测量的 ZnS 水溶胶在室温下的吸收光谱以及用式(6)的计算结果^[4]. 从图 1 可见, CdS 在 244 nm 处有一个小峰; ZnS 在 290 nm 处有一个台阶. 这个特征主要由 CdS、ZnS 的体材料激子吸收所决定. 图 2 所示的 Rossetti 等人的计算结果有所不同^[4], 这种差别主要来源于 Mie 理论曲线依赖于材料的光学常数 $\hat{n}(\lambda)$ 的精确值. 本文的计算结果(尤其是 ZnS)更接近于图 2 的实验结果.

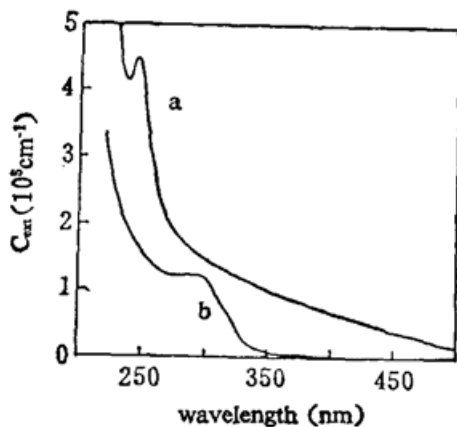


Fig. 1 Calculated absorption spectra of aqueous colloidal semiconductor microcrystallites by the first order Mie theory.

(a) for CdS; (b) for ZnS

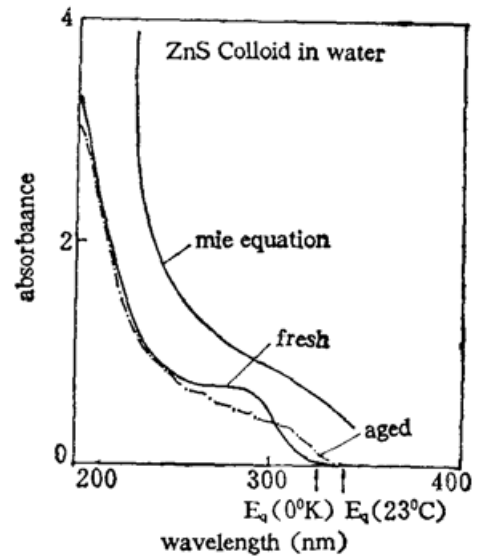


Fig. 2 Experimental results of absorption spectra of colloidal ZnS semiconductor microcrystallites (the Fig. 2 of ref. 4)

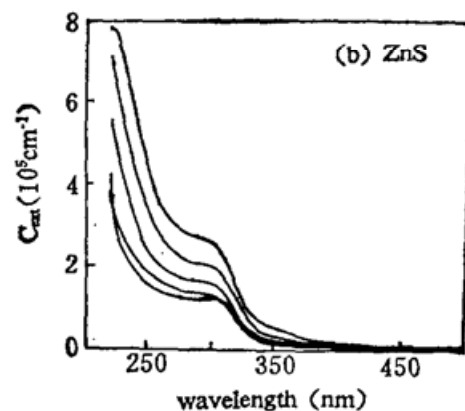
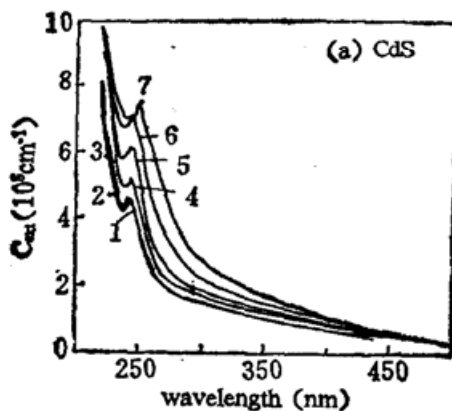


Fig. 3 Dependence of absorption spectra on crystallite size for colloidal semiconductor microcrystallites calculated by higher orders of Mie theory. Curve 1 to 7 represents the crystallite radius of 14, 25, 50, 100, 150, 200 and 250 angstrom, respectively.

(a) for CdS; (b) for ZnS

从式(6)可知,用 Mie 理论的一阶近似计算的吸收谱与微粒大小无关,因此本文考虑高阶项对吸收的影响.利用式(1)~(3)以及柱函数的性质,用高阶 Mie 理论计算 CdS、ZnS 毫微晶的吸收,结果如图 3(a)、图 3(b)所示.在计算过程中,高阶项的级次根据 $q \equiv 2\pi R/\lambda$ 的大小自动选取,高阶项级次为最接近下式的整数^[6]: $q + 4q^{1/3} + 2$.从高阶项的计算结果可以看到,当毫微晶半径从 25 nm 减小到 10 nm 时, CdS 和 ZnS 的吸收边分别蓝移了 0.07 eV 和 0.02 eV.而由有效质量理论计算的结果则比此值小 1~2 个数量级.这表明即使材料结构不随尺寸而变化, CdS、ZnS 毫微晶的吸收也随尺寸减小而蓝移,本文称此为经典尺寸效应,以区别量子尺寸效应.从图 3 中还可看出,当微晶尺寸进一步变小, $R < 10$ nm 时,吸收谱线几乎不变,并趋于—阶近似的计算结果.这说明体材料光学常数在 Mie 理论计算中有一定的适用范围.

3.2 体材料光学常数在 Mie 理论中的适用性

自从量子力学原理被发现以来,人们已经知道经典理论有一定的适用范围.尽管如此,

在半导体毫微晶的光吸收问题上,至今并没有这方面的研究报道.因此,讨论 Mie 理论中的适用性对了解半导体毫微晶的光学性质是非常有必要的.

当微粒半径 $R \ll \lambda$ 时,由柱函数的级数展开可以从(1)~(3)式得到

$$O_{\text{ext}} = \frac{6\pi}{\lambda} \cdot \text{Im} \left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right) + \frac{2\pi}{5\lambda} \cdot q^2 \cdot \text{Im} \left[\left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right)^2 \frac{\hat{n}^4 + 27\hat{n}^2 + 38}{2\hat{n}^2 + 3} \right] + \frac{4\pi}{\lambda} \cdot q^3 \cdot \text{Re} \left[\left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

若令

$$\begin{cases} A = 3 \text{Im} \left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right), \\ B = \frac{1}{5} \text{Im} \left[\left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right)^2 \frac{\hat{n}^4 + 27\hat{n}^2 + 38}{2\hat{n}^2 + 3} \right], \\ C = 2 \text{Re} \left[\left(\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right)^2 \right]. \end{cases} \quad (8)$$

则 $O_{\text{ext}} = (2\pi/\lambda) (A + Bq^2 + Cq^3)$.

当 q 变化 Δq 时,引起 O_{ext} 变化 ΔO_{ext}

$$|\Delta O_{\text{ext}}| = (2\pi/\lambda) (2Bq + 3Cq^2).$$

一般来说, $0 < |\Delta q| \ll q \ll 1$, 因此

$$\frac{|\Delta O_{\text{ext}}|}{O_{\text{ext}}} \ll \frac{2Bq + 3Cq^2}{A + Bq + Cq^3}.$$

对于 CdS 和 ZnS, 在 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 附近时, 当 $R \lesssim 10 \text{ nm}$ 时, $|\Delta O_{\text{ext}}|/O_{\text{ext}} < 0.1$; 当 $R < 8 \text{ nm}$ 时, $|\Delta O_{\text{ext}}|/O_{\text{ext}} < 0.01$. 因此, 高阶 Mie 理论结果在 CdS、ZnS 毫微晶半径小于 $\sim 10 \text{ nm}$ 时, 吸收谱变化不大, 并最终趋于二阶近似的结果.

在上述计算中, 假定了毫微晶微粒与体材料具有相同的光学常数. 而实际上, 一方面宏观尺寸的进一步变小导致表面积与体积之比增大, 这时存在一种被称为“表面波”的电磁振荡, 使小颗粒的光学常数不同于体材料^[9]; 另一方面, 从微观上来说, 尺寸进一步变小会导致材料的表面状态和体内电子状态发生变化, 从而改变了光学常数^[9]. 因此, 体材料光学常数以及经典 Mie 理论在小颗粒尺寸小于某一范围时不再适用. 虽然许多人认为用量子力学观点或经典语言描述微粒的表面模是等价的, 并且考虑表面波的 Mie 理论在导体、非导体微粒的应用中可以适用更小的尺寸范围^[9]. 但是我们认为, 在 Mie 理论中考虑表面波时最终仍需运用表面等离子体激元 (Surface Plasmon)、表面声子 (Surface Phonon) 等量子力学概念修正材料的光学常数. 因此, 运用体材料光学常数的 Mie 理论反映了经典尺寸效应的的作用范围. 对于 CdS、ZnS, 这个范围为 $\sim 10 \text{ nm}$. 也就是说, 当 CdS、ZnS 毫微晶半径大于 $\sim 10 \text{ nm}$ 时, 吸收的蓝移主要由经典尺寸效应所引起; 当 $R \lesssim 10 \text{ nm}$ 时, 经典尺寸效应不明显, 量子尺寸效应起主要作用.

衷心感谢王之江教授对本工作所给予的富有启发性的建议.

参 考 文 献

- [1] A. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.*, 1982, **16**(7): 772~778
[2] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(9): 4403~4409
[3] R. Rossetti, J. L. Ellison *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(9): 4464~4469
[4] R. Rossetti, R. Hull *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**(1): 552~559
[5] L. Brus, *IEEE J. Quant. Elec.*, 1986, **QE-22**(9): 1909~1914
[6] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York: 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., 1983
[7] E. Hanamura, *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**(3): 1273~1279
[8] M. Cardona, G. Herbeke *et al.*, *Phys. Rev. (A)*, 1965, **137**(5): 1467~1476
[9] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller *et al.*, *Phys. Rev. (B)*, 1987, **35**(15): 8113~8125

Optical absorption and size effect in CdS and ZnS microcrystallites

SHEN QIMIN LIANG PEIHUI

(Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 9 September 1991; revised 11 November 1991)

Abstract

With high order Mie scattering theory, we studied the absorption (extinction) spectra of colloidal CdS, ZnS microcrystallites, and the dependence of the spectra on crystallite size. It is predicted that the blue shifts of absorption peak and absorption edge are mainly caused by classical size effect at the microcrystallite radii of CdS, ZnS larger than 10 nm, otherwise, the blue shifts are mainly due to quantum size effect.

Key words Mie scattering theory, semiconductor microcrystallites, optical absorption, size effect.