

CdS/SiO₂ 复合材料的低频 Raman 散射研究*

隗 罡 王凯旋 黄建滨 赵璧英

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

摘要 对用溶胶凝胶法制备的 CdS/SiO₂ 复合材料进行低频 Raman 散射研究, 结果表明可从其低频 Raman 散射峰位计算出 CdS 微晶的粒径. 两种不同的低频振动模式由激发光的两种偏振方向加以区分. 低频 Raman 散射峰的二级散射峰根据实验结果加以指认. 所得平均粒径结果与透射电镜观察结果有较好的对应关系. 复合材料吸收光谱吸收边蓝移与 CdS 纳米粒子粒径之间存在着密切的关系. 实验证明, 样品吸收边能量与 CdS 平均粒径的平方有很好的反比关系.

关键词: LOFIRS, Raman 散射, CdS 纳米粒子, 粒径表征

将半导体超微粒子结合到玻璃基质中形成的半导体玻璃复合材料是一种低光学损耗的非线性光学材料. 当半导体微晶尺寸小于入射光波长时, 由于微晶的量子尺寸效应, 将导致玻璃非线性光学特性明显增强, 表现出大的三阶非线性效应^[1]. 含 CdS 微晶体的玻璃复合材料由于玻璃骨架形成势垒, 使得光子激发载流子的限域而产生量子效应的“零维”电子-空穴体系(半导体量子点玻璃), 已引起科技界的关注^[2,3].

在半导体或其它固体中, 若一电子和空穴对在空间上相当接近, 它们相对不发生移动或以相同速度在晶格中运动, 则由于它们的库仑相互作用, 使它们紧密地束缚在一起, 这种束缚态称为激子. 如果晶粒尺寸接近或小于激子玻尔半径时, 就会发生量子禁阻效应, 使得材料在室温下出现高的非线性和快的响应时间. 此时由于多维禁阻而形成的低维结构中振子强度密集会产生具有孤立吸收峰的激子共振以及由于三维禁阻效应而在吸收谱边部产生蓝移^[4-6]. 因此, 准确了解量子点玻璃中半导体微晶的粒径及粒径分布对研究此类非线性光学材料有着非同寻常的重要意义.

低频非弹性 Raman 散射 (Low frequency inelastic Raman scattering) 是最近十年发展起来的评估纳米微粒尺寸的有效方法^[7-9]. 通常把波数低于 100cm⁻¹ 的 Raman 光谱称为低频 Raman 光谱. 文献^[10] 报导在含有铬镁-铝镁混合尖晶石晶核的玻璃的 Raman 谱图上存在非常靠近瑞利线的极低频 Raman 散射带, 并应用小角中子散射, X 射线小角散射和电子显微镜等方法得到上述晶核微粒的粒径, 从而验证了极低频散射带的能量与微粒粒径的倒数存在良好的线性关系. 有了这种线性关系, 反过来从已知的低频散射带的频移也可以求得样品粒子的粒径. 文献^[8] 运用低频非弹性 Raman 散射的方法测定不同实验条件制备的 CdS_xSe_{1-x} 半导体玻璃复合材料中 CdS_xSe_{1-x} 微晶的粒径, 并阐述了半导体微晶粒径与材料激子吸收峰峰位的关系. 正是由于 Champagnon 等

1996-08-23 收到初稿, 1996-11-20 收到修改稿. 联系人: 赵璧英. * 国家科委基础性研究重大项目

人卓有成效的工作, 低频非弹性 Raman 散射 (LOFIRS) 已成为半导体复合玻璃型非线性光学材料的一种非常重要的表征手段^[11].

本文采用低频 Raman 散射对溶胶凝胶法制备的 CdS/SiO₂ 量子点玻璃进行研究, 对有关峰进行了指认, 所得平均粒径与透射电镜结果相符, 并与其光学性能存在对应关系.

1 样品和实验方法

本文所研究的半导体掺杂型非线性光学材料均以溶胶凝胶法制备, 方法详见引文^[12]. 本文用于测试的样品编号及成分见表 1, 其中样品 A、B、C、D 制备的第一步水解过程采用盐酸作为催化剂; 样品 E、F、G、H 制备的第一步水解过程采用硝酸作为催化剂; 样品 I 系先将 Cd(Ac)₂·2H₂O 的乙二醇溶液加入非离子表面活性剂 Triton X-100 及正己醇和环己烷形成的微乳, 再将微乳引入到经硝酸催化水解一小时的硅胶中, 均匀分散一小时后制得的样品.

Raman 光谱实验采用 Jobin-Yvon 公司 U-1000 双联单色仪和 Spectra-Physics 公司的 Stabillite-2016 氙离子激光器. 激发线波长为 479.5nm, 功率为 40mW. 单色仪采用 1800gr/mm 全息光栅, 狭缝宽度为 1cm⁻¹, 入射光与散射光成 90° 配置. 摄谱范围 10~40cm⁻¹.

氙离子激光器的 479.5nm 激发线比 514.5nm 和 488.0nm 激发线功率要弱得多, 但是考虑到其波长更短, 接近或位于实验中大多数样品的吸收范围之内 (参见表 1 末栏), 可以得到准共振或共振 Raman 光谱, 提高信号的灵敏度. 因此所有 Raman 实验都采用 479.5nm 作为激发线.

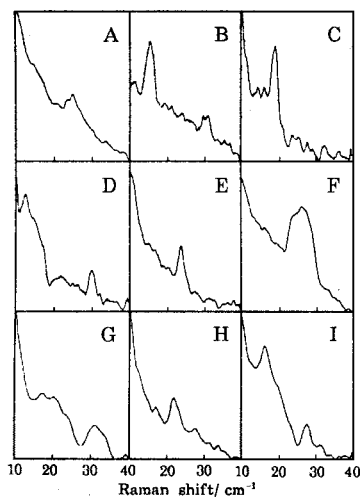


图 1 量子点玻璃的低频 Raman 散射谱

Fig.1 Low frequency inelastic Raman scattering of different quantum dots glass samples

2 实验结果和讨论

CdS/SiO₂ 复合材料的低频 Raman 散射测试结果见图 1. 从大多数 CdS/SiO₂ 复合材料样品的低频 Raman 谱图中都可以找到低频非弹性 Raman 散射峰, 证明在这些样品中存在着粒径分布较为集中的 CdS 纳米粒子. 但对不同的样品, 低频 Raman 散射峰的峰强度和数目相差很大. 如样品 F 的低频 Raman 谱图上就有一个强度相当大的 Raman 散射峰, 而样品 G 的 Raman 散射峰则弱得多. 有过多低频峰的谱图, 往往为散射峰的指认工作带来相当大的困难. 绝大多数样品的低频 Raman 散射频移在 15 ~ 35cm⁻¹ 之间, 从下文分析可知, 其所对应样品中 CdS 纳米粒子的粒径应该在 2 ~ 10nm 的范围以内.

2.1 低频 Raman 散射峰的指认

对 CdS/SiO₂ 复合材料进行 TEM 观察表明, 复合材料中的 CdS 颗粒基本上是纳米级的球形颗粒^[12]. 此时其低频 Raman 散射频移应由以下两种晶格声学模给出^[13]:

(1) 低能表面模式 (lowest energy surface mode)

$$\omega_t = 1.01v_t/dc \quad (1)$$

(2) 低能呼吸模式 (lowest energy breathing mode)

$$\omega_s = 0.73v_l/dc \quad (2)$$

式中 c 为真空中光速, d 为纳米粒子的粒径, v_l 是 CdS 晶体的纵波声速 (4200ms^{-1}), v_t 是 CdS 晶体的横波声速 (1830ms^{-1}). 对一个低频 Raman 散射峰而言, 首先必须要正确判定其低频晶格声学模式, 然后方可根据峰位利用公式 (1) 或 (2) 求算出其所对应的纳米粒子平均粒径. 这就是说, 某一些样品低频 Raman 谱图上的多个 Raman 散射峰并不一定代表了不同粒径的 CdS 纳米粒子, 而可能仅仅是来源于相同粒子不同的低频晶格声学模式. 文献 [13] 指出, 由于低能表面振动是退偏振模式, 而低能呼吸振动则是偏振振动模式, 如果将入射激光的偏振方向转动 90° [配置由 $x(z, zx)y$ 改为 $x(y, zx)y$], 那么低能呼吸模式的散射峰将从谱图上消失, 而低能表面模式的散射峰依然存在. 照此方法进行实验, 如图 2 所示, 样品 B 的谱图中低频 Raman 散射峰 (15.5cm^{-1} 和 31.1cm^{-1}) 在入射光的偏振方向改变 90° 之后并未消失, 因而可认为这两个散射峰都归属于低能表面模式. 反之, 样品 C 的谱图 (图 2 右) 中, 入射光改变偏振方向之后就再也找不到明显的低频 Raman 散射峰. 也就是说, 原 19.1cm^{-1} 散射峰可以归属于低能呼吸模式.

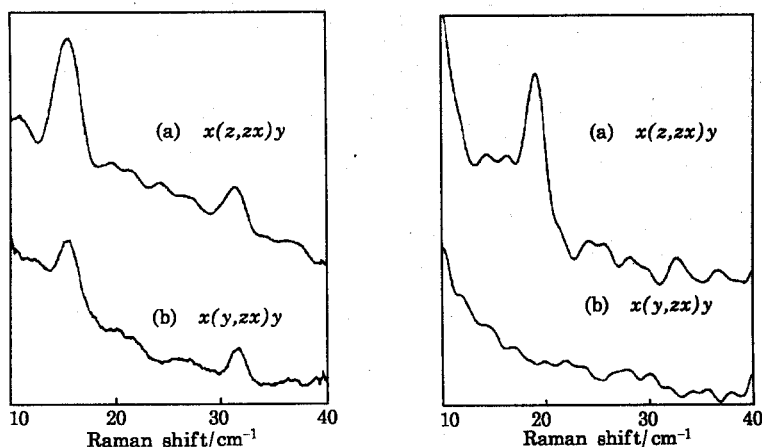


图 2 样品 B(左) 和样品 C(右) 两种不同激发光偏振方向的 LOFIRS 谱

Fig.2 Low frequency inelastic scattering of sample B (left) and sample C (right) for (a) vertical (z) and (b) horizontal (y) polarization of the exciting light

需要说明的是, 本文公式 (1)、(2) 中所用的系数 1.01 和 0.73 与文献 [13] 中有所区别. 其原因在于, 文献 [13] 使用公式 (1) 和 (2) 对同样样品计算得到的 CdS 粒子平均粒径数据并不相等, 只是不同样品由两个公式分别得到的结果之间的比值大致相同 (约为 1.5). Champanon 等人对这一问题并未深究, 仅把计算出的两种不同粒径结果加以平均作为最终结果. 而在我们大多数的 LOFIRS 谱图中, 两种低频振动模式的散射峰并不是同时出现. 考虑到此系数是由实验测得的经验常数, 本文采用了对文献 [13] 中公式的系数进行平均校正的方法来处理实验数据. 这与文献 [13] 所用方法并不矛盾, 又能在我们的实验基础上得到更为准确一致的粒径数据. 以下的数据处理结果证明了这一点.

表 1 CdS 微晶的粒径测量结果

Table 1 Results of the particle size of the CdS microcrystallites determined by LOFIRS

Sample	CdS wt%	LOFIRS peak	Particle diameter/nm		Absorption edge
		cm ⁻¹	LOFIRS	TEM	nm
A	0.9	26.5 ^b	3.9		450
B	5.0	15.5 ^a	4.0	2 ~ 6	453
C	12	19.1 ^b	5.4	5 ~ 6	464
D	20	15.0 ^b	6.8	5 ~ 8	480
E	0.9	24.7 ^a	2.5		387
F	5.0	27.4 ^b	3.7		445
G	7.4	22.0 ^b 31.8 ^b	3.9		450
H	20	23.8 ^b	8.6	6 ~ 9	486
I	5.0	18.6 ^a 28.5 ^a	2.7	2 ~ 3	410

s-lowest energy surface mode b-lowest energy breathing mode

部分样品的低频 Raman 散射谱图中有多个明显的低频散射峰，并且频移较高的峰值往往恰好是频移较低散射峰的两倍，这时可以认为较高频移的散射峰很可能是较低频移散射峰的二级散射峰(倍频)。例如样品 D 的谱图中所呈现的 30.1cm⁻¹ 散射峰和 15.0cm⁻¹ 处的宽峰，在相同的实验条件下仅改变入射光的偏振方向扫谱，发现两者同时消失，可见这两个散射峰应该都是起源于纳米粒子的低能呼吸模式。为此，我们认为 30.1cm⁻¹ 散射峰是 15.0cm⁻¹ 散射峰的二级散射峰，计算样品 D 中 CdS 粒子平均粒径时应以 15.0cm⁻¹ 的散射峰为准。同时，样品 B 的散射峰皆为低能表面模式 Raman 散射峰(图 2)，并且 31.1cm⁻¹ 散射峰恰好是 15.5cm⁻¹ 散射峰频移的两倍，也是二级散射峰，计算平均粒径时应以 15.5cm⁻¹ 散射峰为准。样品 H 的谱图存在有 23.5cm⁻¹ 的散射峰，更低频处虽未观察到 Raman 散射峰，然而它很可能是被瑞利散射掩盖了。从电镜观察及其 CdS 含量判断，其粒径应当比较大，我们现在把 23.5cm⁻¹ 散射峰作为二级散射峰处理，计算得到的平均粒径与其它方法获得的实验结果符合得更好。

2.2 低频 Raman 散射测定 CdS 微晶的平均粒径

CdS 晶体声速的文献值为 $v_l=4200\text{ms}^{-1}$ 和 $v_t=1830\text{cm}^{-1}$ [13]。将归属于两种不同振动模式的 Raman 散射峰位分别代入公式 (1) 和公式 (2)，可以计算出每一个样品中 CdS 纳米粒子的平均粒径。计算结果见表 1 第四列。把采用 LOFIRS 法计算得到的结果和透射电镜的观察结果相对照可以看出，两种方法所得结果之间出入不大，有较好的对应关系。

联系样品的 CdS 含量来分析 CdS 微晶的粒径测量结果就可以发现：(1) 无论是采用盐酸还是硝酸作为催化剂，同一制法的系列样品中 CdS 粒子的平均粒径都随着 CdS 重量百分含量的增加而增大。而且，以硝酸作催化剂的系列样品的粒径变化幅度更大。(2) 对于常规的制备方法而言，提高石英凝胶中半导体掺杂物的含量与控制样品中半导体微晶的粒径，难以做到两全。为了更好地控制高 CdS 掺杂量样品中 CdS 的粒径，就需要对制备方法进行有针对性的改进。(3) 采用微乳法制备的样品 I 中的 CdS 平均粒径 (2.7nm) 明显小于相同 CdS 掺杂量的仅用硝酸作催化剂的样品 F(3.8nm) 和用盐酸作催化剂的样品 B(4.0nm)。可见，采用 Triton X-100 作为表面活性剂的微乳法对控制样品中 CdS 粒子的粒径相当有效。

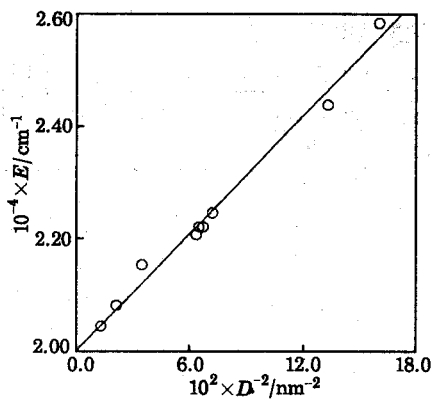


图3 量子点玻璃吸收边界能量与 CdS 纳米粒子粒径平方倒数的关系图

Fig.3 Energy of absorption edges as function of the inverse of the square of the diameter of the CdS nanocrystallites

平均粒径数据和紫外可见吸收光谱的吸收边界数据进行比较, 可以非常明显地看出样品紫外可见光谱吸收边界的蓝移量随样品中半导体微晶粒径的减小而增加的规律。

Efros 等从理论上证明, 半导体掺杂的量子点玻璃材料, 其吸收边界的能量 E 与半导体颗粒粒径 D 之间存在着关系式^[14]:

$$E = E_g + KD^{-2} \quad (3)$$

式中 E_g 为体相半导体的吸收边界, K 是与电子和空穴的约化质量 (reduced mass of the electron and hole) 有关的常数. 对我们的样品作吸收边界能量 (E) 与 CdS 粒子平均粒径平方倒数 ($1/D^2$) 的关系图 (图 3), 可以得到较好的直线关系, 说明结果与文献报导的理论关系式相符^[14,15].

致谢: 本论文得到了桂琳琳、郭国霖两位教授的指导和帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Jain R K, Lind R C. *J. Opt. Soc. A*, **1983**, *73*:647
- 2 Potter B G, Simons J H. *Phys. Rev. B*, **1988**, *17*(12): 10838
- 3 Hall D W, Borrelli N F. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1988**, *5*:1650
- 4 Fuya Y, Parker J M, Anslie B J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1988**, *21*:S82
- 5 Yumoto J, Fukushima S, Kubo K. *Opt. Lett.*, **1987**, *12*:832
- 6 Warnack J, Awschalom D D. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *48*:425
- 7 Champagnon B, Boukenter A, Duval E, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, *94*:216
- 8 Ferriari M, Champagnon B, Barland M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *151*:95
- 9 王凯旋, 王小勇, 汪传宝等. *物理化学学报*, **1995**, *11*:5
- 10 Duval E, Boukenter A, Champagnon B. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*(19): 2052
- 11 王凯旋, 魏 罡, 黄建滨等. *光散射学报*, **1995**, *7*(2-3): 92
- 12 黄建滨, 戴庆红, 郭国霖, 桂琳琳. *物理化学学报*, **1996**, *12*:621

- 13 Champagnon B, Andrianasolo B, Duval E. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94(7): 5237
- 14 Efros Al L, Efros A L. *Sov. Phys. Semicond.*, 1982, 16:772
- 15 Baranov A V, Bobovich Ya S, Petrov V I. *J. Raman Spectrosc.*, 1993, 24:767

Low Frequency Raman Scattering of CdS Nanocrystallites Embedded in Silicate Glasses

Yu Gang Wang Kaixuan Huan Jianbin Zhao Biying
(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Small size CdS crystal doped silica glasses were prepared by sol-gel process. The results showed that the CdS microcrystal sizes can be calculated from the peaks in their low frequency inelastic Raman scattering spectra (LOFIRS). Two types of the vibrational modes were discriminated by the polarized spectra. The second-order Raman scattering peaks were assigned from the experimental results. The results of average particle sizes from LOFIRS can correspond to those from TEM. The blue shift in the optical absorption of the obtained glasses was closely related with the size of CdS microcrystallites. The experiment verified that there was a good inverse proportion relationship between the energy of absorption edges and the square of the size of CdS nanocrystallites.

Keywords: LOFIRS, Raman scattering, CdS nanocrystallites, Particle size characterization