

研究简报 ·

足球状 CdS 微米球的合成与发光性能的初步研究

陶新永^{a, b} 张孝彬^{*, a, b} 程继鹏^b 黄宛真^{a, b}
李 昱^b 李 婷^b 罗君航^b 罗志强^{b*}

(^a 浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

(^b 浙江大学材料科学与工程系 杭州 310027)

摘要 应用化学水浴沉淀法,合成了具有特殊形貌的由纳米颗粒组成的 CdS 微米球,通过改变反应温度实现了对产物尺寸的控制. XRD 测试结果表明生成产物为结晶良好的六角结构 CdS, PL 谱测试说明了产物有较好的光致发光性能. 利用 TEM, SAED, FEG-SEM 和紫外吸收谱分析等测试手段对其结构和形成机理进行了研究.

关键词 CdS, 微米球, 化学水浴沉淀法

Formation and Optical Property of “Football-like” CdS Micro-spheres

TAO, Xin-Yong^{a, b} ZHANG, Xiao-Bin^{*, a, b} CHENG, Ji-Peng^b HUANG, Wan-Zhen^{a, b}
LI, Yu^b LI, Ting^b LUO, Jun-Hang^b LUO, Zhi-Qiang^b

(^a State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(^b Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Novel CdS micro-spheres consisting of many nanoparticles have been synthesized by a simple chemical bath deposition method. The size of CdS micro-spheres can be controlled by changing the synthesis temperature. XRD and PL spectra show that the as-prepared CdS micro-spheres have a high crystallinity and a good optical property. TEM, SAED, FEG-SEM and UV-Vis were used to investigate the micro-structure and the formation mechanism of the CdS micro-spheres.

Keywords CdS, micro-sphere, chemical bath deposition

半导体纳米粒子以其独特的物理化学特性,在近 20 年来已经倍受关注,有关的研究领域十分广泛. 由于半导体纳米粒子的特殊光电性能与其尺寸和形态有很大联系,因此纳米晶粒子的可控合成与自组装是当前研究的众多热点之一^[1]. CdS 是典型的 II-VI 族半导体,具有优异的光电转换特性. 采用新兴的纳米技术将 CdS 纳米化以后,能赋予这种功能材料既有别于体相材料又不同于单个分子的特殊性质. 量子尺寸效应可使 CdS 的能级改变、能隙变宽、吸收和发射光谱向短波方向移动. 纳米粒子的表面效应引起 CdS 纳米微粒表面原子输运和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化,对其光学、电学性质等具有重要影响. 因此 CdS 在催化、非线性光学、磁性材料等新材料方面有广

阔的应用前景^[2]. 目前合成 CdS 纳米材料的方法有很多:胶体化学法^[3]、微乳液法^[4]、水热法^[5]、前驱体热分解法^[6]、物理气相沉积法^[7]、模板法^[8]、人工活性膜法^[9]等多种. 本文报道了利用简单的化学水浴沉淀法,首次在较低温度下合成了外形酷似足球的由纳米粒子组成的 CdS 微米球,同时也对 CdS 微米球的形成机理及发光性能进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 试剂和主要仪器

分析纯 CdCl₂ · 5H₂O; 分析纯 CH₃CSNH₂ (TAA); 分析纯盐酸. 场发射扫描电子显微镜 (Sirion, FEI); 透射电子显微镜

* E-mail: zhangxb@zju.edu.cn

Received February 1, 2004; revised May 12, 2004; accepted June 21, 2004.

国家自然科学基金 (No. 59872030) 资助项目.

(JEM-200CX, 160 kV); 荧光分光光度计 (Hitachi F-4500); X 射线衍射仪 (D/max-rA, Cu K α); 小角 X 射线衍射数据在 Rigaku D/Max22550/PC (Cu K α) 型 X 射线粉末衍射仪上采集。

1.2 实验方法

首先将适量 0.5 mol L^{-1} HCl 溶液滴入到 $10 \text{ mL } 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ CdCl $_2$ 溶液中, 边加入边搅拌得到溶液 A。称取 0.6 g TAA 溶解于 10 mL 去离子水中, 然后将 TAA 溶液加入到无色溶液 A 中, 磁力搅拌 20 min 后将混合液置入水浴锅中加热 10 min 后得到浅黄色溶液, 继续加热一定时间后得到桔黄色沉淀, 水浴温度为 $40 \sim 90$ 。以 2500 r/min 的速度离心分离沉淀, 去离子水洗涂沉淀 $2 \sim 4$ 次后在 30 烘干得到最终产物。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

对 50 下反应 24 h 合成产物进行了场发射扫描电子显微镜 (FEG-SEM) 分析, 如图 1a 和图 1b 所示, 合成产物为球状, 直径分布在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间, 外形与足球十分相似。图 1c 和图 1d 是该足球状产物高能超声处理后的截面图。从图 1c 中可以明显看出这些微米球内部为许多更小的颗粒组成 (图 1d)。这些小颗粒呈发散状堆积排列而形成足球状颗粒, 其具体形成过程见 2.4 节。

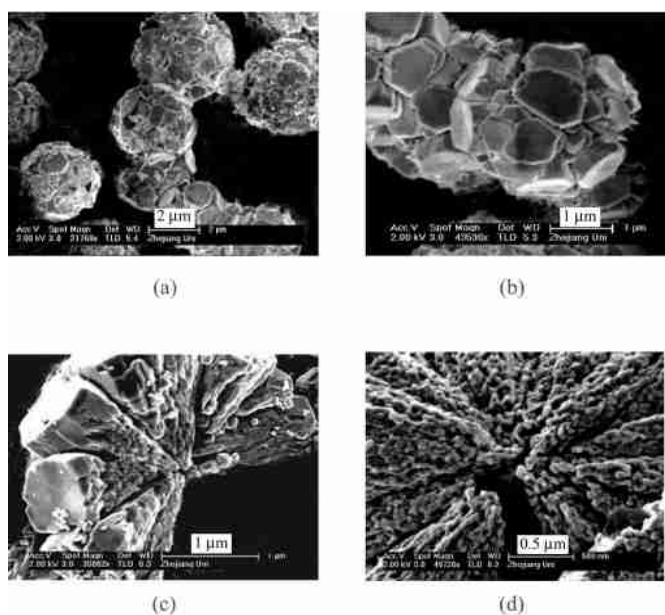


图 1 CdS 球被打开前后代表性的 FEG-SEM 照片

Figure 1 Typical FEG-SEM images of as-prepared CdS sphere and opened CdS sphere

2.2 XRD 测试

X 射线衍射 (XRD) 数据表明 (图 2a), 所得产物为六角晶系 CdS, 晶格常数: $a = 0.4132 \text{ nm}$, $c = 0.6710 \text{ nm}$, 与 JCPDS

卡片中 No. 75-1545 十分接近, 而且没有任何杂质峰的存在, 说明了产物具有较高的纯度。而在如此低的温度下合成了结晶完好的六角 CdS 是很值得一提的, 因为按照 Rhee 等的报道, 当 CdS 从无定形态转变为六角晶系时需要 > 160 的高温, 当温度高达 240 时产物才能完全转化为六角晶系^[10]。同时, 采用了小角 XRD 来测定纳米颗粒的大小, 利用小角 XRD 确定粒径的优点是它测定的是介观状态下的平均粒径, 可减小由于颗粒大小不均匀而带来的误差^[11]。图 2b 是合成的产物在 $0.5 \sim 10$ 范围内的小角 XRD 图谱, 从图中可以看到在 0.9 左右有一个相对强度较高的衍射峰出现, 用 Bragg 方程: $d = a / (2 \sin \theta)$ 计算出纳米晶的尺寸分布在 10 nm 左右。

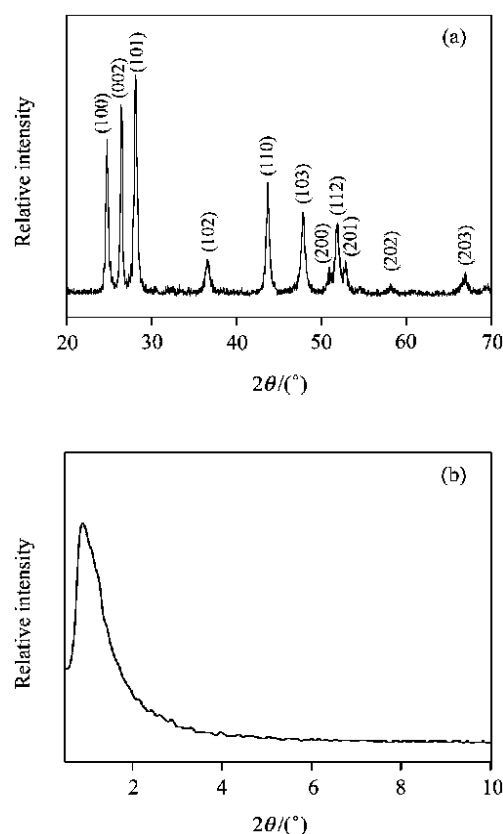


图 2 60 时反应 24 h 合成所得产物的代表性 XRD 图谱

Figure 2 Typical XRD pattern of as-prepared sample synthesized at 60 after 24 h reaction

2.3 紫外吸收谱测试

图 3 是不同反应时间内产物溶液的室温紫外吸收谱图。无色溶液 A 在 40 加热 10 min 后就能得到一种浅黄色溶液 B, 其紫外吸收谱图中在 450 nm 处出现一特征吸收峰, 这与文献报道一致^[12], 说明了在 40 加热 10 min 后溶液中 CdS 开始成核。随着反应的进行, TAA 可缓慢释放出 S^{2-} 离子, 此过程不可逆, 随溶液中 S^{2-} 离子浓度的增加, CdS 胶体纳米粒子形成^[13]。本实验结果在 450 nm 处吸收峰的出现也证明了这一点。随着反应的进行, 当加热时间增加到 30 min 时, CdS 的吸收峰红移到了 453 nm , 这主要是因为胶体纳米粒子的增

大引起的. 而当反应进行 12 h 后吸收峰则红移到了 482 nm 左右, 这一方面可能是因为胶体纳米粒子的增大, 另一方面是因为内部颗粒的形成.

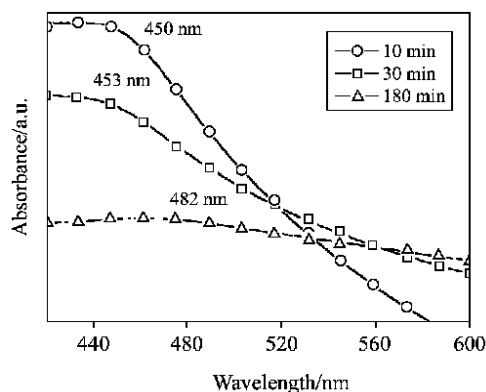
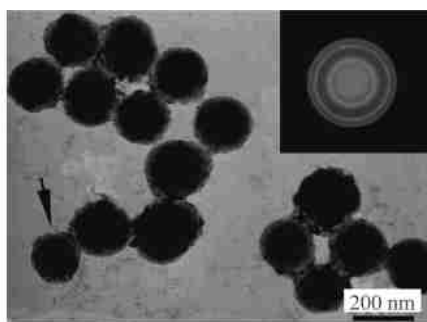


图3 CdS 球的室温紫外吸收谱

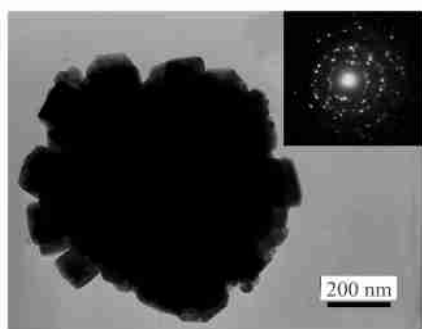
Figure 3 Room temperature UV-Vis spectra of CdS sphere

2.4 CdS 球的形成机制初探

为研究硫化镉球的形成机制, 我们对 60 °C 下不同时间合成的产物进行了 TEM 分析和 SAED 分析, 反应时间为 30



(a)



(b)

图4 温度为 60 °C 时不同时间合成产物的代表性 TEM 形貌图和选区电子衍射图 (SAED)

Figure 4 Typical TEM images and selected area electron diffraction patterns (SAED) of products synthesized at 60 °C after different aging time

(a) 30 min, (b) 300 min

min 时产物为胶体球, 如图 4a 所示, 胶体球直径在 200 nm 左右, 分布较均匀. 插图为箭头所示胶体球的 SAED 图, 边界较清晰的衍射环说明了胶体球中 CdS 多晶的存在, 这一结果与文献 13 相一致. 当反应时间增加到 300 min 时, 从产物的典型代表性 TEM 图可以看出产物球颗粒直径增加 (图 4b), SAED 说明了此时的 CdS 是由晶化程度较高的单晶颗粒组成.

图 5 则简单描述了 CdS 微米球的形成过程, 其形成过程类似于利用 TAA 和 ZnSO_4 合成 ZnS 微米球^[14]. CdS 微米球的形成过程主要包括三个过程: (1) 晶核的形成; (2) 晶核团聚长大形成胶体纳米球; (3) 晶核发育长大同时胶体纳米球发育长大为微米球.

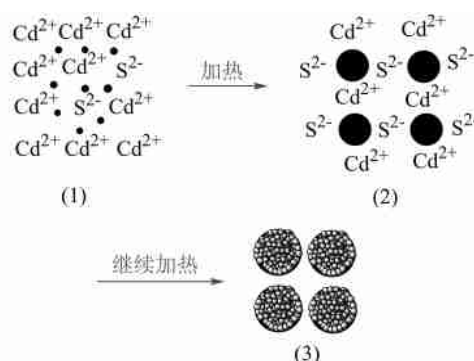


图5 CdS 微米球形成过程简单示意图

Figure 5 A sketch map for the growth of CdS sphere

初始反应液中由于温度较低, TAA 不能充分水解, 因此溶液中 S^{2-} 离子浓度也较低, 溶液为无色透明状. 温度升高, TAA 就释放出大量的 S^{2-} , S^{2-} 与溶液中的 Cd^{2+} 结合形成小晶核, 随着反应的进行, 晶核长大并团聚成为胶体纳米球. 当继续加热时, 胶体球内部 CdS 晶核辐射发育长大为相互堆积的纳米晶粒 (图 1d). 随着加热时间的延长, S^{2-} 离子和 Cd^{2+} 离子进入到 CdS 球内部并沉积在内部颗粒表面的机会较少, 绝大部分只能继续不断的沉积到与溶液直接接触的 CdS 外表面, 因而得到的 CdS 球内部的纳米颗粒尺寸较小, 最终在球表面生成的 CdS 颗粒尺寸较大. 由于 CdS 纳米颗粒在 CdS 胶体球内部和表面“孵化”长大, 因此认为是 CdS 胶体球的存在诱导了足球状 CdS 球的生成.

2.5 反应温度对产物尺寸的影响

图 6 显示出了不同反应温度下合成的 CdS 球的形貌图, 当反应温度为 40 °C 时合成产物全为 CdS 球, 球直径均匀分布在 1.5 μm 左右 (图 6a). 当温度升高为 50 °C 时, 合成的 CdS 球的直径增大到了 2 ~ 2.5 μm , 直径分布仍较均匀 (图 6b). 当温度升高到 60 °C, 球的直径增大到了 3 μm 左右 (图 6c). 可以看出, 当合成温度较低时生成的 CdS 球直径较小且分布较均匀. 合成温度升高为 90 °C 时合成的 CdS 球直径较大, 分布在 4 ~ 20 μm 之间. 而当温度在 35 °C 以下时, 反应 72 h 后产物中只有少量晶化程度较差的 CdS 胶体纳米球的存在, 没有出现类似上述形貌的产物. 这种现象的原因可能是: 当合

成温度升高时 TAA 释放 S^{2-} 速度加快从而使成核数量增加,生长速率加快,CdS 胶体球的直径变大,同时由于成核加快,形成的胶体纳米球在溶液中分布不均一,也导致生成的 CdS 胶体球的直径分布不均匀,随反应时间的延长,这些胶体球进一步发育生长,最终生成了直径较大且不均匀的 CdS 球;当温度较低时,TAA 释放出 S^{2-} 速度较慢,晶核形成速度缓慢,溶液中的 S^{2-} 离子和 Cd^{2+} 离子就有充分的时间扩散到形成的晶核表面,从而可有序地团聚形成 CdS 胶体纳米球,这时生成的纳米球直径较小且分布均匀,但是当温度过低 (< 35) 时,胶体纳米球形成较少且难以发育为微米球。

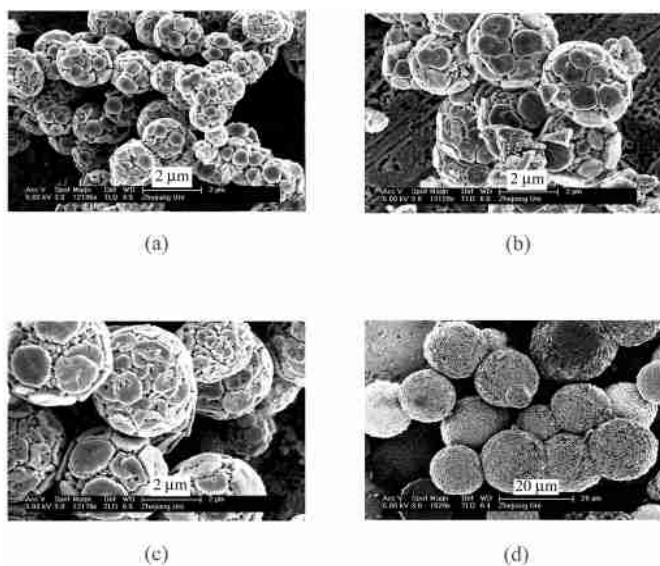


图 6 不同反应温度下合成的 CdS 球代表性 FEG-SEM 照片

Figure 6 Typical FEG-SEM images of CdS sphere prepared at different temperature

(a) 40 ; (b) 50 ; (c) 60 ; (d) 90

2.6 CdS 球的室温光致发光性能研究

根据文献的报道,CdS 微晶的光致发光谱存在两个宽度的发光,高能的发光带(350 ~ 500 nm)为其带隙发光,低能的发光带(500 ~ 700 nm)为其微晶的表面态、杂质与缺陷发光^[15]。图 7 是 40 °C 时反应合成的 CdS 球的室温光致发光谱图,当激发光的波长为 450 nm 时,在属于带隙发光的 483 nm 处出现了较强的蓝光发射峰,相对较窄的半最大值波长(fwhm)说明了产品中杂质和缺陷含量很少^[16]。因此可以说通过简单的低温水浴沉淀法合成的 CdS 球具有较好的光学性能。

3 结论

利用简单的低温化学水浴沉淀法合成了具有类足球形貌的 CdS 微米球,其内部由大量的纳米颗粒呈辐射状排列而成。XRD 测试结果表明生成的微米球为结晶良好的六角结构 CdS 晶体组成,而且通过控制反应温度就可实现对产物尺

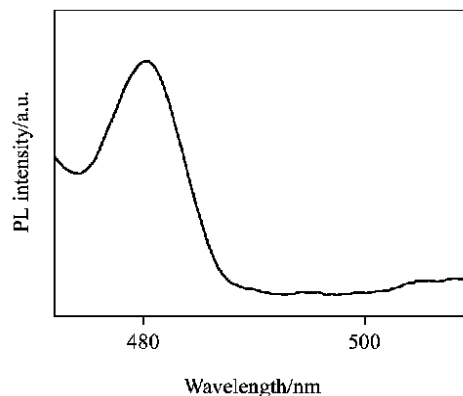


图 7 40 °C 时反应 12 h 合成的 CdS 球的室温光致发光(PL)谱图 ($\lambda_{ex} = 450$ nm)

Figure 7 Photoluminescence emission spectrum recorded at room temperature on CdS sphere synthesized at 40 °C after 12 h reaction ($\lambda_{ex} = 450$ nm)

寸的控制.同时还对 CdS 微米球的形成机制和发光性能进行了初步的研究。

References

- 1 Simmons, B. A.; Li, S.; John, V. T.; McPherson, G. L.; Bose, A.; Zhou, W.; He, J. *Nano Lett.* **2002**, 2, 263.
- 2 Dong, L. F.; Jiao, J.; Coulter, M.; Love, L. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 376, 653.
- 3 Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3183.
- 4 Tricot, Y. M.; Fendler, J. H. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3369.
- 5 Zhang, P.; Gao, L. *Langmuir* **2003**, 19, 208.
- 6 Barrelet, C. J.; Wu, Y.; Bell, D. C.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11498.
- 7 Ye, C.-H.; Meng, G.-W.; Wang, Y.-H.; Jiang, Z.; Zhang, L.-D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10338.
- 8 Zhang, X.-D.; Jin, J.; Yang, W.-S.; Fu, L.-S.; Zhang, H.-J.; Li, T.-J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 532 (in Chinese).
(张晓冬, 靳健, 杨文胜, 符连社, 张洪杰, 李铁津, 化学学报, **2002**, 60, 532.)
- 9 Wu, Q.-S.; Liu, J.-K.; Ding, Y.-P.; Liu, X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1824 (in Chinese).
(吴庆生, 刘金库, 丁亚平, 刘茜, 化学学报, **2003**, 61, 1824.)
- 10 So, W.-W.; Jang, J. S.; Rhee, Y. W.; Kim, K. J.; Moon, S. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 237, 136.
- 11 Zhang, W.-G.; Zhong, Y.; Fan, J.; Sun, S.-Q.; Tang, N.; Tan, M.-S.; Wu, L.-M. *Sci. China, Ser. B* **2003**, 33, 66 (in Chinese).
(章伟光, 钟昀, 范军, 孙姒巧, 唐宁, 谭民裕, 吴隆民, 中

- 国科学 B 辑, **2003**, 33, 66.)
- 12 Ma, Y.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H.; Shen, W. *Langmuir* **2003**, 19, 9079.
- 13 Libert, S.; Gbía, D. V.; Matijevic, E. *Langmuir* **2003**, 19, 10679.
- 14 Eshuis, A.; van Elderen, G. R. A.; Koning, C. A. J. *Colloids Surf. A* **1999**, 151, 505.
- 15 Wang, Y.; Suna, A.; Mchagh, J. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6927.
- 16 Bagnall, D. M.; Ullrich, B.; Sakai, H.; Segawa, Y. *J. Cryst. Growth* **2000**, 214, 1015.

(A0402013 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)