

CdS/SiO₂ 纳米棒核/壳结构的制备和发光性能*

匡汉茂^{1,2} 邓兆祥¹ 李春辉¹ 孙晓明¹ 庄京¹ 李亚栋¹

(¹ 清华大学化学系, 北京 100084; ² 江西井冈山师范学院化学系, 吉安 343009)

摘要 利用在醇介质中氨水催化水解硅酸乙酯 (TEOS) 制备 SiO₂ 来包覆半导体 CdS 纳米棒而形成 CdS/SiO₂ 核/壳结构. 通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 证实 SiO₂ 包覆壳层为非晶, 且壳层厚度随 TEOS 浓度的增大而增加, 在 10 ~ 30 nm 之间. 并研究了其紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 和荧光发射光谱 (PL) 的性质.

关键词: 核壳结构, CdS 纳米棒, 半导体, 复合结构, 发光光谱

中图分类号: O649.4

纳米材料因其量子限制效应和尺寸效应而具有很多独特的物理和化学性质. 硫化物半导体如 CdS 具有较窄的禁带宽度 ($E_g = 2.5 \text{ eV}$), 对可见光敏感而广泛应用于光电领域. 通过控制 CdS 的尺寸可以人为地对其禁带宽度进行调节, 从而可以改变其发光性质. 但它不稳定, 易被光解. 另外, CdS 纳米粒子的表面缺陷也会严重影响其发光效率. 解决这些问题的方法有表面修饰, 如表面螯合或衍生、半导体偶合、贵金属表面沉积、表面敏化和金属离子掺杂等^[1-2]. 这些方法可以扩展其光谱响应范围, 有效阻止表面缺陷引起的电荷复合^[1-2]及可能存在的非辐射俄歇光电离现象^[3]. 由于 SiO₂ 表面的硅羟基使它非常适合用于材料的表面改性^[4], 如形成各种类型的核-壳结构, 已经报导的有 Fe₂O₃/SiO₂ 和 Ag/SiO₂, Au/SiO₂^[5-7]. 这样, 一方面可以避免纳米微粒发生团聚, 有良好的分散性和耐腐蚀性; 另一方面纳米材料表面包覆 SiO₂ 以后的电、光和催化等性能都有很大的改变, 从而具有广阔的应用前景^[8-11].

本文通过硅酸乙酯 (TEOS) 在醇介质中氨水催化水解生成 SiO₂ 包覆 CdS 纳米棒而形成 CdS 纳米棒的核/壳结构. 并研究了 CdS 纳米棒在包覆前后光谱性质的变化.

1 实验部分

1.1 核/壳结构的合成

CdS 纳米棒的制备方法同文献[5]: 将 Cd 粉 (99.999%) 和 S 粉 (99.999%) 按等摩尔比混合均匀加入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 加入乙二醇至总体积的 70%, 在 120 ~ 190 °C 反应 3 ~ 6 h. 反应结束待反应釜自然冷却后, 过滤出沉淀产物, 分别用二次水和乙醇洗涤数次, 置于真空烘箱中 60 °C 下干燥 2 h.

SiO₂ 的生成和包覆: 称取上述制得的 CdS 纳米棒样品 0.10 g, 加入 200 mL 异丙醇, 超声 20 min, 加入 18.0 mL 去离子水和 10.5 mL 浓氨水, 快速加入一定量的硅酸乙酯 (TEOS) 在室温下搅拌 24 h, 经抽滤、水洗和乙醇洗后于 70 °C 下干燥 4 h 即得最终产物. 所用试剂均为分析纯. 实验中包覆的实验条件列于表 1.

1.2 产物的表征

CdS 纳米晶和最终产物 CdS/SiO₂ 的物相分析在 Bruker D8 advance X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu K α , $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 上进行, 使用日本 Hitachi-800 透射电子显微镜 (TEM) 观察产物的形貌和粒径, 用 Hitachi U-2001 紫外可见分光光度计测量样品 (超声分散在乙醇中) 的可见吸收, 在 Perkin Elmer LS50B 荧光光谱仪上测量粉末样品的光致发光性质.

2 结果与讨论

表 1 CdS/SiO₂ 核壳结构的包覆条件Table 1 Conditions for the preparation of CdS/SiO₂ core/shell structures

Sample No.	$V((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ cm ³	$V(\text{H}_2\text{O})$ cm ³	$V(\text{NH}_4\text{OH}^a)$ cm ³	$V(\text{TEOS})$ cm ³
2#	200	18.0	10.5	0.1
3#	200	36.1	10.5	0.6
4#	200	36.1	10.5	2.0

^{a)}Concentrate aqueous solution of ammonia

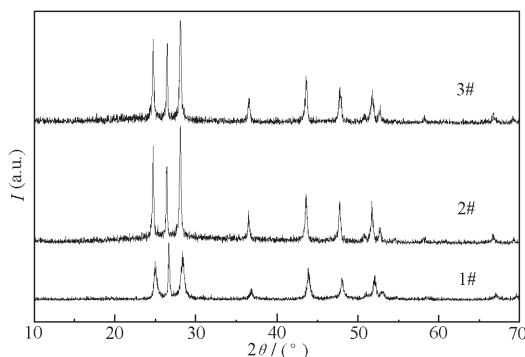


图 1 CdS 纳米棒及其所形成的核壳结构的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the samples

1#, CdS nanorods; 2# and 3#, SiO₂ coated CdS nanorods

图 1 为 CdS 纳米棒和 CdS/SiO₂ 核壳结构的 XRD 图, 从图中可知所得 CdS 棒具有六方纤锌矿结构, 由于没有出现与 SiO₂ 相对应的衍射峰, 故得知 CdS 纳米棒外包覆的 SiO₂ 可能为非晶. 图 1 中 1# 样品在 27° 左右的 (002) 衍射峰宽度相对较窄是因为样品具有棒状形貌, 沿 (001) 方向取向生长. 另外, CdS 样品在包覆后其 XRD 衍射峰相对强度

发生了变化(见图 1 中 2#, 3#), 4# 样品的 XRD(图 1 中未给出) 与 2# 和 3# 类似, 说明在较长时间的超声和包覆处理过程中 CdS 的形貌发生了一定的变化, 其长径比变短, 我们在 TEM 观察中可以明显看出这些变化. 图 2 中给出了 CdS 包覆 SiO₂ 后的 TEM 照片, 进一步证实了在 CdS 纳米棒上均匀地包覆了一层 SiO₂, 形成核壳结构. 包覆层随着 TEOS 浓度的增加而增厚, 对 2# 和 3# 样品, 包覆层的厚度分别大约为 2~5 nm(2#), 10~30 nm(3#), 当 TEOS 的浓度继续增大, 包覆层的厚度增加的同时还出现单独析出 SiO₂ 球状颗粒, 见图 2 中的 4#. 图 3 为 1#、2# 和 3# 样品的吸收光谱, 从中可以看出包覆有 SiO₂ 的 CdS 纳米棒的吸收峰位置没有明显的变化, 由于测量过程中样品的浓度不能确定, 所以吸收强度随 SiO₂ 层厚度的增加有所增加, 变化的可能是由于浓度不同引起的.

图 4 给出了样品 1#, 2# 和 3# 的荧光激发和发射谱. 使用 478 nm 的激发波长, 得到的 CdS 纳米棒(1#) 的荧光发射谱在 536 nm 处有一明显的发射峰, 与文献中报导的基本一致. 对于包覆有少量 SiO₂ 的 2# 样品在同样的条件下, 其发射谱线和 1#

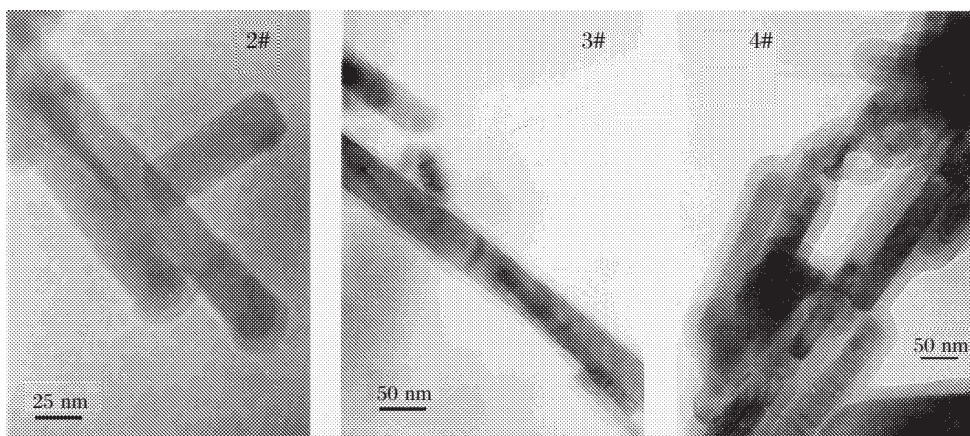


图 2 表 1 中样品 2#、3# 和 4# 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the samples 2#, 3# and 4# in Table 1

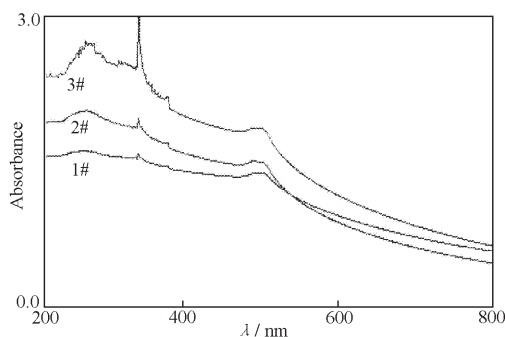


图3 CdS 纳米棒及所形成的核壳结构的紫外可见吸收曲线

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of the samples

1#, CdS nanorods; 2# and 3#, SiO₂ coated CdS nanorods

峰形相似, 但强度明显增加, 且最强峰蓝移至 527 nm. 荧光强度增加的原因可能是包覆 SiO₂ 薄层后一方面阻止了 CdS 表面缺陷所引起的电子-空穴复合, 从而减少了无辐射跃迁的几率; 另一方面表面的包覆也阻止了 CdS 价带电子发生无辐射俄歇光电离的可能性^[3], 从而进一步提高了 CdS 的发光效率. 当 SiO₂ 层厚度进一步增加时(3#样品), 其发射谱强度反而减少, 发射谱形状与纯 CdS 相似, 但最高发射峰蓝移至 529 nm 处, SiO₂ 包覆层更厚的 4# 样品的荧光谱与 3# 类似, 但强度比 3# 样品更小. 一方面表面过厚的非晶 SiO₂ 层可能会阻挡 CdS 对光的有效吸收和发射; 另一方面过厚的 SiO₂ 壳层会使纳米粒子发生团聚(见图 2 中 4# 样品的电镜照片), 从而降低荧光激发和发射的效率^[8]. 因此, 在 CdS 表面包裹一层适当厚度(10 nm 以下)的 SiO₂, 形成核/壳结构, 可以提高 CdS 的荧光效率.

3 结 论

本研究表明, 通过改变包覆条件可以获得具有不同包覆层厚度的 CdS/SiO₂ 核壳结构. 光致发光研究表明, 只有当包覆层厚度适当时才能明显提高核/壳结构的发光效率, 过厚的包覆会降低 CdS 纳米棒的发光强度, 同时导致纳米晶的团聚. 本文所描述的方法可以有效控制 SiO₂ 壳层的厚度, 从而可以进一步研究核壳结构的发光性能随包覆层厚度

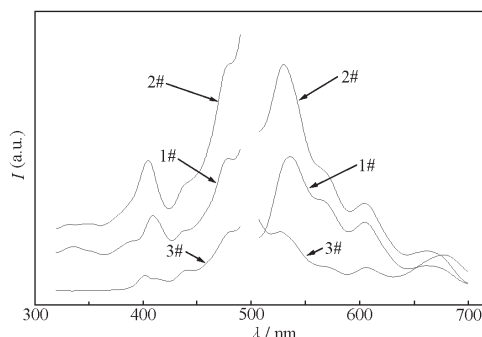


图4 CdS 纳米棒及所形成的核壳结构的荧光激发和发射谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of the samples

1#, CdS nanorods; 2# and 3#, SiO₂ coated CdS nanorods

及组成的影响, 并可以用于其它类似核壳结构的合成.

References

- 1 Yang B, Huang J M, Hao E C, Shen J C. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1997**, **18**(7): 1219 [杨 柏, 黄金满, 郝恩才, 沈家骢. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(7): 1219]
- 2 Wang C Y. Ph. D. Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2000 [王翠英. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2000]
- 3 Nirmal M, Brus L. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, **32**: 407
- 4 Dong P. *Prog. Nat. Sci.*, **2000**, **10**(3): 201 [董 鹏. 自然科学进展 (*Ziran Kexue Jinzhan*), **2000**, **10**(3): 201]
- 5 Li Y D, Liao H W, Ding Y, Fan Y, Zhang Y, Qian Y T. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**: 1382
- 6 Hardikar V V, Matijeic E. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2000**, **221**: 133
- 7 Ohmori M, Matuevic E. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1993**, **160**: 288
- 8 Liz-marzan L M, Philipse A P. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1995**, **176**: 459
- 9 Park W, Wagner B K, Russell G, Yasuda K, Summers C J, Do Y R, Yang H G. *J. Mater. Res.*, **2000**, **15**(11): 2288
- 10 Kortan A R, Hull R, Opila R L, Bawendi M G, Steigerwald M L, Carroll P J, Brus L E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 1327
- 11 Hoener C F, Allan K A, Bard A J, Campion A, Fox M A, Mallouk T E, Webber S E, White J M. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 3812

Synthesis and Photoluminescent Properties of CdS/SiO₂ Nanorod Core-Shell Structure*

Kuang Han-Mao^{1,2} Deng Zhao-Xiang¹ Li Chun-Hui¹ Sun Xiao-Ming¹ Zhuang Jing¹ Li Ya-Dong¹
 (¹Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084; ²Department of Chemistry, Jingtangshan Normal College, Jián 343009)

Abstract Core/shell structures of CdS/SiO₂ were synthesized through the ammonium hydroxide catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) in alcohol media containing pre-synthesized CdS nanorods. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectroscopy and photoluminescence spectroscopy were employed to characterize the obtained core-shell structures. The thickness of the amorphous SiO₂ shell ranges from 10 to 30 nm, and increases with the concentration of the TEOS used. The photoluminescence intensity of the core-shell structures is enhanced for the CdS nanorod samples with only a thin layer (< 10 nm) of SiO₂ shell on the CdS nanorod, and is reduced for the sample with a thicker SiO₂ shell. Possible reasons contributing to the variations of the photoluminescence were discussed.

Keywords: Core shell structure, CdS nanorods, Semiconductor, Composite structure, Photoluminescence

Received: September 12, 2001; Revised: January 9, 2002. Correspondent: Li Ya-Dong (E-mail: ydli@tsinghua.edu.cn). *The Project Supported by NSFC (59872038)

(上接 445 页)

中国化学会 2002 年学术会议报名表

姓 名		性 别		年 龄		民 族	
单 位				职务/职称			
地 址				邮政编码			
联系电话				传 真			
电子信箱							
论文题目						范 围	
备 注							

*每人一表可以复制