

微乳状液中 CdS 超微粒制备与光学特性研究*

李守田 邹炳锁 张 岩 肖良质 李铁津
吉林大学化学系,长春 130023

赵家龙 张继森 黄世华 虞家琪
中国科学院长春物理所,长春 130022

(1991年10月22日收到; 1992年3月6日收到修改稿)

采用微乳状液法合成了不同粒径的 CdS 超微粒子, 其粒径在纳米范围内。光谱结果表明, CdS 有明显的量子尺寸效应。首次发现室温下 CdS 超微粒的激发与发射光谱的分立峰结构, 并且还发现, 表面包覆活性剂分子后的 CdS 超微粒, 表面态发光被显著地减弱, 空间限域激子态发射增强, 这可能有助于提高三阶非线性光学响应。

PACC: 7320D, 7855m, 7135, 7840

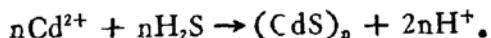
引言

近年来, 半导体超微粒或量子点的合成与表征引起了人们极大的兴趣, 它们的线性和非线性光学特性受到了广泛的研究^[1]。关于 CdS 晶体或体相的研究结果已很多^[2], 对超微粒 CdS 的性质, 如光电化学性质和量子尺寸效应等也已进行了不少工作^[3,4], 积累了很数据, 但同人们对体相 CdS 的认识水平相比, 超微粒结构下的 CdS 电子结构、光响应、光催化特性等方面还有待深入研究。

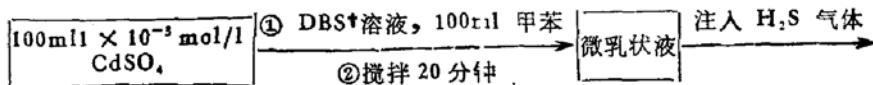
实验部分

1. 样品制备

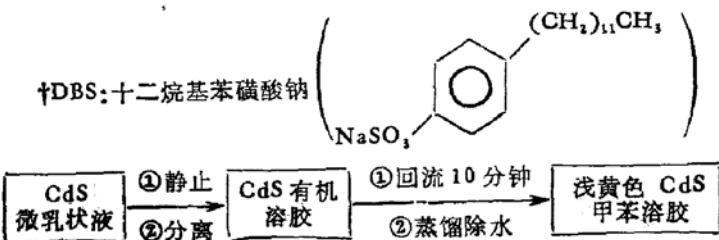
采用微乳状液法^[5], 生成 CdS 超微粒的反立方程式为:



工艺流程如下:



* 国家自然科学基金资助项目和中国科学院长春物理所高激光开放实验室项目。



2. 粒度表征

粒度由小角 X 射线散射确定^[6]。将样品装入毛细管中，在 Rigaku D/max-rA 型 12 kW X 射线衍射仪上用 Cu 靶进行测量。

3. 光谱测试

吸收谱是在岛津 UV-365 型光谱仪上得到的。

激发与发射谱是在 HITACHI F-4000 荧光仪上测得的。

结 果 与 讨 论

1. 吸收光谱

图 1 是 6.0 nm (A), 4.0 nm (B), 2.5 nm (C), 1.0 nm (D) 的 CdS 超微粒吸收光谱。由图 1 可以看到，随着颗粒尺寸的减小，吸收带边发生明显的蓝移，吸收结构变得明显，可以认为，这是量子尺寸效应的结果。

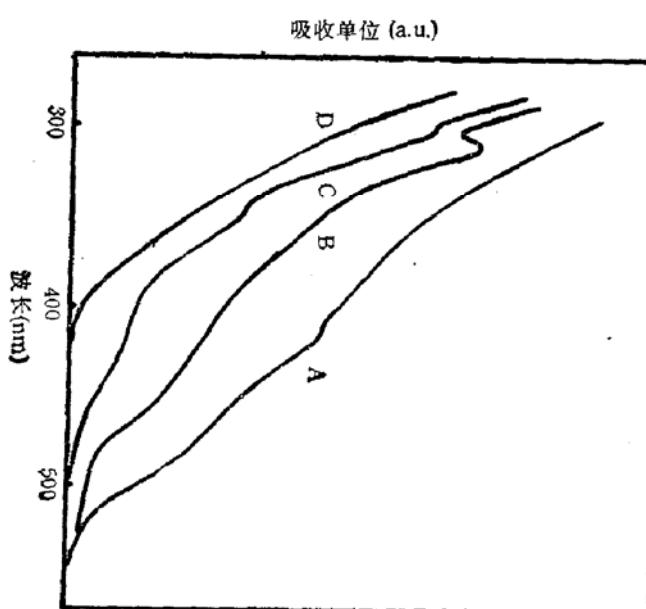


图 1 表面包覆 DBS 的 CdS 超微粒吸收光谱(室温)
· A 6.0 nm, B 4.0 nm, C 2.5 nm, D 1.0 nm

2. 激发与发射光谱

图 2 是样品 B (4.0 nm) 和 D (1.0 nm) 的发射谱。

当颗粒的尺寸接近或小于其体相的激子 Bohr 半径时，强烈的三维空间限域改变了它的能级结构，使导带中自由电子的能级由连续能级变成分立能级，本征带隙增大^[7]。L. E. Brus 曾用有效质量近似计算了超微粒的带隙^[8]。

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r}{R} \right)^{2n},$$

其中，第一项是本征带隙，第二项是限域能，第三项是库仑效应，第四项是极化效应。

Brus 的计算结果表明，对 CdS 超微粒而言，限域能起主导地位，发生明显带边蓝移的粒径为 8.0 nm，这一结果与我们的结果较一致。

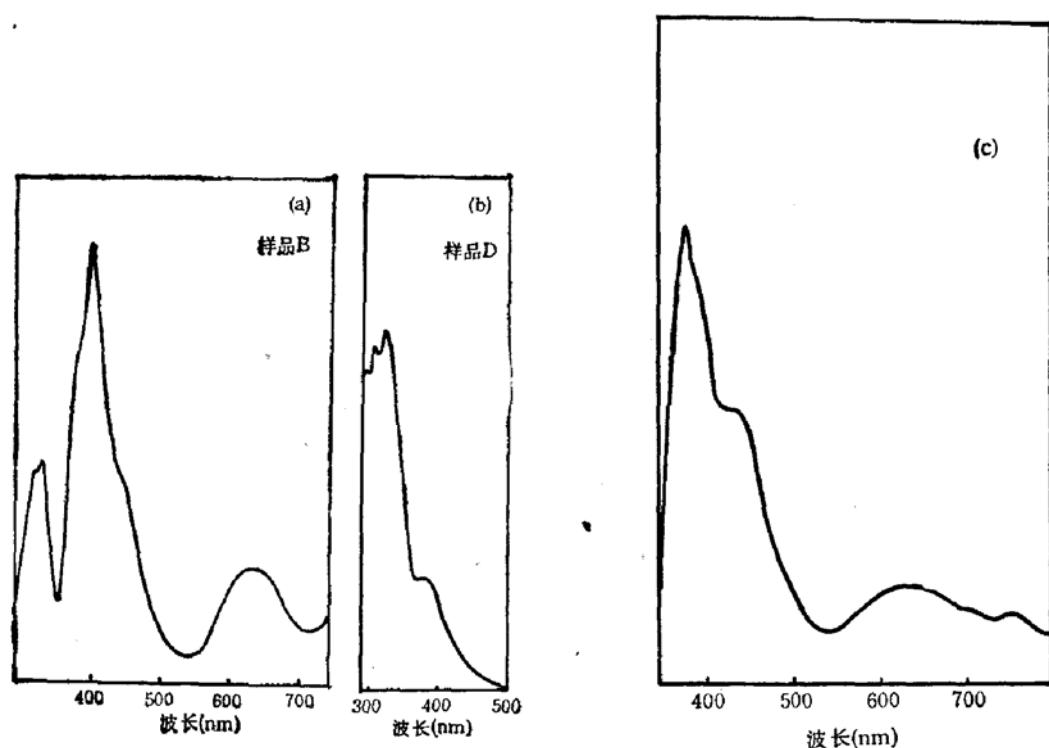


图 2 CdS 超微粒发射谱(室温)
(a) 和 (b) 是 280 nm 激发下 B 和 D 发射 (c) 是 340 nm 激发下 B 的发射谱

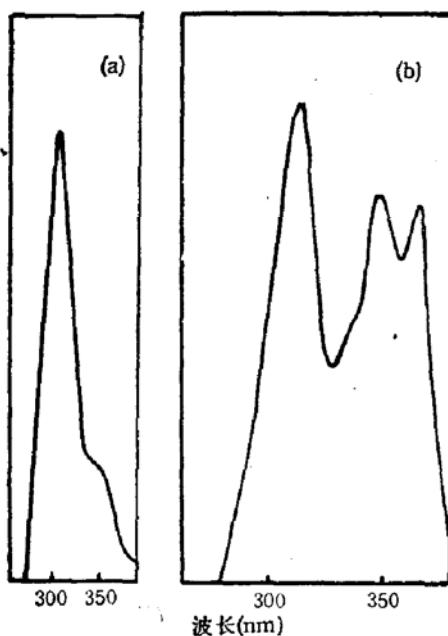


图 3 CdS 超微粒激发谱(室温)
(a) 样品 B 395 nm 发射的激发谱 (b) 样品
D 带边发射的激发谱

图 3 是样品 B 及 D 的激发谱。

从图 2 和图 3 可以看到,无论是发射谱还是激发谱,都有明显的结构,至今未见文献有过报道。这些分立的峰代表内部分立的能级跃迁,如 $1s - 1s'$, $1p - 1p'$, $1d - 1d'$

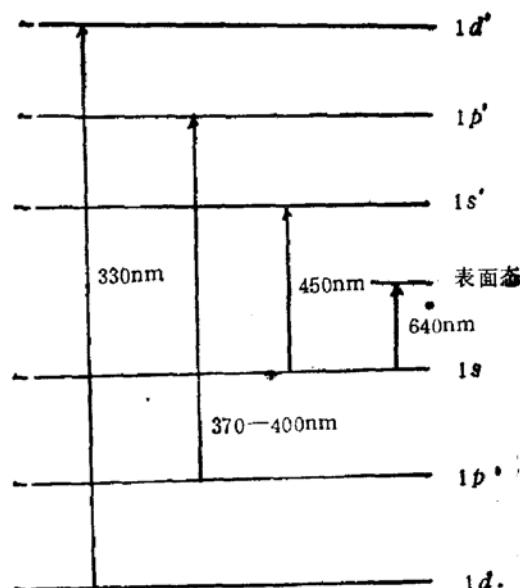


图 4 CdS 超微粒能级结构示意图

等,这在体相材料中是不可能的。在超微粒情况下,由于量子尺寸效应,粒径减小,空间限域引起能级分裂,跃迁选择定则是: $\Delta N = 0$ 及 $\Delta L = 0$ ^[9]。产生激发与发射谱的多峰结构,使得半导体超微粒发射光谱类似于分子光谱特征;而吸收光谱中结构不十分明显是由表面包覆物形成的界面偶极层造成超微粒内 s 、 p 、 d 态的某种程度的混合^[6,10],从而使结构部分消失。

图 2(a) 发射谱包含三种类型的发射: (1) 空间限域激子的基态复合发射 (< 400 nm), (2) 带边发射 (450 nm 左右), (3) 表面态发射 (640 nm 左右)。图 2(b) 发射谱只包含两种类型的发射: (1) 空间限域激子的基态复合发射 (< 340 nm), (2) 带边发射 (380 nm) 无表面态发射。这是 1.0 nm 以下超微粒子除显著的量子尺寸效应外更重要的现象。这一事实证明,表面包覆 DBS 后, CdS 超微粒的表面态被占据,使得表面态发射减小,表面包覆作用随着粒径减小而增大。其中 DBS 的 $-SO_3^-$ 占据了表面电荷捕获中心 S^{2-} 位,使得表面态发射所占比重下降。从图 2(a) 中可以看出,4.0 nm 时,空间限域激子态(带-带)发射所占的比重比表面束缚态发射大得多,这与文献中报道的水相中 CdS 溶胶不同^[11]。CdS 超微粒的表面态发光在许多时候占主要地位,表面态捕获载流子有利于在其表面进行光化学反应,但表面包覆减小了表面态复合后,光生电子空穴以空间限域激子形式存在的比重大大增加,而且表面态寿命要大大长于空间限域激子的寿命, E. Hanamura 通过理论计算预计消除了表面态效应的 CdS 超微粒可能会显示出更大的光学非线性响应^[12]。我们已在 Fe_2O_3 超微粒中发现了这种增强效应^[13], 但对 CdS 超微粒,这方面工作还有待进一步深入。

图 2(c) 是 4.0 nm CdS 在 340 nm 激发下的发射谱,与 280 nm 激发下 1.0 nm 的 CdS 发射谱图形相似(图 2(b))。这表明二者在带边发射属于相同跃迁时,随着粒径减小,能级分立更加显著,相同峰蓝移 70 nm 左右,同时也表明,空间量子数大的能级分立的程度更大。

3. 能级结构

综合图 2 和图 3 激发与发射谱结果,可以认为 4.0 nm CdS 能级结构为: $1s-1s'$ 能级差 2.76 eV 左右 (450 nm), $1p-1p'$ 能级差在 3.10—3.36 eV (相当于 400—370 nm), $1d-1d'$ 能级差 1.94 eV 左右 (330 nm), 表面态与 $1s$ 能级差约 1.94 eV (相当于 640 nm), (见图 4)。体相 CdS 禁带宽度为 2.41 eV, 说明 4.0 nm CdS 超微粒禁带宽度增加 $2.76 - 2.41$ eV = 0.35 eV。发生蓝移。

上述的值是实验值,有一定的误差,精确的结果应有更严格的论证和实验予以确认。A. Henglein 曾根据有效质量近似方法给出过随粒径变化的 $1s-1s'$, $1p-1p'$, $1d-1d'$ 能量差的理论计算值^[11],与我们的结果相近。事实上,我们从激发谱和发射谱中可以看到,由于颗粒变小,使得原来禁阻的跃迁变成部分允许如 $1s \rightarrow 2s$, $1p \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 1p$ 等^[9],这就使得能级结构变得比较复杂,而且由于颗粒小,电子振动耦合、旋轨耦合的效应均起重要作用,如 CdS 旋轨耦合劈裂为几十毫电子伏特。这就使得准确确定能级位置变得更加困难。

参 考 文 献

- [1] Y. Wang, W. Mahler, N. Herron and A. Suna, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**, 808(1989).
- [2] C. G. Scott, L. E. Reed eds. *Surface Physics of Phosphors and Semiconductors*, Academic Press (1975).
- [3] A. Henglein, *Top. Current Chem.*, **143**, 113(1988).
- [4] R. Rossetti, S. Nakahara and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1086(1983).
- [5] Pushan Ayyub, Mann Multam, Mustansir Burma, VR Jalker and R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C: Solid States Phys.*, **21**, 2229(1988).
- [6] 黄胜涛编, 非晶态材料的结构和结构分析, P142, 科学出版社(1987).
- [7] L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2555(1986).
- [8] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403(1984).
- [9] L. Katsikas, A. Eychmuller, M. Giersig and H. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 201(1990).
- [10] 邹炳锁, 吉林大学博士论文, P58, (1991).
- [11] A. Fojtik, H. Weller, V. Koch and A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 969(1984).
- [12] E. Hanamura, *Phys. Rev.*, **B37**, 1273(1988).
- [13] 邹炳锁, 张岩, 肖良质, 李铁津, 费浩生, 赵家龙, 韩力, 半导体学报, **12**(3), 145(1991).

Preparation of CdS Ultrafine Particles and Study of Their Optical Properties

Li Shoutian, Zou Bingsuo, Zhang Yan, Xiao Liangzhi and Li Tiejin

Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023

Zhao Jialong, Zhang Jisen, Huang Shihua and Yu Jiaqi

Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021

(Received 22 October 1991; Revised manuscript received 6 March 1992)

Abstract

The different sizes in nanometer of CdS ultrafine particles (UFP) are prepared through microemulsion method. Their spectra show that CdS UFP has a prominent quantum size effect. It is for the first time to find the well defined structures in CdS UFP emission and excitation spectra at room temperature. The emission of surface state is significantly reduced in CdS UFP modified by surfactant molecules, but that may enhance X⁽³⁾ of CdS UFP.

PACC: 7320D, 7855m, 7135, 7840