

聚合物膜中 CdS 超微粒的制备及 光物理性质研究*

周晓文 李学萍 林原 肖绪瑞

(中国科学院感光化学研究所
光电化学研究中心 北京 100101)

摘要 本文采用化学合成法在全氟羧酸阳离子交换膜中制备出了性能稳定,具有晶体结构的纳米尺寸的半导体 CdS 超微粒. 分析结果表明制得的 CdS 超微粒在吸收和荧光光谱中均显示出显著的量子尺寸效应. 随制备条件的不同,其吸收起始波长可从近 500nm 蓝移至 400nm 左右,荧光最大发射峰位也蓝移了 100nm(700→600nm). 单光子计数测得在膜中 CdS 超微粒子的荧光寿命(约 1 μ s)明显长于胶体溶液中的 CdS 超微粒子的寿命.

PACC: 7320, 8120T, 8140T

1 引言

七十年代中期以来,半导体超晶格、量子阱等二维材料与器件的研究成功促使人们开展一维(量子线)和零维(量子点)体系的研究. 半导体超微粒作为量子点,在物理、化学、光学等方面具有许多不同于体材料的独特性能. 因此,近年来半导体超微粒的制备及性能研究引起了国内外学者们的广泛兴趣^[1]. 常见的制备半导体超微粒的化学方法有: 溶胶法^[2]、反相胶束法^[3]及采用固体介质(聚合物膜、玻璃及沸石等)的制备方法^[4,5]. 以高分子聚合物膜作为半导体超微粒生长介质的方法近年来备受青睐,其主要优点在于: 1) 半导体超微粒子嵌入聚合物膜里,其光电性能与膜的机械性能相结合,可以形成一类新型光电子器件及非线性光学材料; 2) 在聚合物膜中半导体超微粒受膜的限制作用不易凝聚,性能稳定; 3) 选择不同的半导体超微粒或不同的高分子聚合物膜可以形成性能各不相同的材料,具有明显的选择性. 当前国际上采用两类聚合物膜: 离子交换及非离子交换膜. 研究较多的离子交换膜是含磺酸基的全氟聚合物膜,即 Nafion 膜. 我们采用全氟羧酸型离子交换膜(商品名: Flemion). 这种膜离子交换容量高,具有优异的耐热性、耐试剂性及强的机械性能,是一种理想的膜材料^[6]. 至今,国外尚未见在此种膜中形成半导体超微粒的报道,国内这方面的研究更是空白. 本文首次以全氟羧酸型阳离子交换膜为介质,用气相化学反应法制备出了具有量子尺寸效应的 CdS 超微粒,方法简便,性能稳定且重复性好,不失为对半导体超微粒制备方法的一种新探索.

* 本课题得到国家高技术新材料领域专家委员会,中科院感光化学研究所光化学开放实验室,半导体超晶格国家重点实验室资助

1993年8月7日收到初稿,1993年11月24日收到修改稿

2 实验

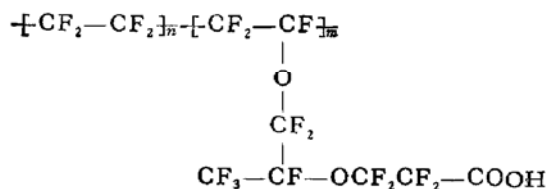
2.1 膜的预处理: 使用前, Flemion 膜先后用 25% NaOH 及 1N HCl 溶液浸泡数小时, 使膜内端基由非离子化官能团依次转化成具有离子交换功能的盐及酸的形式。

2.2 CdS 超微粒的制备: 经盐酸质子化处理后的 Flemion 膜浸入 0.01M CdCl₂ 溶液中 24 小时, 与 Cd²⁺ 离子进行充分交换得到 Cd²⁺/Flemion 膜。该膜在 100℃ 下恒温干燥数小时后再浸入无水乙醇中, 在室温下与气相 H₂S 反应得到 CdS/Flemion 膜。在其它条件固定时, 随 H₂S 气相反应时间的延长, 膜的颜色由无色→橙色→橙黄→黄色→亮黄色依次变化。

2.3 测量与仪器: 吸收及荧光光谱分别采用 Hewlett Packard 8451A Hitachi 557 型分光光度计和 Perkin Elmer LS-5 型荧光光谱仪测量。X 射线衍射分析在日本理学 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪上进行。单光子计数测量则采用 Horiba Naes-1100 型时间分辨荧光分光光度计进行。XPS 测量在英国 XSAM800 型多功能表面分析仪上进行, 激发源为 MgK_α 靶 (1253eV), 污染 C_{1s}(284.6eV) 谱线作为参考, 仪器真空度约 4 × 10⁻⁶Pa。

3 结果与讨论

Flemion 是一种交换基团为羧基 (-COOH) 的全氟阳离子交换膜, 其化学结构式如下:



经与 Cd²⁺ 离子交换后再与气相 H₂S 反应, 在膜中可形成 CdS 超微粒。用 X 射线光电谱 (XPS) 对嵌有 Cd²⁺ 及 CdS 超微粒的 Flemion 膜进行表面成分分析, 并与标准参比样品进行比较, 数据列于表 1。从表中看出, 参比样品 CdS 及 CdSO₄ 粉末给出的 Cd (3d) 结合能为 405.70 和 406.00eV, S(2p) 结合能分别为 162.25 和 169.30eV, 前者对应于 CdS 中的 S²⁻, 后者对应于 CdSO₄ 中的 SO₄²⁻。Flemion 膜与 Cd²⁺ 进行离子交换 (Cd²⁺/Flemion) 以及与 H₂S 反应后 (CdS/Flemion) 分析所得的 Cd(3d) 及 S(2p) 结合能为 406.00、406.30 及 162.85eV, 与上述标准样品值相符, 说明在 Flemion 中确实形成了 CdS, 而不是其它什么化合物。

图 1 是 Flemion 膜 (曲线 1) 与含有 Cd²⁺ (曲线 2) 及嵌有 CdS 超微粒 (曲线 3) Flemion 的紫外—可见吸收光谱。

从图中可见, Flemion 膜及含 Cd²⁺ Flemion 膜仅在 350nm 以下有较弱吸收, 而曲线 3 的吸收则延长到 450nm, 且吸收强度大大增强。很显然, 这一吸收是来自 CdS, 表

明 CdS 超微粒已嵌入到 Flemion 膜中。

表 1 CdS/Flemion 及参比样品的 XPS 分析数据

样 品	结合能(eV)	Cd(3d)	S(2p)
CdS 粉末		405.70	162.25
CdSO ₄ 粉末		406.00	169.30
Cd ²⁺ /Flemion		406.00	—
CdS/Flemion		406.30	162.85

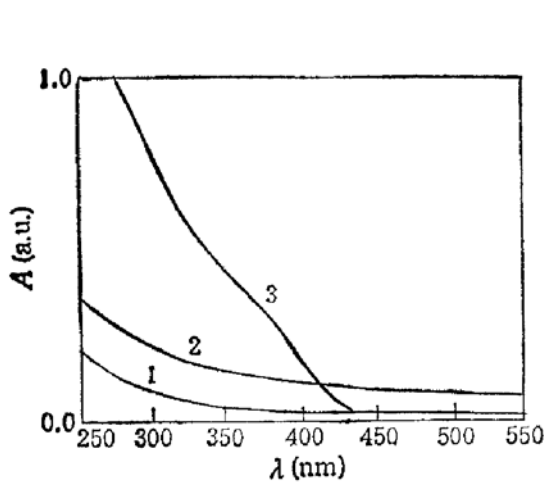


图 1 Flemion、Cd²⁺/Flemion 及 CdS/Flemion 的吸收光谱(以空气为参比)

1. Flemion 2. Cd²⁺/Flemion
3. CdS/Flemion

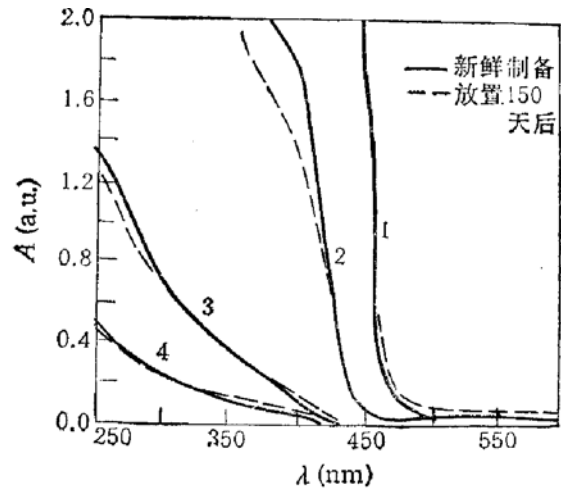


图 2 不同 H₂S 反应时间下 Flemion 膜中生成 CdS 超微粒的吸收光谱(以 Flemion 膜为参比)

H₂S 反应时间: 1. 15min 2. 5min 3. 0.1min
4. 2s

CdS 超微粒在 Flemion 膜中形成时, 其颗粒大小受众多因素控制, 如: 膜中所含 Cd²⁺ 交换离子浓度、膜内含水量、与 H₂S 气相反应时间等等。当膜中 Cd²⁺ 浓度及含水量等因素固定时, 改变 H₂S 通气时间, 生成的 CdS 超微粒的吸收光谱变化示于图 2。

图中四条曲线的吸收起始波长 λ_{onset} 及所对应的颗粒尺寸 $2R$ ^[7] 列入表 2。从图中明显看出, 从 1→4 缩短通入 H₂S 气体时间, λ_{onset} 向高能量方向移动或蓝移, 而所对应的颗粒尺寸 ($2R$) 由 46→22 Å 逐渐变小。由此可见, 通过控制与 H₂S 反应时间, 我们可以在 Flemion 膜中制得不同颗粒大小的 CdS 超微粒样品。而且, 这些样品在室温下于干燥器中放置数月后, 吸收光谱没有明显变化(见图 2)说明在 Flemion 膜中形成的 CdS 超微粒性能稳定, 大大超过了胶体溶液体系中的 CdS 超微粒。

表 2 图 2 中 CdS 超微粒吸收起始波长 λ_{onset} 及对应的颗粒尺寸 $2R$

曲线	1	2	3	4
$\lambda_{\text{onset}}(\text{nm})$	496	457	427	414
$2R(\text{Å})$	46	28	24	22

图 3 是嵌入 Flemion 膜中 CdS 超微粒的荧光光谱随颗粒大小的变化。图中曲线 1、2 的 CdS 颗粒尺寸分别为 33 和 26 Å, 左边插图是对应的吸收光谱。用 280nm 波长光激发时, 在 300—800nm 波长范围内, Flemion 及 Cd²⁺/Flemion 均无发光产生但嵌有 CdS 超微粒的 Flemion 膜则有明显的荧光发射峰, 并且发光峰位随 CdS 颗粒尺寸减小(1→2)由 700nm 蓝移至 600nm, (吸收起始波长也由 470nm 蓝移至 445nm), 呈现出明显的量子尺寸效应。荧光光谱上未见直接的激子复合发射峰, 只有位于激子发射长波方向的宽峰。这一宽峰发射是来自 CdS 颗粒表面的表面态, 即由浅能级缺陷捕获的电子与深能级缺陷捕获的空穴复合而产生的^[8,9]。由于缺陷的捕获引起了发光峰的 stock 位移。超微粒的量子尺寸效应只有在超微粒的颗粒大小与载流子的德布罗义波长可比时才显示出来, 而载流子的德布罗义波长与电荷的有效质量成反比, 电荷载流子的有效质量越小, 其光学尺寸效应越显著。被浅能级缺陷捕获的电子具有小的有效质量, 因而, CdS 表面缺陷捕获载流子的发光光谱亦具有量子尺寸效应^[8], 随着颗粒尺寸的减小, 发光最大波长发生蓝移。

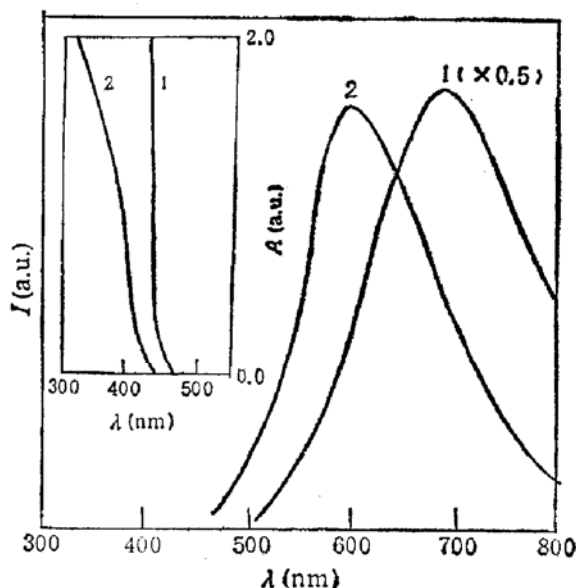


图 3 不同 H₂S 反应时间下 Flemion 膜内 CdS 超微粒荧光光谱

激发波长 280nm H₂S 反应时间: 1. 1.5min 2. 13min

图 4 为 Flemion 膜中 CdS 超微粒的 X-射线衍射分析结果。为了便于比较, 首先对多晶 CdS 粉末样品进行分析。结果是, 对应于不同晶面的 27°(111 晶面)、44°(220 晶面)及 53°(311 晶面)三个衍射峰最强, 代表 CdS 晶型的 31°(立方晶型)及 48°(六方晶型)两个衍射峰强度比之低得多, 但均同时存在, 且前者强于后者。图 4 中 27°、44°及 53°三个峰虽不及多晶 CdS 粉末样品那样尖锐明显, 但仍清晰可见(40°左右的峰为仅含 Cd²⁺ 的 Flemion 膜的衍射峰), 只是峰形明显扩宽, 以至相互连接, 31°及 48°两个峰被埋入其中不易识别, 膜中 CdS 微粒的晶型因此不能确定。尽管如此, 图 4 给出的 X-射线衍射数据仍有力说明, 在 Flemion 膜介质中生成的 CdS 超微粒具有晶体结构。CdS 超微粒嵌入高分子膜里其衍射峰明显变宽, 可能由以下两个原因造成: 一是由于膜内

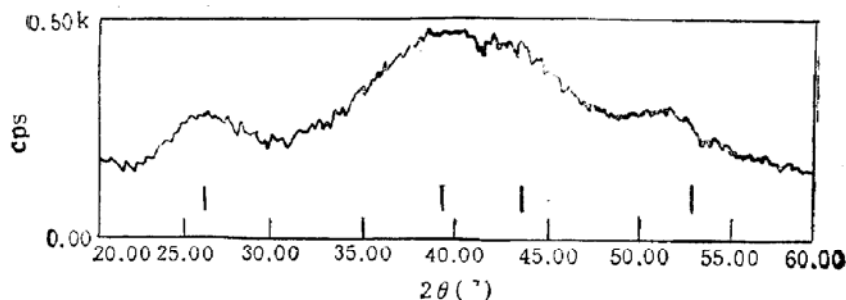


图 4 Flemion 膜中 CdS 超微粒的 X 射线衍射图

CdS 颗粒尺寸非常小(30 Å 左右), 根据 Scherrer 等式 $D = kl/\beta \cdot \cos\theta$ (其中 D : 晶体的颗粒直径; l : X 射线波长; k : 晶体的几何因子; θ : 衍射角; β : 衍射峰角半峰宽度)^[10], 晶体的颗粒大小与衍射峰宽成反比, 即颗粒越小, 衍射峰扩展越严重. 二是 CdS 超微粒的形成是由 Cd^{2+} 及 S^{2-} 非化学计量反应生成, 表面有较多的缺陷存在, 这对 CdS 晶格会有一定影响. 为了有效控制并降低表面缺陷, 目前正在采用 NH_3 钝化 CdS 颗粒表面, 详细结果尚需进一步研究.

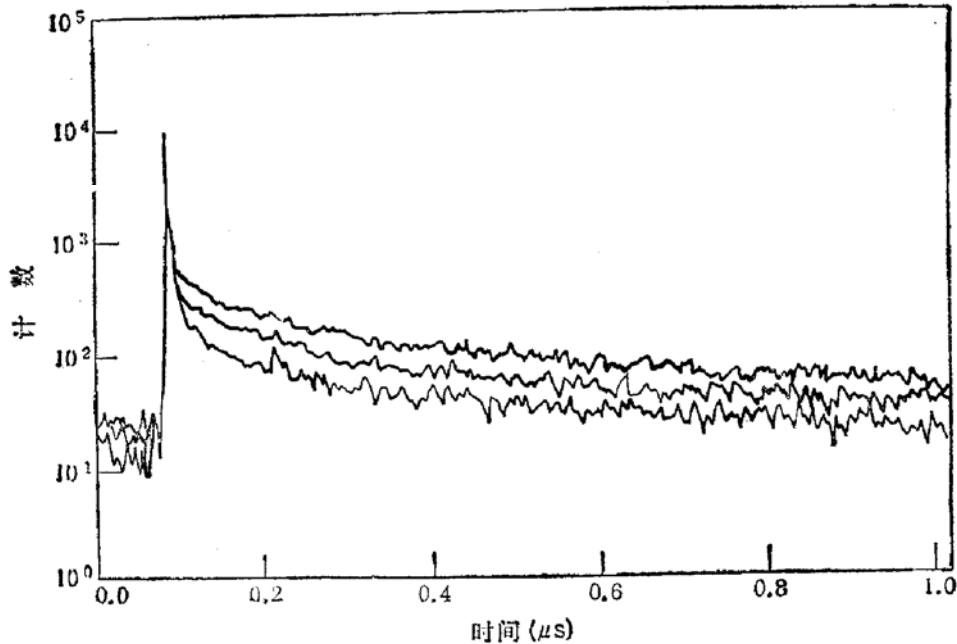


图5 不同发射波长下 CdS/Flemion 膜的荧光衰减曲线 ($\lambda_{ex} = 275\text{nm}$)
发射波长 $\lambda_{em}(\text{nm})$: 曲线从上至下为 620、550、520

此外,对 Flemion 膜中 CdS 超微粒的荧光寿命以及影响因素也进行了初步研究. 单光子计数测量结果表明, Flemion 膜中 CdS 超微粒的荧光寿命约 $1\mu\text{s}$ 左右,比胶体溶液中形成的 CdS 超微粒寿命延长了几倍^[2],这可能是由于 CdS 颗粒与高分子介质膜的相互作用造成的,具体原因还有待进一步研究. 图5是膜中 CdS 超微粒的荧光衰减曲线随发射波长的变化. 用三指数衰减公式^[11]对图中曲线进行拟合并计算出平均荧光寿命 $\bar{\tau}$,结果发现,随着发射波长增长(由 $520\text{nm} \rightarrow 550\text{nm} \rightarrow 620\text{nm}$), $\bar{\tau}$ 明显延长,由 $93\text{ns} \rightarrow 106\text{ns} \rightarrow 177\text{ns}$.

致谢 感谢上海市有机氟材料研究所提供全氟羧酸阳离子交换膜.

参 考 文 献

- [1] Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 525—532.
- [2] Xueping Li, Changyu Fan, Zhengzhong Zhang and Xurui Xiao, *Chinese Physical Letters*, to be published
- [3] M.P. Pileni, L. Motte and C. Petit, *Chem. Mater.*, 1992, **4**(2): 345.
- [4] Y. Wang, N. Herron, W. Mahler and A. Sura, *J. Opt. Soc. Am.*, 1989, **B6**(4): 808.
- [5] N. Herron, Y. Wang, M. Eddy *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**: 530.
- [6] 包捷敏, *有机化学*, 1989, (3): 23.
- [7] H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**(6): 557.

- [8] Y. Wang, A. Sura, J. McHugh *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(11): 6927.
[9] A. Henglein, *Topics in Current Chemistry*, 1988, **143**: 169.
[10] H.P. Klug, L.E. Alexander, «*X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*», 635, 2nded, Wiley-Interscience New York, 1974.
[11] P.V. Kamat and N.M. Dimitrijevic, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 4259.

Preparation and Photophysical Properties of CdS Ultrasmall Particles in Polymer Films

Zhou Xiaowen, Li Xueping, Lin Yuan and Xiao Xurui

(Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, The Centre of Photoelectrochemistry, Beijing 100101)

Abstract Nanometer sized CdS ultrasmall particles have been synthesized in per-fluorocarboxylated cation-exchanged membrane by chemical reaction. CdS particles prepared by this method possess a crystalline structure and high stability. Notable quantum size effects have been shown in either its absorption or fluorescence spectrum. With different preparation conditions, wavelength can be blue shifted from 500 to 400nm for absorption onset and from 700 to 600nm for emission maximum wavelength. From the single photocounting data, the luminescence lifetime estimated by us is approximately 1 μ s, longer than that of colloidal CdS.

PACC: 7320, 8120T, 8140T