

半导体 CdS 簇合物的制备及性能*

张敬波 林 原 肖绪瑞

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘要 以苯硫酚为有机配体合成了半导体镉硫簇合物 $(Me_4N)_2[Cd_4(SPh)_{10}]$ 、 $(Me_4N)_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ 、 $(Me_4N)_8[Cd_{20}S_{13}(SPh)_{22}]$ 和 $Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36} \cdot DMF_4$ 。喇曼光谱研究证明簇合物的结构是以 CdS 为核心, 有机配体通过 Cd—S 键包覆在核的外面; 吸收光谱中发现了吸收带边蓝移的量子尺寸效应, $(Me_4N)_8[Cd_{20}S_{13}(SPh)_{22}]$ 和 $Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36} \cdot DMF_4$ 出现了激子吸收峰; 光致发光光谱中看到了发光峰的明显展宽现象; 改变有机配体如巯基乙醇和二巯基丙醇, 不影响簇合物的吸收和光致发光光谱性能。

关键词: 簇合物, CdS, 制备, 性能

PACC: 8110D, 7830, 7840, 7855

文章编号: 0253-4177(2000)03-0245-05

Synthesis and Characterization of Semiconductor CdS Clusters*

ZHANG Jing-bo, LIN Yuan and XIAO Xu-rui

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

Received 12 November 1998

Abstract A series of semiconductor CdS clusters coordinated by thiophenolate, such as $(Me_4N)_2[Cd_4(SPh)_{10}]$ 、 $(Me_4N)_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$ 、 $(Me_4N)_8[Cd_{20}S_{13}(SPh)_{22}]$ and $Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36} \cdot DMF_4$ have been synthesized. The structure of clusters consisting of CdS core and surface capping thiophenolate via Cd—S bonds were indicated by Raman spectra measurements. Absorption spectra show the pronounced size quantum effects and absorption peaks of exciton presented in $Cd_{20}(1)$ and $Cd_{32}(1)$. The broadening of luminescent peaks was observed in the luminescence spectra. The absorption and luminescence spectra were not affected by the use of mercaptoethanol and dimercaptopropanol as the substitutes of organic ligand for thiophenolate.

Key Words: Cluster, CdS, Synthesis, Characterization

PACC: 8110D, 7830, 7840, 7855

Article ID: 0253-4177(2000)03-0245-05

* 国家自然科学基金项目(19634030)及中国科学院光化学开放实验室资助项目[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 19634030 and by Key Laboratory for Optical Chemistry, The Chinese Academy of Sciences]

张敬波 男, 1970 年出生, 博士生, 目前从事半导体超微粒制备研究。
1998-11-12 收到

1 引言

半导体纳米超微粒具有依赖颗粒尺寸的物理、化学特性,这些与常规体材料完全不同的特性引起了理论和应用上广泛的研究兴趣,如非常独特的光学非线性性质在光学调制、开关器件和发光器件等方面都展示了重大的应用前景.目前纳米超微粒的制备方法很多,但制备的超微粒材料存在着尺寸不均一、结晶性差以及表面缺陷多等缺点^[1],这给随颗粒尺寸变化的性能和机理的深入研究带来一定的困难和复杂性^[2].为避免研究中由于超微粒尺寸分散而造成的平均效应的干扰,需要制备单分散高质量的半导体纳米超微粒材料.半导体簇合物具有确定的结构组成和颗粒尺寸均一的特点,其颗粒尺寸的改变可以通过小尺寸簇合物基元为前体,继续生长较大尺寸的簇合物来实现^[3-6].本文用结晶生长法合成了不同尺寸的半导体镉硫簇合物,并研究了其光谱性能及配体的影响.

2 实验方法

2.1 以苯硫酚为配体的镉硫簇合物的合成

$(Me_4N)_2[Cd_4(SPh)_{10}]$. 简称 $Cd_4(1)$: 将苯硫酚(化学纯)和三乙胺(分析纯)溶于甲醇(分析纯)中,在不断搅拌下,向上述溶液中先后滴加 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (分析纯)的甲醇溶液和四甲基氯化铵(化学纯)的甲醇溶液,搅拌至全部沉淀溶解后,在 $0^\circ C$ 下静放结晶,最后用甲醇清洗晶体^[4].

$(Me_4N)_4[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]$. 简称 $Cd_{10}(1)$: 在不断搅拌下,将硫粉(化学纯)加入到溶有 $Cd_4(1)$ 的二甲基甲酰胺(分析纯)中,搅拌 30min 后,加入甲苯(分析纯)进行结晶^[4].

$(Me_4N)_8[Cd_{20}S_{13}(SPh)_{22}]$. 简称 $Cd_{20}(1)$: 在不断搅拌的情况下,先后将 $Cd_{10}(1)$ 和 Na_2S (分析纯)加入到二甲基甲酰胺和水的混合溶液(DMF:H₂O=1:4)中,搅拌 30min,除去溶剂^[5].

$Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36} \cdot DMF_4$. 简称 $Cd_{32}(1)$: 在管式炉中将 $Cd_{10}(1)$ 以 $10^\circ C/min$ 的速度加热到 $250^\circ C$,保持 30min,冷却后用吡啶(分析纯)溶解并在二甲基甲酰胺中重结晶^[6].

2.2 以巯基乙醇和二巯基丙醇为配体的镉硫簇合物的合成

$(Me_4N)_2[Cd_4(SCH_2CH_2OH)_{10}]$ 和 $(Me_4N)_4[Cd_{10}S_4(SCH_2CH_2OH)_{16}]$. 分别简称 $Cd_4(2)$ 和 $Cd_{10}(2)$. 以巯基乙醇(化学纯)为配体,合成过程同 $Cd_4(1)$ 和 $Cd_{10}(1)$.

$(Me_4N)_2[Cd_4(SCH_2CH(SH)CH_2OH)_{10}]$. 简称 $Cd_4(3)$. 用二巯基丙醇(化学纯)为配体,制备方法同 $Cd_4(1)$.

所有制备过程均在无氧情况下操作,产品最后进行真空干燥.由元素分析验证了上述合成的簇合物分子结构.

2.3 光谱性能测试

用二甲基甲酰胺作溶剂将簇合物配成溶液,用 8541A 型分光光度计测吸收光谱;光致发光光谱在 Hitachi MPF-4 型光致发光光谱仪上测量,激发波长为 320nm;喇曼光谱用 RT130 型 Raman 光谱仪进行测量,激发光源为 Ar⁺ 激光器的 488.0nm 线,荧光光谱测试在 77K 进行,吸收光谱和喇曼光谱测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

以苯硫酚为配体合成不同尺寸的一系列簇合物 $Cd_4(1)$ 、 $Cd_{10}(1)$ 、 $Cd_{20}(1)$ 和 $Cd_{32}(1)$. 在合成过程中,较大尺寸簇合物是以较小尺寸簇合物为前体,通过除去部分配体和内核结构的重排而合成的.如 $Cd_{10}(1)$ 和 $Cd_{20}(1)$ 分别以 $Cd_4(1)$ 和 $Cd_{10}(1)$ 为前体,通过 S 或 S²⁻ 取代与镉配位的硫酚并进行内核重排,使内核长

大; Cd₃₂是通过加热除去 Cd₁₀(1) 结构中的部分苯硫酚, 然后在结晶过程完成内核重排. 由于制备过程反应物按化学计量进行反应, 又经过重结晶, 因此产物为单一组成的化合物. Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 结构中出现了与体材料环境相同的四配位硫, 而 Cd₄(1) 和 Cd₁₀(1) 结构中只有二配位和三配位的硫. 由此可见通过合成大尺寸簇合物可以得到与 CdS 体材料结构相似的单分散性的 CdS 纳米超微粒.

为了解有机配体对簇合物合成生长及其性能的影响, 我们又以巯基乙醇和二巯基丙醇为配体研究了上述镉硫簇合物的合成和生长过程, 发现用两种新配体成功地合成了 Cd₄(2) 和 Cd₁₀(2) 及 Cd₄(3), 但再进一步生长大尺寸的簇合物没有取得成功. 由此说明配体对于簇合物的合成生长有着重要影响.

我们用喇曼光谱对镉硫簇合物的配位结构进行了研究, Cd₄(1)、Cd₁₀(1)、Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 及其配体的主要特征喇曼峰列于表 1 和表 2 中. 从表 1 中看出有机配体苯硫酚长波数的特征喇曼峰(1000~4000cm⁻¹) 均出现在簇合物 Cd₄(1)、Cd₁₀(1) 喇曼谱中, 说明簇合物的外面包覆着苯硫酚; 簇合物中没有有机配体中的 S—H 键振动峰, 说明有机配体在包覆无机半导体核时, S—H 键断裂, 硫与内核镉原子以化学键相连. 半导体簇合物短波数的特征喇曼峰(100~600cm⁻¹) 如表 2 所示可分为六个区. 根据 Dance 等人的报道, 145~200cm⁻¹ 和 290~370cm⁻¹ 为端基 Cd—Sph 的振动区, 220~275cm⁻¹ 为桥键 Cd—Sph—Cd 的振动区^[4]. 因此可以认为. I 区(154cm⁻¹, 158cm⁻¹, 159cm⁻¹ 和 160cm⁻¹) 和 IV 区(354cm⁻¹, 326cm⁻¹, 350cm⁻¹, 350cm⁻¹, 370cm⁻¹, 380cm⁻¹, 390cm⁻¹) 为端基 Cd—Sph 的振动峰. III 区(232cm⁻¹, 238cm⁻¹, 242cm⁻¹ 和 270cm⁻¹) 为桥键 Cd—Sph—Cd 的振动峰. II 区(186cm⁻¹, 180cm⁻¹, 185cm⁻¹ 和 180cm⁻¹) 和 V 区(422cm⁻¹, 422cm⁻¹, 410cm⁻¹, 430cm⁻¹) 为苯硫酚本身的振动峰. VI 区(510cm⁻¹, 490cm⁻¹) 喇曼峰分别在 Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 簇合物的喇曼谱中出现, 而在 Cd₄(1) 和 Cd₁₀(1) 簇合物的喇曼谱中没有看到, 可能是 Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 簇合物中的四配位(μ_4 -S)—Cd 的振动峰. 由喇曼光谱研究可知, 所合成的簇合物是以 CdS 为核心, 有机配体苯硫酚是通过 Cd—S 键包覆在核的表面, 而且 Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 有与体材料相似的四配位硫存在.

表 1 苯硫酚及其簇合物的长波数主要特征喇曼峰(单位: cm⁻¹)

Table 1 Main Characteristic Raman Peaks in Long Wavenumbers of Thiophenol and Clusters Coordinated Thiophenolate (cm⁻¹)

	苯硫酚	Cd ₄ (1)	Cd ₁₀ (1)
环呼吸	1000	1000	1000
C—H 变形	1026	1026	1028
芳香(C—S) 振动	1094	1086	1088
环伸缩	1582	1578	1576
S—H 振动	2566		
芳香 C—H	3052	3048	3052

表 2 苯硫酚及其簇合物的短波数特征喇曼峰(单位: cm⁻¹)

Table 2 Main Characteristic Raman Peaks in Short Wavenumbers of Thiophenol and Clusters Coordinated Thiophenolate (cm⁻¹)

苯硫酚	Cd ₄ (1)	Cd ₁₀ (1)	Cd ₂₀ (1)	Cd ₃₂ (1)
	154	158	159	160
186	186	180	185	180
	232	238	242	270
	326, 350	354	350	370, 380, 390
412	422	422	410	430
			510	490

图 1 是 Cd₄(1)、Cd₁₀(1)、Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 的吸收光谱, 从 Cd₄(1) 到 Cd₃₂(1) 的吸收带边分别为 340nm、360nm、380nm 和 410nm. 四种簇合物的吸收带边相对于硫化镉体材料起始吸收位置(515nm) 均发

生明显的蓝移,表现出明显的量子尺寸效应.其中 $\text{Cd}_{20}(1)$ 和 $\text{Cd}_{32}(1)$ 在 351nm 和 360nm 处有很明显的激子吸收峰,这种激子吸收峰是由于结构中存在与体材料相似的四配位硫的 HOMO 到镉的 LUMO 的电子跃迁产生的^[7].而 $\text{Cd}_4(1)$ 和 $\text{Cd}_{10}(1)$ 代表镉硫簇合物的吸收光谱性质.因此选择合适的条件和方法,进一步合成比 $\text{Cd}_{32}(1)$ 尺寸更大的簇合物,是制备单一尺寸纳米超微粒的值得深入研究的一种有效的方法.

图 2 比较了用不同配体合成的簇合物的吸收光谱,可以看到不同配体的 Cd_4 簇合物其吸收带边基本相同($\sim 340\text{nm}$).但由于配体的不同,明显地影响簇合物在二甲基甲酰胺的溶解性能, $\text{Cd}_4(2)$ 和 $\text{Cd}_4(3)$ 在二甲基甲酰胺中的溶解度较小,导致它们出现在图 2 中的吸收率低于 $\text{Cd}_4(1)$.

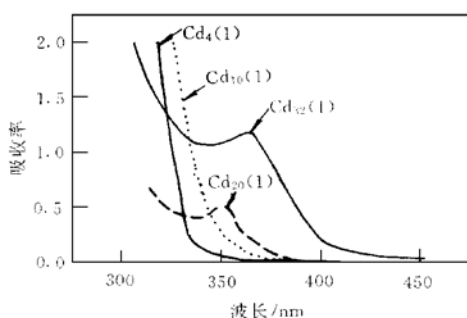


图 1 CdS 簇合物的吸收光谱

FIG. 1 Absorption Spectra of CdS Cluster

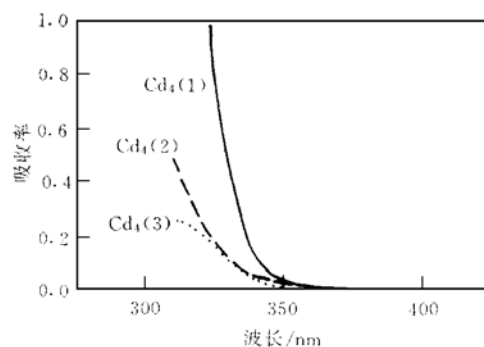


图 2 不同配体的 Cd_4 簇合物的吸收光谱

FIG. 2 Absorption Spectra of Cd_4 Cluster with Different Ligands

图 3 为以苯硫酚为配体的簇合物的光致发光光谱.从图上看到 $\text{Cd}_4(1)$ 、 $\text{Cd}_{10}(1)$ 、 $\text{Cd}_{20}(1)$ 和 $\text{Cd}_{32}(1)$ 簇合物的发光峰出现明显的展宽现象,这是由于簇合物中存在多种配位硫,有多种不同的电子能级^[8],其光致发光性质较为复杂,可能同时存在几个发光峰,而导致所看到的发光峰的展宽.而且可以发现从 $\text{Cd}_4(1)$ 、 $\text{Cd}_{10}(1)$ 到 $\text{Cd}_{20}(1)$ 的发光峰展宽不断增大. $\text{Cd}_{32}(1)$ 出现了二个峰,即除了在 $\sim 500\text{nm}$ 处的宽发光峰外,还看到 $\sim 370\text{nm}$ 处的带边发光峰.

另外,从图 4 不同有机配体的 Cd_4 簇合物的光致发光光谱看到,有机配体的改变不影响 Cd_4 的光致发光光谱,说明发光峰是来自簇合物本身而不是由有机配合物产生的.

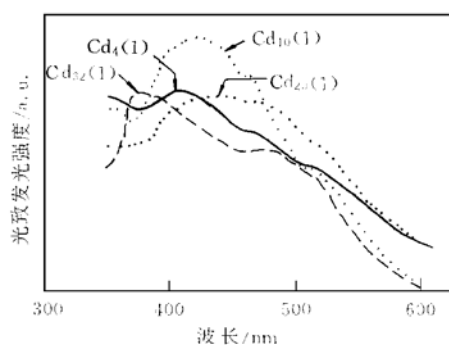


图 3 CdS 簇合物的光致发光光谱

FIG. 3 Luminescence Spectra of CdS Cluster

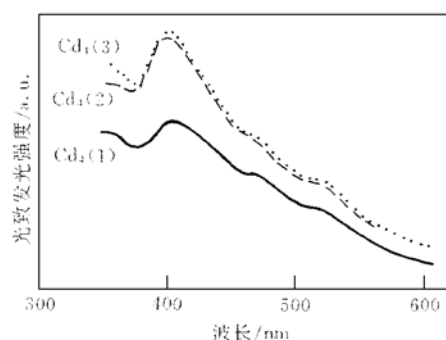


图 4 不同配体的 Cd_4 簇合物的光致发光光谱

FIG. 4 Luminescence Spectra of Cd_4 Cluster with Different Ligands

4 小结

以苯硫酚、巯基乙醇和二巯基丙醇为有机配体合成了一系列镉硫簇合物. 簇合物的结构是以 CdS 为核心, 有机配体通过 Cd—S 键包覆在核外; 它们的吸收带边相对于体材料均发生明显蓝移, Cd₂₀(1) 和 Cd₃₂(1) 出现激子吸收峰; 在光致发光光谱中看到了发光峰的展宽现象. 改变配体不影响其吸收和光致发光光谱性能.

参 考 文 献

- [1] H. Matsumoto *et al.*, J. Phys. Chem., 1996, **100**: 13781.
- [2] B. A. Korgel and H. G. Monbouquette, J. Phys. Chem., 1996, **100**: 346.
- [3] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, **32**: 1303.
- [4] I. G. Dance, C. Anna and L. S. Marcia, J. Am. Chem. Soc., 1984, **106**: 6285.
- [5] H. Norman, S. Andris and W. Ying, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1992: 2329.
- [6] H. Norman, J. C. Calabrese, W. Ying, Science, 1993, **259**: 1426.
- [7] Hui-Jean Liu, Joseph T. Hupp and Mark A. Ratner, J. Phys. Chem., 1996, **100**: 12204.
- [8] V. S. Gurin, J. Phys. Chem., 1996, **100**: 869.