

文章编号: 1000-324X(2003)02-0393-07

退火 CdS/SiO₂ 介孔组装体系光吸收的行为

杨一军^{1,2}, 阚彩侠¹, 毕会娟¹, 张立德¹

(1. 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031; 2. 安徽淮北煤炭师范学院, 淮北 235000)

摘 要: 用溶胶-凝胶法获得多孔 SiO₂ 载体, 浸泡合成法得到不同复合量的 CdS/SiO₂ 块材介孔组装体系. 研究了复合量、气氛条件及退火温度对其光吸收特性的影响, 发现吸收边随复合量增加往长波方向移动; 在氮气和空气中退火时, 随退火温度升高前者表现为红移而后者表现为蓝移, 这归属于量子尺寸效应.

关 键 词: CdS 纳米颗粒; 介孔组装体系; 吸收边

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

CdS 作为典型的直接带隙半导体材料, 在场致发光器件、光敏电阻、光电池、红外窗口激光调制器、 γ 射线探测器等方面有广泛的应用和大量的研究报道. 纳米 CdS 的研究也日益引起人们关注, 但大多是胶体溶液状态^[1,2], 存在纳米颗粒稳定性和团聚等问题. 通常多采用表面化学修饰的方法^[3,4], 以增加颗粒的稳定性和分散性, 获得较好的物理化学性质. 此外, 溶液状态对实际应用将有一定的限制. 我们知道, 介孔固体具有高比表面积 (>500 m²/g), 其中的孔是互相连结, 并与大气相通. 显然, 若将异质纳米颗粒采用物理或化学的方法放入介孔固体的各个介孔中, 构成所谓的介孔组装体系, 则这种固体将起到纳米颗粒分散剂的作用. 这种方法可用于研究单个纳米颗粒的行为 (如果颗粒与介孔固体间的相互作用很小且可忽略)^[5]. 此外, 由于既存在纳米颗粒与孔壁间的界面, 又具有颗粒的自由表面, 并与环境相接触, 从而使得这种新型材料可能具有许多新奇的性质, 如非线性光学效应^[6,7]、光学开关现象^[8,9]、荧光特性^[10,11] 等.

近来, 我们以块体介孔 SiO₂ 为载体, 通过浸泡 + 原位生成法将 CdS 纳米颗粒分散在介孔固体的孔洞中, 构成 CdS/SiO₂ 介孔组装体系, 完全克服了因放置时间长而发生的团聚现象, 也便于制作各种器件, 拓宽了应用范围. 就我们所知, 目前有关纳米颗粒 CdS/SiO₂ 介孔组装体系的研究尚不多见, 本文报道 CdS/SiO₂ 组装体系经不同气氛中退火处理的光学特性.

收稿日期: 2002-07-01, 收到修改稿日期: 2002-08-19

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金项目 (2001kj201ZC)

作者简介: 杨一军 (1956-), 男, 副教授. E-mail: yijunyang@sohu.com

2 实验

以正硅酸乙酯和无水乙醇为前驱体, 经溶胶-凝胶法、老化、干燥以及 700°C 1h 退火处理, 可得孔径主要集中在 2~10nm、孔隙率约 50% 的结构稳定的块材 SiO₂ 介孔固体, 厚度约为 1mm 的片状样品, 详细过程见文献 [12].

表 1 各试样的浸泡浓度与复合量

Table 1 Cd(NO₃)₂ soaking and loading concentration in silica

Number	(Cd ²⁺) concentration/mol·L ⁻¹	Loading concentration/wt%
Sample 1	0.05	0.32
Sample 2	0.1	0.64
Sample 3	0.2	1.28
Sample 4	0.5	3.2

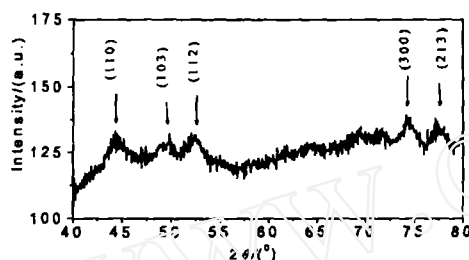


图 1 试样 4 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample 4

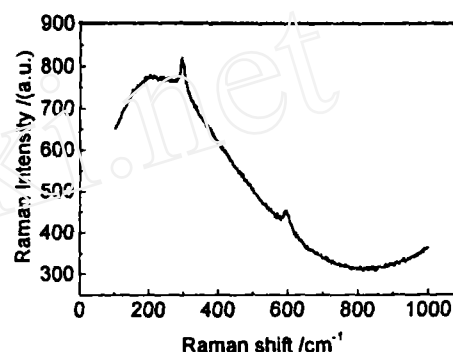
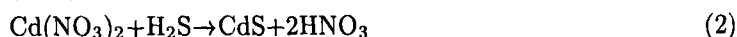
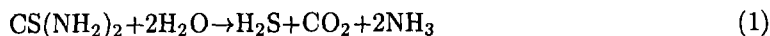


图 2 试样 4 的拉曼谱

Fig. 2 Raman spectrum of sample 4

将 Cd(NO₃)₂ 与 CS(NH₂)₂ 按摩尔浓度比 1:2 (为使 Cd²⁺ 反应充分) 配制成混合溶液, 然后把预制好的片状 SiO₂ 介孔固体分别浸泡在 Cd²⁺ 浓度为 0.05、0.1、0.2 和 0.5 mol/L 的上述液体中, 经充分浸泡后 (约 15 天), 取出样品在烘箱中 250°C 恒温 1h, 介孔内的溶液将发生如下反应 [13]:



因此, 通过改变 Cd²⁺ 的浓度, 可获得不同复合量的 CdS/SiO₂ 介孔组装体系 (各试样编号见表 1 所示), 它们因介孔中 CdS 含量的不同而呈由浅到深的黄色. 试样的 CdS 含量 W_{CdS} 可根据载体的孔隙率 P 和浸泡溶液中 Cd²⁺ 离子的摩尔浓度 n , 按下式 [12] 确定:

$$W_{\text{CdS}} = \frac{P}{1-P} \frac{\rho_{\text{CdS}}}{\rho_0} V_m \cdot n \quad (3)$$

式中 ρ_{CdS} 为 CdS 的密度, ρ_0 为 SiO₂ 密度, V_m 为 CdS 的摩尔体积, 结果见表 1.

各试样分别在空气和氮气气氛中, 经不同温度 (300~650°C) 退火 1h; 用 Cary-5E 紫外-可见光谱仪做吸收光谱测试; 用 Philips 1700 XRD 及 JEOL H-800 透射电镜进行结构、

形貌分析. 采用 1mW、514.5nm 的氩离子激光为激发源, 在 LABRAM-HR Confocal Laser MicroRaman spectrometer 上测量 Raman 谱, 上述各种测试都在室温下进行.

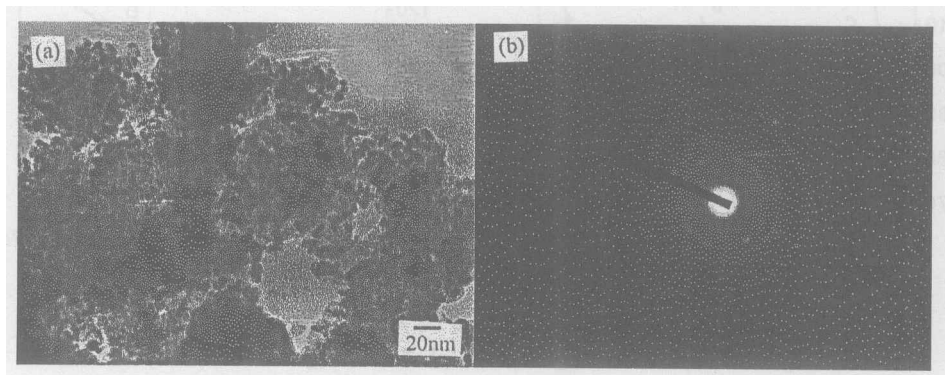


图 3 试样 4 的 TEM 照片 (a) 与对应的衍射图 (b)

Fig. 3 (a) TEM image of sample 4 and (b) electron diffraction corresponding to (a)

3 结果和讨论

考虑到 XRD 对样品含量的分辨率, 我们仅选择 CdS 含量较高的试样 4 做表征对象. 图 1 为 X 射线衍射图谱, 图中各衍射均可指标为六方 CdS 相. 表明介孔内的纳米颗粒为 CdS. 图 2 为 CdS/SiO₂ 室温拉曼谱. 可以清楚看到, 在 300cm⁻¹(1LO) 和 600cm⁻¹(2LO) 处分别有两个峰, 其对应 CdS 特征的纵光学声子峰位^[14]. 图 3 为同一试样的电镜照片和衍射花样, 可看出近球形的 CdS 纳米颗粒均匀、弥散地分布.

3.1 复合量的影响

图 4 是不同复合量的 CdS/SiO₂ 组装体系的光吸收谱 (SiO₂ 载体在 200~1000nm 范围几乎是完全透光的), 可以看出, 随 CdS 复合量的增大, 吸收边红移. 其带边区域的光吸收值满足直接带隙半导体光吸收带边公式^[15]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

其中: α 为吸光度 (正比于吸收系数), $h\nu$ 为入射光子能量, E_g 是带隙宽度. 图 5 为不同复合量试样 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图 (数据来自图 4), 可看出两者有很好的线性关系. 由于 SiO₂ 与 CdS 间的相互作用很弱, 故由线性回归后的直线截距与斜率之比所得的 E_g 值反映了各试样中 CdS 的带隙宽度, 见图 6 所示, 随着复合量降低, 带隙明显增大. 半导体带隙宽度和颗粒尺寸之间存在下式关系^[16]:

$$E_g = E_{gb} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (5)$$

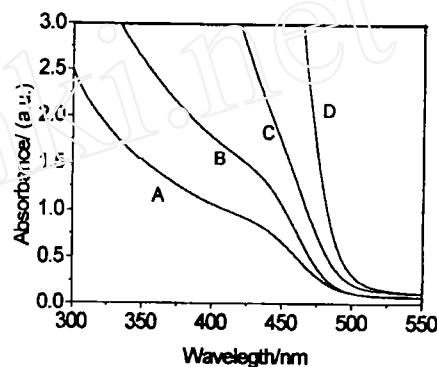
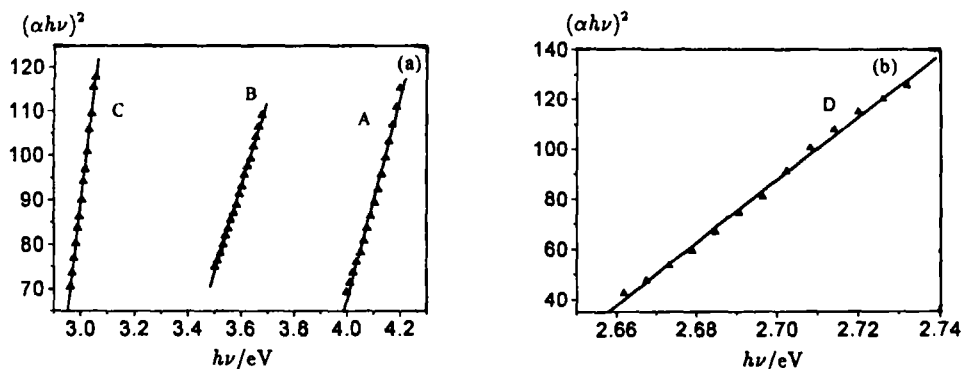


图 4 CdS/SiO₂ 组装试样的光吸收谱

Fig. 4 Uv-vis absorption spectrum of CdS/SiO₂ assembly systems

A~D: Samples 1~4

图 5 不同复合量 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图 (数据来自图 4)Fig. 5 Relation between incident photon energy $h\nu$ and $(\alpha h\nu)^2$

A~D: Samples 1~4

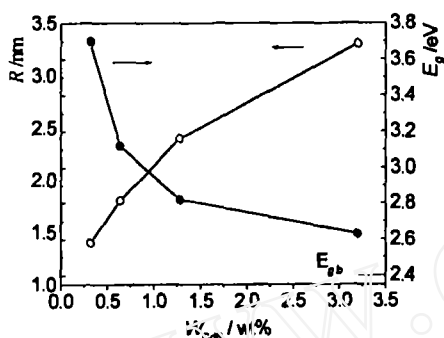
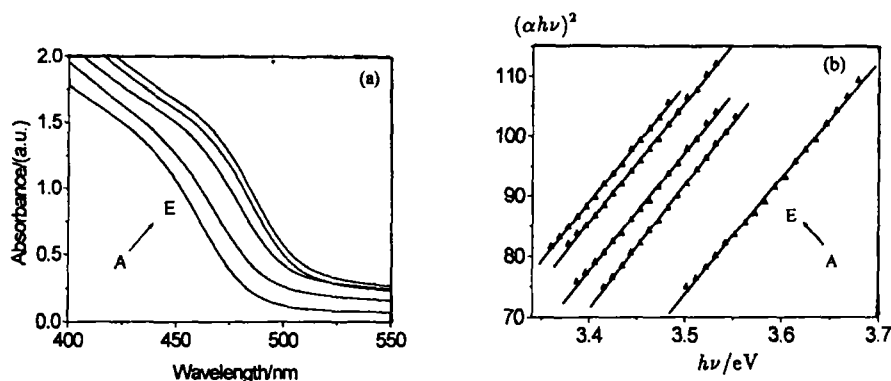
图 6 带隙 (E_g)、颗粒半径 (R) 随复合量 (W_{CdS}) 的变化

Fig. 6 Relationship of band gap, particle radius and loading concentration

式中, 纳米颗粒的带隙 E_g 与颗粒半径 R 有关; E_{g_b} 为半导体块材的能隙; ν 为电子和空穴的折合质量; ϵ 为介电常数 (对于 CdS, $\mu=0.154m_0^{[17]}$, m_0 为自由电子质量, $\epsilon=5.6$, $E_{g_b}=2.40\text{eV}$). 式中第二项为量子限域能, 第三项为电子空穴对的库仑作用能. 略去库仑作用能, 根据 (5) 式, 可得到各试样 CdS 纳米颗粒的平均半径 (见图 6). 其结果与电镜观察的结果一致 (见图 3). 这表明, 当含量较低时, CdS 颗粒大小与其自由激子玻尔半径 (约为 $2\text{nm}^{[17]}$) 相当, 因此量子限域效应明显, 吸收边蓝移量较大. 不难理解,

图 7 (a) 试样 2 在氮气中退火后的光吸收谱及 (b) 对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图Fig. 7 (a) Uv-vis absorption spectra of CdS/SiO₂ after annealing at different temperatures in nitrogen and (b) the corresponding relation between the incident photon energy $h\nu$ and $(\alpha h\nu)^2$

A: Unannealed; B: Annealed at 350°C for 1h; C: Annealed at 450°C for 1h; D: Annealed at 550°C for 1h;

E: Annealed at 650°C for 1h

在相同的处理条件下, 介孔内 Cd²⁺ 浓度越低, 复合量越少, 受扩散距离和量本身的影响, 反应后所得 CdS 颗粒的尺寸就越小, 故量子尺寸效应越明显, 带隙越宽. 另外复合量较低时 (见图 4 中 A、B), 在 440nm 附近有一个吸收肩, 这是激子吸收造成. 文献 [1,2] 分别报道, 分散在液体中的直径分别为 1.8 和 4.5nm 的 CdS 颗粒在 303 和 480nm 处对应出现吸收肩, 这与本文的结果相吻合.

3.2 退火的影响

图 7(a) 是试样 2 在氮气中经不同温度退火 1h 后的吸收光谱. 可以清楚的看到: 随退火温度升高, 吸收边往长波方向移动; 当退火温度达到 650°C 时, 吸收边与体材料 (吸收边位于 520nm^[18]) 较接近. 这是由于退火使 CdS 颗粒不断长大所致. 颗粒越大, 由 (5) 式可知带隙越小, 越趋于块体值, 表现为吸收边不断红移. 当退火温度达 550°C 时, 因孔径的限制, 使 CdS 颗粒难以进一步长大, 故温度即使高于 550°C, 吸收边移动也不大 (其它各试样与此类似). 图 7(b) 为对应的 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图. 随退火温度从 350°C 升到 650°C, 由于颗粒长大, 带隙宽度从 3.05eV 降到 2.94eV, 见图 8 曲线 A.

图 9(a)、(b) 分别是试样 2 和试样 4 的平行样品在空气中经 300°C 到 500°C 退火 1h 后的吸收光谱. 当复合量较低时 (试样 2), 随温度升高, 吸收边蓝移, 其对应带隙变化见图 8 所示 (曲线 B). 这是因为在空气中退火时 CdS 逐渐被氧化, CdS 颗粒变小的缘故; 而在 500°C 退火 1h 后, CdS 全部氧化, 如图 9(a) 中 F. 当复合量较大时, 温度低于 300°C 时, 氧化不明显, 随着温度升高, CdS 颗粒长大, 吸收边红移 (见图 9(b) 中 B); 当温度超过 300°C 后, CdS 表面首先开始被氧化, 形成包壳结构, 芯部 CdS 颗粒减小, 吸收边蓝移 (见图 9(b) 中 C~E); 另外, 当退火温度达到 500°C 时, CdS 已全部被氧化 (图 9 中 F).

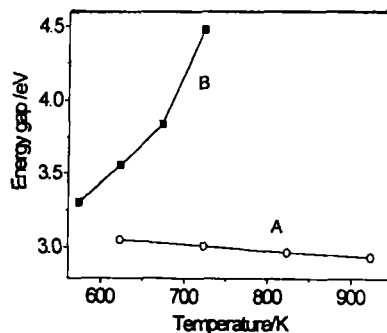


图 8 不同气氛中带隙宽度随退火温度变化
Fig. 8 Band gap changes as a function of annealing temperature
A: in nitrogen; B: in air

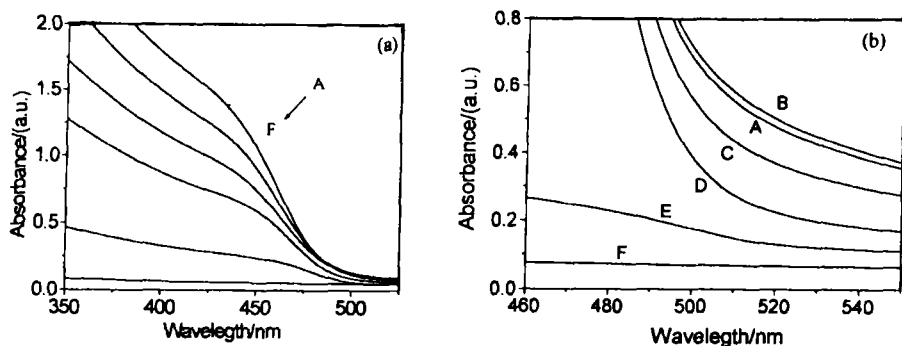


图 9 (a)、(b) 试样 2 和试样 4 分别在空气中的吸收光谱

Fig. 9 (a),(b) Uv-vis absorption spectra of sample 2 and 4 annealed in air.

A: Unannealed; B: Annealed at 300°C for 1h; C: Annealed at 350°C for 1h; D: Annealed at 400°C for 1h;
E: Annealed at 450°C for 1h; F: Annealed at 500°C for 1h

比较上述结果可知, 试样 2 在氮气和空气退火时, 吸收边分别表现为红移和蓝移; 在空

气中退火时, 试样 2 仅表现为蓝移, 而试样 4 先红移、后蓝移. 其表明: 在空气中退火时, 温度升高, 使颗粒长大, 吸收边红移; 同时其又被氧化, 使 CdS 颗粒减小, 吸收边蓝移, 吸收边最终往哪个方向移动, 取决于 CdS 颗粒长大和氧化的相对快慢. 当复合量较大时, 颗粒相应较大, 尽管 300°C 时已开始氧化, 但不显著, 对较大颗粒而言, 被氧化的量相对较少, 颗粒长大起主要作用, 反映在吸收谱上, 吸收边红移; 而对较小的颗粒则只能看到吸收边蓝移, 见图 9(a).

4 结论

用溶胶-凝胶法获得介孔 SiO₂ 载体, 通过浸泡合成法获得不同复合量的块材 CdS/SiO₂ 介孔组装体系. 受介孔的限制, 孔洞中的 CdS 尺寸与其激子半径相当, 从而表现出显著的量子尺寸效应. 在相同的处理条件下, 由于复合量少, CdS 尺寸也将减小, 从而使 CdS 带隙随复合量减小而增大; 在氮气中退火时, CdS 颗粒不断长大, 吸收边红移. 受扩散距离及介孔的限制, 600°C 后红移减慢; 在空气中退火时, 吸收边红移或蓝移取决于 CdS 颗粒长大与被氧化的相对快慢. 温度较低时, 长大起主要作用, 带隙减小, 吸收边往长波方向移动. 随退火温度升高, 由表及里逐渐氧化, 颗粒减小, 吸收边大幅度蓝移.

致谢 衷心感谢中科院固体物理研究所蔡伟平研究员给予的指导和帮助.

参考文献

- [1] Sapra S, Nanda J, Sarna D D, et al. *Chem. Commun.*, 2001, **21**: 2188-2189.
- [2] Lazell M, Erien P O'. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**: 1381-1382.
- [3] Cai W P, Zhang L D. *J. Phys.: Condens Matter*, 1996, **8**: L591-L596.
- [4] Spanhel L, Haase M, Horst H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 5649-5655.
- [5] Cai W P, Zhong H C, Zhang L D. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (3): 1705-1710.
- [6] Ohtsuka S, Koyama T. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 2953-2954.
- [7] Dvorak M D, Justus B L, Gaskill D K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (7): 804-806.
- [8] Yao S S, Karagueff C, Gabel A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46** (9): 801-802.
- [9] Cai W P, Tan M, Zhang L D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69** (20): 2980-2982.
- [10] Srdanov V I, Alxneit I, Studky G D, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3341-3344.
- [11] Coffey J L, Beauchamp G, Zerga T W. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **142**: 208-213.
- [12] Cai W P, Zhang L D. *J. Phys.: Condens Matter*, 1997, **9**: 7257-7267.
- [13] Wang C R, Tang K B, Yang Q, et al. *J. Cryst. Growth*, 2001, **226**: 175-178.
- [14] Cai W P, Zhang L D, Zhong H C, et al. *J. Mater. Res.*, 1998, **13** (10): 2888-2895.
- [15] Balandin A, Wang K L, Kouklin N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 137-139.
- [16] Brus L. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 2555-2560.
- [17] Schmidt H M, Weller H. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **129**: 615-618.
- [18] Tohge N, Asuka M, Minami T. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **147&148**: 652-656.

Effects of Annealing on the Optical Absorption of CdS/SiO₂ Assembly

YANG Yi-Jun^{1,2}, KAN Cai-Xia¹, BI Hui-Juan¹, ZHANG Li-De¹

(1. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Department of Physics, Huaibei Coal Teacher's College, Huaibei 235000, China)

Abstract: Monolithic mesoporous silica was prepared by sol-gel technique and the CdS/SiO₂ assembly systems with different CdS loading were obtained by immersing followed by drying and thermal reaction. The effects of annealing temperature, ambient and loading on the optical absorption of CdS/SiO₂ were investigated. It is found that the optical absorption edges of the CdS nanoparticles in mesoporous silica shift to the red as CdS loading concentration increases. The optical absorption edges red-shift along with the increase of annealing temperature under nitrogen and blue-shift under air were observed, which can be attributed to the quantum size effect.

Key words CdS nanoparticles; mesoporous assembly; optical absorption

www.cnki.net