

# 核壳结构 CdS/ZnS 纳米微粒的制备与光学特性\*

周建安, 李冬梅\*\*, 桑文斌, 范曾轶, 王慧

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

**摘要:** 用微乳液法制备 CdS 纳米微粒, 以 ZnS 对其进行表面修饰, 得到具有核壳结构的 CdS/ZnS 纳米微粒. 采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)表征其结构、粒度和形貌, 紫外-可见吸收光谱(UV)、光致发光光谱(PL)表征其光学特性. 制得的 CdS 近似呈球形, 直径为 3.3 nm; 以 XRD 和 UV 证实了 CdS/ZnS 核壳结构的实现. 研究了不同 ZnS 壳层厚度对 CdS 纳米微粒光学性能的影响, UV 谱表明随着壳层厚度的增加纳米微粒的吸收带边有轻微的红移, 同时短波吸收增强; PL 谱表明壳层 ZnS 的包覆可减少 CdS 纳米微粒的表面缺陷, 带边直接复合发光的几率增大, 具有合适的壳层厚度时发光效率大大提高.

**关键词:** CdS; ZnS; 核壳结构; 纳米微粒; 发光效率

中图分类号: O472.31 文献标识码: A

## Preparation of Core-Shell Structure

## CdS/ZnS Nanoparticles and Their Optical Properties\*

Zhou Jianan, Li Dongmei\*\*, Sang Wenbin, Fan Zengyi, Wang Hui

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

**Abstract** CdS and CdS/ZnS core-shell structure nanoparticles were synthesized in microemulsion, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV absorption spectra and PL. The average diameter of CdS was about 3.3 nm, and CdS/ZnS core-shell structure was confirmed by XRD and UV. Considering the optical properties of CdS/ZnS core-shell structure nanoparticles which have different ZnS shell thickness, the UV absorption edge of CdS/ZnS becomes a slight red-shift with the thickness of ZnS layer increasing, and the absorption of shortwave band is strongly enhanced at the same time. The PL spectra indicate that ZnS shell layer can greatly eliminate surface defects of CdS nanoparticles and make its band-edge directed recombination increased, and the luminous efficiency of CdS is improved greatly when it has appropriate shell thickness.

**Keywords** CdS, ZnS, Core-shell structure, Nanoparticles, Luminous efficiency

### 1 引言

关于复合纳米粒子的制备和性能研究是纳米材料科学研究的热点之一. 两种或两种以上半导体材

料在纳米尺度上的复合可能产生某些新的特性<sup>[1]</sup>. 选择两种能带结构相匹配的半导体, 通过不同方式的纳米复合来提高其发光效率一直是人们十分关心的课题. 近年来核壳结构的复合半导体纳米微粒的

\* Project supported by the Reward Plan in Teaching and Scientific Research of Colleges and Universities Outstanding Young Teacher of Education Ministry of China.

\*\* Corresponding author, E-mail: dmli@mail.shu.edu.cn Received 8 July 2003; in final form 22 December 2003.

研究引起了人们极大的兴趣,壳层的修饰作用可极大地提高核层的荧光量子产率,并增强其稳定性,比较成功的方法是通过无机物包覆形成核壳结构的纳米微粒,即以宽带隙半导体微粒为壳层包覆以窄带隙半导体微粒为核的半导体纳米微粒.由于两种不同带隙的化合物具有相近的晶体结构,使壳层在核层表面的定向生长成为可能,并使表面缺陷减少,从而提高核层的荧光量子产率,增强光稳定性<sup>[2]</sup>.在目前已经研究的核壳结构体系 CdSe/CdS<sup>[2]</sup>、CdSe/ZnS<sup>[3]</sup>、PbSe/PbS<sup>[4]</sup>、ZnSe/ZnS<sup>[5]</sup>中,均证实壳层可大大提高核心纳米微粒的发光效率,但对壳层厚度的定量研究很少.本工作采用微乳液法制备具有核壳结构的 CdS/ZnS 纳米微粒,表征其粒度、形貌和结构,并研究了壳层厚度对其光学性能的影响.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

十二烷基硫酸钠(SDS)、正戊醇、甲苯、硝酸镉、硝酸锌、硫化钠均为分析纯试剂.岛津 UV-365 型紫外可见分光光度计, JEX100CX II 型透射电镜(加速电压 200 kV), Hitachi FL-4500 荧光分光光度计, D/max-IIIc 型 X 射线衍射仪(采用 CuK $\alpha$  辐射源和石墨单色器,扫描范围为 20°~65°,步长 0.02°,扫描速度 3°/min,所用电压 40 kV,电流 30 mA).所有测试均在室温下进行.

### 2.2 实验方法

采用 SDS(十二烷基硫酸钠)为表面活性剂,正戊醇为助表面活性剂,甲苯为有机相, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液为水相,配成澄清的微乳液;此时水相被表面活性剂与助表面活性剂分散在有机相中形成一个个独立的水核,缓慢滴定一定量的 Na<sub>2</sub>S,控制溶液的 pH 值使 S<sup>2-</sup> 略过量,充分搅拌,即可制得 CdS 纳米微粒.微乳液体系中水核外层的表面活性剂膜既能抑制 CdS 的生长而达到控制粒度的目的,又能防止 CdS 纳米微粒之间的团聚. CdS 纳米微粒合成后,再加入一定量的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,由于静电吸附与热运动形成的双电层<sup>[6]</sup>, Zn<sup>2+</sup> 可与 CdS 表面 S<sup>2-</sup> 的悬键结合,充分搅拌,再缓慢滴定一定量的 Na<sub>2</sub>S, S<sup>2-</sup> 与 Zn<sup>2+</sup> 继续在 CdS 表面生长,最终形成 CdS/ZnS 核壳结构纳米微粒.通过控制加入 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的量(也就是控制 Cd<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> 的摩尔比)得到不同壳层厚度的 CdS/ZnS 核壳结构纳米微粒.

为了进行实验数据的比较,采用以上制备 CdS 纳米微粒的方法制备了一个 Zn<sup>2+</sup>:Cd<sup>2+</sup> = 1:1 的 ZnCdS 混晶样品(实验中用 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cd

(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混和水溶液为水相).

## 3 结果与讨论

图 1 为纯 CdS、CdS/ZnS 和 ZnCdS(Zn<sup>2+</sup>:Cd<sup>2+</sup> = 1:1 的混晶)纳米微粒的 XRD 图谱;底部的短竖线是  $\beta$ -CdS 的标准衍射峰位及相对强度,顶部的短竖线是  $\beta$ -ZnS 的标准衍射峰位及相对强度.图 1a 中 CdS 三个最强峰位置的 2 $\theta$  值分别为 26.57°、44.26°和 52.39°,与标准  $\beta$ -CdS 在 (111)、(220)、(311)晶面所对应的 26.53°、44.00°、52.18° 值很接近.因此,可以认为所制得的 CdS 纳米微粒具有立方纤锌矿结构,同时还可以看到由于颗粒很小使衍射峰明显宽化. Wu 等用微乳液法制备的 CdS 纳米微粒也具有立方纤锌矿结构<sup>[7]</sup>.图 1b 为表 1 中样品 4(核壳结构 CdS/ZnS)的 XRD 图谱,与纯 CdS 的

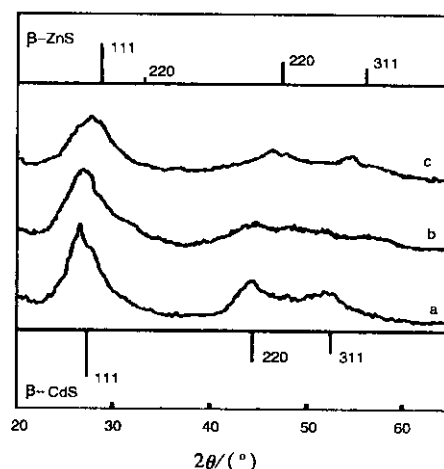


图 1 纳米微粒的 XRD 图谱

- a. Pure CdS; b. CdS/ZnS (表 1 中样品 4)  
c. Zn<sup>2+</sup>:Cd<sup>2+</sup> = 1:1 混合结晶样品.

Fig. 1 The XRD patterns of nanoparticles  
a. Pure CdS; b. CdS/ZnS (sample 4 in Table 1)  
c. Zn<sup>2+</sup>:Cd<sup>2+</sup> = 1:1 mix-crystal sample.

表 1 不同 ZnS 包覆层厚度及其吸收带边

Table 1 Nanoparticles which have different thickness of Zn S shell and their absorption edges

Sample	Cd <sup>2+</sup> :Zn <sup>2+</sup> mole ratio	Core shell volume ratio	Shell thickness /nm	Absorption edge/nm
1	1:0	1:0	0	475
2	4:1	2.91:1	0.17	481
3	2:1	1.45:1	0.32	486
4	1:1	0.73:1	0.55	495

衍射谱比其衍射强度略有减弱,样品 4 中的 Cd<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的摩尔比为 1:1;如果 ZnS 没有外延生长在

CdS 表面,而是单独形成晶粒,那么衍射谱中应该出现 ZnS 的特征峰,或者是 ZnS 和 CdS 衍射峰的简单的叠加;如果 ZnS 外延生长在 CdS 表面,理论上可估算出 ZnS 在 CdS 晶粒表面形成约为 0.55 nm 厚的壳层(计算结果见表 1),这个厚度的壳层在 XRD 谱中很难表现出来,可见图 1b 中 CdS/ZnS 核壳样品的衍射谱符合后一种情况,也就是说样品中 ZnS 的确是外延生长在 CdS 表面上,没有形成单独的 ZnS 颗粒,实现了 CdS/ZnS 核壳结构. 图 1c 为  $Zn^{2+} : Cd^{2+} = 1 : 1$  的混晶样品的衍射谱,三个最强峰位置的  $2\theta$  值分别为  $27.56^\circ$ 、 $45.92^\circ$  和  $54.57^\circ$ ,分别介于  $\beta$ -ZnS 和  $\beta$ -CdS (111)、(220)、(311) 面标准衍射峰位的中间. 因此,认为所制得的 ZnCdS 混晶几乎完全混溶,也具有较好的立方纤锌矿结构. 同时也认证了 ZnS/CdS 核壳结构的实现.

图 2 给出的是 CdS、CdS/ZnS 纳米微粒明场透

射电镜照片,从照片可见,颗粒近似呈球形,微粒直径为 3~4 nm;微粒间有团聚现象.

图 3 为不同 ZnS 壳层厚度的 CdS 纳米微粒的吸收光谱,其中样品 1 为纯 CdS 纳米微粒,其吸收带边为 475 nm,与 CdS 体材料的吸收带边 516 nm 相比有了很大程度的蓝移,这是由量子限域效应所引起的. 根据 Brus 的 EMA 理论<sup>[8]</sup>可计算得到 CdS 内核的平均直径为 3.3 nm;这与图 2 中 TEM 观察到的微粒尺寸很接近. 在确定内核直径后,我们根据  $Cd^{2+} / Zn^{2+}$  的摩尔比来计算壳层的厚度(这里用到三个假设<sup>[9]</sup>: 假设全部 ZnS 在 CdS 核上生长;假设纳米 CdS/ZnS 核壳原子密度比与体材料 CdS/ZnS 原子密度比相同;假设生成的纳米颗粒为球形),体材料 CdS/ZnS 原子密度比为 1.376,这样通过控制加入  $Zn^{2+}$  的量就可以控制壳层的厚度. 计算结果见表 1.

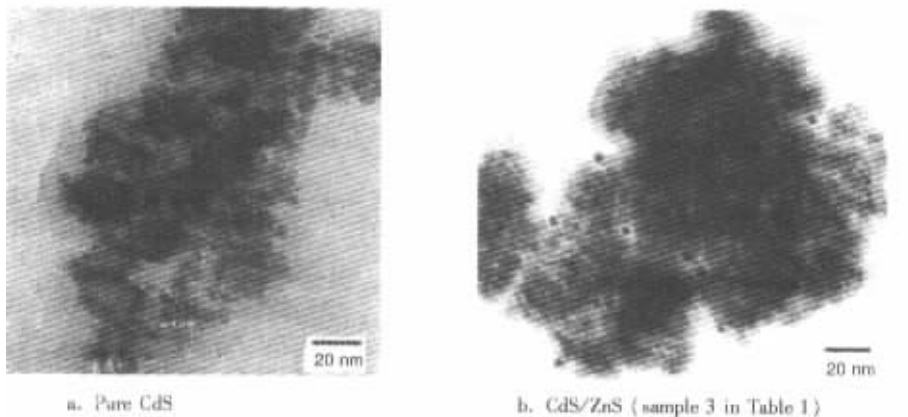


图 2 CdS 和 CdS/ZnS 纳米微粒的 TEM 形貌

Fig. 2 The TEM patterns of CdS and CdS/ZnS nanoparticles

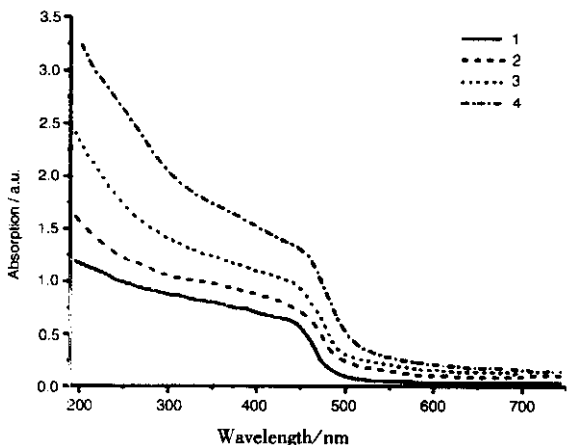


图 3 不同 ZnS 壳层厚度的 CdS 纳米微粒的吸收光谱

Fig. 3 The absorption spectra of CdS nanoparticles which have different thickness of ZnS shell

从图 3 中可以看出,随着 ZnS 壳层厚度增大,短波方向的吸收增强,这是 ZnS 壳层对入射光的直接吸收所造成的. 吸收光谱中还能看到,当 ZnS 壳层厚度增大时,吸收带边略有红移,可见 ZnS 壳层明显影响了 CdS 核的电子态. 在这种情况下, CdS 核内的电子容易跃迁到 ZnS 壳层中,由于空穴有效质量较大,几乎不动,留在 CdS 核内,于是电子和空穴相对分离,所形成激子的受限能有所减小,表现出核壳样品的吸收带边的红移. 核壳样品的吸收谱中没有出现 ZnS 纳米晶的特征吸收,这说明样品中几乎没有单独的 ZnS 颗粒存在.

图 4 给出的是不同 ZnS 壳层厚度的 CdS 纳米微粒的光致发光光谱(PL),激发光波长为 380 nm. 样品 1 的 PL 谱由 520 nm 左右的带边发射和 600~

700 nm 较宽的表面态发射构成;样品 2 的光谱由相对较强的带边发射和强度较弱的表面态发射构成;样品 3 在 495 nm(2.51 eV)有很强的带边发射,这来源于 CdS 的  $1S_c-1S_n$  激子态的复合<sup>[10]</sup>,与体相 CdS( $E_g=2.42$  eV)相比蓝移 0.09 eV,看不到表面态发射,其带边发射强度约为样品 1 带边发射强度的 5 倍,荧光量子产出大大增加,表明核心 CdS 纳米微粒确实得到修饰且修饰后微粒表面缺陷大大减少,激子复合增强<sup>[11]</sup>. 样品 4 还存在一定强度的带边发射,同时在 580~680 nm 产生了新的表面态发射,我们认为这是由于较厚的 ZnS 壳层形成了新的表面缺陷所引起的. 因此只有当 CdS/ZnS 纳米微粒具有合适的壳层厚度(0.3~0.4 nm)时,其荧光量子产出才会大大增加.

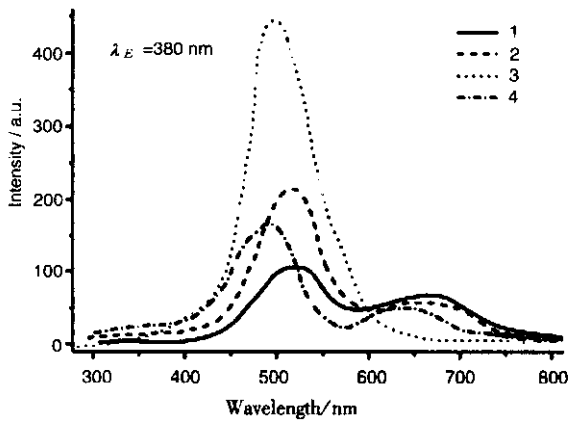


图 4 不同 ZnS 壳层厚度的 CdS 纳米微粒的光致发光光谱

Fig. 4 The PL spectra of CdS nanoparticles which have different thickness of ZnS shell

Liu 等制得的 CdSe/CdS 核壳结构纳米材料也得到类似的结果<sup>[9]</sup>. 由以上结果得到发光强度与 ZnS 壳层厚度的关系(图 5),包覆后的 CdS 纳米微粒的带边发射强度表现出与表面态发射强度相反的曲线走势,带边发射在包覆层厚度为 0.3~0.4 nm 处达到最大,而此时表面态发射却为最小,壳层厚度再增加时带边发射逐渐减弱,表面态发射则逐渐增强. 从图 4 中还可以看到,经 ZnS 包覆后,带边发射峰出现蓝移,这可能是由于 ZnS 与 CdS 共阴离子,而且 ZnS 的晶格常数比 CdS 的晶格常数小, CdS 受压应变影响而导致有效带隙增宽.

本工作用微乳液法制得了 CdS 和 CdS/ZnS 核壳结构纳米微粒, UV、XRD 表明壳层 ZnS 并没有形成独立的相,而是对 CdS 起了表面修饰的作用;对不同壳层厚度的 CdS/ZnS 纳米微粒发光性能进行了研究,发现当其具有合适的壳层厚度时,荧光量

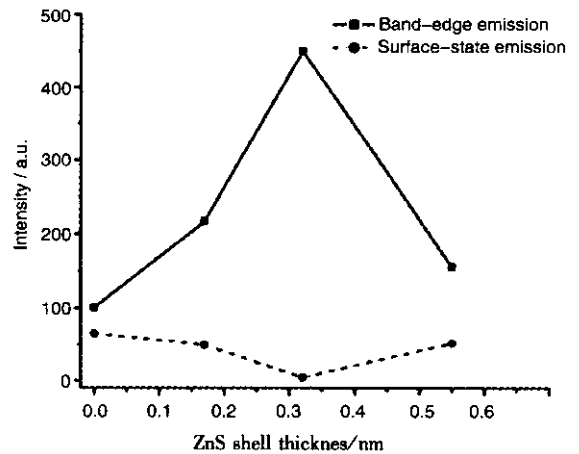


图 5 发光强度与壳层厚度的关系

Fig. 5 The relations between luminescent intensity and shell thickness. 量子产出很高,因为经包覆处理后, CdS 纳米微粒表面状况大为改观,降低了悬键及其缺陷密度,带边直接复合发光的几率大大增大. 具有合适匹配能带结构的半导体在纳米尺度上的复合可以显著提高其发光效率,为制备新型纳米材料指出了一条新的途径.

## 参 考 文 献

- [1] Zhang Lide (张立德), Mo Jimei (牟季美). *Nano Materials and Structure (纳米材料和纳米结构)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2001. 140
- [2] Xu Ling, Wang Li, Huang Xinfan, *et al. Physica E*, 2000, **8**: 129
- [3] Heine J R, Rodriguez-Viejo J, Bawendi M G. *J. Crystal. Growth.*, 1998, **195**: 564
- [4] Sashchiuka A, Langofa L, Chaimb R, *et al. J. Crystal. Growth.*, 2002, **240**: 431
- [5] Keun-Kyu Song, Seonghoon Lee. *Current Applied Physics I*, 2001: 169
- [6] Fu Xiancai (傅贤才), Shen Wenxia (沈文夏), *et al. Physical Chemistry (物理化学(II))*, Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1990. 108
- [7] Wu Qingsheng, Zheng Nengwu, Li Yadong, *et al. J. Membr. Sci.*, 2000, **172**: 199
- [8] Brus L E. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 4403
- [9] Liu Shuman, Guo Haiqing, Zhang Zhihua, *et al. Phys. E*, 2000, **8**: 174
- [10] Hasselbarth A, Eychmuller A, Weller H. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **203**: 271
- [11] Sun Lingdong (孙聆东), Fu Xuefeng (付雪峰), Qian Cheng (钱程), *et al. Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报)*, 2001, **22**: 879