

8-羟基喹啉修饰玻璃基质中 CdS 纳米粒子的制备及性质

张俊松¹, 马娟¹, 曹志坚¹, 陆天虹^{1, 2}, 李邴¹

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 吉林, 长春)

[摘要] 采用溶胶-凝胶法制备了 8-羟基喹啉修饰的 CdS-SiO₂ 复合材料并用多种谱学方法进行了表征, 比较了修饰前后的荧光发射光谱. 发现没有修饰的 CdS-SiO₂ 复合材料只产生激子荧光发射峰, 用 8-羟基喹啉修饰后, 激子荧光发射峰和表面态荧光发射峰都能产生, 这为非线性光学玻璃的改性提供了一个新的思路.

[关键词] CdS, 溶胶-凝胶法, 纳米晶, 修饰

[中图分类号] JT643, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2005)02-0064-03

Study on the Preparation and Properties of CdS Nanoparticles Dispersed in SiO₂ and Modified with 8-Hydroxyquinoline

Zhang Junsong¹, Ma Juan¹, Cao Zhijian¹, Lu Tianhong^{1, 2}, Li Cun¹

(1. School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022, Changchun, China)

Abstract :CdS-SiO₂ nanocomposites modified by 8-hydroxyquinoline with are prepared through sol-gel method. Their preparation and Properties are studied by XRD, TG-DTA, FT-IR. The results show that the excitonic luminescence is decreased and the trapped luminescence is increased.

Key words :CdS, sol-gel method, nanoparticles, modified

0 引言

近年来, 理论和实验的研究发现, 纳米功能颗粒掺杂玻璃具有较大的光学非线性和快速反应时间, 因此在光计算、光通讯及光电效应的器件方面具有很重要的应用前景, 是当前光功能材料研究的热点^[1-3]. 在体材料中, 载流子被体相材料中的缺陷态或杂质离子俘获, 在微晶中这些缺陷态很可能位于纳米粒子表面上, 表面受陷载流子不但受到晶体连续性作用而且也受到吸附在其表面物质的作用. 对于具有一定尺寸的纳米晶可以改变微粒表面的化学环境而改变光谱吸收位置及荧光性质^[4-6].

CdS 纳米晶由于其微晶尺寸足够小, 存在着量子尺寸效应及表面态效应^[7], 因此, 将其掺杂到玻璃中可能会产生很好的光学非线性. 本文通过溶胶-凝胶水解法制备了分散在 SiO₂ 凝胶玻璃中的 8-羟基喹啉修饰的半导体 CdS 纳米晶复合材料, 用透射电镜(TEM)、差热和热重(TG-DTA)分析、傅立叶红外(FT-IR)光谱和荧光光谱等方法对制得的复合材料进行表征, 并通过荧光光谱对其发光性质进行了研究, 发现 8-羟基喹啉对 CdS 的修饰会对 CdS 的荧光性质发生很大的影响.

收稿日期: 2004-11-08.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金(BK2003102)、江苏省自然科学基金(2003103SBZB232)、南京师范大学校青年基金(2004103XQNBQ42)、南京师范大学环境友好化学重点实验室资助项目.

作者简介: 张俊松, 1972—, 工程师, 主要从事纳米发光材料研究. E-mail: zhangjunsong@njnu.edu.cn

通讯联系人: 李邴, 1946—, 教授, 主要从事无机材料制备的教学与研究. E-mail: licun@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FT-IR 光谱在美国 Nicolet Nexus-670 型 FT-IR 光谱仪上测得,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次.差热-热重(TG-DTA)分析在北京光学仪器厂的 WCT-2A 微机差热天平上测定,升温速率为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.复合材料的形貌用 JEM-200 CX 型(电压 200 kV)TEM 仪观察.荧光光谱用 Perkin-Elmer Ls50B 荧光光度计测定(加滤光片)狭缝宽度为 5 nm.所用试剂均为分析纯,所有的溶液都用二次蒸馏水配制.

1.2 复合材料的制备及修饰

1.2.1 CdS 纳米晶的制备

参考文献^[8]制备 CdS 纳米晶.将 1.97 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mL 巯基乙酸溶于 200 mL 水中,搅拌下滴加 10 mL 1 mol/L 的 Na_2S 溶液,立即生成黄色透明的稳定溶胶,加热至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回流 2 h,降至室温,向溶胶中加适量丙酮,得到黄绿色沉淀,过滤,洗涤,真空干燥.

1.2.2 CdS-SiO₂ 复合材料的制备

取上述制备的 0.1 g 样品加到 10 mL 水和 5 mL 乙醇的混合溶剂中,超声分散 30 min.调节溶液的 pH 值为 2,加入 2.0 g 正硅酸乙酯,搅拌 1 h,再调节溶液 pH 值为 12,搅拌 10 min,得到黄色凝胶.过滤,洗涤,真空干燥,得黄色干凝胶.将干凝胶在 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 h,得白色粉末.

1.2.3 8-羟基喹啉修饰 CdS-SiO₂ 复合材料

取 0.1 g 8-羟基喹啉溶于 10 mL 乙醇中,再向其中加入上述制备的 CdS-SiO₂ 白色粉末 1.0 g.搅拌,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下回流 24 h.过滤,用乙醇和水交替洗涤,干燥得固体.

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 为制得的 CdS 的 TG(曲线 a)和 DTA 曲线(曲线 b).由 CdS 的 TG 曲线可见,有两段主要失重区.第一段在 $95 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$,是失去所含少量的吸附水,因此,在 DTA 曲线中伴有相应的小吸热峰.第二段在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,这是由于表面所修饰的有机物的炭化分解引起的,所以在 DTA 曲线中可观察到一个强的放热峰.当温度高于 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,CdS 会被氧化,在 TG 和 DTA 曲线中出现的峰是 CdS 发生氧化反应所致^[9].故在制备 CdS-SiO₂ 复合材料时,在 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行热处理,既能除去 CdS 表面吸附的有机物,又不使 CdS 被氧化.

2.2 TEM 分析

图 2(a)为 CdS-SiO₂ 复合材料的 TEM 图.由图可观察到,CdS 均匀地分散在 SiO₂ 基质中,而且其平均粒径在 30 nm 左右.图 2(b)是 CdS-SiO₂ 复合材料的电子衍射图.由图可观察到 CdS 晶体的弥散的衍射环,表明 CdS 的确存在于复合材料中.

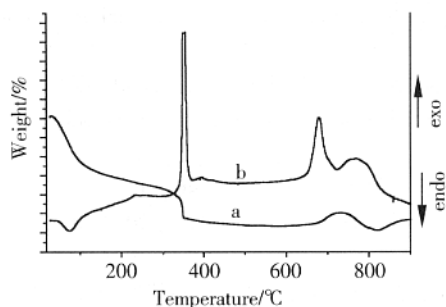


图 1 CdS 纳米晶的(a)TG 和(b)DTA 曲线

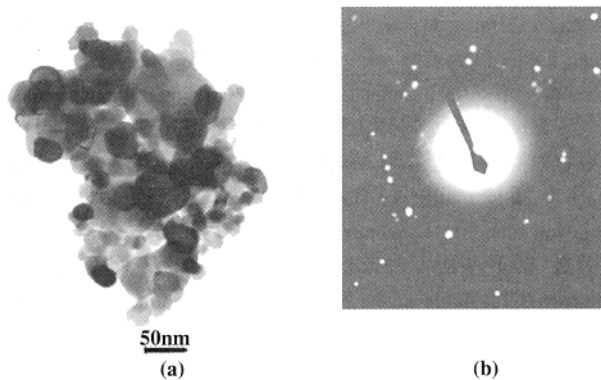


图 2 CdS-SiO₂ 复合材料的(a)TEM 和(b)电子衍射环图

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 CdS-SiO₂ 复合材料(曲线 a)和经 8-羟基喹啉修饰的 CdS-SiO₂ 复合材料(曲线 b)的 FT-IR 吸收

光谱图. 曲线 a 与无定型的 SiO_2 十分相似, 在 $1\,080$ 和 800 cm^{-1} 处的吸收为 Si—O 的弯曲振动, $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 吸收表示有羟基存在, $1\,640$ 和 960 cm^{-1} 的弱吸收表示乙氧基的存在. 由于 Cd—S 是离子键化合物, 且掺杂量较低, 故在图中没有观察到 CdS 的特征吸收峰. 曲线 b 中, 在 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近表现出杂芳环的骨架振动, 同时观察到 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处 N—H 弯曲振动峰和 840 cm^{-1} 处的 C—H 环弯曲振动峰, 这些吸收峰归属于 8-羟基喹啉的振动峰, 表明样品中有 8-羟基喹啉存在, 且与镉形成了某种形式的配合物^[10].

2.4 荧光光谱分析

图 5 为 CdS-SiO_2 (曲线 a) 和 8-羟基喹啉修饰的 CdS-SiO_2 复合材料 (曲线 b) 的荧光发射光谱. 文献报道, Q-CdS 在 $410\sim 490\text{ nm}$ 和 $520\sim 570\text{ nm}$ 有两个典型的特征发射峰, 分别对应于晶体本体的激发态重组的激子发射峰和源于表面阱的电子空穴重组形成的表面态发射峰^[11]. 图中曲线 a 为 CdS-SiO_2 复合材料的荧光发射光谱. 只观察到 410 nm 处的激子发射峰, 当 CdS-SiO_2 复合材料用 8-羟基喹啉修饰后, 可能杂芳环上的 π 键和 CdS 发生作用, 激子发射减弱, 同时使得纳米粒子表面有一系列局限态存在, 8-羟基喹啉分子本身成为捕获载流子或激子的陷阱, 所以出现表面态发射. 因此, 在曲线 b 中, 激子发射峰和表面态发射峰都能观察到.

3 结论

用溶胶-凝胶法制备了 8-羟基喹啉修饰 CdS-SiO_2 纳米复合材料, TEM 证明 CdS 分散在 SiO_2 基质中, 复合材料粒子的平均粒径在 30 nm 左右. FT-IR 谱图表明 8-羟基喹啉修饰在 CdS 粒子表面, 修饰后可以观察到激子荧光发射峰和表面态荧光发射峰. 这为非线性光学玻璃的改性提供了一个新的思路.

[参考文献]

- [1] 曾惠丹, 邱建荣, 干福熹. 纳米功能颗粒掺杂玻璃的制备及光学特性[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 974—979.
- [2] 师文生, 张良莹, 姚熹. 玻璃掺杂固溶半导体 ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$) 荧光效应[J]. 半导体光电, 1997, 18(5): 346—349.
- [3] 鲁圣国, 张良莹, 姚熹. ZnS-SiO_2 纳米复合材料的结构和性能[J]. 科学通报, 1997, 42(1): 106—110.
- [4] Spanhel L, Haase M, Weller H, *et al.* Photochemistry of colloidal semiconductors 20. surface modification, and stability of strong luminescing CdS particles[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109(19): 5649—5655.
- [5] Robin R, Chandler, Coffey L. Stabilizer-mediated photoluminescence quenching in quantum-confined cadmium sulfide clusters[J]. J Phys Chem, 1993, 97(38): 9767—9770.
- [6] 张宇, 付德刚, 蔡建东. CdS 纳米粒子的表面修饰及其对光学性质的影响[J]. 物理化学学报, 2000, 16(5): 431—436.
- [7] Resch U, Eychmüller A, Haase M, *et al.* Absorption and fluorescence behavior of redispersible CdS colloids in various organic solvents[J]. Langmuir, 1992, 8(9): 2215—2218.
- [8] 刘舒曼, 徐征, Wageh S. CdSe 纳米晶的制备及性能表征[J]. 光电子·激光, 2003, 14(1): 46—49.
- [9] Dimitrov R I, Moldovanska N, Bonev I K. Cadmium sulphide oxidation[J]. Thermochimica Acta, 2002, 385(1—2): 41—49.
- [10] 容敏智, 章明秋, 梁海春, 等. 原位表面修饰纳米 CdS 粒子的表面结构和光学性质[J]. 材料研究学报, 2004, 18(4): 343—351.
- [11] 纪欣, 章伟光, 范军, 等. 表面修饰的 Q 态纳米 CdS 的荧光性能研究[J]. 化学学报, 2004, 62(16): 1514—1518.

[责任编辑: 孙德泉]

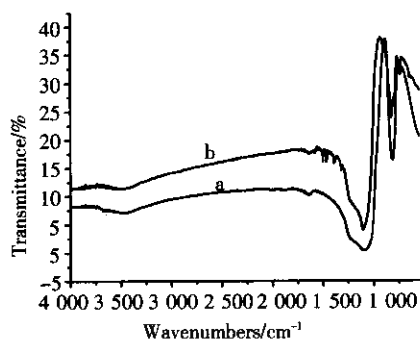


图 3 (a) CdS-SiO_2 和 (b) 8-羟基喹啉修饰 CdS-SiO_2 复合材料的 FT-IR 吸收光谱

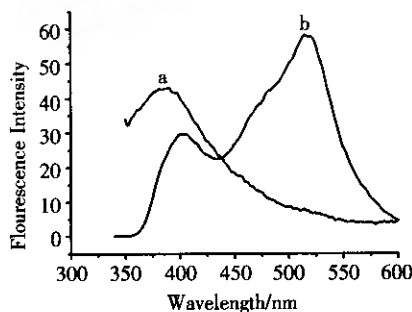


图 4 (a) CdS-SiO_2 和 (b) 8-羟基喹啉修饰 CdS-SiO_2 复合材料的样品的荧光发射图 (激发波长: 330 nm)