

## CdS/MS (M = Ag, Pb, Cu, Zn) 半导体纳米复合结构的制备

匡汉茂<sup>1,2</sup> 邓兆祥<sup>1</sup> 李春辉<sup>1</sup> 孙晓明<sup>1</sup> 李亚栋<sup>\*1</sup>

(清华大学化学系, 北京 100084)

(<sup>2</sup>江西井冈山师范学院化学系, 吉安 343009)

利用金属硫化物在水溶液中溶度积的差异和通过水热及超声波等辅助方式, 利用离子置换法与共沉淀法, 对 CdS 纳米棒上金属离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 的部分置换而对纳米微粒进行侵蚀或包覆, 形成镶嵌式点缀结构或完全包覆层的异质核-壳结构 CdS/MS (M = Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)。使用 XRD 和 TEM 对所得样品进行了表征。

关键词: 纳米复合 离子置换法 共沉淀法 核-壳结构  
分类号: O614.24\*2

## 0 引言

纳米线(棒)在基础科学和工艺技术领域引起了人们的极大兴趣, 尤其是在量子化电导<sup>[1]</sup>和纳米器件领域<sup>[2]</sup>。在轴向和径向实现复合杂化是一维结构纳米器件的基础条件。迄今为止, 有关轴向异质连接和轴向核-壳结构的研究已有报道<sup>[3]</sup>。最近, 零维 II~VI 族半导体核-壳结构倍受关注, 如 CdS/Cd(OH)<sub>2</sub>, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, CdS/HgS/CdS 和 CdSe/CdS<sup>[4-8]</sup>; 一维 II~VI 族半导体核-壳结构 CdS/CdSe 已有报道<sup>[9]</sup>。关于 CdS/MS (M = Ag, Pb, Cu, Zn) 等复合材料的研究最近有不少报导<sup>[10-13]</sup>, 所用到的制备方法有反相微乳、共沉淀等。这些核壳型复合结构通常有较短的荧光寿命和较高的稳定性, 对于应用于生物标记与有机荧光标记分子相比具有更大的优越性<sup>[14, 15]</sup>。本文首先合成了 CdS 纳米棒 (30 × 600 nm), 在此基础上, 根据金属硫化物在水溶液中溶度积的差异, 利用离子置换法和共沉淀法与其它辅助法(如: 加热、超声等)相结合, 对 CdS 纳米棒上金属离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 的部分置换而对纳米棒进行侵蚀或包覆, 从而形成镶嵌式的点缀结构或完全包覆层的核-壳结构 CdS/MS (M = Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)。

## 1 实验部分

收稿日期: 2001-06-19。收修改稿日期: 2001-10-29。

国家杰出青年科学基金资助项目(No. 2002502)。

\* 通讯联系人。E-mail: ydl@tsinghua.edu.cn

第一作者: 匡汉茂, 男, 38 岁, 讲师, 清华大学访问学者; 研究方向: 无机材料合成。

CdS 纳米棒的制备: 根据文献<sup>[16]</sup>中的步骤: 将 Cd 粉 (99.999%) 和 S (99.999%) 按等摩尔比混合均匀装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 加入约总体积 70% 的乙二醇, 在 120 ~ 190 °C 反应 3 ~ 6 h。产物经过滤、水洗和乙醇洗后, 真空 50 °C 干燥 2 h 即得。超声反应在上海 Branson SB3200 超声清洗器中进行。

## 1.1 离子置换法

CdS/Ag<sub>2</sub>S 的制备: 于锥形瓶中称取 0.1 g CdS 样品, 加入 200 cm<sup>3</sup> 去离子水, 超声 20 min 后, 依次加入 40 cm<sup>3</sup> 的浓 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 和 0.2 g AgNO<sub>3</sub>, 用保鲜膜密封, 室温下超声 10 ~ 20 min, 沉淀物抽滤, 水洗和醇洗, 50 °C 下干燥 4 h。

CdS/CuS 的制备: 称取 0.1 g CdS 样品, 加入 200 cm<sup>3</sup> 去离子水, 超声 20 min, 加入有 0.24 g CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的 100 cm<sup>3</sup> 水溶液, 室温下磁搅拌 24 h。沉淀产物过滤, 水洗和醇洗, 于 50 °C 下干燥 4 h。

## 1.2 共沉淀法

CdS/PbS 的制备: 称取 0.1 g CdS 样品, 加入 20 cm<sup>3</sup> 去离子水, 超声 2 min, 与溶有 0.53 g Pb(Ac)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 0.16 g 硫脲 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的 20 cm<sup>3</sup> 水溶液混合, 一起装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 80 °C 下反应 24 h, 将黑色沉淀产物抽滤, 水洗和醇洗, 于 50 °C 下干燥 4 h。

表 1 CdS/Ag<sub>2</sub>S 纳米复合结构的制备条件Table 1 Experimental Conditions for the Preparation of CdS/Ag<sub>2</sub>S Nano-Composites

sample No.	reactants	condition for the preparation
1#	0.1g CdS + 0.1g AgNO <sub>3</sub> + 40mL NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	RTMS*, 24hr
2#	0.1g CdS + 0.1g AgNO <sub>3</sub>	RTMS*, 24hr
3#	0.1g CdS + 0.1g AgNO <sub>3</sub> + 40mL NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	room temperature ultrasonic, 10min
4#	0.1g CdS + 0.1g AgNO <sub>3</sub> + 40mL NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	room temperature ultrasonic, 20min
5#	0.1g CdS + 0.1g AgNO <sub>3</sub> + 40mL NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	room temperature ultrasonic, 3hr
6#	0.1g CdS + 0.1g AgNO <sub>3</sub> + 40mL NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	room temperature ultrasonic, 4hr

\*RTMS: Room Temperature Magnetic Stirring

CdS/ZnS 的制备: 称取 0.1g CdS 样品, 加入 20cm<sup>3</sup> 去离子水, 超声 20min, 与溶有 0.5g Zn(Ac)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 0.16g (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 的 20cm<sup>3</sup> 水溶液混合, 一起装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 80℃ 下反应 48h. 沉淀产物抽滤, 水洗和醇洗后, 于 50℃ 下干燥 4h.

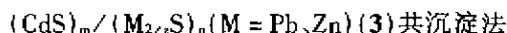
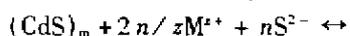
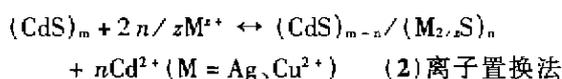
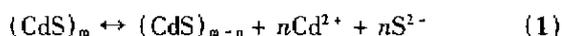
### 1.3 产物表征

用 Bruker D8-advance 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) (Cu Kα, λ = 0.15418nm) 进行物相分析, 用日本产 Hitachi-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察产物的形貌和粒径。

## 2 结果和讨论

通过纳米复合, 人们可以合成原子排列状态完全不同的两种或多种物质的复合材料, 可以把异质、异相、不同有序度的材料在纳米尺度上进行组合和剪裁, 设计新型的元件, 发现新现象, 制备出具有各种特殊性能的纳米复合材料。

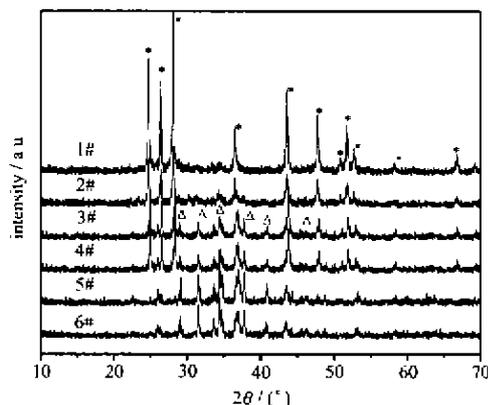
CdS 纳米棒的水溶液中存在电离式 (1):



由于 Ag<sub>2</sub>S、CuS 的 K<sub>sp</sub> 较 CdS 的 K<sub>sp</sub> 小 (K<sub>sp, CdS</sub> = 8.0 × 10<sup>-27</sup>, K<sub>sp, Ag<sub>2</sub>S</sub> = 5.0 × 10<sup>-50</sup>, K<sub>sp, CuS</sub> = 6.0 × 10<sup>-36</sup>), 因此在热力学上 Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 在室温下就能比较容易结合由反应 (1) 解离出来的 S<sup>2-</sup>, 按方程 (2), 生成沉淀物包覆在 CdS 纳米棒上, 即离子置换法, 形异质核-壳结构, 但我们的实验结果表明实际上并非如此。

### 2.1 CdS/Ag<sub>2</sub>S 纳米复合结构的制备

表 1 为 CdS/Ag<sub>2</sub>S 的制备条件, 图 1 为其相应的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图, 图 2 中的 1#、2#、4# 和 6#

图 1 CdS/Ag<sub>2</sub>S 复合结构的 XRD 图, 实验条件见表 1Fig. 1 XRD Patterns of the as-prepared CdS/Ag<sub>2</sub>S composites, experimental conditions are listed in Table 1(\*: CdS nanorod phase; Δ: Ag<sub>2</sub>S phase)

为其对应的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

将 AgNO<sub>3</sub> 水溶液加入含有 CdS 纳米棒的水溶液中时, 立刻生成 Ag<sub>2</sub>S 黑色疏松絮状沉淀。图 1-2# 为其 XRD 图, 从中看到有 Ag<sub>2</sub>S 物相的存在, 但其衍射强度不大。可能是在这种快速条件下生成的 Ag<sub>2</sub>S 主要为无序的非晶态, 难以在 CdS 纳米棒上长成牢固的致密包覆层。透射电镜 (TEM) 照片 (见图 2-2#) 观察, Ag<sub>2</sub>S 仅以颗粒的形式镶嵌在 CdS 纳米棒上, 本文称之为镶嵌式点缀结构。为了改善包覆的效果, 我们用 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 作络合剂, 使 Ag<sup>+</sup> 首先与 NH<sub>3</sub> 形成 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 再使 Ag<sup>+</sup> 缓慢地从 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 中释放出来与从 CdS 水溶液中解离出来的 S<sup>2-</sup> 结合生成 Ag<sub>2</sub>S。从图 1-1# 它的 XRD 图中看到: 有 Ag<sub>2</sub>S 的物相, 但其衍射峰强度还是不大。再从图 2-1# 中的 TEM 结果可见, 大部分 Ag<sub>2</sub>S 仍以颗粒的形式点缀在 CdS 纳米棒上, 但也有少量的 CdS 纳米棒上包裹了 Ag<sub>2</sub>S 薄层。

为了有效地使 Ag<sub>2</sub>S 在 CdS 纳米棒上产生完全

包覆层以形成 CdS/Ag<sub>2</sub>S 核-壳结构。我们使用了超声波辅助手段。图 1-3#、4# 为用超声波在较短的反应时间内 (10、20min) 得到的 XRD 图: Ag<sub>2</sub>S 物相的衍射峰强度较 (1#)、(2#) 高得多, 从图 2-4# 中的 TEM 结果可见, Ag<sub>2</sub>S 较好地包裹了 CdS 纳米棒, 形成了异质核-壳结构, 壳层厚度约为 5nm 左右。但在此过程中 CdS 纳米棒有所损坏, 即纳米棒被折断或者被剥离变细。这可能是超声波的作用, 加速了 S<sup>2-</sup> 的解离和 Ag<sup>+</sup> 的释放从而提高了 Ag<sub>2</sub>S 的晶化程度, 使其快速完全地包覆了 CdS 纳米棒或者使形成的 Ag<sub>2</sub>S 晶相沉淀镶嵌在由于 S<sup>2-</sup> 的解离而成为有缺陷的 CdS 纳米棒中。图 1 中的 XRD 结果 5#、6# 可见, 随着超声反应的延长 (3、4hr), CdS 纳米棒中的 Cd<sup>2+</sup> 基本上被 Ag<sup>+</sup> 置换, Ag<sub>2</sub>S 物相衍射峰的强度较 3#、4# 有明显提高, 而其中 CdS 相的衍射强度依次降低。图 2 中的 6# 电镜照片显示有海绵似的筛孔絮状结构, 所以延长超声反应时间对包覆结构的制备不利。

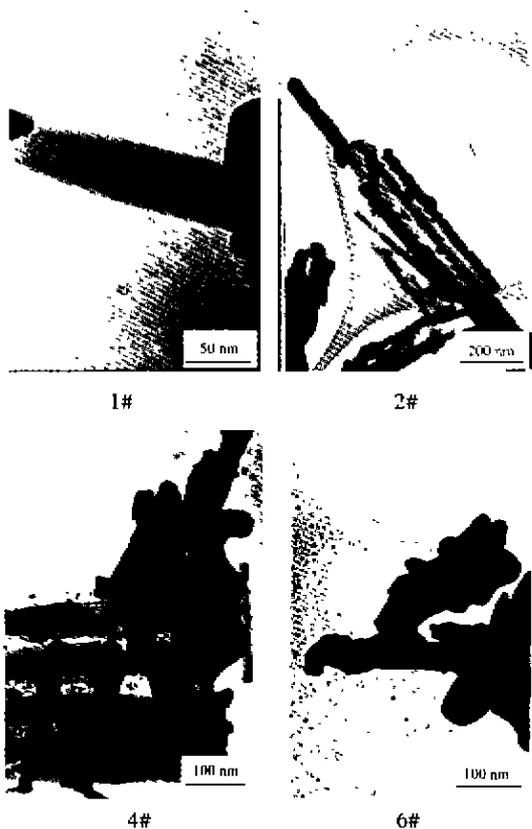


图 2 CdS/Ag<sub>2</sub>S 纳米复合结构的 TEM 照片, 实验条件见表 1

Fig. 2 TEM images of the as-prepared CdS/Ag<sub>2</sub>S nano-composites, experimental conditions are as in table 1

## 2.2 CdS/CuS 纳米复合结构的制备

表 2 为 CdS/CuS 的制备条件。图 3-7# 是在室温下用 Cu<sup>2+</sup> 置换 CdS 纳米棒中的 Cd<sup>2+</sup> 所生成 CdS/CuS 的 XRD 图, 从中可以看出有 CuS 的衍射峰, 通过 TEM 图 4-7# 可以看到核和壳层的异质界面, 壳层大约为 5nm, 如加大 Cu<sup>2+</sup> 的量 (如加倍: 0.48g, 8#) 和提高反应温度 (80℃, 24hr, 9#) 都分别能增加 CuS 包覆层的厚度。由图 3 中的 XRD 可以看出 7# → 8# → 9#, CdS 相的衍射强度逐渐降低, 而 CuS 相则逐渐增多。样品 8# 的 TEM 结果 (见图 4-8#) 显示 CuS 晶相不仅基本上包覆了 CdS 纳米棒, 而且 CdS 纳米棒被侵蚀而明显变小变细了, 而图 4-9# 中 TEM 结果表明 CuS 壳层增厚, 已经基本看不到 CdS 核了。这是因为随反应物 Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加和反应条件的加剧, 按方程 (1) 加速了 CdS 的解离和 CuS 的生成, 即方程 (2) 就向右移动, 有利于 (CdS)<sub>m-n</sub>/(CuS)<sub>n</sub> 的形成。

表 2 CdS/CuS 纳米复合结构的制备条件

Table 2 Experimental Conditions for the Preparation of CdS/CuS

sample No.	reactants	condition for the preparation
7#	0.1g CdS + 0.24g CuCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	RTMS, 24hr
8#	0.1g CdS + 0.48g CuCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	RTMS, 24hr
9#	0.1g CdS + 0.48g CuCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	80℃, 24hr

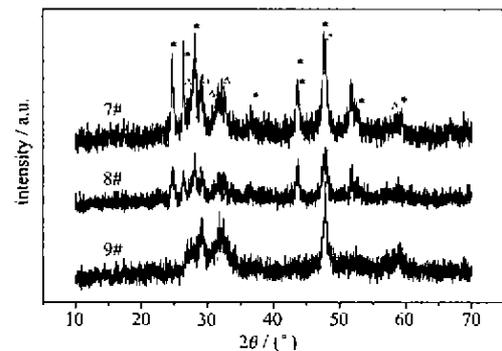


图 3 CdS/CuS 复合结构的 XRD 图, 实验条件见表 2

Fig. 3 XRD Patterns of the prepared CdS/CuS nano-composites under the experimental conditions as described in table 2 (\*: CdS nanorod phase; Δ: CuS phase)

## 2.3 CdS/PbS、CdS/ZnS 纳米复合结构的制备

图 5-10# 为在室温下将 Pb(Ac)<sub>2</sub> 水溶液与 CdS 纳米棒的水溶液混合生成产物的 XRD, 虽有 PbS 相的衍射峰, 但强度不大, 且在它的 TEM 中看不到 PbS 相的存在 (图 6-10#)。图 5-11# 为在上述混合物



图 4 CdS/CuS 纳米复合结构的 TEM 照片, 实验条件见表 2

Fig. 4 TEM images of CdS/CuS nano-composites prepared under the conditions as listed in table 2

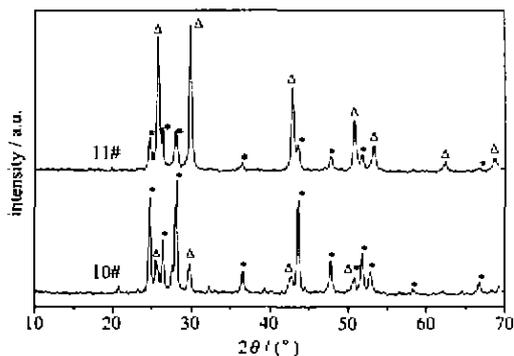


图 5 CdS/PbS 复合结构的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of the CdS/PbS composites

(\*: CdS phase; Δ: PbS phase)

(10#) CdS + Pb<sup>2+</sup>, RTMS;

(11#) CdS + Pb<sup>2+</sup> + S<sup>2-</sup>, 80°C, 24h

中添加硫脲或硫代乙酰胺, 于 80°C 下反应 24 小时所得产物的 XRD 图, 图中 PbS 相的衍射峰明显增强。从它的 TEM 图 6-1# 中看到: PbS 的小块镶嵌在

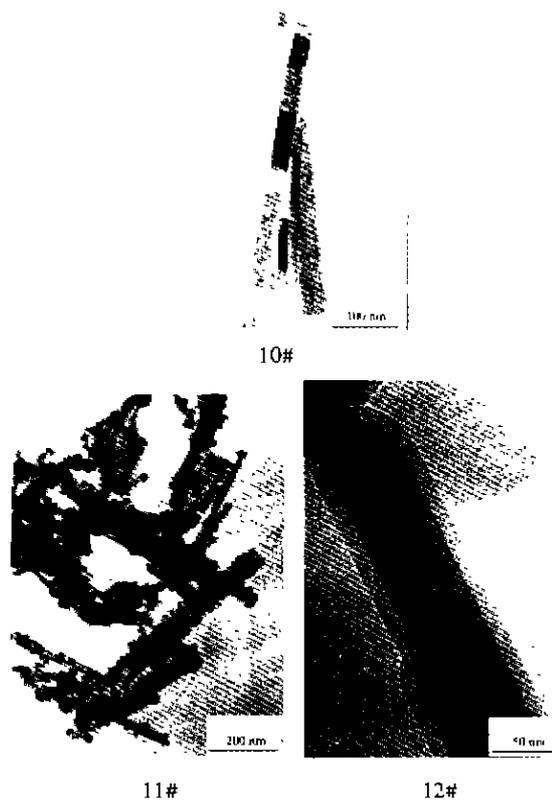


图 6 CdS/PbS(10#, 11#)以及 CdS/ZnS(12#)纳米复合结构的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of the CdS/PbS (10#, 11#) and CdS/ZnS (12#) nano-composites

(10#): CdS + Pb<sup>2+</sup> (RTMS);

(11#): CdS + Pb<sup>2+</sup> + S<sup>2-</sup> (80, 24h);

(12#): CdS + Zn<sup>2+</sup> + S<sup>2-</sup> (80, 48h)

CdS 纳米棒上, 形成点缀结构。这是由于 CdS 为六方晶相, 而 PbS 为立方晶相, 两者晶格不匹配。CdS 纳米棒基本上没有被侵蚀和损坏。这是因为 PbS 的  $K_{sp}$  与 CdS 的  $K_{sp}$  相差不大 ( $K_{sp, CdS} = 8.0 \times 10^{-27}$ ;  $K_{sp, PbS} = 1.3 \times 10^{-28}$ ), Pb<sup>2+</sup> 难以侵蚀 CdS 纳米棒。即用离子置换法很难得到 CdS/PbS 复合纳米结构。必须补充硫脲或硫代乙酰胺作硫源, 在比较剧烈的条件下, 按照反应式 (3), 即共沉淀法才行。

ZnS 的  $K_{sp}$  比 CdS 的大 ( $K_{sp, CdS} = 8.0 \times 10^{-27}$ ;  $K_{sp, ZnS(a)} = 1.6 \times 10^{-24}$ ), 也需用共沉淀法, 不仅要加 CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>、CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 或 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作硫源, 而且要在较高的温度下长时间 (80°C, 48hr) 反应才能得到。由其 XRD 图可知: 在 CdS 纳米棒上包覆的 ZnS 为非晶相。它的 TEM 图 6-12# 表明: CdS/ZnS 为核-壳结

构,其壳层厚度非常均匀,为10nm。

关于所得不同复合结构的半导体纳米粒子的光谱性能,将另文报道。

### 参 考 文 献

- [1] Bockrath M., Cobden D. H., Lu J. et al *Nature*, **1999**, **397**, 598.
- [2] Collins P. G., Zettl A., Bando H. et al *Science*, **1997**, **278**, 100.
- [3] Hlu J., Ouyang M., Yang P. et al *Nature*, **1999**, **399**, 48.
- [4] Spnbel L., Haase M., Weller H. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 5649.
- [5] Hines M. A., Guyot-Sionnest P. et al *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**, 468.
- [6] Kortan A. R., Hull R., Opila R. L. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **96**, 381.
- [7] Hoener C. F., Allan K. A., Bard A. J. et al *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**, 3812.
- [8] Xu L., Wang L., Huang X. F. et al *Physic E*, **2000**, **8**, 129.
- [9] Xie Y., Yan P., Lu J. et al *Chem. Commun.*, **1999**, 1969.
- [10] Han M. Y., Huang W., Chew C. H. et al *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 1884.
- [11] Liu B., Chew C. H., Gan L. M. et al *J. Mater. Res.*, **2001**, **16**, 1644.
- [12] Tsamouras D., Dalas E., Sakkopoulos S. et al *Langmuir*, **1999**, **16**, 8018.
- [13] Guo H. Q., Liu S. M., Zhu L. et al *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **1999**, **337**, 197.
- [14] Brucher Jr. M., Moronne M., Gin P. et al *Science*, **1998**, **281**, 2013.
- [15] Chan W. C. W., Nie S. et al *Science*, **1998**, **281**, 2016.
- [16] Li Y. D., Liao H. W., Ding Y. et al *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1382.

## Preparations of CdS/MS (M = Ag, Pb, Cu, Zn) Semiconductor Nano-Composites

KUANG Han-Mao<sup>1,2</sup> DENG Zhao-Xiang<sup>1</sup> LI Chun-Hui<sup>1</sup> SUN Xiao-Ming<sup>1</sup> LI Ya-Dong<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry, Jingganshan Normal College, Ji'an 343009)

Based on the difference of the solubility products ( $K_{sp}$ ) of metal chalcogenides, nanocomposites of the type CdS/MS(M = Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) were prepared through the partial cation-exchange or coprecipitation technique, assisted by heating or supersonication. Nanocomposites with interspersed or core-shell structures could be obtained under different experimental conditions. The synthesized nano-composites were characterized by XRD and TEM.

**Keywords:** nano-composites ion-exchange coprecipitation core-shell structure