

聚苯胺对纳米 CdS 的光致发光增强效应

席燕燕¹, 周剑章¹, 张彦¹, 董平¹,
蔡成东¹, 黄怀国^{2,3}, 林仲华¹

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005;

2. 厦门紫金科技股份有限公司, 厦门 361000;

3. 福建紫金矿冶研究院, 福建紫金矿业股份有限公司, 龙岩 364200)

摘要 利用电化学脉冲沉积法在聚苯胺(PANI)膜上制备了纳米 CdS/PANI 复合膜, 并利用扫描电镜光谱、紫外可见光谱、红外光谱、拉曼和荧光等光谱技术表征复合膜的形貌、结构及性质。CdS/PANI 复合膜中 CdS 微粒呈现量子尺寸效应; CdS 和 PANI 间存在相互作用; 由于聚苯胺和 CdS 能级的合适匹配, 聚苯胺对 CdS 的光致发光(PL)有增强效应, 增强机理为光生载流子的传递机理。

关键词 纳米硫化镉; 聚苯胺; 复合膜; 光致发光

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)12-2322-05

聚苯胺类导电聚合物易合成、价格低廉、稳定性好, 而且具有许多优良的光电化学性能, 是最有希望在实际中得到应用的聚合物电子材料之一^[1,2]。CdS 是典型的 II-VI 族半导体, 纳米 CdS 微粒膜既有异于体相材料, 又不同于单个纳米微粒的特殊性质。量子尺寸效应使 CdS 能级改变和能隙变宽, 吸收和发射光谱向短波方向移动, 直观上表现为颜色由黄变为浅黄。表面效应引起 CdS 纳米微粒膜表面原子输运和构型的变化, 同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化, 这对于其光学、电学及非线性光学性质等具有重要影响。因而纳米 CdS 微粒膜的制备和表征日益引起人们的重视^[3-6]。

纳米 CdS 与 PANI 相结合, PANI 可起到载体作用, 不仅可以防止纳米微粒聚结, 而且可以控制粒子的尺寸和分布, 提高稳定性, 并表现出不同于单一 CdS 纳米微粒膜的性质。本文采用电化学方法制备纳米 CdS/PANI 复合膜, 利用光谱技术表征其结构及 CdS 与 PANI 间的相互作用, 发现聚苯胺对 CdS 的光致发光有增强效应。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

对氨基苯硫酚(PATP)购于 Sigma 公司, 苯胺溶液用 A. R. 级苯胺经减压蒸馏后的无色透明的纯液体配制, CdCl₂, HCl, 二甲亚砜和乙醇均为分析纯试剂, 单质 S 为化学纯, 淋洗所用水均为三次蒸馏水。

Au 片基底为新剥离的云母片上磁控溅射的金膜, PATP/Au 膜经清洗过的 Au 膜在 10 mmol/L 的 PATP 的乙醇溶液中浸泡 12 h 制得。

德国 LEO 公司生产的 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜(SEM); 美国 Varian 公司生产的 Cary 5000 紫外-可见分光光度计。CdS/ITO 的吸收光谱采用透射的方法测定, 其它膜均采用漫反射方法测定, 法国 D LOR 公司生产的 LABRAM I 型共焦显微 Raman 光谱仪; Hitachi 公司生产的 F-4500 型荧光光谱仪; 英国 V G 公司生产的 ESCALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪; 美国 Nicolet 公司生产的 740 红外光谱仪, MCT-B 探测器; 电化学实验采用 EG-GPAR 173 恒电位仪和 CH F-660 型综合测试仪; 光电化学实验采用自行设计的测量系统进行。

收稿日期: 2003-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29833060, 20173044)和福建省青年科技人才创新基金(批准号: 2001031)资助

联系人简介: 林仲华(1941 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事电化学研究。E-mail: Zhlin@xmu.edu.cn

1.2 膜的制备

PANI 膜的制备: 以 PATP/Au 膜为基体, 在 0.5 mol/L 苯胺- HClO_4 溶液中, 利用循环伏安法, 于电位 $-0.2 \sim +0.7 \text{ V}$ (本文中所示电位除另行说明外, 均相对于饱和甘汞电极), 电位扫描速度 100 mV/s , 扫描 100 循环, 扫描后恒定电位在 0.4 V , 以使 PANI 呈部分氧化态(导电态). 制成的膜以 PANI/PATP/Au 表示

纳米 CdS 膜的制备: 在 Baranski 等^[7,8]的工作基础上, 采用电流脉冲法制备 CdS 微粒膜(脉冲幅度为 1 mA/cm^2 , 脉冲宽度 $\Delta t = 2 \text{ s}$, 脉冲数 $n = 30$). 电解槽采用两电极系统, 分别以 PANI/PATP/Au 或导电玻璃(ITO)和 Au 为工作电极, 铂片为辅助电极. 电解液为 0.055 mol/L 氯化镉和 0.19 mol/L 单质硫的二甲亚砷(DMSO)溶液. 沉积温度控制在 100°C . 电沉积得到浅黄色的 CdS 微粒膜用热的 DMSO 清洗, 再用高纯氮气吹干后备用. 制成的膜分别以 CdS/PANI/PATP/Au, CdS/ITO 和 CdS/Au 表示. 用于制备纳米 CdS 膜的电极的表观面积相等, 电沉积的总电量也相等.

2 结果与讨论

2.1 复合膜的特征

图 1 为 PANI/PATP/Au 膜和 CdS/PANI/PATP/Au 复合膜的扫描电镜图. 由图 1 可看出, 在纤维状的 PANI 膜上, CdS 微粒形成大约 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 的岛状物, 在放大到 10 万倍的扫描电子显微镜下仍无法分辨出具体的每个颗粒, 不过 SEM 观察到的实际上是由 CdS 纳米微粒堆积成的聚集体, 以下光谱实验出现的量子尺寸效应将证明这一点.

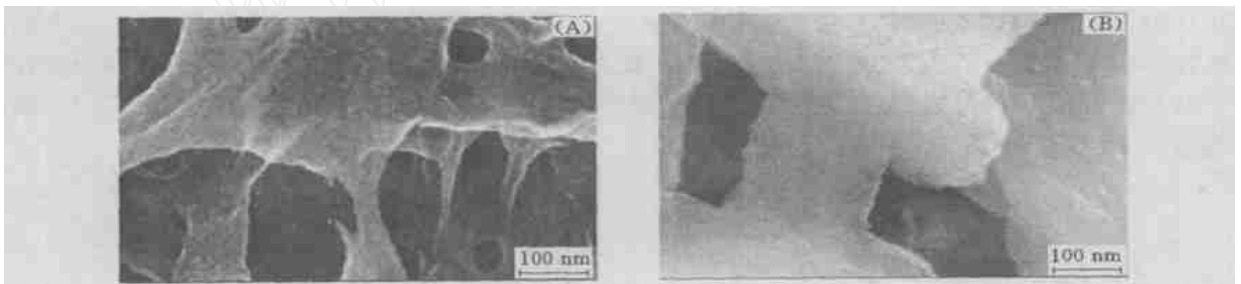


Fig 1 SEM images of CdS/PANI/PATP/Au composite film (A) and PANI/PATP/Au film (B)

块体 CdS 的禁带宽度为 2.42 eV , 因此, 其吸收光谱中主吸收带启动(on set)波长为 515 nm , 当 CdS 的颗粒尺寸小于 8 nm 时出现量子尺寸效应^[9], 表现在吸收光谱上主吸收带吸收边蓝移, 并可能出现分立的谱带. 图 2(A) 为用透射方法测定的 ITO 上 CdS 微粒膜的吸收光谱, 从谱图可以看出, 主吸收边在 500 nm 附近, 相对于块体蓝移了 15 nm . 根据 Brus 等^[10,11]提出的公式:

$$E_g(R) = E_g + \frac{\hbar^2}{8R^2}(m_e^{-1} + m_h^{-1}) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}$$

式中 $E_g(R)$ 为块体材料的禁带宽度, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为块体材料的介电常数, R 为半导体纳米颗粒的半径. 估算得到粒子尺寸约为 $7 \sim 8 \text{ nm}$. 从 350 nm 处至短波出现 1 个分立谱带.

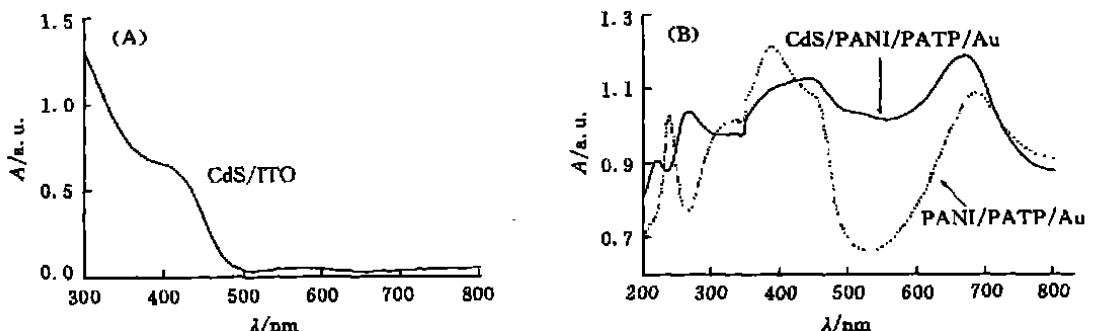


Fig 2 Absorption spectra of CdS/ITO (A), PANI/PATP/Au and CdS/PANI/PATP/Au (B)

图 2(B) 为由反射法测定的吸收光谱, 比较图中的 2 条谱线可看出, 相对于 PAN I 膜, CdS/PAN I 复合膜的吸收光谱从 500 nm 开始有一新的吸收带, 并且该谱带在 250 nm 附近出现 1 个分立谱带, 因为用漫反射方法得到吸收光谱时难以准确校正基底的影响, 所以 CdS/PAN I 复合膜的吸收谱带有强的吸收背景 可见复合膜上的 CdS 微粒与 ITO 上的 CdS 微粒具有相似的谱带, 因此二者 CdS 微粒的尺寸相近 同时由于 CdS 与 PAN I 的相互作用, 归属于 PAN I 苯环和醌环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁谱带 (700 nm 附近) 发生了蓝移, 归属于由苯环 π 和 π^* 轨道组成的价带和导带间跃迁的谱带 (400 nm 附近) 减弱 由此可见, 虽然在扫描电镜图 (图 1) 上, 只看到 PAN I 上岛状分布的 CdS 纳米微粒聚集体, 但这些聚集体由约 7~8 nm 的纳米微粒构成, 在电子吸收光谱上依然表现出纳米微粒而不是它的聚集体的光吸收性质

为了进一步证实 CdS/PAN I 复合膜中, CdS 与 PAN I 之间的相互作用, 分别测定了 PAN I/PATP/Au 和 CdS/PAN I/PATP/Au 的红外漫反射谱图 (图 3), 与 PAN I 相比, 复合膜中苯环的一些特征峰^[12] 相同, 但位于 $1\,306\text{ cm}^{-1}$ 的强 C—N 伸缩振动的谱带有较大的红移, 同时, 归属于 N—H 振动的 $3\,306$ 和 $3\,384\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带有大的增强, 这可能是 CdS 与 PAN I 的—NH 相互作用的结果 同时, 还测定了 CdS/PAN I/PATP/Au 复合膜的 Cd_{3d} [图 4(A)] 和 S_{2p} [图 4(B)] 的 XPS 区域能谱图 在 405.1 和 412.0 eV 附近出现了 Cd 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 电子结合能谱峰; 在 163.8 eV 处出现了 S_{2p} 的电子结合能谱峰 此谱峰位置位于 CdS 和单质 S 的 S_{2p} 结合能之间 (分别为 161.7 和 164.1 eV), 表明可能由于 PAN I 中的自由基阳离子部分地氧化了 CdS 中的二价 S, 同时还可能包含了 PATP 中 S 的贡献

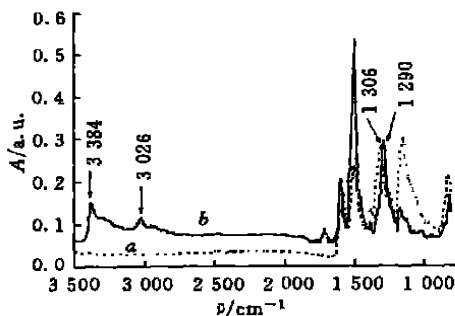


Fig 3 IR spectra of PANI/PATP/Au(a) and CdS/PANI/PATP/Au(b)

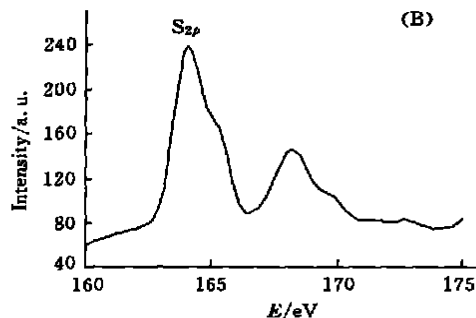
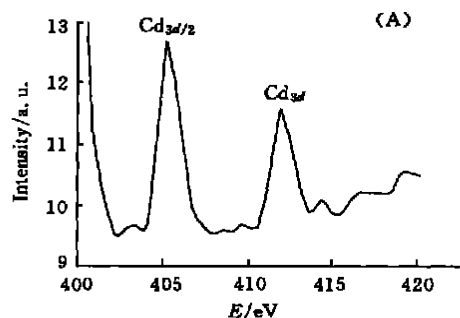


Fig 4 XPS spectra of Cd_{3d} (A) and S_{2p} (B) region in CdS/PANI/PATP/Au composite film

图 5 为 CdS/PAN I/PATP/Au 复合膜的拉曼光谱 在 308 cm^{-1} 附近有 1 个拉曼谱峰, 归属于 CdS 一级光学声子纵波 (LO) 的泛音拉曼谱^[13], 它可能是 CdS 中的激子产生点阵畸变而产生的^[14] 谱 另外,

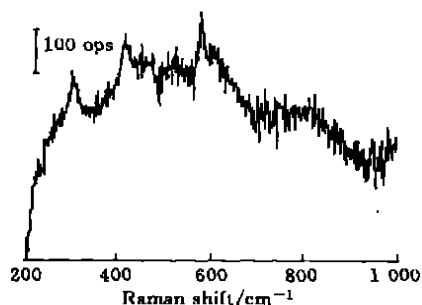


Fig. 5 Raman spectrum of CdS/PANI/PATP/Au composite film ($\lambda_{ex} = 632.8\text{ nm}$)

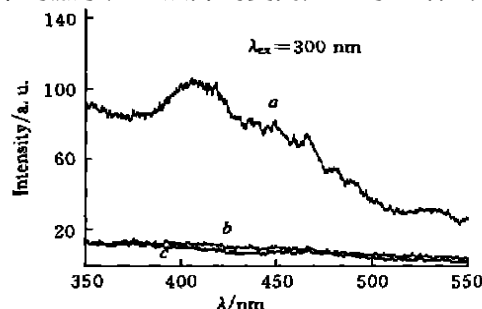


Fig. 6 Photoluminescence spectra of CdS/PANI/PATP/Au(a), PANI/PATP/Au(b) and CdS/Au(c)

400~1 000 cm^{-1} 范围内的谱峰为未被完全覆盖的 PANI 产生的谱

2.2 PANI对纳米 CdS 光致发光(PL)的增强效应

从 CdS-PANI/PATP/Au 复合膜、PANI/PATP/Au 和 CdS/Au 的光致发光光谱(图 6)可以发现, 负载在 Au 上的 CdS 微粒膜和 PANI 膜 PL 非常微弱, 而 CdS-PANI/PATP/Au 复合膜在 400 nm 和 530 nm 附近有 2 个发光谱带。400 nm 附近的谱带由导带光生电子和价带光生空穴的带缘复合产生, 530 nm 处的谱带是 CdS 微粒通过表面缺陷引起的发光。可见, CdS 纳米微粒负载在 Au 上, Au 起到了荧光猝灭作用, 而 CdS 纳米微粒分散在 PANI 膜上, PANI 使其发光增强。

已经发现有两种产生发光增强效应的机理: 一种是能量传递机理, 例如溴乙锭嵌入 DNA 双链中后, DNA 将吸收的能量传递给溴乙锭, 使溴乙锭荧光大为增强; 另一种是增加发光的电子和空穴数量或减少其损耗的机理, 如“芯-壳”结构的半导体纳米微粒, 宽禁带的半导体“壳”, 使窄禁带“芯”的电子和空穴波限制在“芯”内, 减少它的无辐射的表面态复合等的损耗, 以增强“芯”的光发射^[15]。在研究纳米 ZnO/PANI 复合膜和同轴纳米线时, 发现 PANI 对 ZnO 的 PL 也有增强效应, 并提出载流子传递机理引起 ZnO 发光增强, 即由 PANI 的光生载流子部分传递给 ZnO, 使 ZnO 发光增强^[16-18]。

图 7 为 CdS-PANI 复合膜电极暗态下和白光照射下在 0.05 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的电流-电位特性曲线, 观察到复合膜在暗态下只有阴极电流, 说明 CdS 为 n 型半导体。光照下, 复合膜电极电位负于 -1.0 V 时产生阴极光电流, 电位正于 -1.0 V 时产生阳极光电流, 可见光电流-电位曲线的启动(on set)电位为 -1.0 V, 纳米半导体电极的这一电位等效于块体半导体电极的平带电位^[19]。根据上面吸收光谱得到的 CdS 禁带能, 结合部分氧化态 PANI 的能带图^[20,21], 提出了 CdS-PANI 复合膜的能带图(图 8)。由能带图可解释 PANI 对 CdS PL 的增强效应。CdS 的导带缘低于 PANI 的导带缘, 而 CdS 的价带缘高于 PANI 的价带缘, 这种能级匹配, 使得 PANI 的光生电子能够有效地传递给 CdS 的导带, 光生空穴能有效地传递给 CdS 的价带^[20,21], 增加了 CdS 的载流子数量, 从而导致 CdS 的 PL 增强。

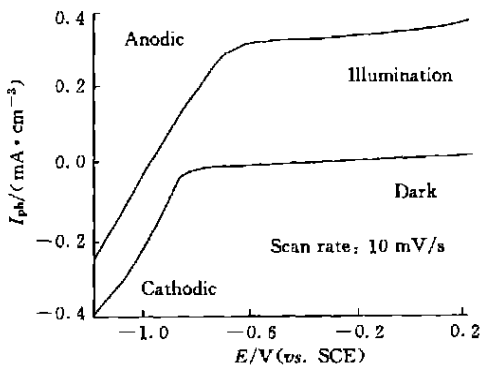


Fig. 7 I - V characteristics of CdS/PANI/PATP/Au electrode in dark and under illumination with white light in 0.05 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ aqueous solution

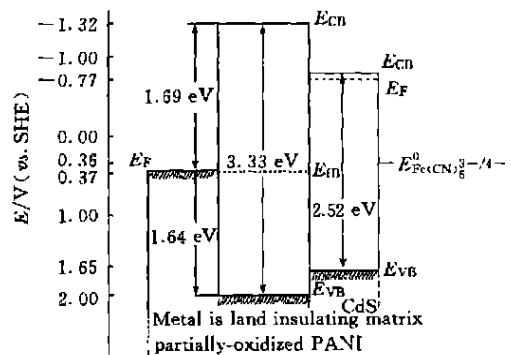


Fig. 8 Energy band diagram of CdS/PANI/PATP/Au composite film in 0.05 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution

3 结 论

利用恒电流脉冲还原法可以 PANI 膜为基底制备纳米 CdS/PANI 复合膜, 同时 CdS 微粒和 PANI 之间存在相互作用。纳米 CdS/PANI 复合膜的紫外-可见吸收谱带主吸收边波长相对块体 CdS 有蓝移, 表现为小颗粒而不是聚集体的性质。由于 PANI 和 CdS 的能级匹配合理, 使得 PANI 对 CdS 的光致发光有增强效应, 增强机理为载流子传递机理。

参 考 文 献

- [1] Wang L. X., Wang F. S. Chin J. Appl. Chem. [J], 1990, 7(5): 1—10
- [2] Genies E. M., Boyle A., Lapkowski M. et al. Synthetic Metals [J], 1990, 36: 139—182

- [3] Wang B. H., Wang D. J., Cui Y. *et al.* Synth Met [J], 1995, **71**: 2239—2240
- [4] Pethkar S., Patil R. C., Kher J. A. *et al.* Thin Solid Films [J], 1999, **349**: 105—109
- [5] Sun L. D., Fu X. F., Wang M. W. *et al.* J. Lum in [J], 2000, **87—89**: 538—541
- [6] Balakrishnan K. S., Rostogi A. C. Thin Solid Films [J], 1988, **163**: 279—284
- [7] XIE Teng-Feng(谢腾峰), WANG De-Jun(王德军), WANG Ying(王 瑛) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(6): 937—940
- [8] Baranski A. S., Fawcett W. R., MacDonald A. C. *et al.* Electrochem. Soc [J], 1981, **128**: 963—968
- [9] Horstweller Angew Chem. Int Ed Engl [J], 1993, **32**: 41—53
- [10] Brus L. E. J. Phys Chem. [J], 1990, **90**: 2555—2560
- [11] Weller H., Schmidt H. M., Koch U. *et al.* Chem. Phys Lett [J], 1986, **124**(6): 557—559
- [12] Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. Progr Polym. Sci [J], 1998, **23**(1): 57—79
- [13] Dmitri Routkevitch *et al.* J. Phys Chem. [J] 1996, **100**: 14037—14047
- [14] Scott J. F., Leite R. C. C., Damen T. C. Phys Rev. [J], 1969, **188**: 1285—1290
- [15] Schlamp M. C., Peng X. G., Alicisatos P. J. Appl Phys [J], 1997, **82**(11): 5837—5842
- [16] Zheng Z. X., Xi Y. Y., Huang H. G. *et al.* Phys Chem. Commun [J], 2001, **21**: 1—2
- [17] Zheng Z. X., Xi Y. Y., Dong P. *et al.* Phys Chem. Commun [J], 2002, **5**(9): 63—65
- [18] ZHENG Zhi-Xin(郑志新), XI Yan-Yan(席燕燕), HUANG Huai-Guo(黄怀国) *et al.* Electrochemistry(电化学) [J], 2002, **8**(2): 154—159
- [19] Anders Hagfeldt, Michael Gratzel Chem. Rev. [J], 1995, **95**: 49—68
- [20] HUANG Huai-Guo(黄怀国), LUO Jin(罗 瑾), ZHANG Hong-Ping(张红平) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(3): 432—436
- [21] Huang H. G., Zheng Z. X., Luo J. *et al.* Synth Met [J], 2001, **123**(2): 321—325

Enhanced Photo-luminescence Effect of Nano-CdS in the Nano-CdS/PANI Composite Films by PANI

XI Yan-Yan¹, ZHOU Jian-Zhang¹, ZHANG Yan¹, DONG Ping¹,
CAI Cheng-Dong¹, HUANG Huai-Guo^{2,3}, LI N Zhong-Hua^{1*}

- (1. State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Xiamen Zijin Science and Technology Co., LTD. Xiamen 361000, China;
3. Fujian Zijin Research Institute of Mining and Metallurgy, Fujian Zijin Mining Industry Co., LTD., Longyan 364200, China)

Abstract CdS/PANI (poly-aniline) composite film was prepared by the current impulse electrodeposition on the PANI/PATP (*p*-aminothiophenol)/Au. The structure and performances were characterized by means of SEM and UV-Vis, IR, Raman, fluorescence and XPS spectroscopies. The CdS nano-particles in the nano-CdS/PANI composite films show the size quantization effect and the enhanced photoluminescence effect by PANI. The photo-generated carriers transfer mechanism from PANI into nano-CdS was proposed to explain the effect. The chemical interaction between NH₂-groups of PANI chains and S²⁻ ions of nano-CdS is found.

Keywords Nano-CdS; PANI; Composite film; Photo-luminescence

(Ed : S, X)