

水溶液中 Mn^{2+} 对硫化锌纳米粒子形貌的调控作用

赵新梅^a 丘福保^b 王海水^{b*}(^a中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022; ^b华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

摘 要 利用硫代乙酰胺在水溶液中缓慢释放的 S^{2-} 与 Zn^{2+} 反应制备了 ZnS 纳米颗粒, ZnS 纳米颗粒沉积吸附在 3-磺酸基丙基三甲氧基硅烷自组装单层膜上。实验发现, 溶液中添加少量 Mn^{2+} , 可以显著影响 ZnS 纳米颗粒的形貌, 对 ZnS 纳米晶的生长方向也有重要影响。EDS 和 XRD 谱证实 Mn^{2+} 并没有掺杂到纳米颗粒中去。这为纳米粒子形貌的调控提供了新途径。并对 ZnS 的形成过程进行了探讨, 并提出了可能的影响纳米材料形貌的机制。

关键词 ZnS, 纳米颗粒, 形貌调控, 锰离子

中图分类号: O649.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)02-0191-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00154

近年来, 人们对第 II ~ VI 族半导体纳米材料进行了广泛的研究, 例如: ZnO、ZnS、CdSe 和 CdS 等^[1-4]。因为特定的结构和形貌对材料的光学和电学性质具有非常重要的影响, 因此相当多的研究工作已经投入到控制纳米材料的尺寸、形貌和维数等方面。硫化锌是一种重要的半导体材料, 具有宽的带隙能(3.67 eV)。硫化锌具有 2 种不同的晶体结构, 分别为闪锌矿和纤锌矿。现在已经有很多途径来合成硫化锌纳米材料, 主要包括热蒸汽沉积、化学蒸汽沉积、化学水浴沉积、溶剂热方法和自组装方法等^[5-8]。水热合成方法中, 硫化锌表面的相转变动力学研究显示, 晶体的生长过程中会伴随着闪锌矿向纤锌矿的转化^[9]。硫化锌具有广泛的潜在应用背景, 例如透明电极、晶体管、固态太阳能电池窗口、电致发光装置和光电应用等领域均得到研究者的极大关注^[10-14]。为了开发它的应用, 人们制备了各种形貌的硫化锌纳米材料, 有中空纳米球、纳米片、纳米线、纳米棒和纳米点等^[15-19]。本研究采用水溶液方法在 3-磺酸基丙基三甲氧基硅烷自组装单层上沉积制备了硫化锌纳米颗粒。该方法制备的纳米颗粒能够吸附在自组装单层表面。利用溶液中共存的锰离子对硫化锌的形貌进行了调控。实验结果表明, 虽然锰离子未掺杂进入纳米材料内部, 但对纳米的形貌确有重要影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

七水合硫酸锌, 四水合二氯化锰, 乙醇, 浓硫酸, 硝酸, 双氧水, 以上试剂购自北京化工厂。硫代乙酰胺购于北京试剂有限公司。3-巯基丙基三甲氧基硅烷为 Aldrich 产品。以上试剂均为分析纯。

X 射线衍射仪(XRD)是日本理学公司的 Rigaku D/Max 2500 型衍射仪, 使用铜靶($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$)为辐射源, 加速电压和发射电流分别为 40 kV 和 200 mA。荷兰 Philips 公司 XL 30 ESEM 扫描电子显微镜, 加速电压 20 kV。

1.2 硫化锌纳米粒子的制备

3-巯基丙基三甲氧基硅烷在硅基底上自组装单层的形成及外端巯基—SH 氧化成— SO_3H 的过程按照文献[20]方法制备。具体步骤如下: 将洗干净的硅片用 piranha 溶液清洗, 吹干。然后置于 3-巯基丙

2011-04-15 收稿, 2011-06-03 修回

国家自然科学基金(20873136)资助项目

通讯联系人: 王海水, 教授; Tel: 020-22236516; Fax: 020-22236337; E-mail: hswshw2000@yahoo.com.cn; 研究方向: 晶体材料和纳米材料

基三甲氧基硅烷乙醇溶液中,用乙醇清洗, N_2 气吹干。然后置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的 30% 硝酸水溶液,将自组装膜的一SH 氧化成 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。分别配制 $0.2\text{ mol/L ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和硫代乙酰胺水溶液。为了研究锰离子对硫化锌颗粒形貌的影响,将 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 10 mL 的 $0.2\text{ mol/L ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,使溶液中 Mn^{2+} 与 Zn^{2+} 摩尔比分别为 $1:100$ 或 $5:100$,搅拌 30 min 。将 10 mL 的 0.2 mol/L 硫代乙酰胺加入到 10 mL 含 $0.2\text{ mol/L ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(或同时含 Mn^{2+} 的混合溶液)中,搅拌 5 min 。最后,将自组装单层(SAM)基底垂直放入反应溶液。于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热至 $95\text{ }^\circ\text{C}$,维持 120 min 。随着 S^{2-} 缓慢释放, S^{2-} 与 Zn^{2+} 形成 ZnS 纳米颗粒,纳米粒子吸附到 3-磺酸基丙基三甲氧基硅烷自组装单层上。制备的 ZnS 纳米颗粒薄膜用超纯水超声清洗, N_2 气吹干。

2 结果与讨论

2.1 自组装单层上沉积颗粒的成分分析

制备出来的样品经超声清洗后薄膜表面与纯自组装单层时明显不同,这说明有新物质沉积到自组装单层上。新形成的物质能很好的吸附沉积在自组装单层上,经超声清洗,也未发生脱落。

图 1 为自组装单层上沉积物的 EDS 谱。 Si 和 Au 的信号来源于硅基底和溅射的金薄膜。 Zn 和 S 的信号来源于沉积到自组装单层上的 ZnS 颗粒。硫代乙酰胺在高温水溶液条件下会缓慢释放 S^{2-} ,当 S^{2-} 浓度达到一定数值后就会与溶液中的 Zn^{2+} 形成 ZnS 沉积下来。

锰离子掺杂的硫化锌纳米材料由于其优异的光学性能得到关注^[21]。利用 $\text{ZnSO}_4/\text{MnCl}_2$ 混合溶液试图制备锰离子掺杂的硫化锌纳米颗粒。奇怪的是,形成的纳米材料中并不包含锰离子。图 2 中,在锰元素对应信号处没有发现锰元素的信息。这说明锰离子并没有掺杂到硫化锌里面,也就是说, ZnS 中 Zn 的格位没有被 Mn 占据。

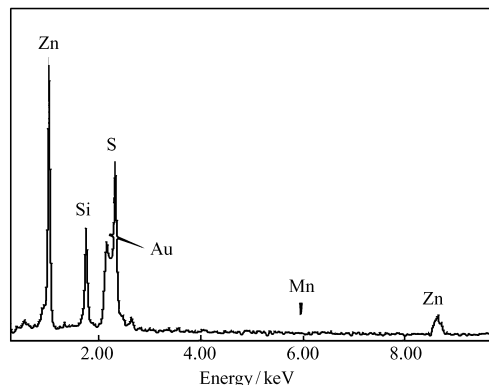


图 2 硫代乙酰胺与 $\text{ZnSO}_4/\text{MnCl}_2$ 混合溶液反应得到 ZnS 纳米颗粒的 EDS 谱

Fig. 2 EDS spectrum of the ZnS nanoparticles obtained from the reaction of thioacetamide with $\text{ZnSO}_4/\text{MnCl}_2$ solution

$$n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Mn}^{2+}) = 100:5$$

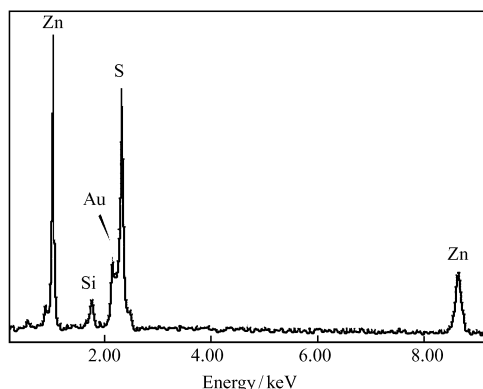


图 1 硫代乙酰胺与 ZnSO_4 溶液反应得到的 ZnS 纳米颗粒的 EDS 谱

Fig. 1 EDS spectrum of the ZnS nanoparticles obtained from the reaction of thioacetamide with ZnSO_4 solution

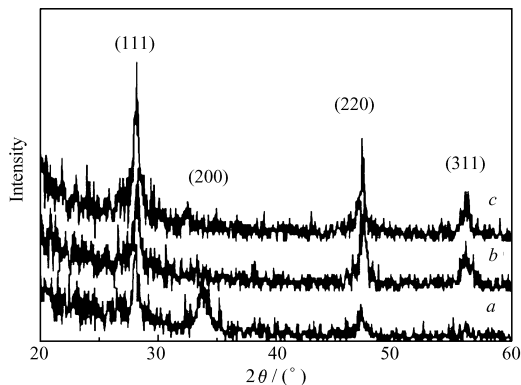


图 3 硫化锌纳米颗粒的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD spectra of the ZnS nanoparticles obtained from ZnSO_4 (a), $\text{ZnSO}_4/\text{MnCl}_2$ ($n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Mn}^{2+}) = 100:1$) (b), and $\text{ZnSO}_4/\text{MnCl}_2$ ($n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Mn}^{2+}) = 100:5$) (c) solutions

2.2 ZnS 颗粒的 XRD 分析

硫化锌粒子的相纯度也可以通过图3的X射线粉末衍射图得到印证。所有的衍射峰可以指认为立方闪锌矿结构,晶格常数与JCPDS卡片 No. 05-0566 一致,没有其它的物质被检测出来。位于 28.3° 、 47.5° 和 56.1° 处的信号分别归属于闪锌矿硫化锌的(111)、(220)和(311)衍射峰。当有锰离子加入反应溶液时,(111)衍射峰峰强度增加而且变窄。这说明锰离子的加入可以影响硫化锌颗粒的结晶程度。从图3还可看出,加入锰离子后,(200)衍射峰基本消失了,因此锰离子对硫化锌纳米晶的生长有明显调控作用。从图3还可以看出,没有 MnS 相存在,这也证实,锰离子没有掺杂到硫化锌纳米材料中。

2.3 硫化锌纳米颗粒的形貌研究

图4为不同反应条件下得到的硫化锌纳米颗粒的扫描电子显微镜图。当不添加锰离子时,得到了分散的细毛线绳状的硫化锌纳米颗粒薄膜,相互之间没有明显分隔开,见图4A。当反应溶液中含1%锰离子($\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1\%$)时,硫化锌颗粒的微观结构和聚集结构都发生了明显变化。从图4B可清楚看出,由于硫化锌聚集,基底上硫化锌聚集个体间开始出现缝隙。而加入5%锰离子时,硫化锌聚集个体呈球状或半球状结构,直径为 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$,聚集个体间的界面也变得相当明显,见图4C。从图4可清楚看到,溶液中添加的锰离子,对 ZnS 纳米颗粒的聚集状态和外观形貌均产生了明显的影响。

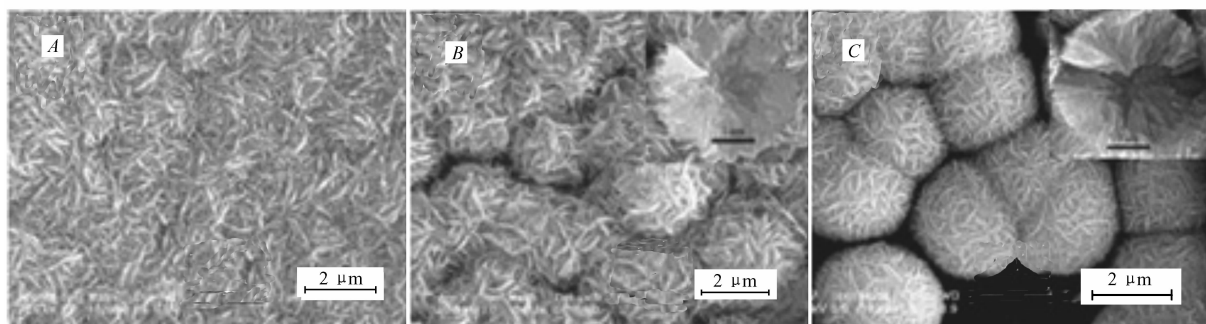


图4 不同条件下硫化锌纳米粒子的扫描电子显微镜图

Fig. 4 SEM images of the ZnS nanoparticles

Obtained from Zn^{2+} (A), $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Mn}^{2+}) = 100:1$ (B) and $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Mn}^{2+}) = 100:5$ (C) solutions

2.4 硫化锌颗粒的形成机理

3-磺酸基丙基三甲氧基硅烷自组装单层的外端为 $-\text{SO}_3\text{H}$, 在本实验条件下,末端功能基团带负电荷($-\text{SO}_3^-$)。溶液中存在大量的 Zn^{2+} ,带正电的锌离子吸附到自组装膜基底表面。在实验中,硫代乙酰胺通过加热缓慢释放 S^{2-} 制备硫化锌纳米颗粒薄膜。在开始阶段, Zn^{2+} 离子在溶液中是丰富大量的, Zn^{2+} 优先吸附到自组装膜基底表面。随着时间增加和溶液温度的升高, S^{2-} 的浓度逐渐增加, S^{2-} 与吸附在自组装单层上的 Zn^{2+} 形成硫化锌粒子沉积单层表面。也就是说,硫化锌颗粒的生长遵循着“ion-by-ion”机制,异相成核占主要地位^[22]。这就是硫化锌颗粒与自组装单层具有很好粘帖力的可能原因,经过超声清洗,纳米颗粒也稳固地吸附在基板上。随着温度的升高,溶液中 S^{2-} 离子浓度增加,均相成核也越来越显著,在溶液中形成的硫化锌晶核在重力影响下自由沉降,一些晶核会连接在一起沉积到自组装单层表面,遵循着“cluster-by-cluster”机制形成硫化锌纳米粒子^[23]。

在添加 Mn^{2+} 的情形下, Mn^{2+} 也被自组装单层外端的 SO_3^- 吸附。 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 在自组装单层的竞争吸附情况目前还不清楚,但无疑 Mn^{2+} 应该参与了静电吸附,不然很难解释 Mn^{2+} 对硫化锌纳米颗粒形貌的影响。随着溶液 S^{2-} 的浓度增加,在自组装单层最初形成了 MnS 沉淀。但 MnS 的溶度积 $k_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-13}$,而 ZnS 的溶度积 $k_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-22}$,随着反应时间的进行, MnS 的锰离子被锌离子所置换。但在最初的成核过程中,锰离子影响了初期晶核的生长习性和取向,进而最终影响 ZnS 粒子的形貌、聚集状态和生长特性。锰离子存在时,X射线中(200)线不出现的原因可能与此有关联。

3 结 论

本工作通过化学浴沉积方法在3-磺酸基丙基三甲氧基硅烷自组装膜上制备了立方闪锌矿结构的硫化锌纳米颗粒薄膜。纳米薄膜与自组装单层基板有很牢固的粘合力。溶液中加入锰离子后,制备得到的硫化锌颗粒薄膜的形貌发生了较大变化。虽然锰没有掺杂到硫化锌晶体内部,但其对硫化锌纳米的聚集形式却有重要影响。这为调控硫化锌纳米颗粒的形貌和生长方向提供了新路径。

参 考 文 献

- [1] Ong B S, Li C, Li Y, *et al.* Solution-Processed, High-Mobility ZnO Thin-Film Transistors[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 2750-2751.
- [2] Gilbert B, Huang F, Lin Z, *et al.* Surface Chemistry Controls Crystallinity of ZnS Nanoparticles[J]. *Nano Lett*, 2006, **6**: 605-610.
- [3] Vayssieres L, Graetzel M. Highly Ordered SnO₂ Nanorod Arrays from Controlled Aqueous Growth[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**: 3666-3670.
- [4] Dong L, Gushtyuk T, Jiao J. Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism of Self-Assembled Dendritic CdS Nanorods[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 1617-1620.
- [5] Zhang Y, Lu F, Wang Z, *et al.* ZnS Nanoparticle-Assisted Synthesis and Optical Properties of ZnS Nanotowers[J]. *Cryst Growth Des*, 2007, **7**: 1459-1462.
- [6] Nyman M, Jenkins K, Hampden-Smith M J, *et al.* Feed-Rate-Limited Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition of Cd_xZn_{1-x}S and ZnS:Mn with Composition Control[J]. *Chem Mater*, 1998, **10**: 914-921.
- [7] Doña M, Herrero J. Chemical Bath Codeposited CdS-ZnS Film Characterization[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **268**: 5-12.
- [8] Zhou T, Wang X, Yu J C. A Low-Temperature and Mild Solvothermal Route to the Synthesis of Wurtzite-Type ZnS with Single-Crystalline Nanoplate-like Morphology[J]. *Cryst Growth Des*, 2005, **5**: 1761-1765.
- [9] Huang F, Banfield J F. Size-Dependent Phase Transformation Kinetics in Nanocrystalline ZnS[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 4523-4527.
- [10] Liu X, Cai X, Mao J, *et al.* ZnS/Ag/ZnS Nano-Multilayers Films for Transparent Electrodes in Flat Display Application[J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **183**: 103-110.
- [11] He J H, Zhang Y Y, Liu J, *et al.* ZnS/Silica Nanocable Field Effect Transistors as Biological and Chemical Nanosensors[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 12152-12156.
- [12] Nakada T, Hongo M, Hayashi E. Band Offset of High Efficiency CBD-ZnS/CIGS Thin Film Solar Cells[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **431/432**: 242-248.
- [13] Kavanagh Y, Alam M J, Cameron D C. The Characteristics of Thin Film Electroluminescent Displays Produced Using Sol Gel Produced Tantalum Pentoxide and Zinc Sulfide[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **447/448**: 85-89.
- [14] Shao L X, Chang K H, Hwang H L. Zinc Sulfide Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering for Photovoltaic Application[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **212/213**: 305-310.
- [15] Wolosiuk A, Armagan O, Braun P V. Double Direct Templating of Periodically Nanostructured ZnS Hollow Microspheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 16356-16357.
- [16] Yue G H, Yan P X, Yan D, *et al.* Synthesis of Two-Dimensional Micron-Sized Single-Crystalline ZnS Thin Nanosheets and Their Photoluminescence Properties[J]. *J Cryst Growth*, 2006, **293**: 428-432.
- [17] Barrelet C J, Wu Y, Bell D C, *et al.* Synthesis of CdS and ZnS Nanowires Using Single-Source Molecular Precursors[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 11498-11499.
- [18] Li Y, Li X, Yang C, *et al.* Ligand-Controlling Synthesis and Ordered Assembly of ZnS Nanorods and Nanodots[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 16002-16011.
- [19] Wageh S, Zhao S L, Xu X R. Growth and Optical Properties of Colloidal ZnS Nanoparticles[J]. *J Cryst Growth*, 2003, **255**: 332-337.
- [20] Öznülier T, Erdoğan İ, Demir Ü. Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of ZnS Thin Films: A New Approach for ZnS Co-deposition[J]. *Langmuir*, 2006, **22**: 4415-4419.
- [21] Tripathi B, Vijay Y K, Wate S, *et al.* Synthesis and Luminescence Properties of Manganese-Doped ZnS Nanocrystals[J]. *Solid State Electron*, 2007, **51**: 81-84.
- [22] Zhang J, Feng H, Hao W, *et al.* Luminescence of Nanosized ZnO/Polyaniline Films Prepared by Self-Assembly[J]. *Ceram Int*, 2007, **33**: 785-788.

[23] Lin B, Fu Z. Green Luminescent Center in Undoped Zinc Oxide Films Deposited on Silicon Substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**:943-945.

Influence of Mn^{2+} on the Morphological Control of ZnS Nanoparticles

ZHAO Xinmei^a, QIU Fubao^b, WANG Haishui^{b*}

(^a*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

^b*School of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract ZnS nanoparticles on the self-assembled monolayer of 3-sulfopropyltrimethoxysilane were fabricated by the reaction between ZnSO_4 and thioacetamide in aqueous solution. It was found that a compact ZnS nanoparticle film with string-like particles was obtained when the aqueous solution contained only Zn^{2+} . Interestingly, the morphology of ZnS nanoparticles changed from the compact film to hemispheres with herringbone-like structure when Mn^{2+} was added into the aqueous solution. XRD and EDS results indicated that the manganese ions were not doped into the ZnS nanoparticles. These experimental results showed that Mn^{2+} played a key role in the morphological control of the ZnS nanoparticles, even though Mn^{2+} ions were absent in the final as-prepared products. The mechanism of the formation of ZnS with Mn^{2+} presence was discussed.

Keywords ZnS, nanoparticles, morphology control, manganese ions