

纳米尺寸 ZnS 胶体颗粒结构状态的 STM 研究*

王大文 刘延秋 徐广智 白春礼**

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词 STM, ZnS, 纳米

纳米尺寸颗粒介于分子、原子及体材料之间, 对它们的各种性质的研究目前已引起了广泛的重视. 形成物质纳米尺寸凝聚态颗粒的方法可初步分为两大类, 一类涉及到原子的聚集, 另外一类方法则利用受控化学反应产生凝聚态物质颗粒的胶体溶液^[1].

运用第二类方法形成的 ZnS, CdS 等半导体颗粒, 在光照条件下, 价带上的电子吸收适当波长的光跃迁至导带, 形成空穴-电子对. 电子与空穴迁移至半导体颗粒表面, 即可与颗粒表面的底物发生氧化还原反应, 实现光电的化学转化. 由于这种光催化作用, 使得它们在太阳能的利用、光催化、污染物光降解等方面得到了广泛应用. 由于这些催化反应是在半导体胶体颗粒表面进行的, 因此对作为催化剂的颗粒表、界面结构状态进行深入研究是非常必要的. 用 TEM 对颗粒尺寸及结晶性在原子级尺度上的研究已有人进行^[1, 2], 但对单个颗粒的表面结构及其聚集状态的深入研究则需要新的手段才能进行.

STM 是近年来才发展起来的新型表面显微分析仪器. 它的一个重要特点就是可以以极高的分辨率对导电材料的表面结构在实空间上进行研究, 给出有关表面形貌及电子结构方面的局域性质. 当固体材料尺寸减小到纳米尺度时, 它的结构及性质将有很大变化, 运用 STM 对纳米尺寸颗粒的研究已有人进行^[3, 4]. 本文报道了我们用 STM 对用化学反应方法形成的 ZnS 纳米颗粒表面形貌及聚集状态的研究结果.

1 实 验

实验所用 ZnS 胶体溶液的制备方法: 将 1ml 浓度为 10^{-2} mol/L 的 ZnSO_4 溶液加入到 99ml 浓度为 10^{-4} mol/L 的新鲜 Na_2S 水溶液中轻轻摇动, 即可得无色、透明的胶体半导体溶液. 室温下该溶液的吸收光谱表明, ZnS 胶体溶液从 298nm 处开始吸收, 对应的能量为 4.17eV, 与块材 ZnS 半导体(能隙为 3.82eV^[5], 对应的吸收波长为 325nm)相比, 吸收阈蓝移 27nm, 能隙增大 0.35eV. 据此, Louis Brus 运用球形势箱模型^[6] 计算得 ZnS 胶体颗粒大小约为 25nm.

1993-09-03 收稿, 1994-03-28 收修改稿.

* 中国科学院基金和国家自然科学基金资助项目.

** 联系人.

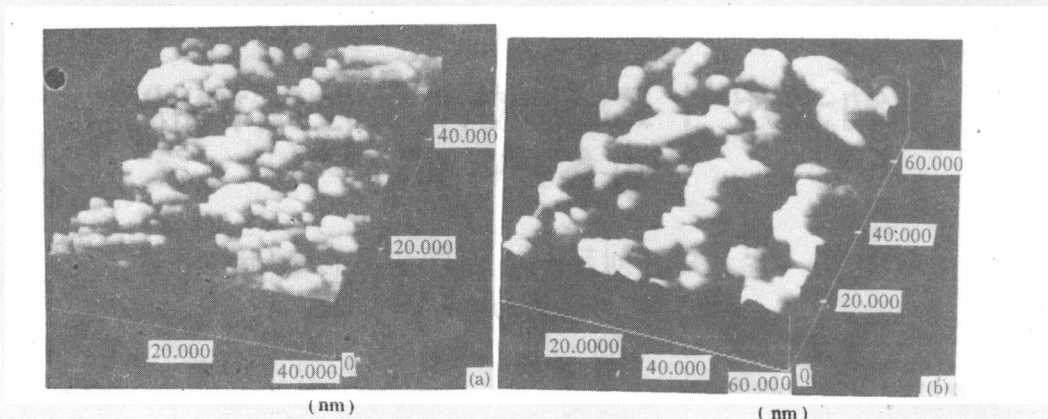


图 1 ZnS 颗粒分散的 STM 形貌图

(a) HOPG 衬底, (b) Au(110) 单晶表面

将 ZnS 胶体溶液滴在新解理的 HOPG 表面或 Au(110) 单晶表面上, 自然干燥后, 就可获得适合 STM 观察的样品. 实验所用 STM 仪器为我们自行研制的^[7], 实验在大气条件下进行. 针尖由 Pt/Ir(9:1) 丝经机械加工制成. STM 工作在恒流模式, 隧道电流为 0.5nA, 偏置电压为 15mV.

2 结果和讨论

作为禁带宽度为 3.82eV 的半导体材料, ZnS 晶体材料较难用 STM 进行成像研究, 但对纳米尺寸大小 ZnS 颗粒, STM 测量却可正常成像. 图 1 为淀积在 HOPG 表面及 Au(110) 单晶表面上的 ZnS 颗粒典型形貌图. 从中可清晰地看出不同尺寸 ZnS 颗粒成松散聚集状态堆积, 仔细测量单个 ZnS 颗粒大小, 发现它们的尺寸集中在 1nm 至 5nm 之间, 与用光谱实验数据计算所得结果一致. 这些单个颗粒聚集成小团, 小团再聚集成图 1 所示的松散结构.

ZnS 颗粒聚集成的小团并不总是稳定的, 在实验中, 我们观察到了由于 STM 针尖的扫描使个别小团散开的现象, 如图 2(a), (b) 所示, 图中即显示出一由几个颗粒聚集成的小团经 STM 针尖几次扫描后分散开来的现象. 有时在 STM 扫描过程中还很容易观察到单个颗粒的移动, 但如图 1 所示的较多颗粒聚集起来的松散结构在扫描过程中却是相当稳定的. 实际上 ZnS 颗粒在溶液状态下就是松散聚集的^[1, 2], 我们的结果说明干燥过程并未明显改变这一性质, ZnS 颗粒仍是以松散聚集状态淀积在衬底表面上的.

用 STM 能够观察到纳米尺寸物体表面原子级分辨率图象的成功例子并不多. 在本实验中我们成功地观察到了 ZnS 颗粒原子级分辨率图象, 如图 3 所示, 图中可清楚地看到三个 ZnS 颗粒表面的原子级起伏, 颗粒大小约为 1.5 nm. 实验中本底石墨的 C 原子也同时可清晰地观察到, 与未淀积时的结构一致, 这说明 ZnS 颗粒的淀积并未引起本底重构, 它们附着在衬底最表层, 与衬底间的相互作用力较弱.

TEM 对 ZnS 颗粒的研究结果表明它们是结晶性的^[1, 2], 但它无法给出每个颗粒的具体状态. 从图 3 中我们首先可以看到 ZnS 纳米颗粒中原子排列具有较好的规律性, 说明这些颗粒具有较好的结晶性, 这与 TEM 研究结果一致. 从图 3 中还可看到颗粒表面某些细微结构, 从图 3(b) 中的 ZnS 颗粒表面灰度上可清楚地看到颗粒表层存在一些原子空位 (如图中箭头所

示). 仅从 STM 形貌图无法区分颗粒表面原子为 S, 还是 Zn, 因此也无法确定这些空位是 S 还是 Zn 空位, 但这些经干燥后形成的 ZnS 胶体颗粒表面存在原子空位确是肯定的. 这些空位可引起表面态, 使得可用 STM 对它们进行观测. 一般说来, 在其它方法研究的基础上, 由材料表面不同偏压下的 STM 图有可能区分表面原子类别, 如鉴别 GaAs(110) 表面的 As 原子及 Ga 原子^[8]. 但对于纳米颗粒, 其表面是不平整的, 这给区分表面原子带来很大困难.

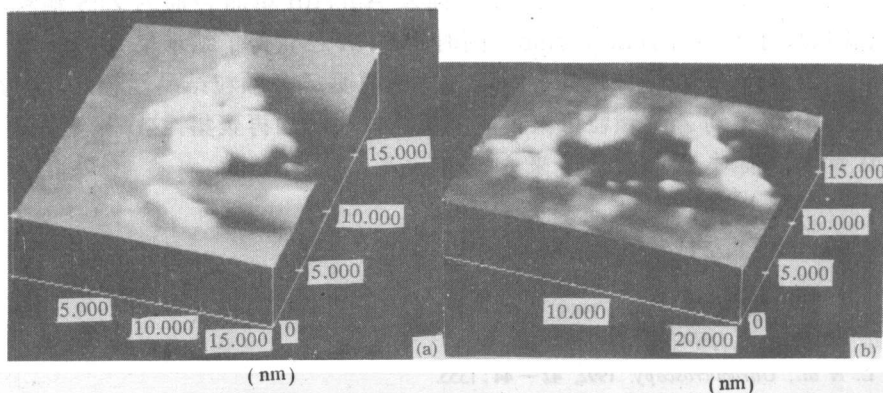


图 2 ZnS 颗粒聚集状态的 STM 观察

(a) 由 ZnS 颗粒聚集成的小团, (b) 几次扫描后小团的分散

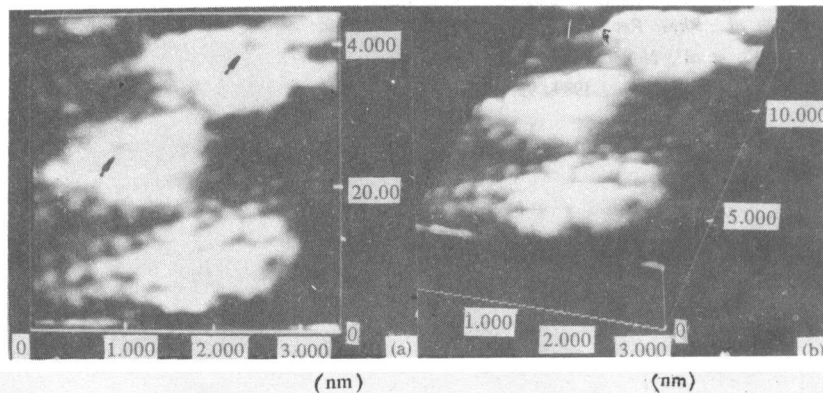


图 3 原子级分辨率的 ZnS 颗粒 STM 图

(a) 三维显示, (b) 灰度图

对于导电性很差的生物样品^[9]及非导电性材料的纳米颗粒^[4]可用 STM 观察的现象早已被人注意到, 其成象机理目前尚无统一认识. 尽管我们所用的 ZnS 胶体溶液制样方法所形成的 ZnS 胶体颗粒表面不存在由空位产生的晶格缺陷^[10]. 但在形成 STM 用样品的过程中所用的干燥方法不仅有可能引起胶体 ZnS 颗粒尺寸及结晶性的变化, 还会同时伴随表面空位等缺陷的出现, 从而产生表面态. 这样淀积在表面上的 ZnS 颗粒存在大量表面态, 这是使得 STM 扫描得以进行的重要因素之一. 当然大气环境下水气的吸附、STM 针尖与衬底间的高压等也是可能的因素.

对于放置六天后的胶体溶液样品,我们进行了同样研究. 溶液放置可能会使 ZnS 颗粒长大,也可能使它因消融而缩小. 从平均效果看,我们用 STM 研究未发现 ZnS 晶粒明显的尺寸变化,但却观察到了一些它们所形成的尺寸较大的团块,尺寸最大可达 15nm,这可能缘于 ZnS 颗粒聚集度的增加.

总之,本文充分说明了用 STM 研究纳米尺寸物体的优越性. 我们在实空间上观察到 ZnS 晶体颗粒表面原子级结构及由于干燥过程产生的原子空位. 实验表明尽管纯净的 ZnS 体材料导电性不良,但 STM 对淀积在 HOPG 表面及 Au(110) 单晶表面的 ZnS 颗粒却可正常成象;并测出颗粒尺寸大小为 1nm 至 5nm. 同时用 STM 还获得了纳米尺寸 ZnS 单个颗粒表面原子级分辨率图象,图中原子排列具有一定规律性说明 ZnS 颗粒结晶性较好,这与 TEM 的结果一致. STM 还观察到 ZnS 颗粒可聚集成团及这些小团的再聚集,这个聚集并不总是很稳定的,当 STM 针尖扫描时,可被分散开来.

参 考 文 献

- [1] Rossetti, R. *et al.*, *J. Chem Phys.*, 1985, **82**(1): 552.
- [2] Yanagida, S. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 3104.
- [3] Prote, L. *et al.*, *Ultramicroscopy*, 1992, **42—44**: 1355.
- [4] Hu, J. *et al.*, *Ultramicroscopy*, 1992, **42—44**: 1394.
- [5] Kane, E. O., *Phys. Rev.*, 1978, **18**: 6849.
- [6] Brus, L., *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 1555.
- [7] Bai, C., *Chinese Science Bulletin*, 1989, **34**: 1318.
- [8] Feenstra, R. M. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 1192.
- [9] Bai, C.N., Wang, D. *et al.*, *Nanobiology*, 1993, (2): 55.
- [10] Yangida, S. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 2576.