

摘 要

在半导体结构材料制备技术中, γ -射线辐射法是一种技术特点非常鲜明的方法。本研究将电离辐射技术应用于半导体纳米材料制备技术中, 研究不同体系与条件下, γ -射线辐射法半导体纳米材料的可控组装行为, 发展和优化半导体纳米材料制备新方法。经过精心地构思与巧妙的实验设计, 利用 ^{60}Co γ -射线辐射技术, 常温常压下分别成功地制备了半导体硫(硒)化物三维空心结构和空心球、硫(氧)化物的一维结构、二元和三元硫化物的纳米球, 并初步探讨了其形成的可能机理及影响因素。相关实验是应用辐射化学新体系研究的有益探索与尝试, 本研究成果大大地丰富了辐射化学基础理论知识, 也为未来相关合成提供重要的指导与参考。本论文主要内容归纳如下:

1. 利用 γ -射线辐射法, 以水溶性高分子 PVP 为助剂, 简单一步过程获得了半导体化合物 CdSe 空心结构, 其直径大小为 25~180nm、壁厚在 3~7nm 之间。通过巧妙的设计, 利用 γ -射线辐射 PMMA-CS₂-ethanol-M²⁺体系 (M²⁺=Ni²⁺, Pb²⁺), 分别制备出大小为 500nm、壁厚为 20nm 均匀的硫化镍和硫化铅空心微球, 可以说, 该途径在制备空心微球方面有一个特别的创新和突破。

2. 常温、常压下, 以阳离子表面活性剂 CTAB 为结构生长导向辅助剂, 一步辐射途径成功地大批量制备了大小均匀、单分散性好的单晶 ZnO 六棱柱的结构。分别讨论了影响 ZnO 六棱柱形成的三个重要因素: a) 纤锌矿自身的结构; b) CTAB 的作用; c) 辐射时间/或辐照剂量。此外, 以 CTAB 为生长辅助剂, 60℃ 条件下通过化学溶液途径制备出完美、规整的 ZnO 纳米花形结构。此方法简单易行, 且本实验温度是目前已报道能够获得 ZnO 纳米花的最低温度, 还进一步讨论了可能形成 ZnO 花形结构的机理。

3. 根据纳米级金属单质在空气中可能极易被氧化的特性, 设计了简单的辐射还原再氧化的实验路线, 制备出单分散性的指南针状纳米单晶 Mn₃O₄。到目前, 这也是首次报道这种独特的形貌结构。利用直径为 100nm 左右的 SiO₂ 纳米球所堆积的空隙, 在其空隙中首先填入 PAM 凝胶, 进而得到 SiO₂/PAM 模板, 然后将该模板放入含有 NiSO₄·6H₂O 和 Na₂S₂O₃·5H₂O 溶液中浸泡至溶胀平衡, 接着把溶胀

平衡的溶液放进钴源室辐照达最佳剂量, 反应结束后, 通过HF溶液浸泡和高温加热的方法依次除去SiO₂和PAM模板, 最终成功地制备出Ni₃S₂单晶纳米线。

4. 非离子型表面活性剂 PVP 在水溶液中会形成球形胶团或胶束, 设计并利用其内部的生长空间, 在 γ -射线作用下, 成功地合成了 II-VI 族半导体化合物的二元和三元硫化物单分散性的纳米球, 制备的 ZnS、CdS 和 Cd_{0.81}Zn_{0.19}S 球的大小分别为 100nm、50nm 和 150nm 左右。

ABSTRACT

In the preparation of semiconductor structural materials, γ -ray irradiation route is one kind of approach that has unique characteristic in synthesis technique. In this dissertation, semiconductor sulfides (selenides) three-dimension (3D) hollow structures and hollow spheres、sulfides (oxide) 1D nanostructures、binary and ternary sulfide nanospheres have been successfully prepared through γ -irradiation route at room temperature and under ambient pressure with very skillful experimental design. The possible formation mechanisms were proposed, and some factors affecting the formation of nanomaterials and structures were studied. This is a profitable probe and attempt on new studying systems for Radiation Chemistry and related important results enrich basic theories of Radiation Chemistry. It's hoped to provide significant reference and guide for the related preparation of other materials in the future. The details about our job are summarized as follows:

1. Cadmium selenide hollow structures (with 25~180nm in pore diameter, 3~7nm in wall thickness) had been successfully got in one-step by γ -irradiating PVP polymer solution system at room temperature. Nickel sulfide and lead sulfide uniform hollow spheres (500nm in diameter and 200nm in thickness of sphere shell) had been successfully synthesized by γ -irradiating PMMA-CS₂-ethanol-M²⁺ (M²⁺=Ni²⁺, Pb²⁺) systems. The influences on the size and morphology of the products were also studied. The successful preparation of hollow spheres in large scale under mild conditions could be of interest for both applications and fundamental studies.

The successful preparation of hollow spheres in large scale under mild conditions could be of interest for both applications and fundamental studies.

2. Large-scale single-crystalline ZnO hexangular prisms were successfully prepared through a simple γ -irradiation method at room temperature and under ambient pressure. Three factors, the ZnO structure, the effect of CTAB and the irradiation time /or irradiation doses were discussed here. Uniform and beautiful single-crystalline ZnO nanoflowers had been also successfully prepared for the first time by an interesting chemical solution reaction route with CTAB-assisted route at 60 °C.

3. A simple reduction-oxidation route was designed to prepare single-crystal compass-shaped (80nm in middle width and 200nm in length) Mn_3O_4 (hausmannite) at room temperature and under ambient pressure. The reactions contain two-step: first, Mn^{2+} is reduced into Mn atoms by γ -ray irradiation; then, Mn atoms are oxidized into Mn_3O_4 in air. Single-crystal nickel sulfide (Ni_3S_2) nanowires (15 μm in length and 14 nm in width) were successfully synthesized for the first time in the silicon dioxide (SiO_2) nanospheres gaps which were filled with polyacrylamide (PAM) gel by a simple gamma-irradiation approach.

4. Through skillful design, monodispersed binary XS ($X=\text{Zn}, \text{Cd}$) and ternary $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ nanospheres were successfully synthesized in the PVP solution by γ -irradiating at room temperature. The diameters of ZnS, CdS and $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ nanospheres are about 100nm, 50nm and 150nm respectively.

第一章 纳米半导体材料及 γ -射线辐射法制备纳米材料的研究进展

§1.1 引言

纳米科学技术 NST (Nanoscale Science & Technology) 是上个世纪八十年代末、九十年代初才发展起来的, 在纳米尺度 (0.1 到 100 纳米之间) 上研究物质 (包括原子、分子的操纵) 的特性和相互作用, 以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术。中国古代哲学家韩非子 (公元前 280~233) 曾说: “凡物之有形者, 易裁也, 易割也。何以论之? 有形, 则有短长, 有短长则有大小。” 这说明, 物质是有大小之别。另一位先哲孙龙 (公元前 325~250) 曰: “一尺之捶, 日取其半, 万世不竭”, 用现代科学语言来说, 可以理解为物质的无限可分性。如果我们关注一下“捶”本身的性质, 就会发现, 当把它截到一定程度时, 会发生根本性的变化。现在我们知道这个“程度”就是纳米尺度。这应该是最早的有关纳米的哲学思考^[1]。二十世纪五十年代, 美国著名的物理学家、诺贝尔奖获得者 Richard P. Feynman 在一次著名的演讲中提出了逐级缩小生产装置, 直至能按人们的意志安排一个个原子和分子来构成纳米结构单元的天才设想; 进入六十年代, 人们开始了对分立的纳米粒子进行了真正有效的探索和研究; 七十年代后期, 德雷克斯勒成立了纳米科学技术研究组; 1981 年, 美国 IBM 公司在瑞士苏黎世的实验室的 Gerd binning 教授和 Heinrich Rohrer 博士共同研制成功了第一台扫描隧道显微镜 (Scanning tunnel microscope, STM)^[2], 使人们能够直接观察原子, 并能通过 STM 对原子、分子进行操纵, 对纳米科技的发展产生了积极的促进作用; 1990 年 7 月, 在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术学术会议, 这标志着纳米科学技术作为一个新兴的领域正式形成。

目前, 纳米热风靡全球, 纳米科学技术开创了人类文明的新时代。你能想象出“纳米卫星”、“蚊子导弹”、“袖珍飞机”、“蚂蚁士兵”、“间谍草”等等纳米武器充斥的战争是什么光景吗? 你能想象出纳米机器人遨游于人体微观世界, 随时清除人体中的一切有害物质, 保持人体健康的惊喜吗? 纳米科学技

术将成为下一个技术革命时代的核心,对社会、经济以及国家安全产生重大影响^[3]。因而纳米技术一出现,许多国家便将其列为“关键技术”范围,投入巨资进行研究开发。美国从1991年开始,就把纳米技术列为“政府关键技术”和“2005年战略技术”,仅2000年的预算就高达5亿美元;日本每年投入2亿美元用于纳米科技,并将其列为4大基础科技项目之一;德国着手建立6个政府与企业联合的研发中心,并开启国家级研究计划;法国投资8亿法郎建立拥有3500名研究人员的纳米技术发明中心。目前,纳米技术以迅猛的速度发展着。日本丰田公司组装了一辆米粒大小运转自如的汽车;德国科学家制成了一架黄蜂大小的直升机;美国研制的微型发动机小得惊人,5立方厘米的空间里能装下1000台,利用这种微型发动机制造的机器人“医生”可进入人体直肠,等等。众多的发明成果提醒人们,21世纪将是“纳米时代”。正如钱学森院士所言:“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的特点,会是一次技术革命,从而将是二十一世纪的又一次产业革命。”

纳米科技的研究之所以如此引人注目,是因为它潜在的应用价值和可能给人类文明带来的巨大影响。例如,利用纳米材料的尺寸效应和纳米结构单元,可以研制出高密度磁存储介质^[4]、光电子开关(Photo-Conductive Swith)^[5]、光电池(Photocell)^[6]、微型激光器(Microlaser)^[7]、以单电子隧穿过程为基础的数字逻辑电路(Digital Circuit)^[8]、甚至功能强大的新一代电子计算机^[9]。另外,纳米技术可以使传感器的灵敏度和选择性得到极大的改善^[10],通过改善催化性能可能使化学工业和环保技术得到飞速发展^[11]。纳米结构基元和生物分子体系结合而衍生的纳米生物学将在仿生材料、纳米电子器件和疾病诊断的研究中发挥重要作用^[12]。目前,纳米科学技术所涉及的主要研究领域包括:纳米物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米医学、纳米电子学、纳米加工学、以及纳米力学等等,以下将分别给予简述。

§1.2 纳米科技的研究领域

§1.2.1 纳米物理学(Nanophysics)

纳米物理学是在纳米空间(0.1到100纳米之间)研究电子、原子和分子的运动规律和物理特性。它是在现代物理学与高技术相结合的基础上而诞生的一门

基础研究与应用探索紧密联系的新型学科。其研究内容有主要包括：电子能级的不连续性、量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应、库仑阻塞与量子隧穿以及宏观量子隧道效应等。

1. 电子能级的不连续性

金属超微粒费米面附近电子的能态分布与通常的块材是不同的^[13]。当粒子尺寸进入超微粒量级时,由于量子尺寸效应,原大块金属的准连续能级发生分裂。小颗粒大集合体的能态基于两点假设:(1)简并费米液体假设和(2)微粒电中性假设, Kubo 认为对于一个超微粒子,取走或放入一个电子都是十分困难的。因而提出了如下著名的公式:

$$\delta = \frac{4E_f}{3N} \propto V^{-1} \quad (1-1)$$

和

$$K_B T \ll W \approx e^2 / d \quad (1-2)$$

式中 δ 为能级间距, E_f 为费米能级, N 为一个超微粒粒子的总导电电子数, V 为超微粒的体积, W 为从一个超微粒子中取走或放入一个电子克服库仑力所做的功, d 为超微粒子直径, e 为电子电荷, K_B 为 Boltzmann 常数, 室温下 $K_B T$ 约等于 26 meV。式(1-2)表明粒子直径越小,克服库仑力所做的功越大,取走或放入一个电子越不容易,因此可以认为在低温情况下要改变超微粒子的电中性是很困难的。

2. 量子尺寸效应

当金属或半导体粒子从三维减小到零维时,载流子(电子、空穴)在各个方向均受限制。随着晶粒尺寸的减小,当粒子半径与其激子Bohr半径相近时

$$\alpha_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1-3)$$

(其中 m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为介电常数)半导体粒子费米能级附近的电子能级将由准连续变为分立能级并使能隙变宽的现象称为量子尺寸效应^[14-16]。

半导体纳米微粒的电子态由体相材料的连续能级过渡到分立能级,在光学吸收谱上表现为从没有结构的宽吸收过渡到具有结构的特征吸收。量子尺寸效应带

来的能级改变和能隙变宽,使微粒的发射能量增加,光学吸收向短波方向移动(蓝移),直观上表现为样品颜色的变化,如 CdS 微粒由黄色逐渐变为浅黄色,金的微粒失去金属光泽而变为黑色等。

目前,对量子尺寸效应的计算有很多理论模型,常见的有 Brus 公式^[17]和紧束缚模型^[18]。L. E. Brus 采用有效质量近似理论^[17],假定粒子为球形量子点,采用变分法对一束缚电子-空穴对进行计算,最低激发态 1s 对应的能量近似解为:

$$E_R^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1-4)$$

E_R^* 为激发态能量, E_g 为半导体块材的能隙, R 为半导体纳米粒子的尺寸,第二项为量子限域能,第三项为电子空穴对的库仑作用能。上述公式可以直接计算吸收波长和粒子尺寸的关系。

Wang 由电子有效质量近似推导出的纳米粒子的激子能量与尺寸的紧束缚带模型^[108]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad (1-5)$$

式中 ΔE 为跃迁能量, E_{Ry}^* 为有效里德堡能量,第一项为粒子量子定域能,第二项为库仑能。

3. 小尺寸效应^[19]

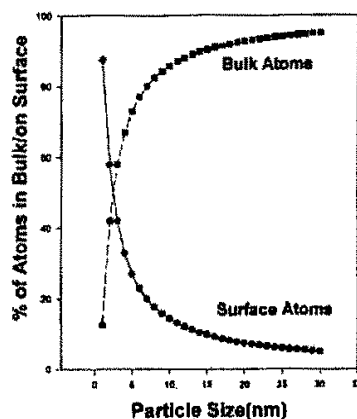
当纳米微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电、磁、热力学等将会呈现新的特征,表现为纳米材料的小尺寸效应。如光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变和声子谱的改变等。人们曾用装配有电视录像的高速电子显微镜对直径为 2nm 的金纳米微粒的结构非稳定性进行研究,发现微粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续的转变,这与通常的熔化相变是不同的。又例如 2nm 的金微粒的熔点为 600K,而其块材的熔点为 1337K。纳米粒子的这些效应为实用技术开拓了新领域。例如,强磁性纳米颗粒当尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,还可制成磁性液体,广泛用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点可远低于块状金属,此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率

随颗粒尺寸变化的性质，可以改变颗粒尺寸，控制吸收边的位移，制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料，可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

4. 表面效应^[20]

材料的表面原子与内部原子所处的晶体场环境、结合能不同，由于表面原子周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，具有不饱和性，易与其他原子相结合而稳定下来。由于纳米微粒尺寸小，表面能高，随着粒径减小，表面积急剧变大，表面原子数迅速增加，位于表面的原子占相当大的比例；如当粒径为 10 纳米时，其表面原子占约 15%；而粒径

为 1 纳米时，则表面原子比例增加到 90%。图 1-1 清楚地表明了表面原子所占的比例与颗粒尺寸之间的关系。由于表面原子数增多，原子配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其它



原子结合发生反应。例如金属纳米粒子在空气中会燃烧，无机纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体进行反应等。

5. 库仑阻塞 (Coulomb Blockade) 与量子隧穿 (Quantum Tunneling)^[21]

当微粒尺寸小到纳米量级时，体系的电荷是“量子化”的，即系统的充电和放电不再连续。当系统充入一个电子后，能量增加 $E_c = e^2/2C$ (其中 C 为系统电容)；第二个电子进入时，将受到前一个电子的库仑排斥，这个现象称为库仑阻塞 (Coulomb Blockade)。由于微粒尺寸越小，电容 C 越小，可见只有小尺寸情况下才存在库仑阻塞现象。如果把两个量子点用一个“结”连接起来，一个量子点上的单电子穿过势垒到另一个量子点的行为称为量子隧穿。库仑阻塞与量子隧穿都只能在极低温情况下进行，其条件是 $e^2/2C > k_B T$ ，当量子点的尺寸为 1 nm 时，可以在室温下进行观察，当量子点的尺寸为十几纳米时，就必须在液氮温度下才能观察了。

6. 宏观量子隧道效应 (Macroscopic Quantum Tunneling Effect)^[22]

微观粒子具有贯穿势垒的能力被称为隧道效应,近年来,人们发现一些宏观量,例如:微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统中的势垒并产生变化,称为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究和应用研究都有着重要的意义。比如,人们发现 Fe—Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。这是因为在低温状态下,量子力学的零点振动可以起着热起伏,从而导致零度附近微粒磁化矢量的重新取向,并保持有限的弛豫时间,即在绝对零度附近仍然存在非零的磁化反转率。利用量子隧穿效应和库仑堵塞可以设计下一代的纳米结构器件,如单电子晶体管和量子开关等^[23]。

§1.2.2 纳米化学 (Nanochemistry) ^[24]

纳米科技的发展给传统化学提出了许多新的课题,同时也为化学自身的发展提供新的机遇。纳米化学就是在这样的背景下,作为化学的一个新分支而诞生的。现还很难给纳米化学下一个严格的定义,可以认为纳米化学是研究纳米世界中的各种化学问题,是关于纳米粒子的合成、表征及化学性质为研究对象的科学。纳米材料的制备方法,按反应物状态可分为干法和湿法;按制备的手段可分为物理法、化学法和物理-化学法;按制备原料的状态分为气相法、液相法和固相法。近几年来,又发展了一些新的制备纳米材料的方法,尤其像自组装技术,本文将予以重点阐述。

A. 固相反应法

固相法是通过从固相到固相的变化来制备粉体。固相法的原料是固体,所得固相粉体产品和最初固相原料可以是统一物质,也可以不是统一物质。固相反应法中最典型的是反应球磨技术 (Reactive Ball milling),它是利用金属或合金粉末在球磨过程中与其它单质或化合物之间的化学反应而制备出所需材料的技术。球磨技术制备纳米金属和合金结构材料具有产量高、工艺简单等优点,其不足之处是尺寸不均匀,易引入杂质。早在 1988 年,高能球磨制备 AlFe 纳米晶首先被报道^[25],随后高能球磨技术制备纳米材料的研究被广泛的重视。取得了大量的成果^[26-28]。反应球磨制备技术可分为两类:一是机械诱发自蔓延高温合成反应 SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis),其孕育期有一高放热反应;

另一类是无明显放热的,其反应过程缓慢。一般认为高能球磨过程是一个颗粒循环剪切变形的过程。该过程中,在大晶粒的颗粒内部不断产生晶格缺陷,从而导致颗粒中大角度晶界的重新组合,使颗粒内晶粒尺度可下降 10^3-10^4 数量级。这一过程在 Fe 基、Ni 基合金中已经得到证实^[29]。起外,通过外磁场的诱导及高能球磨过程中气氛的控制,使该方法得以发展。另外,人们为了改变纳米微粒表面的结构和状态,赋予微粒新的技能,对纳米微粒表面进行修饰。纳米微粒表面修饰技术是一门新兴学科。该技术就是利用物理、化学方法改变纳米微粒表面结构和状态,使粒子的粒度、流动性和电气性得到改善,实现人们对纳米表面的控制。

B. 液相反应法

液相反应法是目前被使用得最多得制备方法,它是通过溶液中不同分子和离子间的反应,产生固体产物。通过控制反应物的浓度、反应温度等试验条件,就能使固体产物的颗粒尺度达到纳米量级。优点是可以不借助复杂的设备,仅通过简单的液相过程就能实现对材料的裁剪。液相反应法所涉及的化学反应是多种多样的,包括聚合反应、络合反应、还原反应、水解反应、复分解反应等等,本节就液相反应法所涉及的水热/溶剂热法、溶胶-凝胶法、微乳液法、沉淀法、辐射化学法、以及电化学法作简要的介绍。

1. 水热/溶剂热法(Hydrothermal or Solvothermal Synthesis)

水热/溶剂热法是近年来无机化学与材料化学领域涌现出来的非常有发展前途的合成技术之一。对合成纳米新材料具有重要意义。水热合成法是指在特制的密闭反应器(高压釜)中,采用水溶液作为反应体系,通过对反应体系加热,在反应体系中产生一个高温(一般在 $100-1000^{\circ}\text{C}$ 之间)、高压(一般在 $1-100\text{Mpa}$ 范围)的环境下而进行无机合成与材料制备的一种有效方法^[30-31]。在水热法中,水由于处于高温高压状态,可在反应中起到两个作用:压力的传媒剂;在高压下,绝大多数反应物均能完全(或部分)溶解于水,可使反应在接近均相中进行,从而加快反应的进行。按研究对象和目的的不同,水热法可分为水热晶体生长、水热合成、水热处理和水热烧结等。水热法引起人们广泛关注的主要原因是:(1) 水热法采用中温液相控制,能耗相对较低,适用性广,既可用于超微粒子的制备,也可得到尺寸较大的单晶,还可以制备无机陶瓷薄膜。(2) 原料相对廉价易得,

反应在液相快速对流中进行,产率高、物相均匀、纯度高、结晶良好,并且形状、大小可控。(3)在水热法过程中,可通过调节反应温度、压力、处理时间、溶液成分、pH 值、前驱物和矿化剂的种类等因素,来达到有效地控制反应和晶体生长特性的目的。(4)反应在密闭的容器中进行,可控制反应气氛而形成合适的氧化还原反应条件,获得某些特殊的物相,尤其有利于有毒体系中的合成反应,这样可以尽可能地减少环境污染。水热法作为无机材料合成和晶体生长的重要方法之一,在科学研究和工晶体生长中已被广泛应用。应用这种方法已合成了许多现代无机材料,包括磁性材料、微孔材料、快离子导体、化学传感材料、复合氧化物陶瓷材料、非线性光学材料、复合氟化物材料和金刚石等^[31-38]。此外,水热合成在生物学和环境科学中也有重要应用。然而,水热法也存在其局限性,最明显的一个缺点就是,该法往往只适用于对氧化物材料或少数对水不很敏感的硫化物的制备和处理,而对其他一些易水解的化合物,如 III-V 族半导体制备就不适用了。这些问题的出现促成了溶剂热合成技术的产生和发展。溶剂热合成技术是近年来才发展起来的中低温液相制备固体材料的新技术,在溶剂热合成过程中,溶剂除了作为压力传递介质外,还具有其它方法无法替代的特点:首先,溶剂热合成可以有效地杜绝前驱物、产物的水解和氧化,有利于合成反应的顺利进行;其次,溶剂热体系是实现材料形状控制的重要手段,溶剂热体系的低温、高压、溶液条件,有利于生成具有晶型完美、规则取向的晶体材料,且合成的产物纯度高,通过选择和控制反应温度和溶剂可制得不同粒径的纳米材料,尤其是当在溶剂热体系中辅佐以高分子、表面活性剂等手段,对材料的形状具有有效的控制作用。再次,溶剂热是实现特殊物相合成的重要方法,在溶剂热体系中反应物处于分子或胶体分子状态,反应活性高,因此可替代某些固相反应,促进低温和软化化学的发展,实现一些新的化学反应,并且由于体系化学环境不同,可能形成在常规条件下无法获得的亚稳相产物^[39-40]。该方法在合成离子交换剂、新材料及亚稳态结构材料的合成等方面具有广阔的应用前景,在化学与材料科学界引起了广泛的关注^[41-42]。特别是在一些骨架结构材料,三维结构磷酸盐型分子筛,二维层状化合物,以及一维链状结构等人工材料的合成方面取得了巨大的成功。在此基础上又发展出溶剂热合成零维量子点和一维量子线的新技术。

2. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是二十世纪下半叶发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的新工艺。近年来被广泛地用于制备纳米材料,其基本原理是将金属醇盐经过溶液、溶胶或凝胶固化。再经热处理除去有机成分后,体积大大收缩,得到无机纳米材料。通过该方法制备获得的材料很多,例如 SiO_2 、 TiO_2 、硅酸盐、钛酸盐、铁酸盐和其它过渡金属元素复合氧化物等^[43-46]。溶胶-凝胶法具有高纯度、化学均匀性好、颗粒细及温度低等优点,但也有烧结性差、干燥收缩大等缺点。它在高新压电/热电陶瓷、超导材料、陶瓷晶须、薄膜、催化剂载体等方面起着重要作用。

3. 微乳法

微乳法是一种非常有效的制备一维纳米材料的方法,自 1982 年,首次被应用制备纳米材料后^[47],该法就一直受到人们的重视。通常,微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、水和油类(通常为碳氢化合物)组成的透明、各向同性的热力学稳定体系。油包水(W/O)微乳液中反相胶束中的“水池”(Water Pool)或称液滴(Droplet)为纳米级空间,以此空间为反应场所可以合成 1-100 nm 的纳米微粒,因此有人称其为反相胶束微反应器(Reverse Micelle Microreactor)^[48]。由于微乳液属于热力学稳定体系,在一定条件下胶束具有保持特定稳定小尺寸的特性,即使破裂也能重新组合,这类似于生物细胞的一些功能,如自组织性,自复制性,这些“微反应器”拥有很大的界面,是非常好的化学反应介质。利用这些微反应器进行化学反应,用于纳米材料的制备,使成核生长过程局限在一个微小的范围内,粒子的大小、形态、结构等都受到微反应器的组成与结构的影响,为实现纳米粒子的人为调控提供了有利的手段。近年来,人们把表面活性剂的有序体系发展成为一类新颖的纳米材料制备方法,已广泛地用于纳米材料的制备。例如利用阳离子或阴、阳离子混合表面活性剂形成的反向胶束已制备了一系列无机盐类(如 BaWO_4 、 BaCrO_4 、 BaSO_4 等)的纳米线^[49-53],利用 AOT-异辛烷-水反胶团制备了粒径小于 10 nm 的 Bi 纳米晶团簇^[54],粒径分布均匀,大小约 6-8 nm 的 CdS 粒子在 CTAB 四元体系中制备成功^[55],谢毅教授研究组利用油酸钠/辛醇/水形成的囊泡为模板^[56],定向生长制得 Ag 纳米线。如果把微乳液体系与其他的合成方法如:水热(溶剂热)、超声、聚合反应、辐

射合成等方法相结合^[57-58], 会派生出更多新的合成方法, 从而使该领域成为化学法制备纳米材料并进行形貌控制的最为活跃的研究领域之一。

4. 沉淀法

在含有一种或多种离子的可溶性盐溶液中, 加入沉淀剂(如 OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} 等), 或在一定温度下使盐溶液发生水解, 形成不溶性的氢氧化物或盐从溶液中析出, 经洗涤、干燥、焙烧和热分解得到纳米粉料。沉淀法又分为均相沉淀法、共沉淀法、金属醇盐水解法、螯合物分解法。共沉淀法是指在含有多种阳离子的溶液中加入沉淀剂, 使所有的阳离子完全沉淀的方法。均相沉淀指溶液中的沉淀过程处于平衡状态, 且沉淀能在整个溶液中均匀出现。金属-醇盐水解法指利用金属有机醇盐能溶于有机溶剂, 并有可能发生水解得到氧化物或氢氧化物沉淀制备无机粉料的一种方法, 迄今为止已经用此法制备了大量的金属氧化物或复合金属氧化物粉末。螯合物分解法的原理是许多金属离子与 NH_3 、EDTA 等配体形成稳定的螯合物, 在适宜的温度和 pH 时, 螯合物被破坏, 金属离子被释放出来, 与其它离子或氧化/还原剂作用生成不溶性的氧化物、盐与氢氧化物沉淀, 进一步处理可以得到一定粒径和形态的纳米粒子。

5. 辐射化学法

一般辐照法包括超声辐照法、紫外光辐照法、和 γ 射线辐照法。超声辐照法是利用超声空化作用所释放的能量来实现介质的均匀混合, 提高反应速度, 刺激固体新相形成。超声波是由一系列疏密相间的纵波构成, 并通过液体介质向四周传播。当超声波能量足够高时, 就会产生超声空化现象, 空化气泡的寿命约为 $0.1\mu\text{s}$, 它在爆炸时可释放出巨大的能量, 并产生速度约 $110\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、具有强大冲击力的微射流, 使碰撞密度高达 $1.5\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。空化气泡在爆炸的瞬间产生约 4000 K 和 100 MPa 的局部高温高压环境, 冷却速度可达 $10^9\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[59]。这些条件足以使气泡内发生化学键的断裂和形成, 并能促进非均相界面间的扰动和相界面更新。 γ 射线辐照法是利用电离辐射使水发生电离, 生成还原粒子 H 自由基和水合电子 (e_{aq}^-) 以及氧化性粒子 OH 自由基等。 e_{aq}^- 的标准氧化还原电位为 -2.77 V , 具有很强的还原能力, 理论上可以还原除碱金属、碱土金属以外的所有金属离子。当加入甲醇、异丙醇等自由基清除剂后, 发生夺 H 反应而清除氧化性自由基 OH , 生成

的有机自由基也具有还原性,这些还原性粒子逐步将金属离子还原为金属原子或低价金属离子生成的金属原子聚集成核,最终长成纳米微粒^[60]。由于紫外光的能量比较低,紫外辐照法主要用于一些贵金属,像银和金的还原以及有机-无机纳米复合材料的制备上^[61]。

6. 电化学法

指通过电解水溶液或熔融液来形成纳米微粒,通过改变电流等条件可以实现对粒径大小的控制。这种方法得到的粉末纯度高,而且用此法可制得很多通常方法不能制备或难以制备的高纯金属超微粒,尤其是电负性大的金属粉末。近年来,多孔模板的应用极大地丰富了电化学的研究内容。常用的模板有阳极氧化多孔铝(AAO)、多孔硅和聚合物等,其中AAO模板具有耐高温,绝缘性好,孔洞分布均匀有序,而且大小可控等特点^[62],是使用较为广泛的一种。利用阳极氧化铝为模板,采用电化学方法^[63-67]或压差注入法^[68]制备有序的纳米粒子点阵,已经在润滑^[69]、电致发光、微电极束、单电子器件^[70]、传感器、垂直磁记录^[71]等方面显示了广阔的应用前景。

C. 气相反应法

气相反应法是直接利用气体或者通过各种手段将物质变成气体,用两种或多种气体或蒸汽相互,控制适当的温度、浓度和混合速度,使在气体状态下发生物理变化或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米尺寸,具有各种形貌的微粒,如:纳米晶须、纳米线、纳米带等。气相反应法可分为气体蒸发法、化学气相沉积法和化学气相凝聚法。

1. 气体蒸发法

在惰性气体(或活泼性气体)中将金属、合金或陶瓷蒸发汽化,然后与惰性气体冲突,冷却、凝结而形成纳米微粒。可利用不同加热源,如电阻加热、高频感应加热、等离子体加热、电子束加热、激光加热、通电加热等将金属、合金或陶瓷蒸发汽化。气体蒸发法主要用于制备金属的纳米微粒子,但也可以制备无机化合物(陶瓷)和有机化合物(高分子)以及复合金属的纳米微粒。用气体蒸发法制备的纳米微粒表面清洁,粒度整齐,粒径分布窄,粒度容易控制。

2. 化学气相沉积法

化学气相沉积法是在一个加热的衬底上,通过一种或几种气态元素或化合物产生化学反应,生成纳米材料,它的优点是均匀性好。例如在金属催化剂(常见的是 Fe 和 Ni)的作用下,采用不同的源,可以制备出长达几厘米的碳纳米管,甚至可以得到排列整齐的碳纳米管束^[72-76]。用 1%的 CH_4 和 90%Ar 作为源就可以得到尺寸在 3~15nm 的金刚石晶粒^[77]。随着其它相关技术的发展,衍生出了许多新的化学气相沉积技术用于纳米材料的制备如下^[78-83]:

金属有机化学气相沉积 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)

热丝化学气相沉积 (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HTCVD)

等离子体辅助化学气相沉积 (Plasma Aided Chemical Vapor Deposition, PACVD)

等离子体增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)

电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积 (ECR-PECVD)

激光诱导化学气相沉积 (Laser Induced Chemical Vapor Deposition, LICVD)

3. 化学气相凝聚法:

化学气相凝聚法是指气相原料在气相中通过化学反应形成基本粒子并冷凝聚合成纳米微粒。该方法主要是通过金属有机先驱体分子的热解获得纳米陶瓷粉末。

§1.2.3 纳米材料学^[84-85]

纳米材料学在凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学、表面/界面科学等学科的交叉领域,研究纳米材料的制备、性能和用途等的一门纳米应用科学。英国剑桥大学教授科林·汉弗莱斯早就发现,当物理的体积缩小时,这种物质的性质就会发生戏剧性的变化。现在科学家们已经认识到,纳米固体材料具有一般晶体材料和非晶体材料都不具备的优异性。纳米材料在结构、光电、磁、声和化学性质等方面有着诱人的特征,例如大块硅是不发光的,当它的体积缩小到纳米级尺度时它就会发光;钢是一种多晶体物质,把它的单个晶体缩小到纳米规模或更小时,它的硬度就会大幅度提高;普通陶瓷材料又硬又脆,而纳米陶瓷材料在高温下柔软异常;纳米铜材则有着超过自身晶格 10^{19} 倍的自行扩散系数;碳

纳米管,其韧性极高,强度比钢铁高 100 倍,而比重仅是钢的 1/6;加有纳米 ZnO 的陶瓷制品具有抗菌除臭和分解有机物的自洁作用;在化纤制品和纺织品中添加纳米微粒,制成一件精美的服装,无论酱油、油漆或其它液体倾到其上,都不会留下任何污渍,无论怎样揉搓都不会起皱;玻璃中掺入纳米微粒,制成汽车挡风玻璃,无论怎样淋浇,玻璃表面如同荷叶一般,水过无痕。用纳米粉末原料制备的精细陶瓷,可以使陶瓷由脆性变为塑性,甚至出现了超塑性;把金属的纳米粒子放入常规陶瓷中可以大大改善材料的力学性能。制成的纳米复合基片、陶瓷过滤网和刚玉等产品的硬度、韧性、耐磨性和抗冷热疲劳性能均明显提高。

§1.2.4 纳米生物学^[86]

纳米生物学(Nanobiology)是在纳米尺度范围内,研究细胞内部、细胞内外之间以及整个生物体物质、能量与信息交换,开发生物学新技术、揭示生命奥秘的新兴学科,其在以下几个方面的研究引人注目。

1. 纳米生物信息学^[87]

纳米科技与 STM 技术相结合,便具有了观察、制造原子水平物质结构的能力,为生物医学工作者提供了直接在亚细胞水平或分子水平研究生命现象的应用前景。它能够给出生物大分子表面的拓扑结构,目前已得到左旋 DNA、双螺旋 DNA 的碱基对、平行双螺旋 DNA 的 STM 图像。

2. 纳米仿生学^[88-90]

仿生学研究是纳米科学中最有希望获得突破的领域之一,其中分子马达的研究尤其引人注目。分子马达是由生物大分子构成,利用化学能进行机械做功的纳米系统。

3. 纳米探针^[91]

纳米探针是探测单个细胞生物学性质的纳米传感器,可用于疾病诊断和治疗。例如,利用纳米技术,可使 DNA 通过主动靶向作用定位于细胞;将质粒 DNA 浓缩至 50~200nm 大小且带上负电荷,有助于其对细胞核的有效入侵;而最后质粒 DNA 插入细胞核 DNA 的准确位点,修复遗传错误或可产生治疗因子。

§1.2.5 纳米医学

纳米医学是纳米技术应用于医学领域中地一门新型学科,是在分子水平上利

用分子工具对人类疾病进行早期预防、快速诊断、医疗、保健等的新兴学科。科技人员设计制造出具有令人难以置信的能效奇特的超微纳米装置,它们由一个个分子装配起来,能够发挥类似于生物组织和器官的功能,它们可以在人体内到处畅游,甚至出入细胞。在人体的微观世界里完成特殊使命。如修复畸变基因、扼杀癌细胞、捕捉侵入人体的细菌和病毒、探测人体内化学或生物化学成分的变化,适时地释放药物和人体所需微量物质等等。

1. 磁性纳米粒子的应用^[92-93]

将磁性纳米粒子表面涂覆高分子材料后与蛋白质结合,作为药物载体注入到人体内,在外加磁场作用下,通过纳米磁性粒子的磁性导向性,使其向病变部位移动,从而达到定向治疗的目的。磁性纳米粒子在 DNA 自动提纯、蛋白质检测、分离和提纯、逆转录病毒检测、内毒素清除和磁性细胞分离中也能发挥作用。

2. 纳米脂质体—仿生物细胞的药物载体^[94]

脂质体(Liposome)是一种定时定向药物载体,属于靶向给药系统的一种新剂型。纳米脂质体作为药物载体的优点:①由磷脂双分子层包封水相囊泡构成,与各种固态微球药物载体相区别,脂质体弹性大,生物相容性好;②对所载药物有广泛的适应性,水溶性药物载入内水相,脂溶性药物溶于脂膜内,两亲性药物可插于脂膜上,而且同一个脂质体中可以同时包载亲水和疏水性药物;③磷脂本身是细胞膜成分,因此纳米脂质体注入体内无毒,生物利用度高,不引起免疫反应;④保护所载药物,防止体液对药物的稀释,及被体内酶的分解破坏。

§1.2.6 纳米电子学(Nanoelectronics)^[95-98]

纳米电子学是借助于扫描探针显微镜(SPM),在 0.1~100 nm 的纳米结构(量子点)内探测、识别和控制单个量子或量子波的运动规律,研究单个原子、分子人工组装和自组装技术,研究在量子点内,单个量子或量子波表现出来的特征和功能用于信息的产生、传递和交换的器件、电路和系统及其在信息科学技术、纳米生物学、纳米测量学、纳米显微学、纳米机械学等应用的学科。

纳米电子学是纳米电子器件的理论和技术的基础。微电子器件发展为纳米电子器件,包括材料、工艺和理论 3 个方面,材料由高纯硅、锗、镓、砷等半导体材料向无机/有机复合材料发展;工艺由光刻、掺杂、外延技术等发展为分子尺度上的自组装和裁剪技术;理论由半导体物理向纳米器件的量子统计理论发展。

简而言之, 纳米电子学的目标是提供给人类这样的技术: 将集成电路的几何结构进一步减小, 超越目前反展中遇到的极限, 因而使得功率密度和数据通过量率达到了目前难以想象得水平。

§1.2.7 纳米力学(Nanomechanics)^[99]

纳米力学包含两层含义: 一为纳米尺度力学, 即特征尺度为(1~100 nm)之间的微细结构所涉及的力学问题; 二为纳观力学, 即从纳米的尺度上展示的力学新观察。与介观力学不同(其适用的特征尺度约为100 nm~100 μm), 纳米力学不仅以连续介质力学为载体, 而兼具连续介质和离散描述的特征; 与探讨微观世界、尺度在纳米以下的单纯量子力学研究不同, 纳米力学着力于探讨由成千上万个原子组成的凝聚态物质所涌现的带有整体特征的力学行为。纳米力学的范畴从研究手段上可分为纳米计算力学、纳米试验力学和纳米力学理论。

§1.2.8 纳米加工学^[100]

纳米加工学它有别于传统的磨削、切削加工, 在纳米加工中, 工件表面的一个个原子和分子成为直接的加工对象, 因此, 纳米级加工的物理实质是切断原子间的结合。然而这需要很大的能量密度, 必须超过原子间的结合能, 一般为 $10^5\sim10^6\text{ J}\cdot\text{cm}^3$ 。传统的切削、磨削加工实际上是利用原子、分子或晶体连接处的缺陷进行加工的, 所消耗的能量密度较小, 所以, 要切断原子间的结合是无能为力的。纳米级加工的主要方法是直接利用光子、电子、离子等基本粒子进行加工, 例如用电子束光刻加工超大规模集成电路、用离子束刻蚀去除纳米级表层材料等。

§1.3 纳米半导体材料的制备技术

§1.3.1 半导体材料简述

物质存在的形式多种多样, 固体、液体、气体、等离子体等等。我们通常把导电性和导热性差或不好的材料, 如图1-2中所示的金刚石、人工晶体、琥珀、陶瓷等等, 称为绝缘体。而把导电、导热都比较好的金属如金、银、铜、铁、锡、铝等称为导体。可以简单的把介于导体和绝缘体之间的材料称为半导体。与金属和绝缘体相比, 半导体材料的发现是最晚的, 直到20世纪30年代, 当材料的提

纯技术改进以后，半导体的存在才真正被学术界认可。

半导体的发现实际上可以追溯到很久以前，1833 年，英国巴拉迪最先发现硫化银的电阻随着温度的变化情况不同于一般金属，一般情况下，金属的电阻随温度升高而增加，但巴拉迪发现硫化银材料的电阻是随着温度的上升而降低。这是半导体现象的首次发现。不久，1839 年法国的贝克莱尔发现半导体和电解质接触形成的结，在光照下会产生一个电压，这就是后来人们熟知的光生伏特效应，这是被发现的半导体的第二个特征。在 1874 年，德国的布劳恩观察到某些硫化物的电导与所加电场的方向有关，即它的导电有方向性，在它两端加一个正向电压，它是导通的；如果把电压极性反过来，它就不导电，这就是半导体的整流效应，也是半导体所特有的第三种特性。同年，舒斯特又发现了铜与氧化铜的整流效应。1873 年，英国的史密斯发现硒晶体材料在光照下电导增加的光电导效应，这是半导体又一个特有的性质。半导体的这四个效应，虽在 1880 年以前就先后被发现了，但半导体这个名词大概到 1911 年才被考尼白格和维斯首次使用。而总结出半导体的这四个特性一直到 1947 年 12 月才由贝尔实验室完成。很多人会疑问，为什么半导体被认可需要这么多年呢？主要原因是当时的材料不纯。没有好的材料，很多与材料相关的问题就难以说清楚。

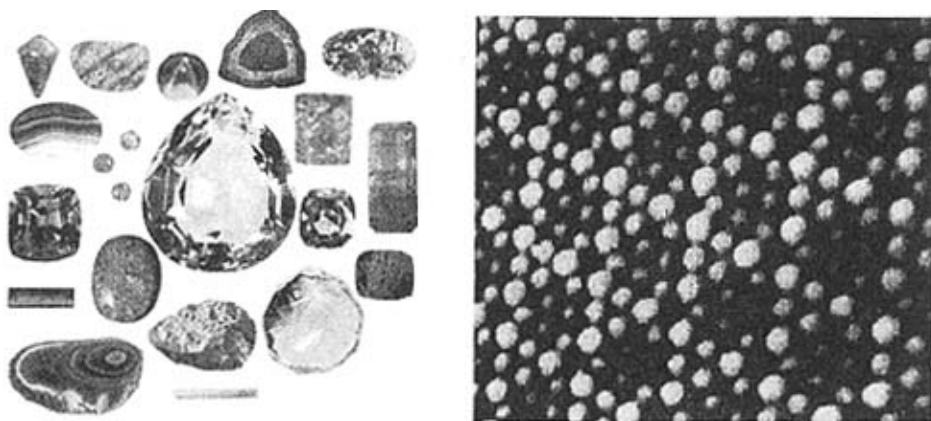


图1-2 金刚石、人工晶体、琥珀、陶瓷等绝缘体和半导体硅原子。

§1.3.2 纳米半导体材料的进展

人们预测，到2012年，以硅材料为核心的当代微电子技术的CMOS逻辑电路图形尺寸将达到35纳米或更小，到达这个尺寸后，一系列来自器件工作原理和工艺技术自身的物理限制以及制造成本大幅度提高等将成为难以克服的问题。从

某种意义上说,这就是当代硅微电子技术的“极限”。为迎接硅微电子技术“极限”的挑战,满足人类社会不断增长的对更大信息量的需求,近年来,基于低维半导体结构材料(即半导体量子结构材料)的量子力学效应(如量子尺寸效应、量子隧穿、量子干涉、库仑阻塞和非线性光学效应等)的纳米电子学、光电子学、量子计算和量子通信以及光计算、生物计算等已成为当前国际前沿研究热点。它们的研究与发展极有可能触发新的技术革命,受到了广泛的重视。

低维半导体材料,通常是指除三维体材料之外的二维晶格、量子阱材料,一维量子线和零维量子点材料,从物理上讲,它们是正统的纳米半导体材料。二维超晶格、量子阱材料,是指载流子在两个方向(如在X, Y平面内)上可以自由运动,而在另外一个方向(Z)则受到约束,即材料在这个方向的特征尺寸与电子的德布洛意波长($\lambda_d = h/\sqrt{2m^*E}$)或电子的平均自由程($L_{2DEG} = h\mu/q \times \sqrt{2m_s}$)相比拟或更小。一维量子线材料,是指载流仅在一个方向可以自由运动,而在另外两个方向则受到约束;零维量子点(QD)材料,是指载流子在三个方向上的运动都要受到约束的材料体系,即电子在三个维度上的能量都是量子化的。

纳米半导体材料是一种自然界不存在的人工设计制造的(通过能带工程实施)新型半导体材料,它具有与体材料截然不同的性质。随着材料维度的降低和结构特征尺寸的减小($\leq 100\text{nm}$),量子尺寸效应、量子干涉效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应以及多体关联和非线性光学效应都会表现得越来越明显,这将从更深的层次揭示出纳米半导体材料所特有的新现象、新效应。MBE, MOCVD 技术,超微细离子束注入加工和电子束光刻技术等的发展为实现纳米半导体材料的生长、制备以及纳米器件(共振隧穿器件、量子干涉晶体管、量子线场效应晶体管、单电子晶体管和单电子存储器以及量子点激光器、微腔激光器等)的研制创造了条件。这类纳米器件以其固有的超高速($10^{-12} \sim 10^{-13}\text{s}$)、超高频($>1000\text{GHz}$)、高集成度($>10^{10}$ 元器件/ cm^2)、高效低功耗和极低阈值电流密度(亚微安)、极高量子效率、高的调制速度与极窄带宽以及高特征温度等特点在未来的纳米电子学、光子学和光电集成以及ULSI 等方面有着极其重要应用前景,极有可能触发新的技术革命,成为21世纪信息技术的支柱。美、日、西欧等工业发达国家先后集中人力和物力建立了数十个这样的研发中心或实验基地;特别是美国,于2000年初提出了纳米技术倡议,2001年拨出专款近5亿美元,加速

纳米科学技术的研究开发步伐,力图在21世纪初能在这一新兴的高科技领域占主导地位。

§1.3.3 半导体纳米结构的制备技术

半导体纳米材料(结构)的发展很大程度上是依赖材料先进生长技术(MBE, MOCVD等)和精细加工工艺(电子束、聚焦离子束和光刻技术等)的进步。先简单介绍MBE和MOCVD技术,进而介绍如何将上述两种技术结合起来实现纳米量子线和量子点结构材料的制备,然后对近年来得到迅速发展的应变自组制备量子点(线)和量子点(线)阵列方法进行重点讨论,最后对其它制备技术也将加以简单介绍。

1. 分子束外延(MBE)技术^[101-103]

MBE技术实际上是超高真空条件下,对分子或原子束源和衬底温度加以精密控制的薄膜蒸发技术。通常认为MBE材料生长机理与建立在热力学平衡条件下的液相外延(LPE)技术等不同,即是说分子(原子)束在衬底表面上发生的过程是受动力学支配的。研究表明:MBE生长过程实际上是一个具有热力学和动力学同时并存、相互关联的系统。只有在由分子束源产生的分子(原子)束不受碰撞地直接喷射到受热的洁净衬底表面,在表面上迁移、吸附或通过反射或脱附过程离开表面,而在衬底表面与气态分子之间建立一个准平衡区,使晶体生长过程接近于热力学平衡条件,即使每一个结合到晶格中的原子都能选择到一个自由能最低的格点位置,才能生长出高质量的MBE材料。

MBE与其它传统生长技术(LPE, VPE等)相比有许多优点。如在系统中配置必要的仪器便可对外延生长的表面、生长机理、外延层结晶质量以及电学性质进行原位检测和评估;它的生长速率慢和喷射源束流的精确控制有利于获得超薄层和单原子层界面突变的异质结构;通过对合金组分和杂质浓度的控制,实现对其能带结构和光电性质的“人工剪裁”,从而制备出各种复杂势能轮廓和杂质分布的超薄层微结构材料。

目前,除研究型的MBE外,生产型的MBE设备也已有商品出售。如Riber's MBE6000和VGSemicon's V150 MBE系统,每炉可生产4*6英寸,9*4英寸或45*2英寸片,每炉装片能力分别为80*6英寸,180*4英寸片和64*6英寸,144*4英寸片;Applied EPI MBE's GEN2000 MBE系统,每炉可生产7*6英寸片,每炉装片能力

高达182*6英寸片。

MBE还有利于同其它微细加工技术如超微细离子注入技术、扫描隧道电镜 (STM) 技术、电子束曝光技术和反应离子刻蚀及其图形化生长技术相结合, 以期实现近年来倍受重视的纳米量子线、量子点材料的制备。

2. 金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 技术^[104,105]

MOCVD或MOVPE是和MBE同时发展起来的另一种先进的外延生长技术。MOCVD是用氢气将金属有机化合物蒸气 and 气态非金属氢化物经过开关网络送入反应室加热的衬底上, 通过热分解反应而最终在其上生长出外延层的技术。它的生长过程涉及气相和固体表面反应动力学、流体动力学和质量运输及其二者相互耦合的复杂过程。MOCVD是在常压或低压 (Torr量级) 下生长的, 氢气携带的金属有机物源 (如III族) 在扩散通过衬底表面的停滞气体层时会部分或全部分解成III族原子, 在衬底表面运动迁移到合适的晶格位置, 并捕获在衬底表面已热解了的V族原子, 从而形成III—V族化合物或合金。在通常温度下, MOCVD生长速率主要是由III族金属有机分子通过 (边界层) 停滞层的扩散速率来决定的。一般来说, 为了得到较好质量的外延层, 生长条件要选在生长速度的扩散控制区进行, 也就是说外延生长是在准热力学平衡条件下进行的。

MOCVD的主要优点是适合于生长各种单质和化合物薄膜材料, 特别是蒸气压高的磷化物, 高 T_c 超导氧化物及金属薄膜等; MOCVD用于生长化合物的各组分和掺杂剂都是气态源, 便于精确控制及换源无需将系统暴露大气; 加之生长速率较MBE大以及单温区外延生长, 需要控制的参数少等特点, 使MOCVD技术有利于大面积、多片地工业规模生产; 目前工业生产型MOCVD设备已研制成功, 并投入生产, 如AIX2600G3, 每炉可生长5×6英寸或9×4英寸片, 每台年生产能力达 3.75×10^4 片4英寸或 1.5×10^4 片6英寸; AIX3000每炉可生长5×10英寸或25×4英寸或95×2英寸片的设备也已研制成功。MOCVD技术的弱点除Mo源和氢化物易燃、毒性大、化学污染需倍加防范外, 较高的生长温度会使材料纯度和界面质量与MBE相比要差。

类似的技术还有化学束外延 (CBE)^[106,107]、金属有机化合物分子束外延 (MOMBE) 和气态源分子束外延 (GSMBE)。后两者与MBE不同, 都使用部分固态源。

3. 半导体微结构材料生长和精细加工相结合的制备技术

利用MBE或MOCVD等技术首先生长半导体微结构材料如： AlGaAs/GaAs 2DEG材料等，进而结合高空间分辨电子束曝光直写，湿法或干法刻蚀和聚焦离子束注入隔离制备纳米量子线和量子点，即常说的所谓自上而下的制备技术。利用这种技术，原则上可产生最小特征宽度为100nm的结构，并已制成具有二维和三维约束效应的纳米量子线、量子点及其阵列。这种方法的优点是图形的几何形状和密度（在分辨率范围内）可控；其缺点是图形实际分辨率不高（因受电子束背散射效应等影响，一般在几十纳米），横向尺寸远比纵向尺寸大；边墙（辐射、刻蚀）损伤、缺陷引入和杂质沾污使器件性能变差以及曝光时间过长等。

4. 应变自组装纳米量子点(线)结构生长技术

异质结外延生长过程中，根据异质结材料体系的晶格失配度和表面、界面能不同，存在着三种生长模式^[108]：即晶格匹配体系的二维层状（平面）生长的Frank-Van der Merwe模式；大晶格失配和大界面能材料体系的三维岛状生长的Volmer-Weber模式和介于上述两种生长模式之间的先层状生长进而过渡到岛状生长的Stranski-Krastanow (SK)模式。

应变自组装纳米量子点（线）结构材料的制备是利用SK生长模式，它主要用于描述具有较大晶格失配而界面能较小的异质结构材料生长行为。SK模式生长的初始阶段是二维平面生长，通常只有几个原子层厚，称之为浸润层（Wetting layer）。随着浸润层厚度增加，应变能不断积累，当浸润层厚度达到某一个临界厚度 t_c 时，外延生长过程则由二维平面生长向三维岛状生长过渡（实验中，对应于反射高能电子衍射的花样由条状向点状变化）。三维岛状生长初期，形成的纳米量级尺寸小岛周围是无位错的。若用禁带宽度较大的材料将其包围起来，小岛中的载流子将受到三维限制。小岛的直径一般为几十nm，高约几个nm，通常称为量子点。在生长的单层量子点（线）基础上，重复上述的生长过程可获得量子点（线）超晶格结构。在MBE生长量子点时，可用反射高能电子衍射仪通过衍射斑点形状的变化（由线状到点状）直接控制量子点的形成。这种方法的缺点是由于量子点在浸润层上的成核是无序的，故其形状、尺寸、分布均匀性、密度和有序性难以控制。

5. 半导体纳米结构材料的其它制备技术

除上述的方法外,其它的所谓自下而上的制备技术主要还有:在图形化衬底和不同取向晶面上的选择外延生长技术,如利用不同晶面生长速度不同的V型槽生长技术,解理面再生长技术,高指数面生长技术等;在沸石的笼子中或在纳米碳管中,通过物理或化学方法制备量子点(线)技术以及采用苯热法制备纳米半导体材料等。

还应特别指出的是单原子操纵和加工技术。目前,利用STM技术,不仅可以在电场蒸发作用下从硅表面上移走单个Si原子,将它放置在表面任何位置,也可将这个Si原子放入表面的单原子缺陷中去,从而实现原子修饰等功能^[109]。单原子操纵和加工技术虽已显示出诱人的前景,但距实用化还有很长的路要走。如:用场发射STM技术,1 μ s写一个量子点(600ns写,400ns移动脉冲),需4个月才能完成1TBit记忆芯片($10^6 \times 10^6$)制造,显然这是没有实用价值的。最近,已有将STM和MEMS结合起来制成多元阵列的报道,这是该技术向实用化迈出的重要一步。

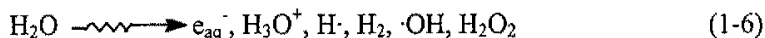
§1.4 γ -射线辐射法制备纳米材料的研究进展

γ -射线辐射合成法就是利用高能 γ 射线十几KeV到几MeV进行化学合成的一种方法。辐射合成法制备纳米材料具有明显特点:(1)一般采用 γ 射线辐照较大浓度金属盐溶液,制备工艺简单,可在常温常压下操作,制备周期短;(2)产物粒度易控制,一般可得10nm左右的粉末;(3)产率较高;(4)不仅可制备纯金属纳米粉末,还可制备氧化物、硫化物纳米粒子以及纳米复合材料等;(5)通过控制条件可制备非晶粉末。正是由于这些特点,纳米材料的辐射法制备近年来得到了很大发展并逐渐成熟。

§1.4.1 纳米材料的辐射合成法制备

1、纳米金属粉末

辐射合成法最初阶段研究工作主要集中在制备金属纳米粉末,其基本原理是电离辐射使水发生电离和激发,生成还原性粒子H自由基和水合电子(e_{aq}^-)以及氧化性粒子OH自由基等。



这儿符号(γ)代表辐射过程, e_{aq}^- 为水合电子。 e_{aq}^- 的标准氧化还原电位为

-2.77V, 具有很强的还原能力, 理论上可还原除碱金属、碱土金属以外的所有金属离子。因此当加入甲醇、异丙醇等自由基清除剂后, 发生夺 H 反应而清除氧化性自由基OH。生成的有机自由基也具有还原性^[110]。这些还原性粒子可以逐步把金属离子还原为金属原子或低价金属离子^[111,112], 新生成的金属原子聚集成核, 最终长成纳米颗粒。一般来说, 为了防止颗粒长得过大而从溶液中沉淀出来, 需要加入一定量的表面活性剂, 如聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠等。表面活性剂可以对纳米微粒表面进行修饰, 降低其表面能, 使其稳定存在。朱英杰等研究了表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 在纳米银粉制备中的影响, 发现适当浓度的表面活性剂可以阻止银纳米颗粒的进一步聚集。当没有 SDBS 时, 得到的银粉粒径为47nm, SDBS为0.1mol/L时银粉粒径减小到10nm左右, 但继续增加SDBS浓度则对粒径影响不大。

1.1 贵金属纳米粉末的制备

贵金属盐很容易被还原, 用辐射合成法制备其纳米粉末工艺简单, 对辐照体系PH值要求不高。有研究表明 Ag、Au、Pt、Ir等贵金属的稀盐溶液经辐照都能获得相应胶体粒子^[113,114]。金属粉末制备基本步骤为: (1) 溶液配制。即在金属盐溶液中加入OH自由基清除剂和表面活性剂, 必要时通氮气以除去氧气, 使溶液保持惰性气氛。(2) 辐照。将溶液置于辐照场中辐照一定剂量。(3) 后处理。辐照后金属粒子以胶体形式存在, 一般经水热处理纳米颗粒才能沉淀出来。然后经洗涤分离干燥便得产物。用这种方法可以制备出 Ag(8nm)、Pd(10nm)、Pt(5nm), Au(10nm) 等平均粒径很小的纳米粉末^[115]。

1.2 活泼金属纳米粉末的制备

活泼金属氧化还原电位较低, 在制备过程中极易被氧化, 尤其当其处于原子簇状态时更不稳定。Marignier等曾报道在惰性气氛中用 γ 射线辐照镍盐稀溶液制备镍超微粒子的胶体溶液, 但此胶体溶液十分不稳定, 一旦接触空气就立刻被氧化, 故其制备和化学分析均需隔绝空气进行, 而且镍的产率很低。研究表明, 成功制备活泼金属纳米粉末须满足以下几点: (1) 足够的OH自由基清除剂, 防止还原产物重新被氧化; (2) 保持体系碱性, 低浓度的 H_3O^+ 可避免因反应 H_2O 而消耗 e^-_{aq} , 特别当 $PH > 10$ 时, 反应可逆向进行, 将还原能力较弱的 H 自由基转化成还原能力强的 e^-_{aq} ; (3) 加入一定量的络合剂, 如 EDTA、 $NH_3 \cdot H_2O$ 。一般认为络合剂起

到了电子桥的作用,促进了电子从溶剂到金属离子的转移;(4)保持辐照体系的惰性气氛,可提高 G值,并使纳米粒子稳定存在;(5)干燥过程在较低温度下进行,必要时在真空或惰性气氛下进行,防止因纳米金属粉末的活泼性而重新氧化。通过仔细控制条件,从较大浓度金属盐水溶液中成功制备了多种活泼金属的纳米粉末,如 Ni(10 nm), Cu(16nm), Co(22 nm), Cd(20 nm), Sn(25nm), Pb(45nm), 以及 In(32nm)、Sb(8nm)^[116]。其中 Cd、Sn、Pb、In、Sb为低熔点金属,用常规方法较难制备,一般采用电解法或活泼金属还原法,但所得粉末粒径在微米量级,因此辐射合成法制备低熔点金属有其突出优点。

1.3 纳米合金粉末制备

纳米合金粉末的制备一般采用蒸发法,即在一个蒸发皿中同时蒸发或溅射几种金属,控制蒸发条件以得到特定化学组成的纳米合金粒子。辐射法制备合金虽说起步较晚,但许多合金胶体的成功制备为纳米合金的合成打下了基础。研究表明,如何调节不同金属离子的还原电位以及还原反应速率,使多种金属同时还原并在晶核上有序堆积,是辐射法制备合金的关键所在。而其特点则在于可以通过调节金属盐浓度比来获得不同化学组成的合金粉末,且制备条件温和。如已制备出以贵金属为基体的纳米合金粉末 Ag- Cu和Au- Cu,其中 Ag- Cu合金粉末的平均粒径为25nm。

2、纳米金属氧化物粉末

辐射法制备纳米材料的研究最初主要集中在金属粉末,随着研究的深入,纳米金属氧化物粉末的辐射合成法也逐渐建立起来。

2.1 金属氧化物纳晶粉末制备

这方面的工作最早开始于从水溶液中成功制备 Cu_2O ^[117],其基本原理是辐照产生的 e_{aq}^- 与溶液中的 Cu^{2+} 发生还原反应生成 Cu^+ , Cu^+ 再与 e_{aq}^- 反应则生成 Cu原子,但也有可能歧化。歧化反应速率常数很大,因为 Cu^+ 在水溶液中极不稳定。制备一价铜的化合物要严格控制反应条件,避免 Cu^+ 的进一步还原或歧化。研究表明,较高的 Cu^{2+} 浓度和PH=4~4.5是单相 Cu_2O 纳米粉末的适宜制备条件。辐照生成的一价铜最初以氢氧化亚铜的形式存在,并立刻转变成氧化亚铜,所得粒子直径约14nm。

2.2 金属氧化物纳米非晶粉末制备

当辐照高浓度的无机盐时,还原产物粒子的浓度也很大,这些粒子聚集成核时,它们向核表面的扩散速度大于核的生长速度,核表面粒子可能来不及按晶格有序排列,此时将产生非晶。纳米非晶材料因同时具备非晶材料和纳米材料的特性而被认为在催化、微波吸收、耐腐蚀方面有极其重要的理论及应用价值。用辐射法已制备出纳米 MoO_2 、 Fe_2O_3 等氧化物非晶粉末^[118],平均粒径都在10 nm左右,一般认为这是极活泼的纳米金属颗粒重新氧化的产物。研究表明,辐射合成法制备的纳米非晶粉末颗粒小,分布极窄,如制备的 Fe_2O_3 纳米非晶粉末尺寸分布集中在3~15 nm之间。与一般方法相比,辐射合成法还具有简便而费用低廉的特点。

3、纳米复合材料

纳米复合材料是指分散相尺寸在1~100 nm之间的复合材料体系。它具有特殊的电学和光学性质,有很多潜在的用途。辐射合成法在纳米复合材料制备方面虽然刚刚起步,但已显示出巨大的潜力。一般将纳米复合材料按基体的不同而分成两大体系:无机载体纳米复合材料和聚合物载体纳米复合材料,分散相一般为纳米金属粒子、纳米氧化物粒子等。

3.1 无机载体纳米复合材料的制备

无机载体纳米复合材料的制备有气相蒸发、RF溅射等方法,但都需要高温高压等苛刻条件,这对很多特定用途的材料是不利的。如传统方法制备过渡金属催化剂时,高温通常会使催化剂比表面积减少,催化活性下降。辐射合成法则提供了相对温和的制备条件。如 γ —射线辐照与溶胶-凝胶过程相结合,在常温常压下制备了非晶 $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 纳米复合材料^[118],不需高温加热处理和高温 H_2 还原。金属银的含量及粒径可通过改变 Ag^+ 离子浓度及辐射条件来控制。

3.2 聚合物载体纳米复合材料的制备

辐射合成法在聚合物载体纳米复合材料的制备中的应用则更显示了该方法的优越性。通常这种材料的制备都是将预先制备好的纳米粉末和高聚物进行机械混合,或将金属离子吸附在聚合物上再用还原剂还原,其纳米粒子与聚合物的形成过程是分开进行的,纳米粒子在高聚物中的分布很不均匀。且对后一种方法来说,粒子含量完全依赖于高聚物对离子的吸附,因而是很低的。辐射合成法则为聚合物载体纳米复合材料提供了一种简便有效的制备方法。在这种方法中,聚合

物单体与金属盐在分子级别混合,也即先形成金属盐的单体溶液,再进行辐照。电离辐射产生的初级产物同时引发聚合及金属离子的还原。聚合物的形成过程一般要较金属离子的还原、聚集过程快,先生成的聚合物长链使体系的粘度增加,限制了纳米小颗粒的进一步聚集,因而可得到分散相粒径小、分布均匀的复合材料。用辐射合成法制备了聚丙烯酸-银、聚丙烯酸-镍、聚丙烯酸-铜、聚丙烯酰胺-银纳米复合材料^[119,120]。研究表明,OH自由基清除剂在制备过程中可以不用,因为OH自由基可与单体的双键作用引发聚合而被清除。但加入适量的OH自由基清除剂可使纳米粉末分布更均匀、粒径更小、产率更高。

§1.4.2 辐射合成法制备纳米材料的展望

如上所述,辐射合成法制备纳米材料具有简便温和、产率高、适用面广的优点,是很有前途的纳米材料制备方法。另外辐射化学反应本身还具有可控性(如可对反应程度、温度、速度进行控制)和适应性(如液相、气相、固相均可反应)等特点,有意识地利用这些特点,可以进一步完善、发展辐射合成法在纳米材料制备方面的应用。归纳起来,我们认为以下几个方面的工作值得注意:

1、纳米复合材料

目前对纳米复合材料的辐射合成研究显然很不完善,尚有很多工作要做。无论无机载体纳米复合材料、聚合物载体纳米复合材料,其分散相不仅可以是金属粒子,还可以是氧化物、硫化物等纳米颗粒,分散相种类、粒径不同的复合材料可以有截然不同的性质。

2、与微乳液制备法相结合

一般微乳液制备纳米材料过程主要依靠微乳液滴的碰撞、复合进行物质交换,产生纳米粒子。但因为碰撞存在几率分布,得到的纳米粒子一般分散性不好,粒径不均匀。而辐射合成法与微乳液法结合,反应直接在每个“水池”进行,不再依靠微乳液滴的碰撞,因而可以提高产物粒子的均匀性,而且调节微乳液的各项参数,即调节“水池”大小,在一定范围内可控制产物粒径。我们曾用 γ 射线辐照 AgNO_3 的W/O微乳液,得到了平均粒径为6nm的银纳米粒子^[121],而且粒子分散性很好,约在3~20 nm之间,证明辐射合成法与微乳液法相结合在纳米材料的制备方面是有其优点的,值得进一步探索。

3、非水体系

以前的工作大都局限在水溶液体系,起还原作用的主要是水合电子。非水溶液的辐照同样可以产生具有强还原性的溶剂化电子,从而还原金属离子。非水体系特别适用于从某些在水中不溶的盐出发制备纳米粒子,这种情况下,挑选合适的溶液是相当重要的。如果选用某些对电子溶剂化程度不高的溶剂,则可还原一些较难还原的金属粒子,制备水溶液中无法制备的纳米粉末。有关这方面的报道目前还不多。

4、硫化物等半导体纳米粉末的制备

硫(硒、碲)化物具有半导体性质和催化性能,其纳米粉末的制备研究目前很热,但辐照法在这方面的研究较少。辐射合成法在这方面并非无用武之地,以硫化物为例,如果使胶体硫与金属离子共存于同一体系中,辐照时金属离子被还原成较低价态,同时硫被还原成负价,即可形成低价金属的硫化物;若控制条件使较高价态的金属离子不被还原,则可制得高价金属的硫化物。

5、超高剂量率下辐照

辐射合成纳米材料一般采用 ^{60}Co γ射线为辐射源,剂量率都不超过每秒数百拉德。即使现存百万居里 ^{60}Co 辐射源装置,剂量率也不过几兆拉德/h。而现在的电子加速器剂量率可达 $0.1\sim 10$ 兆拉德/s,大出几千倍。在这样高的剂量率的作用下,辐射合成纳米材料有其新的特点。一般认为,超高剂量率的射线辐照金属盐水溶液,可以在短时间内形成大量微小晶核,这些晶核的数量比用低剂量率射线辐照要多得多,在一定的金属离子浓度下,最终可得到粒径更小,分散性更好的粉末;而且超高剂量率射线辐照水溶液可以产生较高浓度的水合电子,使其电极电势更负,还原能力增强。我们利用合肥国家同步辐射实验室的200MeV电子束轰击铁靶,经韧致辐射过程产生高剂量率γ射线(经估算以剂量当量表示约为 $7\times 10^3\text{ Sv}\cdot\text{s}^{-1}$),用这种高剂量率γ射线辐照银、钨、金、镍等金属离子水溶液,得到的金属微粉平均粒径约几个纳米,证明超高剂量率下辐射合成也是值得进一步探索的纳米粉末制备方法。

§1.5 纳米材料的表征

纳米科技的发展在很大程度上依赖于其检测和表征手段,所谓“工欲善其事,必先利其器”。按照各种测试手段的研究侧重点,可将它们分为以下几个类型。

§1.5.1 成分分析

1、X-射线光电子能谱法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

根据x射线入射激发内层电子跃迁产生光电子对各元素的特征激发特性进行分辨来识别不同元素的手段。其依据是处于不同状态的元素,其内层原子激发还保留着孤立原子的特性。该谱可用来分析固体表面化学分析、价态和组成。

2、原子发射光谱法 (Atomic emission spectroscopy, AES)

利用原子的发射光谱对样品进行化学组成和含量分析。现在一般采用电感耦合等离子体 (Inductively coupled plasmas, ICP) 作为光源,大大地提高了检测精度,目前 ICP-AES 已成为同时测定多种无机元素的有力工具。

3、X-射线荧光法 (X-ray fluorescence spectroscopy)

不同的元素具有不同的特征 X-射线,这样就可以通过特征谱线的波长,来判断元素的存在(定性分析),根据谱线的强度,可进行定量分析。目前在电子显微镜上一般都配有能量色散型 X-射线荧光光谱仪,可以很方便地对样品做原位成分分析。

此外,还有电子探针微区分析法,原子荧光光谱法,原子吸收光谱法等可用于纳米材料的化学成分分析。

§1.5.2 结构和形态分析

1、粉末X-射线衍射 (Powder X-ray diffraction, XRD)

粉末物质X射线衍射法是鉴定物质晶相的有效手段。可以根据特征峰的位置鉴定样品的物相。此外,依据XRD衍射图,利用Scherrer公式(式1-7):

$$\beta = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (1-7)$$

式中 β 为衍射峰的半高宽所对应的弧度值; K 为形态常数,可取0.89或0.94; λ 为X射线波长,当使用Cu靶时 $\lambda=1.54178\text{\AA}$; L 为粒度大小或一致衍射晶畴大小; θ 为布拉格衍射角。用衍射峰的半高宽FWHM和位置(2 θ)可以计算纳米粒子的粒径。XRD还用于晶体结构的分析。对于简单的晶体结构,根据粉末衍射图可确定晶胞中的原子位置,晶胞参数以及晶胞中的原子数。

2、射/扫描电子显微术 (Transmission/Scanning electron Microscopy)

在纳米材料分析中,必须提及电子显微镜(包括透射电镜和扫描电镜及其附

件如电子能量损失谱仪 EELS 等), 它是纳米材料的研究中极为重要的表征手段之一。自 20 世纪 60 年代以后, 在材料研究中就广泛使用电子显微镜技术, 借助它人们惊奇的发现一些过去被认为是分子或络合物的功能体系, 实际上是尺寸较小的纳米结构体系。电镜技术在纳米材料分析中可进行表观形貌分析、结构分析、化学成分分析、电子结构分析、还能进行力学性能和电学性能测量以及纳米介孔结构分析等。

3、BET 比表面吸附

可用于测试样品的比表面积。通过测定粉体单位重量的比表面积 s , 可由下式计算粉体中粒子直径 (设颗粒呈球形):

$$d = \frac{6}{s \cdot \rho} \quad (1-8)$$

式中 d 为平均粒径, s 为测得的比表面积, ρ 为样品密度。

§1.5.3 性质分析

1、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis absorption spectroscopy)

当紫外可见光照射样品分子时, 电子可从基态激发至高能级上, 从而产生吸收。从紫外可见光谱可观察样品分子能级的结构, 通过吸收峰位置的变化来考察能级的变化。半导体禁带宽度决定了化合物半导体作为光电子材料使用的光频段 (指涉及本征激发和复合过程的光吸收和光发射), 反射光或吸收光的波长和禁带宽度 E_g 满足如下关系式 (其中 λ_0 为材料的本征吸收极限):

$$\lambda_0 \leq \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{1240}{E_g(\text{eV})} (\text{nm}) \quad (1-9)$$

材料的禁带类型与光跃迁类型有关。在直接半导体中, 跨越禁带的最少能量跃迁是载流子的直接跃迁, 不需声子协助, 跃迁几率大, 效率高。

对于不同能带结构的半导体材料, 有不同的光吸收机理, 半导体光吸收系数与带隙的 Urbach 关系为:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1-10)$$

其中 α 为吸收系数, A 为材料特征常数, $h\nu$ 为光子能量, n 与载流子的跃迁有关, 当 $n=1/2$ 时, 为直接允许跃迁; $n=1.5$ 时, 为禁阻跃迁; $n=2$ 时, 为非直接

允许跃迁。根据纳米粒子的紫外-可见光谱绘制 $\lg(\alpha h\nu)$ 与 $\lg(h\nu - E_g)$ 的关系曲线,再由拟合的直线斜率可得到 n 值,从而知道半导体的禁带类型。如果知道了吸收边的位置,还可用 Brus 公式来估算样品粒径的大小。

2、光致发光光谱 (Photoluminescence spectroscopy, PL)

处于分子基态单重态中的电子对,其自旋方向相反,当其中的一个电子受到外加入射光的照射从而被激发时,通常跃迁至第一激发单重态轨道上,也可能跃迁至能级更高的单重态上。当第一激发态单重态中的电子跃回至基态各振动能级时,将发射荧光。通过 PL 谱,可判断样品是否具有量子尺寸效应。

3、红外光谱 (Infrared spectroscopy) 和拉曼光谱 (Raman spectroscopy)

红外光谱是利用分子偶极距的变化来确定样品的化学基团,可检测金属离子与非金属离子成键、金属离子的配位等化学环境情况有变化。拉曼光谱则是利用分子诱导偶极距的变化来确定样品的化学基团,可揭示材料中的空位、间隙原子、位错、晶界和相界等方面的关系。拉曼光谱一般适用于测定分子的骨架,红外则适用于测定分子的基团,这两者可以相互配合,相互补充。

4、穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectroscopy, MS)

物质的原子核与其核外环境(指核外电子、邻近原子以及晶体等)之间存在细微的相互作用,从而出现超精细相互作用。Mössbauer 谱则是提供这种微观结构信息的有效手段,它对铁磁材料超精细相互作用的测定具有很高的分辨本领。

纳米材料除了上述表征方法外,还有如扩展电子自旋共振 (ESR)、热重分析、核磁共振 (NMR) 等多种表征手段,可根据具体需要作适宜选取,也可采用多种方法互相补充。

5、广延 X-射线吸收精细结构光谱 (EXAFS)

提供 X-射线吸收边界之外所发射的精细光谱,该法已成为分析缺少长程有序体系的有效表征手段,它能获取有关配位原子种类、配位数、键长、原子间距等吸收 X-射线的有关原子化学环境方面的信息。

6、振动样品磁强计 (VSM)

振动样品磁强计是一种现代化磁测量仪器,也是一种使用最广泛的磁测量仪器。它直接测量各种样品的磁矩及其所处的外磁场强度。在已知样品的质量和退磁因子的情况下,可以方便地求出该样品的磁化强度、饱和磁化强度、磁导率、

矫顽力、剩磁等参数以及磁化曲线、磁滞回线。

§1.6 论文的选题背景和研究内容

在低维半导体结构材料制备技术中,与其它材料先进生长技术如:MBE(分子束外延技术)、MOCVD(金属有机化合物化学气相淀积)等不同, γ -射线辐照法是一种技术特点非常鲜明的方法,它是利用高能 γ -射线进行化学合成的一种研究方法。长期以来, γ -射线辐照技术主要应用于高分子聚合、交联及接枝改性,食品保鲜、种子改良等方面的研究,很少用于制备无机材料。最早将此技术引入无机合成领域的科学家是日本的Fujita Hitoshi和Yamazaki Hideo,他们利用 γ -射线辐照技术从氯金酸(HAuCl_4)含氧饱和水溶液中制备出金的溶胶体^[122],此后利用 γ -射线辐照法,各国科学家们已成功制得多种纳米金属、合金、纳米次胶体(Subcolloid)、纳米金属氧化物和纳米金属硫族化物等^[123-127]。

在探索纳米材料制备新方法的过程中,辐照法逐渐显示了其在纳米结构材料制备中的独特的优势。一方面辐照法通过高能射线作用于介质(或称体系)的各个部分,使得反应产物在体系中均匀分布,形成的产物颗粒度分布均匀;另一方面整个反应过程无须特定的还原剂、氧化剂(通过控制反应条件可得到纯还原性或纯氧化性气氛),反应产物纯度非常高;同时,在常温、常压条件下反应速度快,无机纳米晶(或纳米粉体)生成快速完成,因而制备周期短。目前,国内外以 γ -射线辐照技术应用在无机合成研究领域比较知名的研究小组有:法国的J. Belloni、J. L. Marignier和日本的S. Seino研究组^[128-129]、中国科技大学张志成教授和葛学武教授研究小组、钱逸态院士和谢毅教授研究小组、上海应用物理所吴国忠研究小组等,她们的研究各有特色。此外,国内还有其它一些单位如:北京大学技物系也有一部分老师开始从事这方面的探索研究工作^[130]。但总体上看, γ -射线辐照技术主要被用来制备一些无机或半导体材料,偏重于合成技术和新体系的探索研究,但对于其自组装行为及其机理研究得较少。

本课题实验研究方案及主要研究思路如框图1—3所示。总体设想:发挥高能 γ -射线辐照法在制备纳米材料中的优势,重点选择温和条件下自组装可控结

构、性能优良的半导体材料及其相关的科学问题进行研究,从基础性、实用性和易实现性等方面设计研究内容。并将电离辐射技术应用于纳米材料制备技术中,研究不同体系与条件下, γ -射线辐射法半导体纳米材料的可控组装行为,发展和优化半导体纳米材料制备新方法;通过对可控组装机理的研究,希望能够人为控制半导体纳米材料的形貌结构;探讨温和条件下半导体纳米结构材料自组装影响因素,并在此基础上,进一步深入研究功能纳米材料的光学、电学性能及其作用机理。

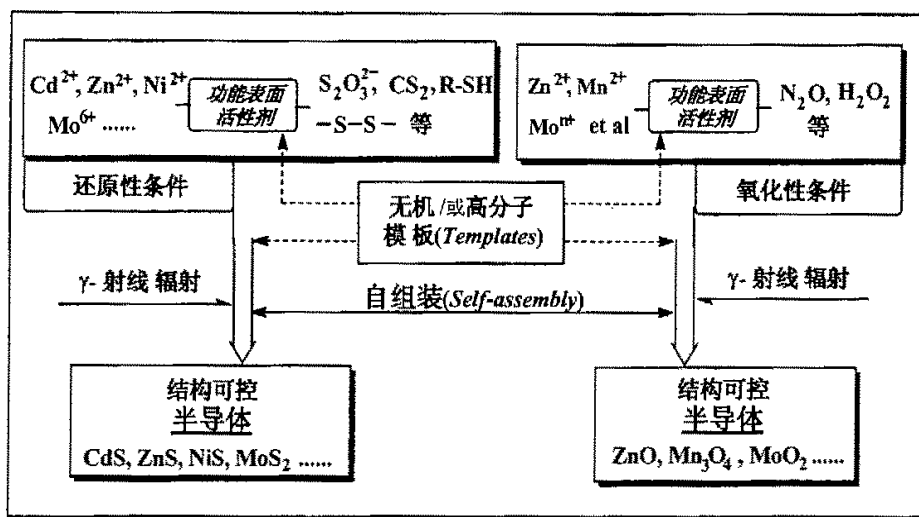


图1-3 γ -射线辐射合成实验研究方案示意图

参考文献

- [1] 徐国财 张立德编著,《纳米复合材料》,2001.
- [2] a)G Binning, H. Rohrer, C. Gerber, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1982, 40, 178.
b)曹新 赵振华编著,《纳米科技时代——奇迹、财富与未来》,2001.
- [3] R. P. feynman, *Science* 1991, 254, 1300.
- [4] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, et al. *Science* 2000, 287, 1989.
- [5] M Bode, O Pietzsch, A Kubetzka et al. *Phys Rev Lett.* 2004 92, 67201.
- [6] W. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* 2002, 295, 2425.
- [7] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, et al. *Science* 2001, 292, 1897.

- [8] Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, et al. *Science* 2001, 294, 1313.
- [9] H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim, et al. *Acta Materialia*. 2001, 49, 737.
- [10] H.Y. Fan, Y. F. Lu, A. Stump, et al. *Nature* 2000, 405, 56.
- [11] R. M. Crooks, M. Q. Zhao, L. Sun, *Acc Chem Res*. 2001, 34, 181.
- [12] S. S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, et al. *Nature* 1998, 364, 52.
- [13] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, 17, 975.
- [14] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, et al., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12142.
- [15] A. Henglein, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1861.
- [16] L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2555.
- [17] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 183.
- [18] Y. Wang, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 7315.
- [19] P. Ball, Li Garwin, *Nature* 1992, 355, 761.
- [20] R. E. Cavicchi, R. H. Silsbee, *Phys. Rev. Lett.* 1971, 26, 707.
- [21] D. L. Feldheim, C. D. Keating, *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 1
- [22] A. J. Legget, S. Chakravarty, *Rev. Mod. Phys.* 1987, 59, 1.
- [23] H. Matsuoka, S. Kimura, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 613.
- [24] 薛群基、徐康, *化学进展* 2000, 12, 431
- [25] P. H. Shingu, *P. Met. Alloys Suppl. T.* 1988, 29, 3.
- [26] S. J. Campbell, M. Hofmann, A. Calka, *Phys. C* 2000, 276, 899.
- [27] M. Gasgnier, H. Szwarc, A. Ronez, *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 3003.
- [28] V. P. Balema, A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky, *J. Alloy Compd.* 2000, 307, 184.
- [29] Fecht H. J. *Abstracts of second International conference on nanostructured Materials*, Stuttgart Germany Oct 1994, 41.
- [30] 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文等译, *固体化学及其应用*, 复旦大学出版社, 1989.
- [31] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 1026.
- [32] S.Feng, R.Xu, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 239.
- [33] K. Yanagisawa, M. Nishioka, *J. Nucl. Sci. Tech.* 1989, 26, 395.
- [34] 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文等译, *固体化学及其应用*, 复旦大学出版社, 1989.
- [35] E.W. Shi, *J. Mater. Res.* 1994, 9, 2915.
- [36] Q.W. Chen, Y.T. Qian, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 1608.

- [37] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 仲维卓, 无机材料学报 1996, 11, 193.
- [38] R.L.Wells,; W.L.Gladfelter, *J. Cluster Sci.* 1987, 8, 217.
- [39] Y.Xie, Y.T. Qian, *et al. Science* 1996, 272, 1926.
- [40] Y.Xie, Y.T.Qian, *et al. Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 334.
- [41] M.Inoue, *et al. J. Am. Ceram. Soc.* 1989, 72, 352.
- [42] D.M.Bibby, M.P. Dale, *Nature* 1985, 317, 157.
- [43] W. Y. Jia, H. M. Liu, S. P. Felofilov, *et al. J. Alloy Compd.* 2000, 311, 11.
- [44] M. L. Anderson, R. M. Stroud, C. A. Morris, *et al. Adv. Eng Mater.* 2000, 2, 481.
- [45] G. De, G. Mattei, P. Mazzoldi, *et al. Chem. Mater.* 2000, 12, 2157
- [46] C. G. Pantano, A. K. Singh, H. X. Zhang, *J. Sol-gel Sci. Techn.* 1999, 14, 7
- [47] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, *Colloids and Surfaces*, 1982, 5, 209
- [48] M. P. Pileni, *Advance in Colloid and Interface Science*, 1993, 46, 139.
- [49] L. Qi, H. Coffen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 1704.
- [50] H. Shi, L. Qi, J. Ma, J. Cheng, *Chem. Commun.* 2002, 104.
- [51] L. Qi, J. Li, J. Ma, *Adv. Mater.* 2002, 14, 300.
- [52] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1499.
- [53] H. Shi, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3450.
- [54] E.E.Foos, R.M.Stroud, A.D.Berry, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7114.
- [55] 张军, 孙聆东, 钱程等. 科学通报2001, 46, 1423.
- [56] X.Jiang, Y.Xie, J.Lu, *et al. J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1775.
- [57] 宋根萍, 郭荣. 应用化学2000, 17, 195.
- [58] X.Jiang, Y.Xie, J.Lu, *et al. Chem. Mater.* 2001, 13, 1213.
- [59] S. J. Doktycz; K. S. Suslick, *Science* 1990, 247, 1067.
- [60] 朱英杰 中国科学技术大学博士学位论文 1994
- [61] Fukui K, Sugiyama S, Iwasawa Y, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 3871.
- [62] J.W.Diggle, T.C Downie., C.W. Goulding. *Chem.Rev.*,1989,69,365
- [63] G. H. Pontifex, P. Zhang, Z. Wang *etal..J.Phys.Chem.*,1991,95, 9989
- [64] C. K. Preston, M. Moskovits, *J.Phys.Chem.*,1993,97, 8495
- [65] C. A. Foss., J. A. Stockert, *et al..J.Phys.Chem.*,1994,98, 2963
- [66] G. L.Hornyak, C. J. Patrissi, C. R Martin..*J.Phys.Chem.*, B,1997,101,1548

- [67] J. C. Hulteen, C. J. Patrissi, D. L. Mine. et al. *J. Phys. Chem., B*, 1997, 101, 7727
- [68] Z. B. Zhang, J. Y. Ying., M. S. Dresselhaus. *J. Mater. Res.*, 1998, 13(7), 1745
- [69] T. Xu, J. M. Chen, J. Z. Zhao. et al. *Wear*, 1996, 196, 214
- [70] D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama et al., *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1996, 43, 1646
- [71] Satoshi Kawai, Ryuzo Ueda. *J. Electrochem. Electrochemical Science and Technology*, 1975, 122, 32
- [72] Y. Saito, A. M. Okuda, N. Fujimoton, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, 33, 526.
- [73] A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998, 18, 1995.
- [74] J. J. Schneider, J. Engstler, S. Franzka, et al. *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 2888.
- [75] N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 3363.
- [76] T. Isihara, A. Fukunaga, R. Akiyoshi, et al. *Electrochemistry* 2000, 68, 38.
- [77] D. M. Grueo *Ann Rev Mater Sci.* 1999, 29, 211
- [78] P. C. Sercel, W. A. Saunders, H. A. Atwater, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1992, 61, 696.
- [79] 邱东江, 石成儒, 吴惠桢, *物理学报*, 2002, 51, 1870.
- [80] I. Y. Konyashin, M. B. Guseva, et al. *Thin Solid Film* 1997, 300, 18.
- [81] A. H. Perera, J. P. Krusius, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1990, 8, 1343.
- [82] L. Zambov, A. Zambova, M. Cabassi, et al. *Chem. Vapor. Depos.* 2003, 9, 26.
- [83] W. X. Wang, D. H. Li, Z. C. Liu, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 321.
- [84] H. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* 1987, 330, 556.
- [85] M. Mayo, *Nato ASI Series E*, 1993, 233, 361.
- [86] Y. N. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, et al. *Chem. Rev.* 1999, 99, 1823.
- [87] 李民乾 *中国科学院院刊*, 1999, 14, 254.
- [88] D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, et al. *Science* 1999, 286, 1700.
- [89] C. Mao, W. Sun, Z. Shen, et al. *Nature* 1999, 397, 144.
- [90] C. Montemagno, G. Bachand, S. Stelick, et al. *Nanotechnology* 1999, 10, 225.
- [91] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, et al. *Science* 1997, 277, 1078
- [92] S. Kim *Drugs*, 1993, 46, 618.
- [93] A. T. Woolley, C. Cuillemette, C. L. Cheng, et al. *Nat. Biotechnol.* 2000, 18, 760.
- [94] H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, et al. *Nature* 1997, 386, 299.

- [95] G. D. Coidhaber, M. S. Montemerlo, *Proceedings of the IEEE*, 1997, 85, 5225.
- [96] H. L. Hartnace, R. Richter, A. Grub, *Electron. Commun. Eng.* 1991, 3, 119.
- [97] J. H. Luscombe, W. R. Frensley, *Nanotechnology* 1990, 1, 131
- [98] T. H. Wang, H. W. Li, J. M. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 2160
- [99] 杨卫, 马新玲, 王宏涛等, *力学进展*, 2002, 32, 161.
- [100] P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Nanotechnology* 1996, 7, 236.
- [101] J. R. Arther, *J. Appl. Physics* 1968, 39, 4032.
- [102] A. Y. Chao, J. R. Authur, *Progr. Solid State Chemi.* 1975, 10, 157.
- [103] W. T. Tswang, *Semiconductors and Semimetals*, 1985, 22A, Academic Press, N.Y.
- [104] T. Kerr, *III-Vs Reviews*, 1991, 4(3), 20.
- [105] H. M. Manasevil, *Appl. Phys. Lett.* 1990, 12, 20.
- [106] M. B. Panish, *J. Crystal Growth* 1990, 105, 1.
- [107] W. T. Tswang, *J. Electrochem Soc.* 1980, 127, 2730.
- [108] W. Seifert, N. Carlsson, *Prog. Crystal Growth Charact* 1996, 33, 423.
- [109] 侯建国等, 在硅表面上的单原子操纵 *世界科技, 研究与发展*, 1997, 3, 19.
- [110] A. Henglein, R. Tausch- Tremel et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 80, 84.
- [111] M. Mostafavi, N. Keghouche, M. O. Delcourt. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 167, 1.
- [112] Henglein. *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1861.
- [113] F. Johnston, *J. Radiat. Phys. Chem.*, 1989, 33, 113.
- [114] J. Belloni, J. L. Marignier, M. O. Delcourt, *US Patent* 4, 629, 709, 1986.
- [115] 乔正平, *中国科技大学博士论文*, 1999.
- [116] Y. Liu, Y. Qian, M. Zhang et al. *Mater. Lett.*, 1996, 26, 81.
- [117] Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang et al. *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, 377.
- [118] 刘允萍. *中国科技大学博士论文*, 1996.
- [119] Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang et al. *J. Mater. Chem.*, 1994, 4, 10.
- [120] Y. Zhu, Y. Qian, X. Li, *Chem. Commun.*, 1997, 1081.
- [121] H. Wu, X. Xu, X. Ge et al. *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, 50, 585.
- [122] H. Fujita, M. Izawa, H. Yamazaki, *Nature*, 1962, 196, 666.
- [123] J. L. Marignier, J. Belloni, et al., *Nature*, 1985, 317, 344.

- [124] J. Belloni, M.O. Delcourt, C. Leclerc, *Nouv. J. Chim.*, 1982, 6(11), 507.
- [125] Y. D. Yin, X. L. Xu, et al., *Chem. Commun.*, 1998, 16, 1641.
- [126] H. R. Liu, X. W. Ge, et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, 55, 357.
- [127] X. W. Ge, Y. H. Ni, et al., *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36, 1609.
- [128] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. L. Marignier, M. O. Delcourt, *New J. Chem.* 1998, 1239.
- [129] S. Seino, T. Kinoshita, T. Otome, T. Nakagawa, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara, T. A. Yamamoto, *J. Mag. Mag. Mater.* 2005, 293, 144.
- [130] J. Peng, X. Qu, et al., *Carbon*, 2004, 42, 2741.

第二章 半导体硫（硒）化物的三维空心结构的辐射法制备

§2.1 引言

近年来, 由于有特殊的纳米形貌的材料在电子和生物学上具有新颖的特性, 所以越来越多地引起了材料化学家的兴趣^[1-8]。材料化学家正在尽力建造这些具有纳米或微米结构的神奇的材料, 主要集中在对具有三维纳米或微米结构无机材料的研究。

胶体模板法是最近发展制备三维(3D)有序多空材料的简单有效方法^[9-11], 而有序的多孔材料之所以引起相当大的研究兴趣是由于它们在催化剂、热和声音的绝缘体以及光学仪器具有广泛的应用^[12-14]。尤其, 空心球结构的材料在化学、生物工艺学和材料科学上具有更大的应用前景。因为空心球的同质的壳为许多新的应用领域的展开提供了可能性, 比如可以作为可控制释放胶囊、药品运输的人工细胞、轻质的装填物、具有定性选择性吸附剂和催化剂等。

传统上, 空心球的制备是把所想要的材料涂在球形模板上, 然后除去模板。但是这种方法的难点在于制造过程控制以及涂层的同质和厚度控制^[15-18]。在这一章, 本论文介绍了一种利用 γ —射线辐照的简单的方法来制备半导体硫(硒)化物的纳米和微米的三维空心结构和空心球, 并且取得了突破性进展。

§2.2 纳米 CdSe 的化学合成方法

金属硒化物在结构和化学性质上与相应的硫化物类似, 其能带间隙一般在 0.3~3.0eV 之间, 是重要的直接带隙半导体材料, 具有优良的半导体性质、较明显的非线性性质和光电子效应, 被广泛应用与发光和显示装置、激光与红外探测器件、红外窗口非线性光学材料、光敏感器材料和光化学催化剂等领域^[19-23]。

CdSe 是 II-VI 族元素之间形成的性能优良的半导体材料, 被广泛用作光学材料、太阳能材料和传感器。近年来, 各国科学家对 CdSe 纳米材料的制备方法、性能及应用进行了大量的研究, 取得了许多重要成果。据报道, 美国贝尔实验室在制得的 CdSe 纳米粉末中发现, 随着颗粒尺寸的减小, 发光带的波长由 609nm 移向 480nm。通过控制发光管中 CdSe 纳米颗粒的尺寸, 制得了可在红、绿、蓝光之间变化的可调谐发光管。纳米材料的制备方法很多^[24], 可分为物理、化学两类

制备方法。物理制备方法常常需要大型的仪器设备、高真空等比较苛刻的条件,且制备出来的纳米颗粒粒径分布宽,不易控制。因此,人们在制备纳米材料时更多地倾向于使用化学制备方法。一些主要的方法是:

1. 交换反应法

化学合成的基本方法是在介质中让 Cd^{2+} 与 Se^{2-} 混合,完成交换反应,即



常用的阴离子有卤族原子、 NO_3^- 、 ClO_4^- 及羧酸根离子。硒源有 H_2Se , NaHSe , Na_2Se , $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_4$ 。根据这个原理, M. G. Bwendi^[25]等用 Me_2Cd 和 $\text{Se}(\text{SMe}_3)_2$ 或者 $\text{SeP}(\text{n-otyl})_3$ 反应合成出了 CdSe 纳米晶。反应是在热的 $\text{P}(\text{n-otyl})$ 和 $\text{OP}(\text{n-otyl})$ 混合配位溶剂中进行的。

2. 溶剂热反应

溶剂热反应方程为: $\text{Cd} + \text{Se} \rightarrow \text{CdSe}$ 。Li Yadong小组^[26]用 Cd 粉末与 Se 单质,在 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 温度条件下的不同有机溶剂中,制得了 CdSe 纳米材料。他们发现,所用有机溶剂的种类和反应温度与 CdSe 纳米晶体的成核和生长有密切的关系,因而影响着所得 CdSe 纳米晶体的尺寸、形状和结构。例如:用二乙胺、吡啶作溶剂,得到的是 CdSe 纳米颗粒;用1,2-二胺基乙烷或1,6-二胺基己烷作溶剂,可得到 CdSe 纳米棒;而用乙二醇、苯作溶剂,则得不到 CdSe 。

对于上述现象, Li Yadong等提出了溶剂配位分子模板机理,即:金属 Cd 粉末与含 Se 的溶剂混合后,先是 Cd 与 Se 发生电子转移形成 Cd^{2+} 与 Se^{2-} 。在较低温度下,由于稳定平衡常数 $K_{\text{CdSe}} < K_{\text{络合物}}$,因而形成的 Cd^{2+} 随即与溶剂反应生成络合物 $[\text{Cd}(\text{solvent})_2]^{2+}$ 。随着反应温度的升高(大于 120°C),络合物的稳定性降低并发生分解(反应2的逆反应),此时稳定平衡常数 $K_{\text{CdSe}} > K_{\text{络合物}}$ 因而溶剂中的 Se^{2-} 与从络合物中分解出来的 Cd^{2+} 反应生成 CdSe 。由于不同的有机溶剂与 Cd^{2+} 所形成的络合物 $[\text{Cd}(\text{solvent})_2]^{2+}$ 的稳定性不一样,因此使用的有机溶剂种类与形成的 CdSe 纳米材料有密切的关系。

Rauchfuss等^[27]用 Zn 粉末与 S 单质在配位溶剂 N -甲基咪唑中反应,得到了 $[\text{ZnS}_6(\text{N-MeIm})_2]$,验证了溶剂配位分子模板机理的合理性。

3. $\text{CdCl}_2 + \text{Se} + \text{reductant} \rightarrow \text{CdSe}$

Wang Wenzhong 小组^[28]把 CdCl_2 , KBH_4 和 Se 等单质研磨面粉末放入同一

试管中, 加入溶剂1, 2-二胺基乙烷后密封试管, 将其在室温(约20℃)下放置4h就可得到CdSe纳米颗粒。他们认为其反应机理是, Cd^{2+} 先与溶剂反应生成络合物 $[\text{Cd}(\text{solvent})_2]^{2+}$, 然后还原剂 KBH_4 将单质Se还原为 Se^{2-} , 还原出的 Se^{2-} 与溶剂中的 Cd^{2+} 反应就生成了CdSe, 并使得络合物 $[\text{Cd}(\text{solvent})_2]^{2+}$ 发生分解, CdSe纳米晶体得以生长。此机理与Li Yadong等提出的溶剂配位分子模板机理非常相似。Wang Wenzhong等在实验室中还发现了非常有趣的现象: 在其它条件都保持不变的情况下, 如果分别用 Zn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 和 Cu^{2+} 取代 Cd^{2+} , 则可能得到颗粒状的、棒状的和盘状的纳米材料。这是由于不同的 M^{n+} 与溶剂形成的络合物的稳定性不一样所致。在其它条件都保持不变的情况下, 如果用吡啶做溶剂, 所得的CdSe纳米颗粒的产率很低, 晶体很小; 如果用苯或THF做溶剂, 根本得不到CdSe。这也与Li Yadong等观察到的现象一致。

Weng Wenzhong等^[29]还发现, 如果用Na取代 KBH_4 作还原剂, 则必须将反应温度提高至80~100℃时, 才能得到CdSe纳米颗粒。

4. 分子前驱体法

由 $\text{Me}_2\text{Cd} + (\text{TMS})_2\text{Se} \rightarrow \text{CdSe}$ 。Murray小组^[30]用 Me_2Cd 与 $(\text{TMS})_2\text{Se}$ 或 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ 或 $(\text{octyl})_3\text{PSe}$ 。在相应的配位溶剂中反应, 可得到CdSe纳米晶体。但此反应的机理未见报道。

5. 热解有机金属化合物法

Trindade小组^[31]把诸如 $[\text{MeCdSe}_2\text{CN}(\text{Et})_2]_2$ 的有机金属化合物在溶剂中热解, 就得到了CdSe纳米晶体, 并观察到了“蓝移”现象。此法的困难在于制备相应的有机金属化合物, 这一步比较复杂。并且, 有机金属化合物热解得到CdSe纳米晶体的机理也未见报道。

6. 电沉积法

由 $\text{Cd}^{2+} + \text{Se} \rightarrow \text{CdSe}$ 。Xu Dongsheng小组^[32]制备出CdSe纳米线阵列, 其实验过程是: 把 CdCl_2 与Se单质溶于DMSO中, 然后在多孔的阳极氧化铝模板(AAO)上进行直接电沉积。从报道看, 他们制得的CdSe纳米线的长度、直径和生长方向都是一致的。CdSe纳米线的长度约6 μm , 直径约20nm, 与AAO的孔径、孔深相近。另外, 还有人^[33-34]用类似的方法制备出CdS纳米线阵列, 所得结果亦相似。由于量子尺寸效应, 随着CdSe纳米颗粒尺寸的减小, CdSe纳米颗粒阵列的发光

带“蓝移”。因此,纳米线阵列可能也具有类似的性质。另外,介孔复合体由于量子尺寸效应、小尺寸限域效应和界面耦合作用,使其具有单独的纳米材料和介孔固体不具备的特殊性质。因此, CdSe纳米线阵列与AAO组成的介孔复合体可能具有某些特殊性质。我们利用 γ -射线辐照技术,在室温常压下一步合成了CdSe三维空心结构。

§2.3 CdSe 三维空心结构的一步辐射法制备

§2.3.1 实验部分

1. 制备方法

- (1) 称取分析纯 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.15g)、表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮聚(PVP 2.5g)、自由基清除剂异丙醇 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (20ml) 和硒代硫酸钠 Na_2SeSO_3 (10ml), 最后再加 50ml 蒸馏水稀释,在磁力搅拌器下搅拌 30 分钟混匀。 Na_2SeSO_3 是通过用硒粉与过量的亚硫酸钠水溶液在衬有聚四氟乙烯的高压釜中加热 150 $^\circ\text{C}$ 反应 10 小时而获得^[35]。
- (2) 把上述溶液放入辐照瓶中,通氮气 20 分钟除氧,最后放入 $2.59 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 辐射场在剂量率为 20.3Gy/min 下辐照 16 小时。辐照完毕,取出样品,反复清洗,真空烘干,研磨成粉。

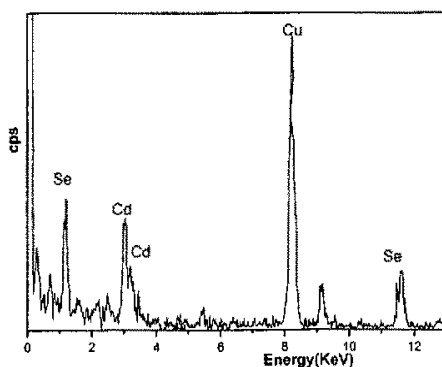


图 2-1 产品的 EDS 能谱图。

2. 产物表征

图 2-1 是产物的 X-射线能谱 (EDS), 仪器型号为 JEOL-2010 高分辨显微镜。从图中我们可知空心结构的壁是由 Cd 和 Se 组成的, 通过定量分析结果显示 Cd 和 Se 原子比是 53.47:46.53, 接近于 1:1, 表明空心结构的壁是 CdSe。

图 2-2 (a) 是产物的透射电镜图 (TEM, Hitachi Model H-800), 从图中我们可知空心部分的直径大约在 25~180nm 之间, 而壁厚大约是 3~7nm。由图 2-2 (b) 的电子衍射图 (ED) 可知, 根据多晶衍射环相应的半径比可以得到由里向外的三个衍射环的晶面指数分别是 (111)、(220) 和 (311)。为了进一步观察空心结构的壁, 我们又作了高分辨电子显微镜的测试, 图 2-2 (c 和 d) 分别是高分辨电镜图 (HRTEM JEOL-2010), 我们可以很清楚地看到一个完整的 CdSe 空心结构和其一段壁的厚度, 可以得出空心结构的壁是由 CdSe 的纳米晶粒组成, 其大小为 3nm 左右。

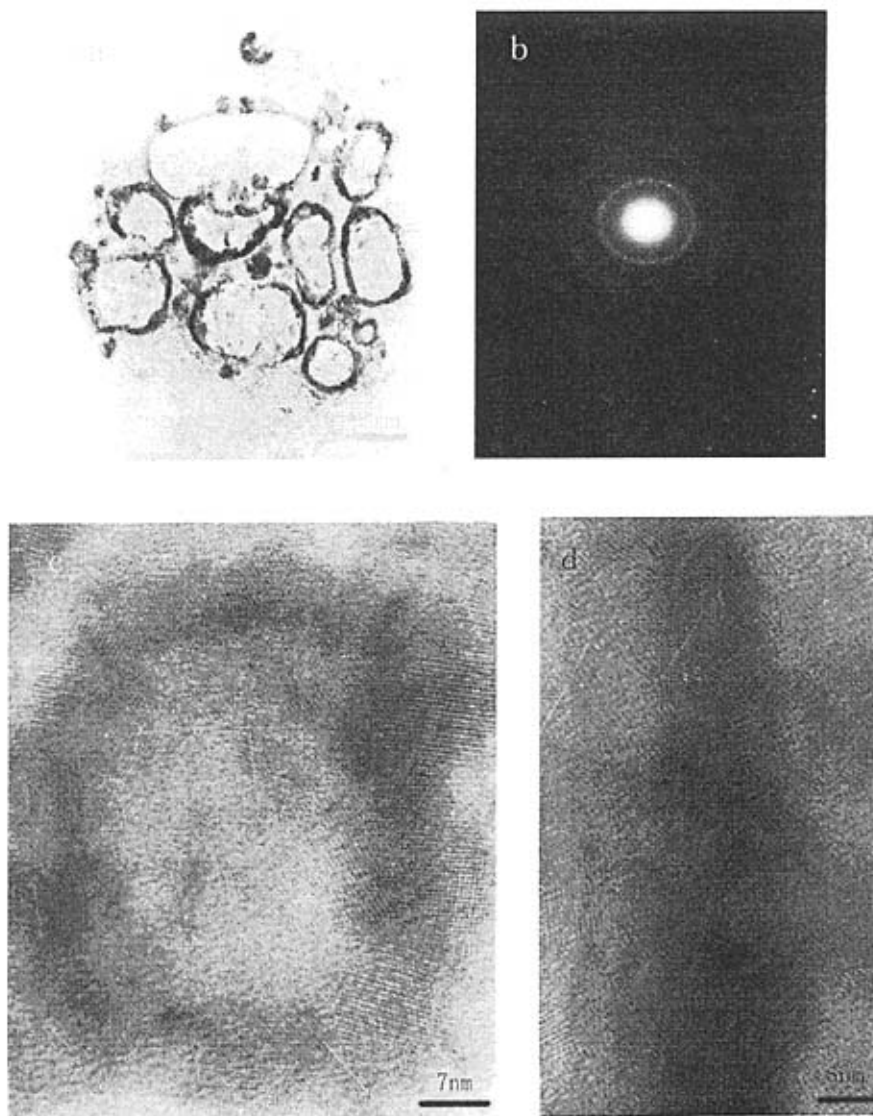


图 2-2 (a) CdSe 空心结构的 TEM 图, (b) CdSe 空心结构的 ED 图, (c) CdSe 空心结构的 HRTEM 图, (d) CdSe 空心结构的壁上的一段 HRTEM 图。

图 2-3 是产物分散在乙醇中的室温紫外吸收光谱图 (Uv-vis, Shimadzu UV-240), 从图中可知其最大吸收峰在 220nm。

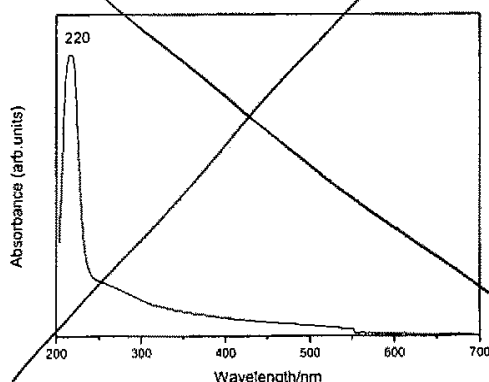


图 2-3 CdSe 空心结构的紫外吸收谱图。

§2.3.2 形成机制探讨

通过分析, 我们认为形成 CdSe 空心结构的原因可能是: 在溶液中, 过量的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 形成一定致密的、形状大小不同胶束, 在 γ 射线作用下, Se^{2-} 可以缓慢地从 SeSO_3^{2-} 中释放出来。而在溶液中存在 Cd^{2+} , 所以 CdSe 种子可以通过如下反应形成:



新种子的生长不论是在原有 CdSe 种子基础上生长, 还是依据的 Ostwald 种子生长理论而生长, 即大种子形成生长建立在消耗小种子的基础上。都可表示如下:



而反应过程在胶束表面进行, 当反应完全以后, 用蒸馏水和乙醇溶剂清洗除去 PVP 胶束, 这样就形成 CdSe 的空心结构。形成示意图如图 2-4 所示:

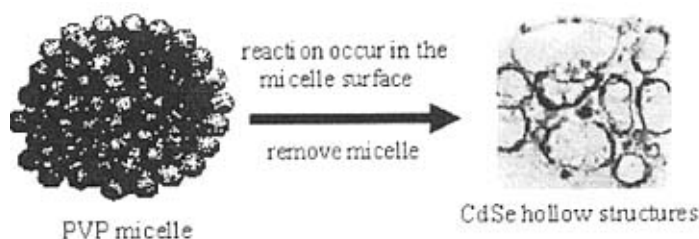


图 2-4 CdSe 空心结构一步辐射法形成的过程

当然，选择合适的水溶性聚合物是成功地合成 CdSe 空心结构的关键。有机分子可以影响和改变无机物的微观结构，为合成新颖的无机材料提供了一个强有力的工具^[36]。CdSe 纳米晶周围的 PVP 单层分子可以阻碍 CdSe 晶粒生长成不规则的结构，并且当溶剂的溶解力下降时自组装量子点可以控制晶粒生长的形状。因此，由于 CdSe 量子点的参与作用而形成了二维和三维的网络结构^[37]。然而，同样的条件下，我们在其它一些水溶性高分子中（如聚乙二醇、聚乙烯醇等）没有能够获得 CdSe 的空心结构。

§2.4 硫化镍空心微球的辐射模板法制备

模板合成法是合成有序的多孔材料常用的方法，然而，孔的尺寸大小有赖于有机模板的大小和材料的类型。例如氧化物、硫族化合物和磷酸盐的空心球很容易用水热法或溶剂热法获得^[38-40]。

到目前为止，在适度的温度下制备 NiS 空心球很少有文献报道，由于 NiS 空心球特异的性质和可预期在工业上逐渐增长的重要性，我们研究了在温和的条件下合成 NiS 空心球。在这一节中，我们介绍一种新颖的方法来制备大小均一的 NiS 空心微球，即利用 γ 射线辐射含有镍离子的聚甲基丙烯酸甲酯—二硫化碳—乙醇（PMMA-CS₂-ethanol）体系从而获得 NiS 空心球。

§2.4.1 实验部分

1. 制备过程

（1）聚甲基丙烯酸甲酯模板（PMMA）的制备

取甲基丙烯酸甲酯(MMA)和乙醇体积比(2:3)混合液，然后放在 2.59×10^{15} Bq ⁶⁰Co 辐射场下照射（总剂量为 0.8KGy），辐照后制得了聚甲基丙烯酸甲酯模板。

（2）无机盐溶液的配制

称取 0.664g 化学纯 NiSO₄·6H₂O，然后加入 1.66g CS₂、30ml 乙醇和 20ml

的蒸馏水配成混合溶液，在磁力搅拌器下搅拌混匀。将聚甲基丙烯酸甲酯切成 $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 小片，放入上述溶液中。待溶胀充分，加入 20ml 异丙醇作为自由基清除剂，然后再放进钴源辐照（总剂量为 48.8K Gy）。

待反应完全后，将产物反复清洗，然后在 125°C 下放入烘箱烘干 3 小时，最后所得到的样品用以表征。

2. 产物表征

图 2-5 是产物 X 射线能谱 (EDS)，从图中可以证实空心球是由 Ni 和 S 组成，并且有定量分析可知 Ni 和 S 的原子比是 54.63 : 45.37。图 2-6 是产品的物相分析是通过 X-射线粉末衍射图 (XRD) 进行的，仪器型号为 Mxpahf 18KW 阳极 X-射线衍射仪。通过产品的 XRD 衍射花样可得知：所有衍射峰均可指标为斜方六面体结构的 Ni_3S_2 (JCPDS card No. 30-863，晶胞参数： $a_0=5.7465\text{\AA}$ ， $c_0=7.1349\text{\AA}$)。样品的表面形貌进一步由场发射扫描电镜 (FE-SEM JEOL JSM-6700) 由图 2-7 所证实，图 2-6 (a) 和 (b) 分别是产物的低倍和高倍扫描电镜图。它清楚地显示产物是由大小均一，直径为 500nm 的球组成，并且从高倍电镜中可以观察到某些球的边缘呈现出空心结构。

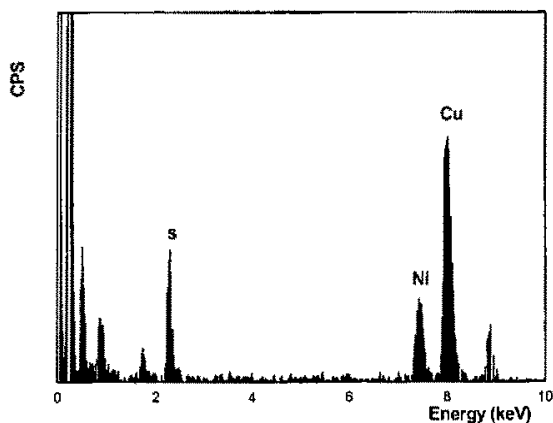


图 2-5 NiS 空心球的 EDS 图。

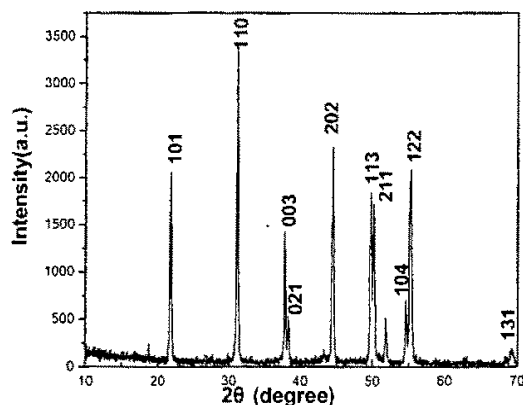


图 2-6 合成得到的 NiS 空心球的 XRD 衍射花样。

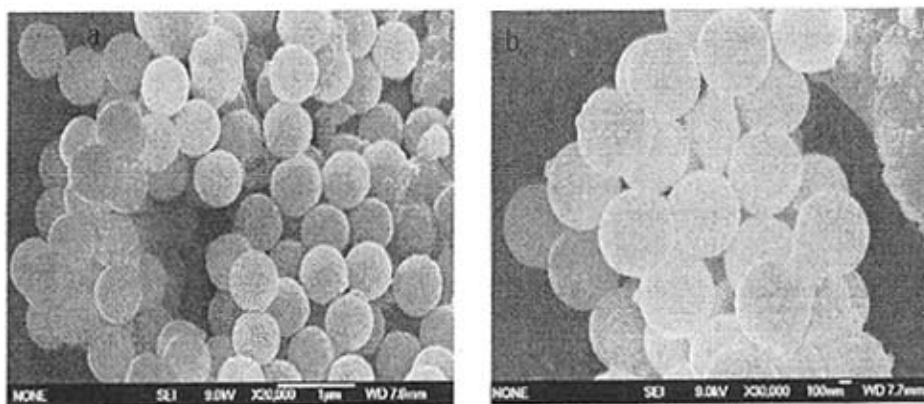


图 2-7 产品的 FE-SEM 图 a) 低倍, b) 高倍。

图 2-8 是样品的 TEM、ED 和 HRTEM 图，从图 2-8 (a) 透射电镜图中我们可以看出产物是由大小均匀的 500nm 的空心球组成，这可由其内外颜色的对比而知^[41]。图 2-8 (b) 是样品的电子衍射图 (ED)，由图可知空心球的边是由斜方六面体结构的 Ni_3S_2 多晶组成。通过计算相应的半径比由里到外多晶衍射环分别为 (003)、(202)、(131)。图 2-8 (c) 显示了一个单个的 NiS 空心球，我们可以看出球边是多孔的结构，这也间接说明了为什么辐射降解产生的 MMA/或小分子 PMMA 可以蒸发掉的原因。图 2-8 (d) 是样品空心球的一段壁的高分辨透射电镜图 (HRTEM)，我们可以计算出球边的厚度大约为 20nm。

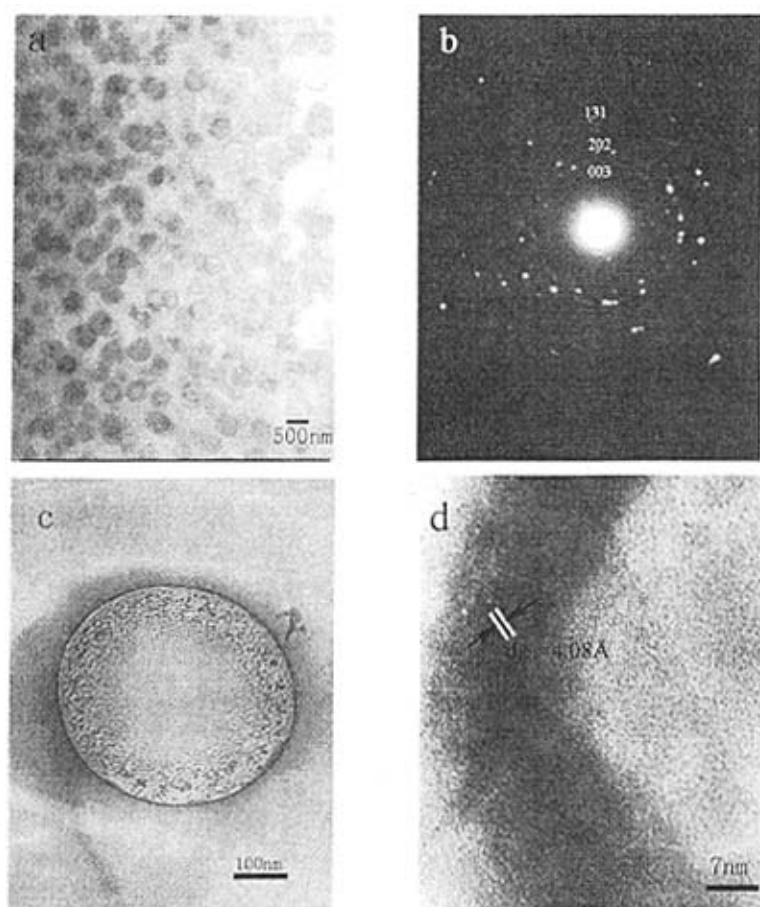
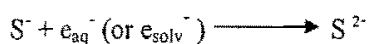
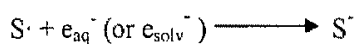
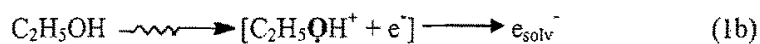
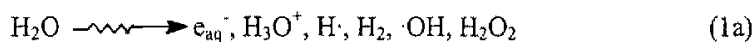
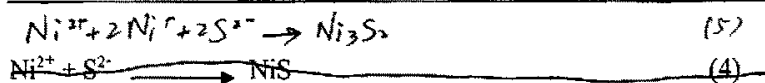


图 2-8 a) 产品的 TEM 图, b) 产物的 ED 图, c) 合成产品的一个硫化镍空心球的高倍 TEM 图, d) 产物空心球壳一部分的 HRTEM 图。

§2.4.2 空心球形成实验机理

在 γ 射线的作用下, 上述溶液可发生如下反应^[42]:





符号 ($\xrightarrow{\gamma}$) 代表辐射过程: e_{aq}^- 、 e_{solv}^- 分别表示水合电子和溶剂化电子。

空心球形成的的关键因素在于: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种易降解的高分子, 即它能够在 γ 射线辐射条件下降解为低分子量的 PMMA 或甲基丙烯酸甲酯 (MMA) [43,44]。这些小分子的 PMMA 和 MMA 由于不溶于水, 所以会以球形油状液滴的形态存在溶液中, 这时整个反应过程在 MMA 油滴与水溶液的界面完成, 形成了具有 MMA 单体为核, 无机化合物为壳的核-壳结构。然后样品在 125°C 下加热 3 小时后, 未反应的核 MMA/或小分子 PMMA 可以蒸发掉, 这样就留下了无机化合物的空心球。如果我们直接用 MMA 和无机溶液混合, 然后在辐照过程中一步反应, 由于 MMA 单体首先发生聚合反应形成 PMMA, 这我们不可能获得很好的核-壳结构。所以二步辐照过程在制备空心球起很重要的作用。

这里有二个因素可能影响球的大小和壳的厚度: Ni^{2+} 浓度和辐射剂量。在实验过程中, Ni^{2+} 浓度有一个最佳的范围大概在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 左右。当 Ni^{2+} 的浓度大于 $0.06 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 我们发现硫化镍易聚集成团不形成球形结构, 而当 Ni^{2+} 的浓度小于 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 我们发现硫化镍易形成非晶粒子。同样的情况, 形成硫化镍空心球的最佳辐射剂量大约为 48.8 KGy 。当辐射剂量过大时易于团聚, 辐射剂量太小时, 易形成小粒子。

为了更好地理解上述反应过程, 我们可以用简图 2-9 表示: a) 40% MMA 单体溶液。b) PMMA 碎片被分散在含有 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CS_2 的乙醇溶液中。c) 在辐照过程中, PMMA 降解为 MMA 单体或小分子 PMMA 油滴, 与此同时反应(2)一(4)在油/水界面进行。d) 在 125°C 下烘干 3 个小时, 作为核的单体 MMA 或小分子 PMMA 完全被蒸发, 这样就形成硫化镍的空心球结构。

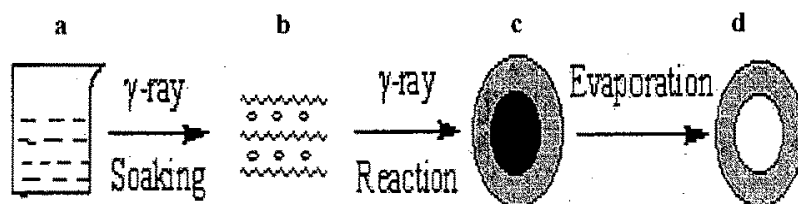


图 2-9 二步辐照过程获得空心球的示意图。

§2.4.3 产物的光学性能

把样品放在乙醇溶液里，然后超声分散，然后进行光学性能测试。图 2-10 是产物的室温紫外吸收光谱 (UV-vis, Analytik Jena AG)，从图中我们可以得到主要的吸收峰集中在 223nm 处，还有二个弱的侧峰在 274nm 和 323nm 处。可以看出吸收峰向更高的能级 ($\sim 5.56\text{eV}$) 发生了一个明显的位移相对于块状 NiS 材料 ($\sim 2.1\text{eV}$)^[45]。这个显著的蓝移 (约 3.46eV) 可能是因为 NiS 空心球的小尺寸或整齐的排列而造成的。图 2-11 是样品的发光光谱 (PL, Hitachi 850 fluorescence spectrometer)，从图中可以得知，在激发光 $\lambda_{\text{ex}}=277\text{ nm}$ 时，样品在 322nm 处有一个显著的发光。这个发光显示了其不是激发态原子的相互作用，而是分子间的激子强烈的相互作用的结果^[46]。

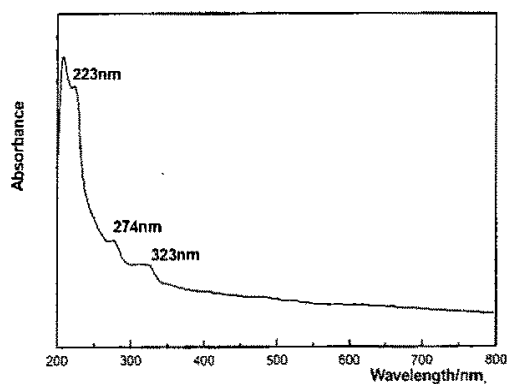


图 2-10 产物的紫外吸收光谱图。

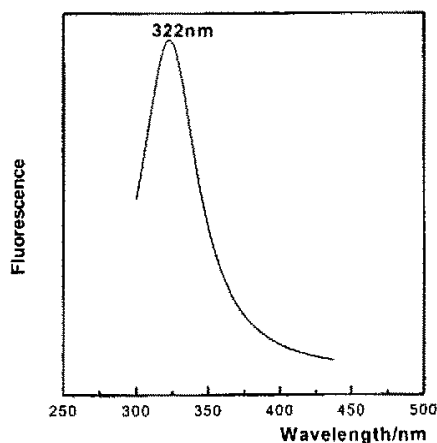


图 2-11 产品的荧光光谱图($\lambda_{\text{ex}}=277\text{ nm}$)。

§2.5 PbS 空心球的辐射法制备

我们用上述同样的方法制备得到大小均匀的 PbS 空心球。

§2.5.1 实验部分

1. 制备过程

(1) 聚甲基丙烯酸甲酯模板(PMMA)的制备

取甲基丙烯酸甲酯(MMA)和乙醇体积比(2:3)混合液,然后放在 2.59×10^{15} Bq ^{60}Co 辐射场下照射(总剂量为 0.8K Gy),辐照后制得了聚甲基丙烯酸甲酯模板。

(2) 无机盐溶液的配制

称取 0.533g 化学纯的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 然后加入 1.47g CS_2 、30ml 乙醇和 20ml 的蒸馏水配成混合溶液,在磁力搅拌器下搅拌混匀。将聚甲基丙烯酸甲酯切成 $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 小片,放入上述溶液中。待溶胀充分,加入 20ml 异丙醇作为自由基清除剂,然后放进钴源辐照(总剂量为 48.8K Gy)。

待反应完全后,将产物反复清洗,然后在 125°C 下放入烘箱烘干 3 小时,最后所得到的样品用以表征。

2. 产品表征

产品的物相分析是通过 X-射线粉末衍射图(XRD, Japan Rigaku D/max- γ A diffractometer)进行的。由图 2-12XRD 表征图可知:所得产物较纯没有其他的杂峰,所有衍射峰均显示为面心立方结构的方铅矿 PbS(晶胞参数为: $a=5.9362\text{\AA}$ JCPDS Card, No. 5-592),根据谢乐公式计算可得平均晶粒的大小为 10nm。图 2-13 是产物的场发射扫描图片(FE-SEM),从图中可以看出,所得产品为大小约为 500nm 的均匀球。图 2-14 是样品的 TEM、ED 和 HRTEM 图,从图 2-14(a)透射图片(TEM)可知,样品是由大小相对均匀、尺寸为 500nm 空心球组成。2-14(b)是产物的多晶电子衍射图片(ED),通过计算由里到外环半径的相对比值,衍射环可以非常清晰地指标为(111)、(200)、(220)和(311)。2-14(c)是产物的高分辨透射图片(HRTEM),由此我们可以计算出 PbS 空心球的壳的厚度也大约为 20nm,图片中的晶格条纹之间的距离约为 $3.43\text{\AA}$ 与(111)晶面相符合。

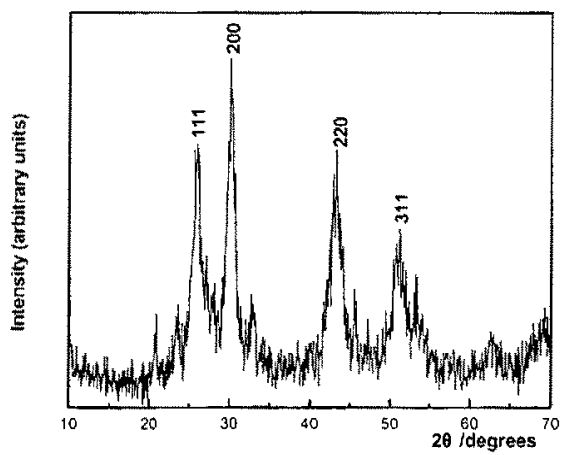


图 2-12 PbS 空心球的 XRD 花样。

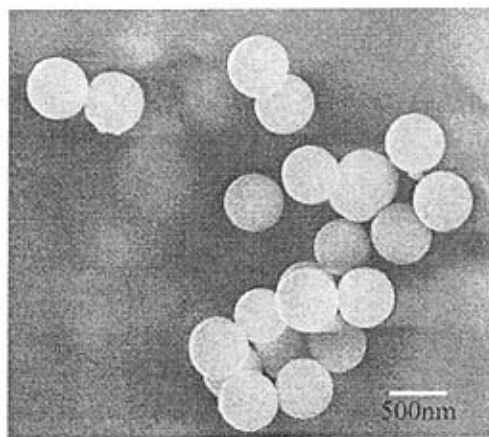
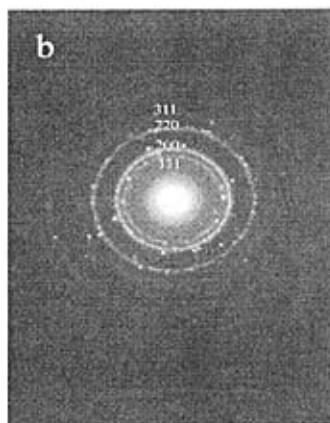
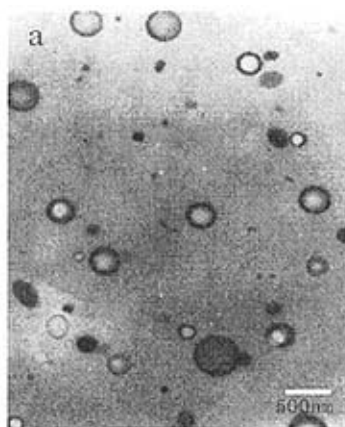


图 2-13 PbS 空心球的 FE-SEM 扫描图片。



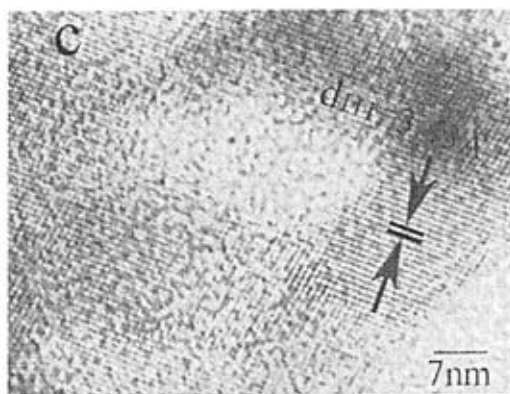


图 2-14 a) PbS 空心球的 TEM 图片。b) PbS 空心球的 ED 图片。
c) PbS 空心球的 HRTEM 图片。

§2.5.2 产物的光学性能

我们又进一步测试产物的光学性能，先把样品超声分散在乙醇溶液中，测试出产物的室温紫外吸收 (UV-vis) 图，从图 2-15 可得出，样品的主要的吸收峰集中在 238nm 处，还有一个弱的侧峰 322nm 附近。图 2-16 是产物的室温荧光光谱图 (PL)，从图可知，激发光源在 $\lambda_{\text{ex}}=292.5 \text{ nm}$ 时，可以获得在最大值为 352 nm 左右的非常宽的发射峰。

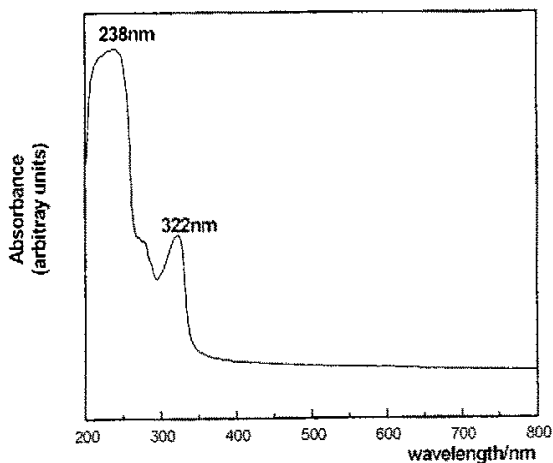


图 2-15 产物的室温紫外吸收光谱图。

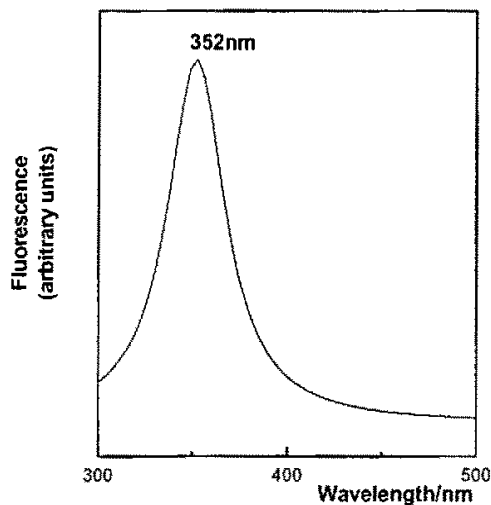


图 2-16 产物的室温荧光光谱图 ($\lambda_{\text{ex}}=292.5 \text{ nm}$)。

§2.6 本章小结

1. 利用 γ -射线辐射法，在水溶性高分子 PVP 中，可以一步获得半导体化合物 CdSe 的空心结构。这种方法简单，可以在室温下完成。但是得到的产物大小不太均匀，这也是我们今后需要进一步改进的。
2. 在以聚甲基丙烯酸甲酯为模板的基础上，利用 γ -射线辐射 PMMA-CS₂-ethanol-M²⁺体系 (M²⁺=Ni²⁺, Pb²⁺)，分别制备出大小均匀的硫化镍和硫化铅空心微球。此法操作简单、易行，产物稳定。可以说，该途径在制备空心微球方面有一个很大的突破。

参考文献

- [1] S. Lijima, *Nature*, 1991, 56, 354.
- [2] N.G Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science*, 1995, 269, 966.
- [3] P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature*, 1996, 325, 380.
- [4] P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 1078.
- [5] G. Oldfield, T. Ung, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1519.

- [6] W. Scharf, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1899.
- [7] O. Siiman, A. Burshteyn, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 9795.
- [8] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, N. J. Halas, *Langmuir*. 1998, 14, 5396.
- [9] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* 1998, 281, 538.
- [10] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* 1998, 281, 802.
- [11] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* 1999, 283, 963.
- [12] M. P. Harold, C. Lee, A. J. Burggraaf, K. Kaizer, V. T. Zaspalis, *MRS Bull.* 1994, 19, 34.
- [13] E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79, 1366.
- [14] Y. Xia, B. Gate, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* 2000, 12, 693.
- [15] D. L. Wilcox, M. Berg, T. Bernat, D. Kellerman, J. K. Cochran, *Materials Research Society Proceedings, Pittsburgh*, 1995, vol. 372.
- [16] Z. Zhong, Y. D. Yin, B. Gate, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* 2000, 12, 206.
- [17] X. D. Wang, W. L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu, Z. Gao, *Chem. Commun.* 2002, 2161.
- [18] N. Kawahashi, H. Shiho, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2294.
- [19] D. L. Klein, A. P. Alivisatos, *Nature* 1997, 289, 699.
- [20] C. Heske, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 1022.
- [21] 苏宜, 谢毅, 钱逸泰等, 应用化学, 1996, 13, 56.
- [22] 刘普霖, 褚军浩, 科学, 1997, 49, 25.
- [23] 乔正平, 中国科学技术大学博士论文, 1999.
- [24] 严东生, 冯端编著. 《材料新星—纳米材料科学》1998.
- [25] B. wendi, M. G. *J Am Chem Soc*, 1993, 115, 8706.
- [26] a) Y. D. Li, H. W. Liao, et al. *Inorg. Chem.*, 1999, 38 (7), 1382; b) *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 58 (1), 87; c) *Chem. Mater.*, 1998, 10 (9), 2301.
- [27] S. Dev, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6385.
- [28] W. Z. Wang, Y. Geng, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (16), 4062.
- [29] W. Z. Wang, Y. Geng, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, 2 (3), 83.
- [30] a) C. B. Murray, D. J. Norris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115 (20), 8706. b) *Phys. D: At. Mol. Clusters*, 1993, 26, 231.

- [31] a) T. Trindade, P. Brien, *et al.* *J. Mater. Chem.* 1996, 6 (3), 343; b) *Adv. Mater.*, 1996, 8 (2), 161.
- [32] D. S. Xu, X. S. Shi, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 2000, 104 (21), 5061.
- [33] D. Routkevitch, T. Bigioni, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 14037.
- [34] J. S. Suh, J. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 281, 384.
- [35] Z. P. Qiao, Y. Xie, J. X. Huang, Y. J. Zhu, Y. T. Qian, *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, 58, 287.
- [36] S. I. Stupp, V. B. Paul, *Science*. 1997, 277, 1242.
- [37] X. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos, P. G. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 145.
- [38] a) G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 17. b) O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* 1997, 389, 447.
- [39] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* 1998, 281, 538.
- [40] S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.* 1998, 10, 1045.
- [41] P. V. Braun, S. I. Stupp, *Mater. Res. Bull.* 1999, 34, 463.
- [42] R. Janes, A. D. Stevens, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. Araday Trans* 1989, 85, 3973.
- [43] A. Charlesby, M. Ross, *Nature* 1953, 171, 1153.
- [44] L. A. Wall, D. W. Brown, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1956, 57(3), 131.
- [45] M. Nakamura, A. Fujimori, M. Sacchi, J. C. Fuggle, A. Misu, T. Mamori, H. Tamura, M. Matoba, S. Anzai, *Phys. Rev. B* 1993, 48, 16942.
- [46] X. H. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Y. Zhu, W. He, Y. T. Qian, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1278.

第三章 ZnO的低维纳米结构的辐射法及化学溶液法合成

§3.1 引言

自发现碳纳米管以后^[1], 具有不同形貌(如线状、棒状、带状、片状和管状等等)的低维微纳米晶体由于其特殊的物理化学特性, 在光电器件上潜在的应用前景^[2-5], 已经引起科研人员的广泛兴趣。近年来重新开始发展起来的氧化锌材料是直接宽禁带半导体材料, 禁带宽度达到3.37eV, 是理想的紫外波段的光电子器件材料^[6-8]。氧化锌材料有许多独特的物理性质, 且具有较高的化学稳定性和热稳定性, 在大气中不易被氧化。低维结构的氧化锌材料是很理想的场致发射材料, 氧化锌材料可以制备成透明的晶体管, 在平板显示中有重要的应用价值。与III-V族和II-VI宽禁带半导体相比, 在材料稳定性方面是其他材料无法比拟的。高达60MeV的束缚激子能使材料在紫外光电子方面的应用价值增大。氧化锌材料具有良好的压电性质, 是制备高频声光调制器件等压电转换器的理想材料。氧化锌又是很好的气敏材料, 经掺杂后对有害气体、可燃气体、有机气体等有很好的探测敏感性。长期以来氧化锌被使用在化妆品材料中, 氧和锌元素都是很好的环保元素。

最近, Yang P. D. 研究组报道了氧化锌纳米结构的室温紫外光发射现象^[9]可能用来作为小型的激光光源从而引起了人们的广泛关注, 进而, 合成具有新形貌的一维ZnO纳米结构, 并研究其相对应的物理化学性能, 成为目前的研究热点之一。

由于一维ZnO纳米线在可见光和紫外光光电子器件方面的应用前景十分诱人, 其合成备受关注。在过去几年里, 人们采用各种物理的和化学的方法来合成一维ZnO纳米线, 并研究其光电特性。这些为实现ZnO基纳米器件和分子器件的集成带来了曙光。目前合成ZnO一维纳米结构的方法主要包括催化生长的方法^[10]、微乳水热处理的方法^[11-14]、高温物理蒸发的方法^[15]、高温分解的方法^[16]和模板定向生长的方法^[17-19]等等。到目前为止, 已经成功合成了多种形状的ZnO纳米结构, 如纳米针状、纳米电缆、纳米管、纳米钉状、纳米螺旋状、纳米弹簧状和纳米环状等丰富的结构^[20-27]。如图3-1是Wang Z. L.研究组合成的各种形状的ZnO结构^[28]。

传统ZnO的合成方法中多使用高温、有毒的模板, 并需要较长的反应时间。

通过贵金属催化和高温汽化两种气相转移的方法虽然能够合成可控直径的一维 ZnO 纳米结构，但是反应需要在 1000℃ 以上的高温进行，难以大规模生产。虽然 ZnO 纳米棒的单晶生长已经由湿化学方法制备，但是却存在着团聚和直径难以到 100nm 以下的问题。人们一直在寻找一种简单、无毒的绿色合成方法。

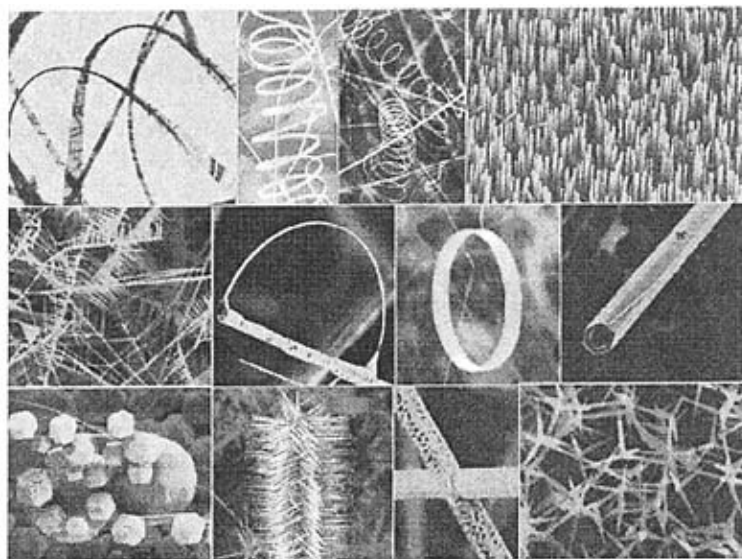


图 3-1 各种形状的 ZnO 纳米结构。

我们使用 γ -射线辐照技术，并设计了一个先还原后氧化的简单路线，在常温、常压下通过一步辐射法成功地制备了产量大、大小均匀、单分散的单晶 ZnO 六棱柱的结构。

§3.2 单晶 ZnO 六棱柱的辐射法制备

§3.2.1 实验部分

1. 制备过程

称取分析纯 0.72 克 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水，然后依次加入 5M 的 NaOH 10mL 和 0.8 克十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)。待溶解完全之后，把它放在磁力搅拌器上在室温下强烈搅拌半个小时，再加入 15mL 自由基清除剂异丙醇。最后把所得到的透明的溶液送入活度为 $2.22 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ γ -射线源室中，在剂量率 50 Gy/min 下辐照 100 kGy 的剂量。辐照后，把生成的白色沉淀收集起来，并在空气中放置 24 小时，再用蒸馏水和乙醇多次洗涤，最后把它放在烘箱中烘干。

产物依次用 XRD、TEM、HRTEM、PL 等手段进行表征。

2. 产物表征

物相进一步的确定是通过室温 X-射线粉末衍射进行的, 图 3-2 是最样品的 XRD 图(Philip X'Pert PRO SUPER γ A rotation anode with Cu $K\alpha$ radiation $\lambda=1.54187\text{\AA}$)。根据衍射峰的位置计算出的 d 值与标准卡片(JCPDS card No. 05-0664 晶胞参数: $a=3.249\text{\AA}$, $c=5.205\text{\AA}$)完全相吻合。由图可以看出, 没有其他任何的杂质峰如 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等, 说明产物是非常纯净的六方的纤锌矿结构的 ZnO 。

样品的形貌是通过 FE-SEM 观测的, SEM 照片(图 3-3a)表明得到的产品完全呈现六棱柱的形状, 其中六棱柱底面(或称顶端)的边长为 $230\pm 10\text{ nm}$ 、长度大约为 $8.5\text{ }\mu\text{m}$ 。为了进一步观察产品的形貌, 我们分别把图 3-3a 中的二个矩形框部分放大得到照片(图 3-3b 和 c)。从照片中, 可以更加清晰地看到产物都是由单分散的六棱柱组成, 并且在局部呈有序的排列。

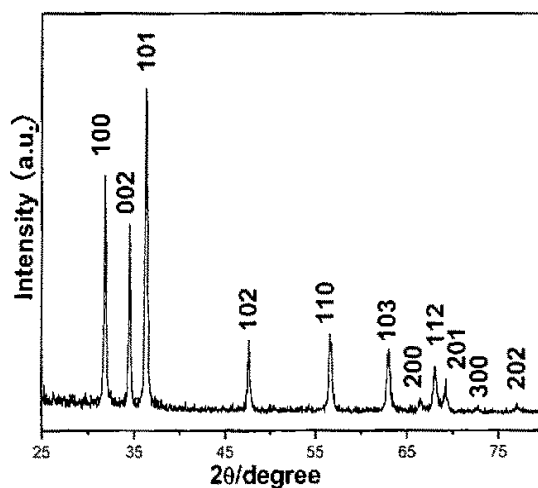


图 3-2 产物的 XRD 衍射花样图。

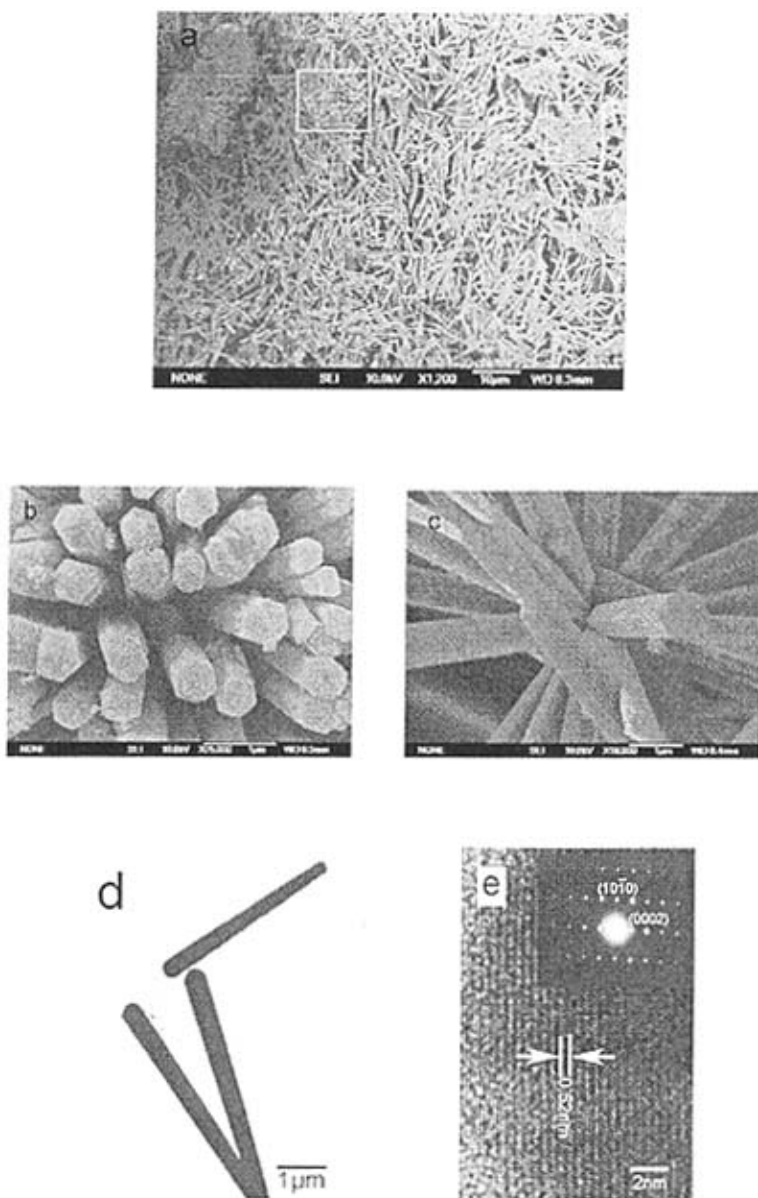


图 3-3 所得 ZnO 六棱柱的 a) FE-SEM 照片；b)和 c)分别是 a)中矩形部位放大的 FE-SEM 照片；d)TEM 照片；e)HRTEM 照片和 ED 花样（插图）。

图 3-3d 是 ZnO 六棱柱的 TEM 照片，可见样品的分散性很好、大小比较均匀，由此我们可以测量出六棱柱的长度。六棱柱的结构信息是通过 ED 花样（图 3-3e 中右上角）和 HRTEM 照片（图 3-3e）提供的。非常清晰的晶格条纹证实了样品是由单晶组成，通过测量晶格条纹之间的间距为 0.52nm，这与 (0001) 晶面的间距非常接近。ED 花样同时也证实了所得产物是单晶六棱柱。

3. 产品的光学性能

产品的荧光光谱是通过光激发光谱仪 (PL) 测量的, 仪器型号为 Jobin Yvon-Labram, 用 He-Cd 激光源作为激光器。图 3-4 是所得产品 ZnO 六棱柱的室温荧光光谱图, 在激发光源的波长为 363 nm 时, 我们在 577 nm 附近得到一个非常强而且宽的绿光发光。宽带可能起源于量子限制效应, 绿光部分主要起源于复杂的氧缺陷能级^[29]。绿光的发光越强说明单个电离出的氧空穴越多, 因此所得产品的 ZnO 六棱柱中有大量的氧空穴。

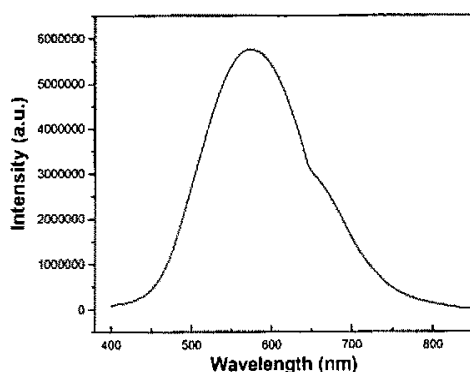
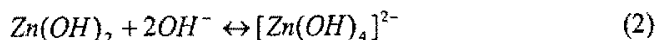
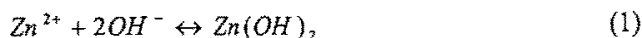


图 3-4 所得的 ZnO 六棱柱的荧光光谱。

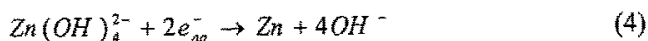
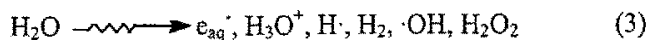
§3.2.2 形成机理和影响因素

1. 形成机理

对于 ZnO 六棱柱的生长过程, 可能的形成机理如图 3-5 所示。首先, 含 Zn^{2+} 的盐溶液与过量的 OH^- 反应生成透明的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 溶液^[30]。



然后混有自由基清除剂的透明的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 溶液在辐射过程中发生如下反应:



因为溶液是碱性的, 所以辐射体系中水合电子 e_{aq}^- 为主要的活性粒子, 它的标

准电极电位为-2.77 V，可以很容易地把 Zn(OH)_4^{2-} （在碱性溶液中标准电极电位为-1.215 V）还原成 Zn 原子。

溶液中的 Zn 原子的活性非常强，当它遇到空气中的 O_2 及或溶液辐照产生的 H_2O_2 可能分解形成的 O_2 ，立即发生氧化—还原反应生成 ZnO。而我们选择的表面活性剂 CTAB 是一种阳离子表面活性剂，当它在碱性溶液中极易形成棒状（或蛹状）胶束。CTAB 胶束相当于结构生长导向的载体，它使 ZnO 种子的晶粒沿着自身（纤锌矿）结构方向生长堆积，最终长成六棱柱的结构。

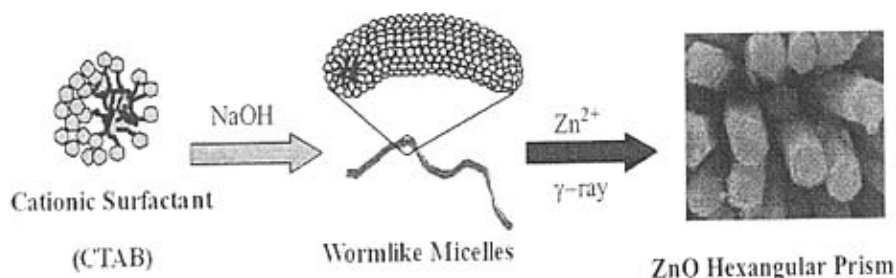


图3-5 ZnO六棱柱的生长过程。

2. 影响因素

在形成ZnO六棱柱形状的过程，我们认为有三个重要的因素决定其生长过程，

(1) 纤锌矿的结构；(2) 阳离子表面活性剂CTAB的作用；(3) 辐照时间即辐照剂量的大小。本文就这三个因素分别阐述如下：

(1) 纤锌矿的结构

ZnO 晶体具有纤锌矿结构： O^{2-} 离子以六方密堆方式排列，尺寸较小的 Zn^{2+} 离子分层填充在由 O^{2-} 构成的半数四面体间隙内。所以我们获得的ZnO六棱柱在其厚度方向是上千层单胞的堆垛。

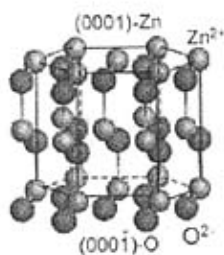


图 3-6 ZnO 的结构模型。

(2) 阳离子表面活性剂 CTAB 的作用

为了更好地理解阳离子表面活性剂 CTAB 的作用，我们做了一个体系不加 CTAB 而其它条件保持不变的对照试验，图 3-7 是不加 CTAB 的上述溶液在剂量率为 50 Gy/min 辐照 30 小时后的 TEM 照片。从照片中，我们可以发现 ZnO 粒子仅仅聚集成团，而不能生长成六棱柱结构。所以 CTAB 在形成 ZnO 六棱柱结构中起着必不可少的作用，从而也证实了 CTAB 胶束具有结构生长导向的功能。

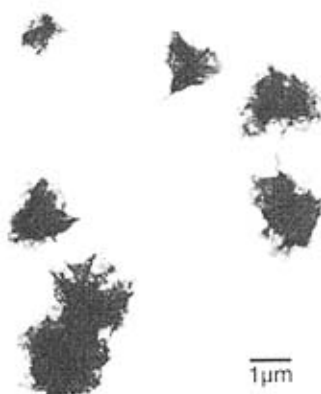


图 3-7 不含 CTAB 溶液辐照 30h 后形成的 ZnO 团聚物。

(3) 辐照时间

为了观察 ZnO 粒子在 CTAB 胶束结构生长导向的整个过程，我们又做了不同的辐照时间即不同的辐照剂量对 ZnO 粒子生长影响的对比试验。图 3-8 是上述溶液在不同的辐照时间所得到的 FESEM (图 3-8a, c, e) 和 TEM (图 3-8b, d, f JEOL-2011) 图片，图 3-8a 和 b 是上述溶液在剂量率为 50 Gy/min 时辐照 16 小时所得产物的 FESEM 和 TEM 照片，c 和 d、e 和 f 分别是辐照 18 小时和 20 小时的图片。通过这些照片我们可以清晰的观测到 ZnO 六棱柱的生长过程，随着辐照时间的增加，在 CTAB 胶束结构生长导向的 ZnO 六棱柱由细慢慢变粗。但是六棱柱的结构没有发生变化，只是粗细发生变化。所以可以得出结论， γ -射线辐照不仅在实验中形成 ZnO 晶粒起至关重要的作用，也对 ZnO 六棱柱的形成生长起很重要的作用。同时，也进一步证实了 CTAB 对 ZnO 六棱柱的生长起导向作用。这与下文所阐述的低温 ZnO 纳米花形结构的生长有很大的差别。

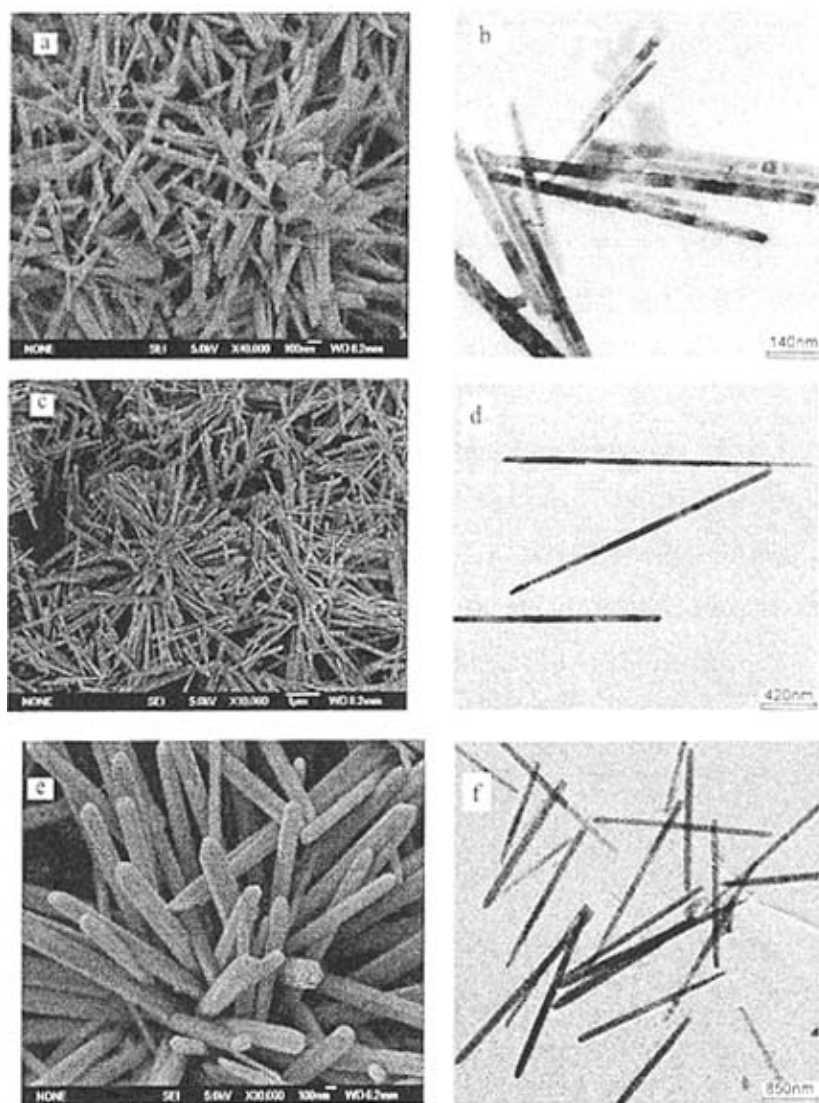


图 3-8 不同的辐照时间所得产物的 FESEM (a, c, e) 和 TEM(b, d, f) 图片。

a 和 b) 16h, c 和 d) 18h, e 和 f) 20h。

§3.3 单晶 ZnO 纳米花的低温溶液生长合成

近几年, 通过湿化学法(化学溶液法)途径人们已经合成出许多氧化锌的纳米棒、纳米管、纳米塔状和纳米花状等结构^[31-37]。化学溶液方法相对来说操作比较简单, 反应条件温和, 无污染, 是制备一维 ZnO 微结构的便捷方法。最近, Cao, M. H 等人报道了用阳离子表面活性剂 CTAB 辅助合成了 PbO 纳米棒^[38]。在本文中, 我们在 60℃ 条件下以 CTAB 为辅助剂化学溶液合成途径制备出 ZnO 的纳米花

形结构。

§3.3.1 实验部分

1. 制备过程

称取分析纯 0.48 克 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶 34 mL 蒸馏水, 然后依次加入 5M 的 NaOH 3.5mL 和 0.53g 的 CTAB。待溶解完全之后, 把它放在磁力搅拌器上在室温下强烈搅拌半个小时。最后把它放在温度调为 60°C 恒温的烘箱中放置 14 个小时, 待反应完全后, 把生成的白色沉淀收集起来, 再用蒸馏水和乙醇多次洗涤, 最后把它放在烘箱中烘干。

产物依次用 XRD、TEM、HRTEM、PL 和 ESR 等手段进行表征。

3. 产品表征

所得产品的物相和纯度用 XRD 衍射确定, 所得花样如图 3-9 所示。所有的衍射峰均可指标为纯的六方的纤锌矿结构的 ZnO (JCPDS card No. 36-1451 晶胞参数 $a=3.249\text{\AA}$ 和 $c=5.206\text{\AA}$), 没有发现其他杂质的特征衍射峰。

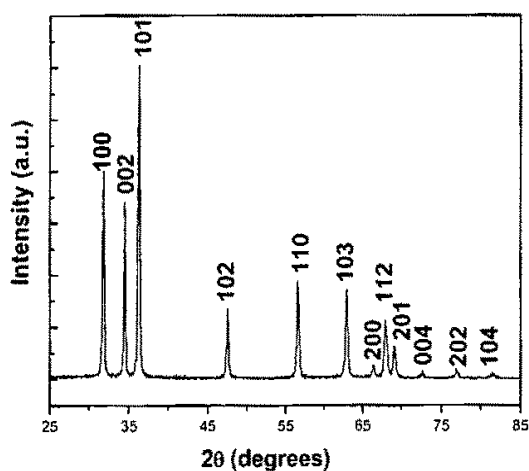


图3-9 所得产品ZnO纳米花的XRD衍射花样。

样品的形貌是通过 FE-SEM 观测的, 图 3-10A 是 ZnO 纳米花的全景照片, 可以看出所得产品相对均匀, 为单分散花形结构。图 3-10B 是所得样品其中一朵花形结构的放大的 FE-SEM 照片, 可以清楚地观测到 ZnO 花的多层花瓣是由带尖头状的六棱柱组成。并且可以计算出其一片花瓣的长度大约为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$, 宽度在 300-400nm 之间, 尖头顶端的尺寸在 30-50nm 之间。图 3-10C 是所得样品

一片花瓣放大的照片，图 3-10D 是 所得样品花中类似花蕊部分的放大照片。我们可以看出类似花蕊部分是 ZnO 六棱柱，其长度约为 500nm，六角形一边边长为 200nm 左右。

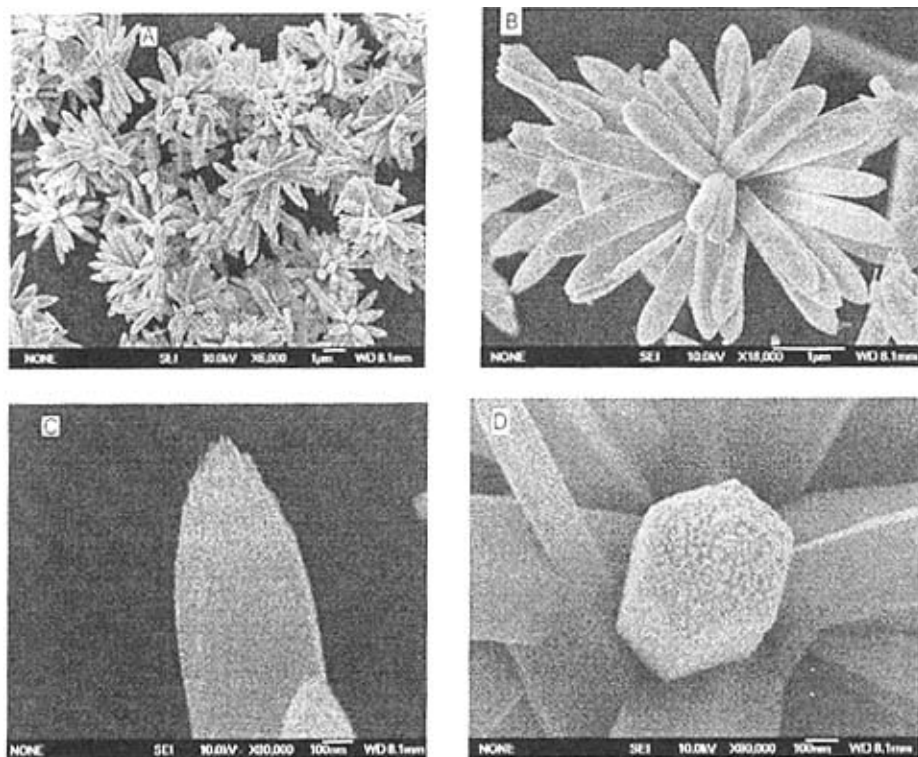


图3-10 合成的样品ZnO 纳米花的FE-SEM照片。(A) ZnO纳米花的团簇，
(B)完整的一朵ZnO纳米花，(C)一片花瓣，(D)类似花蕊的部位。

图 3-11A 是完整的一朵 ZnO 纳米花的 TEM 照片，更加进一步说明花是由带尖头的瓣组成，其大小完全和 FE-SEM 吻合。图 3-11B 是一片花瓣的 HRTEM 照片，其结构信息是通过 ED 花样（图 3-11 中右上角）和其矩形部位放大的 HRTEM 照片提供的。图 3-11C 是在上述溶液中不加 CTAB 所进行空白试验的 TEM 照片，这表明，当不加入结构生长导向辅助剂 CTAB 时只能形成 ZnO 晶粒的团聚体。

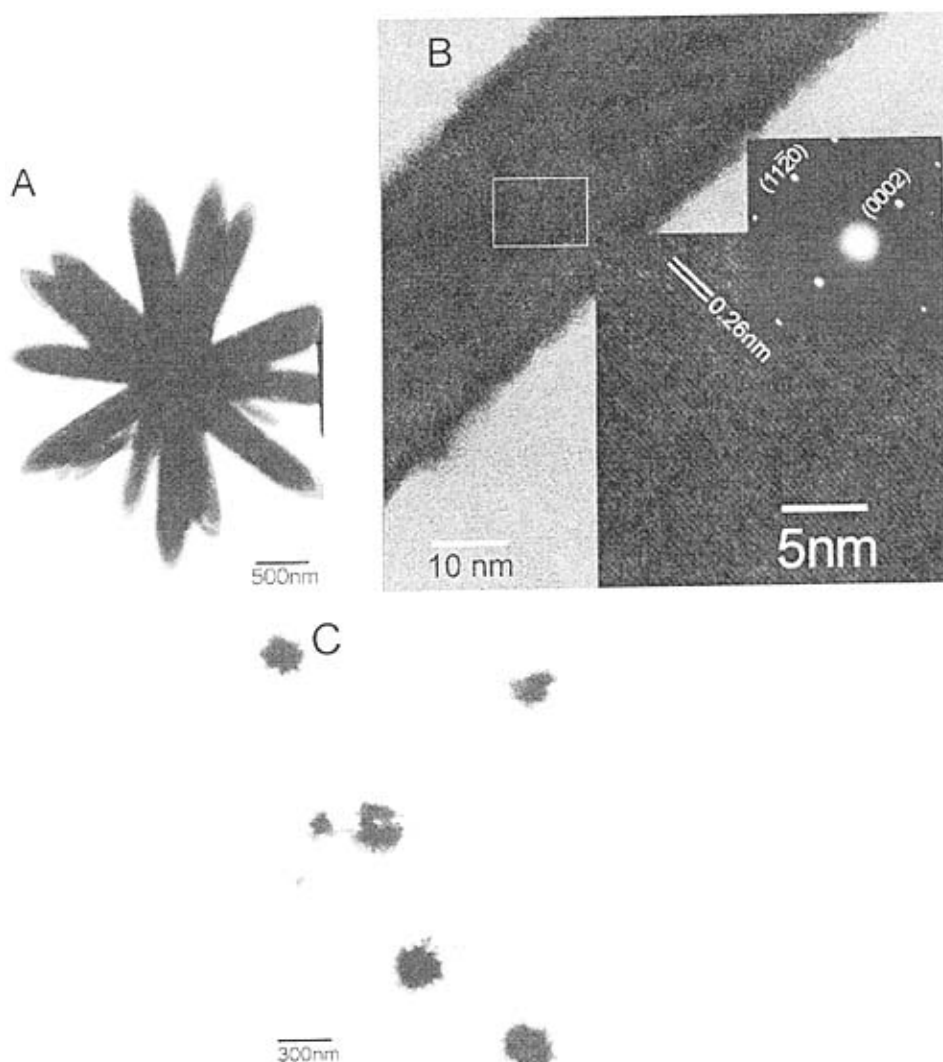


图3-11 (A)产品ZnO纳米花的TEM照片, (B)ZnO纳米花的一片花瓣的HRTEM照片和ED花样(右上角), (C) 没有加CTAB的ZnO晶粒团聚的TEM照片。

4. 产品的性能测试

产品的荧光光谱是通过光激发光谱仪(PL)测量的, 图3-12是所得产品ZnO纳米花的室温荧光光谱图, 在激发光源的波长为360nm时, 我们在580nm附近得到一个非常强而且宽的绿光发光, 另外还有二个侧峰的发光位置分别在紫光404nm和蓝光439nm。二个侧峰的发光位置与ZnO块状材料(发光位置在380nm附近)相比有一个稍微的红移^[39-41], 可能起源于自由激子的重新结合^[42,43]。宽带可能起源于量子限制效应, 绿光部分主要起源于复杂的氧缺陷能级^[29]。绿光的发光越强说明单个电离出的氧空穴越多, 由此可以判定所得产品的ZnO六棱柱中有

大量的氧空穴。

这个分析结果又进一步通过电子自旋共振光谱(ESR)试验证实, 图3-13是所得产品ZnO纳米花的ESR图(型号: 日本JEOL 公司JES-FA200波谱仪)。所得样品的 g 值(2.1804)比自由电子的(2.0023)大, 原因可能是ZnO纳米花有规则的形貌导致的, 此时的氧空穴比一般条件下的氧空穴对称性更高。

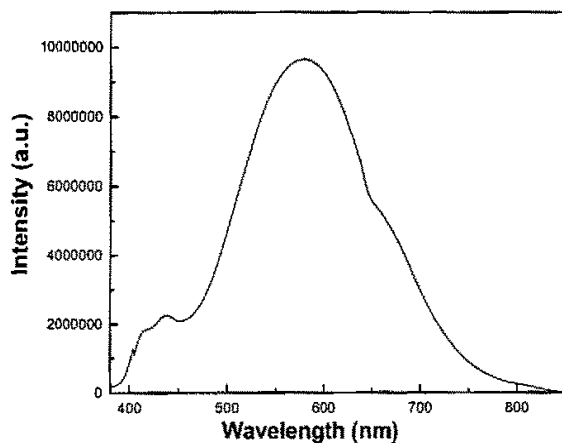


图3-12 所得产品纳米花的荧光光谱。

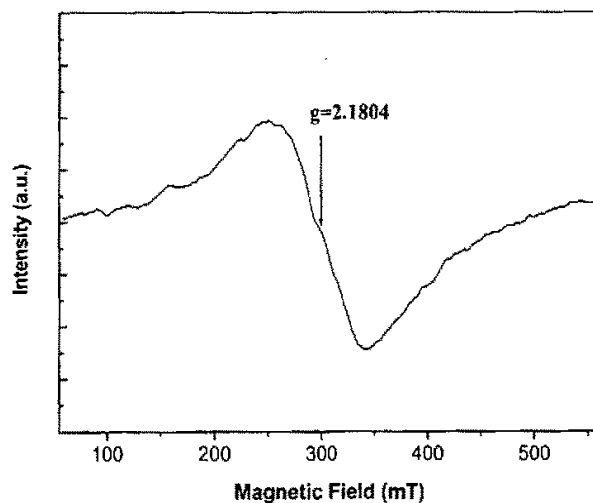
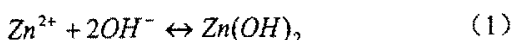


图3-13 所得产品ZnO纳米花的电子自旋共振光谱。

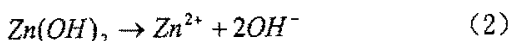
(微波频率为9.066 GHz, 功率为1mW, 场调制幅度为0.25 mT, 室温。)

§3.3.2 生长机理探讨

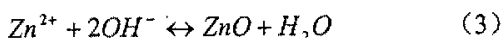
通常一个大的 ZnO 晶体是个极性晶体, 它的阳极面是富集 Zn 的, 阴极面富集 O 的。在水热过程中, ZnO 的生长单元是 Zn(OH)_4^{2-} , 其导致了不同晶面的生长速度为 $V(0001) > V(\bar{1}01\bar{1}) > V(\bar{1}010) > V(\bar{1}011) > V(000\bar{1})$ 。我们知道, 生长速率越快的晶面消失越快, 因为 (0001) 是生长速率最快的晶面, 所以在水热过程中最先消失, 这就使 C 轴的顶端形成尖头的结构^[44-47]。然而, (000 $\bar{1}$) 面是生长速度最慢的晶面, 所以其生长过程决定导致 C 轴的另外一端。事实上, ZnO 纳米花形结构的生长机理类似于 ZnO 大晶体的生长过程, 如图 3-14 所示。在实验中, OH^- 首先与 Zn^{2+} 反应形成 Zn(OH)_2 胶体:



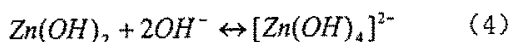
在水热过程中, 部分 Zn(OH)_2 胶粒会分解为 Zn^{2+} 和 OH^- :



当 Zn^{2+} 和 OH^- 浓度达到过饱和状态, 将生成 ZnO 核子:



Zn(OH)_4^{2-} 是根据方程 (4) 而得:



Cheon 等人曾报道了在不平衡的动力学条件下通过化学溶液法合成纳米晶粒的过程中, 有四个参数影响晶粒的生长模式, 即动能势垒、温度、时间和 capping 试剂^[48]。在我们的实验中, 温度和 Capping 试剂是关键参数。如果在水热反应过程中, 没有 CTAB, ZnO 核子的周围就不能形成活性氛围。另外, 由于我们的反应温度较低, 所以 C 轴的生长很慢, 因此 ZnO 纳米晶粒就形成了团聚体 (如图 3-14b (1))。然而在 CTAB 辅助反应的水热过程中, CTAB 胶囊首先在过饱和溶液中形成。而且, 由于 Zn(OH)_4^{2-} 和阳离子表面活性剂 CTAB 胶囊之间的库仑力的相互作用形成络合剂从而吸附周围的 ZnO 核子, 如图 3-14b (2) 所示。因为络合剂的吸附作用, 导致 ZnO 核子的表面能下降, 从而在其周围能够产生活性的氛围。所以即使在较低的温度 60℃ 下, 带有尖头的 ZnO 纳米棒也能够长成, 最终形成花形结构。

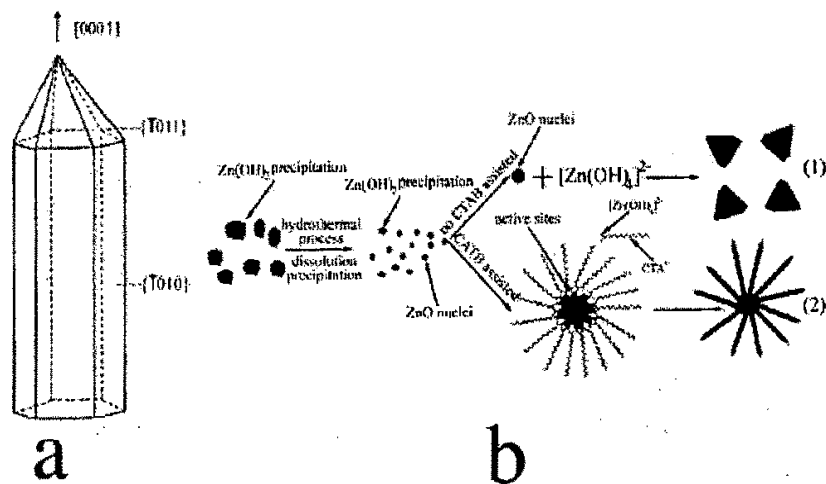


图3-14 (a) ZnO大的单晶的生长模型, (b) 在60℃下通过化学溶液法获得 ZnO纳米花和没有CTAB辅助剂的条件下获得ZnO晶粒团聚体的略图。

§3.4 本章小结

1. 利用 γ -射线辐射技术, 设计了一个先还原后氧化的简单路线, 在常温、常压下以阳离子表面活性剂 CTAB 为结构生长导向辅助剂通过一步辐射法成功地大批量地制备了大小均匀、单分散性的单晶 ZnO 六棱柱的结构。并且分别讨论了影响 ZnO 六棱柱的三个因素: (1) 纤锌矿自身的结构; (2) CTAB 的作用; (3) 辐射时间即辐照剂量的大小。
2. 以 CTAB 为辅助剂, 在 60℃ 条件下通过化学溶液途径制备出非常整齐、漂亮的 ZnO 纳米花形结构。此方法简单易行, 并且是目前报道能够获得 ZnO 纳米花的最低温度。我们又进一步讨论了可能形成 ZnO 花形结构的机理, 相信在不久的将来, 更多的研究工作将能进一步扩大这个合成思路的应用。

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.
- [2] X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* 2000, 12, 298.
- [3] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* 2003, 15, 353.
- [4] Z. L. Wang, Z. C. Kang, *Functional and Smart Materials – Structural Evolution and Structure Analysis*, Plenum Press, New York, 1998.
- [5] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. H. Chang, S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu, R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 5584.
- [6] H. Kang, K. Nakamura, K. Yoshida, *Japn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36 (6), 933.
- [7] A. Sharma, J. Narayan, J. Muth, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(21), 3327.
- [8] Y. Chen, D. Bagnall, H. Koh, *J. Appl. Phys.*, 1998, 84 (7), 3912.
- [9] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Webber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* 2001, 292, 1897.
- [10] S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh H et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 363, 134.
- [11] J. Zhang, L. D. Sun, H. Y. Pan, et al. *New J. Chem.*, 2002, 26, 33.
- [12] X. M. Sun, X. Chen X, Z. X. Deng, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 78, 99.
- [13] L. Guo, Y. L. Ji, H. B. Xu, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14864.
- [14] B. Liu, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4430.
- [15] Y. W. Wang, L. D. Zhang, D. Z. Wang, et al. *J. Cryst. Growth*, 2002, 234, 171.
- [16] C. K. Xu, G. D. Xu, Y. K. Liu, et al. *Solid State Commun.*, 2000, 122, 175.
- [17] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 4232.
- [18] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 3350.
- [19] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, 2011.
- [20] W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, S. J. Pennycook, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1841.
- [21] J. Q. Hu, Q. Li, X. M. Meng, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Mater.* 2003, 15, 305.
- [22] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, D. Steeves, B. Kimball, W. Porter, *Appl. Phys. A* 2004, 78, 539.
- [23] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, *Nano Lett.* 2003, 3, 235.

- [24] X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Nano Lett.* 2003, 3, 1625.
- [25] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, *Science* 2004, 303, 1348.
- [26] J. Y. Lao, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Nano Lett.* 2002, 2, 1287.
- [27] P. X. Gao, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1299.
- [28] Z. L. Wang, *Materials Today* 2004, 7, 26.
- [29] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7983.
- [30] H. Zhang, D. R. Yang, Y. J. Ji, X. Y. Ma, J. Xu, D. L. Que, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 3957.
- [31] D. S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien, *Chem. Commun.* 2002, 1, 80.
- [32] J. Wang, J. M. Cao, B. Q. Fang, P. Lu, S. G. Deng, H. Y. Wang, *Mater. Lett.* 2005, 59, 1405.
- [33] Z. Wang, X. F. Qian, J. Yin, Z. K. Zhu, *Langmuir* 2004, 20, 3441.
- [34] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12954.
- [35] X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1155.
- [36] C. Jiang, W. Zhang, G. Zou, W. Yu, Y. Qian, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 1361.
- [37] J. Zhang, L. D. Sun, X. C. Jiang, C. S. Liao, C. H. Yan, *Cryst. Growth Des.* 2004, 4, 309.
- [38] M. H. Cao, C. W. Hu, G. Peng, Y. J. Qi, E. B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 4982.
- [39] C. K. Xu, G. D. Xu, Y. K. Liu, G. H. Wang, *Solid State Commun.* 2002, 122, 175.
- [40] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* 1985, 122, 507.
- [41] S. Monticone, R. Tufen, A. V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 2854.
- [42] J. Q. Hu, Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 1401.
- [43] B. D. Yao, H. Z. Shi, H. J. Bi, L. D. Zhang, *J. Phys. Condens. Mater.* 2000, 12, 6265.
- [44] N. D. Lioudmila, V. K. Dmitriy, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2001, 26, 193.
- [45] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin, *J. Synth. Cryst.* 1999, 28, 117.

- [46] H. S. Qian, S. H. Yu, J. Y. Gong, L. B. Luo, L. L. Wen, *Cryst. Growth Des.* 2005, 5, 935.
- [47] J. Zhang, L. D. Sun, J. L. Yin, H. L. Su, C. S. Liao, C. H. Yan, *Chem. Mater.* 2002, 14, 4172.
- [48] S. M. Lee, S. N. Cho, J. W. Cheon, *Adv. Mater.* 2003, 15, 441.

第四章 半导体氧（硫）化物一维结构的辐射法合成

§4.1 引言

金属半导体的一维纳米结构（如纳米线、纳米棒、纳米管和纳米带）因为在低维物理的基础研究方面的重要性和未来在超大集成电路、单电子器件、电致发光、化学传感器、垂直磁记录等领域的应用前景而受到人们的广泛重视^[1-3]。人们已经对半导体的一维纳米结构的合成进行过大量的探索，但至今还没有合成半导体一维纳米结构的通用的方法。在目前的研究中，半导体一维纳米结构主要依赖于模板法，各种各样的模板包括硬模板和软模板被用来合成半导体纳米线和纳米棒。硬模板有多孔氧化铝模（AAO）^[4,5]、刻蚀聚碳酸酯^[6,7]、介孔二氧化硅^[8,9]、沸石分子筛^[10]、碳纳米管等^[11,12]。尽管使用这些硬模板可以有效地制备出尺寸可控的半导体纳米线，但是在收集纯纳米线时去除模板的条件相对苛刻。常用的软模板有高分子膜^[13]、自组装的嵌段聚合物介观结构^[14,15]、DNA链^[16,17]、棒状胶束^[18-22]等等。尽管软模板具有方法相对简单、操作方便、成本低等特点，但是所合成的纳米线和纳米棒往往为团聚状态且模板的去除相对困难。近年来，一些无模板的方法诸如化学液相法^[23,24]和电化学方法^[25,26]也用来合成半导体纳米线。但是这些方法也存在一些缺点，如产率较低、形貌不规则、长径比小或者所得纳米线为多晶结构。由于大部分的半导体属于高对称性的面心立方结构，其一维纳米结构的合成非常困难。因此，半导体一维纳米结构的合成仍然面临着巨大的挑战，探索切实可行的、高效的合成方法已经成为目前众多学科中的热门课题之一。

在本章中，我们在前面实验的基础上利用 γ -射线辐射技术，选择合适的合成路线及模板，在常温、常压下成功地合成半导体氧（硫）化物的一维纳米结构。

§4.2 纳米指南针状结构的单晶 Mn_3O_4 的辐射法制备

四氧化三锰（ Mn_3O_4 ）的用途很广，在电子工业上，它是生产软磁铁氧体的原料，而软磁铁氧体则广泛地用作磁记录材料^[27]；在化学工业上，它可用作多种反应的催化剂^[28,29]。此外， Mn_3O_4 还可用作某些油漆或涂料的色料，含有 Mn_3O_4 的油漆或涂料喷涂在钢铁上比含二氧化钛或氧化铁的油漆或涂料具有更好的抗腐蚀性^[30,31]。此

外, Mn_3O_4 还可作为制备电池的正极活性材料尖晶石 LiMn_2O_4 的前驱物^[32]等。 Mn_3O_4 纳米结构因具有纳米晶粒的小尺寸效应、量子效应、表面效应、界面效应以及宏观量子隧道效应,将会表现出比体相材料更加优异的磁性能和催化活性。

自从Wang Z. L.实验组首次报道合成的半导体氧化物一维纳米结构具有纯度高、产量大、结构完美、表面干净,并且内部无缺陷、无位错,其形态是带状或长条状,截面呈窄矩形结构后,纳米带成为继纳米线、纳米管后纳米材料领域的又一重大发现^[33]。氧化物纳米带是一理想的单晶线型薄片,由于其在研究功能氧化物空间传输的限制和单个纳米带作为功能器件的应用方面具有重要的意义,因此准一维半导体纳米带材料受到了更加广泛的关注^[34]。锰通常以三种价态存在(Mn^{2+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+}),因此相应的氧化物为 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 。氧化物的特性与其结构和晶粒细化有极其密切的关系^[35]。氧化锰是重要的半导体材料和氧化还原反应的催化剂,同时它也是重要的储氧材料^[36],因此,对氧化锰纳米颗粒和纳米线的合成方法已进行了深入的研究,如Guo L. W.等人^[37]利用等离子体辅助分子束外延生长的方法(MBE)已经成功合成了 Mn_3O_4 纳米薄膜。

纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带和纳米薄膜等各种形态氧化物的合成方法都有报道。现有以下五种合成模型解释其生长机理:

(1) VLS(Vapor-Liquid-Solid)机理^[38],反应物在高温下蒸发,随气流流入低温区,与催化剂形成低共熔体小液滴,随着蒸发的进行,小液滴相互聚合形成大液滴,并且共熔体液滴作为端部不断吸收粒子和小液滴,最终因过饱和而凝聚形成纳米线或纳米管。

(2) Oxide-assisted Growth机理^[39],其中,氧化物在成核与生长过程中起了重要作用;其特征是在合成的纳米棒或纳米线氧化物的表面覆盖一层非晶氧化物。

(3) Template-induced Growth机理

(4) VS机理^[33-35]。

(5) 微乳方法^[40],该方法的核心是利用油相包裹水相在微乳液中控制化学反应,因此小液滴的尺寸通常控制在纳米尺寸范围内,相应中间产物(如 $\text{Mn}(\text{OH})_2$)的尺寸也被限制在纳米尺度范围内。因此,它的合成机理与高温固体气相法的合成即VS机理不同。

我们采用 γ -射线辐射途径,以阳离子表面活性剂CTAB为辅助剂,在常温常压下通过简单的氧化还原反应成功地合成了纳米指南针状结构(长度约为200nm,中间部位的宽度约为80nm)的单晶 Mn_3O_4 。并且生长具有方向性和单分散性,这种独特的结构目前也是首次报道。

§4.2.1 实验部分

1. 制备过程

称取分析纯 0.846g 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2.0g 的 CTAB 溶于 50 mL 蒸馏水,待溶解完全之后,把它放在磁力搅拌器上在室温下剧烈搅拌半个小时,再加入 15mL 自由基清除剂异丙醇。最后把所得到的透明的溶液送入活度为 $2.22 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ γ -射线源室中,在剂量率 50 Gy/min 下辐照 80kGy 的剂量。辐照后,把生成的黑色沉淀收集起来,并在空气中放置 24 小时,再用蒸馏水和乙醇多次洗涤,最后把它放在烘箱中烘干。事后,我们称量所得产品为 0.238g,反应转化率大约为 20%。

产物依次用 XRD、TEM、HRTEM、IR 等手段进行表征。

2. 产物表征

物相进一步的确定是通过室温的 X-射线粉末衍射进行的,图 4-1 是最终样品的 XRD 花样。根据衍射峰的位置计算出的 d 值与标准卡片(JCPDS card No. 01-1127 晶胞参数: $a=5.75\text{\AA}$, $c=9.42\text{\AA}$)四方体心黑锰矿结构完全相吻合。但是由于 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 Mn_3O_4 的 XRD 花样非常相似,所以仅仅通过 XRD 花样很难区分最终产品属于哪个相。

为了进一步确定最终产品不含有杂质 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$,我们做了拉曼光谱(Raman, LABRAM-HR Confocal Laser MicroRaman Spectrometer)研究。室温的 Mn_3O_4 的 Raman 光谱(图 4-2)是一个分别在 314.6cm^{-1} , 363.8cm^{-1} 和 653.5cm^{-1} 处的三峰,其是个典型的黑锰矿 Mn_3O_4 的特征峰^[41]。从而证实了所得样品是结晶良好的纯的 Mn_3O_4 。

样品的形貌是通过 TEM 观测的,所得照片(图 4-3 低倍 a 和高倍 b)表明得到的产品由单分散性很好的指南针结构形状所组成,其长度约为 200nm,中间部位的宽度约为 80nm。为了进一步观察产品的形貌, Mn_3O_4 纳米指南针的结构信息是通过 ED 花样(图 4-3c 中右上角)和 HRTEM 照片(图 3-3c)提供的。非常清晰的

晶格条纹证实了产品是由单晶组成的,通过测量晶格条纹之间的间距为 0.49nm,这个与 (101) 晶面的间距非常吻合。ED 花样同时也证实了所得产物是单晶结构。

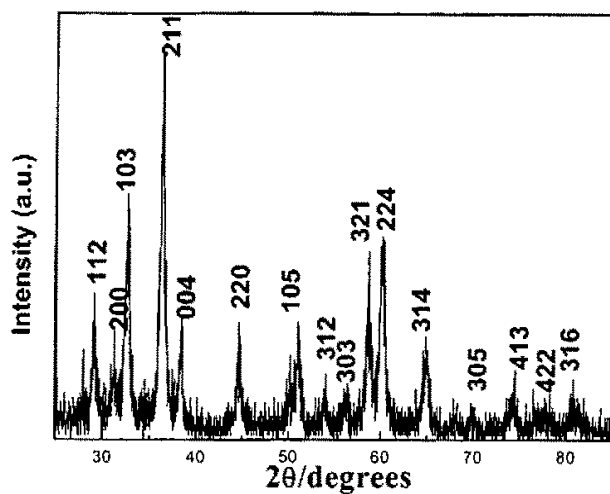


图 4-1 所得产品 Mn_3O_4 纳米指南针的 XRD 花样。

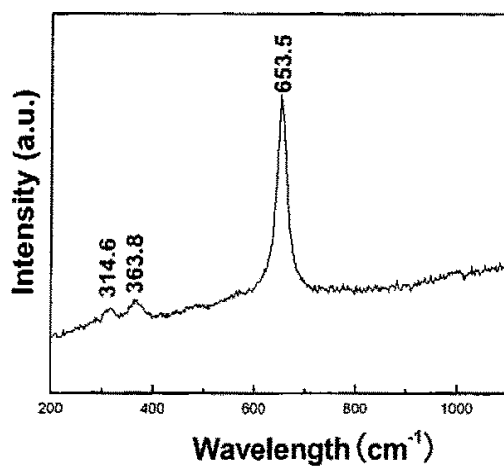


图 4-2 产品 Mn_3O_4 纳米指南针的拉曼光谱图。

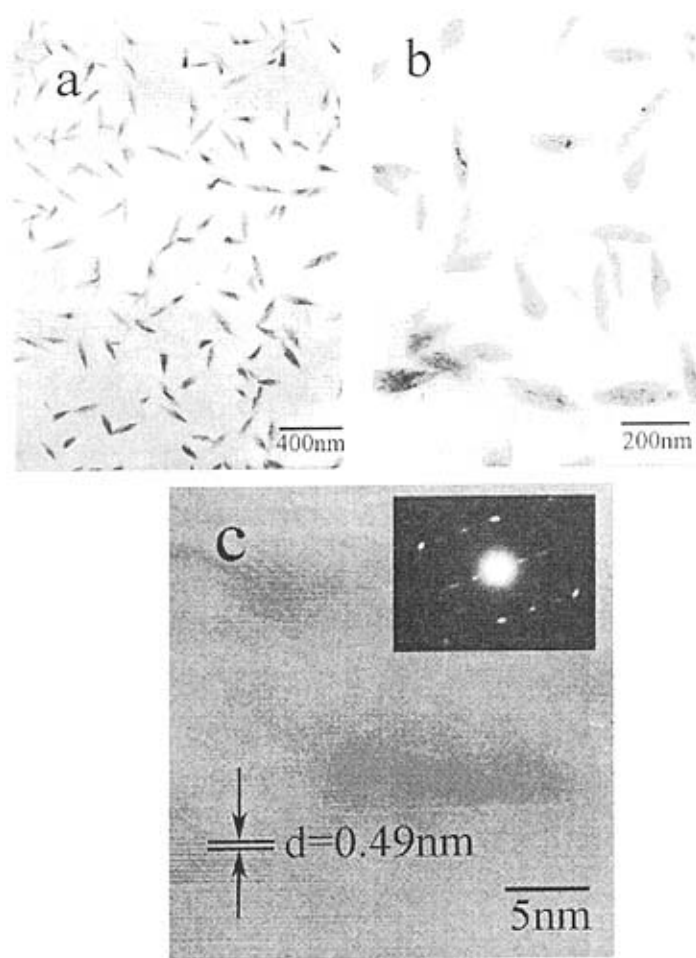
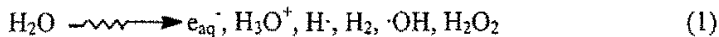


图 4-3 a) 所得产品 Mn_3O_4 纳米指南针的 TEM 低倍照片, b) 高倍照片, c) 所得产品 Mn_3O_4 纳米指南针的 HRTEM 照片和 ED 花样 (右上角)。

§ 4.2.2 形成机理探讨

在以前的试验基础上, 我们认为形成单分散纳米指南针状的 Mn_3O_4 机理如下: 首先水在辐照过程中产生水合电子 e_{aq}^- :



由于 e_{aq}^- 的强还原性, 它能够把 Mn^{2+} 还原成 Mn 原子。虽然在反应过程中, 辐照水产生的氧化性物质比如氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等可以阻止 Mn 原子的生成, 但是由于先前加入了自由基清除剂异丙醇, 因此反应的主要过程还是 Mn^{2+} 被水合电子还原形成 Mn 原子:



新产生的Mn原子活性比较高, 当它遇到空气中的O₂和溶液辐照产生的H₂O₂分解的O₂, 立刻发生氧化—还原反应生成Mn₃O₄:



CTAB在水溶液中易形成层状结构^[42], 它对反应最终形成Mn₃O₄指南针形状起着一定的导向作用。我们曾尝试用其他的表面活性剂代替CTAB, 但不能得到类似形状的产品。

§4.3 辐照SiO₂/PAM模板法合成Ni₃S₂纳米线

金属硫化物具有优异的光电性能和催化性能, 近年来成为研究的热点之一^[43]。除硫化物的量子点和纳米棒以外, 许多新型硫化物纳米管相继被成功合成, 包括NbS₂、InS、WS₂、MoS₂、ReS₂、TaS₂和Bi₂S₃等, 其中大部分被认为是层状结构前驱体卷曲的结果, 但是层状结构前驱体存在的直接证据仍然不足^[44-48]。合成一维硫化物纳米结构最常用的方法是高温气相法和液相法^[49]。前者往往需要高温、催化剂以及使用剧毒的H₂S气体。比较而言, 液相法则可以在温和而封闭的条件下实现材料制备。谢毅教授实验组等人^[50]在浓氨水(NH₃质量分数为28%)介质中合成出硫化镍卷曲结构。油包水(W/O)型微乳液能有效地控制产物形貌与粒径分布, 在纳米材料的制备中得到了广泛应用^[51, 52]。水热法也是湿化学法制备纳米结构材料的最有效的方法之一^[53]。

镍的硫化物是重要的无机功能材料^[54]。它具有较强的微波吸收效能, 可作飞机的隐身材料, 具有很强的磁热效应, 可作磁制冷材料, 广泛应用于空间技术、地球物理探测、磁共振成像、粒子加速器、超导体等领域。另外, 镍的硫化物还可在石油化工中用作加氢脱硫和氢化的催化剂以及用以制备硫化燃料, 可以作为光学增感剂。到目前为止, 在有关镍的硫化物的研究中, 所得粒子主要呈球形颗粒状, 而其它形态的制备研究还很少有报道。本文以NiSO₄·6H₂O和Na₂S₂O₃·5H₂O为原料, 通过聚丙烯酰胺(PAM)吸附在在二氧化硅(SiO₂)纳米球的间隙中, 然后在γ—射线辐照下成功的制得了Ni₃S₂纳米线。

§4.3.1 单分散二氧化硅纳米球的模板制备

Stober 等人提出的在醇介质中用氨催化水解正硅酸乙酯 (TEOS) 以制备单分散的 SiO_2 的方法^[55], 已成为人们研究单分散体系形成机理时普遍采用的实验模型。不仅因为这一方法所得到的颗粒的单分散性好, 尺寸可控, 而且由于 SiO_2 表面的羟基非常适合作为改性的桥梁而使其功能化。如通过包裹各种无机材料、有机和高分子材料。从而弥补了单一成份的不足, 大大扩充了其应用领域。目前已被广泛应用于浓胶体系的光散射、吸附、浸透、新材料、催化、电流变体、粒度标定和色谱等领域^[56]。Stober 方法虽然普遍被采用, 但是制备粒径的重复性不易掌握, 实际粒径与预计粒径的偏差有时 would 超过 50%, 另外也存在分散浓度太低, 反应参数不易控制等问题。

我们在 Stober 等人工作的基础上, 较深入地考察了单分散体系的形成条件、成长机理, 制备出一系列尺寸可控的单分散性的 SiO_2 纳米球。

实验前, 首先将 TEOS 减压蒸馏, 收集 80~95℃ 的馏分, 放在 50ml 的烧瓶内。然后在装有拌器和温度计的 500ml 三口烧瓶内, 依次加入 209.21ml 无水乙醇, 9.67ml 25% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 5.13ml 蒸馏水, 充分混合后, 调节搅拌器转速为 360rpm, 待温度恒定在一定温度以后, 将 11.18ml 的新鲜蒸馏的 TEOS 以 0.5ml/min 的滴加速度加入三口烧瓶中, 使最终混合体系的浓度为: TEOS, 0.2M; NH_3 , 0.5M。反应 4h 后, 得到乳白色的悬浮液。种子聚合实验采取同样的滴加速度向上述悬浮液中加入 22.36ml 的 TEOS 和 3.6ml 的水, 8h 后补加同样量的 TEOS 和水, 反应完毕后, 得到乳白色的悬浮液, 悬浮液于 1500rpm 的离心机上分离后, 倒去上层清液, 将白色的 SiO_2 颗粒超声分散, 并用 10% 的乙醇水溶液洗涤后, 重复离心, 洗涤的步骤, 直到最后的上清液呈中性为止。最后将纯净的 SiO_2 颗粒分散于 10% 的乙醇溶液中, 置于阴凉处。大量的实验表明, 影响粒径及粒径分布的主要因素是: (1) 反应温度; (2) 各填料的浓度配比。由于这不是本文的重点, 在此不作详细讨论。

在上述的配比条件下, 在 9~55℃ 温度的范围内, SiO_2 纳米球的粒径单调增大, 且 SiO_2 颗粒的单分散性明显提高。如图 4-4 分别是实验温度控制在 35℃ (图 4-4a), 28℃ (图 4-4b) 和 16℃ (图 4-4c) 所得 SiO_2 球的 FE-SEM 照片, 我们可以观测到其直径大小分别约为 550nm、450nm 和 100nm 左右。

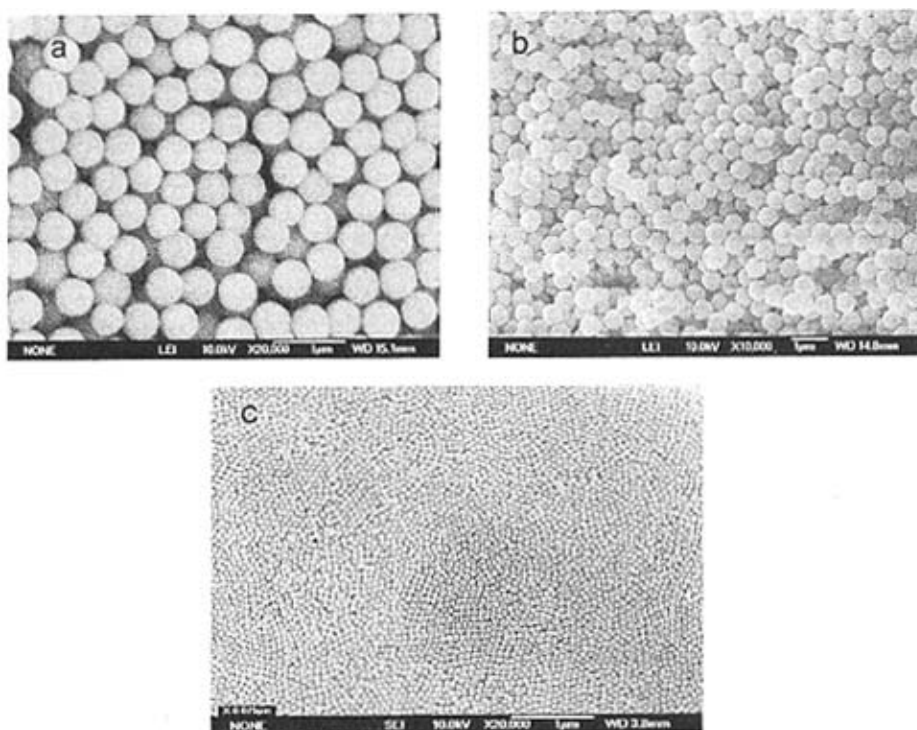


图4-4 在不同的实验温度下制备的 SiO_2 纳米球。a) 35°C ，b) 28°C ，c) 16°C 。

§4.3.2 合成思路的提出

在成功地合成了单分散性 SiO_2 纳米球的基础上，我们试图利用 SiO_2 球间间隙来控制无机化合物的生长。但如果单纯地在 SiO_2 球的间隙中直接引入目标产物，然后除去 SiO_2 模板，最终只可能得到目标产物的纳米颗粒。当然把 SiO_2 纳米球组装成二维有序的结构，在引入某些无机化合物后，然后再除去 SiO_2 模板，可以得到有序的无机化合物的网状结构^[57]。

而在我们实验条件的基础上，如何使 SiO_2 球间的空隙能够串联起来，我们想到了首先在这些空隙里填充上高分子凝胶。先制备成 SiO_2 /高分子模板，然后通过凝胶引入无机离子，使之形成了有利于无机化合物生长的线性通道，再利用 γ -射线辐射来制备预先设计的无机化合物的一维纳米结构。实验最终结果表明，我们的设计思路是成功可行的。

基于上述设计思路，我们首先选择了大小为100nm左右 SiO_2 纳米球，可以计算

出当它们最密堆积时,所得的空隙大约为41nm(图4-5示)。此外,我们选择了高分子PAM凝胶,得到 SiO_2/PAM 模板,这样在常温、常压下,利用 γ -射线成功在合成了 Ni_3S_2 纳米线。

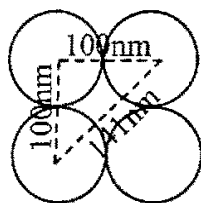


图4-5 100nm左右 SiO_2 纳米球堆积的空隙大小。

§4.3.3 实验部分

1. 制备过程

(1) SiO_2/PAM 模板的制备

称取 2g 上述制备的 SiO_2 纳米球和 4g 化学纯的丙稀酰胺单体 (AM) 放入 20ml 蒸馏水中,在磁力搅拌器室温下强烈搅拌 0.5h 后形成白色的乳状液。再把所得到的混合乳液放在 $2.59 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 辐射场下照射,当总剂量达到 0.8KGy 后取出,辐照后由于 AM 单体聚合成为 PAM,这样我们就到了由 PAM 包裹和填充 SiO_2 纳米球之间的间隙的乳白色 SiO_2/PAM 凝胶状模板。

(2) Ni_3S_2 纳米线的合成

称取 1.31g 化学纯 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.96 g 化学纯 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 加入 15ml 异丙醇和 35ml 的蒸馏水配制成混合溶液,在磁力搅拌器下搅拌混匀。接着将上述 SiO_2/PAM 凝胶模板切成 $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 小片,放入此混合溶液中。待溶胀平衡后,再次放在 $2.59 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 辐射场下照射总剂量达到 48.8KGy 后取出。

待反应完毕后,把所得的模板取出后反复清洗,将其放进 10% HF 酸溶液中浸泡 12h 以除去 SiO_2 模板,然后再在炉子中 300°C 加热 6h 以除去 PAM 模板。最后把得到的黑色沉淀收集起来,用蒸馏水和乙醇多次洗涤后,放在烘箱中烘干。

产物依次用 XRD、TEM、HRTEM、PL 等手段进行表征。

2. 产物表征

物相进一步的确定是通过 X-射线粉末衍射进行的。图 4-6 是最终样品的 XRD

花样。根据衍射峰的位置计算出的 d 值与标准卡片(JCPDS 卡片 No. 44-1418 晶胞参数: $a=5.745\text{\AA}$, $c=7.135\text{\AA}$) rhombohedral 相的 heazlewoodite 结构的 Ni_3S_2 完全相吻合。没有其他硫化镍的衍射峰出现, 说明制备的产品相对比较纯净。

图 4-7a 是我们所选用的 SiO_2 纳米球的 FE-SEM 照片, 通过照片, 我们可以看出所制备的 SiO_2 球大小在 100nm 左右, 单分散性好, 且较均匀。图 4-7b 是制备的 SiO_2/PAM 模板, 由此可以看出 PAM 包裹和填满了所有 SiO_2 纳米球之间的间隙, 从而形成了有利于无机化合物线性生长通道。

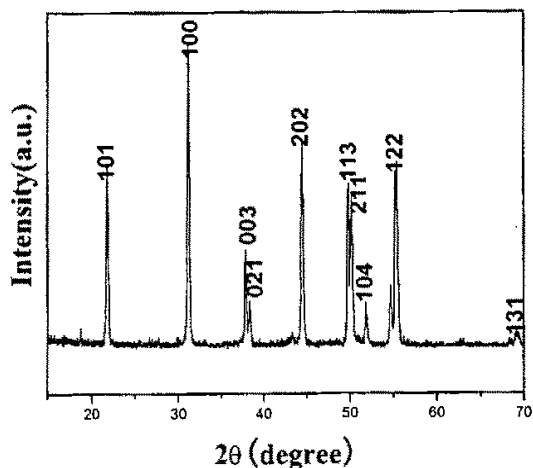
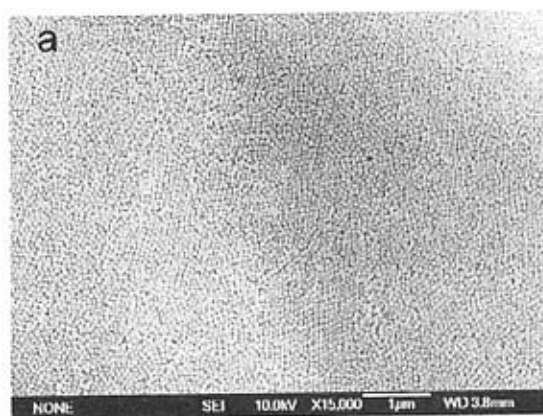


图4-6 所得产品 Ni_3S_2 纳米线的XRD花样。



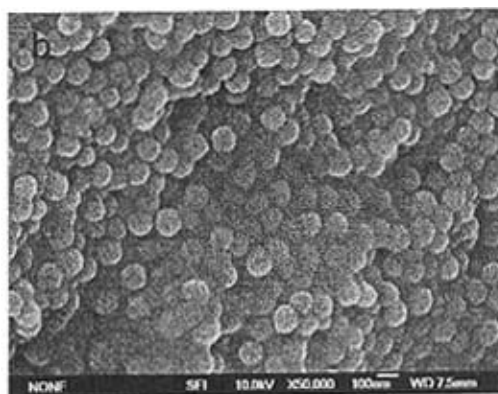
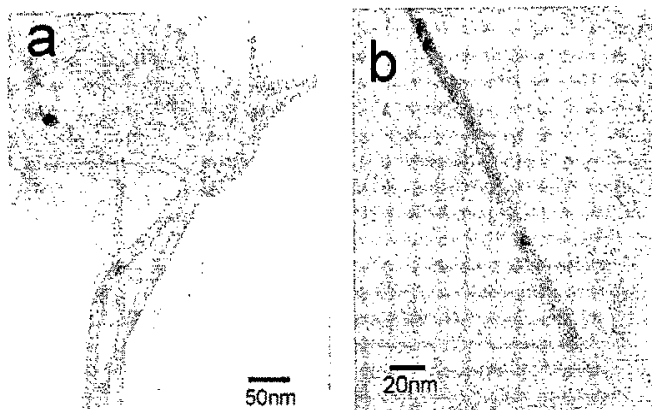


图4-7 a) 实验所选用的SiO₂纳米球, b) 所制备的SiO₂/PAM模板。

样品的形貌和结构是通过 TEM 观测的, 所得照片 (图 4-8a) 表明所得到的产品 Ni₃S₂ 是由缠绕的弯曲的纳米线所组成, Ni₃S₂ 纳米线的长度约为 15 μ m, 直径约为 14nm。图 4-8b 是一条 Ni₃S₂ 纳米线 TEM 照片, 图 4-8c 是选取其中一段的 HRTEM 照片。Ni₃S₂ 纳米线的结构信息是通过 ED 花样 (图 4-8c 中右上角) 和矩形部分放大的 HRTEM 照片 (图 3-8c 右下角) 提供的。非常清晰的晶格条纹证实了产品是由单晶组成的, 通过测量晶格条纹之间的间距为 0.359nm, 这个与 (002) 晶面的间距相对应。ED 花样的衍射斑点同时也表明了纳米线是沿着[112]轴取向生长。



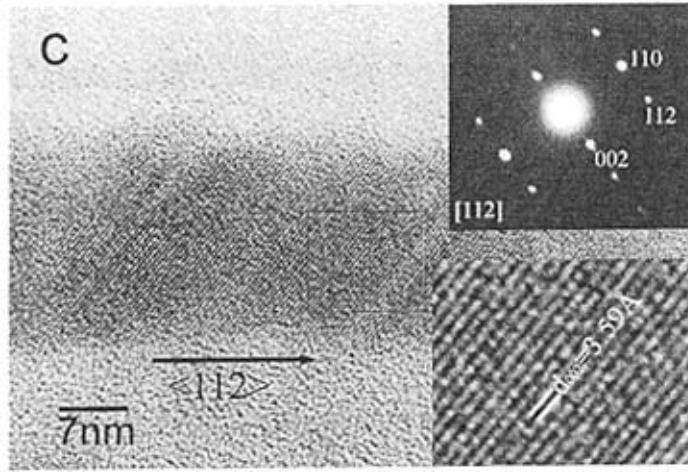


图4-8 a) 所得产品 Ni_3S_2 纳米线的TEM照片, b)单根 Ni_3S_2 纳米线的TEM照片, c)产品 Ni_3S_2 纳米线的HRTEM照片、矩形放大照片(右下角)和ED花样(右上角)。

3. 产品的光学性能

为了探讨产品的光学性质,我们做了荧光光谱(PL)测试,其通过光激发光谱仪测量的。图4-9是所得产品 Ni_3S_2 纳米线的荧光光谱图,在激发光源的波长为332nm时,我们在418nm处得到一个非常强而且宽的发光。

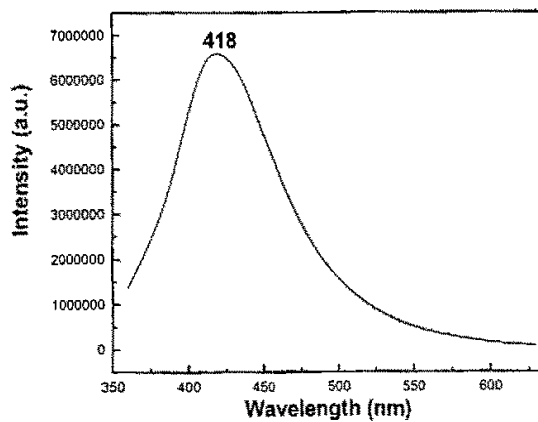
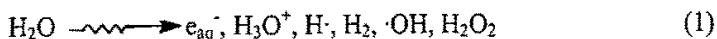


图4-9 所得产品 Ni_3S_2 纳米线的荧光光谱图。

§4.3.4 结果讨论

辐射过程形成硫化物纳米晶的机理目前已经很清楚了, 首先水在 γ -射线辐照下产生水合电子:



然后 Ni^{2+} 在水合电子的还原作用下生成不稳定的低价 Ni^{+} ^[58, 59]:



在水合电子的作用下, 硫代硫酸根离子同样被还原释放出 S^{2-} ^[60-62]:



因此, Ni_3S_2 可以通过下面方程式所形成:



虽然整个还原过程看似很复杂, 但是最终在方程(2), (3), (4)和(5)之间建立新的化学动态平衡, 以保证 Ni_3S_2 的顺利生长。

§4.4 本章小结

1. 采用 γ -射线辐照方法, 以阳离子表面活性剂 CTAB 为生长结构辅助剂, 在常温常压下通过简单的氧化还原反应成功地合成了单分散性的指南针状纳米单晶 Mn_3O_4 。到目前, 也是首次报道这种独特的形貌结构。这也为辐射法制备半导体氧化物一维纳米结构提供了一个有趣的范例, 为以后的科研工作者提供了具有一定参考价值的合成新思路。
2. 利用直径为 100nm 左右的 SiO_2 纳米球所堆积的空隙, 在其空隙中首先填入 PAM 凝胶, 合成了 SiO_2/PAM 模板, 然后将该模板放入含有 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡至溶胀平衡, 最后把溶液放进钴源室里辐照, 通过 HF 溶液浸泡和高温加热的方法依次除去 SiO_2/PAM 模板, 最终成功地制备出 Ni_3S_2 单晶纳米线。这是辐射途径制备半导体化合物一维纳米结构的一个创新点, 其不足之处在于产率比较低。如果今后能够进一步改进合成工艺/或条件,

提高产物的产率, 很有希望获得更大的应用。也为今后利用辐射法合成其它一维纳米结构打下良好的基础, 这也是我们一直在努力追求的。

参考文献

- [1] S. M. Prokes, K. L. Wang, *MRS Bull.* 1999, 24 (8), 13;
- [2] Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 4850;
- [3] M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Tinkham, H. Park, *Science* 2001, 291, 283.
- [4] B. R. Martin, D. J. Dermody, B. D. Reiss, M. Fang, L. A. Lyon, M. J. Natan, T. E. Mallouk, *Adv. Mater.* 1999, 11, 1021.
- [5] Z. Zhang, D. Gekhtman, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1659.
- [6] C. R. Martin, D. T. Mitchell, *Electroanal. Chem.* 1999, 21, 1.
- [7] V. M. Cepak, C. R. Martin, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1363.
- [8] Y. J. Han, J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 2000, 12, 2068.
- [9] M. H. Huang, A. Choudrey, P. Yang, *Chem. Commun.* 2000, 1063.
- [10] M. J. Edmondson, W. Zhou, S. A. Sieber, I. P. Jones, I. Gameson, P. A. Anderson, P. P. Edwards, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1608.
- [11] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* 1993, 361, 333.
- [12] D. Ugarte, A. Chatelain, W. A. Heer, *Science* 1996, 274, 1897.
- [13] S. Bhattacharya, S. K. Saha, D. Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 3896.
- [14] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *Chem. Mater.* 2001, 13, 2753.
- [15] J. J. L. M. Cornelissen, R. Heerbeek, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Adv. Mater.* 2002, 14, 489.
- [16] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Nature* 1998, 391, 775.
- [17] Y. Eichen, E. Braun, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Acta Polym.* 1998, 49, 663.
- [18] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.* 2001, 617.
- [19] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 257.
- [20] C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* 2002, 14, 80.
- [21] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1775.

- [22] L. Huang, H. Wang, Z. Wang, A. Mitra, K. N. Bozhilov, Y. Yan, *Adv. Mater.* 2002, 14, 61.
- [23] S. Liu, J. Yue, A. Gedanken, *Adv. Mater.* 2001, 13, 656.
- [24] Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, Z. Y. Chen, *Adv. Mater.* 1999, 11, 850.
- [25] Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, Z. Y. Chen, *Chem. Mater.* 1999, 11, 545.
- [26] J. J. Zhu, X. H. Liao, X. N. Zhao, H. Y. Chen, *Mater. Lett.* 2001, 49, 91.
- [27] V. V. Pankov, *Ceram Int.*, 1988, 14, 87.
- [28] T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.*, 1996, 163, 158.
- [29] W. M. Wang, Y. N. Yang, J. Y. Zhang, *Appl Catal A.*, 1995, 133, 81.
- [30] I. Metil, *Mod. Paint Coat*, 1982, 72, 49.
- [31] C. H. Hare, M. G. Fernald, *Mod. Paint Coat*, 1984, 74, 40.
- [32] L. Sanchez, J. P. Pereira-Ramos, *Electrochim Acta*, 1997, 42, 531.
- [33] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science*, 2001, 291 (5510), 1947.
- [34] G. Gautam, A. C. Govindaraj, N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 2002, 351, 189.
- [35] F. A. Sagheer, M. A. Hasan, L. Pasupulety, *J. Mater. Science Lett.*, 1999, 18, 209.
- [36] E. R. Stobbe, B. A. Boer, J. W. Geus, *Catalysis Today*, 1999, 47, 161.
- [37] L. W. Guo, H. J. Ko, H. Makino, *J. Crystal Growth*, 1999, 205, 531.
- [38] R. Q. Zhang, T. S. Chu, H. F. Cheung, *Mater. Science and Engin. C*, 2001, (16), 31.
- [39] Y. C. Zhu, C. X. Ding, *NanoStructured Mater.* 1999, 11 (3), 427.
- [40] C. S. Lu, K. S. Susanta, *J. Sol-Gel Science and Technology* 2001, (20), 27.
- [41] M. C. Bernard, L. G. A. Hugot, B. V. Thi, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140, 3065.
- [42] Y. Li, X. Li, Z. X. Deng, B. Zhou, S. Fan, J. Wang, X. Sun, *Angew. Chem.* 2002, 114, 343.
- [43] X. Chen, H. Xu, N. Xu, *et al. Inorg. Chem.* 2003, 42 (9), 3100.
- [44] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, *Science* 2001, 292, 479.
- [45] C. Ye, G. Meng, Z. Jiang, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (51), 15180.
- [46] M. Remskar, A. Mrzel, A. Jesih, *et al. Adv. Mater.*, 2002, 14 (9), 680.
- [47] Y. D. Li, X. L. Li, R. R. He, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (7), 1411.

- [48] M. Brorson, T. W. Hansen, J. H. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11582.
- [49] S. H. Yu, M. Yoshimura, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12 (4), 277.
- [50] X. H. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Y. Zhu, W. He, Y. T. Qian, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1278.
- [51] P. Zhang, L. Gao, *Langmuir*, 2003, 19, 208.
- [52] P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang, *et al. J. Cryst. Growth* 2003, 254, 235.
- [53] M. Mo, J. Zeng, X. Liu, *et al. Adv. Mater.* 2002, 14 (22), 1658.
- [54] Y. U. Jeong, A. Nthiram, *Inorg Chem.*, 2001, 40, 731.
- [55] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26, 62.
- [56] 董鹏, 自然科学进展, 2000 (3), 10, 201.
- [57] Z. B. Lei, J. M. Li, Y. X. Ke, Y. G. Zhang, H. C. Zhang, F. Q. Li, J. Y. Xing, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2930.
- [58] R. Janes, A. D. Stevens, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Araday Trans1* 1989, 85, 3973.
- [59] P. N. Moorthy, J. J. Weiss, *Nature* 1964, 201, 1317.
- [60] R. L. Eager, D. S. Mahadevappa, *Can. J. Chem.* 1965, 43, 614.
- [61] A. J. Elliot, D. R. Mccracken, G. V. Buxton, N. D. Wood, *J. Chem. Soc Faraday Trans* 1990, 86, 1539.
- [62] G. V. Buxton, D. C. Walker, *Radiat. Phys. Chem* 1984, 23, 207.

第五章 表面活性剂辅助辐射法制备二元和三元

硫化物纳米球

§5.1 表面活性剂的基本概念

表面活性剂在国际上具有“工业味精”之称，用途极广。除了在日用化学工业中（洗涤剂和化妆品）的大量应用外，也广泛用于其它生产实际，如石油、煤炭、矿冶、机械、纺织、医药等工业及农业生产中。近年来，表面活性剂在材料的制备中也扮演了一个重要角色。

表面活性剂分子一般是由非极性的、亲油（疏水）的碳氢链部分和极性的、亲水（疏油）的基团共同构成的，具有又亲油又亲水的两亲性质。按亲水基的离子性或非离子性，可把表面活性剂分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂^[1]。

表面活性剂在溶液中（超过一定浓度时）会从单体（单个离子或分子）缔合成为胶态聚集物，即形成胶团。溶液性质发生突变时的浓度，亦即形成胶团时的浓度，称为临界胶团浓度（简写为cmc）。关于胶团的形成，目前主要有两种模型：一种是把胶团化看成是相分离，称为相分离模型。另一种是应用质量作用定律，把胶团形成看成是单个离子或分子与胶团处于缔合一解离平衡之中，称为质量作用模型。在浓度不很大，而且没有其它添加剂及加溶物的溶液中，胶团大多呈球形^[2, 3]。在有些情况下，胶团的形状则是不对称的^[4]，或呈扁园状，甚至盘状^[5]。在十倍于cmc获更大的浓溶液中，胶团一般是非球状的。Debye根据光散射实验结果，提出了棒状胶团模型。这种棒状胶团具有一定的柔顺性，可象蚯蚓一样运动^[6-8]。随着溶液浓度不断增加，棒状胶团聚集成束，周围是溶剂^[9]。当浓度更大时，就形成巨大的层状胶团。若在表面活性剂浓水溶液中加入适量的油（非极性溶剂），则可能形成微乳状液，形成与上述结构相反的“反相胶束”。

§5.1.1 表面活性剂对结晶过程的影响

表面活性剂对结晶过程的影响主要分为以下三个方面^[10]：

1. 对晶核形成的影响

晶核的形成是结晶的第一步。据热力学计算，体系中最初形成的胚芽必须长到大于成核的临界尺寸时才能稳定存在而不至于自行消失。一般认为胚芽形

成的自由能降低值必须达到该晶核表面能的1/3, 才能越过表面能垒, 形成稳定的晶核。所以, 单位表面能小的晶面所围成的晶核出现几率较大。而表面活性剂能显著地改变溶液的表面自由能, 并能被选择性地吸附在固体表面上改变固体表面的热力学性质。因此, 对晶核的形成会产生各种影响。研究表明, 表面活性剂对成核主要有以下影响: 改变成核条件; 影响成核速率; 影响晶核外形; 影响结晶组分。

2. 对晶体生长过程的影响

结晶的第二步骤是以晶核作为结晶的核心, 逐渐长大成为宏观的晶粒。表面活性剂主要从两个方面对晶体的生长过程产生影响。一是对不同晶面生长速率的影响。由于表面活性剂在不同晶面上的吸附程度不同, 因而对不同晶面的生长速率影响不同^[11, 12]。二是对晶体尺寸和生长习性的影响。溶液中加入某些添加物常常导致晶体生长形态的改变, 这种效应大部分是由于晶面对添加物的选择性吸附作用, 改变了比表面能, 从而改变晶面的相对生长速率, 使晶体的形态改变的^[13]。

3. 表面活性剂对晶体生长机制的影响

表面活性剂影响晶体生长方式主要有三种: 进入晶体; 选择性吸附在一定界面上; 改变晶面对介质的表面能。近来, 人们已深入到采用特别设计的表面活性剂来控制结晶机制的阶段^[14]。

§5.1.2 表面活性剂与纳米材料的制备

表面活性剂最重要的两个特征是在界面上吸附的趋向性和在各种条件下形成具有各种结构的分子聚集体, 如胶束、反胶束、微乳、LB膜、双层类脂膜、囊泡、脂质体等^[15]。表面活性剂的聚集效应可以产生作为加溶的中心和某些化学反应的微区, 是制备纳米颗粒的最佳方法之一^[16]。表面活性剂聚集体对表面活性剂溶液的流变特性有很大的影响。表面活性剂聚集体由于其尺度在纳米范围, 因而表现出既不同于分子特性又不同于体相特性的介观物质的特有性质^[17]。

值得指出的是, 随着对表面活性剂分子的深入研究, 人们发现表面活性剂分子并不是仅在水溶液中才能应用。近来有人提出部分氟化的烃链在某些极性溶剂中也可以缔合形成胶束^[18], 还发现这些氟烷烃在有机介质中还可形成稳定的“双层式”聚集体^[19]。

另外, 长期以来, 人们一直认为表面活性剂分子的聚集现象仅仅局限于水溶液里, 因为水溶液中无处不在的三维氢键网络对于疏水效应来说是一个良好的条件^[20]。然而在70年代初, Ray所提出的关于表面活性剂分子在极性非水溶液中发生聚集的报道, 对传统观念提出了挑战^[21]。现在, 胶束在胍类、硝酸乙铵、甲酰胺、甘油、乙二醇以及熔融的氯化吡啶中的形成都有实验证实^[22-24]。

在广泛进行文献调研的基础上, 我们选定以二元硫化物 (ZnS, CdS) 和三元硫化物 (ZnCdS) 作为制备对象, 设计了在水溶液中加入非离子型表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 来辅助的辐射法合成的路线。

§5.2 PVP辅助的辐射法合成ZnS纳米球

硫化锌 (ZnS) 是一种典型的II-VI 族半导体化合物, 是一种主要的半导体发光材料, 禁带宽度达 $368\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其显示出许多特异的光电性能, 在光致发光、电致发光、磷光体、传感器、红外窗口材料、光催化等许多领域有着广泛的用途^[25, 26]。

近几年来, 制备均分散的硫化锌已有报道。Williamms等人^[27] 用加热分解硫代乙酰胺的方法制备了粒径是微米级的均分散的ZnS。钱逸泰实验组^[28] 利用水热法在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用 Na_2S 与 $\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应制得了立方型的ZnS, 平均粒径为 6nm , 在 $400\sim 500\text{cm}^{-1}$ 有良好的红外透射。郭广生实验组^[29] 研究了反应温度、时间、pH值等参数对ZnS颗粒分散的影响, 制备了 $50\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 的ZnS 微粒。Li, J. P.等人^[30] 用水热法制备出了蜂窝状结构的ZnS 纳米片。Huang, F.等人^[31] 通过水热法制备出直径约 2nm 的ZnS纳米晶, 并研究了它的形成机理。

本文是以PVP作表面活性剂, 利用 γ -射线, 在常温常压下以PVP球形胶团核心为生长基点, 制备出直径为 100nm 左右的单分散性的ZnS纳米球。

§5.2.1 实验过程

1. 制备过程

分别称取分析纯 1.36g 的 ZnCl_2 , $2.48\text{gNa}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.75g 的 PVP, 将其溶解于 50ml 蒸馏水中, 待溶解完全之后, 在室温下磁力搅拌器强烈搅拌一个小时, 再加入 15mL 自由基清除剂-异丙醇。最后把所得到的透明溶液送入活度为 $2.22\times 10^{15}\text{ Bq}$ ^{60}Co γ -射线源室中, 在剂量率 50Gy/min 下辐照总剂量达 100KGy 的剂量。辐照后, 生成的白色沉淀经过离心收集, 再用蒸馏水和乙醇混合溶剂多

次洗涤以除去 PVP 和其它杂质, 最后将产品放在烘箱中烘干待测。

产物依次用 XRD、TEM、XPS 等手段进行表征。

2. 产物表征

物相进一步的确定是通过室温的 X-射线粉末衍射进行的, 图 5-5 是样品 ZnS 纳米球的 XRD 花样, 根据衍射峰的位置计算出的 d 值与标准卡片(JCPDS card No. 79-0043 晶胞参数: $a=5.318\text{\AA}$)面心立方的闪锌矿结构的 ZnS 完全相吻合。三个较强的衍射峰分别在 $2\theta=28.9^\circ$, 48.1° 和 56.6° 处对应于晶面分别是(111), (220)和(311)。由图可以看出, 没有其他任何的杂质峰, 表明产物很纯, 并且衍射峰的宽化比较严重说明产物的晶粒非常小。

为了研究 ZnS 纳米球的表面组成和元素价态, 我们对样品进行了 X-射线光电子能谱(XPS)分析, 测试分析是在 Vgescalab MKII X-射线能谱仪上进行的, 所采用的非单色的 Mg-K α 射线作为激发源。图 5-2 为 XPS 的分析结果, 从图 5-2b Zn2p 电子结合能谱可以看出, 所测得的 Zn2p $^{3/2}$ 的结合能(1022.80 eV)和文献中的二价锌离子的标准值一致, S2p 轨道上的电子结合能(图 5-2c)为 162.70eV, 是化合物中硫的特征峰^[32]。结果表明所得产品为 ZnS。

样品的形貌是通过 FE-SEM 观测的, 所得照片(图 5-3)表明产品 ZnS 是单分散性纳米球组成的, 大小在 100nm 左右。样品进一步的形貌和结构可由 TEM 照片和 ED 花样所提供, 图 5-4a 是样品 ZnS 的 TEM 照片, 从照片中, 我们更加清晰地观测到 ZnS 纳米球的单分散性和大小, 这与 FE-SEM 图片相吻合。图 5-4b 的是所得样品的 ED 花样, 由此可以根据多晶衍射环相应的半径比得出由里向外的三个衍射环的晶面指数分别是(111)、(220)和(311)。说明所得样品的纳米球是由多晶的小晶粒堆积而成。

为了研究辐照时间或者辐照剂量对 ZnS 纳米球大小的影响, 我们又做了四个不同辐照剂量的对比试验。在上述相同的条件下, 从 12~30 小时范围取四个辐照时间点; 对应的辐照剂量分别为 66.53KGy, 99.79KGy, 133.06KGy 和 166.33KGy。所得样品 TEM 照片如图 5-5 所示, 四个不同的辐射剂量分别对应图 5-5 的 a、b、c 和 d。从图可以看出, 随着辐照剂量的不断增大, ZnS 纳米球中大球的个数稍微有些增加, 同时, 可以看出在前段时间(12-20 小时)变化比较明显。这也证实了 ZnS 成核大小还受 PVP 胶团的影响。

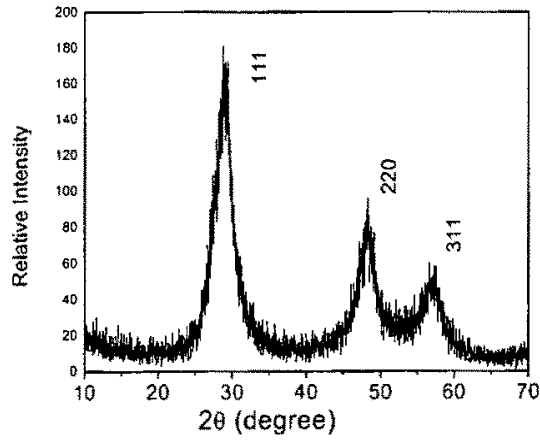


图5-1 所得样品ZnS纳米球的XRD 花样。

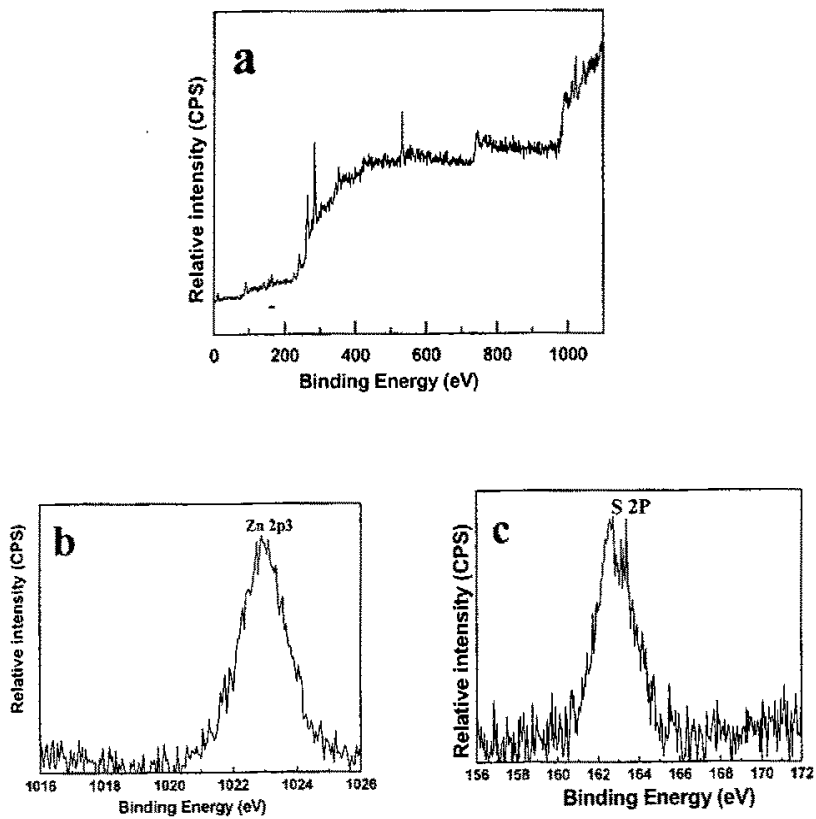


图 5-2 所得样品 ZnS 纳米球的 a) XPS 能谱的全谱图,

b) Zn2p 和 c) S2p 轨道上的电子结合能谱。

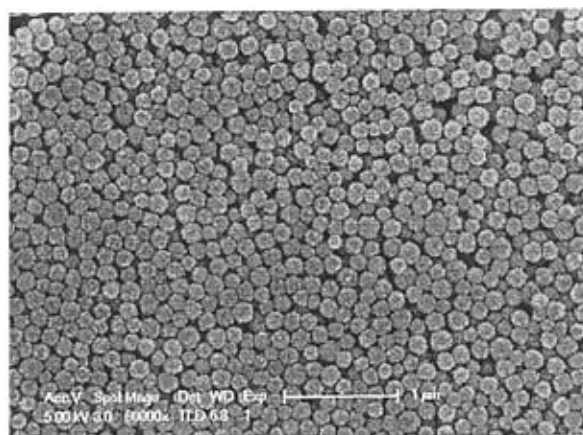


图5-3 所得样品ZnS纳米球的FE-SEM照片。

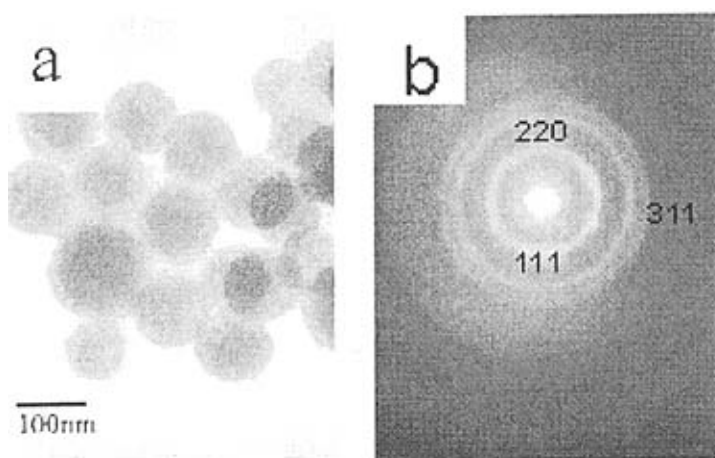


图5-4 所得样品ZnS纳米球的a) TEM照片, b) ED花样。

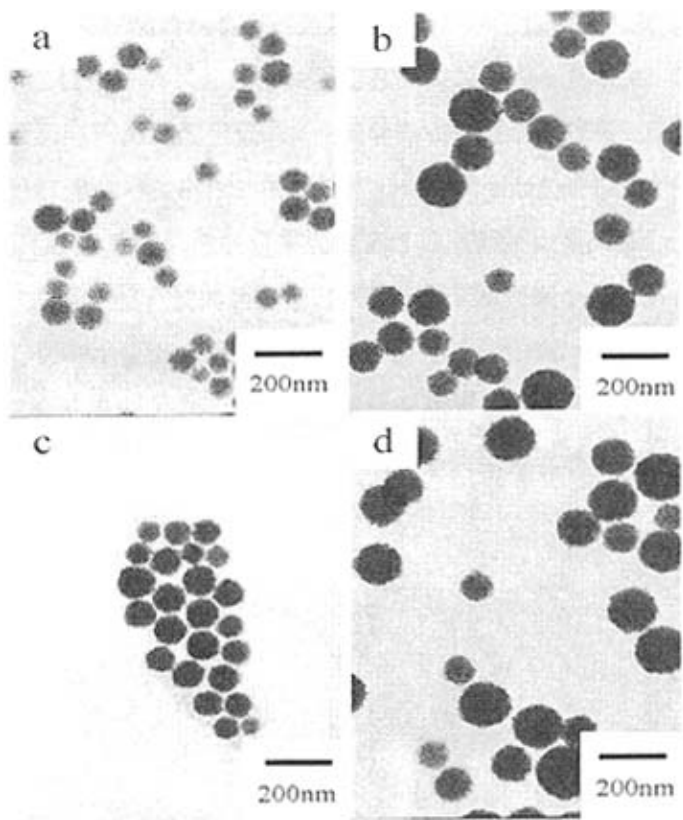
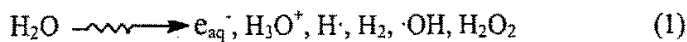


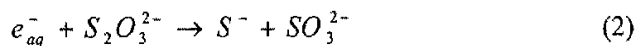
图5-5 不同辐照剂量所制备的ZnS纳米球的TEM照片：a) 66.53KGy, b) 99.79KGy, c) 133.06KGy, d) 166.33KGy。

§5.2.2 形成机理探讨

ZnS纳米晶的形成过程已经很清楚了，其形成过程主要是，首先水在 γ -射线的作用下产生水合电子：



然后硫代硫酸根离子在水合电子的还原下缓慢地释放出 S^{2-} ：



最后 S^{2-} 与溶液中的 Zn^{2+} 反应生成 ZnS 沉淀：



在这里，形成 ZnS 纳米球最关键的因素是非离子型表面活性剂 PVP 的作用。在适当的浓度下，PVP 在溶液中会形成球形胶团和胶束，这些胶束会将水合电子

还原生长的 ZnS 晶粒团簇包裹在内。在其内部，由于生长空间和 ZnS 晶粒的数量受到限制，成核中心的尺寸就会被限定在一定范围内不再长大，所以能够形成单分散的纳米级球形晶粒的团聚物。而胶体则在热运动过程中，或者在溶液界面处以及离心等过程中释放出内部的成核中心，使其逐渐的、稳定的生长。整个过程如图 5-6 所示，这样，溶液中生成的 ZnS 团簇就不大量聚集，生成大的颗粒而成为沉淀。同时，由于胶体具有一定的稳定性，从而减小了外界的扰动对于成核中心生长的影响，也减小了对于 ZnS 团簇生长的影响。这样，在胶体的“生长控制”和“释放控制”之下，形成了接近与理想的合适条件（如扩散控制、分子吸附、晶格生长、无扰动等）。球性的 ZnS 晶粒团簇就能够比较稳定的生长，从而表现出很强的规律性。

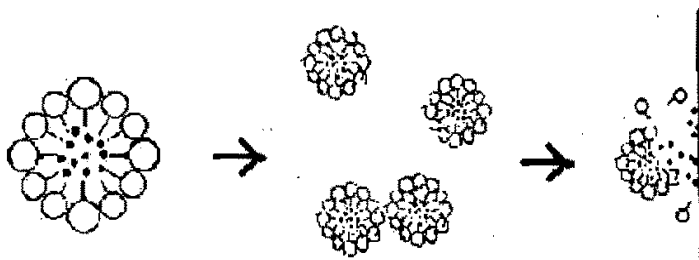


图 5-6 PVP 胶束的生成及 ZnS 晶粒成核中心的释放过程示意图

如果没有加入表面活性剂，溶液中的成核中心的生长和扩散、吸附就容易受到外界因素的扰动，其自身生长也不易控制，从而引起 ZnS 晶粒簇的聚集长大，只能生成大量的颗粒沉淀。

§5.3 PVP辅助的辐射法合成CdS纳米球

§5.3.1 实验过程

实验过程与上述 ZnS 纳米球的制备过程类似。即：称取分析纯 0.228g CdCl_2 ，0.496g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.7g 的 PVP，然后溶解于 20ml 蒸馏水中，待溶解完全之后，把它放在磁力搅拌器上在室温下强烈搅拌一个小时，再加入 15mL 自由基清除剂丙醇。最后把所得到的透明的溶液送入活度为 $2.22 \times 10^{15} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ γ -射线源室中，在剂量率 50Gy/min 下辐照总剂量达 100K Gy 的剂量。辐照后，把生成的黄色沉淀经过离心收集起来，再用蒸馏水和乙醇多次洗涤以除去反应后的 PVP 和其他杂质，最后把它放在烘箱中烘干。

产物依次用 XRD、TEM 等手段进行表征。

§5.3.2 产物表征

物相进一步的确定是通过室温的 X-射线粉末衍射进行的, 图 5-7 是最终样品的 XRD 花样, 根据衍射峰的位置计算出的 d 值与标准卡片(JCPDS card No. 80-0019 晶胞参数: $a=5.811\text{\AA}$)面心立方结构的 CdS 完全相吻合。三个较强的衍射峰分别在 $2\theta=26.5^\circ$, 44° 和 51.7° 处对应于晶面分别是(111), (220)和(311)。由图可以看出, 没有其他任何的杂质峰说明产物很纯, 并且衍射峰的宽化比较严重说明产物的晶粒非常小。

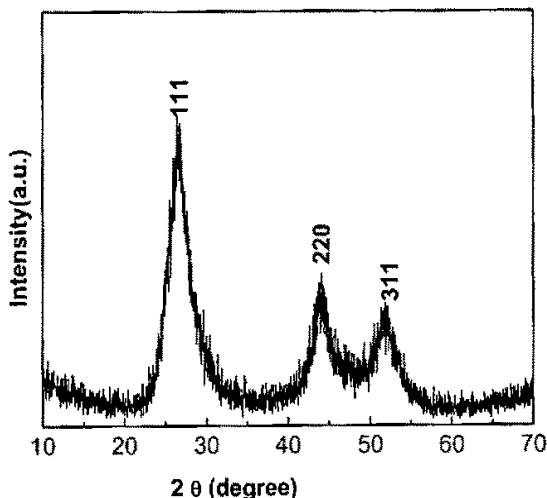


图5-7 所得样品CdS纳米球的XRD花样。

图 5-8a 和 b 分别是所制备的样品 CdS 纳米球的 TEM 照片和 ED 花样, 从 TEM 照片我们可以看出, 所制备的样品基本上是由单分散的纳米小球组成, 大小约为 50nm。在相同的条件下, 所制备的 CdS 纳米球要比 ZnS 纳米球小的多, 并且球的均匀性更好, 这可能与 CdS 本身的物性有关, 同时我们认为可能 PVP 胶团在包裹 Cd 离子时形成的成核空间可能更小一些。由 ED 花样可知, 我们可以根据多晶衍射环相应的半径比得出由里向外的三个衍射环的晶面指数分别是 (111)、(220) 和 (311)。说明所得样品的纳米球是由多晶的小晶粒堆积而成。

CdS纳米球的形成过程及反应机理和ZnS纳米球的形成过程及反应机理完全类似, 在这里, 就不一一赘述。

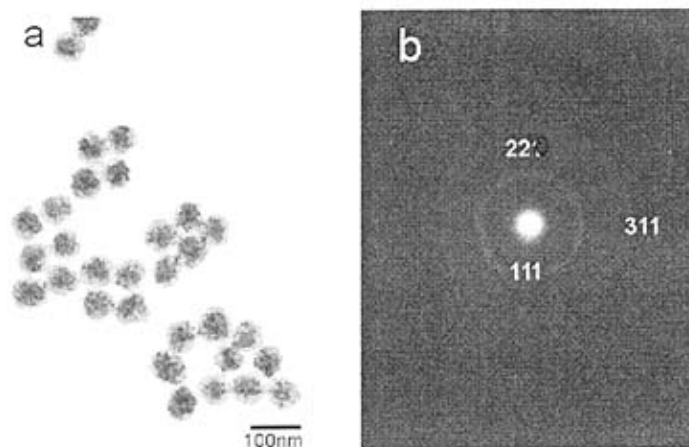


图5-8 所得产品CdS纳米球的a) TEM照片, b) ED花样。

§5.4 PVP辅助的辐射法合成 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球

§5.4.1 实验过程

分别称取分析纯 0.341g ZnCl_2 、0.571g CdCl_2 、2.48g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8g 的 PVP, 将其溶解于 50ml 蒸馏水中, 待溶解完全之后, 把它放在磁力搅拌器上在室温下强烈搅拌一个小时, 再加入 15mL 自由基清除剂异丙醇。最后把所得到的透明的溶液送入活度为 2.22×10^{15} Bq ^{60}Co γ -射线源室中, 在剂量率 50Gy/min 下辐照总剂量达 100KGy 的剂量。辐照后, 把生成的沉淀经过离心收集起来, 再用蒸馏水和乙醇多次洗涤以除去反应后的 PVP 和其他杂质, 最后把它放在烘箱中烘干。

产物依次用 XRD、TEM、XPS、WD-XRF 和 PL 等手段进行表征。

§5.4.2 产物表征

物相进一步的确定是通过室温的X-射线粉末衍射进行的, 图5-9是最终样品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的XRD花样, 根据衍射峰的位置计算出的d值与前面所得的 ZnS 和 CdS 的XRD花样作对比, 我们可以推断出所制备的样品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球晶格也属于面心立方结构。三个较强的衍射峰分别在 $2\theta=26.9^\circ$ 、 44.2° 和 52° 处对应于晶面分别是(111), (220)和(311)。因为在晶胞中面心立方的部分Cd原子被Zn原子所取代, 所以晶格与CdS相比发生一点畸变。由图可以看出, 没有其他任何的杂质峰说明产物很纯, 同时也证实了所制备的产品是单一的化合物而不是混合物, 并且衍射峰的宽化比较严重说明产物的晶粒非常小。

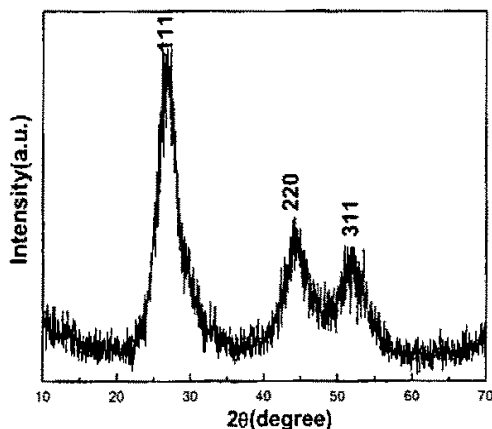
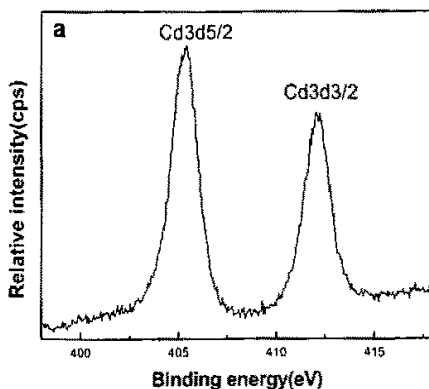


图 5-9 所得样品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的 XRD 花样。

为了研究所制备的 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的表面组成和元素价态，我们对样品进行了 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析，图 5-10 为 XPS 的分析结果。从图 5-10a 的 Cd3d 的结合能轨道上的电子结合能谱可以看出，所测得的 $\text{Cd}3\text{d}^{5/2}$ 的结合能为 405.35eV 以及 $\text{Cd}3\text{d}^{3/2}$ 的结合能为 412.15eV，这与文献中的二价镉离子的标准值一致，从图 5-10b 的 Zn2p 的结合能轨道上的电子结合能谱可以看出，所测得的 $\text{Zn}2\text{p}^{3/2}$ 的结合能为 1022.65eV 和文献中的二价锌离子的标准值一致，S2p 轨道上的电子结合能 (图 5-10c) 为 161.65eV，是化合物中硫的特征峰^[32]。并且实验结果显示 Cd、Zn 和 S 三个元素的原子比约为 0.81: 0.19: 1，因此，所得产品的分子式可写成 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 。



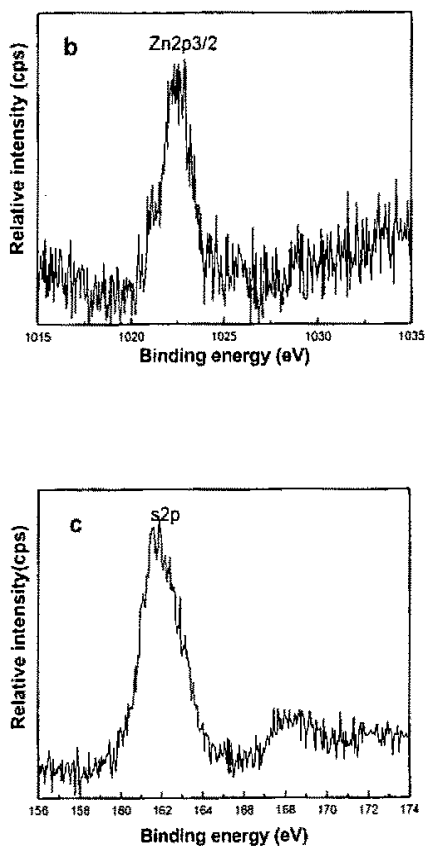


图 5-10 所得 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球产品的 a) $\text{Cd}3\text{d}$,

b) $\text{Zn}2\text{p}$ 和 c) $\text{S}2\text{p}$ 轨道上的电子结合能谱。

为了进一步确定所制备的样品的元素组成和元素比,我们又做了波长色散性 X-射线荧光分析 (WD-XRF) 研究,其是在型号为 Sequentiac 的 X-射线荧光分光计上操作的。主要是用来进行化合物的元素定性和定量分析,图 5-11 是分析结果的谱图。由图 5-11a 可知,我们在 $0\sim 60^\circ$ 之间分别得到 $\text{CdK}\alpha$, $\text{CdK}\beta$, $\text{ZnK}\alpha$ 和 $\text{ZnK}\beta$ 四条谱线,从图 5-11b 可知,在 $109\sim 112^\circ$ 之间得到了 $\text{SK}\alpha$ 的谱线,从而进一步证实了所制备样品含有 Cd、Zn 和 S 三中元素,并且根据他们的质量比换算成原子数比的结果基本上与 XPS 的结果相吻合。

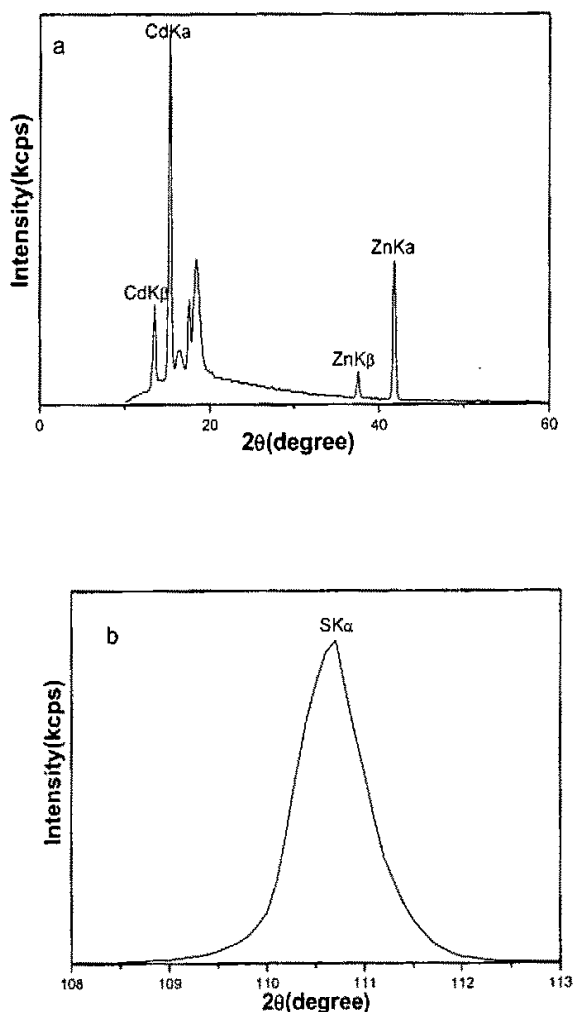


图 5-11 所得产品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的 WD-XRF 谱图。

a) CdK α , CdK β , ZnK α 和 ZnK β , b) SK α 谱线。

样品的形貌是通过 FE-SEM 观测的, 所得照片 (图 5-12) 表明所得到的产品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 基本上是单分散性纳米球组成的, 大小平均约为 150nm 左右。样品进一步的形貌和结构可由 TEM 照片和 ED 花样所提供, 图 5-13a 是所得样品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的 TEM 照片, 从照片中, 我们更加清晰地观测到 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的单分散性和大小, 与 FE-SEM 图片相吻合。图 5-13b 的是所得样品的 ED 花样, 由此我们可以根据多晶衍射环相应的半径比得出由里向外的三个衍射环的晶面指数分别是 (111)、(220) 和 (311)。说明所得样品的纳

米球是由多晶的小晶粒堆积而成。在这里,我们认为镉离子与硫离子结合的能力要大于锌离子与硫离子的结合能力,虽然反应同时进行,但是首先是镉离子与硫离子结合形成面心立方结构的晶胞,进而锌离子部分取代镉离子的位置,占据一席之地。最终形成了 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 这种镉多锌少的化合物。当然其它可能因素有待进一步研究与探讨。

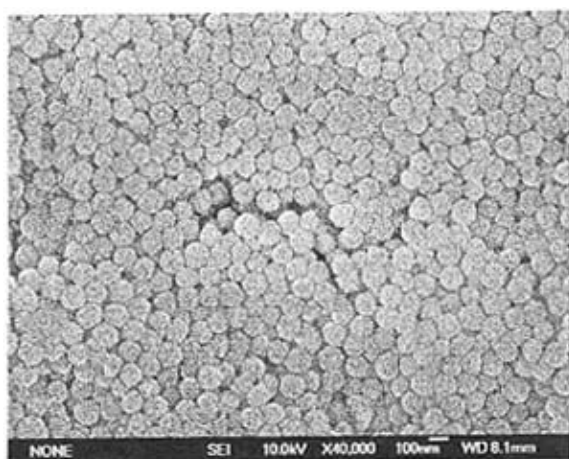


图 5-11 所得产品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的 FE-SEM 照片。

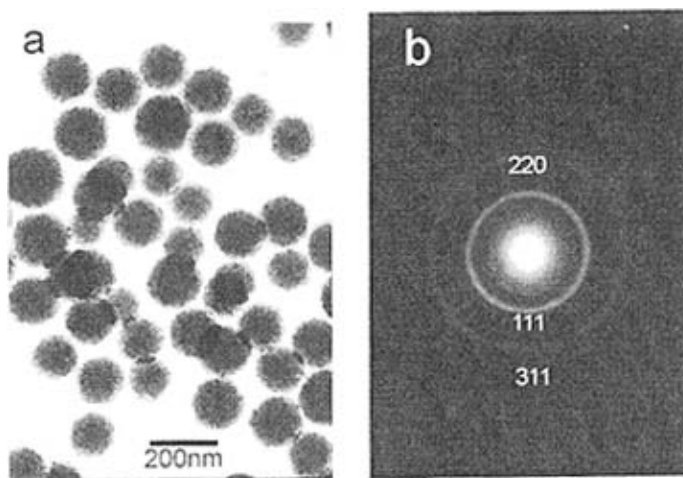


图 5-12 所得产品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的 a) TEM 照片和 b) ED 花样。

§5.4.3 产品的光学性能

产品的荧光光谱是通过光激发光谱仪 (PL) 测量的,图 5-13 是所得产品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的室温荧光光谱图,在激发光源的波长为 460nm 时,我们在 590nm 附近得到一个非常强而且宽的绿光发光,另外还有一个侧峰的发光位置在

654nm 附近。

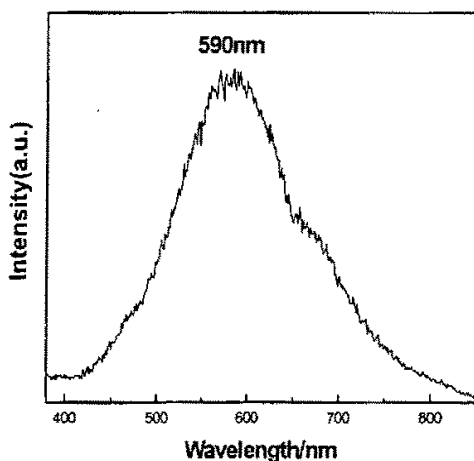


图5-12 所得产品 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的PL谱图。

$\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 纳米球的形成过程及反应机理和 ZnS 纳米球的完全类似，在这里，就不一一赘述。

§5.5 本章小结

利用非离子型表面活性剂PVP在水溶液中会形成球形胶团或胶束，充分利用其内部的生长空间为基点，在 γ -射线作用下，常温常压下成功地合成了II-VI族半导体化合物的二元和三元硫化物单分散性的纳米球。其中 ZnS 、 CdS 和 $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$ 的大小分别约为100nm、50nm和150nm。由于合成的产率大、产品质量好，为今后的研究工作者在硫化物半导体材料方面的应用打下了一定基础。

参考文献

- [1] 赵国玺，表面活性剂物理化学，北京大学出版社，1991.
- [2] G. Kreshekat, Vol.4, F. Frank, Ed., Plenum, New York, 1975.
- [3] M. J. Rosen, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John-Wiley & Sons, New York, 1978.

- [4] E.W. Anacker, *J. Colloid Sci.*, 1953, 8, 402.
- [5] C. Tanford, in “*Micelization, Solubilization, and Microemulsions*”, Vol. 1, Plenum, New York, 1977.
- [6] P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 565.
- [7] N. A. Mazer, G. B. Benedek, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 1075. .
- [8] E.W. Anacker, H.M. Ghose, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3161. .
- [9] L. Mandell, in “*Surface Chemistry*”, P. Ekwall et al., Ed., Munksgaard, Copenhagen, 1965.
- [10] 杨宗璐等, 云南化工, 1994, 3, 25.
- [11] S. M. Alan et al., *J. Phys. Chem.*, 1961, 1730.
- [12] S. Troost, *J. Crystal Growth*, 1968, 3-4, 340.
- [13] 张克从, 张乐惠, 晶体生长, 北京科学技术出版社, 1981.
- [14] K. Sangwal, *J. Crystal Growth*, 1993, 128, 1236.
- [15] 梁文平, 日用化学工业, 1999, 2, 7.
- [16] L. Qi, J. Ma, H. Chen, Z. Zhao, *Colloids Surf. A*, 1996, 111, 195.
- [17] A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, 271, 933.
- [18] J. E. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 7797.
- [19] T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8530.
- [20] 杨亚江, 日用化学工业, 1998, 4, 19.
- [21] A. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93(26), 7146.
- [22] M. Ramadan et al. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 3405.
- [23] H. Garibi et al., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1990, 115, 115.
- [24] V. C. Reinsborough et al., *Aust. J. Chem.* 1970, 23, 1473.
- [25] N. Toshiyuki, K. Yasuo, A. Manuel, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 223 (2), 179.
- [26] F. X. Jian, W. J. Wei, *Mater. Sci. Lett.*, 1999, 18, 115. .
- [27] R. Williams, P. N. Yocom, F. S. Stofko, et al. *J. Colloid and Interface Science*, 1985, 106 (2), 388. .
- [28] Y. T. Qian, Y. Su, Q. W. Chen, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1995, 30 (5), 601.
- [29] 郭广生, 刘颖荣, 王志华等. 北京化工大学学报, 2000, 27 (2), 56.

- [30] J. P. Li, Y. Xu, D. Wu, et al, *Solid State Comm.* 2004,130(9), 619.
- [31] F. Huang, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Ph.y Chem B* , 2003 , 107(38), 10470.
- [32] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Copyright by Perkin Elmer Corporation Physical Electronics Division Printed in USA 1979.

附录：博士期间发表的研究论文

1. **Yong Hu**, JiaFu Chen, Wenming Chen, Xiaolong Li. "Synthesis of nickel sulfide submicrometer-sized hollow spheres using a gamma-irradiation route" . *Adv. Funct. Mater.* 2004, **14** (4), 383.
2. **Yong Hu**, Jiafu Chen, Wenming Chen, Jiqiang Ning. "Preparation of hollow CdSe nanospheres" . *Mater. Lett.* 2004, **58** (22-23), 2911.
3. **Yong Hu**, Jiafu Chen, Xuan Xue, Tanwei Li, Yi Xie. "Room-Temperature Irradiation Route to Synthesize Large-Scale Single-Crystalline ZnO Hexangular Prism" . *Inorg. Chem.* 2005, **44**(21), 7280.
4. **Yong Hu**, Jiafu Chen, Xiaoze Jin, Wenming Chen. "Synthesis of Hollow Lead Sulfide Microspheres" . *Mater. Lett.* 2005, **59**, 234.
5. **Yong Hu**, Jiafu Chen, Xuan Xue, Tanwei Li. "Synthesis of monodispersed single-crystal compass-shaped Mn_3O_4 via gamma-ray irradiation" . *Mater. Lett.* 2006, **60**(3), 383.
6. **Yong Hu**, Jiafu Chen JF, Haitao Zhang, Tanwei Li , Xuan Xue. "Using Silicon Dioxide Nanosphere Gaps to Confine Growth of Single-Crystal Nickel Sulfide Nanowires in the Polyacrylamide Gel" . *Scripta Mater.* 2006 (in press).
7. **Yong Hu**, Jiafu Chen. "Synthesis and Characterization of Semiconductor Nanomaterials via Gamma-Irradiation Route" . *J. Cluster Sci.* 2006 (invitation).
8. Xuan Xue, **Yong Hu**, Jiafu Chen. "Room Temperature Synthesis of Monodisperse ZnS Nanoballs by γ -Irradiation" . *Mater. Lett.* 2006 (in press).
9. Hongfu Jiang, Haiyan Song, **Yong Hu**, Xingqin Liu, Guangyao Meng. "The preparation and photocatalytic property of W-doped TiO_2 nanorods" . *Mater. Chem. & Phys.* 2006 (in review).

致 谢

本论文是在导师陈家富副教授和谢毅教授的悉心关怀和精心指导下完成的,论文中所取得的研究成果都凝聚着他(她)们的智慧和心血。陈老师 and 谢老师渊博的知识,兢兢业业的科研精神,敏锐的洞察力和创新意识,平易近人的作风和求是求真的学术境界都令学生受益匪浅,指引着作者在科学研究的道路上不断开拓与奋进。在此谨向恩师们表达作者衷心的感谢和崇高的敬意。

在本论文的完成过程中,得到了理化中心的周贵恩老师和张庶元老师关于晶体学知识的热心指导,李凡庆老师、刘先明老师、邢锦云老师、刘言款老师、李公普老师、季明荣老师、贾云波老师、李叹微老师等在在实验、结构分析和物性测试方面给予了帮助,并提出了许多宝贵的意见和建议。辐化教研室的张志成教授、方月娥教授、葛学武教授、陈文明高工以及钴源室的师傅王尚飞和实验员张燕也给予作者很多无私帮助。在此向他们表示最诚挚的感谢!

感谢薛璇同学与我一起进行相关实验工作时给予的帮助,同时还要感谢本实验组的张金刚、钟峰、王兆旭等同学给予的帮助和支持。感谢其他课题组的卢威、侯家祥、曾杰、张海涛、吴伟泰、宋林勇、靳晓泽、黄胜利和江宏富等同学在仪器使用和实验测试方面给予的无私帮助。还要感谢所有关心和帮助过我的老师、同学和朋友们。

感谢科技部、国家自然科学基金委对本论文工作的资助。感谢台湾光华教育基金会、中国科学院、东港教育基金会以及香港求是科技基金会提供的奖学金。

最后特别感谢我的爱人沈峻岭女士在工作和生活中给予的关心、照顾和支持;感谢作者的父母和亲人多年来给予精神上的鼓励和生活上的帮助。

再次感谢所有关心、爱护及帮助作者的人们!

胡勇

2006年4月于中国科学技术大学