

模板法制备硫化物半导体纳米材料

李彦* 张庆敏 黄福志 万景华 顾镇南

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

本文以聚氧乙烯类表面活性剂 AEO-7 形成的六方相液晶为模板分别制备出了 CdS 和 ZnS 纳米线及中孔结构的 CdS 及 PbS; 以阳极氧化铝位模板制备除了一系列硫化物半导体纳米线阵列。

关键词: 硫化物半导体 纳米材料 模板合成 液晶

分类号: O611.6

0 前言

纳米材料通常指包含有纳米尺度结构单元的材料, 这种结构可由无机物、有机物或空洞组成。纳米材料往往显示出许多不同寻常的物理、化学性质, 因而在众多领域都有极大的潜在应用价值。纳米材料的制备方法可以分为两大类: 物理方法和化学方法。化学法一般采用“自下而上”的方法, 即通过适当的化学反应, 从分子、原子出发制备纳米材料。化学方法除具有设备简单、条件和缓的优点外, 还可以制备出用物理方法无法获得一些形态复杂的纳米材料。

在纳米材料的制备研究中, 科学家们一直致力于对其组成、结构、形貌、尺寸、取向、排布等的控制, 以使得制备出的材料具备各种预期的或特殊的物理性质。基于此, 近年来模板法制备纳米材料引起了广泛的重视。可预先根据合成材料的大小和形貌设计模板; 基于模板的空间限域作用和模板剂的调控作用对合成材料的大小、形貌、结构、排布等进行控制。

模板法根据其模板自身的特点和限域能力的不同又可分为软模板和硬模板两种。硬模板^[1]主要是指一些具有相对刚性结构的模板, 如阳极氧化铝膜、多孔硅、分子筛、胶态晶体、碳纳米管和限域沉积位的量子阱等。软模板^[2]则主要包括两亲分子形成的各种有序聚合物, 如液晶、胶团、微乳状液、囊泡、LB

膜、自组装膜等, 以及高分子的自组织结构和生物大分子等。

软模板在制备纳米材料时的主要特点有: (1) 由于软模板大多是两亲分子形成的有序聚集体, 它们的最大的特点是在模拟生物矿化方面有绝对的优势; (2) 软模板的形态具有多样性; (3) 软模板一般都很容易构筑, 不需要复杂的设备。但是软模板结构的稳定性较差, 因此通常模板效率不够高。与软模板相比, 硬模板具有较高的稳定性和良好的空间限域作用, 能严格地控制纳米材料的大小和形貌。但硬模板结构比较单一, 因此用硬模板制备的纳米材料的形貌通常变化也较少。

硫化物半导体纳米材料因具有特殊的光电性质, 而成为广泛研究的一类材料。但目前有关报道主要集中于球状纳米材料的研究, 也有少量电化学沉积法制备硫化物半导体纳米线的报道。在本文中我们分别以聚氧乙烯类表面活性剂形成的液晶和阳极氧化铝膜(AAO)为软硬模板, 在溶液体系中制备出了半导体硫化物纳米线及中孔纳米材料^[3-6]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

C16-18EO7(AEO-7) 从 Henkel 获得, 未经再次纯化。其它试剂, 如硫代乙酰胺(TAA)、 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{AC})_2$ 、 CdCl_2 、 CuCl_2 、 AgNO_3 等都为分析纯。水为二次蒸馏水。

收稿日期: 2001-10-18。收修改稿日期: 2001-10-31。

国家自然科学基金资助课题(No. 20001001)。

* 通讯联系人。

第一作者: 李彦, 女, 34 岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料制备与组装。

使用 JEOL JEM-200CX 型透射电镜, 工作电压为 200kV。X-射线衍射 (XRD) 测量: 使用 Rigaku Dmax-2000 X 型 X 射线仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 电压 40kV)。偏光显微镜: Leitz Laborlux 12 Pol P 偏光显微镜。

1.2 六方液晶中制备 CdS、ZnS 纳米线及 CdS 和 PbS 的中孔材料

将表面活性剂 AEO-7 2.00mL、1.00mL 含有 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{AC})_2$ 和 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl , 以及 1.00mL TAA 充分混合, 形成粘稠混合物, 为六方液晶。室温下反应两天后, 混合物变为黄色, 表明有 CdS 生成。类似方法制备 ZnS 纳米线。

以 CuCl_2 代替 $\text{Cd}(\text{AC})_2$, 用类似方法制备中孔 CdS, 以 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 代替 $\text{Cd}(\text{AC})_2$ 即可得到 PbS 的中孔材料。

制备用于电镜观察的样品时, 取少量样品用乙醇稀释, 并充分搅拌分散。滴到亲水膜铜网上 2~3 滴, 室温干燥后, 即可在透射电镜下进行观察。

X-射线衍射 (XRD) 测量: 将样品填于样品槽上, 再覆盖一层特制的、无衍射峰的透明薄膜, 在 X-射线仪上进行测试。

1.3 AAO 模板中制备硫化物半导体纳米线阵列

孔径为 20、30、50nm 的 AAO 模板制备方法见报导^[8]。

在一典型的制备 CdS 纳米线的过程中, 先将 AAO 空模板保持减压状态 0.5h。然后, 将其浸泡在新配制的 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 和 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TAA 的混合液中, 并且持续保持减压状态 0.5h。取出膜后用水冲洗表面, 以避免表面有反应物附着。最后让膜缓慢干燥, 以保证孔道内的化学反应进行完全。为了得到比较好的结果, 整个过程须重复好几次。最后, 将膜在 N_2 气氛保护下, 500°C 灼烧 2h。

含有目标产物的 AAO 模板直接进行 XRD 测试、荧光光谱测试。为了在透射电子显微镜下进行观察, 将一小片含有目标产物的 AAO 模板溶解于 1~2 滴 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中, 10 分钟后, 用蒸馏水稀释, 滴到铜网上, 室温下自然干燥。

用相似的方法, 可以制得 ZnS 和 PbS 的纳米线。

2 结果和讨论

图 1 为六方相液晶的结构示意及由小角 XRD 结果所计算出来的结构参数。图 2 和图 3 分别为在 AEO-7 所形成的六方液晶中制备出的 CdS 纳米线和中孔 CdS 的电镜照片。从图 2 中所测量出的纳米线的直径为 $\sim 2\text{nm}$, 平行纳米线间的距离为 7nm 。这一结果表明纳米线生长于被表面活性剂桶状聚集体所包围的水相孔隙内, 成平行排布, 完全复制了六方液晶的对称性。电子衍射结果表明所制备出的 CdS 纳米线属四方晶系。从图 3 中可以看出中孔 CdS 的孔径为约 8nm , 孔间距为 11nm , 表明 CdS 生长于六方液晶的水相区域, 复制了液晶的结构。电子衍射结果表明所制备出的中孔 CdS 为六方结构。另外我们还制备出了 ZnS 纳米线和中孔 PbS。

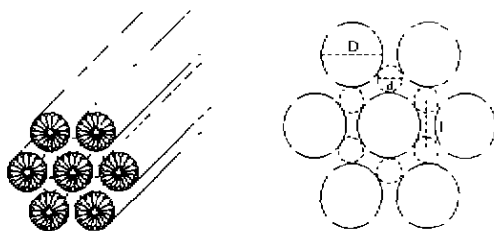


图 1 液晶结构的示意图

Fig. 1 Schematic draw of the liquid crystal, $D = 11\text{nm}$, $d = 3\text{nm}$, $l = 7\text{nm}$

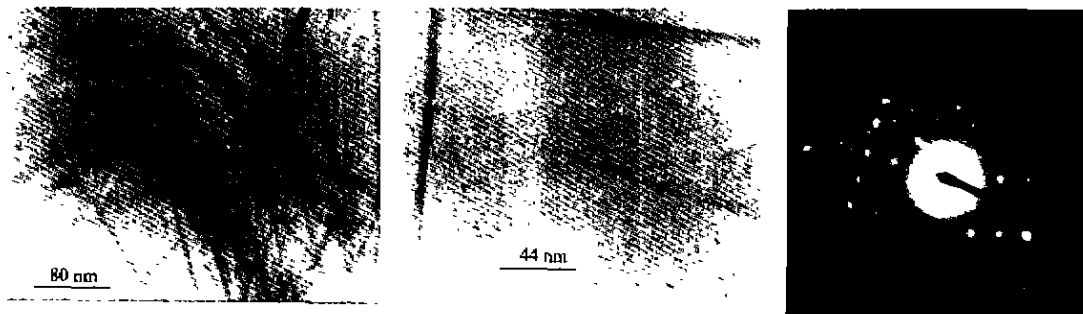


图 2 由液晶体系中制备出的 CdS 纳米线的电镜照片

Fig. 2 TEM images of the produced CdS nanowires from the liquid crystal system

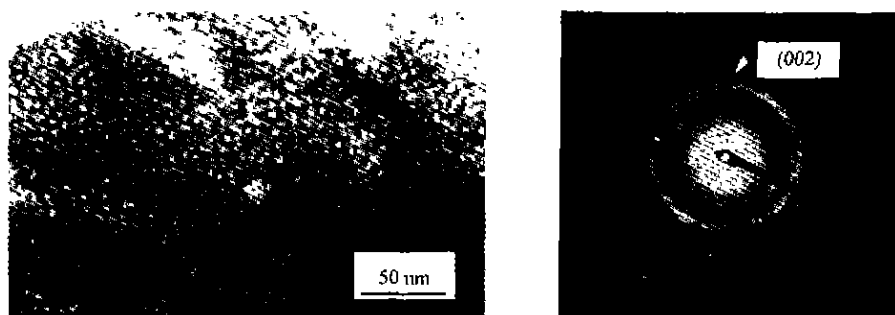


图 3 中孔 CdS 的电镜照片

Fig. 3 TEM images of the mesoporous CdS

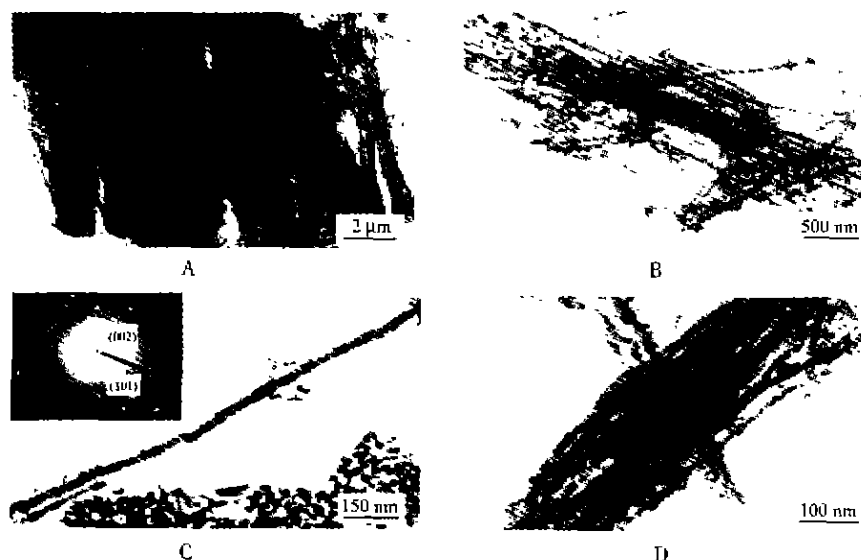


图 4 用 AAO 为模板制备出的不同直径的 CdS 纳米线

Fig. 4 CdS nanowires produced in AAO templates with the diameter of 20nm (a), 30nm (b, c), and 50nm (d), respectively

图 4 为在孔径分别为 20、30 和 50nm 的 AAO 模板中制备出的 CdS 纳米线的电镜照片。从图中可以看出, 所制备出的纳米线的直径与模板的孔径相符, 完全复制了模板的孔道结构。电子衍射结果表明所制备出的中孔 CdS 属六方晶系。

参 考 文 献

- [1] Martin C. R. *Science*, **1994**, **266**, 1961.
- [2] Braun P. V., Osterer Paul, Stupp S. I. *Nature*, **1996**, **380**, 325.
- [3] Li Y., Xu D., Zhang Q., Yu D., Xu Y., Huang H., Guo G., Gu Z. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**(12), 3433.
- [4] Li Yan (李彦), WANG Jing-Hua (万景华), GU Zhen-Nan (顾镇南) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1999**, **15**, 1.
- [5] Li Y., Wan J., Gu Z. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, **A337**, 193.
- [6] Li Y., Wan J., Gu Z. *Mater. Sci. Eng. A.*, **2000**, **286**, 106.
- [7] Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L. *J. Electrochem. Soc.*, **1953**, **9**, 411.

Template-Directed Synthesis of Sulfide Semiconductors

LI Yan* ZHANG Qing-Min HUANG Fu-Zhi WAN Jing-Hua GU Zhen-Nan

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

A series of nanowires of metal sulfide semiconductors were prepared with both hexagonal liquid crystals and AAO membranes as the synthesis templates. Mesoporous cadmium sulfide and lead sulfide were also obtained in the hexagonal liquid crystals.

Keywords: sulfide semiconductors template-directed synthesis nanomaterials liquid crystal