

单晶硒纳米线的室温快速生长

张旭 谢毅* 徐芬 刘晓蕙

(中国科学院结构分析重点实验室, 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

本文报道了一个新颖的酸化方法在室温下于聚丙烯酸及其钠盐形成的缓冲体系中制得直径为 50nm、长为 5 μ m 的单晶硒纳米线。使用此法可将硒纳米线的成核及生长时间缩短为 3h。一系列表征结果证明利用这一简单有效的方法在短时间内可成功地生长出均一尺寸的硒纳米线。

关键词: 纳米线 单晶硒 聚丙烯酸
分类号: 0613.52

近些年来, 一维的半导体纳米线因其优异的光学性能、电学性能及力学性能等特性和诱人的应用前景而引起了化学家及材料科学家们的广泛关注并已成为纳米材料研究的热点, 许多物理和化学方法被开发出来用来合成所需要的半导体纳米线^[1-9]。硒单质作为半导体家族中的重要一员, 不仅因其导电性和杰出的光电特性而被应用于制造整流器和光电池^[10], 而且也是合成其他功能材料的首选物质^[11], 尤其是单晶硒纳米线的潜在应用前景激发了众多科学家浓厚的研究兴趣。Abdelouas 等人利用维生素 C 做还原剂得到单斜相的硒纳米粒子聚集而成的链状产物^[12], 但不是单晶。近来, 美国华盛顿大学夏幼南博士等在单晶硒纳米线的合成工作上取得了突破性的进展^[13]。他们通过回流亚硒酸和胍的混合物使二者发生氧化还原反应, 从而得到含有非晶硒和少量三方相晶体硒的产物, 然后将其用冰水淬冷并在黑暗中静置 10~20d 使非晶硒完全转化为单晶硒纳米线。我们努力寻找一种更方便简洁的方法, 使单晶硒纳米线的生长时间缩短, 并且在反应中不产生非晶相。为了达到这一目的, 首要的任务是选择合适的反应物和反应体系。众所周知, 硒代硫酸钠自身水溶液呈碱性, 它在酸性环境中容易发生歧化反应从而得到硒单质; 另外以前的一些研究工作已明确指出 pH 值能够影响物质的晶化行

为^[14,15]。这些给了我们启示, 利用硒代硫酸钠的歧化反应能够在合适的酸度下制备晶体硒。至于反应体系, 以能够快速生长得到单晶的硒纳米线为前提, 则必须满足下面两个条件: (1) 此体系能够提供适宜的酸度值, 并能在整个反应进程中保持有利于成核及生长的 pH 值; (2) 能有效地分散已生成的硒核并阻止其团聚。基于以上的实验设计, 我们选取了由聚丙烯酸及其钠盐组成的缓冲体系作为反应体系, 这不仅是因为这一体系能够在整个反应过程中保持生成晶体硒所需的酸度而且生成的聚合物链能很好地分散初生成的硒核从而诱导一维纳米线的生长。最终利用硒代硫酸钠的歧化反应在此体系内生长出轴径比超过 100 的三方相的单晶硒纳米线。

1 实验部分

1.1 药品

氢氧化钠 NaOH(A. R.), 硒代硫酸钠 Na₂SeSO₃ (按照文献^[16]的方法合成), 异丙醇 (CH₃)₂CHOH (A. R.), 聚丙烯酸。

1.2 实验

事先在水溶液中利用紫外辐照 ($\lambda = 365\text{nm}$) 2h 由丙烯酸单体聚合得到聚丙烯酸。然后取适量的聚丙烯酸溶液, 用氢氧化钠溶液将其 pH 值调至 4.85, 然后在搅拌下向其中逐滴滴入硒代硫酸钠饱和水溶液, 滴加完后将反应体系在空气中静置 3h, 原本清

收稿日期: 2002-10-10。收修改稿日期: 2002-11-01。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29825101)。

* 通讯联系人。E-mail: yxielab@ustc.edu.cn

第一作者: 张旭, 女, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料化学。

澈的溶液逐渐变为深红色的混浊液。待反应结束后将红色混浊物离心分离并用蒸馏水洗涤多次以除去水溶性的聚合物,最后于室温下真空干燥 2h 即得产物。

1.3 仪器

Rigaku D/max rA 型 X-射线粉末衍射仪 XRD (Cu 靶, 扫描速率为 $0.06^\circ \cdot s^{-1}$, 扫描角度为 $20^\circ \sim 70^\circ$)。JEOL JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜 FE-SEM。JEOL JEM-2010 高分辨率电子显微镜 HRTEM (加速电压为 200kV)。EDAX 9100 型能量分散 X 射线荧光分析仪 EDAX。

2 结果与讨论

2.1 单晶硒纳米线的结构表征

2.1.1 FE-SEM

本文用场发射扫描电子显微镜观察了所制备的单晶硒纳米线的形貌(见图 1a)。由图可见,自聚丙烯酸及其钠盐组成的缓冲体系中制备出的大量的硒纳米线的尺寸较均一,这些纳米线的平均直径大约为 50nm。

2.1.2 XRD

半导体纳米材料的晶体结构是很重要的,不同的晶体结构决定了不同的物理性质。本文用 X-射线衍射研究了在聚丙烯酸-聚丙烯酸钠缓冲体系中生长得到的纳米线的物相组成(见图 2a)。图 2a 中所有的衍射峰均可指认为三方相的硒^[17],其晶胞参数为 $a = 4.3708\text{\AA}$, $b = 4.9528\text{\AA}$ 。其中,原本强度只是(101)衍射峰强度一半的(100)衍射峰却异乎寻常地强,由此可见纳米线的生长具有取向性。

2.1.3 ED 及 HRTEM

实验中用高分辨率透射电子显微镜和选区电子衍射对图 2a 中的样品的取向生长进行了研究,得到了相应的高分辨电镜照片(见图 3a)及晶体电子衍射花样(图 3b)。在高分辨相中纳米线的晶格条纹平行排列清晰可见,表明所得到的纳米线结晶度好并沿着一定的方向生长。经计算得到的条纹间距为 0.37nm,在误差范围内等于三方相硒的(100)面的面间距。电子衍射图形中的衍射斑点分别对应于三方相硒的(100)、(101)、(001)和(003)晶面。其中(001)面的出现是因为入射电子在晶体中产生了二次衍射。电子衍射分析结果表明单晶硒纳米线沿着[001]方向生长。

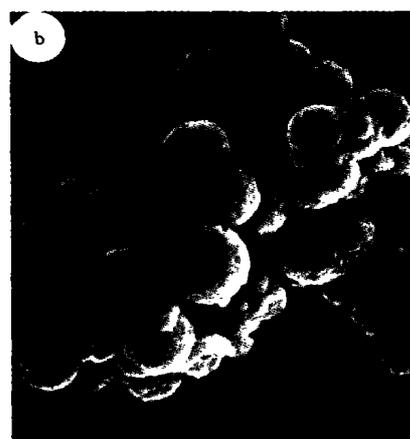
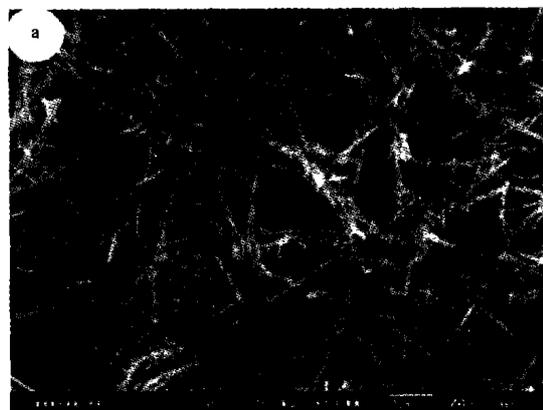


图 1 (a)所制备的硒纳米线的场发射扫描电镜照片(FE-SEM)和(b)丙烯酸和聚丙烯酸钠缓冲体系中制备的硒球的扫描电镜照片(SEM)

Fig. 1 (a) FE-SEM image of as-prepared Se nanowires and (b) SEM image of Se spheres while in the acrylic acid/NaOH buffer system

2.1.4 EDAX

我们用能量分散 X 射线荧光分析仪确定了纳米线的组成,能量光谱图(见图 4)表明所合成的纳米线是由纯硒组成的,图中出现的碳和铜的峰是因为制备样品时将纳米线的乙醇溶液滴在碳膜覆盖的铜网上所致。

2.2 讨论

本文所使用的方法涉及到两个影响硒成核并最终生长为纳米线的重要因素。其中之一为由聚丙烯酸及其盐所组成的缓冲体系,因为缓冲溶液能够抵抗外加的少量酸、碱的影响而保持自身的 pH 值不发生显著的变化。即使是自身呈碱性的硒代硫酸钠溶液加入这一体系后溶液的 pH 值也能基本保持不变,这一点已由酸度计实时监测证实。这样由弱的聚酸及其盐所构筑的缓冲体系维持了晶体硒析出时所

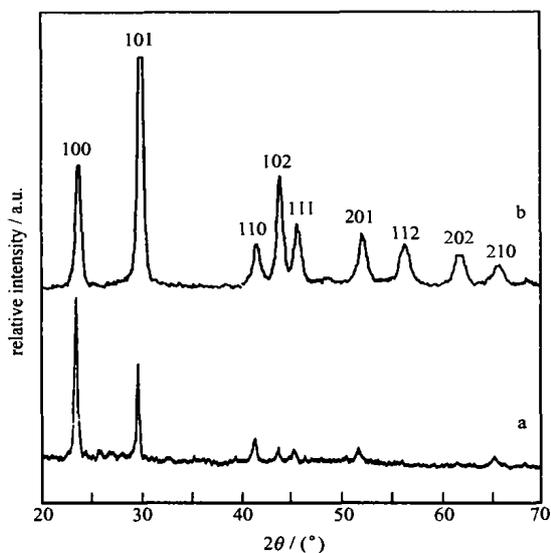


图 2 硒纳米线(a)和硒球(b)的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the as-prepared Se nanowires (a) and Se spheres (b)

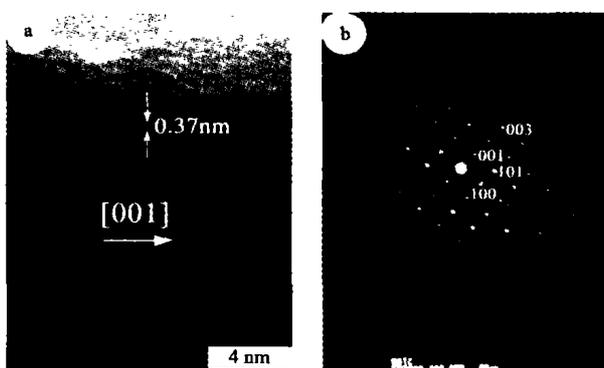


图 3 (a)单根硒纳米线的高分辨率透射电镜照片 (HRTEM)和(b)这一区域的电子衍射照片(ED)

Fig. 3 (a) HRTEM image of an individual Se nanowire and (b) ED pattern of this area

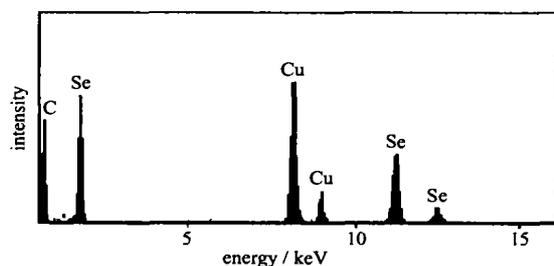


图 4 单根硒纳米线的能量分散 X-射线荧光光谱图 (EDAX)

Fig. 4 EDAX spectrum of an individual Se nanowire

必需的酸度值从而缩短了反应时间。为了进一步证实缓冲溶液在硒纳米线生长过程中的重要性,我们

用没有缓冲作用的酸代替所用的缓冲体系,结果产物均为非晶态的硒而不是所设计的晶体硒。其二为选用了聚合物作为结构引导生长剂。聚合物链的存在很好地分散了刚生成的晶体硒核使其不能聚集长大并控制它向一维方向生长。如果用丙烯酸单体及其钠盐组成的缓冲液来代替聚合物体系则得到球形的粒子而不是纳米线,其 XRD 衍射图(图 2b)和 SEM 照片(图 1b)清楚地证实了这一点: XRD 衍射图中所有衍射峰的强度与文献报道的基本吻合而不是像图 2a 那样(100)衍射峰格外地强,同时 SEM 照片显示的是球形粒子的形貌。这些结果证明没有聚合物做结构导向剂,则初生成的硒纳米粒子有聚集长大的趋势,且同时沿着三个方向生长成球形而不是沿着一个方向生长成线形。由此可见所选择的聚合物缓冲体系在硒纳米线的成核及生长方面起到了不可替代的作用。

3 结 论

本文使用一个较为新颖的酸化方法在短时间内快速成核生长得到长 $5\mu\text{m}$ 、直径 50nm 的三方相的单晶硒纳米线。对比实验证明由聚丙烯酸及其盐组成的缓冲体系在一维材料生长过程中起到了重要的作用。这是一个行之有效的方法并有可能在其他的 pH 值影响晶相的材料合成方面得到应用。

参 考 文 献

- [1] Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H. Q., Wu Y. Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. D. *Science*, **2001**, **292**, 1897.
- [2] Martin C. R. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, **28**, 61.
- [3] Cepak V. M., Hulteen J. C., Che G., Jirage K. B., Lakshmi B. B., Fisher E. R., Martin C. R., Yoneyama H. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 1065.
- [4] Cui Y., Wei Q. Q., Park H. K., Lieber C. M. *Science*, **2001**, **293**, 1289.
- [5] Ritter J. J., Maruthamuthu P. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 4278.
- [6] Hiruma K., Yazawa M., Atsuyama T. K., Gawa K. O., Haraguchi K., Koguchi M. *J. Appl. Phys.*, **1995**, **77**, 447.
- [7] Xu D. S., Shi A. S., Guo G. L., Gui L. L., Tang Y. Q. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 5061.
- [8] Han W. Q., Fan S. S., Li Q. Q., Hu Y. D. *Science*, **1997**, **277**, 1287.

- [9] Jiang X. C., Xie Y., Lu J., Zhu L. Y., He W., Qian Y. T. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1213. **122**, 12582.
- [10] Berger L. I. *Semiconductor Materials*, CRC Press: Boca Raton, **1997**, p86 ~ 88. [14] Lechert H. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **1998**, *22*, 519.
- [11] Chizhikov D. M., Shchastlivyi V. P. *Selenium and Selenides*, Collets Publishing: London, **1968**. [15] Jensen C., Haebel S., Andersen S. O., Roepstorff P. *Int. J. Mass Spectrom.*, **1997**, *160*, 339.
- [12] Abdelouas A., Gong W. L., Lutze W., Shelnutt J. A., Franco R., Moura I. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1510. [16] Pramanik P., Bhattacharya R. N. *J. Solid State Chem.*, **1982**, *44*, 425.
- [13] Gates B., Yin Y. D., Xia Y. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, [17] Stuke J. in *Selenium*, Zingaro R. A., Cooper W. C. Eds, Van Nostrand Reinhold: New York, **1974**, p177 ~ 178.

Rapid Growth of Monocrystalline Selenium Nanowires at Room Temperature

ZHANG Xu XIE Yi* XU Fen LIU Xiao-Hui

(Structure Research Lab, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

A novel acidification approach has been used for the preparation of Se nanowires with the diameter of 50nm and length of 5 μ m in poly(acrylic acid) - poly(sodium acrylic) buffer system at room temperature. The whole time of nucleation and growth of Se nanowires were cut short remarkably to 3h under ambient conditions. The characteristic results demonstrate that it is successful to adopt this convenient and effective acidification method to grow uniform Se nanowires in a rather short time in air at room temperature.

Keywords: nanowires monocrystalline selenium poly(acrylic acid)