

油酰吗啉溶剂体系中银铟硒纳米颗粒的形貌可控合成

汪文君 仲洪海 王彬彬 李俊巍 蒋 阳*

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以绿色环保的油酰吗啉作为硒粉的溶剂, 油胺作为表面包覆剂, 通过简单的液相法制备了银铟硒纳米颗粒。X 射线衍射和透射电子显微镜分析测试显示 AgInSe_2 纳米颗粒属于四方黄铜矿相结构, 粒径约为 16 nm 的六角盘状纳米晶。紫外可见光谱分析表明所制备的 AgInSe_2 纳米颗粒禁带宽度约为 1.22 eV。考察了反应时间对 AgInSe_2 纳米颗粒尺寸的影响, 发现颗粒的尺寸随着反应时间的延长而逐渐变大。对 AgInSe_2 纳米颗粒的生长机制进行了初步探讨, 油胺的选择性吸附及材料的晶体结构被认为是决定纳米颗粒形貌的主要因素。

关键词: 油酰吗啉; 液相法; 银铟硒纳米颗粒; 选择性吸附

中图分类号: O611.122; O614.37²; O613.52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1668-05

Shape-Controlled Synthesis of AgInSe_2 Nanoparticles in N-Oleoylmorpholine Solvent

WANG Wen-Jun ZHONG Hong-Hai WANG Bin-Bin LI Jun-Wei JIANG Yang*

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: AgInSe_2 nanoparticles were successfully synthesized via a simple solution route using environmentally friendly N-oleoylmorpholine as the solvent of Se powder and oleylamine as capping ligand, respectively. The as-synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, TEM, HRTEM, and UV-Visible absorption. The experimental results revealed that the as-prepared hexagonal-plate shaped AgInSe_2 nanoparticles with chalcopyrite structure have an average size about 16 nm, and the band gap of the AgInSe_2 nanoparticles was estimated to be 1.22 eV. The effect of reaction time on the size of AgInSe_2 nanoparticles was also investigated, the results showed that the size of nanoparticles was increased with prolonged reaction time. The growth mechanism of AgInSe_2 nanoparticles was preliminary discussed, it is believed that the shape of nanoparticles was mainly determined by their inherent crystal structures and the selective adsorption of oleylamine molecules.

Key words: N-oleoylmorpholine; solution route; AgInSe_2 nanoparticles; selective adsorption

利用“半导体纳米晶墨水”来“印刷”薄膜太阳能电池已经引起了广泛的关注^[1-3], 这种方法具有设备简单, 成本低, 样品均匀性好等优点。然而这种太阳能电池制备工艺的前提是开发出高质量的“纳米晶墨水”, 这主要体现对纳米颗粒的尺寸分布, 颗粒形貌以及单分散性等的要求方面, 因此纳米材料的形貌可控合成一直是纳米材料研究的重要方向之一。

I-III-VI₂ 族三元硫属化合物是一种直接带隙的半导体材料, 光学吸收系数非常高, 并属于本征缺陷型半导体, 可沉积为 p 型半导体或 n 型半导体薄膜, 是第三代薄膜太阳能电池的理想光吸收层材料^[4-9]。在 I-III-VI₂ 族三元硫属化合物中, 四方黄铜矿结构的银铟硒(AgInSe_2)是继铜铟硒(CuInSe_2)之后发展起来的另一种非常具有应用前景的太阳能电

收稿日期: 2012-02-19。收修改稿日期: 2012-04-13。

国家重大科学基础研究计划(No.2007CB9-36001), 国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2007AA03Z301), 国家自然科学基金(No.20771032, 61076040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: apjiang@hfut.edu.cn

池吸收层材料,它的禁带宽度在 1.20 eV 左右,接近吸收太阳光谱的最佳禁带宽度^[10]。近些年银硒的电学和光学性质得到了大量的研究,同时银硒已经在很多电学器件上作为 CdSe 的一种替代品得到了广泛应用^[11,12]。但到目前为止,大部分研究还只是局限于银硒块体材料或者薄膜的制备与性能^[13-16],而在银硒纳米颗粒的合成方面报道并不是太多。目前一般用来合成银硒纳米颗粒的常用方法有化学热裂解法和溶胶凝胶法等,Vittal 等在化学热裂解法方面做了大量的工作,他们使用简单的“一锅煮”法,使单源前驱物在胺和硫醇的混合溶液中热裂解得到了银硒纳米棒和类似球状的银硒纳米颗粒^[17]。此外,他们还使用单分子前驱物 $[(PPh_3)_2AgIn(SeC(O)Ph)_4]$ 化学热裂解得到了正交相结构的蝌蚪状银硒纳米晶,并对其非线性光学性质进行了细致的研究^[18]。Chien 等使用柠檬酸和乙二醇分别作为螯合剂和聚合剂通过溶胶凝胶法得到了尺度在微米级别的银硒粉体,制得的粉体需要在硒气氛中硒化来后续处理^[19]。因此如何在兼顾环保和节约成本的情况下制备高质量的银硒纳

米颗粒仍是一个需要深入研究的课题。

基于上述考虑,本工作使用较为绿色环保的油酰吗啉作为硒粉的溶剂,用硝酸银作为银源、氯化铟作为铟源、油胺作为阳离子的配合剂以及表面包覆剂,在此体系中通过简单的液相途径实现了银硒纳米颗粒的形貌可控合成,得到了六角盘状的银硒纳米颗粒,考察了反应时间对颗粒形貌的影响,并对银硒纳米颗粒的形成机制进行了初步的探讨。

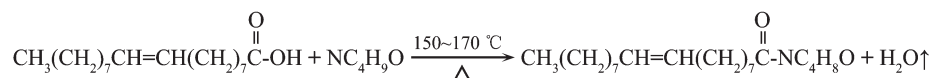
1 实验部分

1.1 试剂

油胺(Oleylamine,Sigama-Aldrich),油酰吗啉(N-oleoylmorpholine,实验室自制),甲苯(Toluene)和乙醇(Ethanol)均购自上海中试化工总集团,硝酸银、四水合氯化铟和硒粉(AR)均购自国药集团化学试剂公司。

1.2 油酰吗啉的制备

实验中作为溶剂的油酰吗啉是通过油酸和过量吗啡啉的酰胺化反应制备得到,反应式如下:



酰胺化反应在 170 °C 进行,随着反应的进行产生的水蒸气会回流至反应溶液中导致温度下降到 150 °C 左右,此时需要移开回流管使产生的水蒸汽自然逸出,以保证反应彻底。反应结束后将溶液加热到 250 °C 抽真空除去水蒸汽和过量的吗啡啉,最后得到的油酰吗啉为棕红色液体,凝固点低于 0 °C,沸点高于 310 °C。

1.3 实验步骤

硒的前驱液通过 1 mmol 硒粉和 4 mL 油酰吗啉在 260 °C 搅拌溶解制得,硒粉充分溶解后将溶液冷却至室温备用。将 0.5 mmol 的硝酸银和 0.5 mmol 的四水合氯化铟与 4 mL 油胺一起加入三口烧瓶,在 Ar 气氛保护下加热到 180 °C,通过剧烈的磁力搅拌使其溶解。在加热过程中,溶液从无色变为乳白色,这意味着油胺与银和铟离子形成了配合物。溶液在 180 °C 下恒温 5 min,然后注入冷却后的硒的前驱液,此时溶液温度有所下降,再缓缓升温至 180 °C 维持银硒纳米颗粒的生长。反应结束后,于三口烧瓶中取出 1 mL 样品加入 4 mL 乙醇终止颗粒生长,然后以 4 000 r·min⁻¹ 的转速离心沉

淀,弃掉清液,得到的沉淀溶解在 2 mL 甲苯中,再加入 4 mL 乙醇离心沉淀。此纯化过程重复 3 次,最后得到的沉淀溶解在 2 mL 甲苯中以待后续测试。

1.4 测试表征

采用日本理学 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪进行样品的相组成分析,Cu 靶($\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$),管压 40 kV,管流 35 mA。采用 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜进行产物的形貌和粒度分析,实验采用加速电压为 200 kV,制备试样时将合成的溶液滴在覆有碳膜的铜网上,溶剂自然挥发。采用 Shimadzu UV-240 型紫外分光光度计进行样品的紫外-可见吸收光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

图 1a 是所制得的样品的 XRD 图。对谱图进行分析可以看出,其衍射峰可以分别指标为四方相的黄铜矿银硒结构的(112)、(200)/(004)、(220)、(204)、(312)、(116)晶面,与标准卡片 PDF No.38-0952 号相近,说明合成的晶体为四方黄铜相结构^[9]。根据

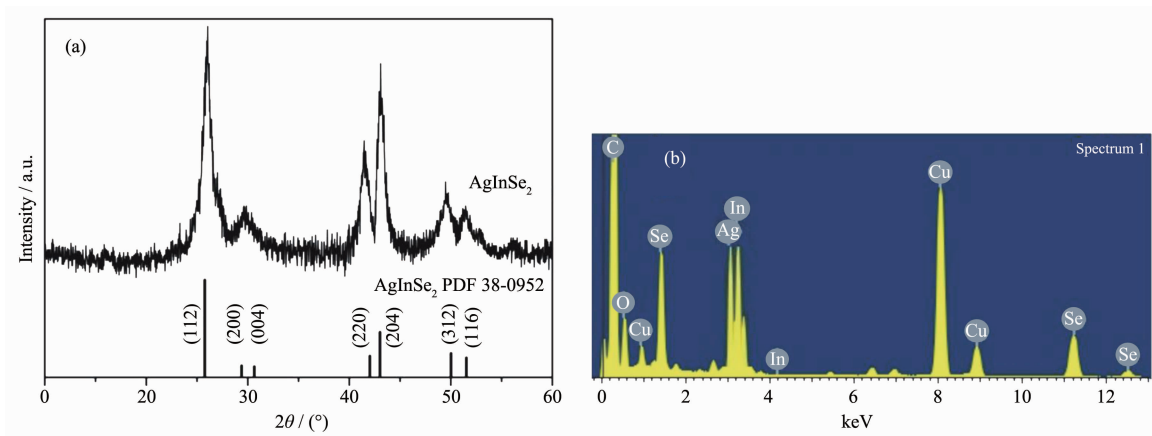


图 1 银铜硒纳米颗粒的 XRD 图(a)和 EDS 图谱(b)

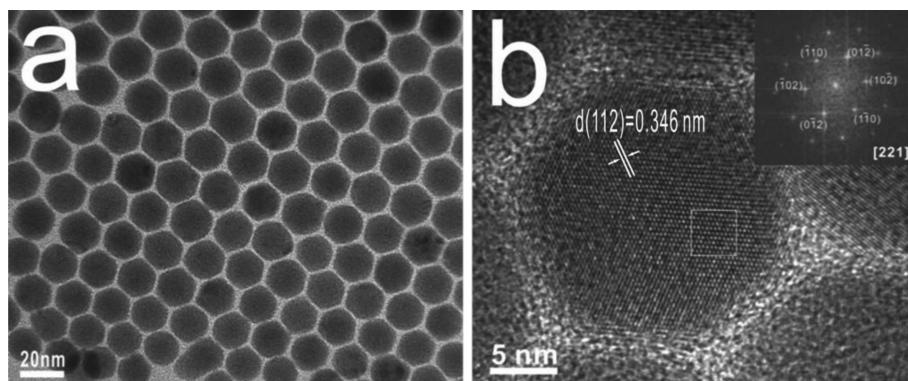
Fig.1 XRD (a) and EDS (b) patterns of AgInSe₂ nanoparticles

图 2 银铜硒纳米颗粒的 TEM 图片(a)和 HRTEM 图片(b),以及相应区域的傅里叶变换图(插图)

Fig.2 TEM image (a), HRTEM image (b) and its corresponding two-dimensional Fourier transform (inset) of AgInSe₂ nanoparticles

Scherrer 方程计算 AgInSe₂ 纳米颗粒平均粒径为 15 nm。

用能谱分析进一步表征所获得产物的组份,如图 1b 所示,EDS 图证实了产物中银元素、铜元素和硒元素的存在,估算得出 3 种组分的原子比接近 1:1:2,表明所得的产物是符合化学计量比的 AgInSe₂ 纳米颗粒。碳元素、氧元素以及铜元素是由于支撑样品的铜网以及铜网上包覆的碳膜导致的。

由 AgInSe₂ 纳米颗粒的 TEM 透射电镜照片(图 2a)可以看出,所制得的样品呈近似六角盘状纳米颗粒,颗粒的尺寸分布均匀,在 16 nm 左右,与 XRD 结果基本一致。且所制得的纳米颗粒分散性很好,颗粒之间的间距均在 2 nm 左右,这说明作为包覆剂的油胺分子均匀的包覆在颗粒的表面。图 2b 是 AgInSe₂ 纳米颗粒的高分辨电镜图,可以看出颗粒的晶格清晰可见,格子间距大约为 0.346 nm,与四方黄铜矿相 AgInSe₂ 的(112)面间距是一致的。图 2b 插图是相应区域的傅里叶变化图,通过 SAED 标定

可以进一步证明产物的四方黄铜矿结构。

2.2 吸收光谱分析

根据通常的文献报道,Ⅰ-Ⅲ-VI₂ 族半导体纳米颗粒的吸收光谱不存在显著的激子吸收峰,其相对于Ⅱ-VI 族半导体的特殊电学性质被认为是导致这一现象的原因之一,此外合成的产物的形貌或尺寸分布的不均匀以及产物的化学组分不均匀也被认为可能导致此现象^[20,21]。通过对本文中纳米颗粒的成分及形貌分析,我们推测其特殊的电学性质是此现象的主要原因。图 3 是所制得的纳米颗粒分散在甲苯溶液中的吸收光谱图,可以看出是典型的Ⅰ-Ⅲ-VI₂ 族半导体纳米颗粒的吸收光谱,样品在可见光范围内具有良好的吸收性。AgInSe₂ 是一种直接带隙半导体材料,对于直接带隙材料,其光子能 $h\nu$ 与吸收因子的关系如下式表示:

$$\alpha h\nu = A(h\nu^2 - E_g)^{1/2}$$

其中 α 是光吸收常数, h 是普朗克常数, A 是常数, E_g 是带隙能。因此可以在 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 的曲线图中

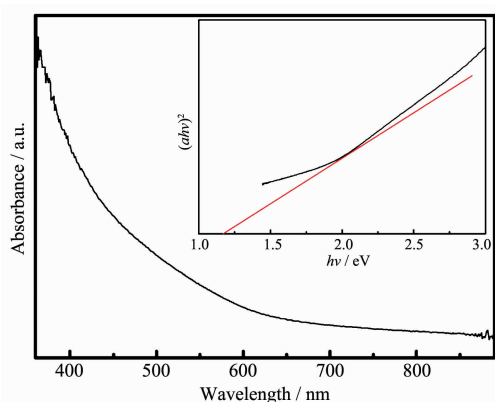


图 3 银铟硒纳米颗粒的吸收光谱图以及 $(\alpha hv)^2$ 相对于 hv 的曲线图(插图)

Fig.3 UV-Vis absorption spectrum of AgInSe₂ and plot of $(\alpha hv)^2$ vs hv of AgInSe₂ (inset)

对相应曲线做切线得到该材料的禁带宽度。从图 3 的插图中可以看出,本实验所制得的 AgInSe₂ 纳米颗粒禁带宽度约为 1.22 eV,与 AgInSe₂ 块体材料的禁带宽度接近。

2.3 反应时间对产物形貌的影响

图 4 是相同温度下不同反应时间得到的 AgInSe₂ 纳米颗粒的吸收光谱图,通过做带隙切线的方法确定其吸收带边分别为 630 nm、670 nm 和 700 nm,对应的反应时间分别为 0.5 h、1 h 和 2 h。可以看出,随着反应时间的延长,AgInSe₂ 纳米颗粒的吸收带边有着较为明显的红移变化,这说明纳米颗粒的尺寸随着反应时间的延长逐渐增大。图 5 是不同反应时间制备的纳米颗粒的 TEM 照片,可见颗粒的尺寸从反应时间 0.5 h 时的 14 nm 逐渐增大至反应时间 2 h 的 18 nm。由此我们可以通过控制反应时间来实现对纳米颗粒尺寸的控制。

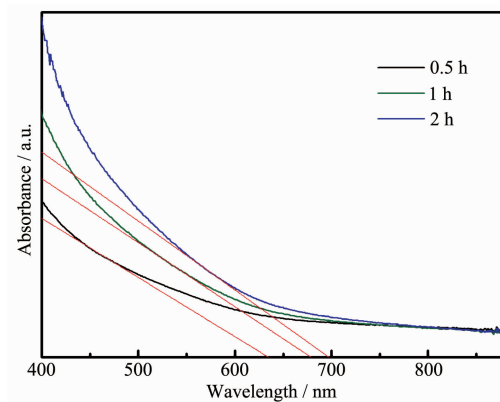
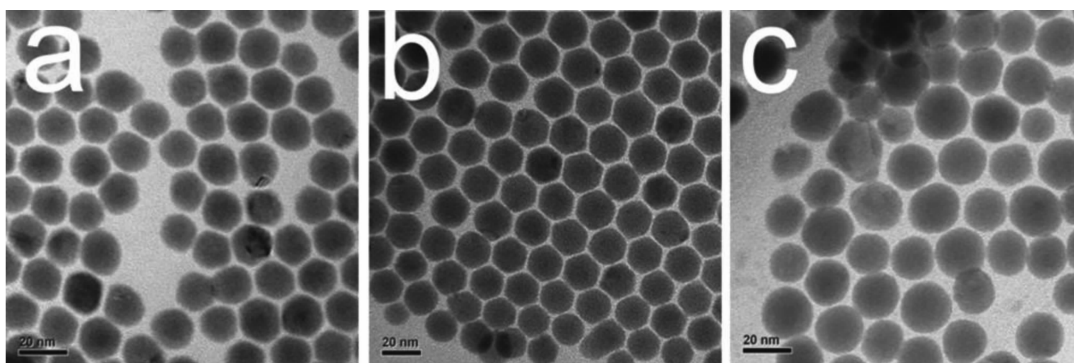


图 4 相同温度下不同反应时间得到的 AgInSe₂ 纳米颗粒的吸收光谱图

Fig.4 Absorption spectrum of the as-prepared AgInSe₂ nanoparticles at same growth temperature with different reaction times

2.4 生长机制探讨

众所周知,纳米颗粒的生长可以分为两个阶段:快速形核和核子生长。在此基础上结合不同反应时间下 AgInSe₂ 纳米颗粒的形貌演变,我们对本实验制备的 AgInSe₂ 纳米颗粒的生长机制进行了探讨。首先,银离子和铟离子在反应介质十八烯中在加热及搅拌的情况下与油胺形成了化合物。当硒的前驱液注入后,阳离子与油胺的化合物快速分解并与硒反应生成银铟硒核子,随后随着反应的进行,核子逐渐长大。研究表明,纳米晶的形貌主要由其晶体结构决定,正交相结构的 AgInSe₂ 纳米晶由于晶体的各向异性,倾向于生长为纳米棒状结构^[5,18]。本文中得到的 AgInSe₂ 纳米晶为四方黄铜矿结构,而油胺分子会选择性吸附在四方黄铜矿结构的{112}晶面上^[22]。所以在核子长大过程中,油胺分子吸附在银铟硒的{112}晶面上,垂直于{112}面方向的



(a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h

图 5 不同生长时间得到的 AgInSe₂ 纳米颗粒的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of the AgInSe₂ nanoparticles obtained with different growth times

晶体生长受到限制,晶体只能沿着平行{112}晶面的方向生长,这导致了最终产物都是盘状纳米颗粒。从图5中可以看出,随着反应的进行,颗粒的形貌从六角状逐渐过渡到近似圆盘状,证明其生长方向是沿着平行{112}晶面的。综上所述,AgInSe₂纳米颗粒的四方黄铜矿结构和油胺的选择性吸附导致了得到的产物是盘状纳米颗粒。

3 结 论

使用硝酸银和四水合氯化铜为阳离子源,硒粉为阴离子源,选用更为绿色环保的油酰吗啉作为硒粉的溶剂,油胺作为表面包覆剂,通过一种简单的液相法制备了尺寸分布均匀、颗粒分散性良好的六角盘状银硒纳米颗粒,颗粒尺寸在16 nm左右。得到的银硒纳米颗粒是四方黄铜矿相结构,在可见光范围内具有良好的吸收性,作为薄膜太阳能电池的吸收层材料具有很广阔的应用前景。发现通过控制反应时间可以实现对纳米颗粒的形貌可控合成,对颗粒的生长机制进行简单的探讨,我们认为四方黄铜矿结构和油胺的选择性吸附是盘状纳米颗粒出现的关键因素。

参考文献:

- [1] Guo Q, Kim S J, Kar M, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(9):2982-2987
- [2] Panthani M G, Akhavan V, Goodfellow B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(49):16770-16777
- [3] WANG Xiao(汪啸), LIU Da-Peng(刘大鹏), SONG Shu-Yan(宋术岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(2):259-263
- [4] Arredondo C A, Mesa F, Gordillo G, 2010 *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Ieee, Honolulu, HI, **2010**, 002433-002438
- [5] Wang D S, Zheng W, Hao C, et al. *Chem. Commun.*, **2008**, 2556-2558
- [6] DUAN Xue-Chen(段学臣), JIANG Bo(蒋波), CHENG Ya-Juan(程亚娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(2):293-297
- [7] WEI Qing-Lian(魏清莲), ZHAO Xue-Ling(赵雪伶), YAO Ping-Ping(姚平平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(4):692-696
- [8] SU Xu(苏旭), LIU Tao(刘涛), ZHANG Gang(张刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(7):1163-1169
- [9] QI Cui-Cha(齐翠茶), HE Zi-Jian(何子剑), XIE Hai-Yan(谢海燕). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(6):951-956
- [10] XIE Shao-Ai(谢少艾), DENG Xun-Nan(邓薰南), YOU Jin-Kua(尤金跨). *J. Shanghai Teachers Univ.: Nat. Sci. (Shanghai Shifan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2000**, **29**(1):83-36
- [11] Joseph C M, Menon C S, *Semicond. Sci. Technol.*, **1996**, **11**:1668-1671
- [12] Shay J L, Wagner S. *Appl. Phys. Lett.*, **1975**, **27**:89-90
- [13] Mustafa H, Hunter D, Pradhan A K, et al. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**(17):7001-7004
- [14] Santhosh Kumar M C, Pradeep B, *J. Alloys Compd.*, **2010**, **495**(1):284-287
- [15] Pathak D, Bedi R K, Kaur D, *Appl. Phys. A*, **2009**, **95**(3):843-847
- [16] Yoshino K, Matsuo H, Yamauchi M, et al. *Phys. Status Solidi C*, **2009**, **6**(5):1067-1069
- [17] Ng M T, Boothroyd C B, Vittal J J, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(22):7118-7119
- [18] Tian L, Ng M T, Venkatram N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(3):1237-1242
- [19] Chien S C, Chen F S, Lu C H. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**(36):8927-8932
- [20] Castro S L, Bailey S G, Raffaele R P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(33):12429-12435
- [21] Xie R G, Rutherford M, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(15):5691-5697
- [22] Zhong H Z, Li Y C, Ye M F. *Nanotechnology*, **2007**, **18**(2):025602-025607