

Jizhong II - VI Zu Nami Cailiao De Hecheng Ji Xingneng Yanjiu

几种 II - VI 族 纳米材料的合成及性能研究

杜庆波 著



中国矿业大学出版社

几种 II-VI 族纳米材料的 合成及性能研究

杜庆波 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期刚刚诞生并正在崛起的新技术,它是研究由尺寸在 1~100 nm 之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用,以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。纳米材料具有许多常规材料无法媲美的奇异特性和特殊功能,在信息、能源、环境、传感器、生物等诸多领域具有十分广泛的应用前景。本书主要采用水热法和化学气相沉积法等方法,合成包括氧化锌、硫化锌、硫化镉、硒化锌和硒化镉等几种 II-VI 族半导体纳米材料,并采用现代分析测试方法对其进行了表征和相关性能研究,具有一定创新性和前瞻性。

本书可作为化学、物理、材料等学科和相关领域专业技术人员的研究用参考书。

图书在版编目(CIP)数据

几种 II-VI 族纳米材料的合成及性能研究 / 杜庆波
著. —徐州:中国矿业大学出版社,2016.10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3285 - 4

I. ①几… II. ①杜… III. ①纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 243874 号

书 名 几种 II-VI 族纳米材料的合成及性能研究
著 者 杜庆波
责任编辑 李 敬 郭 玉
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 206 千字
版次印次 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷
定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

纳米材料定义为基本单元的颗粒或晶粒尺寸至少在一维上小于100 nm,且具有与常规材料截然不同的光、电、热、化学或力学性能的一类材料体系。半导体是指导电能力介于绝缘体与导体之间的材料。近年来,半导体纳米材料因其许多独特的性能,例如量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面效应等,而越来越受到人们的关注。随着人们对半导体纳米材料认识的提高,对半导体纳米材料方面的研究也日益深入。作为一种信息时代的新材料,半导体纳米材料已经被广泛应用于催化、医学、光学及功能材料等领域。而在半导体纳米材料中,材料的性质与其形貌和结构关系非常紧密,制备方法与工艺对纳米材料的结构和性能有很大的影响。目前,纳米材料制备科学与技术的发展趋势是加强控制过程的研究,例如对材料形貌、尺寸、表面和微结构的研究,从而达到对其性能进行研究和利用的目的。

本书主要内容为采用水热法和化学气相沉积法等方法,合成包括氧化锌、硫化锌、硫化镉、硒化锌和硒化镉等几种Ⅱ-VI族半导体纳米材料,并采用现代分析测试方法对其进行表征和相关性能研究,具有一定创新性和前瞻性。

本书在编写过程中引用了大量的国内外相关领域的最新研究成果与资料,在此向这些专家、学者致以衷心的感谢。本书的出版得到了皖北卫生职业学院领导的大力支持,得到“皖北卫生职业学院出版基金”的资助,在此,作者表示衷心的感谢!由于作者学识和水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

杜庆波
2016年5月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 纳米材料的基本概念与物理特性	1
1.2 纳米结构及其材料的合成	4
1.3 半导体纳米材料的发光特性及研究进展	8
1.4 ZnSe 的结构、性质、应用、制备及其研究进展	11
1.5 ZnSe 的合成的研究进展	13
参考文献	14
第二章 多孔氧化锌纳米材料的构筑、表征及性能研究	23
2.1 引言	23
2.2 实验部分	24
2.3 结果与讨论	24
2.4 本章小结	29
参考文献	29
第三章 三维花状氧化锌纳米结构的构筑、表征及性能研究	34
3.1 引言	34
3.2 实验部分	34
3.3 结果与讨论	35
3.4 本章小结	37
参考文献	38
第四章 三维准花状氧化锌纳米材料的制备及光催化性能研究	40
4.1 引言	40
4.2 材料的制备和表征	41
4.3 结果与讨论	41
4.4 光催化性能研究	46
4.5 本章小结	49

参考文献	49
第五章 氧化锌纳米材料的制备及其气敏性能研究	54
5.1 引言	54
5.2 材料的制备与表征	55
5.3 结果与讨论	56
5.4 ZnO 纳米针的气敏性能的研究	60
5.5 本章小结	62
参考文献	62
第六章 一维纳米结构组装的三维氧化锌纳米材料的制备及其 光催化性能研究	66
6.1 引言	66
6.2 材料的制备与表征	67
6.3 结果与讨论	68
6.4 光催化性能研究	73
6.5 本章小结	73
参考文献	74
第七章 多层结构的氧化锌纳米材料的制备及其气敏性能研究	77
7.1 引言	77
7.2 材料制备与表征	78
7.3 结果与讨论	79
7.4 生长机理研究	81
7.5 气敏性能研究	83
7.6 本章小结	85
参考文献	85
第八章 单分散硫化锌纳米棒的制备、表征、光学及电化学性质的研究	90
8.1 引言	90
8.2 实验方法和样品制备	90
8.3 产物表征	91
8.4 本章小结	95
参考文献	96

第九章 一步合成荧光增强的碳包覆单晶硒化锌纳米晶	98
9.1 引言	98
9.2 实验部分	99
9.3 结果与讨论	99
9.4 本章小结	102
参考文献	102
第十章 可控硒化锌空心球的气相合成及其光学性能研究	106
10.1 引言	106
10.2 实验部分	106
10.3 结果与讨论	108
10.4 本章小结	113
参考文献	114
第十一章 完美硒化锌正六棱柱锥的生长和形貌演化	118
11.1 引言	118
11.2 实验部分	119
11.3 结果与讨论	120
11.4 本章小结	127
参考文献	127
第十二章 硒化锌纳米链的气相合成及其超疏水性能研究	132
12.1 引言	132
12.2 实验部分	133
12.3 结果与讨论	134
12.4 本章小结	140
参考文献	140
第十三章 单分散硫化镉纳米晶的制备、表征与光学性质研究	143
13.1 引言	143
13.2 实验方法和样品制备	144
13.3 产物表征	144
13.4 本章小结	147
参考文献	147

第十四章 硒化镉微纳米材料的气相合成.....	150
14.1 引言.....	150
14.2 实验部分.....	151
14.3 结果与讨论.....	152
14.4 本章小结.....	156
参考文献.....	156

第一章 绪 论

纳米科学技术^[1]是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的新科技,其基本含义是在纳米尺度(1~100 nm)范围内认识和改造自然,通过直接操纵和安排原子、分子创制新的物质。

纳米科技是 21 世纪科技产业革命的重要内容之一,是可以与产业革命相比拟的,它是高度交叉的综合性学科,包括物理、化学、生物学、材料科学和电子学。它不仅包含以观测、分析和研究为主线的基础学科,同时还有以纳米工程与加工学为主线的技术学科,所以纳米科学与技术也是一个融合科学前沿和高技术于一体的完整体系。

纳米科技主要包括:① 纳米体系物理学;② 纳米化学;③ 纳米材料学;④ 纳米生物学;⑤ 纳米电子学;⑥ 纳米加工学;⑦ 纳米力学。

纳米科学所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观的中间领域,从而开辟人类认识世界的新层次,也使人们再造自然的能力直接还原到分子、原子,这标志着人类的科学技术进入了一个新时代——纳米科技时代,以纳米新技术为中心的新科技革命必将成为 21 世纪的主导。

1.1 纳米材料的基本概念与物理特性

纳米材料科学是原子物理、凝聚态物理和表面、界面科学等学科交叉汇合而出现的新科学生长点。纳米材料中涉及的许多未知过程和新奇现象,很难用传统物理、化学理论进行解释。从某种意义上来说,纳米材料研究的进展势必把物理、化学领域的许多学科推向一个新层次,也会给 21 世纪物理、化学研究带来新的机遇。

1.1.1 纳米材料的基本概念

“纳米”是一个尺度的度量,以“纳米”来命名材料始于 20 世纪 80 年代。它作为一种材料的定义把纳米颗粒限制到 1~100 nm 范围。所谓纳米材料,从狭义上说,就是有关原子团簇、纳米颗粒、纳米线、纳米带、纳米薄膜、纳米管和纳米固体材料的总称。从广义上说,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳

米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数,纳米材料的基本单元可以分为三类:① 零维,指空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度颗粒、原子团簇等;② 一维,指空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;③ 二维,指三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。

1.1.2 纳米材料的基本物理特性^[2,3]

当小粒子尺寸进入纳米量级(1~100 nm)时,其本身将具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,因而展现出许多特有的性质,在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广泛的应用前景,同时也将推动基础研究的发展。

1.1.2.1 表面效应

纳米微粒尺寸小,表面能高,位于表面的原子占相当大的比例。这是因为物质的表面原子处于只和内部原子发生相互作用的状态,而内部原子因为有周围原子的吸引或排斥,总是保持在平衡状态。这就意味着表面原子与内部原子相比是处于相对较高的能量状态,这一多余能量分配给单位面积的量就是表面能。

表 1-1 给出纳米微粒尺寸与表面原子数的关系。由于表面原子数增多,原子配位不足及高的表面能,表面原子具有很高的活性,极不稳定,很容易与其他原子化合。同时,大量存在的表面原子也引入了大量的表面缺陷,可以产生区别于大块完整晶体的晶格振动、光学和非线性光学性质等。

表 1-1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸/nm	包含的原子数	表面原子所占的比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

1.1.2.2 小尺寸效应

当超微颗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,晶体的周期性边界条件被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电磁、热力学等特性呈现新的小尺寸效应。例如: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的转变;超导态向正常态的转变;声子谱发生改变;人们曾用高倍电子显微镜观察超细金颗粒(2 nm),发现颗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不同,并提出了准熔化相的概念等。纳

米尺度的 Fe-Co 合金、氧化铁等强磁性颗粒,当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有极高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,还可以制成磁性液体,广泛用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。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。又如: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,控制吸收边的位置,制造具有一定频宽的微波吸纳纳米材料,可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

1.1.2.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。1986 年,Halperin 对久保(Kubo)理论进行了较全面的归纳,并用这一理论对金属超微粒子的量子尺寸效应进行了深入的分析。研究表明,随粒径的减小,能级间隔增大。能带理论表明,金属费米能级附近电子能级一般是连续的,这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个导电电子的超微粒子来说,低温下能级是离散的;对于宏观物体包含无限个原子(即导电电子数 $N \rightarrow \infty$),能级间距 $\delta \rightarrow 0$,即对大粒子或宏观物体能级间距几乎为零;而对纳米粒子,包含的原子数有限, N 值很小,这就导致 δ 有一定的值,能级间距发生分裂。并认为相邻电子能级间距 δ 和金属纳米粒子的直径 d 的关系为:

$$\delta = 4E_F/3N \propto 1/V \propto 1/d^3$$

其中, N 为一个金属纳米粒子的总导电电子数; V 为纳米粒子的体积; E_F 为费米能级。随着纳米粒子的直径减小,能级间隔增大,电子移动困难,电阻率增大,从而使能隙变宽,金属导体将变为绝缘体。例如半导体材料或金属的尺寸降低到纳米尺寸时,特别是小于或者等于该材料的激子玻尔半径时,由大块金属中的能级组成的接近连续的能带此时转化为离散的能级,因此对于半导体材料来说,可以通过改变颗粒的尺度来调整其带隙的大小,从而改变了对某些成本很高的半导体材料的依赖。

1.1.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。一些宏观量,例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,因此称为宏观的量子隧道效应。近年发现在 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,因此提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应,使零温度附近微颗粒磁化矢量的重取向,保持有限的弛豫时间,即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。可以用相似的观点解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式和量子干涉器件中的某些效应。宏观量子隧道效

应的研究对基础和应用研究都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息存储的时间极限。它将是未来微电子器件的基础,或者说它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。

上述的小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应及量子隧道效应都是纳米颗粒与纳米固体的基本特性。它使纳米颗粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质,出现一些“反常”现象。

1.1.2.5 库仑阻塞与量子隧穿效应

当体系的尺度进入到纳米级,体系是电荷“量子化”的,即充电和放电过程是不连续的,充入一个电子所需的能量称为库仑阻塞能,它是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能,这就导致对一个小体系的充放电过程,电子不能集体传输,而是一个一个单电子的传输,通常把小体系这种单电子输运行为称为库仑阻塞效应。由于库仑阻塞效应的存在,电流随电压的上升不再是直线上升,而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿形状的台阶。如果两个量子点通过一个“结”连接起来,一个量子点上的单个电子穿过能垒到另一个量子点上的行为称为量子隧穿。利用库仑阻塞和量子隧穿效应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。

1.1.2.6 介电限域效应

介电限域是纳米颗粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象,这种介电增强通常称为介电限域,主要来源于微粒表面和内部局域强的增强。当介质的折射率比微粒的折射率相差很大时,产生了折射率边界,这就导致微粒表面和内部的场强比入射场强明显增加,这种局域强的增强称为介电限域。一般来说,过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等会有重要影响。

1.2 纳米结构及其材料的合成

1.2.1 纳米结构

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础,按一定规律构筑或营造的一种新的体系,包括一维的、二维的、三维的体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造超原子、纳米管、纳米棒、纳米丝以及纳米尺寸的孔洞。这种以原子为单元有序排列可以形成有自身特点的、相对独立的一个新的分支学科。

纳米结构由于它具有纳米微粒的特性,又存在由纳米结构组合引起的新效应,以及与下一代量子结构器件的联系,因而成为人们十分感兴趣的热点。

1.2.2 纳米结构材料的合成

到目前为止出现了很多合成纳米结构材料的方法。下面简要地列出几种常用的纳米结构材料的合成方法,然后着重介绍一下准一维纳米结构材料的合成。

1.2.2.1 纳米结构自组织

通过纳米结构自组织制备纳米结构材料是最常用的方法。纳米结构的自组装体系是指通过弱的和较小方向性的非共价键,如氢键、范德瓦耳斯键和弱的离子键协同作用把原子、离子或分子连接在一起构筑成一个纳米结构和纳米结构花样。自组织过程的关键不是大量原子、离子、分子之间弱作用力的简单叠加,而是一种整体的、复杂的协同作用。纳米结构的自组装体系的形成有两个重要条件:一是有足够数量的非共价键或氢键存在,这是因为氢键和范德瓦耳斯力等非共价键很弱,只有足够量的弱键存在,才能通过协同作用构筑成稳定的纳米结构体系;二是自组装体系能量较低,否则很难形成稳定的自组装体系。纳米结构自组织方法又可以分为以下几种:

(1) 胶态晶体法自组装纳米结构。胶体具有自组装的特性,而纳米团簇又很容易在溶剂中分散成胶体溶液,因此,只要具备合适的条件,就可以将纳米团簇组装起来形成有规则的排布。如果将纳米团簇“溶解”于适当的有机溶剂中形成胶体溶液,就可以进一步组装得到纳米团簇的超晶格。

(2) 模板法自组装纳米结构。利用模板法组装纳米颗粒时,由于选定的组装模板与纳米颗粒之间的识别作用,而使得模板对组装过程具有指导作用,组装过程更完善。

(3) 金属胶体自组装纳米结构。经表面处理后的金属胶体表面嫁接了官能团,可以在有机环境下形成自组装纳米结构。

1.2.2.2 准一维纳米结构材料的合成方法

近年来,零维纳米材料即纳米微粒的制备已有了很大的进展,但准一维纳米材料的制备与研究仍面临挑战。由于准一维纳米材料特别是半导体纳米材料在介观领域和纳米器件研制方面有极为诱人的应用前景,目前关于一维纳米半导体材料的制备正方兴未艾。纳米材料制备中Ⅱ-VI族化合物是研究较早的一类半导体,为了理解这些纳米材料在不同制法中的微观过程,以便更好地控制纳米材料的形貌,人们提出了许多机理,如溶剂分子模板机理、VLS(气-液-固)机理、SLS(溶液-液-固)机理以及单分子前驱体分解机理等,这些机理反映了不同方法中纳米材料的微观形成过程存在差异,并启示我们,为了更好地控制纳米材料特别是一维纳米材料的形貌,寻求合适的条件或优化控制成核生长等微观过程是至关重要的。

总的来说,准一维纳米材料的制备可以分为三大类:气相法、液相法和模

板法。

1.2.2.2.1 气相法^[4-7]

在气相法中,一种为人们普遍接受的纳米线(NW, Nanowire)生长机制就是所谓的“气-液-固法”(VLS, Vapor-Liquid-Solid)。20 世纪 60 年代, Wagner 等在研究单晶硅晶须(Whisker)的生长过程中首次提出了这种 VLS 方法。近年来, C. M. Lieber^[5] 和 Yang 以及其他的研究者^[8] 借鉴这种 VLS 法用来制备一维纳米材料。现在 VLS 法已被广泛用来制备各种无机材料的纳米线^[8-13], 包括元素半导体(Si, Ge), III-V 族半导体(GaN, GaAs, GaP, InP, InAs), II-VI 族半导体(ZnS, ZnSe, CdS, CdSe)以及氧化物(ZnO, Ga₂O₃, SiO₂)等。

在 VLS 法中,物理方法有激光烧蚀法(Laser ablation)、热蒸发(Thermal evaporation)等^[14-17];化学方法有化学气相沉积(CVD, Chemical vapor deposition)^[18-21]、金属有机化合物气相外延(MOVPE, Metal-organic vapor-phase epitaxy)^[22]以及化学气相传输法(Chemical vapor transport)^[23]等。Pan 等^[24]利用气-固法(VS, Vapor-Solid)通过直接蒸发高纯度的 ZnO, SnO₂, In₂O₃, CdO 以及 Ga₂O₃ 粉末,分别制备出相应的带状一维纳米材料。

1.2.2.2.2 液相法^[25-38]

美国华盛顿大学 Buhro 等采用溶液-液相-固相法,在低温下(165~203 °C)合成了 III-V 族化合物半导体(InP, InAs, GaP, GaAs)纳米线。这种低温 SLS 生长方法的机理类似于上述的 VLS 机理。

1.2.2.2.3 模板法

模板法根据其模板自身的特点和限域能力的不同可分为硬模板^[39]和软模板^[40]两种。硬模板主要是指一些具有相对刚性结构的模板,如阳极氧化铝膜(AAO)^[9,41]、多孔硅^[42]、分子筛、胶态晶体、碳纳米管^[43]和限域沉积位的量子阱等。软模板则主要包括两亲分子形成的各种有序聚集体,如液晶、胶团、微乳状液、囊泡、膜、自组装膜以及高分子的自组织结构和生物大分子等。软模板的形态具有多样性,一般都很容易构筑,不需要复杂的设备。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,因此制备的纳米材料的形貌通常变化较少。

(1) 硬模板:

① 多孔氧化铝模板:多孔氧化铝(AAO, Anodized Aluminum Oxide)模板是高纯铝片经过除脂、电抛光、阳极氧化、二次阳极氧化、脱膜、扩孔而得到的。这种膜含有大量六角形孔洞形成的网格,分布均匀有序、孔径大小一致,具有良好的取向性,并且氧化膜断面中膜孔道平直且垂直于铝表面。阳极氧化铝模板法是以铝表面阳极氧化生成的有序多孔氧化膜为模板,通过电化学方法^[44]、压差注入法^[45]或化学气相沉积法^[9]等方法获得规则有序的纳米组装阵列。该方

法可以制备包括金属纳米颗粒、金属纳米线^[46]、半导体纳米线^[47,48]、纳米管等。Zhang 等^[49]在 AAO 膜上化学沉积合成了 CdS 纳米线。Cheng 等在 AAO 模板上通过气相反应制备出 GaN 纳米线与纳米颗粒^[50]。此外,还制备出了 SiO_2 ^[51]、 Ga_2O_3 、 ZnO ^[52]、 In_2O_3 ^[53] 等半导体纳米材料、碳纤维^[54] 以及 B_4C 、 LiCoO_2 ^[55] 等复合材料。

② 二氧化硅模板:二氧化硅模板主要包括多孔二氧化硅、石英玻璃、二氧化硅凝胶和以此制备排列整齐的纳米阵列。目前通过 SiO_2 胶体粒子为模板,用化学沉积的方法已经成功制备出了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 SiO_2/Ag 、 SiO_2/Ni 、 $\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等多种核壳材料^[56-59]。而采用化学聚合的方法,以 SiO_2 为模板通过分散聚合苯乙烯单体制备 SiO_2/PS 核壳粒子的研究也有不少报道^[60,61]。例如,Asher 课题组^[60]报道了以单分散的 SiO_2 粒子为模板,用化学聚合的方法制备了尺寸为 150~700 nm 单分散中空聚合物粒子,其内部空间直径为 100~500 nm。制备方法是在单分散 SiO_2 粒子周围以分散聚合法合成聚合物壳,用 HF 萃取将 SiO_2 粒子模板除掉,得到单分散中空粒子。

③ 径迹刻蚀膜:径迹刻蚀法是以高速粒子撞击所需材料的薄片(一般厚度为 6~20 μm),从而在薄片上产生划痕,然后用化学方法将这些刻痕腐蚀成孔,称之为痕迹刻蚀聚合物模板(Track Etched Polymeric Membranes, TEPM)^[61-66]。

④ 碳纳米管膜。

⑤ 金属与非金属单质粒子模板。

⑥ 聚合物模板:常用的高分子聚合物模板主要是单分散的聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以及相关的共聚物粒子^[67,68]。聚碳酸酯(Ions Track-etched Porous Polycarbonate Membrane)模板是所有聚合物模板中使用最为广泛的一种。Hermann 等人^[62]采用非电沉积方法在聚碳酸酯模板的孔壁上形成一层铜纳米粒子。取出模板,用丙酮擦掉膜表面沉积的铜,而后放入 PdCl_2 溶液中,以铜置换钯即可形成钯纳米管。

(2) 软模板。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。

① 表面活性剂模板:表面活性剂在合适的条件下会自动形成超分子阵列——液晶结构。离子型模板剂分子与无机物离子间靠静电匹配作用,因而在孔结构形成之后,模板剂分子仍与无机物间以离子键相连,难以被脱除和回收。中性模板剂与无机物间仅靠氢键或分子间力的作用,因此用溶剂萃取的方法就很容易被除去。

表面活性剂的中间相是很实用的合成纳米结构材料的模板剂,表面活性剂浓度较低时构成的反胶束、正胶束及只有球形微区的微乳胶经常被用作制备纳米颗粒的模板,而当表面活性剂浓度较高时,可以在溶液中得到均匀的六方液晶相,这样的液晶体系可以作为制备纳米线(棒)的模板^[64-68]。

② 嵌段共聚物模板^[69-73]:含亲水基和疏水基的嵌段共聚物作为模板剂,可明显提高介孔材料的水热稳定性,且可以有效地调控介孔材料的结构与性能。这类模板剂为聚烷氧类嵌段共聚物,如聚环氧乙烯醚-聚环氧丙烯醚-聚环氧乙烯醚(EPE)。利用这类模板剂合成出的氧化硅分子筛不但孔径可调,而且材料的形态也可控制,如可形成纤维状、面包圈状、香肠状和球形介孔材料^[74,75]。

③ 有机小分子模板:有机小分子模板具有廉价易得、易于除去且对多孔材料孔径可控和制得的多孔材料孔径均一等优点,成为制备多孔材料的新方法,因此具有潜在的优势。Dong 等^[76]用果糖做模板剂,通过四甲氧基硅和苯基三甲氧基硅或甲基三甲氧基硅等的溶胶-凝胶过程,合成了苯基、甲基、丙基修饰的 SiO_2 介孔材料。此外,Pang 等^[77]用酒石酸做模板剂合成了骨架掺杂 Ti 原子的介孔 SiO_2 ,并且得到了块状的介孔材料。Zheng 等^[78]通过四丁氧基钛的溶胶-凝胶过程,用 1,2-二羟基丙酸、丙三醇等为模板合成了 TiO_2 介孔材料。此外,还有胶束、树形化合物、介孔硅酸盐分子筛可用作模板^[79]。

此外,软模板还包括乳液液滴模板^[80,81]、囊泡模板^[82,83]、气泡模板等。

1.3 半导体纳米材料的发光特性及研究进展

1.3.1 半导体纳米发光材料的发光特性

光致发光是指在一定波长的光照射下,被激发到高能级的电子重新跃入低能级,被空穴捕获而发光的微观过程。电子跃迁可分为两类:非辐射跃迁和辐射跃迁。当能级间距很小时,电子通过非辐射跃迁而发射声子,不能发光;只有当能级间距较大时,才有可能发射光子,实现辐射跃迁而发光。

光致发光材料的发光过程包括激励、能量传输和复合三个主要过程。半导体的光致发光原理如图 1-1 所示^[84]。

当一束光照射到半导体上时,半导体吸收光子后价带上的电子跃迁到导带,导带上的电子可以再跃迁回到价带,放出光子,也可以落入半导体中的电子陷阱。当电子落入较深的电子陷阱后,绝大部分以非辐射的形式而淬灭了,只有极少数的电子以光子的形式跃迁回价带或非辐射的形式回到导带。

与块体材料相比,纳米半导体材料有以下光学特性。

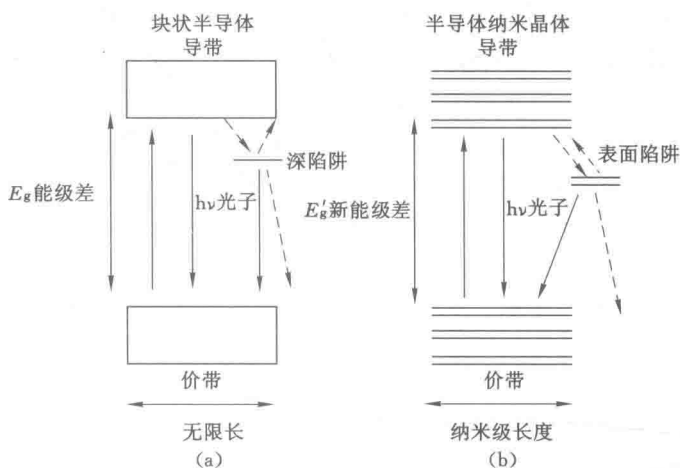


图 1-1 块状半导体和半导体纳米晶体的光致发光原理图

(图中实线表示辐射跃迁,虚线代表非辐射跃迁)

1.3.1.1 蓝移和红移现象

半导体纳米微粒普遍存在吸收带向短波方向移动的蓝移现象。纳米微粒吸收带蓝移现象的来源是量子尺寸效应,颗粒尺寸下降能使能隙变宽,导致光吸收带向短波方向移动。

在一些情况下,粒径减小到纳米级时,可以观察到光吸收带相对粗晶材料呈现红移现象。随着粒径的减小,颗粒内部的内应力会增加,这种压应力的增加会导致能带结构的变化,电子波函数重叠加大,结果带隙、能级间距变窄,这就导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁引起的光吸收带和吸收峰发生红移。

1.3.1.2 宽频带强吸收

由于纳米粒子大的比表面积导致平均配位数下降,不饱和键和悬键增多,存在一个较宽的键振动模的分布,这就导致纳米粒子吸收带的宽化。

纳米材料与常规材料发光谱有很大的区别,这是由于:

(1) 电子跃迁选择定则问题。对于常规晶态材料,当电子从激发态跃迁到低能态形成发光带时,受到选择定则的限制,即遵守垂直跃迁,禁止非垂直跃迁。而纳米材料中存在大量原子混乱排列的界面,平移周期受到严重破坏,选择定则对纳米态的电子跃迁不适用。

(2) 量子限域效应。纳米材料界面中的空穴浓度比常规材料高得多。纳米材料的颗粒尺寸小,电子运动的平均自由程短,空穴约束电子形成激子的概率高,颗粒越小,形成激子的概率越大,激子浓度越高。这种量子限域效应,使能隙