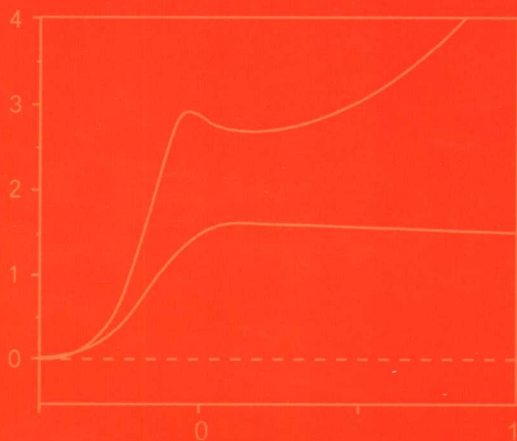


现代化学前沿译丛

纳米材料电化学

〔德〕G.霍兹 等著 赵辉 等译



科学出版社
www.sciencep.com

现代化学前沿译丛

纳米材料电化学

[德] G. 霍兹 等著

赵 辉 等译

科学出版社

北 京

图字:01-2005-2028 号

内 容 简 介

本书主要论述了纳米材料的电化学合成与制备方法以及它们的电化学性质。内容包括电沉积技术合成半导体纳米晶、量子点以及超晶格和多层膜;(光)电化学刻蚀法制备多孔半导体(包括多孔硅);多孔半导体膜的光生电荷及输运现象;染料敏化光电池;自组装多层膜的电致、光致变色,发光以及电荷的转移和输运。

本书可作为材料科学、应用化学、化学化工以及冶金专业研究生教材,同时也可作为相关专业教师和科研人员的参考书。

Electrochemistry of Nanomaterials; Gary Hodes Copyright © 2001 by WILEY-VCH (Germany)

Translation Copyright © 2006 by Science Press

All Rights Reserved

本书英文版权©2001 由 WILEY-VCH(Germany) 所有

翻译版权©2006 由科学出版社所有

版权所有,翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料电化学 / (德) G. 霍兹等著;赵辉等译. —北京:科学出版社
(现代化学前沿译丛)

ISBN 7-03-016490-3

I. 纳… II. ①霍…②赵… III. 纳米材料—电化学 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 137001 号

责任编辑:杨震 袁琦 吴伶俐 王国华 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年4月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年4月第一次印刷 印张:16 3/4

印数:1—2 500 字数:305 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

中文版序

近 20 年来,纳米材料的制备与应用研究一直是材料领域的热门课题,尤其是近年来有关纳米材料的形貌与尺寸控制更成为这方面的研究重点。电化学方法是一种比较适合制备纳米结构材料的方法,尤其是在具有不同形状的复杂基底材料上制备纳米薄膜,更有其独特的优势。目前国内外有关纳米材料的制备、性质与应用的著作早有出版,但是从电化学角度来详细探讨纳米材料的合成、显微结构与其性质的关系研究还属首次。

《纳米材料电化学》(“Electrochemistry of Nanomaterials”)这本书是由国际上多年从事材料电化学研究的几位知名学者联合编写的,主要包括两部分内容:采用电化学方法制备纳米结构材料和这些纳米结构材料的电化学性质调控与应用。该书是对纳米材料电化学研究工作近 10 年来的一个总结,通过本书,读者对电化合成纳米材料,特别是利用电沉积技术制备纳米材料会有深入的了解,因此对从事材料物理和化学研究,尤其是从事材料电化学研究的科研人员是非常有参考价值的。同时,该书对大专院校的研究生、高年级本科学生来说,无疑也是一本能够将理论与实际有机结合很紧密的必需的教学参考书,有益于他们更加深入地理解纳米材料的合成-微结构-性质三者之间的关系。

赵辉、霍丽华教授在国内外工作期间一直从事相关领域的研究工作,有较好的专业基础和翻译能力。经过他们的不懈努力,现在完成了该书的翻译和出版工作。相信这本书的出版,将会对推动我国纳米材料电化学领域的研究工作有所帮助。

汪尔康

第三世界科学院和中国科学院院士

2006 年 3 月于长春

中国科学院长春应用化学研究所

译者的话

随着纳米技术的进步,纳米结构材料的制备与性能研究也得到了快速的发展。电化学合成技术以其低温合成、精确控制沉积量以及微观结构可调控等特点,成为制备纳米结构材料的有力方法;同时纳米结构材料的电化学性质也是决定当今电子及光电子技术领域发展的重要因素之一。基于以上考虑,本书对纳米材料电化学这个国际前沿研究领域的近10年研究结果进行了详细总结。

本书大体上可分成两部分:前5章详细讲述了纳米结构材料的各种电化学制备技术,后4章则分分别介绍了纳米材料的各种电化学性能。各章节均由这个领域的国际著名学者执笔,内容丰富翔实,论述深入浅出,通俗易懂,且收录有大量的参考资料,对于该研究领域的初学者和专业研究人员来讲,都是很好的参考书。

为了促进我国在这个领域的研究工作,我们将本书译成中文。本书前言及前7章由赵辉教授翻译,第8章和第9章分别由孙丽萍和程晓丽博士翻译,全书统一由霍丽华教授校译、整理成稿,最终由中国科学院长春应用化学研究所席时权研究员校稿完成。在本书的翻译及出版过程中,我们得到了中国科学院院长春应用化学研究所的汪尔康院士、董绍俊院士,哈尔滨理工大学的雷清泉院士以及吉林大学的冯守华院士的亲切指导和大力支持,并且汪尔康院士还在百忙之中为本书写序。在此,我们对师长们的无私帮助表示深深的感谢,对他们严谨的治学态度和奉献精神表示崇高的敬意!此外,在本书翻译之初和出版过程中,我们还得到了原书的作者 Hodes 教授、科学出版社的杨震、袁琦编辑的热情支持和帮助,在本书出版之际,我们也对他们表示诚挚的谢意!

本书是从2002年开始翻译的,但中间因为工作繁忙和其他原因而中断过一段时间。如今能够出版,我们衷心地感谢那些曾经真诚帮助和支持我们的所有老师和朋友!

由于本书涉及的研究领域和知识面较广,我们水平有限,不当和误译之处难免,恳请广大读者批评指正。

赵辉 霍丽华
黑龙江大学
2006年3月

原 书 序

器件各组成部分的几何尺寸小型化是推动当今电子技术前进的基石之一,这种推动带来了相关领域的深入研究与发展,进一步减小构成器件的各组分的几何尺寸在计算机技术领域表现得尤为明显。计算机技术的进步可以用 Moore 经验公式(它令人吃惊地准确且实用)来描述,那就是芯片上晶体管的密度每 18 个月翻一番。计算速度与内存量的增加直接与构成计算机的各组分尺寸大小有关。小的组件不但意味着可以高密度地排列这些组件,而且小的构成单元(包括导线)还意味着小的电容,因此,高的运算速度(如果电阻也小的话)并且小的电流密度和可能低的电压也意味着更少的功率消耗,产生的热耗散也小(这反过来有利于进一步提高组件的集成密度)。

计算机领域是这种微型化的最直接需求者,还有许多其他的应用也需要或必须小型化。不但是电子和光电子领域,更普遍的讲,微型化也是许多功能和智能材料所必需的。不论是单一材料还是各相应组分在几何空间有规律分布的多组分组合材料,其材料的制备与性能在很大程度上依赖于在纳米尺度上对材料的形成进行控制。

从定义上讲,电沉积技术是一种很适合于制备纳米结构的方法。这有两方面的原因:一是它通常是一种低温技术(高温熔融盐电沉积是它的一种扩展形式,但不常用),这种技术能抑制晶体生长(电沉积的材料常常表现出很小的晶粒尺寸)。二是通过法拉第定律可以精确控制沉积材料的量。可沉积量与体系中通过的电量成正比,即 96 500C 的电荷可得到 $1/n$ mol 的沉积物,这里 n 为每摩尔产物需要传递的电子数。因此,通过已知量的电荷,我们就能够知道有多少物质沉积下来,这里假定电流效率为 100%,忽略了副反应以及(可能有少量电流流过)双电层充电的影响。这些损失常常是可以测量并允许的。

这里还需要指出的是电沉积常常是不均匀的,不论是在宏观上还是纳米尺度上。对于前者沉积优先发生在电极四周,这是由于这些地方存在电场和扩散增强效应,而后者常常导致纳米晶的沉淀过程,而不是表面的均匀覆盖。对于这一点是好是坏完全依赖于我们利用电沉积技术的目的。

电沉积金属纳米结构超出了本书的讨论范围,但它与电沉积半导体纳米结构是密切相关的,这方面的例子有脉冲电沉积金属多层膜^[1,2](在第 3 章中给出了这方面的评论)、以多孔膜作模板电沉积金纳米管^[3]和镍纳米线^[4](这一技术在电沉积半导体材料方面也得到了成功的应用^[5])、用电沉积方法将半导体相从溶液中沉

积到金属相中而得到纳米级的半导体和非半导体(金属)复合材料^[6,7]。本书中不包括这些相关的主题,是由于从开始我们就没有试图对这个领域做全面的概括。然而,读者对这些主题的了解将有助于对这个领域的知识有全面的认识。

综上所述,读者可能会认为本书的目的是讲述电化学制备纳米结构,这对于本书的前半部分而言是正确的,而后半部分则主要涉及纳米结构的电化学特性。它的制备方法则多种多样,不只局限于电化学沉积。当电极材料的尺寸小于某一临界值以后,它的电化学性质将发生不连续、显著的变化。一个熟知的例子就是临界电流密度在极小的电极和电极阵列上将显著增大。还有一些其他的特性也是只有当材料的尺寸小于某一特定值时才能表现出来,比如众所周知的量子尺寸效应,最明显的现象是纳米晶半导体(或量子点)能带密度的显著增加。这个效应的一个结果是半导体光电极对光谱敏感性的变化,另一个与尺寸有关的特性在本书的许多章节中都作为一个主要特点进行了讨论,即在许多纳米晶薄膜中都不存在空间电荷。一般来讲,基于空间电荷效应的器件不能设计得太小,因为空间电荷区的尺寸一般比较大,而较小的纳米粒子除非它们是高度掺杂的,否则无法提供可用的空间电荷层。但是隧道器件可以做得很小,通过高浓度掺杂,此时空间电荷层的宽度可以小于10nm。当一种掺杂(事实上这种掺杂既可能处在纳米材料的表面,也可能处在内部,而这两者的行为是大不相同的)能显著地改变纳米材料的性能时,我们能简单地认为它就是普通的掺杂吗?多孔纳米晶半导体膜也是本书要讨论的一个重要主题。电解质在孔中的穿透性以及和半导体非常高的真实表面相接触的能力是基于这些膜的器件能工作的一个重要条件。

本书大体上可以分为两部分:前五章主要讲述纳米结构的制备,后四章则主要涉及纳米结构的性能。当然这种划分并不严格,实际上在本书的前五章也常常对性能进行讨论,而后四章也对特定制备进行了描述。但总体上这种划分是合理的。

第1章:Penner描述了在石墨上用电沉积方法制备半导体纳米晶(ZnO、CuI和CdS)的过程。首先沉积上纳米晶,然后通过化学方法把金属转变成氧化物/氢氧化物,最后通过液相或气相反应得到所需的半导体。化学转变过程是一种粒子内部的反应过程,因此半导体纳米晶的尺寸及尺寸分布就完全由沉积上的金属纳米晶决定了,而金属纳米晶则可通过电沉积方法来控制尺寸及尺寸分布。这个反应的机理在本书中按Volmer-Weber电化学成核和生长机理来进行解释。CdS和CuI也被成功地外延沉积在石墨基底上,尽管它们都直接与石墨基底相连,但所有的这些纳米晶材料都有很强的发光现象。更值得注意的是,能带隙发光和次能带隙发光现象在所有的发光光谱中都存在。

第2章:在描述用电化学方法制备半导体量子点的工作时,Hodes和Rubinstein既回顾了聚集的纳米晶“厚”膜,也讨论了电沉积分立的量子点。电沉积过程是在

金属盐(常为 Cd)和硫属元素(Te 不溶于二甲亚砷,用烷基膦络合)的二甲亚砷溶液中进行的。这种技术自然可以得到很小的晶体尺寸,这种尺寸以及纳米晶的空间分布可以在一定范围内通过各种方法进行调节。本章对半导体-基底晶格的失配问题给予了特殊关注,它可以使我们利用晶格失配应力来控制外延沉积的量子点尺寸大小,用这种方法还可以控制粒子形貌和晶相。半导体与基底之间的相互作用也是决定生长模式的一个主要因素。

第 3 章:Switzer 描述了脉冲电沉积制备超晶格和多层膜的过程。首先他对金属和磁性多层膜进行了回顾,然后转向了可调节的氧化物膜。许多金属氧化物已经通过还原改变(金属离子的氧化常常引起水解,进而形成氢氧化物)或局部 pH 改变(即产氢或氧还原,这会增加电极的 pH)来实现沉积成膜。氧化铅-氧化铊的超晶格电沉积就是一个例子。这是由于两种氧化物之间存在小的晶格失配,因此二维方向的层状生长要比三维生长更有利。本章还进一步对氧化铊缺陷化学超晶格进行了描述,这里阳离子的间隙位或氧空位(氧化物掺杂)可通过施加的过电位得到控制。具有较高各向异性的 Cu 和 Cu_2O 交替多层膜可以通过沉积体系中产生的自发电位谐振而得到。具有较大失配程度的半导体-金属层状结构可以通过这两个晶格相对旋转而外延生长得到。

第 4 章:Kelly 和 Vanmaekelbergh 对多孔半导体的形成(主要通过光电化学刻蚀)和表征进行了全面的评述。他们讨论了各种孔的形成机理,并对多孔半导体的形成进行了评述。他们的评述主要包括硅,但同时也对其他半导体材料进行了讨论,包括 Si-Ge 合金、SiC、III-V 族半导体(GaN、GaP、GaAs 以及 InP)、CdTe 和 ZnTe(II-VI 族)以及 TiO_2 。他们同时也对各种用以表征多孔半导体材料的技术进行了描述,如阻抗测量、光电化学光电流表征、发光性质以及强度调制的光电流谱(IMPS),这个技术已经成功地应用在研究多孔结构中的电荷迁移性质上。

第 5 章:电化学形成多孔材料的大部分工作集中在多孔硅(p-Si)材料上,因此本章中,由 Green、Létant 和 Sailor 合作,主要讨论了这种材料。他们详细地讨论了在 HF 中通过电化学方法形成 p-Si 的机理,包括刻蚀过程对发光的影响。控制多孔硅孔尺寸,进而控制 p-Si 的有效介电常数,使我们能够构造光学元件,如具有不同介电常数的周期层状结构,它具有可调节的反射光谱。人们对多孔硅的极大兴趣主要在于它具有高效的光致和电致发光,这与体相材料截然不同。他们从量子效应、表面物种以及载流子寿命等方面对这种发光进行了讨论。本章中也对 p-Si 表面的有机功能团改性进行了讨论,主要考虑这种改性对材料的化学稳定性的提高。

第 6 章:Lindquist、Hagfeldt、Södergren 和 Lindström 讨论了多孔纳米结构半导体膜中的光生电荷输运现象,强调了超带隙光吸收产生电荷,也对染料敏化的电荷注入过程进行了讨论。他们首先描述了这些类型膜中电荷生成和传递的各个步骤,然后讨论了 Schottky(空间电荷层)模型在如此小的半导体单元内失效的原因,用

来研究电荷传递的各种实验技术,光电流谱、瞬变光电流、强度调制的光电流(光电电压)谱在本章中也被详细地给予介绍,并且对从这些实验中得到的结论也做了讨论。此外,他们还对电解质中的电荷传递作用进行了深入讨论,也对这个领域中存在的争议问题,即在半导体后触点中存在的电场作用表示关注。

第7章:第6章主要强调了纳米结构半导体电极的光吸收以及电荷传递,本章中 Cahen、Grätzel、Guillemoles 和 Hodes 主要讨论了染料敏化的纳米晶膜。染料敏化太阳能电池(DSSC)的出现促使人们做了大量努力,从理论上和实验上来理解这个体系中存在的各种控制因素。尽管这些研究使我们对 DSSC 的认识增长了很多,但对于电池的工作原理至今仍存在争议和问题。本章讨论了目前人们对电池工作原理的认识程度,首先考虑电池的各个不同部分,然后了解每一部分对电池的工作是怎样产生作用的。与以前的研究不同,以前的研究主要考虑电子在多孔半导体膜中的传递,而本章则力图平衡所有组分对电池性能的作用,包括如产生的光电压源以及影响电池填充因子的因素。

第8章:Kamat 对纳米结构半导体膜的光致变色、电致变色以及电致发光特性进行了研究。这些特性或者是由膜本身引起的,或者是由于表面接上的发色和发光基团引起的。他首先讨论了纳米结构膜的制备,主要涉及从胶体悬浮液中形成膜,然后讨论了这些膜的光致变色和电致变色的性质。这种变色效应常常是由于材料捕获电子而从无色转变到蓝色。纳米结构半导体也可以被用作基质,活性染料和还原性发色基团可以通过适合的反应基团迁到它的表面。这些改性的薄膜在外加电压下,可由无色变成有色,或反向变化。同样,通过连接上发荧光的分子基团,也可实现电位控制的电化学调节光致发光。

第9章:Cassagneau 和 Fendler 描述了化学自组装不同聚合物(导体、半导体、绝缘体)和聚合物电解质单层膜,有时也包括金属和半导体纳米粒子的自组装体,并且指出了各种具有电荷传递和储存功能的器件是如何利用这种方法形成的。这些器件包括:滤波(整流)二极管,是由掺杂的半导体高聚物层或者混合的半导体高聚物层和半导体纳米粒子层组成;发光二极管,由纳米结构高聚物薄膜或交替的阴阳离子高聚物电解质层构成。在自组装的高聚物和纳米粒子膜中的单电子传递利用自组装的具有聚阳离子的多聚金属氧簇实现光致或电致变色显示。自组装具有不同功能的多层膜可以模拟自然界的光合成,自组装也被用来制备石墨氧化物和聚乙烯氧化物(PEO)混合膜,表现出良好的锂离子插入性能,可在锂离子电池中得到应用。

参 考 文 献

- 1 J. YAHALOM, *Surface and Coatings Technology* **1998**, 105, VII.
- 2 T. COHEN, J. YAHALOM, W. D. KAPLAN, *Rev. Anal. Chem.* **1999**, 18, 279.

-
- 3 C. R. MARTIN, D. T. MITCHELL, in: *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 21 (Eds. A. J. Bard, I. Rubinstein); Marcel Dekker, New York Basel, **1999**, p. 1.
 - 4 L. SUN, P. C. SEARSON, C. L. CHIEN, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2803.
 - 5 D. ROUTKEVITCH, T. BIGIONI, M. MOSKOVITS, J. M. XU, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14037.
 - 6 M. ZHOU, N. R. DE TACCONI, K. RAJESHWAR, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 421, 111.
 - 7 P. M. VERECKEN, I. SHAO, P. C. SEARSON, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2572.

目 录

中文版序

译者的话

原书序

第 1 章 杂化电化学/化学方法在石墨上合成半导体纳米晶	(1)
1.1 引言	(1)
1.1.1 材料电沉积中的维度控制:技术发展水平	(2)
1.1.2 电化学/化学制备半导体量子点	(3)
1.2 金属纳米粒子的尺寸选择性电沉积	(5)
1.3 对电化学 Volmer-Weber 生长过程中粒子尺寸分布的理解	(7)
1.4 金属纳米粒子到半导体量子点的转变	(11)
1.4.1 金属氧化物中间体	(11)
1.4.2 金属氧化物到金属盐的转变与表征	(12)
1.5 E/C 合成材料的光致发光谱	(15)
1.6 E/C 合成的量子点的应用举例:基于新原理的光探测	(17)
1.7 结论	(18)
参考文献	(19)
第 2 章 电沉积半导体量子点薄膜	(22)
2.1 引言	(22)
2.1.1 概述	(22)
2.1.2 与纳米晶材料表征有关的一些特殊问题	(23)
2.2 从 DMSO 溶液中电沉积厚膜半导体	(25)
2.2.1 CdS 和 CdSe	(25)
2.2.2 多种多样的硫化物和硒化物	(27)
2.2.3 CdTe	(28)
2.3 超薄膜和分立纳米晶的沉积	(31)
2.3.1 基底对于非水溶液沉积膜的影响	(31)
2.3.2 外延生长	(31)
2.3.3 变换半导体	(32)
2.3.4 改变基底	(39)
2.4 电沉积纳米半导体膜的电学表征	(43)
2.4.1 扫描探针电流-电压谱	(44)

2.4.2	光电化学光电流谱·····	(50)
2.5	电沉积纳米晶半导体膜的潜在应用·····	(54)
	参考文献·····	(55)
第3章	超晶格及多层膜的电沉积 ·····	(59)
3.1	超晶格及多层膜的背景介绍·····	(59)
3.1.1	概述·····	(59)
3.1.2	在多量子阱中的量子限域·····	(59)
3.1.3	自旋依赖的传输现象·····	(61)
3.1.4	层状纳米结构的力学性质·····	(62)
3.2	超晶格和多层膜的电沉积·····	(63)
3.2.1	概述·····	(63)
3.2.2	超晶格和多层膜的单浴及双浴电沉积·····	(63)
3.2.3	金属多层膜和超晶格的电沉积·····	(66)
3.2.4	半导体及陶瓷多层膜和超晶格的电沉积·····	(69)
3.3	超晶格和多层膜的表征·····	(77)
3.3.1	X射线衍射·····	(77)
3.3.2	扫描隧道显微镜·····	(79)
3.3.3	透射电子显微镜·····	(80)
3.4	研究进展及展望·····	(80)
	参考文献·····	(82)
第4章	刻蚀多孔半导体:形成及表征 ·····	(88)
4.1	引言·····	(88)
4.2	半导体刻蚀机理·····	(89)
4.3	孔的刻蚀机理·····	(91)
4.4	孔刻蚀半导体的回顾·····	(92)
4.4.1	硅·····	(93)
4.4.2	IV-IV族材料·····	(96)
4.4.3	III-V族材料·····	(97)
4.4.4	II-VI族材料·····	(102)
4.4.5	TiO ₂ ·····	(103)
4.5	光电化学表征·····	(104)
4.5.1	阻抗·····	(104)
4.5.2	光电流·····	(106)
4.5.3	发光·····	(109)
4.5.4	多孔半导体中的电子传输·····	(111)

4.6	多孔刻蚀半导体的应用	(112)
4.7	结论	(114)
	参考文献	(115)
第5章	纳米晶多孔硅的电化学形成及改性	(120)
5.1	引言	(120)
5.2	纳米晶多孔 Si、Ge、GaAs、GaP、InP 的合成	(120)
5.3	硅-电解质界面的结性质	(121)
5.3.1	硅在 HF 水溶液中的化学	(124)
5.3.2	电化学形成多孔硅	(124)
5.4	多孔硅的性质	(130)
5.4.1	多孔硅的结构特点	(131)
5.4.2	多孔硅的发光性质	(132)
5.4.3	多孔硅的电学性质	(133)
5.5	多孔硅的电致发光	(134)
5.6	电化学功能化	(135)
5.7	应用	(136)
	参考文献	(137)
第6章	纳米结构薄膜电极中的电荷传输	(145)
6.1	引言	(145)
6.2	从单晶到量子点	(146)
6.3	电荷传输过程的限制因素	(148)
6.4	Schottky 势垒模型的失效	(149)
6.5	作用谱分析	(151)
6.5.1	技术及定义	(151)
6.5.2	有效电荷分离区域	(152)
6.6	扩散模型	(155)
6.7	激光脉冲诱导的电流瞬变	(156)
6.8	阱的影响	(159)
6.9	电解质中的电荷传输	(159)
6.9.1	液体电解质	(159)
6.9.2	“固体电解质”	(161)
6.10	强度调制的光电流和光电压谱	(162)
6.11	纳米结构中载流子的双极扩散	(164)
6.12	在纳米结构半导体-后触点界面上的电场	(165)
6.13	弹道电子传输	(167)

6.14	纳米结构电极的电荷传输及应用	(167)
6.15	结论	(168)
	参考文献	(168)
第7章	染料敏化的太阳能电池:工作原理	(174)
7.1	染料敏化太阳能电池体系的一般描述	(174)
7.1.1	太阳能电池是如何工作的	(174)
7.1.2	染料敏化太阳能电池与其他类型的比较	(176)
7.2	染料敏化太阳能电池的详细描述	(178)
7.2.1	染料化学及光化学:概述	(178)
7.2.2	纳米晶半导体膜	(181)
7.2.3	电子从染料向 TiO ₂ 的注入	(182)
7.2.4	半导体薄膜多孔纳米晶结构的重要性	(183)
7.2.5	陷阱及不连续电荷效应	(186)
7.2.6	染料的氧化还原电势以及 HOMO 能级的重要性	(187)
7.3	DSSC 的输出参数	(188)
7.3.1	光电流	(188)
7.3.2	光电压	(188)
7.3.3	填充因子	(189)
7.3.4	DSSC 电池的性能	(189)
7.4	DSSC 工作模式的进一步评述	(190)
7.5	DSSC 的模型化	(192)
7.6	液体电解质与固态 DSSC 的比较	(194)
7.7	应用前景	(195)
	参考文献	(195)
第8章	半导体纳米结构分子组装体的电致变色和光电致变色性质	(198)
8.1	引言	(198)
8.2	纳米结构半导体薄膜的制备与表征	(198)
8.2.1	胶体悬液法	(198)
8.2.2	电化学沉积	(200)
8.2.3	自组装膜	(200)
8.3	光致变色效应	(200)
8.4	电致变色效应	(202)
8.4.1	纳米结构金属氧化物膜	(202)
8.4.2	染料和氧化还原发色团改性的纳米结构氧化物膜	(203)
8.4.3	表面束缚荧光探针	(206)

8.5 结束语	(208)
参考文献	(209)
第9章 聚合物电解质、纳米粒子和纳米片逐层自组装超薄膜中的电子转移 和电荷存储	(214)
9.1 引言	(214)
9.1.1 电子转移和电荷存储的重要性	(214)
9.1.2 逐层自组装的原理	(214)
9.1.3 评述范围	(216)
9.2 自组装发光二极管、光致变色和电致变色显示器	(216)
9.2.1 纳米结构聚合物薄膜型发光二极管	(216)
9.2.2 基于氧化还原聚合物薄膜的发光二极管	(218)
9.2.3 光致变色和电致变色显示器	(221)
9.3 自组装整流二极管	(223)
9.3.1 p-n 结	(225)
9.3.2 Schottky 二极管	(231)
9.4 单电子导电性-自组装库仑堵塞器件	(232)
9.5 自组装多层膜中的光诱导能量和电子转移	(235)
9.6 锂离子电池的自组装电极	(238)
9.7 结论和展望	(241)
参考文献	(243)

第 1 章 杂化电化学/化学方法在石墨上 合成半导体纳米晶

(Reginald M. Penner)

电化学沉积的金属纳米晶可通过化学方法转变成半导体纳米晶或量子点,这种杂化电化学/化学合成(或称为 E/C 合成)一般包括两个化学转变过程:金属纳米粒子氧化形成金属氧化物, $\text{MO}_{n/2}$ (这里 n 为金属的化合价);用阴离子 X 置换氧化物形成半导体盐 MX_n (这里假定阴离子 X 为 -1 价)。令人惊奇的是,这种从金属到金属氧化物再到金属盐的转变是在分立的单个粒子上进行的,因此,由 E/C 合成得到的金属盐纳米粒子的平均尺寸分布就直接由第一步过程中沉积上的金属纳米粒子的特性所决定。至今为止,共有三种材料通过这种方法合成出来: ZnO ($E_{\text{BC}} = 3.50\text{eV}$)、 $\beta\text{-CuI}$ ($E_{\text{BC}} = 2.92\text{eV}$) 和 CdS ($E_{\text{BC}} = 2.50\text{eV}$)。这三个例子中所有的合成都是在石墨(0001)晶面上进行的,使用石墨有利于对中间物和产物通过选区电子衍射(SAED)进行分析。 $\beta\text{-CuI}$ 和 CdS 纳米晶的单晶 SAED 已经证明了这两种材料确实外延沉积在石墨上,并且我们发现通过 E/C 合成得到的石墨上的纳米晶表现出优良的光致发光特性。对于上面提到的三种材料,能够获得纳米晶的合成条件已被确定下来。这些纳米晶存在带边发光,而带隙内的捕获态发光很小(可忽略不计)。

1.1 引 言

在过去的 15 年里,少部分电化学家开始涉及材料科学领域,他们发展了电化学方法并将其用来合成电子材料,包括半导体^[1-7]、金属氧化物^[8-10]、金属氮化物^[11,12]、多孔硅^[13,14] 及不同的层状复合材料^[15-17]。在他们的努力下,一个令人鼓舞的电化学分支——材料电沉积出现了,其中一些最吸引人的成功实例包括了多组分复合材料及具有特定结构材料的合成,如立方相 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^[18]、纤锌矿相 CdX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)^[19]。在材料电沉积过程中,一个未解决的问题是控制电沉积结构的维度,在这里维度控制及能够生成维度均匀的纳米结构非常重要,因为制备结构器件(如量子阱和量子点),除了控制组分以外,还需要从纳米尺度的维度加以控制。本章中,我们将要描述一种新的 E/C 合成方法,在这里电化学与化学合成手段结合在一起,获得半导体纳米晶,它们表现出强的发光现象并具有高度的维度均匀性。

1.1.1 材料电沉积中的维度控制:技术发展水平

目前在材料电沉积维度控制方面的发展水平要以 Stickney、Switzer、Hodes 以及 Rubinstein 等研究组最近所做的工作为代表。Stickney 等发展了一种溶液相技术,类似于分子束外延(MBE)方法,称为电化学原子层外延或 ECALE。例如,在 ECALE 合成 CdTe 过程中,Te 和 Cd 的原子层交替沉积在一起,构成一薄层纤锌矿结构的 CdTe^[7,20-22]。这里必须在原子水平上控制这两种元素的电沉积过程,这个要求可以通过亚电势沉积方法(UPD)获得满足。由 ECALE 方法制备的 CdTe 厚度,可以通过控制沉积的 Cd 和 Te 原子层数量得到调节。Stickney 研究组目前已经将这种繁杂的层/层沉积过程实现了自动化。

Switzer 等^[23,24]最近介绍了一种先进的电化学方法,用来获得多重量子阱结构,它含有交替的 Cu₂O 和 Cu⁰层,这种层状结构的复合材料是在恒电流沉积条件下从铜的电镀液中获得。此时,在特定的 pH 和温度条件下,体系中能产生一种振荡势。Switzer 的研究表明,这种振荡势是通过交替沉积纳米尺度的 Cu⁰和 Cu₂O 层引起的^[23]。这种振荡势的频率以及 Cu₂O-Cu⁰周期层的厚度可以通过沉积条件加以调节,得到的超晶格结构表现出大量新奇的电学性质,包括极大的各向异性电阻以及沿生长方向传导的负微分电阻^[25]。

Hodes 和 Rubinstein 的研究表明,CdSe 和 CdSe_xTe_{1-x}可以在 Au(111)表面上外延电沉积形成纳米岛^[26-28],这一过程类似分子束外延(MBE)生长量子点,可以根据 Au(111)表面和纳米岛之间的晶格错配程度来制备具有特定尺寸的纳米岛,晶格错配程度越大,形成的岛尺寸越小。例如,他们的研究表明,CdSe 岛的尺寸随着 Se 被 Te 替代程度的增加而增大,这是由于在形成的三元合金中,CdSe_xTe_{1-x}比 CdSe 与 Au(111)表面晶格有更好的匹配性^[29,30]。电化学材料合成中,一个重要的优点,特别是从维度控制观点看,是能够通过外加电压(或电流)精确控制反应速率。在上面列举的三个例子中,精确控制反应速率对于获得维度控制的电沉积结构是极为重要的。

Charles Martin^[31,32]、Martin Moskovits^[33-35]以及 Peter Searson^[36-38]等将这一方法进行了进一步发展,他们利用多孔基质作模板,结合电化学沉积制备纳米结构材料。一般而言,多孔受主材料(如聚碳酸酯类有柱状孔的过滤膜)与电极表面相接触,而材料的电沉积过程在受主材料的孔洞中进行。最后,这种受主模板材料可通过溶解过程除去,从而露出电沉积结构。由于多孔模板具有非常均匀的孔,且孔径可调(可小到几个纳米),因而,用这种方法可以制备出具有高度尺寸均一性的纳米结构。这种“模板合成”的一个明显优点是它的普适性:模板合成已被用在电沉积合成中,得到了许多不同的材料,包括半导体、超导体、金属和高聚物。