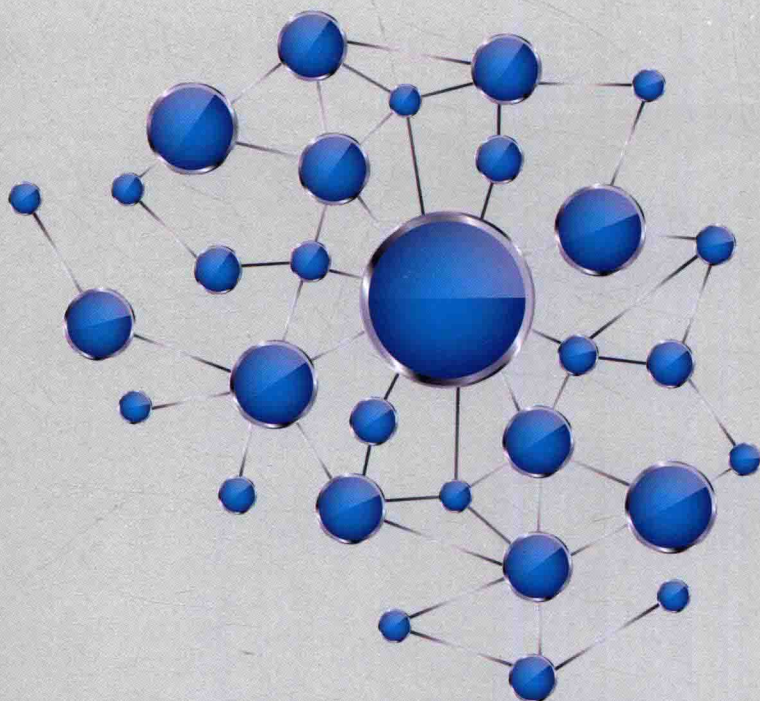


硫族半导体纳米晶的 液相化学法制备、自组装及其性能研究

林忠海 汪敏强 著



科学出版社

硫族半导体纳米晶的液相化学法 制备、自组装及其性能研究

林忠海 汪敏强 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

零维纳米晶及其量子点是纳米材料研究的重要组成部分,也是纳米技术发展的重要基础。纳米晶及其量子点的可控制备[粒径可控、分布均一(即单分散)、性质稳定]是纳米材料制备的关键问题之一,因此发展新的制备方法 & 综合利用两种或多种不同方法的优势组合形成一种制备方法,对于纳米材料研究具有重要意义。本书介绍了制备零维硫族半导体纳米材料的不同方法,并对硫族纳米晶及其量子点的基本性能进行了相应测试与研究,构建了工艺与性能参数的关系,开展了其光电应用研究。这对硫族半导体材料,以及零维半导体纳米材料的制备、性能控制均具有一定的指导意义。

本书可供应用型本科、开展相关研究的硕士研究生和博士研究生、电子材料行业从业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

硫族半导体纳米晶的液相化学法制备、自组装及其性能研究/林忠海,汪敏强著. —北京: 科学出版社, 2019.1

ISBN 978-7-03-059323-8

I. ①硫… II. ①林… ②汪… III. ①半导体晶体-纳米材料-研究
IV. ①TN304②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 250929 号

责任编辑: 赵丽欣 张 星 常晓敏 / 责任校对: 赵丽杰
责任印制: 吕春珉 / 封面设计: 东方人华平面设计部

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>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 8 1/2 插页: 3

字数: 160 000

定价: 69.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换 (骏杰))

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62134021

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

前 言

纳米技术是一个非常广泛、发展非常迅速的多学科交叉的新学科，它的应用范围包含微纳传感器、集成电路、微纳加工等领域。纳米材料的研究和应用成为纳米技术发展的重要基础。纳米晶是一类非常有应用前景的纳米功能材料。由于应用的需要（纳米晶的组成、形状、粒径及成本等），大量关于纳米晶的新方法、新工艺不断涌现。纳米晶的化学制备方法多种多样，且每种制备方法都有各自的优点。目前纳米晶制备方法的发展方向是粒径可控、分布均一（即单分散）、性质稳定。发展新的制备方法及综合利用两种或多种不同方法的优势组合形成一种制备方法都是对现有制备方法的改进和突破，对于提升纳米晶的控制制备水平具有重要的意义。

本书基于硫族半导体纳米晶可控制备的思想，从液相化学法制备硫族半导体纳米晶入手，采用水浴-水热结合方法、水浴法和胶体化学法，调节合成工艺条件，从而实现不同粒径和性能的硫族半导体纳米晶的可控制备。在进行纳米材料可控制备的基础上，对基于纳米材料的器件应用进行了初步分析研究。本书主要章节的内容涉及本人及项目组成员的工作，主要内容已在国内外期刊上发表。本书涉及的部分研究获得了国家重大基础研究发展计划（973 计划）项目（项目编号：2002CB613305）、国家自然科学基金项目（项目编号：60977040、61174007、61307041）、陕西省重大基础研究项目（项目编号：2009JZ2015）、陕西省自然科学基金基础研究计划项目（项目编号：2005E104）、陕西省应用材料创新基金项目（项目编号：XA-AM-200903）、烟台市科技发展计划项目（项目编号：2016ZH053、2017ZH063、2018XSCC034）、山东省高等学校科技计划项目（项目编号：J18KA325）的支持。

在撰写本书的过程中，得到了多位专家的指导和帮助。感谢西安交通大学杨智博士的帮助，尤其是我的导师汪敏强教授，正是他对我的指导才有了本书的主要内容。感谢山东工商学院信息与电子工程学院和项目组成员朱智林教授、魏广芬教授、华臻教授、王永强教授、魏书田副教授、王平建副教授、李海副教授、何爱香博士、刘燕丽博士和王智晓老师等多位老师的支持帮助，感谢我的研究生蔡俊伟、陈宏、李晓林、高菲等。

由于纳米制造技术的飞速发展，加上作者水平所限，本书中的一些观点并不成熟，书中难免存在一些不妥之处，希望广大读者批评指正。

林忠海

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米材料的定义、分类及性能	1
1.1.1 纳米材料的定义与分类	1
1.1.2 纳米材料的性能	2
1.2 纳米晶的制备方法	4
1.2.1 化学气相沉积法	5
1.2.2 分子束外延	5
1.2.3 磁控溅射	6
1.2.4 高能球磨法	6
1.2.5 水热/溶剂热法	7
1.2.6 化学浴方法	7
1.2.7 溶胶-凝胶法	8
1.2.8 胶体化学法	8
1.3 硫族半导体纳米晶的应用	11
1.3.1 硫族半导体纳米晶在生物医学上的应用与研究进展	12
1.3.2 硫族半导体纳米晶在光电器件上的应用与研究进展	14
1.4 样品的测试和表征	19
1.4.1 硫族半导体纳米晶的测试与表征	19
1.4.2 纳米晶薄膜的测试与表征	20
第 2 章 ZnSe 纳米晶水浴-水热制备及性能研究	23
2.1 引言	23
2.2 实验部分	24
2.2.1 实验试剂及设备	24
2.2.2 实验步骤	24
2.2.3 ZnSe 纳米晶的合成原理	26
2.3 结果与讨论	26
2.3.1 前驱体溶液浓度的影响	26

2.3.2	水浴回流温度的影响	27
2.3.3	水热温度的影响	29
2.3.4	水热时间的影响	32
2.3.5	NaOH 添加剂的作用	35
2.4	本章小结	38
第 3 章	ZnSe/ZnS 核壳纳米晶的制备	39
3.1	引言	39
3.2	实验部分	40
3.2.1	实验试剂	40
3.2.2	实验步骤	40
3.3	结果与讨论	41
3.3.1	XRD 测试与分析	41
3.3.2	TEM 测试与分析	43
3.3.3	透射光谱测试与表征	44
3.3.4	荧光性能测试与分析	45
3.3.5	ZnSe/ZnS 核壳纳米晶的制备原理	46
3.4	本章小结	47
第 4 章	巯基乙酸辅助合成水溶性 CdTe 纳米晶	49
4.1	引言	49
4.2	实验部分	49
4.2.1	实验试剂	49
4.2.2	实验步骤	50
4.2.3	实验原理	51
4.3	结果与讨论	51
4.3.1	XRD 测试与分析	51
4.3.2	TEM 测试与分析	52
4.3.3	TGA-Cd 前驱体溶液 pH 的影响	52
4.3.4	Cd 和 Te 物质的量之比的影响	54
4.3.5	水浴回流温度的影响	55
4.3.6	水浴回流时间的影响	57
4.3.7	存放时间的影响	59
4.4	本章小结	61

第 5 章 胶体化学法合成 CdSe 胶体纳米晶和 SILAR 法制备 CdSe/CdS 核壳纳米晶的理论计算	63
5.1 引言	63
5.2 实验部分	64
5.2.1 实验试剂	64
5.2.2 实验步骤	65
5.3 结果与讨论	67
5.3.1 不同粒径 CdSe 胶体纳米晶的光学性能	67
5.3.2 TEM 测试与分析	69
5.3.3 不同溶剂种类和纳米晶浓度对光谱测试的影响	69
5.4 SILAR 法制备 CdSe/CdS 核壳纳米晶的相关理论计算	75
5.5 本章小结	77
第 6 章 胶体化学法制备 PbTe 胶体纳米晶及性能研究	79
6.1 引言	79
6.2 实验部分	79
6.2.1 实验试剂	79
6.2.2 实验步骤	80
6.3 结果与讨论	82
6.3.1 XRD 测试与分析	82
6.3.2 吸收光谱测试与分析	82
6.3.3 红外荧光光谱测试与分析	83
6.3.4 TEM 测试与分析	84
6.4 本章小结	86
第 7 章 可控溶剂蒸发法自组装 PbTe 纳米晶薄膜及其光电性能测试	89
7.1 引言	89
7.2 实验部分	91
7.2.1 实验试剂及设备	91
7.2.2 实验步骤	91
7.3 结果与讨论	94
7.3.1 自组装温度的选择	94
7.3.2 组装时间的影响	95
7.3.3 PbTe 胶体纳米晶自组装薄膜光电性能测试	95

7.3.4 PbTe 纳米晶薄膜的形成原理	100
7.4 本章小结	101
第 8 章 快速红外响应的 PbTe 量子点光电探测器	103
8.1 引言	103
8.2 实验部分	105
8.2.1 实验试剂及设备	105
8.2.2 实验步骤	105
8.3 结果与讨论	106
8.3.1 TBAI 配体替换过程研究	106
8.3.2 PbTe-TBAI 量子点薄膜探测器原型器件的性能测试与分析	109
8.4 本章小结	111
第 9 章 本书主要研究结果及展望	113
9.1 本书主要研究结果	113
9.2 展望	115
参考文献	117

第1章 绪 论

纳米科学技术是 21 世纪重要的科学技术之一，基于纳米科学技术的材料性能、制造方式的改进和变化将会引起一场新的工业革命。纳米科技的概念最早是在 1959 年由 Richard P. Feynman 在美国加州理工学院发表的一篇名为 *There is plenty of room at the bottom* 的演讲中提出的。在过去的几十年里，纳米科学技术得到了迅速发展，纳米电子学、纳米机械学、纳米生物学和纳米材料学成为纳米科技的 4 个研究领域。纳米材料的研究和应用成为纳米科技发展的重要基础。

1.1 纳米材料的定义、分类及性能

1.1.1 纳米材料的定义与分类

纳米材料的狭义定义是指具有纳米级 (10^{-9}m) 的超细微粒和由纳米颗粒组成的薄膜、块体，它的尺寸一般在 $1\sim 100\text{nm}$ 。纳米材料的广义定义是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸范围内，或由纳米基本单元构成的材料。纳米材料中常用的概念和定义如下^[1-3]。

(1) 团簇：尚未形成规整晶体的原子或分子单元的集合体，如 C_{60} 、富勒烯等。

(2) 胶体：一种尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 甚至于 $1\sim 1000\text{nm}$ 的分散体。它既不是分子分散的液体，也不是大块固体，而是两相分散体系。

(3) 纳米粒子：一种尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 的晶体或者非晶体，是一种介于原子、分子和固相材料之间的材料。

(4) 纳米晶：狭义定义指纳米尺寸范围内的固体粒子；广义定义指至少有一维在尺寸上显示出尺寸量子效应的固体粒子。

(5) 纳米结构或纳米尺寸材料：至少有一维处于纳米尺寸范围的任何纳米尺寸范围内的固体材料，包括纳米线、纳米带、纳米薄膜等。

与固体材料通常分为金属、半导体、陶瓷、复合物及聚合物等不同，纳米材料通常按照三维空间中未被纳米尺寸约束的维数来划分^[4]。

(1) 零维：指三维尺寸都处于纳米尺寸的材料，如纳米晶、纳米团簇等。

(2) 一维：指三维空间中有两维处于纳米尺寸的材料，如纳米线、纳米棒、

纳米管、纳米带等。

(3) 二维：指有一维空间处于纳米尺寸的材料，如纳米薄膜、多层膜等。

(4) 三维：指由上述 3 种纳米结构单元组成的块体材料。

1.1.2 纳米材料的性能

纳米材料尺寸降至与其相应的体相材料的激子波尔半径相当时，纳米体系包含的原子数大大减少，此时电子被局限在非常微小的空间，电子的输运受限，局域性和相干性增强。电子能级由准连续能级转变为分立能级，半导体材料禁带宽度增加，这使纳米材料表现出与体相材料不同的光、热、电和磁等物理性质^[5-8]。因此，需要对这些新奇特性重新进行认识和研究，并重新定义现有的物理理论和规律，引入和建立新理论和新规律。纳米材料表现出的不同于体相材料的一些效应如下所述。

1. 表面与界面效应

随着纳米材料粒径变小，其表面积逐渐增大；与相应的块体材料相比，表面原子所占比例逐渐增大（表 1-1）。

表 1-1 纳米材料粒径与表面原子数的关系

纳米材料粒径 d/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

从表 1-1 中可以看出，当纳米材料粒径为 10nm 时，包含 3×10^4 个原子，表面原子所占比例为 20%；当纳米材料粒径为 1nm 时，包含 30 个原子，表面原子所占比例为 99%。随着纳米材料粒径的减小，表面原子所占比例迅速增加，纳米材料表面积也急剧变大。由于表面原子的键合状态与内部原子的键合状态不同，键态失配率增大，悬空键增多，因而出现非化学平衡，故纳米材料的化学活性较强，容易和其他原子结合。这种表面原子较强的活性，引起纳米材料表面原子构型、表面电子自旋和能谱发生变化。利用纳米材料的表面效应可以将其用于催化、吸附等方面。

2. 量子尺寸效应

当纳米材料的尺寸下降到某一值时(约 $1.6a_B$, a_B 为块体材料的激子波尔半径),电子在三维方向上的运动受限,改变了电子态密度,增强了电子-空穴对的相互作用,提高了激子的束缚能,便产生了量子尺寸效应。把半导体纳米微粒的尺寸小于激子波尔半径时所产生的量子尺寸效应称为强量子尺寸效应^[9]。量子尺寸效应使半导体材料的能级结构发生了改变,费米能级附近的准连续电子能级变为离散能级,带隙变宽(材料能级分裂过程如图 1-1 所示)。当能级间的宽度大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导态凝聚能时,就导致纳米材料的力、磁、光、电等性能与宏观性能显著不同。利用半导体纳米材料的量子尺寸效应可以达到调节半导体的发光性能的目的。纳米材料的激子波尔半径 a_B 的计算公式如下:

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \hbar^2}{\pi m^* q^2} = \varepsilon \left(\frac{m_0}{m^*} \right) a_0 \quad (1-1)$$

式中, m^* 为电子和空穴的有效质量, $m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ (m_e 为电子有效质量, m_h 为空穴有效质量); a_0 为氢原子基态的波尔半径 (0.0529nm); q 为电量; ε_0 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数; ε 为介电常数; $\hbar$ 为普朗克常量; m_0 为电子的静止质量 ($9.108 \times 10^{-31} \text{kg}$)。

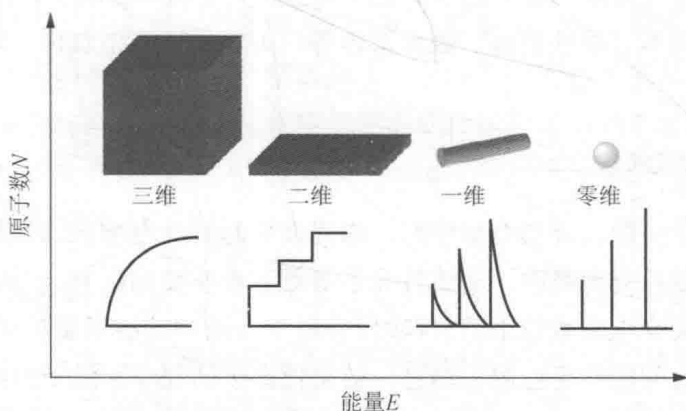


图 1-1 材料能级分裂过程

根据 Brus 公式 Kayanuma^[10,11]将量子尺寸效应表示为

$$E(R) = E_g + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2 - 1.786e^2 / \varepsilon R - 0.284E_{Ry} \quad (1-2)$$

式中, $E(R)$ 为激发态能量, 其大小与纳米粒子的直径有关; E_g 为块体材料能隙带宽; R 为纳米粒子半径; μ 为粒子的折合质量; E_{Ry} 为有效德拜能量; $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 。

3. 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。一些宏观物理量（如纳米粒子的磁化强度、磁通量等）也具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应^[12]。传统材料与器件的物理性质和性能是宏观物理量，所测的结果是电子输运的统计平均值。当微电子材料和器件进入纳米尺寸时，载流子的输运过程会出现明显的电子波动性。当外电压降低时，电子被限制在纳米尺寸范围内运动；当电压升高时，电子会越过势垒进入另一个势阱，就产生了量子隧道效应。宏观量子隧道效应对基础和应用研究都有重要意义。

4. 小尺寸效应

当纳米粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或者更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，纳米粒子表面层原子密度减小，导致声、光、电、磁、热、力学等特征性能均出现新的小尺寸效应^[13]。小尺寸效应会造成磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变；纳米粒子的光吸收显著增加，产生吸收峰的等离子共振频率；声子谱发生改变等。纳米粒子的小尺寸效应为其开拓了新的应用领域，如利用强磁性颗粒（氧化铁等）制成的磁性信用卡、磁性钥匙、磁性液体等，可以用于声电器件、阻尼器件、选矿等领域。

5. 介电限域效应

当纳米粒子分散在异质介质中时，由界面引起的介电增强的现象称为介电限域。介电限域效应对光吸收、非线性光学等都有着重要的影响。当在半导体微粒表面上修饰某种介电常数较小的材料时，分散在介质中的纳米微粒屏蔽效应减弱，同时带电粒子之间的库仑作用力增强，结果使振子的强度和激子的结合能增强。

表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、小尺寸效应、介电限域效应是纳米材料的基本特性，它们使纳米材料呈现出许多新奇的物理和化学性质。

1.2 纳米晶的制备方法

纳米晶表现出的光学、电学等性质建立在小尺寸上，依赖于其组成、形状、

粒径和表面态。因此,纳米晶的合成主要是通过改变实验参数(如反应物浓度、反应温度、压强、催化剂、稳定剂和反应介质等)实现纳米晶粒径、形貌和表面特性的控制。目前纳米晶的制备方法有很多种,一般可分为物理方法和化学方法。按照纳米晶的合成介质,纳米晶的制备方法一般可分为气相法、液相法和固相法。气相法包括化学气相沉积法、分子束外延及磁控溅射等;液相法包括水热/溶剂热法、电化学法、化学浴方法及胶体化学法等;固相法包括火花放电法、高能球磨法等。其中,化学浴方法、胶体化学法、水热/溶剂热法等是比较常用的液相方法。

1.2.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法是半导体工业中应用最广泛的沉积多种材料(各类金属、金属化合物及非金属化合物纳米晶)的方法。该方法的主要原理如下:一定条件下,向反应室中导入两种或两种以上的气态原料,气态原料间发生化学反应,沉积到晶片表面形成一种新的材料。在利用化学气相沉积法制备纳米材料的过程中,纳米晶的成核与生长是该方法的关键技术,反应室的工艺参数(如沉积温度、反应原料和载气的组成及流动状态、反应空间的压力等)对纳米晶外形、形貌、产率和性能都有重要的影响。化学气相沉积法制备的纳米晶具有以下优点:纳米晶粒径均匀、纯度高、分散性好、化学反应活性高、尺寸可控;同时可以准确控制制备薄膜的组分和掺杂水平。但该方法也有明显的缺点:制备条件和设备要求高,工艺复杂,对原料和产物都有严格的要求(反应物和产物必须是易挥发或者易于除去的)。Baghchesara 等^[14]采用化学气相沉积方法制备出吸收位置分别为 850nm 和 590nm 的 PbTe 和 ZnTe 纳米线。Cheraghizade 等^[15]采用化学气相沉积法制备出立方相 PbS 薄膜。

1.2.2 分子束外延

分子束外延是一种在晶体基片上生长高质量薄膜的技术。该技术的原理如下:在超高真空条件下,将各种所需组分由炉子加热形成蒸气,经小孔准直后形成的分子束或原子束直接喷射到适当温度的单晶基片上。通过控制分子束对衬底进行扫描,分子或原子会以晶体排列的形式,在基片上一层层地“生长”形成薄膜。该方法的优点是分子束流强度易于精确控制,可以精确控制薄膜的厚度、结构与成分,形成陡峭的异质结构等。由于分子束外延是入射的原子或分子一个一个地堆积在衬底上进行生长的,因此可用于制备出普通热平衡生长方法难以生长的薄膜。该技术存在着明显的缺点,如薄膜生长速度极慢(大约 1 μ m/h),设备复杂,

要求高(超高真空条件),工艺复杂,对基底要求高,不利于大规模生产。Koike等^[16]采用分子束外延技术在GaAs的(100)面上制备出PbTe/CdTe量子阱,并研究了制备工艺条件的影响。Lan等^[17]在SiO₂的(100)面基底上生长出Zn_{1-x}Cd_xSe($x=0.1、0.3$)纳米线光探测器。

1.2.3 磁控溅射

磁控溅射是一种建立在气体辉光放电基础上的多晶薄膜制备技术。按电源工作的方式,磁控溅射可分为直流磁控溅射和射频溅射两种。磁控溅射的工作原理是将系统预抽真空后,充入适当压力的惰性气体,然后通过外加磁场在阴极靶的表面上方形成一个正交电磁场,使阴极靶材料(需要溅射的材料)形成高速溅射。在阴极位降区内,溅射产生的二次电子被加速为高能电子,在正交电磁场作用下做来回振荡的近似摆线运动,运动中的高能电子与气体分子由于碰撞发生能量转移,变成低能电子,这些低能电子最终沿磁力线漂移到阴极附近,被辅助阳极吸收,从而避免了高能电子对基板的强烈轰击,消除了二极溅射中对基板的损伤。朱子尧等^[18]用磁控溅射制备了氯原子掺杂的CdTe(CdTe:Cl)薄膜,并研究了薄膜的晶体结构与电学性质,同时对比了正常氯处理的无掺杂CdTe薄膜与CdTe:Cl薄膜之间的性质区别。Levichev等^[19]采用磁控溅射制备了CdSe/SiO₂薄膜,并研究了退火对纳米晶尺寸和薄膜性能的影响。

1.2.4 高能球磨法

高能球磨法是一种发源于矿物加工和陶瓷工艺的自上而下的纳米材料加工方法,是利用球磨机的转动和振动,使硬球对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,诱发化学反应或诱导材料组织、结构和性能的变化,以此来制备纳米晶。如果将两种或两种以上的原料粉末同时放入球磨机中进行球磨,则最终获得组织和成分分布均匀的合金纳米晶或化合物纳米晶。高能球磨一般分为搅拌球磨、振动球磨和行星球磨,该方法降低了反应活化能,细化了晶粒,改善了纳米晶分布的均匀性,提高了纳米晶的活性和密实度及光电和热学等性能,具有产量高、工艺简单的优点。不足之处在于其制备的纳米晶粒径不均匀、缺陷多、易混入杂质。Bouad等^[20]采用高能球磨3h后制备出PbTe半导体纳米晶,并对制备的样品进行了成分和形貌测试。Patra等^[21]研究发现高能球磨15min后形成CdTe纳米晶,球磨4h纳米晶的尺寸达到5nm,CdTe纳米晶出现了堆积和双晶结构。

1.2.5 水热/溶剂热法

水热合成纳米晶是指在一定温度和压力下利用溶液前驱体发生化学反应合成纳米材料。该方法的基本原理如下：将一定量的无机物水溶液置于密闭的反应容器中，将反应体系置于高温高压的合成环境中，通过控制合成过程中的温度、压力制备纳米晶。溶剂热合成纳米晶的方法则是以有机溶剂（如无水乙醇、异丙醇等）替代水进行纳米晶的合成。同时非水溶剂的性质（如极性与非极性、配位性能、热稳定性等）有利于研究晶体生长的特性，能合成一些其他手段难以获取的某些物相（如亚稳相）。和其他合成方法相比较，水热/溶剂热法合成纳米晶的温度远低于固相反应所需温度，样品的纯度高、结晶良好、物相均匀，并且形状、大小容易控制。此外，该方法还具有工艺简单、能耗低、污染小、产率高、成本低等优点。李亚栋课题组用水热/溶剂热法制备了包括硫族化合物在内的一系列物质，从而使水热方法制备的物质体系更加丰富、系统^[22]。Zha 等^[23]以硝酸铅和硫脲为原料，在 60℃ 混合加热一段时间后，制备出硫脲铅（ $\text{Pb}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{NO}_3)_2$ ），并以硫脲铅为原料，通过调节水热温度和水热时间，制备出不同尺寸和形貌的多维树叶状 PbS 纳米材料。Liu 等^[24]以 $[\text{BMIm}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 为硒源采用溶剂热方法制备出分散性良好的 ZnSe 空心球，球的平均粒径约为 100nm，壁厚为 10~20nm。Lin 等^[25]采用水热方法制备了 ZnSe 纳米晶，并对水热合成过程中的工艺条件进行了研究。

1.2.6 化学浴方法

化学浴方法是指在含有一种或多种离子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂（如 OH^- 、 CO_3^{2-} 等），或在一定温度下水解获取沉淀剂，形成不溶性的化合物、盐类，经过热分解或脱水得到所需纳米晶。目前，化学浴直接合成半导体纳米晶主要通过加入含巯基的小分子化合物作为配体。巯基类配体的加入不但改善了纳米晶的分散性，而且对纳米晶的表面缺陷进行了一定的修饰，提高了纳米晶的稳定性、功能性和光学性能。化学浴直接合成纳米晶具有操作简便、重复性高、成本低、表面电荷和表面性质可控，容易引入功能性基团，生物相容性好等优点，但与胶体化学法制备的纳米晶相比，量子产率偏低，单分散性差。Niesen 等^[26]阐述了化学浴合成技术所取得的成果，并指出配体的选取、反应物浓度和溶液的 pH 是影响合成效果的关键工艺参数。Deuk 等^[27]以硝酸铅、氢氧化钠和硫脲为原料制备出 PbS 纳米晶，并以 PbS 为核，利用 60~80℃ 化学浴制备出 PbTe/CdS 核壳复合结

构, 同时进行了基于太阳能电池的应用研究。Lin 等^[28]采用巯基乙酸辅助的化学浴方法制备了 CdTe 纳米晶, 通过对 CdTe 纳米晶的荧光性能进行测试, 研究了合成工艺条件的影响。

1.2.7 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种源于玻璃、陶瓷等材料的湿化学工艺, 现在该方法可以用于纳米晶的制备。在这种工艺中, 金属醇盐或者其他一些无机盐类通常溶解于醚、醇等有机溶剂中形成均匀的溶液, 经过水解和缩聚形成溶胶, 然后经过聚合反应形成凝胶。再将凝胶干燥、焙烧除去水分和有机物, 最后得到纳米晶。其主要优点如下: 该工艺不需要真空, 反应温度低, 故成本低, 工艺、设备简单; 合成的纳米晶粒径可控, 化学均匀性好, 活性高, 无须机械混合, 样品纯度高。而该工艺的主要缺点是原材料要求高, 价格贵, 干燥时收缩大, 成型性能差。Arachchige 等^[29]系统介绍了溶胶-凝胶法的原理和硫族化合物的制备工艺过程, 并以 CdSe 为例进行 CdSe 纳米晶及其相应核壳结构的制备和表征。Liu 等^[30]采用溶胶-凝胶工艺制备出 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 材料, 以此材料制备的太阳能电池的效率达到了 8%。

1.2.8 胶体化学法

胶体化学法是迄今为止最成功的合成高质量纳米晶的方法, 其成功合成出了 II-VI、III-V、IV-VI 族半导体纳米晶。该方法的基本原理如下: 在厌水、厌氧条件下, 将金属有机化合物加入高沸点配体的有机溶剂中, 高温成核, 低温生长, 通过控制反应温度、配体种类和浓度等控制纳米晶的成核与生长。

将胶体化学法用于纳米晶可控制备和应用研究始于 20 世纪 90 年代。Bawendi 课题组开创性地在合成体系中引入三辛基氧膦 (TOPO) 作溶剂, 以 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 作为镉源, $(\text{SiMe}_3)_2\text{Se}$ 和 $(\text{SiMe}_3)_2\text{Te}$ 为硒源和碲源, 在 300°C 反应得到了高结晶度、单分散、尺寸可控的 CdSe 和 CdTe 纳米晶^[31]。常温样品的吸收光谱和吸收-荧光光谱 (图 1-2) 表明该纳米晶具有非常好的光学性能。

Peng 课题组研究发现, 可以通过加入不同配体对制备的样品形貌进行控制^[32] (图 1-3)。Alivisatos 课题组则进行了 CdSe 形貌控制的系统性研究, 通过控制单体的浓度及表面活性剂的比例等条件制出了箭头状、棒状、水滴状、四足动物状 CdSe 纳米晶^[33] (图 1-4)。该方法制备的纳米晶接近单分散 (尺寸分布小于 10%, 一般为 5% 左右), 且纳米晶的尺寸与形状具有选择性, 长径比可调, 在浓度不同时可

以呈现不同的形状，可重复性好。

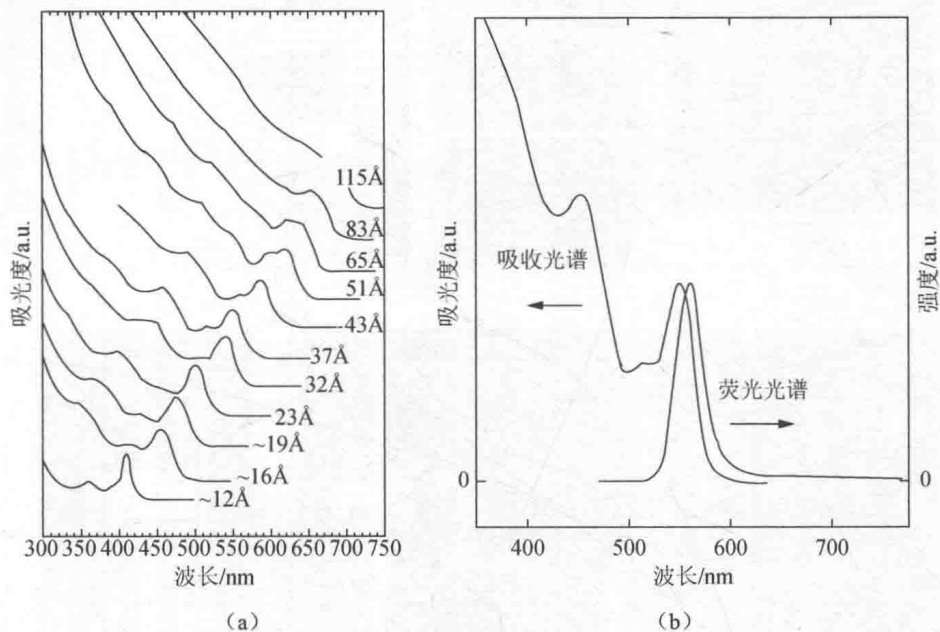


图 1-2 常温下不同粒径 CdSe 纳米晶的吸收光谱 (a) 及 3.7nm CdSe 纳米晶的吸收-荧光光谱 (b)

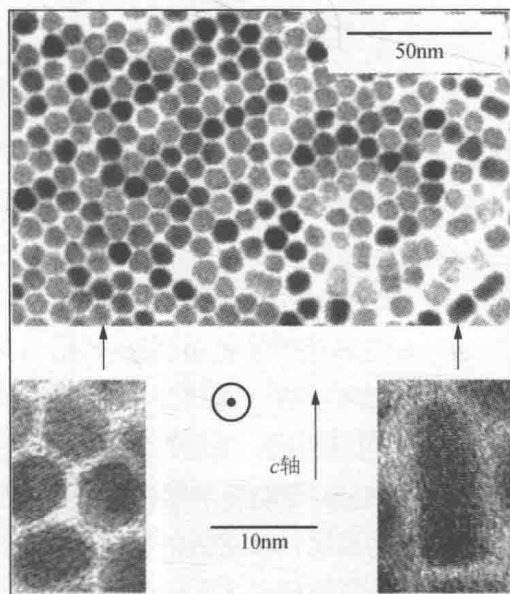


图 1-3 通过加入不同配体获得的 CdSe 纳米晶