

文章编号: 1000-324X(2007)01-0049-04

多臂 CdS 纳米晶体的水热控制合成

袁求理¹, 聂秋林²

(1. 杭州电子科技大学材料物理研究所, 杭州 310018; 2. 杭州电子科技大学机电学院, 杭州 310018)

摘要: 以络合剂为辅助剂, 用水热方法合成了多臂 CdS 纳米晶体, 用 TEM、ED、SEM、RAMAN、PL 等技术对产物进行了表征. 研究了不同络合剂对水热合成多臂 CdS 纳米晶体的影响, 以乙二胺、甲胺、乙胺为辅助剂水热合成所得三臂 CdS 的产率分别为 2%、35%、85%, 而以氨为辅助剂时, 仅能得到颗粒状 CdS 纳米晶体. 此外, 对水热合成多臂 CdS 纳米晶体的形成机制作了初步探讨.

关键词: CdS; 多臂纳米晶体; 水热合成

中图分类号: O646, TB383 **文献标识码:** A

Hydrothermal Control Synthesis of Multi-armed CdS Nanocrystallites

YUAN Qiu-Li¹, NIE Qiu-Lin²

(1. Institute of Materials Physics, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Multi-armed CdS nanocrystallites were prepared *via* the hydrothermal method, in which $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ acted as the starting materials. The as-prepared products were characterized by TEM, ED, SEM, RAMAN, PL, respectively. Different ligands were chosen as the assistance agent to investigate their effects on the multi-armed CdS nanocrystallites. It was found that the yields of multi-armed CdS nanocrystallites were 2%, 35%, and 85% when ethylenediamine, methylamine and ethamine were employed as the assistance agent. Only nano-particles of CdS were observed when ammonia was used. In addition, the mechanism for the formation of multi-armed CdS nanocrystallites was primarily discussed.

Key words CdS; multi-armed nanocrystallites; hydrothermal synthesis

1 引言

纳米微粒由于具有优异的不同于块体材料的特性而成为材料研究的热点^[1]. 为了实现某些特殊的性质和应用, 需要将其进行特定的复合与组装, 才能投入到实际应用中^[2,3]. 由纳米微粒以一定的规律组装而成的宏观体系, 不仅具有纳米微粒的特性, 如量子限域效应、小尺寸效应、表面界面效应, 而且存在着由于纳米微粒组装后因规则排列而导致的新效应, 如量子耦合效应与协同效应^[4]. 因而, 近年来将无机纳米晶体进行规律排列的组建成

为纳米材料研究中一个重要的目标^[5,6].

与纳米颗粒相比, 一维纳米材料如纳米棒、纳米线等, 由于其特殊的性质和纳米器件中的广泛应用, 而具有特殊的意义^[7,9], 基于纳米棒的复杂结构的构筑, 不仅可以得到一维纳米结构材料特有的光、电性质, 而且也可能得到由三维组装产生的新的特性^[10,11]. CdS 作为一种典型的光电半导体材料, 在光吸收、光电转换、非线性光学、光催化和传感器等方面有广泛的应用, 因而近年来基于一维 CdS 纳米棒的复杂结构的构筑成为一个研究热点. Alivisatos 等^[10] 在 2000 年首次报道了用有机金属作前驱体在 N_2 保护下热分解合成了单臂、双

收稿日期: 2006-01-20, 收到修改稿日期: 2006-04-05

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y404265); 浙江省留学回国基金

作者简介: 袁求理 (1962-), 女, 硕士, 副教授. E-mail: qlyuan@hdu.edu.cn

臂、三臂、四臂及五臂 CdS 纳米棒, Jun 等在 2001 年采用相对简单的单源分子前驱体的热分解合成了多臂型的 CdS 纳米棒^[11]和 MnS 纳米棒^[12], 最近 Gao 等^[13]用水热的方法在表面活性剂和络合剂的共同作用下也制得了多臂型 CdS 纳米棒. 简单可控一维 CdS 纳米棒的构筑方法以及探讨其形成机制仍是材料科学研究的热点.

本文中, 无需表面活性剂, 采用简单的水热方法合成了较高产率的三臂型 CdS 纳米棒, 研究了不同络合剂对水热合成多臂 CdS 纳米晶体的影响.

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、乙二胺、甲胺、乙胺均为分析纯, 氨水为化学纯, 水为二次蒸馏水. 用高分辨电镜 JEOL-2010, 扫描电镜 Hitachi S-4700, 喇曼光谱仪 (Almega dispersive Raman, exciting wavelength: 532nm) 及荧光光谱仪 (Hitachi, F-4500).

2.2 水热合成

将化学计量的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 放入容量为 50mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 加

入 20wt% 的络合剂水溶液, 直至装满反应釜容量的 80%. 反应釜固定反应温度为 180°C 恒温 48h, 然后冷至室温. 将所得黄色沉淀用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 然后在 80°C 下真空干燥 14h.

3 结果和讨论

图 1 为不同络合剂 (乙二胺、甲胺、乙胺、氨) 为辅助剂, 水热合成产物的 TEM 照片. 络合剂不同, 三臂 CdS 纳米棒的产率不同. 络合剂为乙二胺时, 产品为一维 CdS 纳米棒约占 98%, 仅能见到少量的三臂型 CdS 纳米棒; 络合剂为甲胺时, 产品为一维 CdS 纳米棒约占 65%, 三臂型 CdS 纳米棒约占 35%; 络合剂为乙胺时, 产品一维 CdS 纳米棒约占 15%, 三臂 CdS 纳米棒占约 85%; 络合剂为氨时, 产品为零维球状, 未见一维或三臂 CdS 纳米棒.

此外, 不同络合剂中所得三臂纳米棒都较均一, 但络合剂不同, 产物的大小也不同. 甲胺为络合剂时, 所得三臂 CdS 纳米棒长约为 200nm, 直径约为 20nm. 而以乙胺为络合剂时, 所得三臂 CdS 纳米棒长约 50nm, 直径约 20nm.

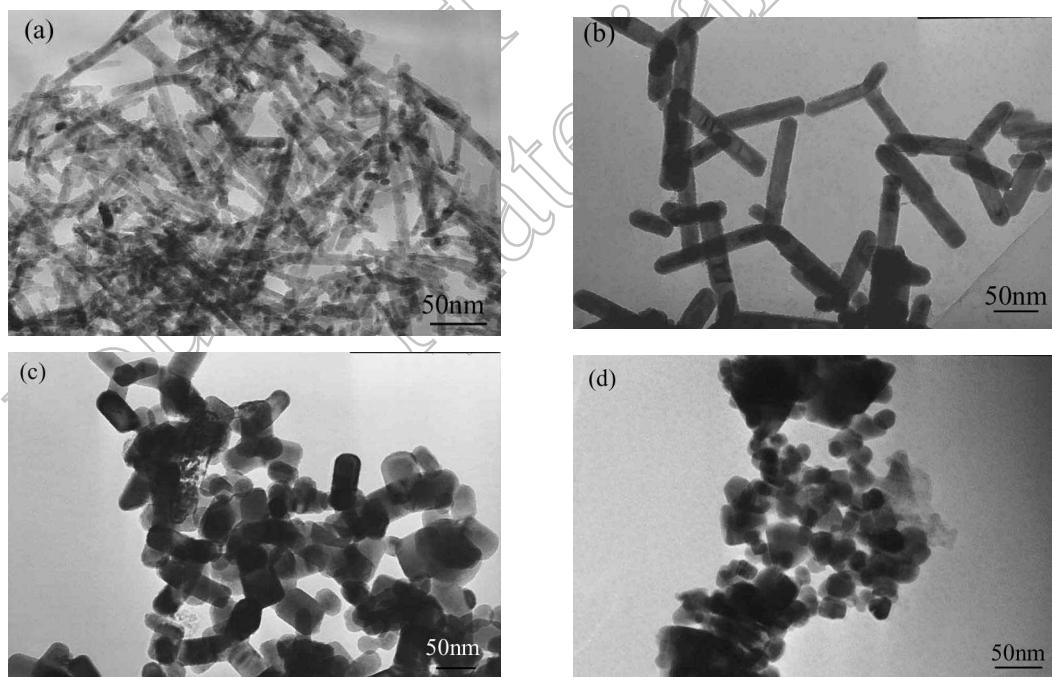


图 1 不同络合剂辅助水热合成 CdS 纳米晶体的电镜照片

Fig. 1 TEM images of CdS nanocrystals obtained by different ligand

(a) Ethylenediamine; (b) Methylamine; (c) Ethamine; (d) Ammonia

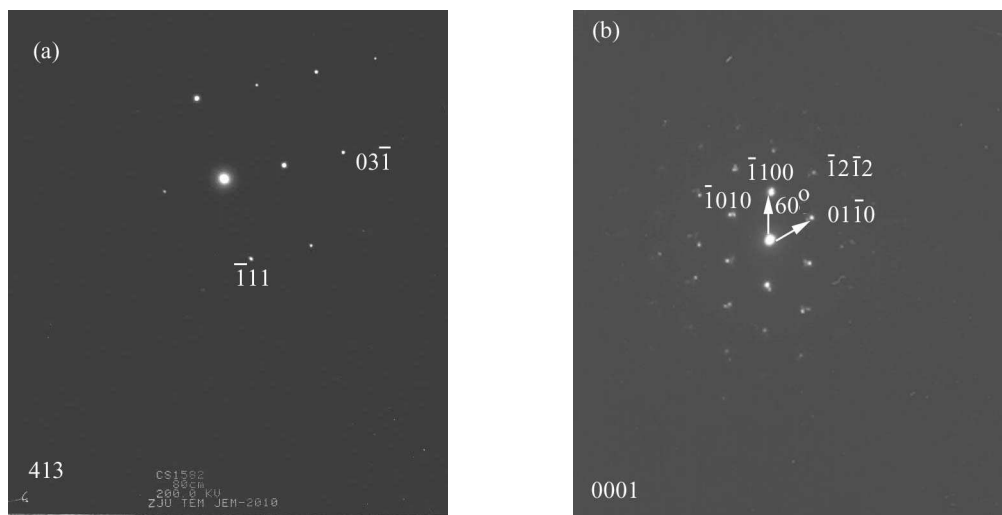


图 2 三臂 CdS 纳米棒的电子衍射花样

Fig. 2 Electron diffraction patterns of the tri-armed CdS nanorod

(a) Arm; (b) Core

图 2 是乙胺为辅助剂时水热合成三臂 CdS 纳米棒的臂以及核心的电子衍射图. 经分析计算, 三臂 CdS 纳米棒臂的晶相均为正交晶系 ($a=3.471\text{\AA}$, $b=4.873\text{\AA}$, $c=3.399\text{\AA}$). 核心晶相为六方晶系 ($a=4.14\text{\AA}$, $c=6.72\text{\AA}$). 这一点与以前的文献报道不同^[11,13], 他们所得的三臂 CdS 纳米棒三臂为六方晶系, 核为立方晶系.

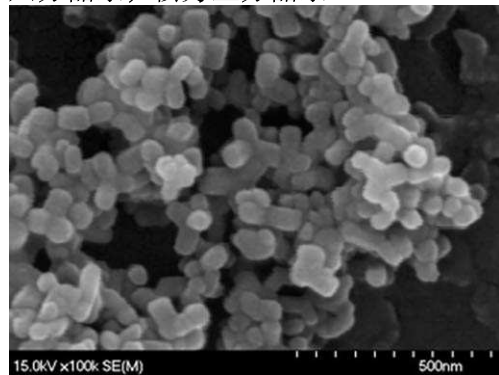


图 3 乙胺辅助所得样品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM image of a sample obtained with ethamine as the ligand

图 3 是乙胺为辅助剂时水热合成样品的扫描电镜照片. 与透视镜照片相比, 它的视场范围更大. 从图看出, 三臂 CdS 纳米棒的产率的确较高, 意外的发现是三臂 CdS 纳米棒的三臂并不在一个平面上.

图 4 是乙胺为辅助剂时水热合成的三臂 CdS 纳米棒的喇曼光谱. 从图可看出在 299cm^{-1} 处有一强峰, 在 595cm^{-1} 处有一较弱峰. 前者为 CdS 纳米棒的长光声子峰 (LO), 后者为它的泛频峰. 与 CdS 体相材料的 LO 峰位置为 305cm^{-1} 相比较^[14], CdS

纳米棒的 Raman 光谱发生蓝移, 这可能是由于材料纳米化后引起的量子尺寸效应所致.

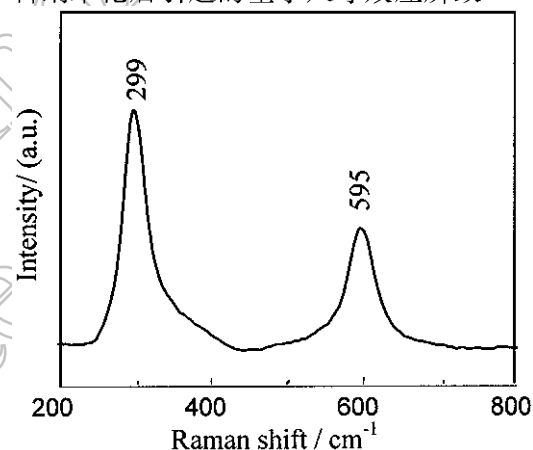


图 4 乙胺辅助所得样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of a sample obtained with ethamine as the ligand

图 5 为乙胺作模板时水热合成所得三臂 CdS 纳米棒的荧光光谱. 使用 300nm 的激发波长, 得到的荧光发射光谱在 570nm 处有一明显的发射峰. Nanda 等^[15] 研究了 CdS 纳米晶的光致发光, 发现两个发光带, 其中一个峰位在 2.18eV , 另一峰位在 1.74eV , 这两个发光带分别来源于禁带中的浅缺陷能级和深缺陷能级. 位于 570nm 峰的发光带对应带隙为 2.18eV , 可以认为是价带上的空穴和一个浅能级上电子的复合发光.

关于三臂 CdS 纳米棒的形成机制, 或一维 CdS 纳米棒的自组装机理, 文献^[11,13] 只是认为较低温度有利于形成立方晶相的核, 因而有利于形成多臂 CdS 纳米棒 (核为立方晶相, 三臂为六方晶相).

在我们的工作中,一定温度下不同络合剂作辅助剂所得多臂 CdS 纳米晶体的产率不同,因此络合剂的性质或形成 Cd^{2+} 络合离子的性质在多臂 CdS 纳米晶体的形成中起关键作用.

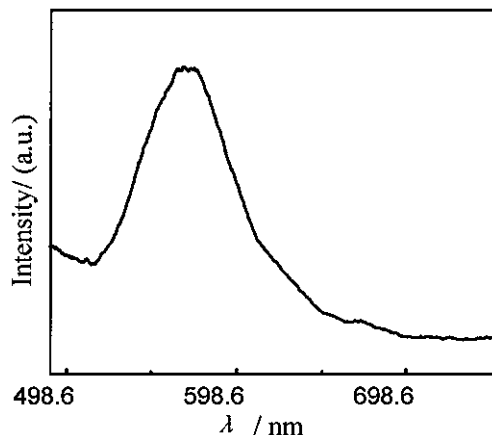


图 5 乙胺辅助所得样品的荧光光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectrum of a sample obtained with ethamine as the ligand

我们以前的工作表明^[16,17], Cd^{2+} 络合离子的空间构型为平面构型时有利于一维 CdS 纳米晶体的形成. 此外, 一些学者^[18] 认为较低络合离子的稳定性有利于形成各向异性的 CdS 纳米晶体. 在我们的工作中, 可能是乙胺能与 Cd^{2+} 形成平面构型的络合离子, 并且稳定性较低, 因而产生较高产率的多臂 CdS 纳米晶体. 乙二胺虽也能与 Cd^{2+} 形成平面构型的络合离子, 但稳定性高, 因而形成一维 CdS 纳米棒, 但多臂 CdS 纳米晶体的产率低. 氨与 Cd^{2+} 不能形成平面构型的络合离子(可能为四面体构型), 因而仅能得到颗粒状 CdS 纳米晶体.

4 结论

以络合剂为辅助剂用水热方法合成了多臂 CdS 纳米晶体, 研究了不同络合剂对水热合成多臂 CdS

纳米晶体的影响. 以氨为辅助剂时, 仅能得到颗粒状 CdS 纳米晶体, 而以乙二胺、甲胺、乙胺为辅助剂, 水热合成所得三臂 CdS 纳米晶体的产率分别为 2%、35%、85%.

参考文献

- [1] Louis R. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 2555–2560.
- [2] Vossmeier T, Delonno E, Heath J R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**: 1080–1083.
- [3] Ohara P C, Heath J R, Gelbart W M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**: 1078–1080.
- [4] Merirav U, Foxman E B. *Semiconductor Sci. Technol.*, 1998, **11**: 255–262.
- [5] Andres R P, Bielefeld J D, Henderson J I, et al. *Science*, 1996, **273**: 1690–1693.
- [6] Willner I, Patolsky F, Wasserman J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**: 1861–1864.
- [7] Hu J, Li L-S, Yang W, et al. *Science*, 2001, **292**: 2060–2063.
- [8] Peng Z A, Peng X. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 1389–1395.
- [9] Kuan X, Huang Y, Cui Y, et al. *Nature*, 2001, **409**: 66–68.
- [10] Manna L, Scher E C, Alivisatos A P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 12700–12706.
- [11] Jun Y W, Lee S M, Kang N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 5150–5151.
- [12] Jun Y, Jung Y, Cheon J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 615–619.
- [13] Gao F, Lu Q, Xie S, Zhao D. *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 1537–1540.
- [14] Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P S. *Phys. Rev.*, 1969, **181**: 1351–1355.
- [15] Nada K K, Sahu S N. *Solid State Comm.*, 1999, **111**: 671–675.
- [16] Nie Q L, Yuan Q L, Chen W X, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **265**: 420–424.
- [17] 聂秋林, 袁求理, 徐铸德 (NIE Qiu-Lin, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1411–1414.
- [18] Ma X C, Xu F, Qian Y T. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**: 2180–2184.