DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2000.06.006

·学科进展·

半导体纳米微粒在聚合物分子中的制备、修饰及其复合与组装

张俊虎 杨柏

(吉林大学化学系,长春 130023)

[摘 要] 叙述了半导体纳米微粒在聚合物分子中的原位制备方法、纳米微粒在体相材料及膜材料中的复合与组装等相关工作,并对复合半导体纳米微粒的结构、性质及应用进行了研究。

[关键词] 半导体纳米微粒,表面修饰,分子沉积,核壳结构

引 言

纳米微粒的尺寸大约在1—100 nm之间。他们是介于体相材料和分子之间的物质状态。当微粒尺寸由宏观缩小至纳米量级时,由于尺寸的减小产生了量子尺寸效应,由量子尺寸效应带来的能级结构的改变,不仅导致了纳米微粒光谱性质的改变,也使半导体纳米微粒具有新的光电性能。同时,由于尺寸减小引起比表面积的增大又产生了表面效应,使纳米微粒的表面结构对其性质产生重要的影响。另外,纳米微粒还具有小尺寸效应、宏观量子隧道效应等,使纳米微粒展示出许多特殊的光、电、磁、催化等化学和物理性质[1—3]。

在纳米微粒的合成过程中粒度及其分布和表面的组成结构具有十分重要的理论和实际意义。纳米微粒的应用要求将其以某种形式复合于其他材料中,我们研究小组对聚合物基质中原位制备纳米微粒进行了一些研究,采用不同方法制备了复合于高分子材料中的PbS、CdS、ZnS等纳米微粒。在纳米微粒与体相材料及膜材料的复合方面,通过在聚合物光学材料中引入纳米微粒制备了均匀分布、透明、功能性的光学树脂;利用LB膜及MD膜技术制备了多种纳米微粒复合膜材料。另外,我们将两种(或两种以上)半导体纳米微粒结合起来,形成复合半导体纳米微粒,并对其合成、结构、性质及应用进行了研究。

1 纳米微粒在聚合物网络中的原位制备

利用聚合物网络结构对纳米微粒进行稳定,在制备之前要求将反应物均匀地分散于聚合物网络中[4—6]。为此,我们采取了以下两种方法:第一种方法,首先制备含有可聚合双键的金属盐(如甲基丙烯酸铅),然后将其与苯乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等单体共聚,形成聚合物微凝胶,通过对聚合反应的控制来控制共聚物中金属离子的含量。利用此方法我们制备了PbS纳米微粒[7],实验证明,利用这种方法制备的微粒尺寸及表面态可控且具有长期稳定性。第二种方法是利用离子交换法(图1)。首先制备双烯A(4,4'-双甲基丙烯酰氧基-2,2-二苯基丙烷)和苯乙烯的共聚物网络,然后进行磺化,利用其网络的微孔,可在液相中与金属离子交换吸附,使金属离子均匀地分布在聚合物基体中,而且通过控制离子交换时间和反应物浓度,可以控制金属离子在聚合物中的含量。这种含有金属离子的聚合物网络可溶解在有机溶剂中。由于液体流动性很好,与硫化氢气体反应制备出的半导体纳米微粒具有较好的粒度分布。利用这种方法,我们首先制备了CdS纳米微粒,然后又对二元及多元纳米半导体微粒的组装进行了研究,制备了Cu掺杂ZnS复合纳米微粒。最后我们还制备了以Cu_2S为核,壳层依次为CdS、ZnS的三层核壳结构的纳米微粒[8]。

本文于2000年6月26日收到.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

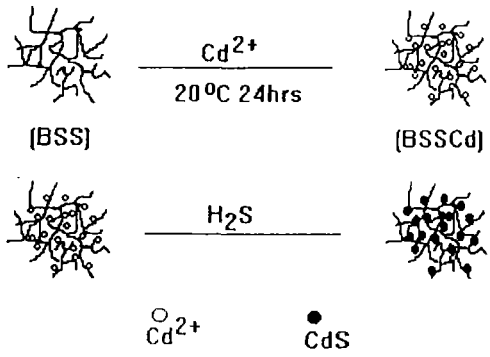

图1 CdS纳米微粒在聚合物中的制备

2 纳米微粒的复合与组装

纳米微粒与高分子材料的复合包括与体相材料的复合以及膜材料的复合两种方式。而在复合时通常要求对微粒表面进行修饰,以提高稳定性或获得特殊的性质。聚合物作为基底材料,可均匀地复合许多纳米微粒。我们制备了含有PbS纳米微粒的浇铸膜及复合有PbS纳米微粒的薄膜或薄片,复合光学材料体现出非常好的透明性及均匀性,而且由于聚合物网链的稳定作用,使纳米微粒具有长期稳定性。利用微乳胶法,我们采用甲基丙烯酸钠为表面活性剂制备了粒度均一的Fe_2O_3纳米微粒。通过修饰在纳米微粒表面的甲基丙烯酸分子与其他自由基单体的共聚,可制备有机、无机复合纳米微粒。成功地实现了纳米微粒Fe_2O_3与体相高分子材料的复合。复合材料体现出非常好的光学均匀性及大的光学非线性响应。

纳米微粒在膜材料中的复合,可通过LB膜技术及分子沉积膜技术来实现[9—13]。利用LB膜技术,我们制备了复合有Fe_2O_3纳米微粒的聚合物薄膜[14]。采用与纳米微粒具有相反电荷的双离子或多聚离子化合物与纳米微粒交替沉积生长,可制备复合纳米微粒的有机无机交替MD膜[15,16]。

3 复合半导体纳米微粒的制备及性质研究

随着人们对纳米微粒的研究不断发展,人们发现将两种(或两种以上)的半导体纳米微粒有效地结合起来,会导致许多新性质的出现,这就是复合半导体纳米微粒。我们在复合半导体纳米微粒的制备及性质研究方面开展了一些工作。

目前复合半导体纳米微粒主要包括以下3种模型结构:(1)偶合型;(2)掺杂型;(3)核壳型[17—19]。

3.1 偶合型半导体纳米微粒

偶合型半导体纳米微粒主要指由宽带隙、低能导带的半导体微粒和窄带隙、高能带的半导体纳米微粒复合而成。光生载流子从一种半导体注入到另一种半导体微粒,有效地降低了电子-空穴的复合通路,提供了利用窄带半导体敏化宽带半导体的机会,导致了有效的和较长时间的电荷分离,这使得这种复合半导体纳米微粒在光电转换和光催化等方面具有很好的应用前景。制备偶合型复合纳米微粒的传统方法是分别制备出两种不同的纳米微粒,然后将两种纳米微粒按一定比例混合在一起。这种方法存在以下2个主要缺点:(1)混合两种微粒时存在着容易聚集的现象;(2)难以得到具有清晰微观结构的复合微粒。

我们在偶合型纳米微粒的制备、组装及光电转换性质方面进行了一些研究工作,在TiO_2微粒表面原位合成了PbS纳米微粒,从而制备了一种新型的TiO_2/PbS偶合型纳米微粒[20]。与传统方法相比,这种方法有3个优点:(1)复合微粒的形成过程可以准确控制和跟踪;(2)两种微粒的相对含量容易控制,这为得到清晰的微观结构提供了可能;(3)TiO_2对PbS微粒的形成具有很好的稳定作用,从而避免了混合两种分别制备的微粒时产生的聚集。在$pH<4$的条件下,微粒仍可视为聚阳离子,通过与聚阴离子(如聚苯乙烯基磺酸钠)交替沉积的方法可制备纳米复合膜。在复合膜中,TiO_2和PbS被组装在同一层中,两种微粒的紧密接触使得半导体异质结构中的电荷分离成为可能。

我们利用巯基羧酸为稳定剂制备了CdS微粒,通过表面的羧酸基团与TiO_2等金属氧化物相互吸附,在薄膜体系实现了TiO_2与CdS两种微粒间的组装,制备了TiO_2/CdS纳米微粒与聚电解质的复合膜[21]。光电流测试说明在TiO_2/CdS复合膜中光生载流子产生了良好的电荷分离。基于静电相互作用为推动力的自组装方法,我们实现了偶合型微粒的有序组装,为偶合型半导体微粒的研究与应用提供了可靠的方法。

3.2 掺杂型半导体纳米微粒

由于量子尺寸效应的存在,半导体纳米微粒的能带结构由连续的能带转变为分立的能级结构,同时能带变宽。而主体纳米晶产生的强的限域效应,使杂质能级与半导体分立的能级发生杂化,能级的杂化使主体纳米晶与杂质能级间存在着快速的能量转移,由于能量转移的存在,导致了强的杂质诱导荧

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

光和微粒表面态非辐射复合的显著减弱,因此,同非掺杂微粒相比,利用光学活性发光中心掺杂的纳米微粒,为纳米结构材料的研究与应用创造了新的机会。

我们制备了聚合物稳定下的 ZnS 及 ZnS:Cu 纳米微粒,用聚合物复合的微粒作为发光层,成功地组装了直流电驱动的单层结构发光器件,实现了电致发光。由于 Cu 的掺杂为电子和空穴的复合提供了一个有效的辐射复合通道,所以我们可以得到一个具有较窄带宽的紫色光致荧光。此外,在巯基乙酸的作用下,我们制备了一种 ZnS:Ag 微粒,并对其光学性质进行了研究[22]。ZnS:Ag 胶体溶液在紫外光激发下展示了一个强的绿色发光,其强度比纯 ZnS 溶液的荧光显著增强。发光的强度依赖于以下几个条件:Ag 杂质的含量、阴离子空位、以及 pH 值的变化。巯基乙酸的表面修饰,使微粒表面带有负电荷,以静电相互作用为推动力,我们进一步通过微粒与聚阳离子交替沉积制备了聚合物/ZnS:Ag 超薄膜。有效地降低了微粒的自淬灭效应,使得制备具有更好发光性质的薄膜材料成为可能。

3.3　核壳型半导体纳米微粒

通常条件下制备的纳米微粒,其表面一般都存在着很多的表面缺陷,这些表面缺陷在能量禁阻的带隙中引入许多表面态,它们可以捕获电子或空穴,严重影响纳米微粒的光学电学性质。除去这些表面态的过程称为表面钝化,即通过化学手段将表面原子键合到大带隙材料上,如半导体、有机分子、聚合物等。通过无机或有机的表面钝化,可以消除表面缺陷,进而改善纳米微粒的光电性质。

利用微乳液方法,以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,我们制备了具有核壳结构的 CdSe/CdS 纳米微粒[23]。制备过程中先在微乳液中制备 CdSe 微粒,然后在 Cd^{2+} 过量的条件下滴加 Na_2S 溶液,使 CdS 在 CdSe 表面生长,从 CdSe/CdS 微粒的荧光光谱(图 2)可以看出:S^{2-} 加入到 CdSe 微乳液后,在 450—650 nm 范围内并没有出现我们所期望的强带边荧光,反而使 CdSe 微粒的缺陷态荧光在整个范围内有所增强。在 CdSe 微粒表面形成大量的、细小的 CdS 团簇是对这种实验结果的最好解释。在 CdSe/CdS 溶液的吸收光谱(图 3)中,我们发现在 400 nm 以下可以较为清楚地辨认出一个吸收峰的存在,这很可能是微小的 CdS 团簇的吸收。因此,我们也认为 S^{2-} 的加入导致在 CdSe 微粒的表面形成大量的、岛状的 CdS 团簇,从而使得 CdSe 的缺陷发光有所增强。

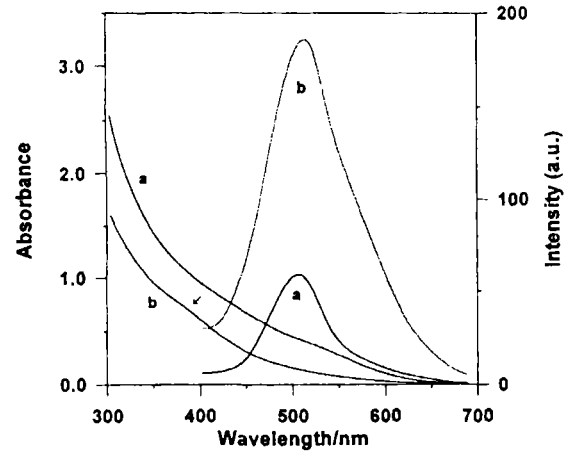

图 2　纳米微粒 CdSe(a)和 CdSe/CdS(b)紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

微粒的光学性质可以通过在甲苯/甲醇混合溶剂中回流这一独特的处理过程得到显著改善。在微粒的甲苯溶液中加入少量甲醇,可以改变溶液的极性,溶液极性的改变对微粒的光学性质会产生一定的影响。我们进一步将混合溶液回流一段时间,发现 CdSe 微粒的光学性质得到了很大的改善:回流以后,CdSe 纳米微粒的吸收带边产生了明显的红移,荧光光谱也发生了相应的红移,同时,重要的是其带边荧光也有显著增强。此外,CdSe 的吸收带边和荧光峰位可以通过延长回流时间得到调节。这些结果说明在甲苯/甲醇的混合溶液中回流使得 CdSe 微粒的表面结构与颗粒大小均发生了明显的改变。比较回流前后的光谱(图 2、图 3),我们发现经在甲苯/甲醇混合溶液中回流以后,CdSe/CdS 微粒的荧光实现了从缺陷发光到带边荧光的转变,有力地说明了在这一过程中,微粒的表面结构发生了明显的改变。其可能机理是 S^{2-} 的加入导致在 CdSe 微粒的表面形成了大量的、细小的、岛状的 CdS 团簇,而在混合溶液中回流,使得这些 CdS 团簇相互聚集,从而在 CdSe/CdS 表面形成连续的 CdS 壳,有效地除去了 CdSe 微粒的表面缺陷,成功地实现了表面修饰,导致了强带边荧光的出现。

根据 CdSe、CdSe/CdS 微粒的光谱及结构分析,在甲苯/甲醇混合溶液中回流,会导致以下几个影响:(1)甲醇的加入提高了溶液的平均极化度,降低了微粒聚集的势垒。粒径较大的 CdSe 或 CdSe/CdS 核壳微粒之间存在着较强的相互作用,因而具有更高的克服势垒产生聚集的可能性,从而在沉淀组份中富积。这种分离作用即是选择尺寸分离沉淀。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

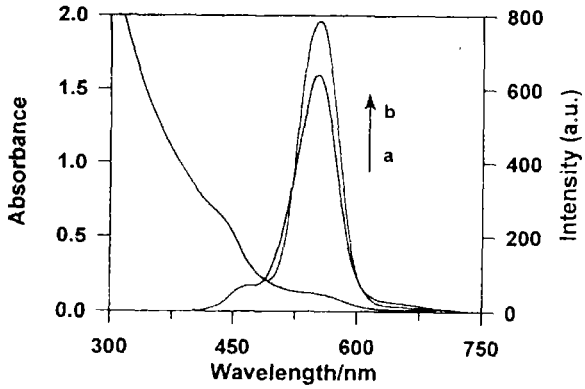

图3 CdSe/CdS纳米微粒回流后紫外-可见光谱及荧光光谱，(a)λexc = 380nm；(b)λexc = 470nm

(2)在降低势垒的条件下回流，为过量的镉离子与微粒表面发生复合反应提供了可能性，导致了荧光强度的增强。(3)对CdSe/CdS微粒来讲，在降低势垒的条件下回流，可以帮助CdSe微粒表面的岛状的、细小的CdS团簇相互聚集，进而在CdSe表面形成连续的CdS壳层，有效地钝化了微粒表面。

制备尺寸可控粒度均一、功能化的半导体纳米微粒，并对其表面进行修饰，可以得到更好的光电性质，将其复合或组装到聚合物体相材料及膜材料中，为其特殊性质的应用提供了条件。制备具有新性质的纳米微粒，并采用新的方法进行稳定、修饰、复合与组装，是半导体纳米微粒领域的研究方向。

参考文献

[1] Fendler J H. Atomic and molecular clusters in membrane mimetic chemistry. Chem. Rev., 1987, **87**:877—899.

[2] Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. Chem. Rev., 1989, **89**:1 861—1 873.

[3] Wang Y, Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. J. Phys. Chem., 1991, **95**:525—532.

[4] Wang Y, Suna A, Mahler W et al. PbS in polymers: from molecules to bulk solids. J. Chem. Phys., 1987, **87**:7 315—7 322.

[5] Kimizuka N, Miyoshi T, Iehinose I et al. Controlled formation of CdS particles in multibilayer cast Films of amphiphilic cyclams. Chem. lett., 1991:2 039—2 042.

[6] Wang Y, Suna A, Mchugh J. Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: the effects of surface-trapped electron – hole pairs. J. Chem. Phys., 1990, **92**:6 927—6 939.

[7] Gao Mingyuan, Yang Yi, Yang Bai et al. Effect of the surface chemical modification on the optical properties of polymer-stabilized PbS nanoparticles. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1995, **91**(22): 4 121—4 125.

[8] Huang Jinman, Yang Yi, Yang Bai et al. Assembly and applications of the inorganic nanocrystals in polymer networks. Thin Solid Films, 1998, **327—329**:536—540.

[9] Peng Xiaogang, Gao Manglai, Zhao Yingying et al. Preparation of nanoparticulate Fe_2O_3-Polymaleic monoester alternating Langmuir-Blodgett films with functional organic hydrophobic part. Chem. Phys. lett., 1993, **209**:233—237.

[10] Zhao Xiaokang, Xu Shuqian, Fendler J H. Ultrasmall magnetic particles in Langmuir-Blodgett Films. J. Phys. Chem., 1990, **94**: 2 573—2 581.

[11] Peng Xiaogang, Lu Ran, Zhao Yingying et al. Control of distance and size of inorganic nanoparticles by organic matrices in ordered LB monolayers. J. Phys. Chem., 1994, **98**:7 052—7 055.

[12] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. Science, 1997, **277**:1 232—1 237.

[13] Fendler J H. Self-assembled nanostructured materials. Chem. Mater., 1996, **8**:1 616—1 624.

[14] Gao Mingyuan, Peng Xiaogang, Shen Jiacong. Polymer Langmuir-Blodgett film of organic-inorganic (Fe_2O_3) composite microgel. Thin Solid Films, 1994, **248**:106—109.

[15] Gao Mingyuan, Gao Manglai, Zhang Xi et al. Constructing PbI_2 nanoparticles into a multilayer structure using the molecular deposition (MD) method. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 2 777—2 778.

[16] Hao Encai, Wang Liyan, Zhang Junhu et al. Fabrication of polymer/inorganic nanoparticles composite films based on coordinative bonds. Chem. Lett., 1999, 5—6.

[17] Gopidas K R, Bohorquez M, Kamat P V. Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors. Charge-transfer processes in colloidal CdS-TiO_2 and CdS-AgI systems. J. Phys. Chem., 1990, **94**:6 435—6 440.

[18] Huang Jinman, Yang Yi, Xue Shanhua et al. Photoluminescence and electroluminescence of ZnS:Cu nanocrystals in polymer networks. Appl. Phys. Lett., 1997, **13**:5 168—5 174.

[19] Schlamp M C, Peng Xiaogang, Alivisatos A P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/cell type nanocrystals and a semiconducting polymer. J. Appl. Phys., 1997, **82**:5 837.

[20] Sun Yipeng, Hao Encai, Zhang Xi et al. Buildup of composite films containing TiO_2/PbS nanoparticles and polyelectrolytes based on electrostatic interaction. 1997, **13**:5 168—5 174.

[21] Hao Encai, Yang Bai, Zhang Junhu et al. Assembly of alternating TiO_2/CdS nanoparticle composite films. J. Mater. Chem., 1998, **8**(6):1 327—1 328.

[22] Hao Encai, Sun Yipeng, Yang Bai et al. Synthesis and photophysical properties of ZnS colloidal particles doped with silver. J. Colloid Interface Sci., 1998, **204**:369—373.

[23] Hao Encai, Sun Haiping, Zhou Zhen et al. Synthesis and optical properties of CdSe and CdSe/CdS nanoparticles. Chem. Mater., 1999, **11**:3 096—3 102.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PREPARATION, SURFACE MODIFICATION AND ASSEMBLY OF SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES IN POLYMERS

Zhang Junhu　　Yang Bai

(*Department of Chemistry*, *Jilin University*, *Changchun* 130023)

Abstract　In-situ preparation of semiconductor nanoparticles in polymer network, surface modification of nanoparticles with organic or inorganic molecules and assembly of nanoparticles in bulk or film materials are introduced in this article. The structure and optoelectric properties of so called composite semiconductor nanoparticles are also discussed.

Key words　semiconductor nanoparticles, surface modification, molecular deposition, core-cell structure

·资料·信息·

2000 年度获国家自然科学基金面上项目资助的前 20 所科研院所名单

按资助金额排序	单位名称	合计		获资助率	
		项数(项)	金额(万元)	项数(%)	位次
1	中国医学科学院	38	631.00	19.59	17
2	中国人民解放军军事医学科学院	33	594.00	16.67	18
3	中国科学院物理研究所	25	512.50	39.68	5
4	中国科学院广州地球化学研究所	20	441.00	37.74	6
5	中国人民解放军总医院	19	281.35	13.68	20
6	中国科学院数学与系统科学研究院	19	249.00	52.78	1
7	中国科学院化学研究所	18	340.00	29.03	11
8	中国科学院生态环境研究中心	18	347.00	36.73	8
9	中国科学院长春应用化学研究所	16	299.00	42.11	3
10	中国科学院地质研究所	16	347.00	35.56	9
11	中国科学院高能物理研究所	16	275.00	37.21	7
12	中国科学技术大学研究生院	15	236.80	46.88	2
13	中国科学院大气物理研究所	14	305.50	35.00	10
14	中国科学院上海有机化学研究所	13	219.00	41.94	4
15	中国科学院植物研究所	13	219.80	25.00	13
16	中国科学院力学研究所	12	226.00	21.43	15
17	中国科学院大连化学物理研究所	11	186.00	25.58	12
18	中国科学院地球化学研究所	11	230.00	21.15	16
19	中国科学院动物研究所	11	175.50	21.57	14
20	中国林业科学研究院	11	199.00	16.18	19

(综合计划局信息处 供稿)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net