

树枝状与球状 PbS 纳米结构的组装合成及其形成机理研究

糜裕宏¹, 张孝彬², 季振国^{1,2}, 倪华良¹, 祝华云², 周胜名²

(1. 杭州电子科技大学 电子信息学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 以醋酸铅为铅源, 硫代乙酰胺为硫源, 在表面活性剂 SDS 单独作用和表面活性剂 SDS 和 CTAB 共同作用下可选择性地组装合成出颗粒以相同晶面粘连组装成的单晶树枝状 PbS 纳米结构和颗粒以不相同晶面粘连组装成的多晶球状 PbS 纳米结构, 而且提高反应物浓度能起到调节树枝状和球状 PbS 纳米结构尺寸的作用. 对树枝状和球状 PbS 纳米结构的形成机理进行了初探, 发现 SDS 单独作用时其烷基链起到的软模板作用有利于 PbS 小颗粒组装成树枝状的 PbS 纳米结构. 当反应溶液中再加入适量的 CTAB 时, 它在溶液中形成微胶束起到了软模板作用, 迫使颗粒粘连组装成球状 PbS 纳米结构, 有效地限制树枝状结构的生长.

关键词: 硫化铅; 树枝状纳米结构; 球状纳米结构; 组装合成

中图分类号: O614

文献标识码: A

Assembly Synthesis and Formation Mechanism of Dendritic and Spherical PbS Nanostructures

MI Yu-Hong¹, ZHANG Xiao-Bin², JI Zhen-Guo^{1,2}, NI Hua-Liang¹, Zhu Hua-Yun², ZHOU Sheng-Ming²

(1. College of Electronic Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Single crystal dendritic and polycrystalline spherical PbS nanostructures were synthesized selectively with the assistance of surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) using Pb(Ac)₂ as the plumbum source and TAA as the sulfur source. When the surfactant SDS is used only, the single crystal dendritic PbS nanostructure assembled by nanoparticles through the same crystallographic plane is synthesized. While the surfactants SDS and CTAB are used together, the polycrystalline spherical PbS nanostructure assembled by nanoparticles through the different crystallographic plane is fabricated. It is found that the size of the dendritic and spherical PbS nanostructures can be controlled by the concentration of reactants. Finally, The possible growth mechanism is discussed. It is found that the alkyl chain of SDS may work as a soft template to help the little PbS nanoparticles assemble into dendritic nanostructure while the surfactant SDS is used only. When another surfactant CTAB is added, the formed CTAB micelle in the solution will confine the growth of the dendritic nanostructure and the nanoparticles are obliged to assemble into spherical PbS nanostructure.

Key words: PbS; dendritic nanostructure; spherical nanostructure; assembly synthesis

新型的组装与自组装结构引起了当前纳米化学和纳米技术的广泛关注. 组装技术是未来纳米电子器件自下而上制作的基本方法, 将取代纳米光刻、分子束外延等自上而下的器件制作方法^[1]. 纳米颗粒组装成的二维和三维的新型纳米结构, 以其优异的光学^[2-3]、电学^[4-5]、磁学^[6]性质得到了快速的发展.

这种新型纳米结构由于颗粒的组装能带来更多新的整合特性. 这些特性能够通过控制基元纳米颗粒的尺寸、形貌以及颗粒之间的相互作用力来调整. 许多课题组已经研发先进的组装技术来制备这种二维和三维的新型纳米结构, 如通过控制溶剂的蒸发或在水气界面使用 LB 技术, 许多亲水和疏水的无机纳米

收稿日期: 2009-06-01, 收到修改稿日期: 2009-07-16

基金项目: 浙江省教育厅项目(Y200701982); 浙江省自然科学基金(Y2091019)

作者简介: 糜裕宏(1979-), 男, 博士, 讲师. E-mail: yhmi@hdu.edu.cn

颗粒组装成二维或三维的复杂结构^[7]；利用纳米颗粒稳定性的散失，许多亲水和疏水的无机纳米颗粒在液-液界面处被诱捕组装成致密的二维平面膜^[8]。

PbS 是一种立方岩盐结构半导体材料，带隙窄 (0.41 eV)，玻尔激子半径 (18 nm)^[9] 大。PbS 纳米晶具有强的量子限域效应，其三次非线性光学性能大约是 GaAs 的 30 倍，CdSe 的 1000 倍，在近红外通讯、光子开关、热和生物成像、光电器件、太阳能电池以及高效光伏转化材料等方面^[10-16] 有着广阔的应用前景。本工作通过控制表面活性剂的组成合成出颗粒组装的树枝状和球状 PbS 纳米结构，进一步研究发现合成的树枝状 PbS 纳米结构是颗粒间以相同晶面组装形成的单晶结构，而球状 PbS 纳米结构则是颗粒间以不同晶面组装形成的多晶结构。

1 实验部分

1.1 试剂

醋酸铅 [$\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]、硫代乙酰胺 (TAA)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、无水乙醇均为市售分析纯试剂。

1.2 实验方法

水热反应在容积为 140 mL 的聚四氟乙烯内衬水热反应釜中进行。树枝状 PbS 纳米结构的制备过程如下：首先，将 0.8 mmol 表面活性剂 SDS 加入到 60 mL 的去离子热水中，充分搅拌至完全溶解 (~30 min)，加入 4.0 mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 12.0 mmol TAA 混合均匀后，再用去离子水调节混合溶液的体积为 112 mL (反应釜容积的 80%)。然后，将混合溶液加入到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中，密封反应釜，在 80 °C 下保温 12 h，待自然冷却至室温后打开反应釜，用去离子水及无水乙醇洗涤沉淀 3~5 次，除去未反应完的离子及表面活性剂。最后，将洗涤后的沉淀在 60 °C 下烘干过夜即为所得最终产物。球状 PbS 纳米结构的制备方法和树枝状 PbS 纳米结构的制备方法一样，只是表面活性剂除了 SDS 外，还加入了 1.0 mmol CTAB。

1.3 样品表征

使用 JEM-200CX 透射电子显微镜 (TEM)、Philips CM30FEG 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、D/max-RA 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行了结构和形貌表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

表 1 列出了 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 反应的具体反应条

件和反应产物。图 1 为表 1 中反应产物对应的 XRD 图谱。从表 1 可以看出，反应产物均为 PbS，其不随表面活性剂成分的改变而改变。从图 1 可以看出，在 SDS 单独作用或是 SDS 和 CTAB 共同作用下产物的所有衍射峰都一样，说明得到的产物相同，均为纯面心立方岩盐结构 PbS [空间群： $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$]，图中的强衍射峰分别对应于 PbS 面心立方晶体的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 晶面，与粉末衍射卡片 (PDF No. 5-0592) 相吻合。没有明显的散杂峰，说明产物的纯度较高，衍射峰形表明 PbS 产物结晶良好。

2.2 TEM 分析

图 2 是 4.0 mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0 mmol TAA 和 0.8 mmol SDS 反应得到产物的 TEM 照片。从图 2 可以看出树枝状 PbS 由 PbS 颗粒组装而成，这些 PbS 颗粒直径约为 80~160 nm。图 2 右上角插图为矩形区域的选区电子衍射图 (SAED)。从斑点电子衍射花样可以看出，PbS 颗粒组装而成的纳米棒为良好的单晶结构。

图 3 是树枝状 PbS 产物中相连两颗粒的 HRTEM 照片。图 3(a) 为相连两 PbS 颗粒整体的 HRTEM 照片，图 3(b)、3(c)、3(d) 分别为图 3(a) 中 I、II、III 矩形框处放大的 HRTEM 照片。从图 3(b) 和 3(c) 中

表 1 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 反应的条件和产物
Table 1 Reaction conditions and results of the reaction of $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ and TAA

Composites of surfactants	Quantity of surfactants /mmol	Reaction temperature /°C	Reaction time /h	XRD results of the products
SDS	0.8	80	12	PbS
SDS + CTAB	0.8 + 1.0	80	12	PbS

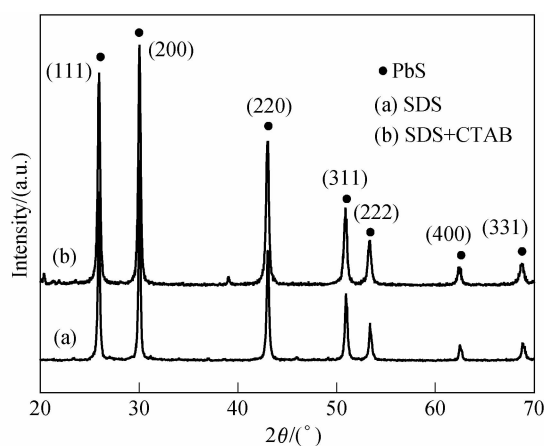


图 1 不同组成表面活性剂下 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 TAA 反应得到产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products of the reaction of $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ and TAA on the condition of different compositions of surfactants

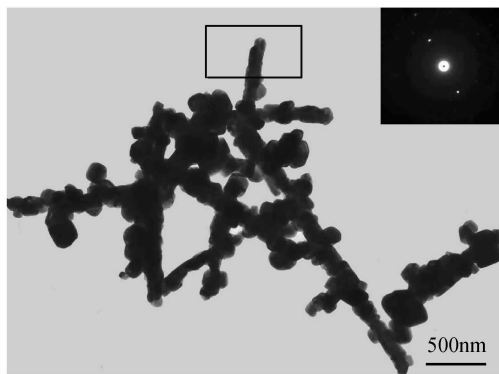


图2 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA 和 0.8mmol SDS 反应得到产物的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of the product resulted from the reaction of 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 12.0mmol TAA and 0.8mmol SDS

Inset is the corresponding SAED image of the rectangle area

清晰的晶格条纹可以看出相连的两个 PbS 颗粒都具有良好的单晶结构,测得的晶面间距 0.29 和 0.34nm 分别对应 PbS 的(200)和(111)晶面.从图 3(d)可以看出相连的两个 PbS 颗粒具有相同的高分辨条纹,而且中间没有明显的过渡区,这说明 PbS 颗粒以相同晶面组装成单晶的树枝状 PbS 纳米结构.

图 4 是 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA、0.8mmol SDS 和 1.0mmol CTAB 反应得到产物 TEM

和 HRTEM 照片.图 4(a)是球状 PbS 产物的低倍 TEM 照片,从图 4(a)可以看出合成的球状 PbS 形貌比较单一,除少数的几个纳米颗粒以外,其它均为形状规则的球状颗粒.图 4(b)是球状 PbS 产物的高倍 TEM 照片,从图 4(b)可以看出球状 PbS 颗粒大小均一、直径约为 100nm 左右,均由 20~40nm 的小颗粒组装而成.图 4(c)是球状 PbS 颗粒中单个小颗粒的 HRTEM 照片,图中规整的晶格条纹说明小颗粒为良好的单晶结构,测得的晶格条纹间距分别为 0.34 和 0.29nm,分别对应着 PbS 的(111)和(200)晶面,可计算知晶带轴的方向为 $[011]$.图 4(d)是球状 PbS 产物中小颗粒相连处的 HRTEM 照片,从图 4(d)可以看出有三组晶格条纹分别对应着不同的三个颗粒,说明球状 PbS 产物的颗粒间是以不同的晶面组装而成,是一种多晶结构.图中标明的晶格间距为 0.29nm,对应着 PbS 的(200)晶面.

2.3 反应物浓度对合成的 PbS 纳米结构形貌和尺寸的影响

图 5 是 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA 和 0.8mmol SDS 反应浓度加倍和减半所得产物的 TEM 照片.由图 5(a)可以看出,反应物浓度加倍后产物仍为树枝状结构,但是生成的树枝状分枝明显减少,

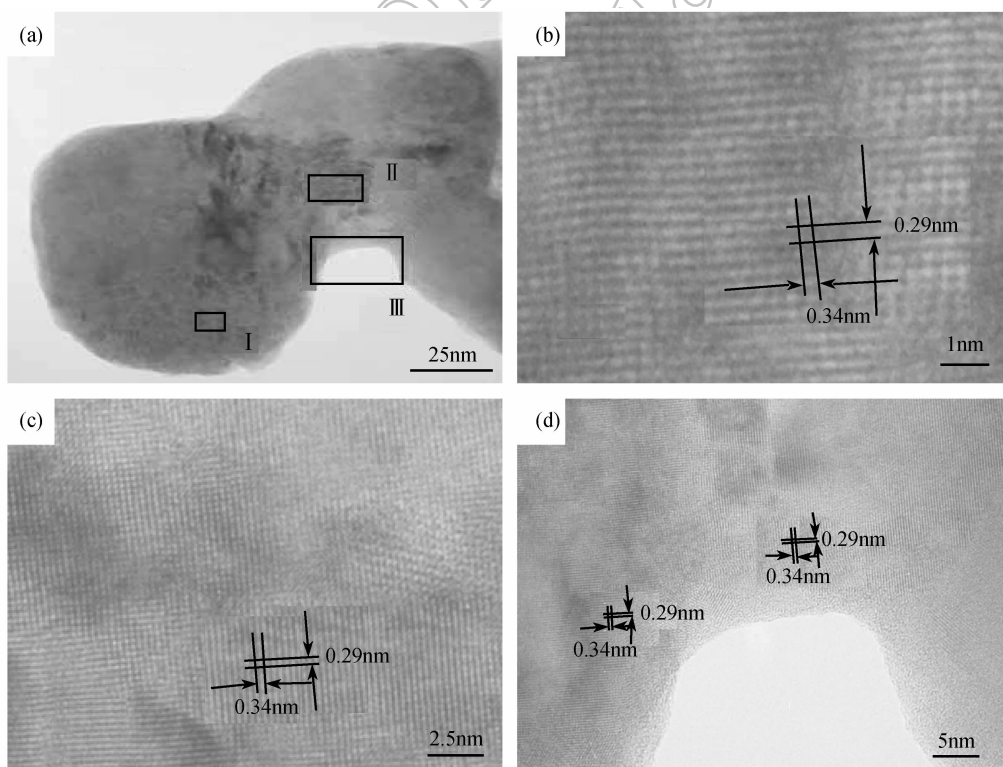


图3 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA 和 0.8mmol SDS 反应产物中相连两颗粒的 HRTEM 照片

Fig.3 HRTEM images of two connected particles in the product resulted from the reaction of 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 12.0mmol TAA and 0.8mmol SDS

(b),(c),(d) are of the high magnification images of I, II, III areas in (a)

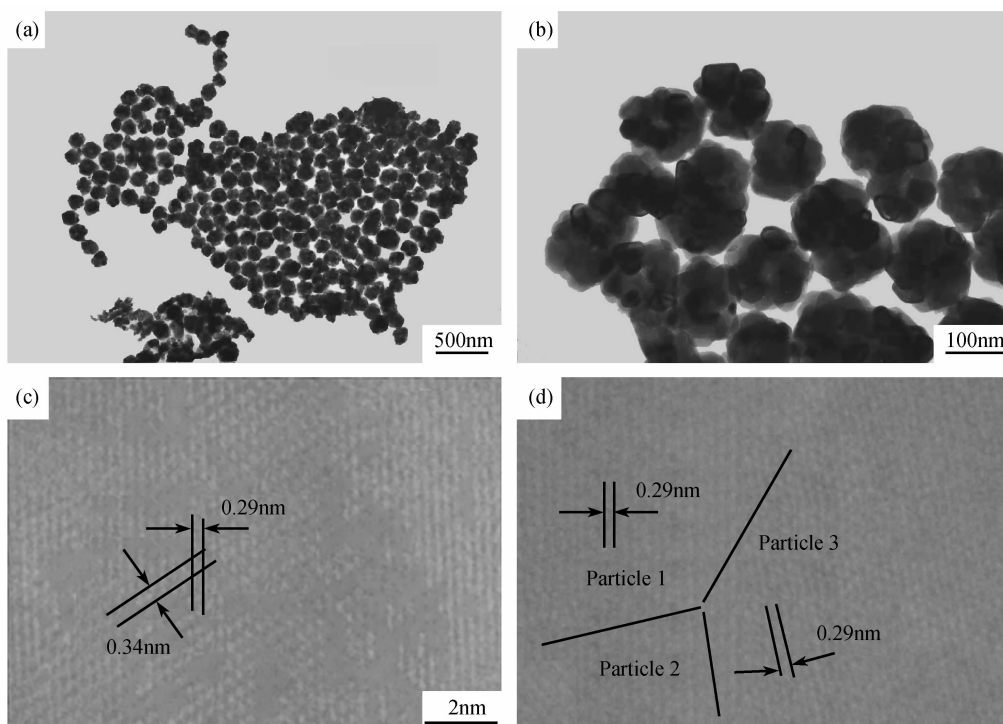


图 4 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA、0.8mmol SDS 和 1.0mmol CTAB 反应产物的 TEM 和 HRTEM 照片
Fig. 4 TEM and HRTEM images of the product resulted from the reaction of 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 12.0mmol TAA, 0.8mmol SDS and 1.0mmol CTAB

(a) Low magnification; (b) High magnification; (c) HRTEM image of a single particle; (d) HRTEM image of connected particles

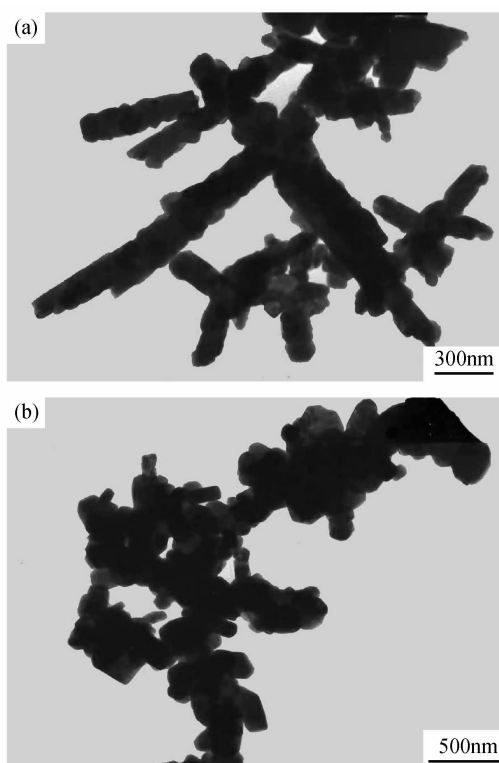


图 5 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA 和 0.8mmol SDS 反应浓度加倍(a)和减半(b)所得产物的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of the product resulted from the reaction of double (a) and half (b) concentration of 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 12.0mmol TAA and 0.8mmol SDS

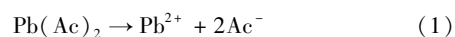
分枝的直径也明显增大,由原来的 80 ~ 160nm 增大到 120 ~ 260nm. 由图 5(b)可以看出,反应物浓度减半后产物仍有组装成树枝状结构的趋势,但是颗粒团聚很严重.

图 6 是 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA、0.8mmol SDS 和 1.0mmol CTAB 反应浓度加倍和减半所得产物的 TEM 照片. 由图 6 可以看出,反应物浓度加倍和减半后产物仍保持球状结构. 反应浓度减半后球状产物直径未有明显改变,但是反应物浓度加倍后产物的尺寸变化较大,直径差不多是原来的两倍,约为 200nm.

从图 5 和图 6 可以看出,提高反应物浓度对树枝状和球状 PbS 产物均能起到调节其尺寸的作用;降低反应物浓度对树枝状 PbS 产物形貌影响很大,对球状 PbS 产物尺寸的影响有限.

2.4 树枝状与球状 PbS 纳米结构的形成机理

在表面活性剂 SDS 单独作用下,通过改变反应温度、反应物浓度以及 SDS 浓度,发现低温($(80 \pm 10)^\circ\text{C}$ 左右)及合适的 SDS 浓度(60 ~ 80mmol/L)是树枝状 PbS 纳米结构生成的关键. 其原因可能是,一方面低温时反应物硫代乙酰胺(TAA)可以缓慢地释放出 S^{2-} ,与溶液中的 Pb^{2+} 反应成核,其成核机理如下:



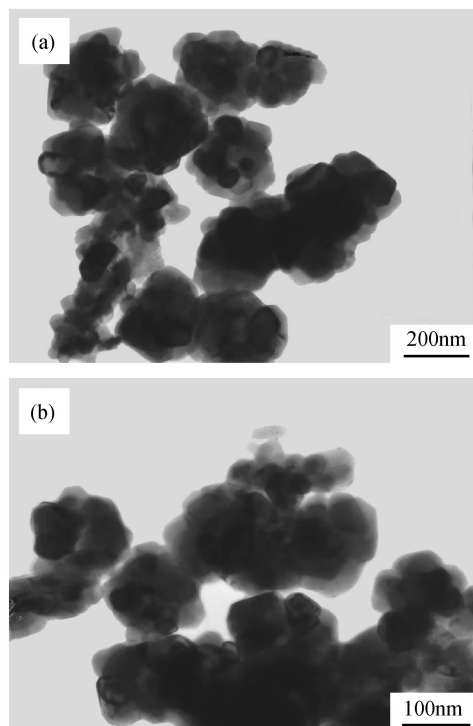
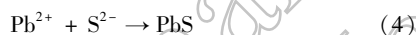
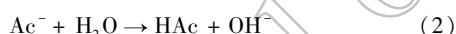


图6 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA、0.8mmol SDS 和 1.0mmol CTAB 反应浓度加倍(a)和减半(b)所得产物的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of the product resulted from the reaction of double (a) and half (b) concentration of 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 12.0mmol TAA, 0.8mmol SDS and 1.0mmol CTAB



反应持续缓慢地进行,不易造成 PbS 纳米颗粒的团聚.另一方面当溶液中具有合适的 SDS 浓度时,SDS 烷基链可以很好地舒展,在反应过程中可以充当软模板的作用.生成的 PbS 晶核吸附在其上生长并粘连组装成树枝状 PbS 纳米结构,其形成机理示意图如图 7 所示.

在表面活性剂 SDS 和 CTAB 共同作用下,为了研究 CTAB 所起作用,球状 PbS 纳米结构的合成实验

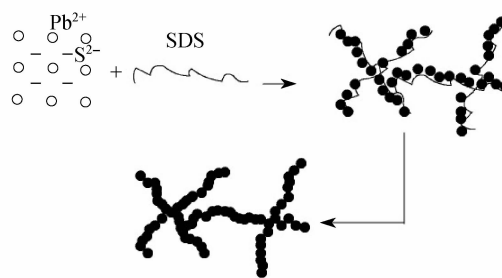


图7 树枝状 PbS 纳米结构形成机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of formation mechanism of the dendritic PbS nanostructure

的其它反应条件不变,仅改变反应溶液中表面活性剂 CTAB 物质的量,即在 80℃ 下 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA 和 0.8mmol SDS 分别与 0.25、0.50、1.50mmol CTAB 反应.其反应产物的 TEM 照片如图 8 所示.从图 8(a)可以看出,CTAB 浓度低时,表面活性剂 SDS 在产物形貌控制上起主要作用,PbS 产物主要是不规则的颗粒和这些颗粒粘连组装成的纳米棒;当 CTAB 浓度增加,PbS 产物中颗粒粘连组装成的纳米棒在减少,球形颗粒数量在增加,如图 8(b)所示,当 CTAB 物质的量增加到 1.00mmol 时,得到的 PbS 产物 TEM 照片如图 4(a)和图 4(b)所示,为单分散的纳米颗粒组装的球状纳米结构;当 CTAB 浓度进一步增加时,得到的 PbS 产物 TEM 照片如图 8(c)所示,可以看出球状 PbS 产物轮廓明显比图 4(b)中圆滑.这一系列的实验结果表明 CTAB 浓度的增加有利于球状 PbS 纳米结构的合成,这有可能是因为在表面活性剂 SDS 和 CTAB 共同作用下,CTAB 在溶液中形成微胶束起到了软模板作用,迫使小的 PbS 纳米颗粒粘连组装成球状 PbS 纳米结构,有效地限制了 PbS 产物生成树枝状结构,其形成机理示意图如图 9 所示.

3 结论

在表面活性剂 SDS 和 CTAB 的辅助作用下组装

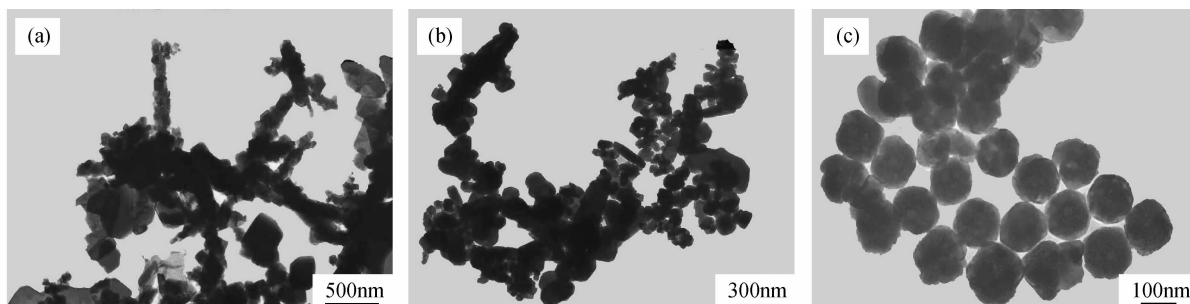


图8 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、12.0mmol TAA 和 0.8mmol SDS 分别与 0.25(a)、0.50(b)、1.50(c)mmol CTAB 反应产物的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of the products resulted from 4.0mmol $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 12.0mmol TAA and 0.8mmol SDS reacted with 0.25(a), 0.50(b), 1.50(c)mmol CTAB, respectively

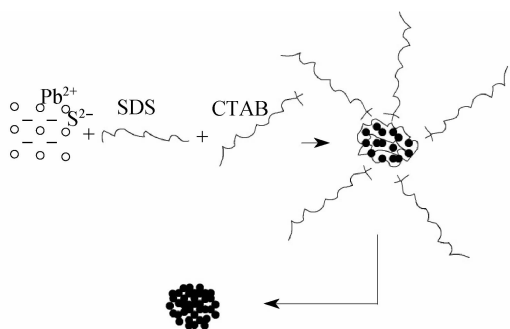


图 9 球状 PbS 纳米结构形成机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of formation mechanism of the spherical PbS nanostructure

合成出树枝状和球状 PbS 纳米结构. 利用 XRD、TEM 等分析手段对合成产物的结构和形貌进行了表征, 发现合成的树枝状 PbS 纳米结构是颗粒间以相同晶面组装形成的单晶结构, 而球状 PbS 纳米结构则是以不同晶面组装形成的多晶结构. 对树枝状和球状 PbS 纳米结构的形成机理进行了初探, 发现 PbS 小颗粒由于 SDS 的烷基链软模板作用会组装成树枝状的 PbS 纳米结构. 当反应溶液中再加入适量的 CTAB 时, 由于其在溶液中形成微胶束的软模板限制作用, 所得产物为颗粒组装的球状 PbS 纳米结构. 这种组装合成方法综合运用了烷基链软模板作用和微胶束的限制作用, 可能指导其它不同晶型、不同形貌的硫化物、氧化物等半导体纳米结构的组装合成.

参考文献:

- [1] Gaponik N, Wolf A, Marx R, *et al.* Three-dimensional self-assembly of thiol-capped CdTe nanocrystals: gels and aerogels as building blocks for nanotechnology. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(22): 4257-4262.
- [2] Kagan C R, Murray C B, Nirmal M, *et al.* Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(9): 1517-1520.
- [3] Crooker S A, Hollingsworth J A, Tretiak S, *et al.* Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum-dot assemblies: towards engineered energy flows in artificial materials. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(18): 186802-1-4.
- [4] Parthasarathy R, Lin X M, Jaeger H M. Electronic transport in metal nanocrystal arrays: the effect of structural disorder on scaling behavior. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**(18): 186807-1-4.
- [5] Roest A L, Kelly J J, Vanmaekelbergh D, *et al.* Staircase in the electron mobility of a ZnO quantum dot assembly due to shell filling. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(3): 36801-1-4.
- [6] Zeng H, Li J, Liu J P, *et al.* Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 2002, **420**(6914): 395-398.
- [7] Guo S J, Dong S J, Wang E K. Monodisperse raspberry-like gold submicrometer spheres: large-scale synthesis and interface assembling for colloid sphere array. *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**(10): 3581-3585.
- [8] Li Y J, Huang W J, Sun S G. An universal approach for the self-assembly of hydrophilic nanoparticles into ordered monolayer films at a toluene/water interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(16): 2537-2539.
- [9] Zhang C, Kang Z H, Shen E H, *et al.* Synthesis and evolution of PbS nanocrystals through a surfactant-assisted solvothermal route. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(1): 184-189.
- [10] Lee S M, Jun Y W, Cho S N, *et al.* Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: programming the geometry of nano-building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(38): 11244-11245.
- [11] McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S G, *et al.* Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(2): 138-142.
- [12] Levina L, Sukhovatkin W, Musikhin S, *et al.* Efficient infrared-emitting PbS quantum dots grown on DNA and stable in aqueous solution and blood plasma. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(15): 1854-1857.
- [13] Choudhury K R, Sahoo Y, Jang S J, *et al.* Efficient photosensitization and high optical gain in a novel quantum-dot-sensitized hybrid photorefractive nanocomposite at a telecommunications wavelength. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**(5): 751-756.
- [14] Ge J P, Wang J, Zhang H X, *et al.* Orthogonal PbS nanowire arrays and networks and their raman scattering behavior. *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**(6): 1889-1894.
- [15] Kuang D, Xu A, Fang Y, *et al.* Surfactant-assisted growth of novel PbS dendritic nanostructures via facile hydrothermal process. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(20): 1747-1750.
- [16] Ellingson R J, Beard M, Johnson J C, *et al.* Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nano. Lett.*, 2005, **5**(5): 865-871.