

文章编号: 1000-324X(2007)05-0838-05

# 聚丙烯酰胺辅助溶剂热法合成 CdSe 纳米线

焦培培, 张海黔

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

**摘 要:** 通过溶剂热法, 在 180°C, 利用聚丙烯酰胺辅助合成了直径约为 20nm, 长度为几百纳米到几微米的 CdSe 纳米线. 通过 XRD、TEM、HRTEM 表征了产物的结构和形貌, 并且讨论了反应时间对产物形貌的影响以及聚合物辅助纳米线生长的机制. 通过紫外-可见光谱和光致发光光谱研究了纳米线的光学性能, 在 660nm 处有一明显的吸收峰, 与体相材料相比具有明显的量子尺寸效应.

**关 键 词:** CdSe; 纳米线; 溶剂热; 聚丙烯酰胺

**中图分类号:** O649 **文献标识码:** A

## Solvothermal Synthesis of CdSe Nanowires Assisted with Polyacrylamide

JIAO Pei-Pei, ZHANG Hai-Qian

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** CdSe nanowires with an average diameter of 20nm and lengths of several hundreds of nanometers to several micrometers were synthesized by a solvothermal method assisted with polyacrylamide (PAM) at 180°C. The structure and morphology of as prepared products were characterized by XRD, TEM and HRTEM. Also, the effect of reaction time on nanowire growth and the growth mechanism were discussed. The optical properties of CdSe nanowires were investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy measurements. An absorption peak found at 660nm in the UV-vis spectrum indicates that the as-prepared CdSe nanowires show a strong blue shift due to quantum confinement effect.

**Key words:** CdSe; nanowires; solvothermal; polyacrylamide

## 1 引言

一维纳米材料, 例如纳米线、纳米棒, 因其具有独特的光学性能、电学性能及机械性能<sup>[1-3]</sup>, 以及近年来在构建纳米器件方面展现了巨大的应用潜力, 成为人们研究的热点<sup>[4-9]</sup>.

CdSe( $E_g=1.74\text{eV}$ ) 的直接跃迁带隙较窄, 具有优异的光电导性能和稳定的荧光特性<sup>[10,11]</sup>, 被广泛地应用于光学材料、太阳能材料和传感器<sup>[11-13]</sup>. 一维 CdSe 纳米线已报道的合成方法包括化学气相沉积 (CVD)、电化学沉积、激光催化、溶剂热等方法<sup>[14-18]</sup>, 其中溶剂热法具有产率较高、产物形貌均

一, 反应条件可控, 实验条件温和等优点, 备受关注. 虽然已有利用聚乙烯醇 (PVA) 辅助合成 CdSe 纳米线的报道<sup>[19]</sup>, 但并未探讨在聚合物辅助作用下纳米线的生长机制. 本工作分别采用硫酸镉和二氧化硒作为镉源和硒源, 乙二胺为溶剂, 以聚丙烯酰胺 (PAM) 为软模板, 180°C 合成 CdSe 纳米线, 并且初步讨论了在聚合物辅助下纳米线的生长过程.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

硫酸镉 ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 和二氧化硒 ( $\text{SeO}_2$ ) 均

收稿日期: 2006-09-19, 收到修改稿日期: 2006-11-13

基金项目: 国家自然科学基金 (60471005)

作者简介: 焦培培 (1982-), 女, 硕士研究生. E-mail: xzhjpp@sohu.com; 通讯联系人: 张海黔. E-mail: zhanghq@nuaa.edu.cn

购自北京益利精细化学品有限公司; 聚丙烯酰胺 (polyacrylamide) 购自 Aldrich 公司; 乙二胺 (ethylenediamine) 购自广东光华化学厂有限公司. 所有试剂均为分析纯, 无需进一步纯化.

## 2.2 CdSe 纳米线的合成

首先将 0.001mol  $\text{CdSO}_4$  溶于 20mL 蒸馏水中, 加入 2g 聚丙烯酰胺 (PAM), 并静置 10 h, 然后, 将此混合物在  $60^\circ\text{C}$  脱水至恒重, 形成凝胶; 将 0.001mol  $\text{SeO}_2$  溶于 2mL 蒸馏水中, 与前述 PAM 凝胶混合并放入 50mL 高压反应釜中, 用 20mL 乙二胺填充剩余体积; 在  $180^\circ\text{C}$ , 反应 2.5~48h; 反应结束后将产物用蒸馏水和乙醇交替离心洗涤,  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 4h, 即得最终产物.

## 2.3 样品表征

CdSe 纳米线的结构通过德国 Bruker.D8 型 X 射线粉末衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154060\text{nm}$ ) 进行分析; 纳米线的形貌与尺寸通过飞利浦 FEI-Techani 透射电子显微镜进行表征和分析; 通过 CARY 100 UV-Visible 分光光度计和 CARY Eclipse 荧光分光光度计测试其光学性质.

# 3 结果和讨论

## 3.1 CdSe 纳米线的 XRD 表征

图 1 是在  $180^\circ\text{C}$  的条件下, 由 PAM 辅助反应 5~48h 合成产物的 XRD 图谱. 其中衍射图谱 a、b、c 分别对应 5、24 和 48h 的合成产物. 从三个阶段反应产物的 X 射线衍射图谱中均观察到对应六方纤锌矿 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(200)、(212)、(300) 衍射晶面位于  $23.98^\circ$ 、 $25.45^\circ$ 、 $27.08^\circ$ 、 $35.12^\circ$ 、 $42.06^\circ$ 、 $45.91^\circ$ 、 $49.82^\circ$ 、 $63.96^\circ$ 、 $72.30^\circ$  和  $76.86^\circ$  的特征衍射峰, 晶格常数为  $a=4.28204\text{\AA}$ ,  $c=6.99383\text{\AA}$ , 与六方纤锌矿相 CdSe 的标准衍射图谱 (JCPDS 卡 8-459) 一致. 进一步比较各衍射峰的强度发现随着反应时间的延长除了 (002) 晶面的衍射峰强度明显增强外, (110) 和 (112) 晶面的衍射峰强度也异常增强, 同时在 24 和 48h 的反应产物的衍射图谱中出现了位于  $30.07^\circ$ 、 $61.09^\circ$  的衍射峰, 分析表明  $25.45^\circ$ 、 $30.07^\circ$ 、 $42.06^\circ$ 、 $49.82^\circ$  以及  $61.09^\circ$  的衍射峰亦分别对应立方闪锌矿相 CdSe 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (400) 衍射晶面, 晶格常数  $a=5.9399\text{\AA}$ , 与立方闪锌矿相 CdSe 的标准衍射图谱 (JCPDS 卡 19-191) 一致. 可以确定合成产物中六方纤锌矿相 CdSe 晶体和立方闪锌矿相 CdSe 晶体两相共存.

## 3.2 CdSe 纳米线的 TEM 表征

图 2 中 (a) 图是在  $180^\circ\text{C}$  条件下, 由 PAM 辅助反应 24h 的 CdSe 纳米线透射电子显微图像. 结果表明, 纳米线的直径均匀, 约为 20nm, 长度  $>500\text{nm}$ , 长径比  $>20$ . (b) 图中的高分辨电子显微图像 (HRTEM) 和选区电子衍射花样一致证明该纳米线具有单晶闪锌矿结构, 并且纳米线沿  $[1\bar{1}1]$  晶向均匀生长.

## 3.3 CdSe 纳米线的生长机制

采用溶剂热法制备化合物半导体纳米线, 通过将前驱物加入到有机溶剂中, 根据 Li Yadong 等<sup>[20]</sup>提出的溶剂配位分子模板机理, 有机溶剂首先在较低温度下与  $\text{Cd}^{2+}$  形成络合物, 随着温度的升高,  $\text{Cd}^{2+}$  逐渐从络合物中分解出来, 与溶剂中的  $\text{Se}^{2-}$  反应生成 CdSe. 本文以聚丙烯酰胺 (PAM) 和  $\text{Cd}^{2+}$  形成的脱水凝胶作为镉源. 已有的研究结果<sup>[21]</sup>表明, PAM 首先与镉盐形成均一的固体凝胶, 高温

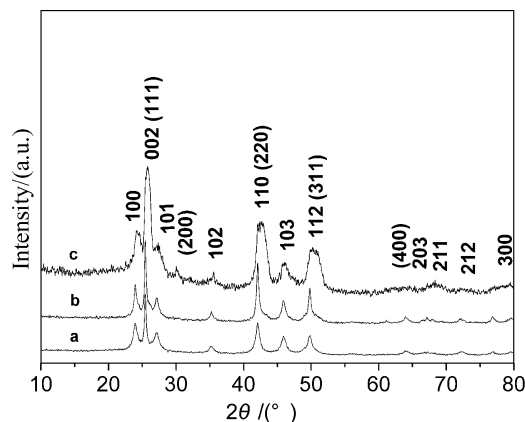


图 1 反应 5h(a)、24h(b)、48h(c) 得到的 CdSe 纳米线的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CdSe nanowires obtained after 5h(a), 24h(b), 48h(c) reaction

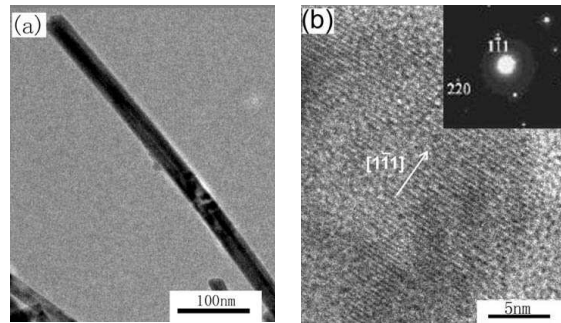
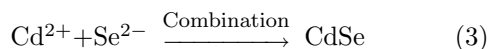
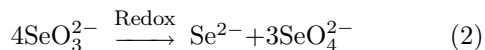
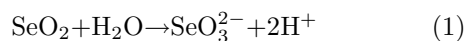


图 2 单根 CdSe 纳米线的 TEM 照片 (a) 及 HRTEM 照片 (b)

Fig. 2 Typical TEM image of single CdSe nanowire (a) and HRTEM image (b) taken from the edge of the nanowire shown in (a)

Inset in (b) shows the corresponding ED pattern

下乙二醇逐渐渗透到胶体中与  $\text{Cd}^{2+}$  形成络合物, 随着温度的升高, 在聚合物的限域作用下,  $\text{CdSe}$  晶体会沿着一定的方向均匀生长. 因此聚合物分子在控制纳米线的形貌方面起到至关重要的作用. 本文采用  $\text{SeO}_2$  作为硒源, 通过水解和歧化反应 (反应式 (1)、(2)) 得到  $\text{Se}^{2-}$ , 进而合成  $\text{CdSe}$  纳米线 (反应式 (3)).



反应中可以同时系统调整反应参数, 如反应温

度、反应时间, 前驱物比例等来控制纳米线的形貌. 随着反应时间的延长, 反应温度的升高, 纳米线的长径比逐渐增大, 纳米线形貌趋于均一.

图 3(a)~3(d) 分别是反应 2.5、5、24 和 48h 得到的产物的 TEM 图像. 图中清晰地表明产物形貌从球形经过线团状、纳米棒直至纳米线的转变过程.

反应时间为 2.5h, 得到球状胶体颗粒, 对这些颗粒进行选区衍射, 没有得到晶体衍射斑点, 证明这些颗粒是非晶态组织, 并且部分发生团聚, 如图 3(a) 所示. 反应 5h,  $\text{CdSe}$  晶体首先在胶体颗粒中形核并逐渐长大, 很多纳米晶须从球形颗粒内部生长出来, 得到类似线团的产物, 如图 3(b) 所示, 这一

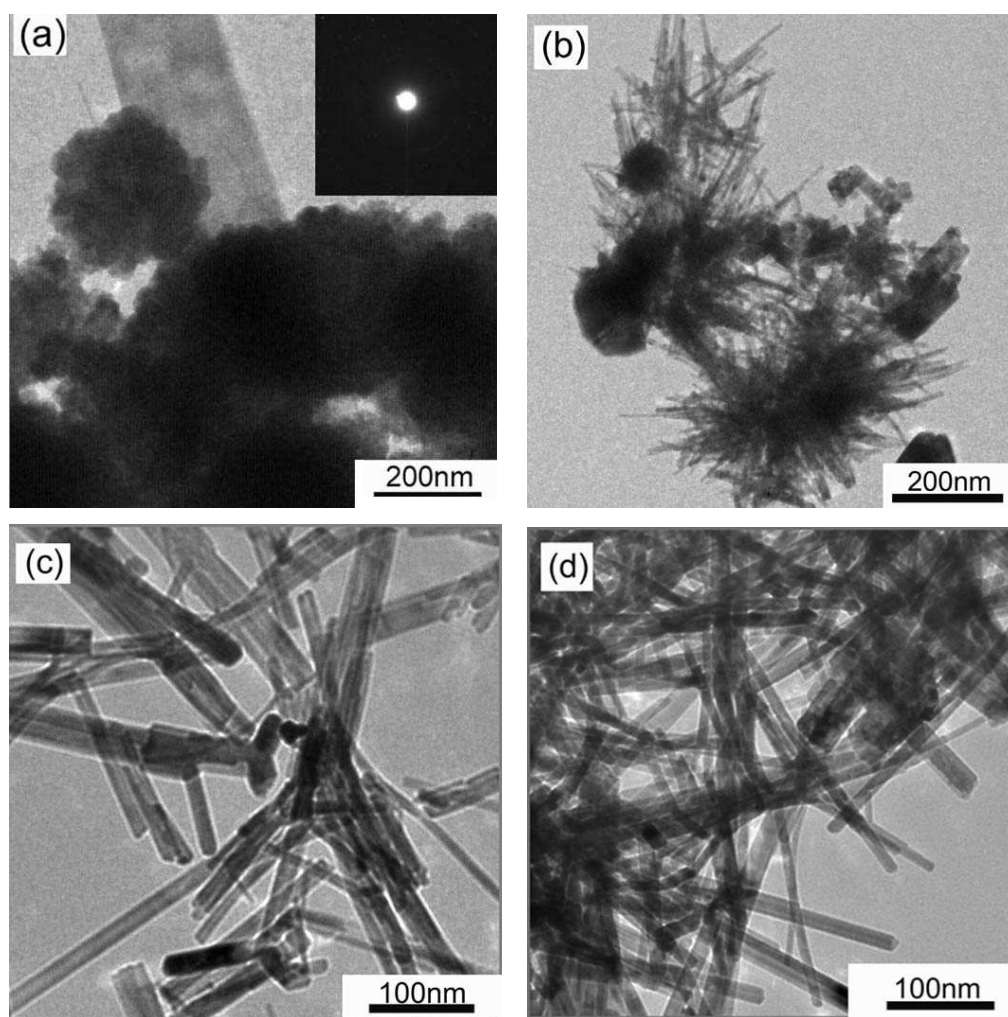


图 3 不同反应阶段产物的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of four samples, showing different growth stages of  $\text{CdS}$  nanocrystals  
(a) Spherical particles obtained at reaction time of 2.5h; (b) Clew obtained at reaction time of 5h;  
(c) Nanorods obtained at reaction time of 24h; (d) Nanowires obtained at reaction time of 48h

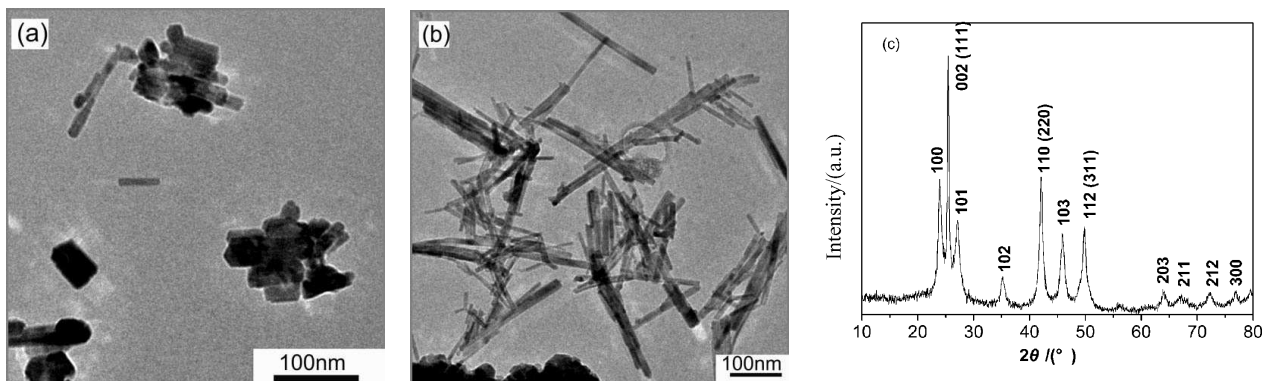


图 4 无 PAM 条件下反应 24h 生成 CdSe 纳米棒 (a) 及其 X 射线衍射花样 (c),  
纳米棒与 PAM 混合后反应 24h 生成纳米线 (b)

Fig. 4 (a) CdSe nanorods obtained without PAM assisted, which structure was characterized by (c) XRD pattern,  
(b) inhomogeneous nanowires obtained after reaction of CdSe nanorods with PAM for 24h

点亦可从图 1 中 CdSe 纳米晶体 X 射线衍射花样曲线 a 得到证实. 反应时间延长至 24h, 产物中已没有非晶态颗粒, 纳米晶须逐渐生长为长径比较小的纳米棒结构, 如图 3(c) 所示, 纳米棒直径为 15~20nm, 长度约为几百纳米. 经过漫长的晶体生长, 48h 得到长径比明显增大的 CdSe 纳米线 (图 3(d)). 结果表明, 随着反应时间的延长, 纳米线直径并无明显变化, 而长度明显增加, 长径比逐渐增大, 因此在 X 射线衍射花样中也表现出明显增强的择优取向 (图 1).

为了证实聚丙烯酰胺 (PAM) 在纳米线合成中的作用, 本文首先对在无 PAM 参加反应的情况下, 保持其他反应条件不变, 24h 合成的产物进行 TEM 表征, 图 4 中 (a) 图即无 PAM 参与反应合成产物的 TEM 照片. 很明显, 在没有聚合物参与反应的条件下只合成了团聚的棒状产物, 4(c) 中的 X 射线衍射证实产物为 CdSe 晶体. 将此产物与 PAM 混合, 在相同条件下反应 24h, 得到图 4(b) 中的 CdSe 纳米线. 实践证明, PAM 有助于 CdSe 纳米棒重结晶生长为长径比明显增大的纳米线结构, 推测 CdSe 纳米棒在与 PAM 混合后, 高温下通过再结晶和择优生长进一步生长成纳米线结构. 由于溶剂中没有游离的前驱物, 晶体的生长不能得到离子源的补充, 因此图 4(b) 中的纳米线与图 3 相比, 形貌明显不均一. 因此, 实践证明聚丙烯酰胺在 CdSe 纳米线的生长过程中起到重要作用, 不仅有利于晶体的线性生长, 而且可以有效地影响离子源在溶剂中的均匀扩散, 有助于晶体的均匀生长.

#### 2.4 纳米线的光学性能

通过 CARY 100 UV-Visible 分光光度计和 CARY Eclipse 荧光分光光度计测试纳米线光学性

质. 测试前将 CdSe 纳米线超声分散于无水乙醇中. 图 5 中 (a)、5(b) 分别是 CdSe 纳米线的紫外-可见光谱和光致荧光光谱. 从图 5(a) 中可以看出 CdSe 纳米线在 660nm 处有一个明显的吸收峰, 与之对应的带隙能为 1.88eV, 与体相 CdSe(713nm, 1.74eV) 相比, 发生了 53nm 的蓝移, 这是由于 CdSe

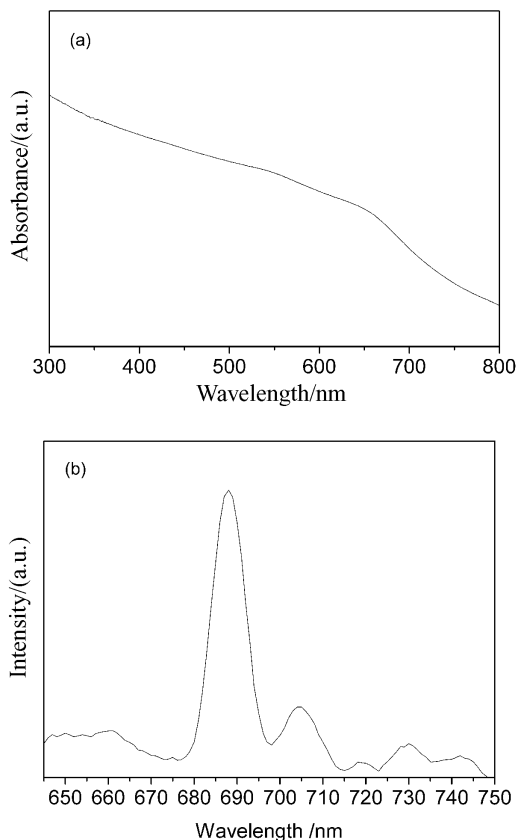


图 5 CdSe 纳米线的紫外-可见吸收光谱 (a) 和光致荧光光谱 (b)

Fig. 5 UV-Vis spectrum and fluorescence spectrum of CdSe nanowires

纳米线的量子限域效应引起的<sup>[16]</sup>. 以 Xe 灯作激发光源, 激发波长 490nm, 得到光致荧光光谱, 由图 5(b) 可看出在 688nm(1.80eV) 处出现一个明显的荧光发射峰, 与已有的研究结果<sup>[22]</sup> 相似, 可以判断此荧光发射峰是由 CdSe 纳米线晶体的禁带发光引起的, 与体相相比, 有明显的蓝移. 另外, 705nm 处出现的另一个荧光发射峰, 推测是由缺陷态引起的. 根据物相分析的结果, 此 CdSe 纳米线晶体存在六方纤锌矿相 ( $\Delta E=1.738\text{eV}$ ) 和四方闪锌矿相 ( $\Delta E=1.66\text{eV}$ ) 两相组织, 由于两相组织在畴界区域能级分立, 必然存在能级差, 形成能级错排<sup>[22]</sup>, 从而影响畴界区的电子势能, 导致缺陷态发光. 此外, 纳米线的表面缺陷, 如硒空位和镉空位也可能导致纳米晶体的缺陷态发光, 因此关于两相混合的 CdSe 纳米晶体的发光特性还有待进一步研究.

#### 4 结论

采用溶剂热法, 在聚丙烯酰胺的辅助下合成了 CdSe 纳米线. CdSe 纳米线的生长经历了四种形貌变化, 从球形颗粒经过线团状、纳米棒直至纳米线. 同时分析了聚丙烯酰胺在纳米线晶体生长过程中的重要作用. 实践表明, 这种合成方法适用于合成结构均一的 CdSe 纳米线. 通过改变离子源, 亦可以合成其它硫族化合物半导体. 另外, 由于纳米颗粒中存在两相组织, 故推测其特殊的荧光性能源于两相组织的能级错排, 进一步的结论还有待继续研究和探索.

#### 参考文献

- [1] Xu D S, Xu Y J, Chen D P, *et al. Adv. Mater.*, 2000, **12** (7): 520–522.

- [2] Alivisatos A P. *Science*, 1996, **271**: 933–937.  
 [3] Peng X G, Manna L, Yang W D, *et al. Nature*, 2000, **404** (6773): 59–61.  
 [4] Huang Y, Duan X, Wei Q, *et al. Science*, 2001, **291**: 630–633.  
 [5] Koga T, Sun X, Cronin S B, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 2438–2440.  
 [6] Matt L, Lori E, Greene J C, *et al. Nature Materials*, 2005, **4**: 455–459.  
 [7] Whang D, Jin S, Lieber C M. *Nano Letters*, 2003, **3** (7): 951–954.  
 [8] Duan X, Huang Y, Cui Y, *et al. Nature*, 2001, **409** (6816): 66–69.  
 [9] Jyongsik J, Mincheol C. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 1616–1620.  
 [10] Sharma H, Sharma S N, Singha G, *et al. Physica E*, 2006, **31** (2): 180–186.  
 [11] Pena D J, Mbindyo J K N, Carado A J, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 7458–7462.  
 [12] Gerion D, Pinaud F, Williams S C, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 8861–8871.  
 [13] Claude L C, Ramon T Z, Ryan M A. *Adv. Mater.*, 2005, **17** (12): 1512–1515.  
 [14] Shan C X, Liu Z, Ng C M, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 213106.  
 [15] Peng Z A, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (3): 3343–3353.  
 [16] Xu D S, Shi X S, Guo G L, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2000, **104** (21): 5061–5063.  
 [17] Zhao W B, Zhu J J, Chen H Y. *Scripta Materialia*, 2004, **50**: 1169–1173.  
 [18] Yu S H, Wu Y S, Yang J, *et al. Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2309–2312.  
 [19] Yang Q, Tang K B, Wang C R, *et al. J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (36): 9227–9230.  
 [20] Li Y D, Liao H W, Ding Y, *et al. Inorg. Chem.*, 1999, **38** (7): 1382–1387.  
 [21] Zhan J H, Yang X G, Wang S D, *et al. Adv. Mater.*, 2000, **12** (18): 1348–1351.  
 [22] Protasenko V V, Hull K L, Kuno M. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 2942–2949.