

CdSe 纳米团簇的透射电镜研究*

许 燕¹ 林兆军² 陈 伟² 白元强³ 方克明¹

(1 北京科技大学理化系 北京 100083)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室 北京 100083)

(3 北京科技大学材料科学与工程系 北京 100083)

摘要 在沸石分子筛中组装 CdSe 而形成半导体纳米团簇材料, 并将组装 CdSe 后的沸石微粉制成完整的透射电镜薄膜, 结合能谱测试, 在透射电镜下观察所制得的材料的微观结构和形貌. 结果表明在沸石中形成了尺寸单一、分布均匀的团簇材料.

PACC: 8115, 7820, 7280

1 前言

近年来超微粒子材料的独特性能引起了人们极大的兴趣. 作为功能材料家族重要一员的半导体化合物, 纳米尺寸粒子(即纳米团簇)也显示了许多不同于体材料的新颖的物理和化学特性, 尤其是光学和光电子学特性更为突出^[1]. 利用这些特性, 这类材料有着广泛的应用前景. 可在太阳能电池、电极材料、电子器件、固体电池、快离子导电、化学传感器、气敏、热敏材料、数据处理、信息贮存、非线性光学材料、红外传感器等方面得到应用与发展^[2].

纳米团簇尺寸的大小和均匀程度决定着性能的优劣^[3], 因此具有固定尺寸并且粒度分布均匀而又不发生集聚的纳米晶体材料的合成和制备是研究者们致力要解决的重要问题. 目前研究者们选择了沸石分子筛这种既有空旷骨架结构, 又具有孔径分布均匀、尺寸一定等结构优点的无机微孔晶体作为封装超微粒子的模板.

沸石中 CdS、ZnS、Pb 及 Si₃Se₂ 等半导体团簇的合成都已报道^[1,2], 而沸石中的 CdSe 团簇尚未报道. 本文首次报道沸石中 CdSe 团簇的合成及结构, 重点研究了沸石分子筛中组装 CdSe 而形成半导体纳米团簇的工艺, 并将组装后的半导体团簇材料微粉制成完整的透射电镜薄膜, 在透射电镜下观察所制得的材料的微观结构和形貌.

通过透射电镜观察, 并结合其他各项光学性能测试等有效手段, 可以清楚地证实是否已形成了稳定的、具有固定尺寸且粒度分布均匀的半导体团簇. 为这类材料的应用和开发打下了良好的基础.

* 中国科学院院长基金特别支持项目

许 燕 1973 年出生, 硕士生, 现从事半导体材料的研究
1997-01-14 收到, 1997-03-18 定稿

2 实验方法

纳米团簇材料的制备方法很多. 本实验主要采用离子交换法往沸石分子筛中组装 CdSe 以获得尺寸微小而粒度分布均匀的纳米团簇

离子交换法分为阳离子的引入和阴离子的引入两个步骤^[4]. 阳离子 Cd^{2+} 由 CdCl_2 提供, 阴离子 Se^{2-} 则由 Na_2SeSO_3 提供. 实验中所用沸石为 Y-沸石, 其分子式为 $\text{Na}_{47}[\text{Al}_{17}\text{Si}_{48}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$. 假定最后生成的团簇材料中 CdSe 与 Y-沸石的重量百分比为 5% 和 15%, Cd、Se 的摩尔比为 1:1 则可分别计算出离子交换过程中所需的 CdCl_2 及 Na_2SeSO_3 的量

主要实验步骤如下:

1. 阳离子的引入:

Y-沸石与 CdCl_2 溶液按一定的固液比混合, 加 HNO_3 控制 pH 值约为 5, 室温下搅拌 20 ~ 48 小时后过滤、洗涤、烘干.

2. Na_2SeSO_3 的制备:

将一定量的 Se 溶解于 0.4~0.5M 的 Na_2SO_3 中, 于 70℃ 搅拌若干小时后, 便可形成 Na_2SeSO_3

3. 阴离子的引入:

将注入 Cd^{2+} 的 Y-沸石与 Na_2SeSO_3 溶液混合, 调节 pH 值为 10, 室温下搅拌 20~48 小时后过滤、洗涤、烘干, 便可在 Y-沸石中形成 CdSe 团簇

4. 漫反射谱测试:

将已经制得的 CdSe 材料进行漫反射光谱的测试. 在室温用 HITACHI-F340 分光光度计测制得的 CdSe 团簇样品的漫反射谱, 观察它的吸收边与 CdSe 体材料吸收边的差别, 据此初步检验是否已形成 CdSe 纳米团簇材料

5. 透射电镜观察:

将 CdSe 半导体纳米团簇材料微粉制成透射电镜薄膜, 在 H-800 透射电镜下观察沸石分子筛中生成的 CdSe 团簇的尺寸、形态及分布情况, 并用 PV 9100/75 能谱仪测相应的能谱图. 结合能谱观察, 验证 CdSe 团簇的形成

3 实验结果及讨论

半导体纳米团簇材料由于量子尺寸效应, 吸收边波长与粒子尺寸有一定的关系^[5,6]. 团簇的尺寸越小, 其能隙越大, 吸收边就会蓝移, 因此吸收边的蓝移是量子团簇形成的直接标志

作为 CdSe 团簇衬底材料的 Y-沸石在室温时进行漫反射光谱测试无光吸收. 而对于 CdSe/Y-沸石重量比为 5% 和 15% 两种材料进行常温下漫反射光谱的测试, 测试范围由 300 ~ 800nm, 测得谱线见图 1.

从图 1 可以很清楚地看出 CdSe 团簇量子尺寸效应对漫反射谱所造成的影响, 其中曲线 a 的吸收边为 410nm, 曲线 b 的吸收边为 640nm. 与 CdSe 体材料的吸收边 (716nm^[6]) 相比, 它们的吸收边已发生明显的蓝移, 这可以初步证明 CdSe 纳米团簇的形成. 而且, CdSe/

Y-沸石重量比为 5% 的材料, 其吸收边蓝移更为明显, 这说明 CdSe 含量越低, 形成的 CdSe 纳米团簇尺寸越小

由文献可以查到尺度变化为 1.2~ 11.5nm 的 CdSe 材料室温吸收光谱变化图^[7]. 由图可大致估计本实验所制得的 CdSe 团簇尺寸大约为 1~ 4nm.

将已经制得的含有 CdSe 纳米团簇的沸石微粉制成完整的透射电镜薄膜, 在透射电镜下直接进行观察研究

用透射电镜可以直接观察沸石笼中所生成的半导体纳米团簇的尺寸、形态及分布^[8], 高的放大倍数能够了解细小尺寸材料的微观形貌

图 2(见图版 I)是装有 CdSe 团簇的沸石颗粒在透射电镜下的形貌 图中白色块状物质为沸石颗粒, 可以看出沸石呈不规则的多边形

图 3(见图版 I)、图 4 分别为在透射电镜下所观察到的 CdSe 团簇的形貌及相对应的能谱图, CdSe/Y-沸石重量百分比为 5%.

从照片中可以看到 CdSe 团簇的尺寸和颗粒分布情况 这进一步说明 CdSe 团簇已在沸石基体中生成 根据图 3 初步估算, CdSe 的粒度大约为 1~ 3nm.

图 4 的谱线进一步证实了沸石样品中 Cd 及 Se 元素的存在, 这说明 CdSe 在 Y-沸石中的生长是成功的

图 5 图 6(见图版 I)是透射电镜下 CdSe 团簇的形貌, 试样中 CdSe/Y-沸石重量百分比为 15%. 和图 3 类似, 可以从照片中获得 CdSe 团簇形成的信息 图中均匀分布的黑点为 CdSe 团簇, 沸石载体为浅灰色基底

通过对两种重量比(5%、15%)的 CdSe 团簇形貌的观察, 可以发现重量比小(5%)的 CdSe 团簇颗粒, 具有较小的尺寸, 而重量比大(15%)的 CdSe 颗粒易发生团聚, 其尺度相应大一些

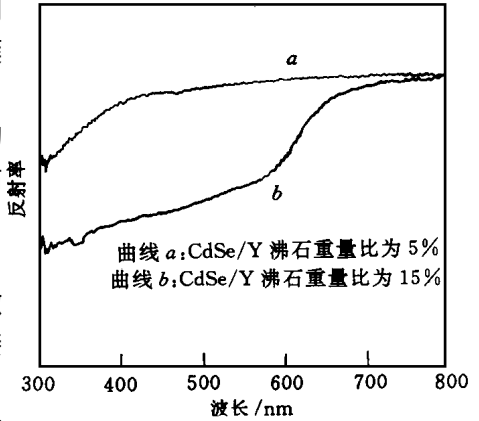


图 1 CdSe 纳米团簇的漫反射光谱

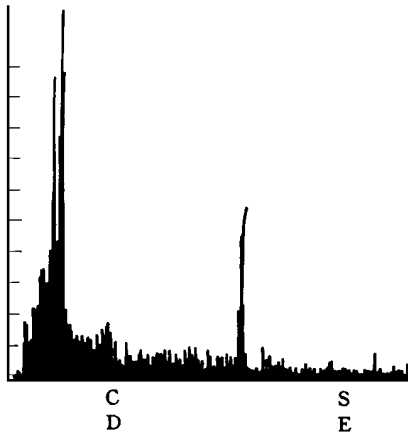


图 4 与图 3 对应的 CdSe 团簇能谱图

4 结论

从以上实验分析和讨论可以得到, 在适当的工艺条件下, 沸石分子筛可以组装 CdSe 半导体纳米团簇 其材料吸收边明显发生蓝移 纳米团簇尺寸可控制在 1~ 4nm. 透射电镜和能谱研究证实 CdSe 在沸石中为尺寸单一, 分布均匀的团簇材料

参 考 文 献

- [1] 陈伟,王占国,林兰英,等,物理学进展, 1997, 1: 85~ 114
- [2] G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, 1992, 4: 612
- [3] P. R. Andres, R. S. Averback, W. L. Brown, *et al.*, *J. Mater. Res.*, 1989, 4(13): 704
- [4] Z. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80: 4403
- [5] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 7315
- [6] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 8709
- [7] M. Wark, G. Schult-Ekloff, N. I. Jaeger, *Catal. Today.*, 1991, 8: 467.
- [8] Kihborg L, *Prog. Solid State Chem.*, 1990, 20: 101.

Study on CdSe Nanoclusters by Transmission Electron Microscope

Xu Yan¹, Lin Zhaojun², Chen Wei², Bai Yuanqiang³ and Fang Keming¹

(*1 Department of Physical Chemistry, University of Sci. & Tech. Beijing, Beijing 100083*)

(*2 Laboratory of Semiconductor Materials Sciences, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

(*3 Department of Materials Science and Engineering, University of Sci. & Tech. Beijing, Beijing 100083*)

Received 14 January 1997, revised manuscript received 18 March 1997

Abstract CdSe clusters were formed by encapsulation in zeolite-Y. Transmission Electron Microscope (TEM) observations were made on the thin films of the materials. Our results reveal that uniform and even CdSe clusters have been formed successfully inside the zeolite.

PACC: 8115, 7820, 7280