

一维 ZnSe 半导体纳米材料的制备与特性*

李焕勇^{1,2} 介万奇¹

(1 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2 西北大学化学系, 西安 710069)

摘要: 在三种新溶剂三乙胺、二乙胺、三乙醇胺中, 以 KBH_4 为还原剂, 由改进的溶剂热方法于 170°C 制备了 ZnSe 纳米材料, XRD、TEM 研究表明最终产物为一维 ZnSe 半导体纳米晶材料, 室温产物为球形 ZnSe 纳米材料. 初步研究了一维 ZnSe 纳米材料的光学吸收和热稳定性. 结果表明, 不同条件(溶剂, 温度)下 ZnSe 具有不同的形貌; ZnSe 在常温下具有一定稳定性, 400°C 以上时在空气中可转化为 ZnO 纳米材料; 并用过渡态配合物的概念解释了实验现象.

关键词: 二乙胺; 三乙胺; 三乙醇胺; 一维纳米材料; 过渡态配合物; ZnSe

PACC: 8110D; 7830; 7840; 7855

中图分类号: TN304.2'5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)01-0058-05

1 引言

近年来, 零维纳米材料即纳米微粒的制备已有了很大的进展, 但准一维纳米材料的制备与研究仍面临挑战. 由于准一维纳米材料特别是半导体纳米材料在介观领域和纳米器件研制方面有极为诱人的应用前景^[1], 目前关于一维纳米半导体材料的制备正方兴未艾. 纳米材料制备中 II-VI 族化合物是研究较早的一类半导体, 为了理解这些纳米材料在不同制法中的微观过程以便更好地控制纳米材料的形貌, 人们提出了许多机理, 如溶剂分子模板机理^[2]、VLS(气-液-固)机理^[3]、SLS(溶液-液-固)机理^[4]以及单分子前驱体分解机理^[5]等, 这些机理反映了不同方法中纳米材料的微观形成过程存在差异, 并启示我们, 为了更好地控制纳米材料特别是一维纳米材料的形貌, 寻求合适的条件或优化控制成核生长等微观过程是至关重要的.

ZnSe 晶体属直接带隙 II-VI 族半导体材料, 具有很好的物理化学性质, 可用以制造蓝光半导体光

电器件^[6,7]及非线性热学器件^[8]等, 同时也是一种全天候的红外材料^[9]. 如此广泛的用途将推动着 ZnSe 材料包括纳米晶材料的研究不断前进. 实验中, 人们发现了多种 ZnSe 纳米材料的合成方法, 如声化学法^[10]、配合物热分解法^[11]、胶态离子合成法^[12]和溶剂热方法^[13,14]等. 但这些方法所获得的 ZnSe 纳米材料均为零维, 即球状纳米晶或无定形纳米材料. 据我们所知, 尚未见 ZnSe 一维纳米晶材料的文献报道. 这可能是由于所用单质硒源常温下存在不同的稳定相, 且没有寻找到适合生长 ZnSe 一维材料的溶剂介质的缘故. 本文通过改进的溶剂热方法, 以 KBH_4 作为还原剂, 在三乙胺、二乙胺、三乙醇胺溶液介质中制备了一维 ZnSe 纳米晶材料, 对其进行了表征, 初步研究了材料的光学吸收和热稳定性.

2 实验

2.1 一维 ZnSe 纳米材料制备

ZnSO_4 、Se、 KBH_4 、三乙胺、二乙胺和三乙醇胺

* 国家杰出青年基金资助项目(批准号: 59825109)

李焕勇 男, 1972 年出生, 博士研究生, 从事光电材料研究.

介万奇 男, 1959 年出生, 教授, 博士生导师, 从事 II-VI 族半导体晶体生长.

2002-04-23 收到, 2002-07-04 定稿

©2003 中国电子学会

均为分析纯(A. R.)试剂,按化学计量比 1:1 将 ZnSO_4 和 Se 在研钵中研细,充分混合后,加入到高压反应釜中,并加入适量 KBH_4 同时将三乙胺也加入到反应釜中,直到容积的 95% 以上,然后反应釜密封后在室温和 170°C 下保温 12h 后,将黄绿色沉淀过滤,分别用无水乙醇、乙醚和去离子水清洗多次后于 70°C 下真空干燥 6h 以上,所制 ZnSe 样品呈现黄绿色. 为比较起见,也作了其它溶剂如: 苯、乙二胺、丙酮和 THF 等溶剂的实验. 在此改进的溶剂热法中,作为还原剂的 KBH_4 相匹配于三个新溶剂,对 ZnSe 纳米材料的形成起到了关键作用, KBH_4 的引入使得反应易于进行,并提供给我们在更宽范围内寻找合适溶剂的可能性.

2.2 测试仪器与条件

ZnSe 样品 XRD 测试在日本理学 D/max-3C X 射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 靶($\lambda = 0.1548\text{nm}$),扫描速率 $0.02^\circ/\text{s}$, 2θ 测量范围 $5^\circ \sim 70^\circ$; 透射电镜(TEM)分析在 Hitachi H-600 型透射电子显微镜上进行,分析前样品在水溶液中超声处理 30min; 吸收光谱在 Tu-1800 分光光度计上测定,样品为分散有 ZnSe 纳米材料的甲醇溶液; TGA-DTG 测定在 DuPont-2000 热分析系统中测定,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛.

3 结果与讨论

3.1 测试结果

在不同溶剂和不同条件下所获得的 ZnSe 纳米材料样品的 XRD 图谱见图 1. XRD 表明,三种试剂三乙胺、二乙胺、三乙醇胺中均获得闪锌矿结构 ZnSe,最高衍射峰对应的半高宽分别为: 0.820° 、 0.860° 和 0.980° ,而乙二胺溶剂的结果为配合物(图 1e),热分解后为六方 ZnSe(图 1f) 此结果与文献[10]相同. 有趣的是,图 1d 表明室温下在三乙胺中即有 ZnSe 形成,形貌为球形纳米晶(图 2e),说明 KBH_4 的引入大大促进了反应的进程. 由 XRD 曲线而获得的 ZnSe 样品(三乙胺中)的晶胞常数为 $a = 0.56688\text{nm}$,此值接近于 JCPDS 卡数值(No. 37-1463, $a = 0.56688\text{nm}$). 在图 1a、b、c 曲线上,对应值为 27.38° 、 45.48° 、 54.12° 和 66.04° 的峰分别对应立方 ZnSe 的四个晶面 111、220、311 和 400. 对照图 1c

曲线,发现存在杂质 Se 和 ZnO. ZnO 的出现与三乙醇胺是个含有氧原子的弱配体有关. 对于图 1d 曲线,对应值为 8.4° 、 12.66° 等处的峰对应配合物 $\text{Zn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{SO}_4$, 并有 Se 杂质出现,说明室温下反应进行极不完全.

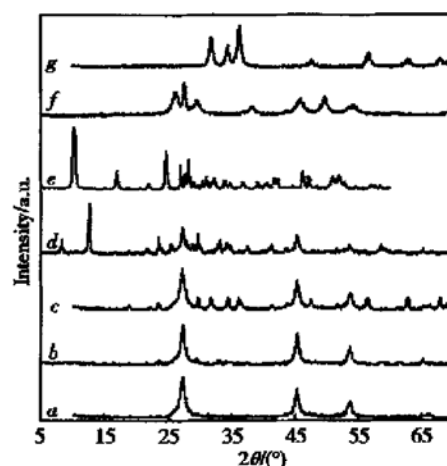


图 1 不同条件下获得的样品的 XRD 图谱 a: ZnSe, 在三乙胺中, 170°C , 12h; b: ZnSe, 在二乙胺中, 170°C , 12h; c: ZnSe, 在三乙醇胺中, 170°C , 12h; d: ZnSe, 在三乙胺中, 室温, 12h; e: 配合物, 在乙二胺中, 170°C , 12h; f: 六方 ZnSe, 由配合物热解获得; g: ZnO, 按 ZnSe 的 TG 曲线, 在空气中加热到 400°C 以上时随即冷却到室温后获得

Fig. 1 XRD patterns of the products under different conditions a: ZnSe prepared in triethylamine at 170°C , 12h; b: ZnSe prepared in diethylamine at 170°C , 12h; c: ZnSe prepared in, triethanolamine at 170°C , 12h; d: ZnSe prepared in triethylamine at ambient temperature, 12h; e: Complex prepared in ethylenediamine at 170°C , 12h; f: Wurtzite ZnSe obtained by pyrolysis of the complex; g: ZnO obtained from ZnSe nanorod in air at above 400°C

所得 ZnSe 样品的 TEM 照片见图 2, 其形貌表明获得的 ZnSe 纳米材料实际为一维纳米材料, 对应三乙胺和二乙胺介质的 ZnSe 样品的典型尺寸分别为 $100\text{nm} \times 1700\text{nm}$ 和 $90\text{nm} \times 2200\text{nm}$, 而对应三乙醇胺的 ZnSe 样品为纳米丝. 图 2(d) 为乙二胺介质中配合物 $\text{ZnSe}(\text{en})$ 的热解六方 ZnSe TEM 照片, 其形貌为结晶较好的纳米晶, 与文献[10]所报道的球形纳米颗粒不同, 图 2(e) 为室温下三乙胺中 ZnSe 样品 TEM 图, 图 2(f) 为由一维 ZnSe 纳米材料其 TG 曲线空气中加热到 400°C 以上后, 随即冷却到室温后获得的 ZnO 的 TEM 图, 其 XRD 图对应图 1g.

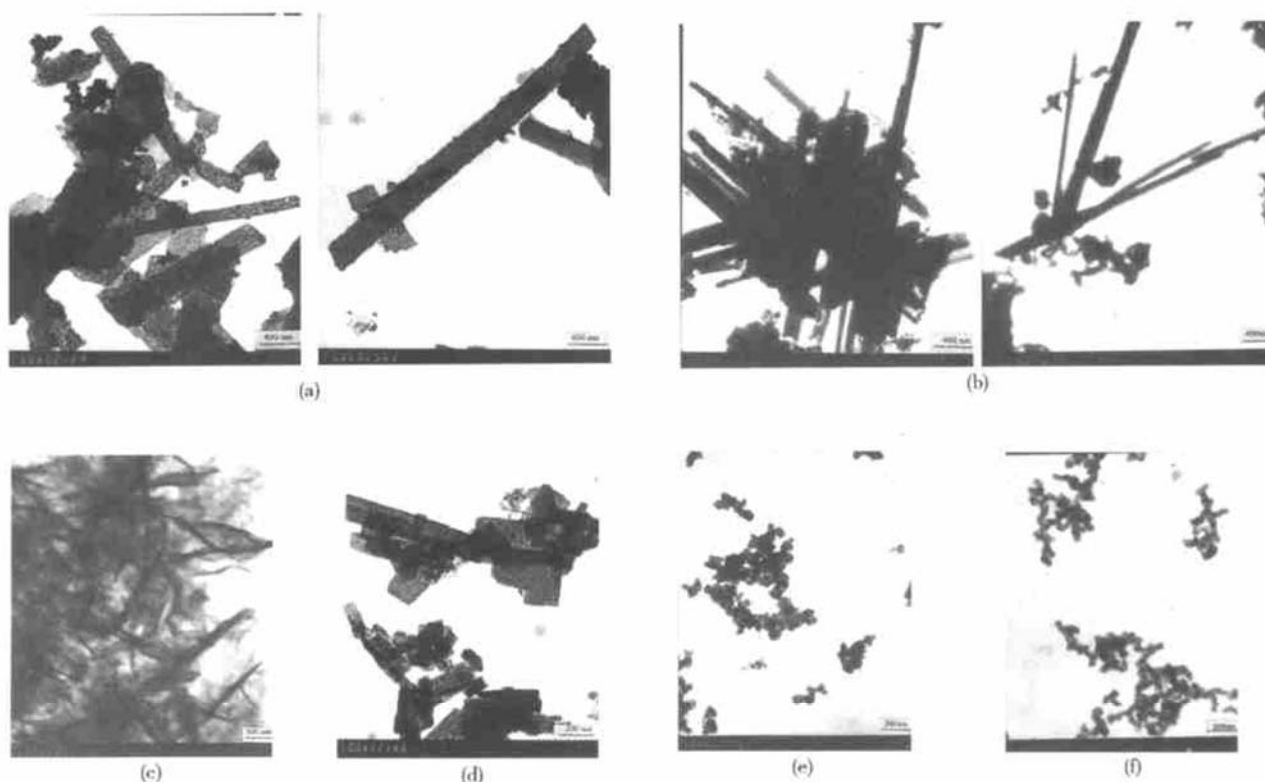


图2 不同条件下获得的样品的TEM照片 (a) ZnSe, 在三乙胺中, 170℃, 12h; (b) ZnSe, 在二乙胺中, 170℃, 12h; (c) ZnSe, 在三乙醇胺中, 170℃, 12h; (d) 六方 ZnSe, 由配合物热解获得; (e) ZnSe, 在三乙胺中, 室温, 12h; (f) ZnO, 按 ZnSe 的 TG 曲线, 在空气中加热到 400℃以上时随即冷却到室温后获得

Fig. 2 TEM images of the product under different conditions (a) ZnSe prepared in triethylamine at 170℃, 12h; (b) ZnSe prepared in diethylamine at 170℃, 12h; (c) ZnSe prepared in triethanolamine at 170℃, 12h; (d) Wurtzite ZnSe obtained by pyrolysis of the complex (Fig. 1 (e)); (e) ZnSe prepared in triethylamine at ambient temperature, 12h; (f) ZnO obtained from ZnSe nanorod in air at above 400℃

一维 ZnSe 纳米晶的 UV-VIS 吸收光谱如图 3 所示, 与 ZnSe 体单晶吸收光谱^[15]相比吸收边发生了很大的蓝移, 此应归因于晶体尺寸降低后材料的量子尺寸效应, 在小体积晶体内的激子量子化后引起的吸收光谱蓝移.

为了研究一维 ZnSe 纳米材料的稳定性, 作了 TGA-DTA 测试(图 4), 图 4 表明 ZnSe 纳米材料室温下是稳定的, 当温度升到 300℃时, 开始发生反应, 经 XRD 证实最终产物为 ZnO(图 1g), TEM 证明为 40~60nm 的 ZnO 纳米晶(图 2(f)). 实验残留率为 58.02%(理论值: 56.38%), 此有趣的结果表明纳米 ZnSe 可以与 O₂ 化学反应生成另一种纳米材料 ZnO, 结构发生了根本变化.

以上实验表明, 一维 ZnSe 纳米材料可在 KBH₄ 存在下, 在三乙胺、二乙胺和三乙醇胺中获得, 其它

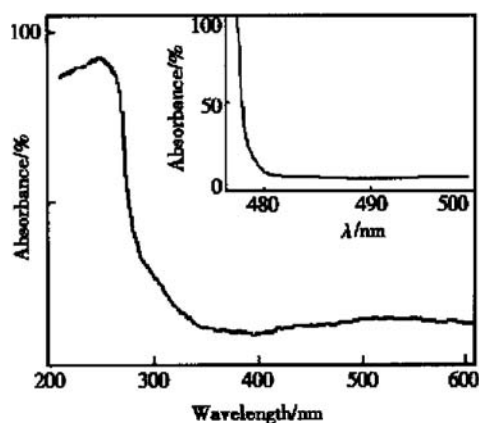


图3 一维 ZnSe 纳米材料(三乙胺中样品)的 UV-VIS 吸收光谱 插图为体单晶吸收曲线^[15].

Fig. 3 Optical absorptional spectrum of ZnSe nanorod dispersed in MeOH Inset: UV-VIS curve of ZnSe bulk crystal^[15]

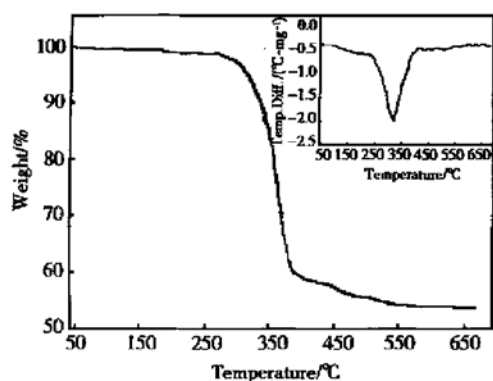


图 4 一维 ZnSe 纳米材料(三乙胺中样品)的 TG 曲线 插图为 DTA 曲线.

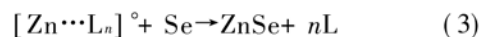
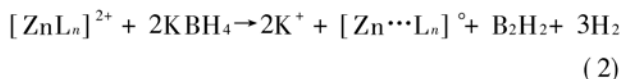
Fig. 4 TGA profile and DTA curve (inserter) of the ZnSe product

溶剂如苯、THF、丙酮等用作溶剂时, 没有 ZnSe 纳米材料形成, 而在室温下, 由于 KBH_4 的存在, ZnSe 可在三乙胺溶剂中制得.

3.2 反应过程分析

为了理解纳米材料的形成过程, 过渡态配合物概念可以用来解释整个反应现象, 三乙醇胺中 ZnO 的存在(图 1c)间接地支持了此概念. 以三乙胺溶剂为例, 室温下 Zn^{2+} 与三乙胺形成的 $[\text{Zn}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]^{2+}$ (IR 光谱已证实) 有助于 ZnSO_4 在溶剂中的高分散, 而高分散对于形成纳米尺寸至关重要^[2]. KBH_4 的存在为反应提供了电子, $[\text{Zn}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]^{2+}$ 获电子后在配体尚未脱离前可以形成过渡态配合物 $[\text{Zn}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]$, 进一步可形成纳米级 Zn 颗粒, 此类似于非水溶剂中纳米 Fe 的形成^[16]. 由于纳米 Zn 的高反应活性, 使得其与非金属 Se 可以直接发生反应形成球形纳米 ZnSe; 当温度升高后, Se 在三乙胺中的溶解度大大提高, 事实上高温时, Se 的三乙胺溶液显红棕色, 由于温度的提高, Se 可以获得足够的能量连接过渡态配位物形成一维 ZnSe 纳米材料, 随后溶剂分子渐渐脱离. 不同的溶剂中, Se 的连接能力不同, 从而使 ZnSe 纳米材料显示不同的形貌. 根据三种胺的烷基的推电子效应可知三种溶剂与 Zn^{2+} 配位能力由大到小的顺序为: 三乙胺 二乙胺, 三乙醇胺, 溶剂过强的配位能力有可能削弱 Se 的连接能力, 从而不利于形成一维纳米材料, 而配位能力过小如苯则无法形成配合物, 从而不形成纳米材料. 二乙胺与 Zn^{2+} 的配位能力可能

与 Se 的连接能力匹配最好, 因此形成的 ZnSe 纳米材料最细长、典型. 此过程可简单表示如下:



其中 L 为溶剂, $[\text{Zn}\cdots\text{L}_n]^{\circ}$ 表示过渡态配合物(一般 $n=4$). 此解释类似于分子模板机理^[2]. ZnSe 一维纳米材料的形成过程主要受溶剂种类、温度和还原剂的影响, 以下事实支持了此结论: (1) 当无 KBH_4 加入到三乙胺中时, 反应甚至在高温下也不发生. (2) 当有 KBH_4 时, ZnSe 可以在室温下形成. (3) 不同溶剂中获得的 ZnSe 有不同的形貌差异, 甚至不同的结构, 例如强的配位溶剂如乙二胺^[11]、N-甲基咪唑^[17], 由于与 Zn^{2+} 形成稳定的配位化合物而不能用于本文方法获得一维 ZnSe 纳米材料. (4) 溶剂的极化能力对反应有重要影响. 非极性溶剂如苯、丙酮、THF 等使用时反应不发生, 这是由于极性溶剂可以提供电子转移的介质, 促进了反应发生.

4 结论

通过改进溶剂热方法成功制备了 ZnSe 纳米材料, XRD 和 TEM 研究证实其为立方闪锌矿一维 ZnSe 纳米结构. KBH_4 作为还原剂, 大大促进了反应的发生, 并为在更宽的范围内进一步寻求类似溶剂提供了可能. 三个新溶剂三乙胺、二乙胺、三乙醇胺是适合合成一维纳米 ZnSe 的溶剂, 其与 KBH_4 相匹配可以影响纳米材料的形成过程, 达到控制 ZnSe 纳米结构的目的. 样品与 ZnSe 体材料相比吸收边有很大蓝移, 并在室温下具有一定稳定性. 研究结果表明, 所制得的一维 ZnSe 纳米材料是高质量的.

参考文献

- [1] Zhang Lide, Mou Jimei. Nanomaterials and nanoconstruction. Beijing: Science Press, 2001: 27[张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 27]
- [2] Li Yadong, Liao Hongwei, Ding Yi, et al. Solvothermal elemental direct reaction to CdE ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) semiconductor nanocrystal. Inorg Chem, 1999, 38: 1382
- [3] Trentkr T J, Hickman K N, Goel S C. Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors: an analogy to vapor-liquid-solid growth. Science, 1995, 270: 1791

- [4] Wagner R S. Whiske technology. Edited by Levitt A P. New York: Wiley, 1970, Chap3
- [5] Monteiro D C, Trindade T. Preparation of Bi_2S_3 nanofibres using a single-source method. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 859
- [6] Luo H, Furdyna I K. The II-VI semiconductor blue-green laser: challenges and solutions. *Semicond Sci Technol*, 1995, 10: 1041
- [7] Sheng C X, Wang X J, Yu G C, et al. Exitonic spectra of ZnSe thin films grown on GaAs substrates. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(12): 1177 [盛传祥, 王兴军, 于根才, 等. ZnSe 薄膜的激子光谱. *半导体学报*, 2000, 21(12): 1177]
- [8] Whenrett B S. The nonlinear behaviors of II-VI materials. *J Cryst Growth*, 1996, 159: 766
- [9] Su Xiaoping, Yu Huaizhi, Chu Nailin. The IR characterizations and application of semiconductor. *J Rare Metal*, 1997, 21(6): 469 [苏小平, 余怀之, 褚乃林. 半导体材料的红外光学特性及应用. *稀有金属*, 1997, 21(6): 469]
- [10] Zhu J J, Koltypin Y, Gedanken A. General sonochemical methods for the preparation of nanophasic selenides: synthesis of ZnSe nanoparticles. *Chem Mater*, 2000, 12(1): 73
- [11] Zhan J H, Yang X G, Qian Y T. A solvothermal route to wurtzite ZnSe nanoparticles. *J Mater Res*, 2000, 15(3): 629
- [12] Quinlan F T, Kuther J, Trend W. Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles. *Langmuir*, 2000, 16(8): 4049
- [13] Li Y D, Ding Y, Qian Y T. A solvothermal elemental-direct-reaction route to II-VI semiconductor nanocrystalline ZnSe and CdSe. *Inorg Chem*, 1998, 37(2): 2844
- [14] Peng Q, Dong Y J, Li Y D. Low temperature elemental reaction to ZnSe nanoparticles. *Inorg Chem*, 2001, 40(16): 3840
- [15] Retti F, Alleg, Carrarn A, Pizzini S. Growth and characterization of ZnSe for low temperature calorimetry applications. *J Cryst Growth*, 1993, 128: 646
- [16] Glvee G N, Jklabunde K, Soresses C M. Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media formation of nanoscale Fe, FeB, Fe_2B powders. *Inorg Chem*, 1995, 34: 28
- [17] Dev S, Ramli E, Rauchfuss T B, et al. Direct approaches to zinc polychalcogenide chemistry: $\text{ZnS}_6(\text{M-MeIm})_2$ and $\text{ZnSe}_4(\text{N-MeIm})_2$. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 6385

Synthesis and Characteristics of ZnSe One-Dimension Nanocrystals*

Li Huanyong^{1,2} and Jie Wanqi¹

(1 State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2 Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: In three novel solvents, triethylamine, diethylamine, and triethanolamine, ZnSe nanocrystal is prepared at 170°C by the modified solvothermal method in which potassium borohydride, a reducing reagent, is used. XRD and TEM results indicate that the final products are ZnSe one-dimension nanocrystals. The UV-VIS absorption spectra and thermostability of the samples are investigated. The results indicated that the morphological characteristics of the products were contributed to the various conditions, such as solvents, temperature and reducing reagent. At ambient temperature, ZnSe 1D nanocrystal has a good thermostability. ZnO nanocrystal can formed at above 400°C from ZnSe 1D Nanocrystals with O_2 in air. A conception of the transition state complex is proposed to understand successively the growth process of ZnSe 1D nanocrystal.

Key words: diethylamine; 1D nanocrystals; ZnSe; transition state complex; triethylamine; triethanolamine

PACC: 8110D; 7830; 7840; 7855

Article ID: 0253-4177(2003) 01-0058-05

* Project supported by Prominent Young Scientist Foundation of China(No. 59825109)

Li Huanyong male, was born in 1972, PhD candidate. He is engaged in research on optoelectronic materials.

Jie Wanqi male, was born in 1959, professor. He is engaged in research on the growth of II-VI semiconductor materials.

Received 23 April 2002, revised manuscript received 4 July 2002

© 2003 The Chinese Institute of Electronics