

# 化学热解——一种优异的制备纳米材料的方法(II)\*

邹炳锁<sup>1)</sup> 唐东升 解思深

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

## 3.2 第二类氧化物纳米微粒

第二类氧化物纳米微粒因其特有的物理性质和潜在的应用前景得到广泛的研究,其特有的物理性质主要包括电-光性、发光性、磁-光性、声-光性、铁电性、压电特性、电磁波吸收特性、光电性以及光或电致发光的性质。所有这些性质正是现代电子学、通信和显示等实际应用的基础。上面所有的物理性质在诸如钛酸盐、铌酸盐和亚锰酸盐等过渡金属氧化物中都有很好的体现。一些铜酸盐高温超导体同样是很好的功能材料,将在后面进行详细讨论。

Yang 等用醋酸水溶液沉淀法(DAAS)成功制备了磁阻性的  $\text{La-Sr-Mn-O}$  (LSMO) 粉末和薄膜<sup>[33]</sup>。这种方法的新颖之处在于它具有高产量低成本制备大面积薄膜的潜力,制备过程主要是:制备原始反应物醋酸盐的水溶液,烘干溶液形成玻璃状凝胶,然后固化凝胶并烘烤一段时间( $< 2\text{h}$ )以便生成晶态的镧锶锰氧。醋酸水溶液沉淀法可以制备 LSMO 粉末和薄膜样品。在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  退火  $100\text{ min}$  的  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  粉末样品具有很高的纯度和单相性,而且表现出优异的电学和磁学特性。沉积在蓝宝石和钛酸锶基底上的并且在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下退火的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜样品同样是晶态的,而且基底的选择影响薄膜的晶体结构。这些膜能表现出明显的金属-绝缘体转变,而且就钛酸锶基底上的 LSMO 薄膜而言,能在  $360\text{ K}$  的高温观察到罕见的磁致电阻现象。

Du 等报道了铁酸钡纳米微粒的制备和磁学性质<sup>[34]</sup>。他们的制备方法是把柠檬酸盐沉淀过程和溶胶-凝胶技术相结合,采用 X 射线衍射、透射电子显微镜和磁学测量等多种方法获得了原始反应物和生成物在晶体结构和磁学性质方面的许多详细信息。同时,充分研究了  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的形成与原始反应物的性质以及热处理过程之间的相关性,得出制备  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  纳米微粒的最佳条件是低煅烧温度,这时可以获得均匀超细的、具有几乎理想的单畴行为、具有大的矫顽力( $5950\text{ Oe}$ )和比磁化率( $70\text{ emu/g}$ )的  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  微粒,所有这些数据与理论预测能很好吻合。

Sato 等报道了旋涂氧化镍膜的电致变色性质<sup>[35]</sup>。他们首先把一种镍离子络合物(nickel 2-ethylhexanoate)的有机溶液旋涂成膜,然后在空气气氛和  $380\text{ }^\circ\text{C}$  条件下化学热解。扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析表明,旋涂膜是由尺寸在  $10\text{--}20\text{ nm}$  之间的  $\text{NiO}$  晶态纳米微粒组成。他们运用 SCE 的  $0.0\text{--}0.5\text{ V}$  矩形电压脉冲在  $1\text{ mol/L}$  KOH 电解液中对膜的光学响应和循环能力进行了测量,同时研究了处理温度对薄膜的电致发光性质的影响。虽然这种在空气气氛中和  $380\text{ }^\circ\text{C}$  条件下热解制备的膜显示出  $1\text{--}2\text{ s}$  着色/褪色响应时间,但在几千次到一万次循环后才观察到退化。在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  和空气气氛下后热处理  $20\text{ min}$ ,可以在不牺牲响应时间的情况下大大改善循环能力。

Tissue 和 Eilers 报道用连续二氧化碳激光蒸发和气相沉积金属氧化物陶瓷制备  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶微粒,并进行了表征<sup>[36]</sup>。在不同的制备条件下, $\text{ZnO}$  微粒的尺寸在  $5\text{--}280\text{ nm}$  之间,而  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  微粒在  $2\text{--}30\text{ nm}$  之间。在室温下制备的  $\text{ZnO}$  微粒属于六角晶体结构,而  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  微粒属于亚稳的单斜相。 $14\text{ nm}$  的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  微粒的光谱与炉熔制备的单斜的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的光谱有相同的锐峰,而对  $5\text{ nm}$  的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  微粒的光谱而言,锐峰是叠加在一个宽的、移动了的带之上。 $12\text{ nm}$  的  $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  微粒的光谱可以看作是非晶的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的光谱和晶态  $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  微粒的光谱叠加,而  $5\text{ nm}$  的  $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  微粒的光谱仅仅显示出与  $5\text{ nm}$  的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  微粒相类似的宽带。

许多其他氧化物,诸如球形  $\text{ZnO}$  微粒<sup>[37]</sup>、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒<sup>[38]</sup>和  $\text{BaTiO}_3$  微粒<sup>[39]</sup>,也可以用化学热解法制备,其关键是要选好适当的原始反应物,然后明确反应条件。

另外,羰基金属化合物也是制备氧化物纳米微

\* 中国科学院引进人才计划资助,中国科学院择优支持留学人员基金资助,教育部归国人员基金资助项目

2000-07-17 收到初稿,2001-01-11 修回

1) 联系人, E-mail: zoubu@aphy.iphy.ac.cn

粒的一种很好的原始反应物<sup>[40]</sup>.得到的纳米微粒的尺寸和形貌与热处理过程密切相关.

#### 4 化合物半导体纳米微粒

半导体纳米微粒一直是纳米材料科学的研究热点<sup>[1]</sup>,它们的光学和电学性质在将来光子学和光电子学中将有重要的应用,例如利用光致发光、电致发光和非线性光学响应中显著的量子尺寸效应制成的发光二极管(LED).大部分半导体纳米微粒都可以通过胶体化学和有机金属热解方法制备,而且可以根据光学研究的需要很容易分散在各种不同的溶剂中.然而,由于把纳米微粒从溶剂中分离出来还存在很多困难,自由分布的纯纳米微粒还不易获得.最近,许多研究组用化学热解成功制备出自由存在(free standing)的半导体纳米微粒,尤其是II-VI族、III-V和IV族半导体纳米微粒.这种方法将在某些特定纳米微粒的制备方面找到更多的应用空间.以下是几个典型的例子.

氮化镓作为一种发蓝光的直接带隙半导体,近年来以其广阔的激光市场前景和蓝光的重要学术意义吸引了越来越多的注意.Yang等通过原位化学热解嵌入聚苯乙烯-聚N,N-二乙基-4-乙烯基苯胺的共聚物中的环三镓胂合成了非晶氮化镓(GaN)纳米微粒<sup>[41]</sup>.TEM、能量耗散X射线谱和XPS(X射线光电子谱)分析表明,非晶氮化镓(GaN)纳米微粒(平均尺寸~40nm)均匀分散在共聚物之中.光致发光谱表明,非晶氮化镓(GaN)纳米微粒有很好的蓝光(峰位~426nm)发射性能.Wells等提出了制备立方/六方氮化镓纳米晶新的原始反应物的技术路线<sup>[42]</sup>.另两种制备大量氮化镓纳米晶材料的技术路线正在不断被完善,重点在于材料的X射线衍射(XRD)晶体结构特征和光致发光性能(PL).第一种,一种新聚合的酰亚胺镓可以被转变成立方/六方氮化镓纳米晶微粒,其颜色能从黄色变化到淡灰色.第二种是利用一种新的在乙醚中从LiGaH<sub>4</sub>和NH<sub>3</sub>X制备镓胂的方法,生成镓胂后逐渐除氢和氨,导致一种聚合体,镓胂和这种聚合体都会热解生成暗灰色的非均相的氮化镓纳米微粒材料.对实验过程或条件进行适当调整和控制,有利于获得纳米尺度及相均匀的纳米材料.发光实验表明,从它们所观测到的发射谱与化学热解的温度有很强的依赖关系,典型的是显示弱的从缺陷或束缚态产生的黄绿发光.尽管这样制得的GaN微粒没有带边发光,但经过简单

的氢氟酸处理腐蚀,就可得到强带边发光的纳米GaN,发光峰值位于420nm.

GaN纳米材料还可通过在600℃氮气氛下热解[Ga(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>和它的氨解产物获得<sup>[43]</sup>.反应残余物经XRD证明是包含立方和六角堆积的纳米GaN,但仍含有一些分解反应生成的碳.利用[Ga(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>氨解物产生的GaN经证明含碳较少.

除以上自由分布的纳米系统外,氮化镓纳米晶还可生成于硅胶的孔中<sup>[44]</sup>,首先将二聚的二甲基镓二苯胺嵌入硅胶孔中,然后采用化学热解生成.XRD和选区的电子衍射证明孔中是六角氮化镓纳米材料,Scherrer法证明微粒尺度在20nm左右.透射电镜表明微粒尺度在10-40nm之间,平均粒径23nm.当然,控制反应条件会改善产物品质,此类复合纳米材料由于微粒分开呈现限域效应而会导致多种应用.

另一类发光纳米材料是过渡族金属离子掺杂的宽带半导体,电致发光材料ZnS:Mn薄膜可用变温的CVD法获得,可获得发光输出亮度 $10^3 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和发光效率 $0.61 \text{ mW}^{-1} / (\lambda = 585 \text{ nm})$ <sup>[45]</sup>.此材料的制备是将二硫代氨基甲酸的锌盐或锰盐在200-300℃开放条件下化学热解.纯度和化学计量与在真空条件下制得的相同.变温的CVD法具有温度低、技术简单和适于大规模制备等特点.进一步在真空或氮气中的烧结处理会导致更高的发光亮度和效率,有时可达到亮度 $1.1 \times 10^4 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和发光效率 $61 \text{ mW}^{-1}$ .

氧化亚铜是电学器件应用和激子研究中的重要半导体.Kosugi和Kaneko<sup>[46]</sup>设计了一种新的化学喷雾热解法制备氧化亚铜纳米微粒膜.化学热解由二价的醋酸铜、葡萄糖和异丙醇混合液喷雾在玻璃表面成的膜,会导致生成氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)薄膜.混合液浓度和基质稳定都影响微粒的组成和纯度.其中Cu<sub>2</sub>O薄膜由50nm的微粒组成,表面粗糙度在30nm左右,有点红黄色,间接带隙和直接带隙分别为1.95和2.60eV,表现为p-型半导体,电阻率约为 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ .

氧化铟和氧化锡是众所周知的宽带半导体,具有优异的带内空穴传导,广泛用于传感和透明性电极.喷雾化学热解可用于在玻璃上制备高度透明的掺锡的氧化铟薄膜<sup>[47]</sup>,其电学特性、光学性质显著地受掺杂浓度、基质温度、基质表面等许多因素影响,其形貌的变化可通过原子力显微镜看到,XRD表明是无杂相的多晶,优先晶轴是(400).这种氧化铟(锡)膜的电阻率为 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,可见近红外的透过率约为85%-90%.

当金属氧化物气体传感器暴露于氧化性气体或还原性气体时,它的电阻会有明显的变化,从而产生一个可以测量的信号.就实际应用来说,最重要的一类传感器的敏感层状材料是用二氧化锡做成的.Nayral 等提出了一种新颖的合成锡/锡氧化物纳米微粒和用作气体传感器敏感层的纳米结构的  $\text{SnO}_2$  的机制<sup>[48]</sup>.在文献[48]中,他提出了一种热解有机金属原始物与氢交叉使用的机制,应用于制备二氧化锡纳米材料,并将此类材料用于传感器件.

II - VI族半导体以其宽能隙和直接带隙结构在许多领域都有重要应用,与 III - V族半导体不同的是,II - VI族半导体纳米微粒可以在水溶液或固体介质中通过沉淀法制备,这种方法被许多研究组所采用,同时越来越多的注意力转向修饰纳米微粒的表面以改善它们的光学反应.然而,在从溶液中分离纳米微粒方面仍然存在挑战和困难.化学热解法相对而言是一种制备自由存在纳米微粒的一种比较成功的技术路线.

Bawendi 等运用改进的有机金属化学气相沉积法成功地将发光的 II - VI族半导体纳米晶嵌入到 ZnS 薄膜中<sup>[49]</sup>.有机溶液中合成的纳米晶是由 CdSe 核和 ZnS 壳所组成.ZnS 膜是用 MOCVD 制得,CdSe 纳米晶是采用电子喷涂 ZnS 膜表面.改变 CdSe 纳米晶的尺寸会使体系发光从蓝到红.ZnS 壳是 CdSe 纳米晶的化学和电子钝化层,改善热稳定性和发光特性.此膜会产生由硒化镉纳米晶引起的室温光致发光和电子发光(阴极发光),发光效率大于 10%.文章报道了沉积温度对发光和微结构的影响,尤其是将重点放在基质结构和硒化镉纳米晶光学性质的关系上.事实上这一核 - 壳结构给出了目前最高的纳米晶发光效率,并由此引来了更多的核 - 壳半导体结构和发光的研究工作.

Okuyama 等用超声喷雾化学热解法成功制备了具有不同尺寸的 ZnS 和 CdS 超细微粒<sup>[50]</sup>,通过改变反应开始时溶液中的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  的浓度,可以使得微粒尺寸变化在亚微米到微米之间.同时,他们通过恒定和改变反应炉内的温度分布,研究了温度分布对所制备微粒性质的影响.这样制备的纳米微粒的平均直径正比于金属离子浓度的  $1/3$  次方.奇怪的是,晶相和发光不依赖于微粒尺寸,这与其他的许多报道结果不同.

事实上,化学热解并不是制备 II - VI族半导体纳米微粒的最好方法,其主要缺点是所制备的微粒是多分散的而且容易聚集或凝聚,优点是可获得自

由分布或单独存在的纳米微粒.如果限制反应空间,可以制备非常优异的纳米微粒或微粒膜,例如内延生长技术就是很好的制备功能材料的手段.

## 5 超导纳米材料

许多反应初始物(如碱金属和碱土金属化合物、柠檬酸盐、草酸盐等)可用来混合成纳米相,以制备纳米超导铜氧化物.制备的方法通常有两种:一是在炉内直接加热这些混合的化合物生成复合氧化物,然后通过高温烧结产生超导体;另一种方法是将这些化合物在乙醇中水解,然后将其氢氧化物升温除水,再在高温下烧结成超导体.后者称之为溶胶 - 凝胶法.这些方法比传统的烧结法更容易控制烧结体的微结构,使其均匀性提高,烧结温度降低,而且许多人还加入许多添加剂,以防止微粒生长聚结,而使物相更均匀.反应时烧结的速度和温度对纳米微粒尺寸和微结构有非常显著的影响.

Binder 和 Wedemeyer 等用化学热解有机金属原始反应物制备  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>[51]</sup>,并试图回答为什么用湿化学法制备的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  薄膜中的载流子浓度要远比其他方法制备的要小.为了回答这一与实践密切相关的问题,制备过程中所发生的化学反应必须被正确地认识.他们通过同时运用动态和静态的描述方法充分研究了  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  的有机金属原始反应物的化学热解过程——湿化学制备方法中一个重要的步骤.这个例子生动地说明纳米微粒的性质与制备过程密切相关.

Chao 和 Ownby 等用硝酸盐做原始反应物,用柠檬酸和乙烯基乙二醇做螯化剂,直接运用超声喷雾化学热解制备  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  粉末<sup>[52]</sup>.此法首先超声雾化初始物溶液,然后热螯合它们,干燥,最后在一种化学反应气流中分解反应物,制成所需物质.热分析和红外光谱可用来监视反应过程,螯合物体系几近无序,表明单体反应物接近单分子分散.最终产物是 1:2:3 相,超声产物在 0.2—0.8nm,与超声频率和初始浓度有关.主要产物微晶尺度在 10—50nm.X 射线衍射数据和红外谱显示,经过螯化的原始反应物在 800℃ 能通过喷雾热解形成  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  相,这要比没有经过螯化的原始反应物低 100℃.这种方法可以合成除超导体外的其他很多种纳米微粒.

Shlyakhtin 等通过热解盐类原始反应物直接合成  $\text{Bi}-2212$ <sup>[53]</sup>,在 10min 内热解冷干的硝酸盐初始

物(Bi: Pb: Sr: Ca: Cu = 1.8: 0.4: 2: 2: 3),可生成 Bi - 2212 相.这一过程的关键特征是快速分解、高化学均匀性和为防止硝酸铜融化而进行预脱氢.此法的另一值得关注的问题是铅会在长时间热解下损失,影响纳米微粒结构稳定性和反应性,同时也会造成实验室污染.

另一类超声喷雾化学热解<sup>[54]</sup>可用于制备均匀相的  $\text{Pb}_{10.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  高温超导体,其产物依赖于制备条件.此方法不同于三铜层系列样品的制备,所得到的微粒形貌可从板状变成菜花状.(Pb) - Sr - 1212 相很稳定,融化前一般并不分解.超导临界温度大约在 80K.

以上关于超导纳米体系的例子表明:原始反应物、混合过程以及热处理过程强烈地影响体系的结构、形貌、组分、相图、载流子浓度和传导性质.现在,化学热解已不再是首选的方法,因为难以得到大而完美的样品,而后者是实际应用和理论研究所急需的.尽管多数的结果是自洽的,有时此法得到的物性结果甚至可能会是矛盾的,这是由于样品的性质显著依赖于制备过程,而制备过程可能造成成分、结构和微区结构相的差别.因此,早期的研究结果的多样性事实上限制了对高温超导机理的理解,尽管如此,此法由于简单实用,现在仍然在超导体制备中被广泛应用.

## 6 单质纳米结构

非金属元素纳米结构材料是纳米材料的一个重要组成部分,尤其是富勒烯和碳纳米管的发现为碳化学和碳物理翻开了新的篇章之后,许多诸如碳纳米管阵列的新结构被发现或制得,许多新物理现象被观察到.另一个典型的例子是 IV 族半导体:硅——当前微电子学的基础材料.以光作为数据单元的光电子学或光子学同样也将上升到与微电子学同等的地位,因此发光性质是研究光电子学领域的基础材料首先要考虑的条件.硅和锗的体材料由于其很低的发光效率而不能满足这一要求,然而,由于量子限域和表面修饰,硅和锗的纳米结构表现出很强的可见光发光效率,与体材料的弱发射能力形成鲜明的对比.这一现象掀起了以硅为基础的器件在光电子学中的广泛应用,因此作为一类多功能材料,单质纳米结构材料也将在纳米科学和纳米技术中占有重要的一席之地.

富勒烯物理和富勒烯化学最近得到快速发展,

它的主要研究对象是氟、碳洋葱、碳纳米管及相关的化学衍生物,这些材料表现出与传统的由碳和氢组成的有机物完全不同的特征.自从解思深等在纳米管阵列的制备取得突破以来<sup>[7]</sup>,化学热解法被广泛用于制备碳纳米管或碳纳米管阵列.用乙炔或苯化学热解有机金属原始反应物,(如二茂铁和五羰基铁或其混合物)制备碳纳米管<sup>[55]</sup>.用苯通常会得到多壁纳米管.单壁碳纳米管( $\sim 1\text{nm}$ 直径)可通过在氩气流中热解金属茂或金属茂与乙炔的混合物获得.实验结果表明,是金属茂分解生成小金属微粒,它们是单壁碳纳米管产生的催化剂.大量的纳米管阵列可在二茂铁存在时通过化学热解乙炔获得.在真空下化学热解二茂铁可产生纳米棒,其中单壁管内可用金属微粒来填充.预期这些纳米管会产生许多新的性质,如一维传输特性.它可引作纳米天平和纳米镊子,还可用于储氢.

Cheng 等用催化热解碳氢化合物实现大规模低成本合成单壁碳纳米管<sup>[56]</sup>.在他们的工作中,高温催化分解碳氢化合物可大量制得成捆的像绳子那样的单壁碳纳米管(SWNTs),而且加入噻吩有利于提高产率.

Ehbrecht 和 Huisken 等在流动气氛的反应器中用脉冲二氧化碳激光器诱导热解硅烷,制备出含有几千个原子的硅团簇和硅纳米晶<sup>[57]</sup>.通过在反应区引入一个圆锥形的喷嘴,可以把初成核的团簇分离出来引入到分子束外延设备中,从而可以用飞行时间质谱仪对它们进行分析.与已经成熟的激光蒸发法相比,这种方法可以制备出线度在纳米量级的相当大的硅团簇.中性硅团簇的飞行时间研究表明,微粒的速度强烈地依赖于它们的尺寸.这个特点可以使人们通过在团簇流中引入斩流器,从而可以在很大程度上减少尺寸分布,这样就可以获得单一尺寸分布的中性硅团簇,以实现测量.分裂离子化硅团簇与激光流的关系研究表明,中等尺度的  $\text{Si}_n$  团簇( $n = 22 - 100$ )裂变成  $\text{Si}_6^+ / - \text{Si}_{11}^+$ ,而纳米尺度的硅团簇可在更大的激光束流作用下产生单原子离子,同时可观察到多电荷团簇.文章还讨论了纳米团簇的多重电离机理,此工作提供了非常小的纳米团簇产生动态学. Khokhlov 等报道了稍微大些的纳米硅微粒(10—100nm)制备的类似方法<sup>[58]</sup>.他是采用  $\text{CO}_2$  激光照射从喷头喷出的硅烷,并用 SEM 等手段研究了在不同条件下生成的微粒的尺寸和成分的变化.结果表明,纳米微粒内层是晶相,外层是无序的.他们还得到了利用实验条件变化获得不同尺度和分散的

物理

微粒的条件.原位发光测量预期会提供更多关于硅团簇的结构、过渡态、电子结构和对称性等的信息.

He 等运用化学气相沉积法把  $\text{Si}_2\text{H}_6$  沉积到  $\text{H}_2$   $\text{Na}_{24}\text{Y}$  沸石的超笼中而合成出发光硅团簇<sup>[59]</sup>.被封装的硅在空气中稳定,且发黄绿色的光.吸收谱证明它们的电子带隙约为 2.4eV.量子<sup>1</sup>H 磁共振自旋计数可以用来确定二硅烷分子在笼内的填充率.在热解中,硅甲烷和氢气释放产生  $\text{Si}_n$  团簇.新的定量的自旋计数结果被用来确定笼中硅原子的个数,以便与以前的 X 射线光电子能谱和 X 射线吸收谱的结果比较<sup>[60]</sup>,其结果可用来揭示  $\text{Si}_2\text{H}_6$  变成硅纳米团簇的机理.类似地,Orin 等把锆纳米团簇嵌入到 Y 型沸石和丝光沸石的笼中<sup>[61]</sup>.另一类重要的纳米材料是可能具有集体光学响应的纳米团簇阵列,尽管还没有相关结果报道,但在不久的将来,它将成为非常有兴趣的课题.

Abe 和他的小组通过溶胶-凝胶法成功制备出分散在二氧化硅玻璃中的锆纳米晶<sup>[62]</sup>.他们把水解  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  和  $\text{GeCl}_4$  而得到的玻璃在氢气中加热至 500—800 °C,在这个过程中,锆的四价离子被还原成尺寸小于 10nm 的锆纳米晶.掺有 5nm 左右的锆纳米晶玻璃在 2.8eV 有一吸收边,在 2.2eV 附近有一宽的荧光峰,而在 800 °C 以上淀析出的大块的锆晶体则看不到荧光峰,理解所有这些特殊现象将有助于领会纳米材料量子尺寸效应的全景.

## 7 介孔材料内的内延生长

近年来,纳米微粒阵列以其独特而新颖的结构和物理性质吸引了人们越来越多的关注.例如,集体吸收、多重相互作用导致的新带、共振隧穿效应、集体激发的纵模和横模劈裂、快离子传导、集体铁电性、电荷密度波行为、新颖的超顺磁性和宏观非线性光学增强等.半导体和金属纳米微粒阵列具有特殊的结构和性质的对应关系,这些结构和性质可以用来研究和发展许多重要的领域,诸如量子电子学、光子学、高密度数据存储、数据转换或开关、化学选择性传感等.Langmuir-Blodgett 膜和自组织技术是用表面活性剂制备纳米微粒阵列的手段.无机分子筛及介孔材料可用于产生三维纳米微粒阵列.因而“内延生长”<sup>[59,61,63]</sup>应纳米科学技术的进步而生,它很类似于过去制备超晶格的分子束外延生长技术,差别在

于将无机的、有机金属的或羰基金属的反应物导入规则分布的纳米孔或通道内反应.在这里,化学热解可起至关重要的作用,例如,Agger 等<sup>[51]</sup>实现了在 MCM-41 中量子限域磷化铟的生长,并采用粉末 X 射线衍射、固态核磁共振谱、高分辨透射电镜、氮气吸附 BET 法和紫外/可见发散反射谱等分析方法来研究这种磷化铟半导体微粒在 MCM-41 材料中的生长过程.透射电镜给出生成纳米微粒的图像,电子衍射证明纳米颗粒的存在,氮吸附实验可提供孔填充度.在<sup>31</sup>P 幻角钉扎 NMR 共振谱,磷化铟样品的高场移动和紫外可见吸收谱带的蓝移,可反映出量子限域效应的贡献.

事实上,由于在原始反应物的选择、介孔材料的获得以及实际反应过程的控制方面还存在许多困难,到目前为止还没有太多的用“内延生长”法成功制备纳米微粒例子的报道.最近,在介孔材料(孔径 1—100nm)制备方面取得的进展为我们用内延生长法制备各种各样的纳米微粒阵列提供了新的可能.介孔或微孔主体和它所承载的客体的成分和结构的多样性赋予了这类纳米复合材料一系列优异的特性,使得它们成为各种各样的新型功能材料的基础,因此,内延生长法将成为未来纳米技术中的一个很有前途的研究领域.

## 8 结束语

许多制备方法可以用来制备具有特殊功能的纳米材料,这对未来纳米技术的发展是至关重要的.化学热解法是一种在许多特殊系统中都非常重要而且强有力的纳米材料制备方法,越来越多的纳米材料可以用这种方法(或稍作改进)进行制备.这种方法的主要优点是:反应过程便于控制,适用性强,可制备的材料种类多,以及产物的纯度高,另外可得到自由分布的纳米材料,以供不同的应用需要;主要不足是处理过程中的高温容易导致微粒的凝聚和微粒尺寸的多分散性.选择性沉淀可以用来补偿以上方法的不足,在化学热解后用选择性沉淀可以获得特定尺寸的纳米微粒.从以上众多例子可以看出,化学热解法成功制备的关键在于原始反应物和分散环境的选取、热源的选择、反应环境的选择和热处理过程的控制.精密控制原始反应物的热处理可以避免微粒凝聚.到目前为止,用这种方法制备的纳米材料的种类在快速增加.对原始反应物进行空间限制的方法非常有助于改善所制备纳米微粒的品质,这一点在

纳米微粒阵列的内延生长中得到了充分体现.

### 参 考 文 献

- [ 33 ] Yang S, Lin C- T, Rogacki K *et al.* Magneto-resistive La-Sr-Mn-O powders and films by DAAS technique. In: Epitaxial Oxide Thin Films III. Symposium. LOS Angeles: MRS, 1997. 241
- [ 34 ] Zhong W, Ding W P, Jiang Y M *et al.* J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80: 3258
- [ 35 ] Sato Y, Ando M, Murai K. Solid State Ionics, Diffusion & Reactions, 1998, 113—115: 443
- [ 36 ] Tissue B M, Eilers H. J. Soc. Information Display, 1996, 4: 213
- [ 37 ] Andres Verges M, Martinez Gallego M. J. Mater. Sci., 1992, 27: 3756
- [ 38 ] Martinez B, Roig A, Molins E *et al.* J. Appl. Phys., 1998, 83: 3256; Veintemillas-Verdaguer S, Morales MP, Serna C J. Mater. Lett., 1998, 35: 2271
- [ 39 ] Nishizawa H, Katsube M J. Solid State Chem., 1997, 131: 43
- [ 40 ] Alexandrescu R, Morjan I, Crunteanu A *et al.* Mater. Chem. and Phys. 1998, 55: 115
- [ 41 ] Yang Y, Leppert V J, Risbud S H *et al.* Applied Physics Letters, 1999, 74: 2262
- [ 42 ] Wells R L, Janik J F, Gladfelter W L *et al.* Nanocrystalline aluminum nitride and aluminum gallium nitride nanocomposites via transamination of  $[M(NMe_2)_3]_2$  [ M = Al, Al/Ga(1/1) ]. In: Gallium Nitride and Related Materials II. Symposium. San Francisco, CA, USA, 1—4. April, 1997. 39
- [ 43 ] Koyama S, Sugahara Y, Kuroda K *et al.* In: Gallium Nitride and Related Material II. Symposium. San Francisco, CA, USA, 1—4. April 1997. 93
- [ 44 ] Goodwin T J, Leppert V J, Smith C A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 3230
- [ 45 ] Zavyalova L V, Savin A K, Svechnikov G S. Displays, 1997, 18: 73
- [ 46 ] Kosugi T, Kaneko S. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81: 3117
- [ 47 ] Benamar E, Rami M, Messaoudi C *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 56: 125
- [ 48 ] Nayral C, Ould-Ely T, Maisonnat A *et al.* Advanced Materials, 1999, 11: 61
- [ 49 ] Heine J R, Rodriguez-Viejo J, Bawendi M G *et al.* J. Crystal Growth, 1998, 195: 564
- [ 50 ] Okuyama K, Wuled Lenggoro I, Tagami N *et al.* J. Mater. Sci., 1997, 32: 1229
- [ 51 ] Binder J R, Wedemeyer H. Advanced Materials, 1997, 9: 1049
- [ 52 ] Chao C H, Ownby P D. J. Material Science, 1995, 30: 6136
- [ 53 ] Shlyakhtin O A, Vinokurov A L, Baranov A N *et al.* J. Supercond., 1998, 11: 507
- [ 54 ] Abraham R, Guenard F, Lebbou K *et al.* Materials Research Bulletin, 1998, 33: 253
- [ 55 ] Rao C N R, Govindaraj A, Sen R *et al.* Materials Research Innovations, 1998, 2: 128
- [ 56 ] Cheng H M, Li F, Su G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 3282
- [ 57 ] Ehbrecht M, Huisken F. Physical Review B, 1999, 59: 2975
- [ 58 ] Khokhlov K M, Kolmykov D V, Kononov N N *et al.* Laser Physics, 1998, 8: 1070
- [ 59 ] He J, Ba Y, Ratcliffe C I *et al.* Applied Physics Letters, 1999, 74: 830
- [ 60 ] He J, Klug D D, Tse J S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 71: 3194
- [ 61 ] Dag O, Kuperman A, Ozin G A. Advanced Materials, 1994, 6: 147
- [ 62 ] Nogami M, Abe Y. J. Sol-Gel Sci. Tech., 1997, 9: 139
- [ 63 ] Ozin G, Özka S. Adv. Mater., 1992, 4: 11

## 封 面 说 明

封面为疏散星团 M67 的彩色图片及其赫罗图. M67 是一个年龄约为 45 亿年的老年疏散星团. 这幅照片是我们在中国科学院国家天文台 60/90cm 施密特望远镜上用蓝、黄、红三个波段分别拍摄单色像后合成的真彩色照片. 从中可以看到, 星团中的恒星是丰富多彩的. 右下角是 M67 的赫罗图. 赫罗图是研究恒星演化的重要工具. 图中的纵向是以 389nm 处的星等值表示的亮度, 横向是以 389nm 和 607.5nm 处星等的差值表示的颜色. 从图上我们可以了解星团内恒星的演化状态及恒星的类别等许多物理性质. 各类恒星, 如照片上的最蓝的星是蓝离散星(分布在赫罗图的左上角); 最红的是红巨星和红团簇星(分布在赫罗图的右上角); 为数众多的是中心进行氢核合成的主序星(在赫罗图上形成从左上角到右下角的密集恒星序列); 测光双星支(与主序平行并略亮于主序)十分明显. 有关 M67 的工作分别发表在《Astron. J.》(1996, 112: 628) 和《Astrophys. J.》(1999, 524: 824) 上, 本照片也被《Sky & Telescope》及一些天文图册多次采用.

(中国科学院国家天文台 邓李才 邹振隆)