

文章编号: 1004-0609(2006)01-0105-05

铟纳米颗粒及纳米线的制备^①

丁占来, 张建民, 齐芳娟, 彭 政
(石家庄铁道学院 材料科学与工程系, 石家庄 050043)

摘 要: 采用化学方法使有机金属前驱体 $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 在不同条件下分解制备金属铟纳米颗粒和纳米线。前驱体在甲苯或四氢呋喃溶剂中分解时, 配位体的种类与相对量、溶剂中的水含量和紫外线照射对分解产物的成分、形貌和尺寸有很大的影响。利用十六烷基胺(HDA)或氧化三辛基膦(TOPO)配位体的作用, 前驱体均可分解得到铟纳米颗粒; 而在 HDA 相对含量高、溶剂中不含水和在紫外线照射作用下, 前驱体分解反应产物为铟纳米线。

关键词: 金属铟; 纳米颗粒; 纳米线; 有机金属前驱体; 配位体

中图分类号: O 614.37

文献标识码: A

Synthesis of indium nanoparticles and indium nanowires

DING Zhan-lai, ZHANG Jian-min, QI Fang-juan, PENG Zheng
(Department of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Railway Institute,
Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Indium nanomaterials were synthesized by chemical route. The decomposition of the organometallic precursor $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ under different conditions leads to the formation of indium nanoparticles and indium nanowires. As the precursor is decomposed in toluene or tetrahydrofuran (THF), the kinds and concentrations of ligands, the water content in the solvents and the UV irradiation have obvious influences on the composition, morphology and the dimension of decomposition products. The results show that, using trioctylphosphane oxide (TOPO) or hexadecylamine(HDA) as ligand, all of precursor $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ decompose and form the indium nanoparticles. When the HDA concentration is high, and there is no water, the decomposition of the precursor in dry solvent is the indium nanowires under UV irradiation.

Key words: indium; nanoparticle; nanowire; organometallic precursor; ligand

近几年, 纳米尺度(尺寸为 1~100 nm)材料的研究引起人们的极大兴趣。由于材料尺度的减小使纳米材料产生结构变化, 产生量子尺寸效应, 使其能带结构发生改变, 材料比表面积增大而导致其熔点、磁性能以及化学催化活性发生改变。纳米尺度材料也称为低维材料, 纳米颗粒可称为零维量子点, 纳米线和纳米管可称为一维量子线, 而纳米厚度薄膜可称为二维纳米薄膜。纳米尺度材料有多种制备方法, 例如化学气相沉积法(CVD)^[1, 2]、

溶胶-凝胶法(sol-gel)^[3~6]、分子束外延法(MBE)^[7, 8]、微乳液法(Microemulsion)^[9]和均相沉淀法^[10]等。由于具有不同于其宏观材料的特殊性能, 纳米尺度材料在电子器件、光子器件和生物医药等领域有着广泛的应用潜力。

铟(In)是 IIIA 族元素, 为具有四方晶体结构的低熔点金属, 它易于化合形成例如 InN、InGaN、InP 和 InAs 的 III-V 族合金半导体, 可用于制作发光二极管(LED)等光电器件。铟元素也易于氧化,

① 基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(503631)

收稿日期: 2005-05-26; 修订日期: 2005-07-19

作者简介: 丁占来(1964-), 男, 副教授

通讯作者: 丁占来, 副教授; 电话: 0311-87935416; E-mail: ding5199@yahoo.com.cn

In_2O_3 是一个禁带宽 3.6 eV 的半导体材料, 它和 SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 : Sn (indium tin oxide, ITO) 等金属氧化物半导体一起作为透明导电薄膜广泛应用于液晶/等离子平面显示和太阳能电池等。而关于铟以及铟化合物的纳米尺度材料的研究与同族的镓相比还较少, Zhang 等^[11] 用热蒸发法制备了可控形状的 In 、 In_2O_3 纳米线和 In_2O_3 纳米颗粒。Guari 等^[12] 让金属及金属氧化物在纳米尺度多孔氧化硅 MCM-41 的孔隙中生长, 形成以多孔材料为基体的金属或金属氧化物纳米颗粒和纳米棒。

有机金属前驱体在低温分解也是制备纳米尺度材料的化学法之一。Nayral 等^[13] 和 Monge 等^[14] 用有机金属前驱体分解法制备纳米金属锡、锌和纳米氧化锡、氧化锌, 并将这些纳米金属氧化物半导体应用于气体传感器。本文作者采用在不同配位体作用下分解有机金属前驱体——环戊二烯基铟 ($[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$) 的化学法, 制备铟纳米颗粒和纳米线, 研究有机金属前驱体的分解条件与分解产物的结构、尺寸和形状的关系。在制备铟纳米颗粒与纳米线基础上, 进而可以通过氧化或氮化处理制备 In_2O_3 和 InN 半导体光电功能材料。

1 实验

铟纳米颗粒与纳米线由有机金属前驱体——环戊二烯基铟 $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 在不同条件下分解得到的。有机金属前驱体 $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 由 InCl 和 $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 在二乙醚中于室温下反应得到^[15]。所用试剂在使用前均经过回流蒸馏提纯。有机金属前驱体 $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 分解的标准实验为: 取 180 mg (1.0 mmol) $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 溶于 22 mL 的甲苯或四氢呋喃 (THF) 中, 加入不同比例的配位体——十六烷基胺 (HDA) 或氧化三辛基膦 (TOPO), 在室温下反应 1.5~24 h, 待反应产物沉淀后采用离心分离法与过滤法除去多余的溶液, 用 20 mL 戊烷清洗沉淀物两次, 然后在真空下干燥。在此基础上还探索紫外线照射 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 时间和溶剂中含水量对所得纳米产物成分、尺寸和形貌的影响。

分别利用透射电子显微镜 (TEM, Philips CM 12, 20 kV) 和高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM, JEOL JEM 2010, 200 kV), 以及 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 分析了 In 纳米尺度材料的微观结构与成分。透射电子显微镜试样是在手套箱中将纳米铟的悬浮液滴到覆盖碳层的铜网中央, 然后让溶剂逐渐挥发形成沉积层。

2 结果与讨论

2.1 铟纳米颗粒

有机金属前驱体 $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 在甲苯或 THF 中分解无论配位体是 TOPO 还是 HDA, 反应均可得到金属铟纳米颗粒。图 1 所示为前驱体在甲苯中配位体 TOPO 以 0.25 的相对量, 反应 24 h 所得金属铟的透射电子显微像。由图 1 可看出, 金属铟呈多边形不规则形状, 颗粒尺寸为 6.2~12.3 nm, 颗粒大小不完全一致, 颗粒大小差异较大。比较 1.5 h 和 24 h 得到纳米颗粒的形貌与大小, 发现两者没有明显的差异, 不同反应时间对铟纳米颗粒大小与形貌影响不大。在同样条件下同时进行紫外线照射 24 h 分解后得到的金属铟纳米颗粒基本上呈球形, 颗粒大小为 7.2~13.8 nm, 颗粒大小也不完全一致。

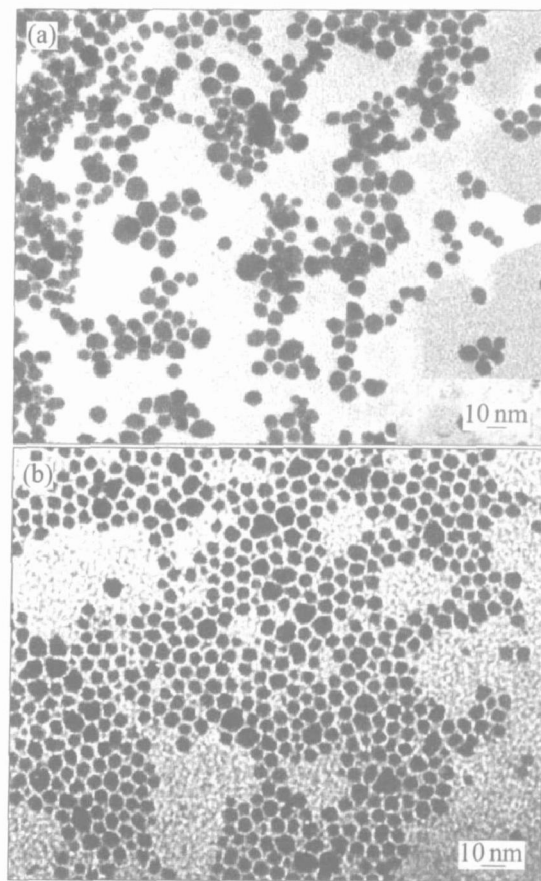


图 1 配位体为 0.25 时前驱体 $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 在甲苯中分解不同时间金属铟纳米颗粒的 TEM 像

Fig. 1 TEM images of indium nanoparticles prepared by decomposition of precursor $[\text{In}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ in C_7H_8 for different time under 0.25 equivalence ligand (a) —1.5 h; (b) —24 h

图 2 所示为有机金属前驱体 $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$ 在 THF 溶剂中分解所得金属镉纳米颗粒, 所使用的配位体仍为 TOPO。由图 2 可看出, 金属镉纳米颗粒呈球形, 颗粒大小以 10 nm 为中心集中分布, 颗粒在二维平面呈有序排列的趋势。在其它条件不变的情况下, TOPO 配位体的相对量从 0.25 增加到 0.50 时所得到的纳米镉颗粒有序排列的程度更高。反应时间从 1.5 h 延长到 24 h 时, 所得到的纳米颗粒尺寸和形状没有明显的改变, 这说明配位体达到了控制镉纳米颗粒生长和组织颗粒排列的目的。在类似条件下, 有机金属前驱体 $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$ 在 0.25 相对量的 HDA 配位体作用下, 在 THF 溶剂中分解得到的金属镉纳米颗粒呈球形, 并以 8.6 nm 为中心集中分布, 在二维平面表现出更加清晰的有序排列。

对得到的镉纳米颗粒进行了 X 射线衍射分析, X 射线衍射谱如图 3 所示。从图 3 可看出, 纳米颗

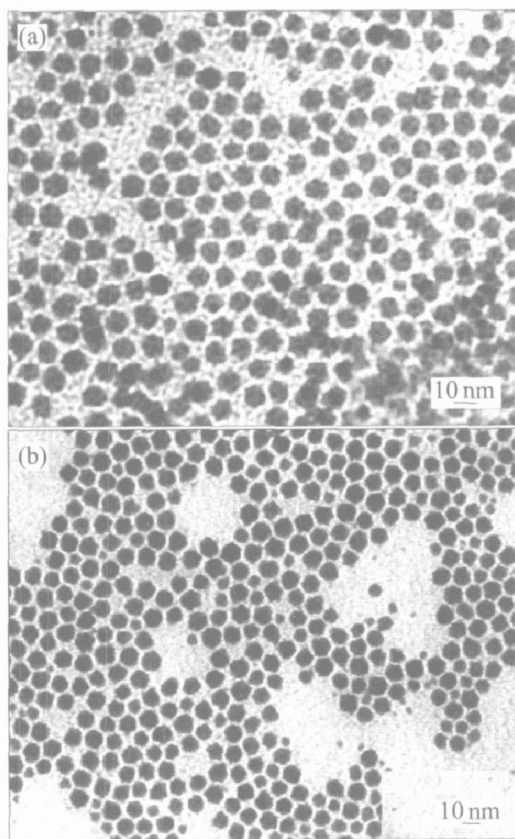


图 2 配位体为 0.25 时前驱体 $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$ 在 THF 中分解不同时间金属镉纳米颗粒的 TEM 像
Fig. 2 TEM images of indium nanoparticles prepared by decomposition of precursor $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$ in THF for different time under 0.25 equivalence ligand
(a) —1.5 h; (b) —24 h

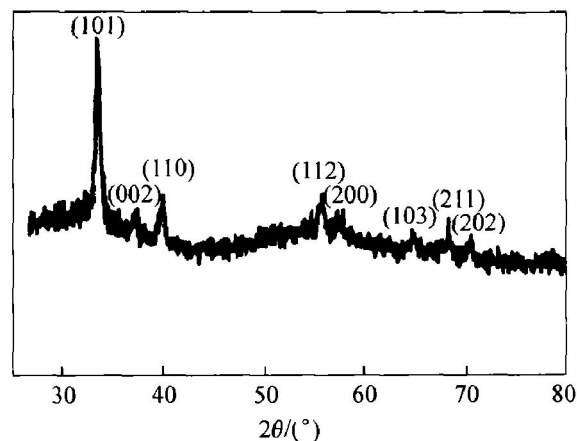


图 3 前驱体 $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$ 分解所得镉纳米颗粒的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of indium nanoparticles produced by decomposition of precursor $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$

粒由体心四方结构的镉组成, 从 (101)、(110) 和 (112) 衍射峰值计算的晶体尺寸与透射电子显微镜测量得到的颗粒尺寸一致。

2.2 镉纳米线

有机金属前驱体在紫外线照射下通过 HDA 配位体的作用可得到镉纳米线, 这种镉纳米线具有很大的长径比。 $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$ 在无水 THF 中于 2.0 相对量的 HDA 配位体作用下, 在紫外线照射下分解 1.5 h 的产物如图 4 所示。由图 4 可看出, 镉纳米线的直径为 50~80 nm, 线的长度大多为几微米到十几微米。同时, 分解产物还有不规则形状的纳米颗粒, 有些颗粒附着在纳米线上。用高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 观测镉纳米线 (见图 5)。电子衍射图和 TEM 像表明, 镉纳米线呈单晶体心四方 (bct) 结构。

为更好理解纳米线的形成并达到控制纳米线生长的目的, 研究了各种分解反应参数对纳米线尺寸的影响。这些参数包括: 溶剂种类、反应物浓度、配位体含量、紫外线照射量和水含量。结果表明, 当溶剂中含有一定量的水时, 例如水含量大于 0.025% 时, 反应产物形成氧化镉, 而不会产生镉纳米线。对于紫外线照射的作用, 本文作者进行了比较实验, 在室温时, 甲苯溶液中分解 $[\text{In}(\text{THF}-\text{C}_5\text{H}_5)]$, HDA 的相对量分别为 0.5 和 1.0。未进行紫外线照射时, 反应产物为平均尺寸为 10.2 nm 和 7 nm 各种形状的颗粒; 同样在紫外线照射

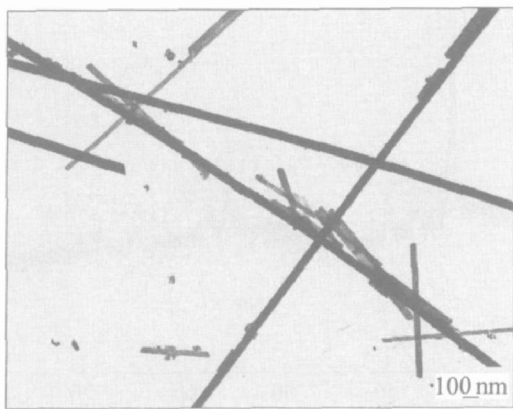


图4 有机金属前驱体 $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 在THF溶剂中于2.0相对量的HDA配位体作用下紫外线照射分解1.5 h时铟纳米线的TEM像

Fig. 4 TEM image of indium nanowires prepared by decomposition of $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ in THF for 1.5 h under 2.0 equivalence HDA and UV irradiation

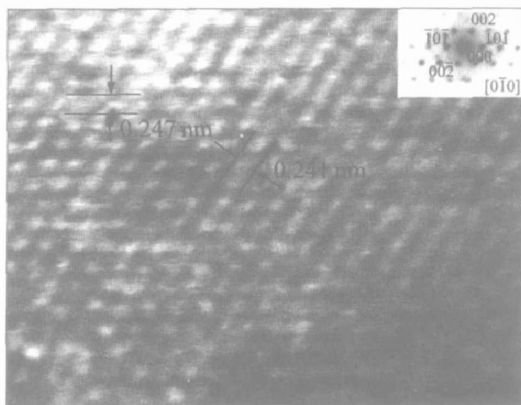


图5 铟纳米线的HRTEM像

Fig. 5 HRTEM image of indium nanowire

下, 分解产物既有纳米颗粒又有纳米线。这说明紫外线照射对形成铟纳米线是一个关键因素。

当保持前驱体 $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 在溶液中的浓度不变的情况下, 改变配位体与前驱体的比例, 前驱体在同样的紫外线照射下分解同样的时间, HDA/In 相对量从0增大到2.0时, 分解得到的产物不同。在没有HDA的情况下(HDA/In=0), 前驱体分解24 h得到平均尺寸为11 nm的铟颗粒, 而没有任何纳米线; 当HDA/In相对量高达2.0时, 前驱体分解24 h后得到的产物为宽度为50~150 nm的铟纳米线。显然长链胺配位体的存在是形成金属铟纳米线的另一个关键因素, 胺分子在溶液中的长链组织形式对铟纳米线的形成至关重要。

从实验结果可以看出, 有两个条件对金属铟纳米线的形成非常重要: 首先, 前驱体分解要在长链胺配位体的作用下; 再者, 纳米线生长前沿附近要有足够的铟原子。在紫外线的照射下, 前驱体的光化学分解可能导致快速产生足够多的铟原子。这两个条件也可用来解释溶液中含有一定量水对形成纳米线的负面作用, 因为水能改变溶液中胺链分子的组织形式, 水覆盖在铟颗粒表面阻断了颗粒周围铟原子的扩散路径, 防止铟纳米颗粒继续生长为纳米线。

3 结论

采用有机金属前驱体 $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 在适当的条件下分解制备了铟纳米尺度材料。通过控制溶剂成分、配位体种类与含量、紫外线照射和溶剂中的含水量等条件, 可使 $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ 分解为尺寸分布集中的金属铟纳米颗粒和纳米线。在配位体的作用下还可以实现铟纳米颗粒在二维自组装有序排列。

REFERENCES

- [1] Lin H, Tetsuro J, Dmytruk A, et al. Preparation of a porous ITO electrode [J]. J Photochem Photobio, 2004, 164: 173 - 177.
 - [2] WANG Zhong-lin, LIU Yi, ZHANG Ze. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials-Synthesis [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002.
 - [3] Biswas P K, De A, Ortner K, et al. Study of sol-gel derived high tin content indium tin oxide (ITO) films on silica coated soda lime silica glass [J]. Mater Letters, 2004, 58: 1540 - 1545.
 - [4] Stoica T F, Gartner M, Losurdo M, et al. Spectroellipsometric study of the sol-gel nanocrystalline ITO multilayer [J]. Thin Solid Film, 2004, 455 - 456: 509 - 512.
 - [5] Cantalini C, Wlodarski W, Sun H T, et al. NO₂ response of In₂O₃ thin film gas sensors prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation techniques [J]. Sensors and Actuators B, 2000, 65: 101 - 104.
 - [6] 马淳安, 楼颖伟, 赵峰鸣, 等. 纳米MnO₂的制备及电化学性能研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (10): 1736 - 1740.
- MA Chuan-an, LOU Ying-wei, ZHAO Feng-ming, et al. Synthesis and characterization of nano-size manganese dioxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous

- Metal, 2004, 14(10): 1736 - 1740.
- [7] Naoi H, Matsuda F, Araki T, et al. The effect of substrate polarity on the growth of InN by RF-MBE [J]. J Crystal Growth, 2004, 269: 155 - 161.
- [8] 朱 静, 范守善, 戴宏杰, 等. 纳米材料和器件[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- ZHU Jing, FAN Shou-shan, DAI Hong-jie, et al. Nanomaterials and Nanodevice[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003.
- [9] Devi P S, Chatterjee M, Ganguli D. Indium tin oxide nanoparticles through an emulsion technique [J]. Mater Letters, 2002, 55: 205 - 210.
- [10] 吴莉莉, 吕 伟, 吴佑实, 等. 均相沉淀法制备氧化镍纳米线[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 61 - 65.
- WU Lili, LÜ Wei, WU Youshi, et al. Preparation of nickel oxide nanowire by homogeneous precipitation method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2005, 15(1): 61 - 65.
- [11] Zhang Y J, Ago H, Liu J, et al. The synthesis of In, In₂O₃ nanowires and In₂O₃ nanoparticles with shape-controlled [J]. J Crystal Growth, 2004, 264: 363 - 368.
- [12] Guari Y, Soullantica P K, Thieuleux C, et al. Indium and indium-oxide nanoparticle or nanorod formation within functionalised ordered mesoporous silica [J]. New J Chem, 2003, 7: 1029 - 1031.
- [13] Nayral C, Viala E, Colliere V, et al. Synthesis and use of a novel SnO₂ nanomaterial for gas sensing [J]. Appl Surf Sci, 2000, 164: 219 - 226.
- [14] Monge M, Kahn M L, Maisonnat A, et al. Room temperature organometallic synthesis of soluble and crystalline ZnO nanoparticles of controlled size and shape [J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 5321 - 5324.
- [15] Beachley O T, Pazik J C, Glassman T E, et al. Synthesis, characterization, and structural studies of In(C₅H₄Me) by X-ray diffraction and electron diffraction techniques and a reinvestigation of the crystalline state of In(C₅H₅) by X-ray diffraction studies [J]. Organometallics, 1988, 7: 1051 - 1059.

(编辑 李艳红)