科学通报 2014 年 第 59 卷 第 1 期: 1 ~ 14
自然科学基金项目进展专栏 评 述 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

# 自组装低维无机/有机异质结纳米材料

钱学旻[①②], 刘辉彪[①], 李玉良[①*]

① 中国科学院化学研究所有机固体重点实验室, 北京 100190;
② 哈尔滨工业大学物理系, 哈尔滨 150001
* 联系人, E-mail: ylli@iccas.ac.cn

2013-02-02 收稿, 2013-02-21 接受, 2013-11-19 网络版发表
国家自然科学基金重点项目(21031006)和国家重点基础研究发展计划(2011CB932302)资助

**摘要** 一维有机-无机异质结纳米材料因自身具有突出的光学和电学的性能而备受关注. 在这种异质结材料内部, 有机和无机的组分相互作用形成多个功能界面. 这种新材料不仅保留了原来单组分的本征特性, 还会通过界面强的作用产生新的特性, 真正实现"1+1>2"的协同性能. 认识和解释分子自组装的控调规律; 通过分子结构的裁剪和作用力的调控实现小尺度低维分子聚集态异质结构的大面积、高有序组装; 理解分子聚集态尺度下分子间弱相互作用产生的协同驱动机制和通过杂化/异质自组装优化原有功能, 获得新结构的分子低维聚集态结构并在分子自组装体水平上研究结构变化导向的特殊性质, 对基础科学研究的发展具有重大的科学意义. 在本文中, 我们主要讨论了制备异质结纳米材料的方法以及这些材料在电子和光学领域的应用.

**关键词**
一维纳米材料
异质结
AAO 模板

自从 20 世纪 80 年代末 90 年代初以来, 自组装技术在世界范围内得到了迅速发展, 使小尺度上的多学科交叉展现出了巨大的生命力, 迅速成为了一个有广泛学科内容和潜在应用前景的研究领域. 现代材料发展表明, 异质结构、复合化、低维化、智能化是现代材料发展的趋势和光电、信息技术发展的迫切需要. 不同结构、不同组成、不同功能的分子基元通过自组装技术形成低维分子聚集态结构和分子自组装体异质结构或同质结构, 可以使材料的基本特性得到互补、优化和协同增强. 同时对复杂体系的研究可以发现新概念、新功能和新材料, 代表了当前自组装技术和材料研究的发展方向, 是化学、物理学、材料科学、电子学、微电子学和生命科学的前沿领域. 异质结材料是指在一种复合材料中的两种或多种组分相互结合形成一个或多个结合紧密的界面. 到目前为止, 异质结可以大致分为以下几类: 金属-金属异质结[1]、金属-聚合物异质结[2]、无机半导体-无机半导体异质结[3]、无机半导体-碳管[4]、无机半导体-金属异质结[5]、无机-有机半导体异质结[6~11]. 以无机-有机半导体异质结材料为例, 近年来, 有关有机功能分子的聚集态结构的研究也得到了快速发展. 但无论是无机材料还是有机功能分子材料, 作为单一材料, 很难同时满足多种需要的多功能材料的发展. 将无机材料和有机材料通过共价键或非共价键的方式紧密地结合在一起形成一个或多个功能界面. 这种新材料不仅保留了原来单组分的本征特性, 更有意义的是它们还会通过强的界面作用产生新性质, 真正实现"1+1>2"的协同性能. 通过分子结构的裁剪和作用力的调控, 实现小尺度低维分子聚集态异质结构的大面积、高有序组装; 理解分子聚集态尺度下分子间弱相互作用产生的协同驱动机制, 通过杂化/异质自组装优化原有功能, 获得新结构的分子低维聚集态结构, 并在分子自组装体水平上研究结构变化导向的特殊性质, 对基础科学研究的发展具有重大的科学意义.

分子低维聚集态结构在纳米尺度上, 主要的研

**引用格式**: 钱学旻, 刘辉彪, 李玉良. 自组装低维无机/有机异质结纳米材料. 科学通报, 2014, 59: 1–14
**英文版见**: Qian X M, Liu H B, Li Y L. Self-assembly low dimensional inorganic/organic heterojunction nanomaterials. Chin Sci Bull, 2013, 58: 2686–2697, doi: 10.1007/s11434-013-5881-4

究对象是在某一个维度上尺寸小于 100 nm 的材料. 量子点和纳米颗粒在 3 个维度上的尺寸都小于 100 nm, 它们属于 0-D 纳米材料[12,13]; 纳米线、管和棒有两个维度上的尺寸小于 100 nm, 它们属于 1-D 纳米材料[14~16]; 纳米墙、片只有一个维度上的尺寸小于 100 nm, 属于 2-D 纳米材料. 一维纳米材料具有较低的维度和较大的长径比, 使得其自身拥有独特的光学和光电性能. 在过去的数十年中, 一维纳米材料备受研究人员的关注[17,18]. 通过一维纳米材料形成的器件拥有多功能的特性, 因此在电子和光电领域具有发展潜力和应用前景. 利用一维纳米材料制备的光电子器件大多被用作场效应晶体管[19~21]、逻辑门电路[22]、发光二极管[23~25]、太阳能电池[26~30]和光电探测器[31~33]. 在这些器件中, 异质结界面的作用对功能的影响都起到了关键性的作用.

目前, 一维有机-无机异质结纳米线材料无论是在合成方法学研究方面, 还是在控制自组装, 进而控制材料性质方面都取得了重要的进展. 已经发展出多种制备异质结纳米材料的方法, 例如化学气相沉积法(CVD)[34]、可控的固相-固相反应[35]、电化学沉积法[36]、模板法[37]和电纺丝法[38]. 在这些方法中模板法应用的最为广泛, 在固相、液相和气相环境中自下而上地制备包含有机半导体、金属、无机半导体和聚合物的异质结纳米材料.

## 1 模板法自组装一维有机-无机异质结纳米线

一维纳米异质结材料可以通过多种自组装方法得到, 包括气相沉积法、溶液法、模板法、光刻法和自组装法[39]. 由于模板法在操作上简单并易于控制而被广泛使用. 根据使用模板的物理状态, 模板法可以细分为硬模板法和软模板法两种. 硬模板通常是由阳极氧化铝(AAO)、硅、或者纳米管道玻璃等材料制备而成的多空薄膜材料. 阳极氧化铝模板表面的孔道分布均匀且孔径可控, 所以成为市场上的主流产品. 往氧化铝模板的孔道中注入原料时可以选用多种方法, 包括压力注入法、气相沉积法、化学沉积法和电沉积法. 选择何种方法注入, 依据来自需要被注入材料本身的特性. 以电化学沉积法为例, 就需要被注入的材料具备一定的导电能力. 模板的厚度和孔道直径决定了产物的外观参数, 所以利用硬模板法可以大量制备尺寸均一的一维纳米材料. 由于纳米孔道在空间上的限制, 很容易驱动多种组分沿着轴线的方向有序地组合在一起. 因此, 对制备一维异质结纳米材料, 这个性质很重要. 在自组装过程中, 通过调节沉积的条件, 还可以在模板的孔道中得到纳米线和纳米管两种不同的形貌. 电化学沉积法是一种十分便利的方法, 可以有效地控制生成物的结构参数, 尤其擅长控制生成物的长度. 将电化学沉积法和模板法相结合, 可以十分方便地制备一维纳米线材料. 并且利用这种方法制备得到的产物具有很好的可重复性. Mirkin 研究组(图 1)[40] 用电化学沉积法在 AAO 模板中成功制备了金(Au)-聚吡咯(PPY)和 Au-PPY-Au 头对头连接的异质结纳米棒. 通过对沉积时间的精确控制, 研究者调节了异质结纳米棒中不同组分的相对长度进而控制了异质结纳米棒的自组装形貌. Whitesides 和他的同事[40]也用相同的方法制备了金(Au)和聚苯胺(PANI)的异质结纳米线. 不同的是, 他们通过调节沉积电压首先制备了金纳米管, 而后再往金纳米管中沉积聚苯胺纳米线. 最后他们得到了 Au-PANI 的核/壳(core/shell)结构的一维异质结纳米线. Xu 研究小组[42]制备了 Ni-PANI 核壳结构异质结纳米线. 他们先制备了 PANI 纳米管, 并以纳米管为二级模板在其内部再生长 Ni 纳米线.

### 1.1 在硬模板的辅助下利用电化学沉积法制备有机-无机一维异质结纳米线

聚吡咯(PPY)、聚噻吩(PTH)是一类的导电聚合物, 具有导电率高和易于制备的特点, 利用 p 型导电聚合物做为异质结纳米线的有机部分. 无机部分选择具有强光电活性特点的硫化镉(CdS). 我们在 AAO 模板的辅助下制备了一系列有机-无机异质结纳米线. 我们研究了 PPY 与 CdS 基本结构和电子结构, 发现这两类分子形成聚集态结构有较好匹配的特点, 较易控制制备了 CdS/PPY 异质结纳米线[9,43]. 制备过程如下: 首先在 AAO 模板的一面镀上一层厚度约为 100 nm 的金膜作为电极, 然后将 AAO 模板放入自制的电解槽内, 用铜线将电极引出. 然后用电化学沉积法制备 CdS 纳米线, 电解液中包含了 20 mL 130℃的 DMSO, 在里面溶解了 0.055 mol $L^{-1}$ $CdCl_2$ 和 0.19 mol $L^{-1}$ 的沉降硫. 沉积的过程中用饱和甘汞电极(SCE)做参比电极, 铂丝做对电极, 控制沉积电流的密度恒定在 2.5 mA $cm^{-2}$, 沉积时间约为 1 h. 反应结束后, 立即用温度为 130℃的 DMSO 冲洗模板多次,

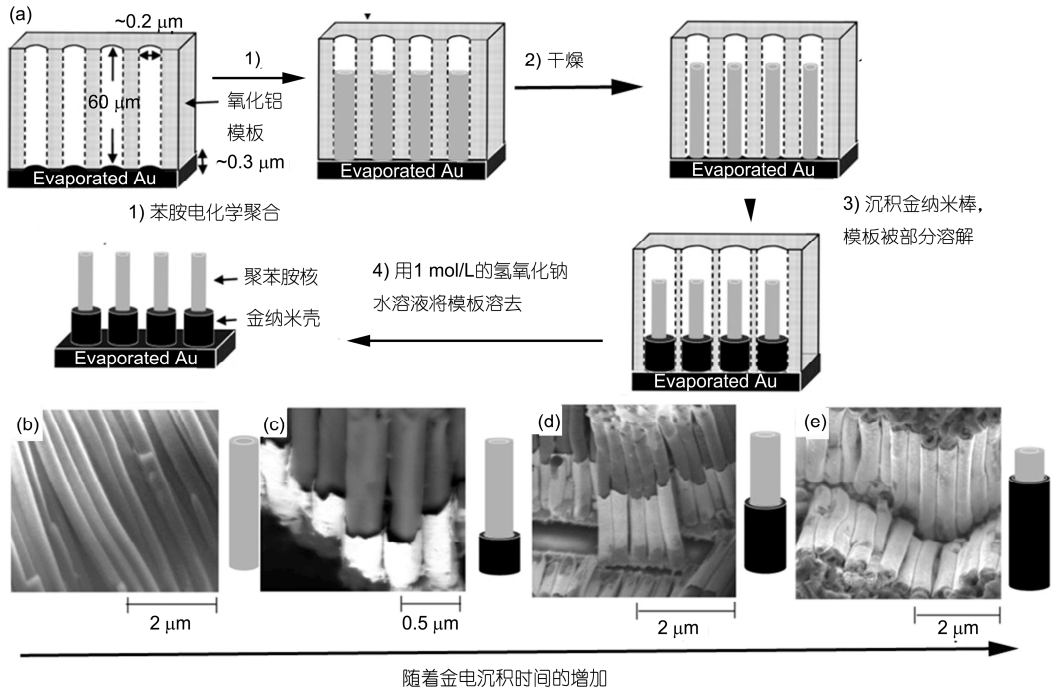



**图 1　(a) 制备 Au-PANI 核壳结构异质结纳米线的流程示意图; (b) PANI 纳米线的扫描电子显微镜图; Au-PANI 核壳结构异质结纳米线的扫描电子显微镜图. 其中 Au 纳米线沉积了(c) 1 h; (d) 1.5 h; (e) 2 h(美国化学协会授权，文献[41])**

并让模板自然冷却到室温. 然后向电解槽中加入20 mL乙腈溶液, 并在溶液中加入0.1 mol $L^{-1}$的吡咯和0.1 mol $L^{-1}$的高氯酸锂, 用0.85 V的电压沉积1 h. 沉积结束后, 用干净的乙腈冲洗模板多次, 并用3 mol $L^{-1}$的NaOH水溶液腐蚀AAO模板后得到大量的CdS-PPY纳米线. 从扫描电子显微镜照片中(图2(a))可以看到有大量的纳米线整齐地排列在一起, 底部颜色较亮的部分是CdS, 而颜色呈浅灰色的部分是PPY. 挑选单根纳米线在较大的放大倍数下做进一步的观察. CdS和PPY纳米线在结合处形成一个清晰且整齐的界面. 对单根纳米线做元素线扫描后(图2(c))可以看到在界面的左侧有大量碳元素均匀分布, 而在界面的右侧则是镉元素大量分布. 荧光共聚焦结果表明, 用405 nm的激光照射纳米线, 可以看到纳米线的右端有明显的红色荧光, 这是CdS发出的(图2(b)). 而纳米线的左侧却没有荧光, 这是因

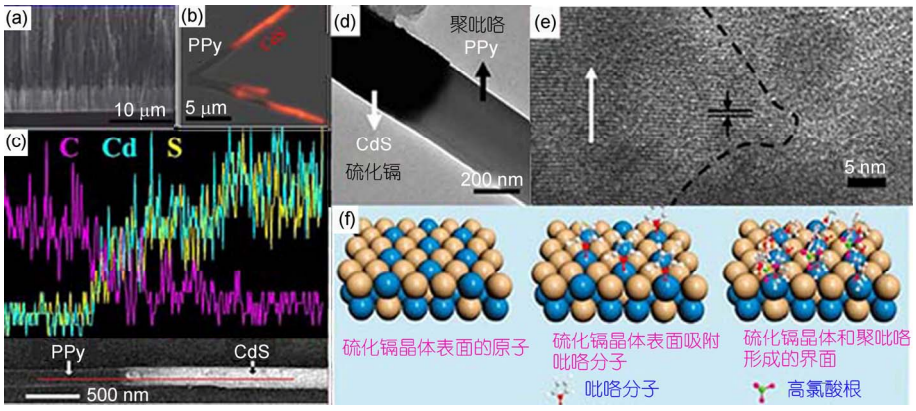



**图 2　(a) CdS/PPY 异质结纳米线阵列侧面的扫描电子显微镜图; 单根 CdS/PPY 异质结纳米线: (b) 在 405 nm 激光照射下的显微镜图; (c) 元素分析的线扫描图; (d) 低倍数下的透射电子显微镜图; (e) 交界面处的高分辨透射电子显微镜图; (f) PPY 在 CdS 顶端生长机理图(美国化学会授权，文献[9,43])**

为PPY没有荧光. 上述表征可以证实CdS-PPY纳米线已经被成功制备了. 为了进一步了解界面的结合状况, 通过透射电子显微镜对纳米线做进一步的表征. 图2(d)显示, 纳米线中颜色较深的部分是CdS, 而颜色较浅的部分是PPY. 两者结合地十分紧密, 界面整齐平整且没有明显的缺陷. 图2(e)是界面处的高分辨透射电子显微镜图像. 从中可以看到左侧具有明显的晶格, 而右侧部分则没有晶格. 晶格间距为0.34 nm属于CdS的(002)面而没有晶格的部分属于PPY, 两者结合得十分紧密. 由此, 可以推断CdS-PPY纳米线的生长过程(图2(f)). 首先, CdS纳米线在AAO模板的孔道中沉积并逐步填满部分孔道. 当电解槽中注入吡咯溶液后CdS纳米线的顶部开始吸附吡咯分子. 由于吡咯分子中的–NH基团与$Cd^{2+}$有一定的配位作用, 使得CdS与吡咯分子可以结合地非常牢固. 当外加0.85 V的电压后, 吡咯开始聚合, 并以CdS纳米线的顶部为基底开始生长(图2(f)). 与此同时, 作为电解质的高氯酸锂中的$ClO_4^-$被掺入聚吡咯的分子片段中. 正由于$Cd^{2+}$, –NH和$ClO_4^-$三者之间的相互作用, 形成了一个结合紧密的异质结. 即使在强超声的作用下这个结也不会断裂.

增大异质结界面的面积可以极大地提升异质结的性能. 在制备导电聚合物的过程中, 我们发现聚合物纳米线靠近顶端的部分与模板孔道之间存在小的缝隙. 如果能将 CdS 填满这个缝隙就可以极大地增加界面的面积. 我们探索了 PTH/CdS 异质结纳米线的制备方法(图 3)[10]. 与先前的实验不同, 这次先生长 PTH 纳米线, 然后再生长 CdS 纳米线. 并且选择了两个沉积电流密度(2.5 和 5.0 mA $cm^{-2}$)来制备 CdS 纳米线. 图 3(a)显示的是小电流密度下制备的 PTH/CdS 异质结纳米线. 可以看到颜色较暗的 PTH 的顶端被颜色较亮的 CdS 包裹着, 形成了核壳(core/shell)结构. 而在大电流密度下制备的 PTH/CdS 异质结纳米线则没有这个现象. 我们认为形成这种现象的原因在于如何控制 CdS 纳米线的生长速度. 在较小的沉积电流密度下, 从反应液中析出的 CdS 晶粒较小, 有利于它们沉积在 PTH 和管壁之间的缝隙内. 当缝隙被填满之后, 再生长成纳米线. 而在大的沉积电流密度下, 从反应液中析出的 CdS 晶粒较大, 不容易嵌入缝隙中, 所以不能形成核壳结构. 聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺在外加激发光源的照射下都没有荧光, 这使得有机-无机异质结纳米线在光学性能

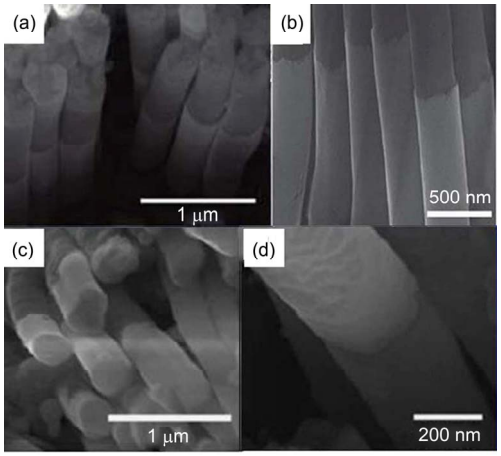



**图 3 CdS/PTH 核壳结构异质结纳米线阵列的扫描电子显微镜图: (a) 低放大倍数扫描图; (b) 高放大倍数扫描图; CdS/PTH 头对头结构异质结纳米线阵列的扫描图; (c) 低放大倍数扫描图; (d) 高放大倍数扫描图(美国化学会授权, 文献[10])**

方面表现地有些不足. 所以我们设计了一个新型的聚合物, 它能和 CdS 组合在一起在同一个激发光的作用下发出不同颜色的荧光. 我们选择了 1, 4-Bis(pyrrol-2-yl)benzene, (BPB)作为聚合物的单体[44], 成功地制备了 PBPB/CdS 异质结纳米线. 用波长范围在 330~380 nm 的汞灯照射样品后, 可以清晰地看到纳米线的两端同时发出了不同颜色的荧光(图 4(g)). 发红色荧光的部分是 CdS, 发黄绿色荧光的部分是 PBPB. 我们研究了有机聚合物异质结纳米线的制备(图 5)[45]. 制备共聚纳米线时, 用乙腈做溶剂并加入 5 mmol $L^{-1}$ 的 EDOT 单体和 5 mmol $L^{-1}$ 的 T34bT 单体. 在三电极体系下外加 1.1 V 的电压沉积 30 min. 由于 T34bT 单体上有 3 个开放的 α 位点可供氧化耦合, 可以使制备出的共聚物具有空间交联的结构. 电子在这种结构中可以更快捷地传输进而改善共聚物的导电性能.

## 1.2 在硬模板的辅助下利用压力注入法制备一维异质结纳米材料

压力注入法也是一种利用模板制备一维纳米材料的常用方法. 利用压力注入法将混合有 CdS 纳米颗粒和寡聚对苯撑乙烯衍生物(OPV3)的溶液注入到 AAO 模板的孔道中. OPV3 中的酯基团可以和 CdS 纳米颗粒的表面共价连接形成界面. 具体实验是将模板和溶液放置在一个圆底的烧瓶中, 然后抽走瓶子

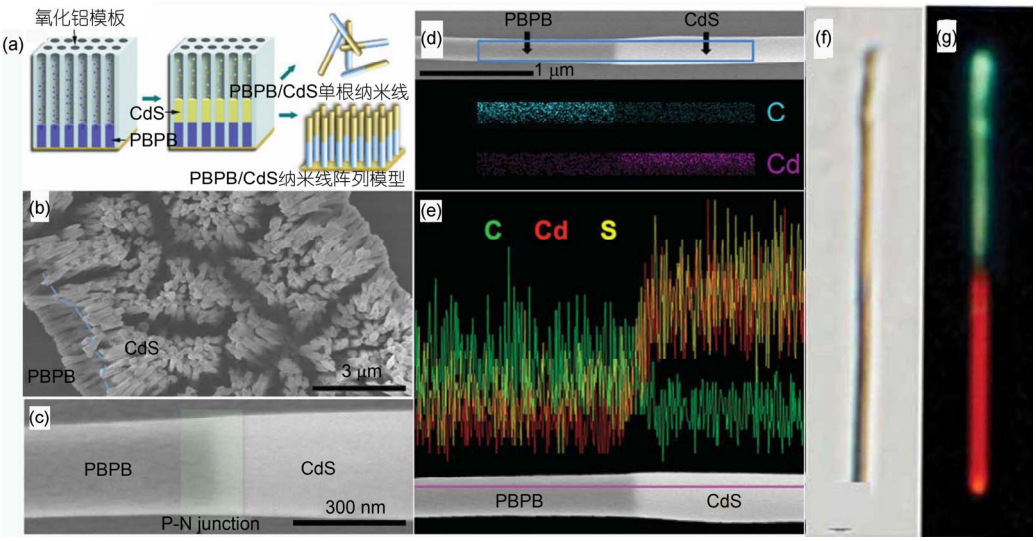



**图 4　(a) 模板法制备 CdS/PBPB 异质结纳米线的示意图; (b) CdS/PBPB 异质结纳米线阵列的扫描电子显微镜图; (c) 单根纳米线的局部放大图; (d)和(e) 单根纳米线的元素面扫描图和线扫描图; (f)和(g) 单根纳米线在白光和汞灯照射下的显微镜图(英国皇家化学会授权，文献[44])**

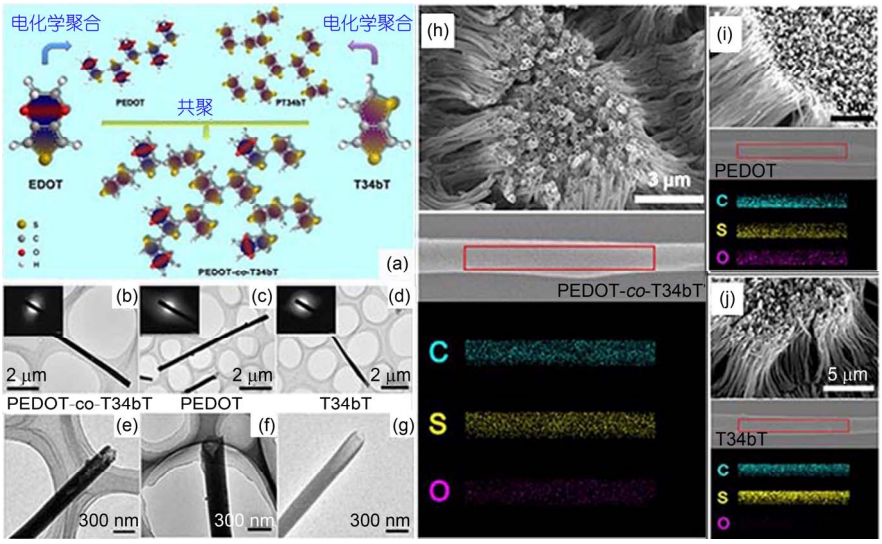



**图 5　(a) 制备 PEDOT, PT34bT 和 PEDOT 与 PT34bT 共聚纳米线的示意图; (b)~(g) 3 种纳米线的透射电子显微镜图; (h) PEDOT 与 PT34bT 共聚纳米线的扫描电子显微镜图和元素面扫描图; (i) PEDOT 纳米线的扫描电子显微镜图和元素面扫描图; (j) PT34bT 纳米线的扫描图和元素面扫描图(英国皇家化学会授权，文献[45])**

里的空气形成一个负压的环境. 在负压的作用下, 溶液被压入模板的孔道中. 维持负压的环境 5~8 min 后, 将模板取出. 晾干模板后重复上述过程 3 次后, 用 NaOH 水溶液溶去模板得到单根的 CdS/OPV3 杂化异质结纳米线. 通过元素面扫描和聚焦激光扫描显微镜和投射电子显微镜的表征, 证明 CdS 纳米颗粒已经均匀地分散在 OPV3 中, 形成了均匀杂化的异质结纳米线.

### 1.3　在软模板的辅助下制备一维异质结纳米材料

用软模板制备异质结的报道较少. Yao 和他的同事[46]报道了用软模板制备的异质结纳米线. 纳米线包含两种组分, DP(1,3-dipheny1-2-pyroline)和 DCM (4-(dicyanomethylene)-2-methy1-6-(p-dimethyla-minostyryl)-4H-pyran). 图 6 显示了形成三段式异质结纳米线的示意图. 其过程是 DP 分子溶解后和 CTAB 分子结合在一起形成棒状的微粒. 其他的 DP 分子就以这

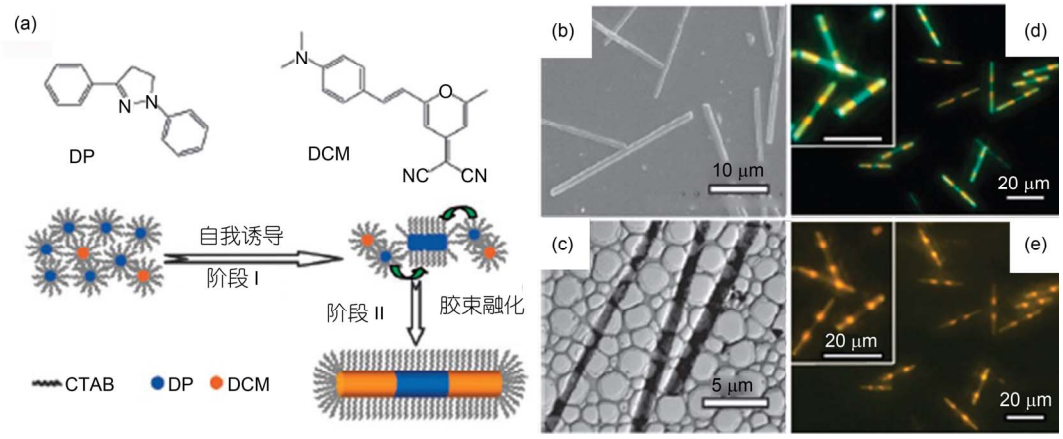



**图 6 (a) DP 和 DCM 两种分子的结构式以及它们形成三段式纳米棒的示意图; (b)和(c) 三段式纳米棒的扫描电子显微镜图和透射图; 在不同光源照射下的显微镜图: (d) 330~380 nm; (e) 460~490 nm(美国化学会授权, 文献[46])**

些棒状微粒为模板, 沿着一个维度开始自组装. 这些棒状微粒开始融合逐渐形成棒状结构. 与此同时, DCM 和 DP 分子在棒的两端同时沉积, 最后形成了三段式的异质结微米棒. 分别用扫描电子显微镜(图 6(b))和透射电子显微镜(图 6(c))表征样品, 可以看到微米棒的表面十分光滑, 且尺寸较为均一. 微米棒的直径大约为 1 μm, 长度约为 20~25 μm. 在荧光显微镜下观察样品(图 6(d), (e)), 可以看到微米棒分为 3 段, 有 DP 组分的部分在中间, 两端的部分是由 DCM 分子组成的.

## 2 非模板法制备一维异质结纳米线阵列材料

有机电荷转移复合物是一种重要的有机-无机杂化材料. 它们拥有独特的光学、电学和信息存储性能, 是下一代纳米器件的理想候选材料. 在一定的温度条件下, TCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)粉末能被气化并能与铜片表面发生反应, 生成 Cu-TCNQ 复合物(图 7(a)~(d))[47~50]. 实验发现通过控制 TCNQ 蒸气的浓度, 可以得到 Cu-TCNQ 纳米线和纳米管两种不同的形貌(图 7(e), (f))[51]. 而不同的 TCNQ 蒸气浓度是可以通过升温速率来调节的. 在缓慢的加热过程中, TCNQ 粉末会持续地挥发出低浓度的蒸气. 这些蒸气迅速与铜片表面发生反应生成少量的 Cu-TCNQ 复合物沉积在铜片的表面形成晶种. 有晶种的生长点比没有沉积晶种的铜片先接触到后续挥发出的 TCNQ 蒸气, 气-固界面处铜源的提供充足, 所以 Cu-TCNQ 复合物优先以这些晶种为生长点

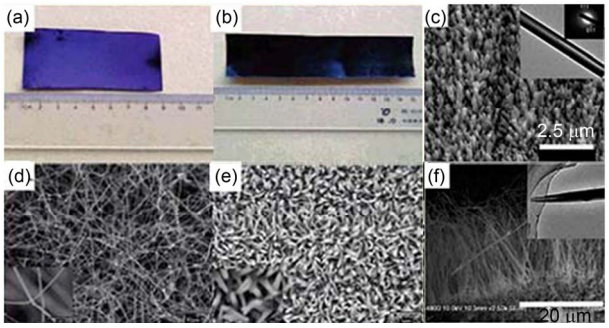



**图 7 Ag-TCNQ 纳米线阵列的大面积照片(a)和扫描电子显微镜图(c); Cu-TCNQ 纳米线阵列的大面积照片(b)和扫描电子显微镜图(d); (e)和(f) CuTCNQ 纳米墙阵列的扫描电子显微镜图, 插图是对应的透射电子显微镜图(美国化学会授权, 文献[47,51])**

向上继续生长形成完整的纳米线. 如果快速加热有机源 TCNQ, TCNQ 在短时间迅速挥发形成高浓度的蒸气, 进而在铜片表面形成大量晶种. 并且快速在铜表面形成 Cu-TCNQ, 此时气-固界面处铜离子的浓度迅速下降. 能接触较多 TCNQ 蒸气的外壁优先生长, 可以控制形成 Cu-TCNQ 纳米管状结构.

我们利用 5,10,15,20-[1,4-benzodioxane-6-carboxalde]porphyrin(TEOP)为原料, 通过自组装的方法成功制备了 TEOP 零维纳米球[52]. 在整个自组装过程中, 环境温度始终控制为 15℃, 溶液的温度控制在 25℃. 用 10 μL 的 TEOP 氯仿溶液($10^{-3}$ mol $L^{-1}$)滴在硅片的表面, 然后用 11 μL 异丙醇和水(v/v, 10:1)的混合溶剂注入 TEOP 的溶液内. 通过控制溶剂蒸发的时间调整产物的形貌. TEOP 纳米球形成规则排列的

过程与混合溶剂之间的扩散和挥发速度有关. 当 TEOP 的不良溶剂异丙醇注入 TEOP 的良溶剂氯仿中后, 两种溶剂开始相互扩散. 此时 TEOP 分子从溶剂中析出, 形成 J-type 聚集体. 这些聚集体受到卟啉分子之间的π-π堆积作用开始层层堆积形成纳米小球. 当对溶剂持续恒温加热, TEOP 分子会继续从溶剂中析出, TEOP 纳米小球的数量和体积会继续增大. 并且加热会增强溶剂的对流作用, 进而增大纳米小球之间的碰撞和聚集的概率. 随着溶剂蒸发时间的增加, 在硅片表面的某些区域会出现多个小球组成有序规则线排列(图 8(n)). 以此为模板, 逐步形成小区域内的规则面排列(图 8(o))进而规则排列的区域面积逐步增大形成大面积的有序排列(图 8(r)).

## 3 一维有机-无机异质结纳米材料的功能与应用

### 3.1 二极管整流性能

二极管是一种控制电流沿一个方向流动的器件, 它的内部核心是一个 p-n 异质结, 在电路中一般起到开关的作用. 我们制备的 CdS-PPY 异质结纳米线展现出良好的光控二极管特性(图 9)[43]. 在黑暗条件下, CdS 纳米线导电性较差(图 9(c)), 随着外加光源强度的增加它的导电性逐渐改善, PPY 纳米线同样也表现很弱的光电响应特性(图 9(d)). 在非光照条件下, CdS-PPY 异质结纳米线具有较弱的二极管整流效应. 当外加光照之后, 异质结纳米线展现出明显的二极管整流效应, 并且随着光照强度的增加整流比也随之增加. 在外加 5 V 正向偏压不变的条件下, 调节光照强度从 1.12 到 5.76 mW $cm^{-2}$, 异质结纳米线的整流比从 8 增加到 13 (图 9(b)). 这种奇特的光电响应特性, 是由于结效应导致的, 其优良的光控二极管整流性能[26]对纳米电路和器件的应用具有重要的指导作用. 为了得到直立的 PBPB/CdS 异质结纳米阵, 我们采用了在溶去 AAO 模板之前不打磨掉模板背面与 PBPB 纳米线直接相连的金膜, 并利用它作为底部电极(图 10(a)). 用 ITO 玻璃做为顶部电极与 CdS 纳米线良好接触. 在不同的光照条件下, 检测 PBPB/CdS

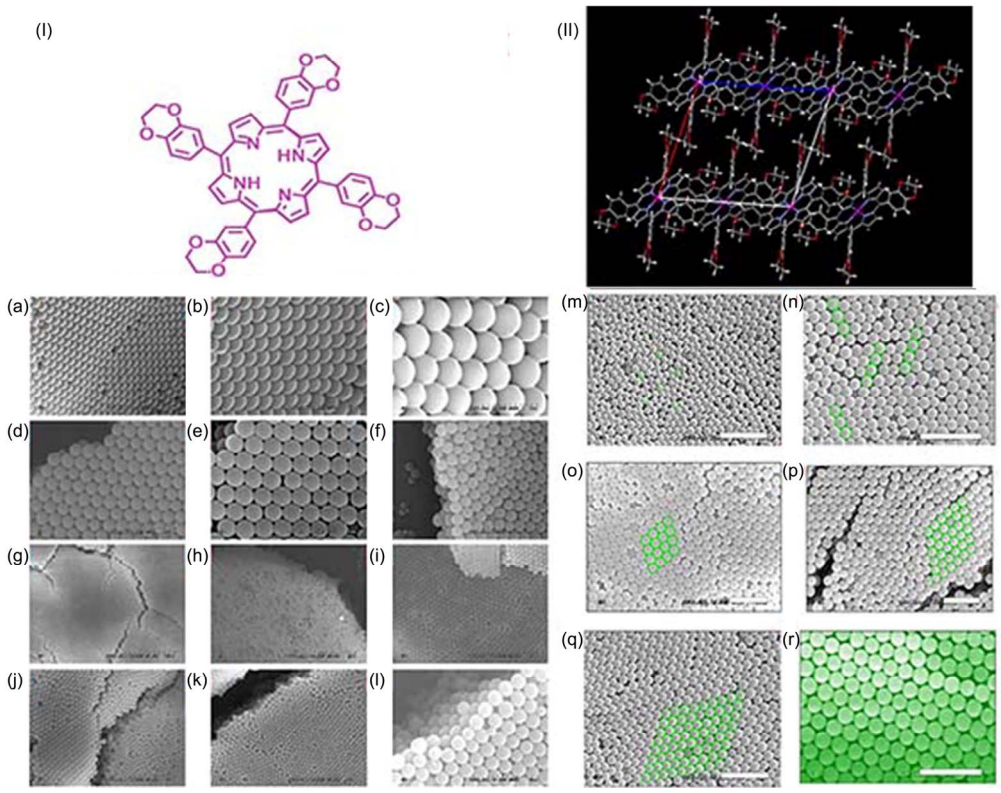



**图 8 (I) TEOP 的分子结构示意图; (II) TEOP 晶体堆积结构图; TEOP 纳米粒子扫描电子显微镜图: (a)~(c) 单层薄膜; (d) 双层薄膜; (e) 三层薄膜; (f) 四层薄膜; (g)~(l) 多层薄膜; (m)~(r) 自助装时间分别为 5, 6, 7, 8, 9 和 10 min 时的 TEOP 纳米粒子薄膜[52]**

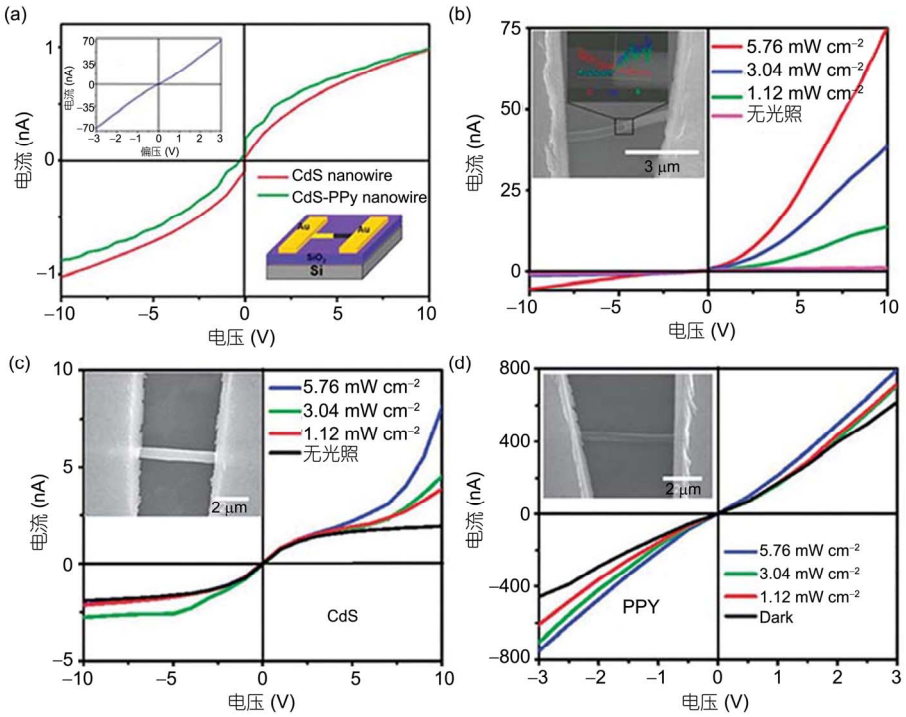



**图 9 (a) CdS/PPY 纳米线在无光照条件下的 *I-V* 曲线; (b) 单根 CdS/PPY 纳米线在不同光照条件下的 *I-V* 曲线; (c)和(d)分别是 CdS 和 PPY 纳米线在不同光照条件下的 *I-V* 曲线(美国化学会授权, 文献[43])**

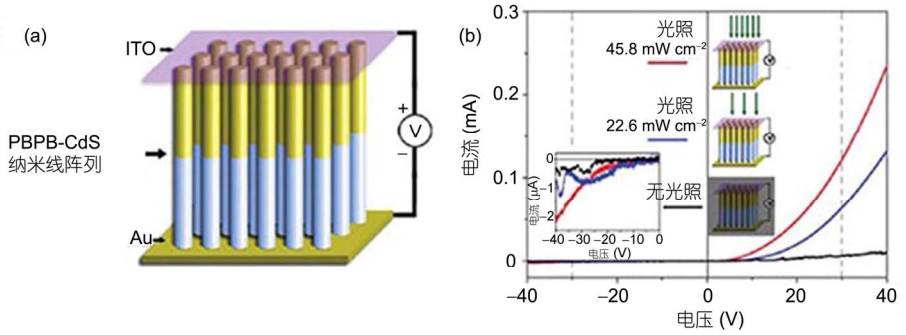



**图 10 (a) CdS/PBPB 纳米线阵列器件的示意图; (b) CdS/PBPB 纳米线阵列在不同光照条件下的 *I-V* 曲线(皇家化学会授权, 文献[44])**

异质结纳米阵列的二极管整流特性. 在外加 30 V 偏压的条件下, 选择了 3 种不同的光照强度(0, 22.6 和 45.8 mW $cm^{-2}$)检测到异质结纳米阵列的整流比分别达到 29.9, 116.2 和 129.7. 含有 CdS 成分的异质结纳米线在没有光照的条件下, 呈现出很大的电阻, 发现在白光照射下它们的导电性能得到了很大的改善. 究其原因, 作为有较高光和电活性的 CdS 分子, 由于其对光的敏感并在界面上与有机表面的充分接触, 产生了特有的光电响应信号. 我们利用这一奇特现象推测了, CdS 的光电响应特性必然有一定的选择性, 为此我们进行了研究, 并制备了 PANI(聚苯胺)/CdS 异质结纳米线阵列, 研究异质结纳米线对不同波长光源的选择性. 用 PANI 取代 PBPB 的目的有两个: 第一, PANI 没有光响应特性, 不会干扰实验的结果; 第二, PANI 的导电性远逊于 PBPB, 能够增加实验的灵敏度. 我们制备了 PANI/CdS 异质结纳米线阵列的器件[7]. 金电极与 PANI 相连作为底部电极, ITO 玻璃与 CdS 相连作为顶部电极(图 11(a)). 在无光照的条件下, 纳米线阵列依旧呈现出极大的电阻. 然后我们选择了 17 个不同波长的光源, 它们的波长从 254 nm

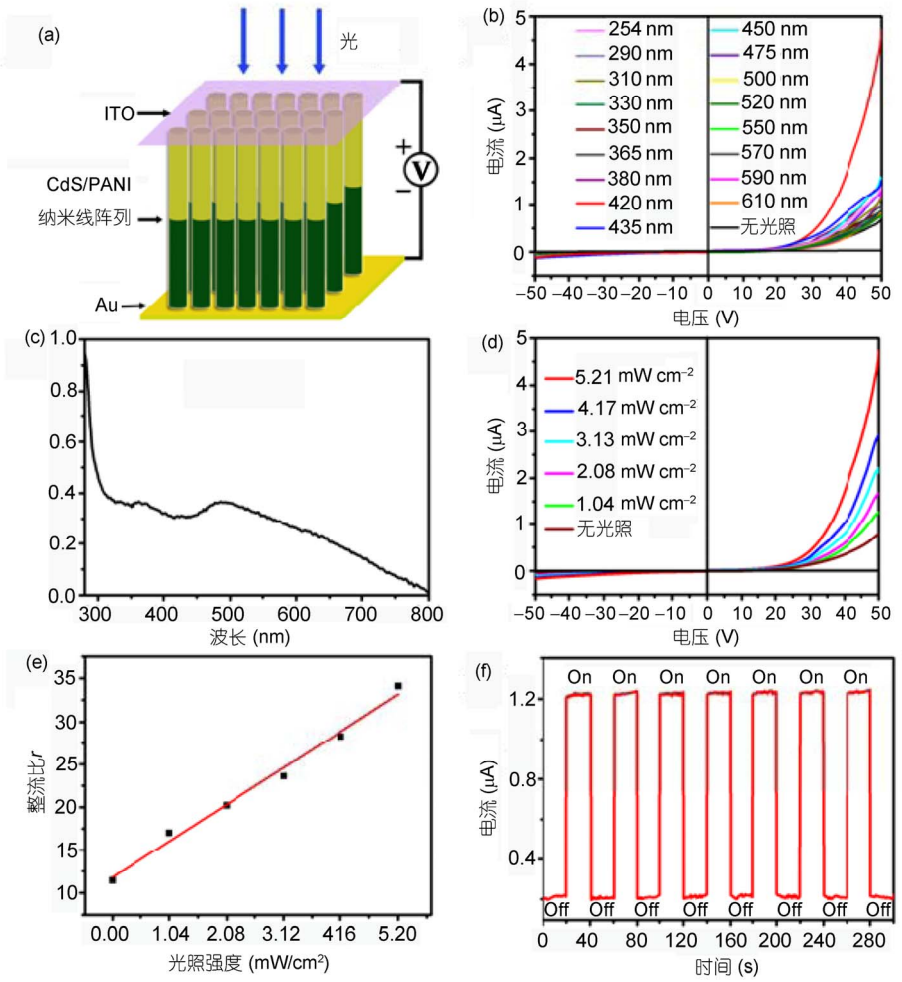



**图 11　(a) CdS/PANI 纳米线阵列器件的示意图; (b) CdS/PANI 纳米线阵列在不同波长光源照射下的 *I-V* 曲线; (c) CdS/PANI 纳米线的紫外吸收图谱; (d) 用 420 nm 的蓝光以不同光强照射 CdS/PANI 纳米线阵列后得到的 *I-V* 曲线; (e) 整流比与光照强度的实验曲线; (f) CdS/PANI 纳米线阵列器件对蓝光响应的循环曲线(美国化学协会授权，文献[7])**

覆盖到 610 nm, 在相同的光照强度下分别照射样品观察样品的光控二极管整流特性. 从图中可以看到, 用 420 nm 蓝光照射的样品具有远大于其他波长的整流比. 这表明, 此异质结纳米线阵列的光电响应特性具有很高的选择性. 通过调节 420 nm 蓝光的光照强度得到整流比相对于光照强度图, 经过数据拟合后发现两者呈一定的线性关系: $R$=4.13$E$+11.67($R$: 整流比; $E$: 光照强度). 有了这个线性的关系后, 我们就可以利用PANI/CdS 器件作为一个灵敏的蓝光检测器来探测蓝光的光照强度.

### 3.2　光伏性能

有机-无机杂化薄膜太阳能电池具有价格低廉、易于制备和稳定性高的特点, 因而备受关注. 目前, 一些研究者已经将目光转向单根 p-n 异质结纳米线的光伏特性. 因为 p-n 异质结纳米线拥有良好的控制结构和半导体特性, 使得它们成为具有重要潜力的高效光伏器件. Lieber 小组[53]制备了 p-type/intrinsic/n-type 型硅同质结硅纳米线, 并制备了光伏器件. 在模拟太阳光的光照强度下, 开路电压达到 0.29 V, 最大短路电流密度达到 3.5 mA $cm^{-2}$, 最大转化效率达到 0.5%. 我们制备了首个单根 CdS/PPY 异质结纳米线光伏器件, 并检测了它的光电转换性能(图 12)[9]. 图 12(a)显示的是 CdS/PPY 异质结纳米线产生光伏效应的原理图. 在光照条件下, CdS 产生光生载流子(空穴和电子), 在异质结界面附近被迅速分离并分别到

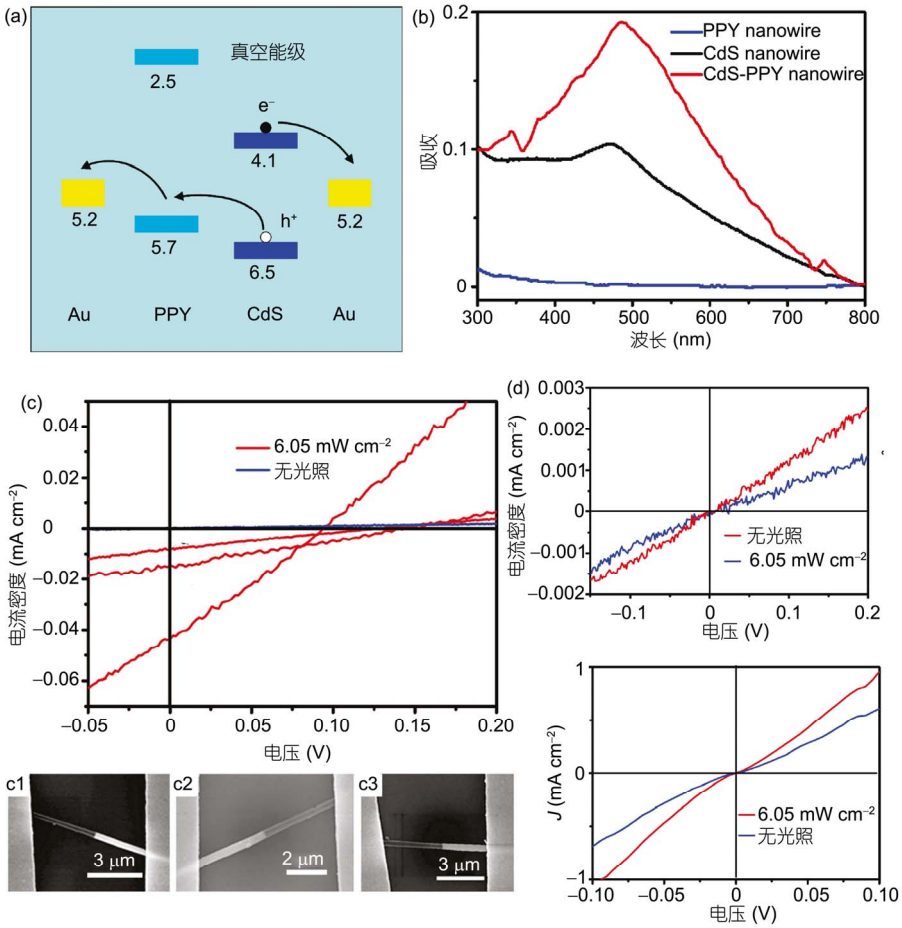



**图 12 (a) CdS/PPY 纳米线中各组分的能带示意图; (b) CdS, PPY 和 CdS/PPY 纳米线的紫外吸收图谱; (c) 3 个 CdS/PPY 单根纳米线器件在不同光照条件下的 *I-V* 曲线, 器件的长度分别为(a) 7.428 μm; (b) 6.922 μm 和(c) 6.597 μm; (d)和(e)分别是 CdS 和 PPY 纳米线在有/无光照下的 *I-V* 曲线(美国化学会授权, 文献[9])**

达两端的金电极产生电压. CdS/PPY 异质结纳米线具有较宽的吸收谱, 这有助于器件在可见光条件下工作, 并提高光电转化效率(图 12(b)), 我们仅用了远远低于太阳光模拟器的光强(6.05 mW $cm^{-2}$)测试了器件的效率, 获得的结果是最大光电转化效率达到 0.018%. 而在相同条件下, 独立的 CdS 和 PPY 单组分纳米线没有发现光伏特性.

### 3.3 场发射性能

低电压电子场发射器件被广泛地应用在微波功率放大、电子束刻蚀和显示器等领域, 因此备受关注. 我们研究了在铜片和银片表面生长的大面积 Cu-TCNQ和Ag-TCNQ纳米线阵列的场发射性能[47~50]. 测试发现它们的开启电场(发射电流密度达到 10 μA $cm^{-2}$时的外加电场)分别为3.13和2.58 V $\mu m^{-1}$. 并具有较高的电流密度, 是一类新颖的有机场发射材料, 研究还发现Cu-TCNQ和Ag-TCNQ还具有较小功函数, 比石墨烯等碳材料还要小, 因此, Cu-TCNQ和Ag-TCNQ异质结材料是很有潜力的场发射阴极材料. 如果改变生长条件还可以得到了Cu-TCNQ纳米墙阵列[49]和纳米管阵列[51], 我们也研究了场发射性能对形貌的依赖性, 这类纳米强和管状结构, 在外加8和12.2 V $\mu m^{-1}$的的电场下, 发射时能够产生10.9和7.15 mA $cm^{-2}$的电流密度, 比纳米线阵列的最大发射电流密度大了一个数量级, 作为场发射器件应用更具潜力.

通过控制生长条件, 可以制备两种不同的形貌的 CdS/PTH 异质结纳米线(图 13)[10]: 一是 CdS 和 PTH 头对头相连的纳米线, 另一种是 PTH 纳米线被 CdS 包覆形成了核/壳结构的纳米线. 我们制备了 4

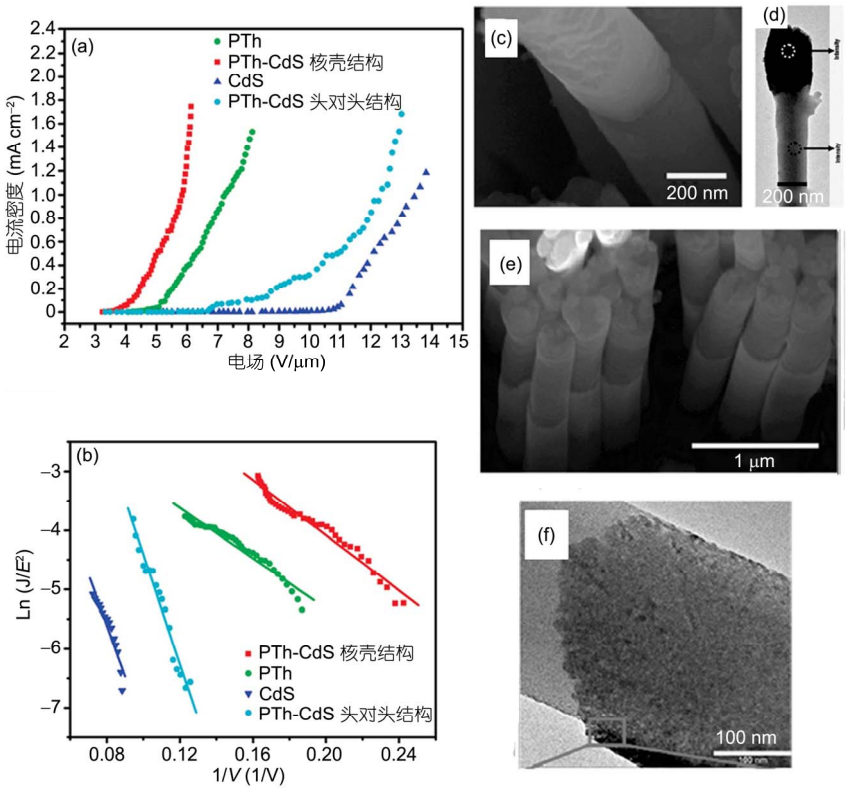



**图 13　CdS/PTH 异质结纳米线阵列的场发射图 (a) *J-E* 曲线图; (b) 对应的 *F-N* 曲线图; CdS/PTH 头对头异质结纳米线(c)的扫描电子显微镜图和(d)透射电子显微镜图; CdS/PTH 核壳结构异质结纳米线的(e)扫描电子显微镜图和(f)透射电子显微镜图 (美国化学会授权, 文献[10])**

个场发射器件, 研究了它们的场发射性能. 在实验过程中, 异质结纳米线中CdS的一端都直接与阴极板相连, 让PTH一端作为发射端. 如图13所示, 核壳结构的CdS/PTH异质结纳米线阵列展示了优良的场发射性能, CdS/PTH核/壳结构异质结纳米阵列之所以展示了优良场发射性能, 主要是因为核/壳结构壳壁较薄, 有利于尖端发射, 也增加了体系的有效发射面积. 而其3个器件都是以纳米线的顶端为发射端, 发射面积小导致效率低而CdS/PTH核/壳结构纳米线中CdS的壳壁也可以作为有效的发射端, 并且发射效率更高.

我们制备了PEDOT-co-T34bT, PEDOT和PT34bT纳米线阵列的样品[45], 并检测了它们的场发射性能. 从图14(a)中可以看出到, 3种纳米线阵列的开启电场分别为1.83 , 3.17和3.83 V μm$^{-1}$; 阈值电场分别为4.5, 4.83和5.03 V μm$^{-1}$. 共聚物纳米线具有最好的场发射性能, 并且每一种样品都具有较好的发射稳定性. 对3种纳米线阵列的样品做导电性能的测试(图14(d)), 结果发现共聚物纳米线阵列的电导率最高, PT34bT的导电性能最差. 在场发射过程中, 体系中电子的传输是否通畅将直接影响样品的场发射性能. 共聚物纳米线阵列的导电性能好, 所有它的场发射性能也是最好.

## 4　结论

本文介绍了在自组装低维无机/有机异质结纳米材料方面取得的研究进展. 我们用模板法制备一维有机-无机异质结纳米结构材料, 并着重研究单根纳米线的光电性能; 利用非模板法制备大面积的金属-有机电荷转移复合物, 着重研究了它们的场发射性能. 在 AAO 模板的辅助下, 以 n 型半导体 CdS 为无机材料, 配合不同的有机导电聚合物制备了一系列的单根有机-无机异质结纳米线材料. 我们首次成功制备了 CdS/PPY 有机-无机异质结纳米线, 研究了它的光电性能, 为纳米器件的应用开拓了新的发展方向. 通过调节实验参数, 有效地控制了异质结界面的面积, 为改善异质结纳米线的性能提供了新的思路. 通过设计新型的有机导电聚合物与 CdS 自组装, 使

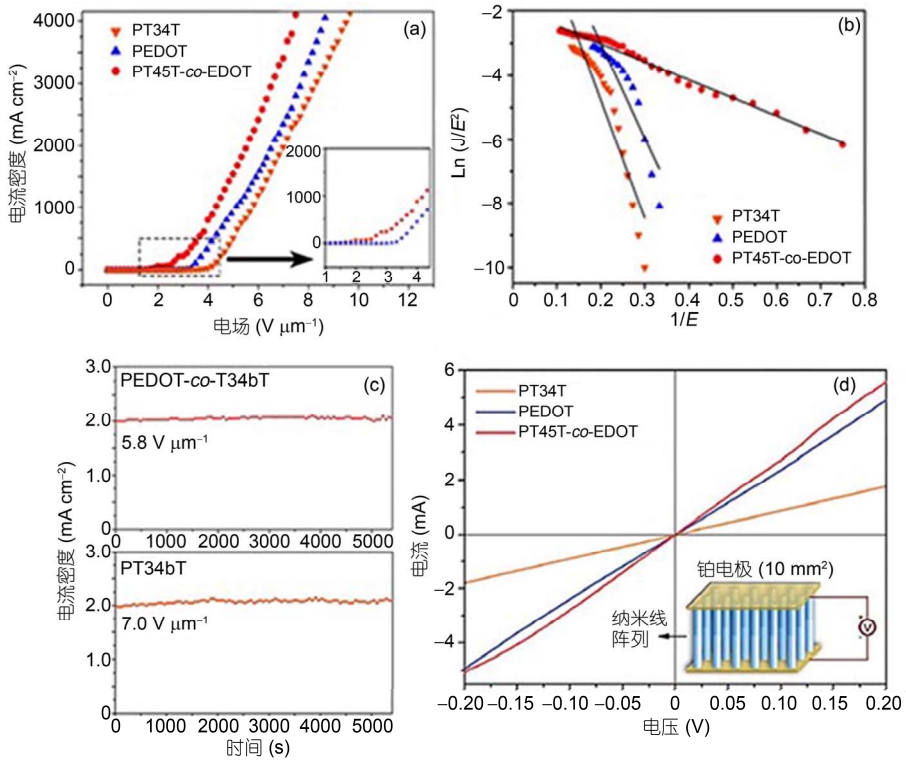



**图 14 (a) 3 种纳米线样品的场发射曲线图; (b) 对应的 *F-N* 曲线图; (c) PEDOT-co-T34bT 和 PT34bT 纳米线在不同发射电流密度下的稳定性曲线; (d) 3 种纳米线阵列的 *I-V* 曲线(英国皇家化学会授权, 文献[45])**

纳米线在同一个激发光源下能发出不同颜色的荧光, 改善和调控了异质结纳米线的光学性能. 利用 CdS 和高聚物纳米线的异质结效应对不同波长光源响应的选择性进行了系列研究, 发现了异质结对光的高的选择性, 制备了高灵敏的蓝光光探测器. 利用有机气-固相反应在无模板的情况下制备了大面积 Cu-TCNQ 异质杂化结构阵列, 并且对其生长进行了可控性研究, 通过调控晶体生长参数, 实现了纳米线、纳米墙和纳米管阵列 3 种不同的形貌的生长. 场发射的性能显示, 这些纳米线阵列具有较低开启电场和较大发射电流密度, 是一类潜在的和高应用价值的场发射器材料.

纳米异质结线具有多功能的特性, 这使得它们具有巨大的应用前景. 但是, 要进一步拓展异质结纳米线的应用还需解决以下 3 个瓶颈. 第一, 发展异质结构大面积、高有序阵列自组装方法学, 解决材料的大面积和大量制备问题; 第二, 单根异质结纳米线, 尤其是连接界面的形貌和尺寸的高效、准确表征以及本征性质研究; 第三, 控制异质结结构、尺寸、表面链接等问题, 获得结构和性能稳定的异质结阵列.

## 参考文献


1 Liu K, Nagodawithana K, Searson P C, et al. Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires. Phy Rev B, 1995, 51: 7381–7384

2 Bognitzki M, Hou H, Ishaque M, et al. Polymer, metal, and hybrid nano- and mesotubes by coating degradable polymer template fibers (TUFT Process). Adv Mater, 2000, 12: 637–640

3 Kovtyukhova N I, Kelley B K, Mallouk T E. Coaxially gated in-wire thin-film transistors made by template assembly. J Am Chem Soc, 2004, 126: 12738–12739

4 Robel I, Bunker B A, Kamat P V. Single-walled carbon nanotube-CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: Photoinduced charge-transfer interactions. Adv Mater, 2005, 17: 2458–2463

5 Wang W, Song L P, Ryou J H, et al. Growth of uniformly aligned ZnO nanowire heterojunction arrays on GaN, AlN, and Al0.5Ga0.5N substrates. J Am Chem Soc, 2005, 127: 7920–7923

6 Lin H, Liu H, Qian X, et al. Controlling the growth of low dimension nanostructures of an iridium complex. Dalton Trans, 2011, 40: 4397–4401

7 Lin H, Liu H, Qian X, et al. Constructing a Blue light photodetector on inorganic/organic p-n heterojunction nanowire arrays. Inorg Chem, 2011, 50: 7749–7753

8 Liu X, Li Y. One-dimensional hybrid nanostructures with light-controlled properties. Dalton Tran, 2009, 33: 6447–6457

9 Guo Y, Zhang Y, Liu H, et al. Assembled organic/inorganic p-n Junction interface and photovoltaic cell on a single nanowire. J Phys Chem Lett, 2009, 1: 327–330

10 Guo Y, Liu H, Li Y, et al. Controlled core-shell structure for efficiently enhancing field-emission properties of organic-inorganic hybrid nanorods. J Phy Chem C, 2009, 113: 12669–12673

11 Zheng H, Li Y, Liu H, et al. Construction of heterostructure materials toward functionality. Chem Soc Rev, 2011, 40: 4506–4524

12 Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. Science, 1996, 271: 933–937

13 Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. J Am Chem Soc, 1993, 115: 8706–8715

14 Someya T, Werner R, Forchel A, et al. Room temperature lasing at blue wavelengths in gallium nitride microcavities. Science, 1999, 285: 1905–1906

15 Gérard J M, Sermage B, Gayral B, et al. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. Phy Rev Lett, 1998, 81: 1110–1113

16 Tanaka K, Nakamura T, Takamatsu W, et al. Cavity-induced changes of spontaneous emission lifetime in one-dimensional semiconductor microcavities. Phy Rev Lett, 1995, 74: 3380–3383

17 Wang Z L. Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities. Adv Mater, 2000, 12: 1295–1298

18 Hu J, Odom T W, Lieber C M. Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. Acc Chem Res, 1999, 32: 435–445

19 Duan X, Huang Y, Cui Y, et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. Nature, 2001, 409: 66–69

20 Cui Y, Lieber C M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. Science, 2001, 291: 851–853

21 Shang-Guan Y G, Chen F, Zheng Q. Microstrucutre, morphology, crystallization and rheological behavior of impact polypropylene copolymer. Sci China Chem, 2012, 5:698–712

22 Huang Y, Duan X, Wei Q, et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. Science, 2001, 291: 630–633

23 Qian F, Li Y, Gradečak S, et al. Gallium nitride-based nanowire radial heterostructures for nanophotonics. Nano Lett, 2004, 4: 1975–1979

24 Clemens S, Schneller T, van der Hart A, et al. Registered deposition of nanoscale ferroelectric grains by template-controlled growth. Adv Mater, 2005, 17: 1357–1361

25 Huang Y, Duan X, Lieber C M. Nanowires for integrated multicolor nanophotonics. Small, 2005, 1: 142–147

26 Xin H, Kim F S, Jenekhe S A. Highly efficient solar cells based on poly(3-butylthiophene) nanowires. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5424–5425

27 Cheung K Y, Yip C T, Djurišić A B, et al. Long K-doped titania and titanate nanowires on Ti foil and FTO/quartz substrates for solar-cell applications. Adv Funct Mater, 2007, 17: 555–562

28 Leschkies K S, Divakar R, Basu J, et al. Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices. Nano Lett, 2007, 7: 1793–1798

29 Gong X, Yu T Z, Cao Y, et al. Larger open-circuit voltage polymer solar cells by poly(3-hexylthiophene) with multi-adducts fullerenes. Sci China Chem, 2012, 5: 743–748

30 Yang T B, Qin D H, Lan L F, et al. Inverted polymer solar cells with a solution-processed zinc oxide thin film as an electron collection layer. Sci China Chem, 2012, 5: 755–759

31 O'Brien G A, Quinn A J, Tanner D A, et al. Single polymer nanowire photodetector. Adv Mater, 2006, 18: 2379–2383

32 Wang K, Chen J, Zhou W, et al. Direct growth of highly mismatched type II ZnO/ZnSe core/shell nanowire arrays on transparent conducting oxide substrates for solar cell applications. Adv Mater, 2008, 20: 3248–3253

33 Tok Jeffrey B H, Bao Z N. Recent advance I flexible and stretchable electronics, sensors and power sources. Sci China Chem, 2012, 5: 718–725

34 Lauhon L J, Gudiksen M S, Wang D, et al. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. Nature, 2002, 420: 57–61
35 Zhang Y, Ichihashi T, Landree E, et al. Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. Science, 1999, 285: 1719–1722
36 Xue F H, Fei G T, Wu B, et al. Direct electrodeposition of highly dense Bi/Sb superlattice nanowire arrays. J Am Chem Soc, 2005, 127: 15348–15349
37 Wang Q, Wang G, Xu B, et al. Non-aqueous cathodic electrodeposition of large-scale uniform ZnO nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane. Mater Lett, 2005, 59: 1378–1382
38 Ostermann R, Li D, Yin Y, et al. $V_2O_5$ Nanorods on $TiO_2$ nanofibers: A new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning and calcination. Nano Lett, 2006, 6: 1297–1302
39 Mieszawska A J, Jalilian R, Sumanasekera G U, et al. The synthesis and fabrication of one-dimensional nanoscale heterojunctions. Small, 2007, 3: 722–756
40 Park S, Lim J H, Chung S W, et al. Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles. Science, 2004, 303: 348–351
41 Lahav M, Weiss E A, Xu Q, et al. Core-shell and segmented polymer-metal omposite nanostructures. Nano Lett, 2006, 6: 2166–2171
42 Cao H, Tie C, Xu Z, et al. Array of nickel nanowires enveloped in polyaniline nanotubules and its magnetic behavior. Appl Phy Lett, 2001, 78: 1592–1594
43 Guo Y, Tang, Q, Liu H, et al. Light-controlled organic/inorganic p−n junction nanowires. J Am Chem Soc, 2008, 130: 9198–9199
44 Chen N, Qian X, Lin H, et al. Synthesis and characterization of axial heterojunction inorganic-organic semiconductor nanowire arrays. Dalton Trans, 2011, 40: 10804–10808
45 Chen N, Qian X, Lin H, et al. Growing uniform copolymer nanowire arrays for high stability and efficient field emission. J Mater Chem, 2012, 22: 11068–11072
46 Lei Y, Liao Q, Fu H, et al. Orange-blue-orange triblock one-dimensional heterostructures of organic microrods for white-light emission. J Am Chem Soc, 2010, 132: 1742–1743
47 Liu H, Zhao Q, Li Y, et al. Field emission properties of large-area nanowires of organic charge-transfer complexes. J Am Chem Soc, 2005, 127: 1120–1121
48 Ouyang C B, Liu H B, Qian X M, et al. Field emission and electrical bistable properties of CuTCPQ nanostructures. Dalton Trans, 2011, 40: 3553–3557
49 Cui S, Li Y, Guo Y, et al. Fabrication and field-emission properties of large-area nanostructures of the organic charge-transfer complex Cu-TCNAQ. Adv Mater, 2008, 20: 309–313
50 Liu H, Cui S, Guo Y, et al. Fabrication of large-area hybrid nanowires arrays as novel field emitters. J Mater Chem, 2009, 19: 1031–1036
51 Liu H, Liu Z, Qian X, et al. Field emission and electrical switching properties of large-area CuTCNQ nanotube arrays. Cryst Growth Design, 2009, 10: 237–243
52 Huang C, Li Y, Song Y, et al. Ordered nanosphere alignment of porphyrin for the improvement of nonlinear optical properties. Adv Mater, 2010, 22: 3532–3536
53 Kempa T J, Tian B, Kim D R, et al. Single and tandem axial p-i-n nanowire photovoltaic devices. Nano Lett, 2008, 8: 3456–3460