

中国科大设计合成出新型多形体硫化物半导体纳米异质结

近日，中国科学技术大学教授俞书宏课题组与李震宇课题组合作，在多形体硫化物半导体的设计合成及光电转换应用方面取得了新进展。研究成果以封面论文发表在9月26日出版的《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc. 2016,138(39), 12913-12919)上，并被JACS Spotlights选为研究亮点。

新颖的纳米晶材料的合成及其形成机理是目前胶体湿化学方法合成纳米晶研究的重点。硫化铜(Cu_{2-x}S)是一类传统的半导体材料，随着 x 值的变化呈现出不同的晶体结构，当 x 值增加时，其禁带宽度减小，表面等离子共振效应增强，从而由半导体性向金属性转变。人们对于单一组分和不同物相的 Cu_{2-x}S 的研究已经做了大量工作。目前纳米异质结的合成受到广泛关注，因为它能够集成不同材料组分的优势而获得优于单一组分的协同效应。相比之下，有关多形体纳米异质结的研究则相对较少，如果能将半导体性的 Cu_{2-x}S 和金属性的CuS复合在一起，有望使其表现出更奇特的性质。

为了实现这一目标，研究人员发展了胶体湿化学“前驱物诱导”方法首次成功制备了一种独特多形体异质结 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -CuS，即把一维半导体性的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和二维金属性的CuS复合在一起，以形成特殊的“自相互作用”界面。在合成过程中，前驱物 $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 起到至关重要的作用，它可诱导和控制 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 至CuS的相变过程，使形成的硫化铜多形体 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -CuS纳米异质结可以稳定存在。这种独特的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -CuS纳米异质结可有效吸收太阳光的可见和近红外区域。通过密度泛函理论计算表明，这种特殊的界面可以构筑类似于“金属-半导体”界面结构，从而构筑了类似于type-II异质结构，有效促进了体系中电子和空穴的分离，显著提升了该体系材料的光电转换性能。

这种基于前驱物诱导合成硫化物异质纳米结构的方法，有助于人们精确控制纳米材料的结构和深入理解其形成机理。同时，这种无贵金属参与的异质纳米结构的合成策略，将为提升和优化传统半导体的光电转换性能提供新的思路。

此前，俞书宏课题组还发现了有机膦与 Ag^+ 和 Bi^{3+} 配位络合进而在高温下被还原为银单质和铋单质的现象，据此发展了一种基于有机膦作用下的银基和铋基纳米晶及其异质纳米结构的通用合成方法，成功合成了 Ag 、 Bi 、 $\text{Ag-Ni}_3\text{S}_2$ 、 Ag-ZnS 、 Ag-AgInS_2 、 Ag-Bi 及 $\text{Bi-Cu}_7\text{S}_4$ 等一系列银基和铋基纳米材料，这对于胶体纳米晶的合成方法来说是一个有力的补充。研究人员发现，银和铋的硫族化合物在有机胺中存在溶解平衡，根据路易斯软硬酸碱理论，溶液中的有机膦可以与 Ag^+ 和 Bi^{3+} 配位络合，打破其溶解平衡，释放出更多 Ag^+ 和 Bi^{3+} ，进而在高温下被有机胺还原成银和铋的单质。通过这种方法合成的纳米晶和异质结在催化、光电转化、生物传感等领域都有着潜在的应用价值。相关研究结果发表在《美国化学会志》上(J. Am. Chem. Soc. 2015,137(16),5390-5396)。

上述研究工作得到国家自然科学基金委创新研究群体、国家自然科学基金重点基金、国家重大科学研究计划、中科院前沿科学重点研究项目、苏州纳米科技协同创新中心、中科院纳米科学卓越创新中心、合肥大科学中心卓越用户基金的资助。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/99556.html>