

## 一种新的电化学方法制备 CdS 纳米线阵列\*

王银海<sup>1</sup> 许彦旗<sup>2</sup> 蔡维理<sup>2</sup> 牟季美<sup>2</sup>

(1 安徽大学物理系, 合肥 230039; 2 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要** 用一种新的电化学方法在多孔氧化铝模板中制备了 CdS 纳米线阵列体系, 并用 XRD、TEM 对样品进行表征, 结果显示 CdS 纳米线为立方相和六方相的多晶混合结构, 对沉积机理进行了讨论. 荧光光谱测量显示 CdS 纳米线阵列体系有三个强的紫外发光带和一个黄绿发光带. 该文所使用的方法可以用来在氧化铝模板中制备其它材料的纳米线阵列体系.

**关键词:** 模板合成, 氧化铝, 硫化镉, 纳米线阵列

**中图分类号:** O646

II-VI族半导体化合物, 因其具有优异的物理特性, 被广泛应用在发光与显示装置<sup>[1-3]</sup>、激光与红外探测<sup>[4]</sup>、光敏传感器和光催化<sup>[5-6]</sup>等领域, 受到材料学家的普遍关注. 随着现代微电子技术的发展, 各种光电子器件的微型化对材料科学提出了更高的要求, 特别是研究低维材料为主要内容的纳米材料科学是当前材料研究最活跃最热门的学科之一, 如量子点、量子线等.

CdS 是 II-VI族化合物半导体中研究得较多的材料, 它是一种直接带隙半导体材料, 室温体相材料的带隙为 2.43 eV. 早在八十年代初, Brus 等<sup>[7-10]</sup>系统地研究了 CdS 纳米粒子的一些与块体不同的特性, 发现 CdS 胶体的吸收边和光致发光峰随颗粒尺寸的减小向短波方向移动(蓝移), 并从理论上给出了解释. Ramsden 等<sup>[11]</sup>通过镉盐与 H<sub>2</sub>S 在乙腈和水的混合液中制备了 CdS 纳米粒子, 发现当水的含量从 0.6% 增加到 4.0% 时, CdS 颗粒的直径从 1.5 nm 增加到 2.3 nm, 同时带隙从 2.5 eV 减少到 2.3 eV, 并研究了体系的光致发光. Wang 等<sup>[12-13]</sup>报导了沸石、聚合物和玻璃中 CdS 纳米微晶的光致发光特性, 结果证实 CdS 微晶的光致发光光谱依赖于样品的制备条件. 其光致发光存在两个宽发光带, 高能发光带(400 ~ 500 nm)为带间发光, 低能发光带

(500 ~ 700 nm)为微晶的表面态、杂质与缺陷的发光.

多孔氧化铝由于其独特的有序孔洞结构, 近来被广泛用作一种模板, 通过化学和物理的方法在其孔洞中组装金属纳米线和半导体纳米线等得到有序纳米线阵列体系. Routkevitch 等<sup>[14]</sup>利用电化学方法直接在孔洞中沉积 CdS 纳米线. 他们把 0.055 mol · L<sup>-1</sup> CdCl<sub>2</sub> 和 0.19 mol · L<sup>-1</sup> 的单质 S 分散在二甲亚砜中, 在 100 ~ 160 °C, 30 ~ 50 V 的交流电压下, CdS 纳米线沉积在氧化铝的孔洞中. Xu 等<sup>[15]</sup>在氧化铝模板中利用直流电沉积的方法制备 CdS 纳米线, 所用的电解液是包含有 CdCl<sub>2</sub> 和元素 S 的二甲亚砜溶液, 他们发现离子的稳定扩散过程对 CdS 纳米线的制备非常重要. Li 等<sup>[16]</sup>使用另外一种方法在氧化铝孔洞中沉积 CdS 纳米线, 即首先在氧化铝模板的孔洞中注入醋酸镉溶液, 然后在烘箱中干燥, 接着又用同样的方法在氧化铝的孔洞中注入硫代乙酰胺, 然后在烘箱中慢慢干燥, 利用硫代乙酰胺缓慢释放的 H<sub>2</sub>S 与 Cd<sup>2+</sup> 离子反应生成 CdS 沉淀, 利用氧化铝模板的限域作用制备 CdS 纳米线.

所有这些制备工艺都较复杂, 本文报告一种新的简单的电化学方法在氧化铝模板中制备 CdS 纳米线, 并对沉积机理进行了讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和有序氧化铝模板的制备

利用二次氧化法制备多孔氧化铝模板. 将纯度为 99.999% 高纯铝片裁剪成直径大约为 1 cm 的圆片, 在  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的草酸溶液中氧化 4 h, 温度恒定在  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 电压为 40 V. 然后把表面有一层氧化铝膜的铝片放入 1.5% 铬酸和 0.6% 磷酸混合液中除去表面的氧化层, 然后重新进行阳极氧化 12 h, 条件与第一次相同. 用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CuCl}_2$  溶液除去没有氧化的金属铝, 接着把氧化铝膜孔洞封闭的一面漂浮在 5% 的磷酸水溶液上, 大约经过 20 min, 封闭的孔被打开. 得到孔径为 50 nm, 厚度为  $50 \mu\text{m}$  的多孔氧化铝模板. 所用试剂均为分析纯, 用蒸馏水配制成所需浓度.

### 1.2 电化学沉积 CdS 纳米线

把已经通孔的氧化铝模板固定在自制的电解槽中间隔板的小孔上, 在电解槽的两边分别倒入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CdSO}_4$  水溶液, 在电解槽的两个石墨电极上施加直流电压, 装有  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液的一端为阴极, 装有  $\text{CdSO}_4$  溶液的一端为阳极. 在接通电流一定时间后就会在氧化铝模板的孔洞里沉积出 CdS, 这时可以观察到氧化铝模板的颜色会发生变化.

### 1.3 样品测试

样品 XRD 测定采用日本理工 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪. 射线源为  $\text{Cu K}\alpha$ . 测试时的扫描速度为  $0.02(^{\circ}) \cdot \text{s}^{-1}$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $10 \sim 70^{\circ}$ . CdS 纳米线的形貌是在 Hitachi-800 透射电镜上观测, 加速电压为 200kV. 电镜样品制备时是把含有 CdS 纳米线的碎片放在带有碳膜的铜网上, 然后用 10%  $\text{NaOH}$  溶去氧化铝模板, 而让 CdS 纳米线留在铜网上. 光致发光是在 Hitachi 850 荧光光谱仪上测试, 激发波长为 250 nm, 滤波片为 310 nm, Xe 灯为激发光源.

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样结构和表征

图 1 为制备的  $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  组装体系的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 除了非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和金属铝的衍射峰外, 其它几个衍射峰可以归结为 CdS 的衍射峰. 通常 CdS 有两种晶体结构: 六方纤锌矿结构(晶

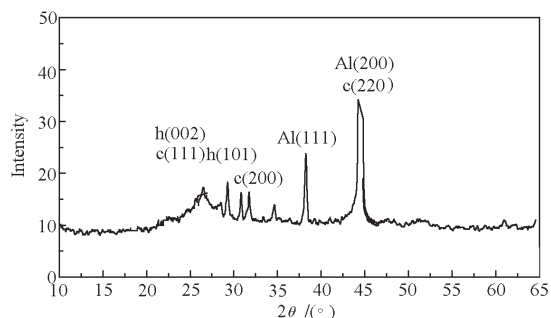


图 1 CdS 纳米线阵列 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of CdS nanowire arrays

h) hexagonal CdS; c) cubic CdS

格常数为  $a = 0.41368 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6757 \text{ nm}$ ) 和立方闪锌矿结构(晶格常数为  $0.5820 \text{ nm}$ ), 对应的衍射峰分别标在图中. 这说明用这种方法可以在氧化铝模板中沉积 CdS, 并且沉积的 CdS 是立方相和六方相的混合, 这一结果与文献<sup>[17]</sup>一致.

图 2 是 CdS 纳米线的透射电镜图, 从图 A 中可以看到 CdS 分散在非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中, 呈现为直径大约为 50 nm 的纳米线, 直径大小分布很窄, 与氧化铝孔径基本相同. 图 B 显示在没有研磨的样品中溶去氧化铝模板后纳米线呈现束状. 图 C 是高放大倍数的照片, 从中可以清楚看出 CdS 纳米线. 图 D 为选区电子衍射图, 直径大的衍射环对应立方 CdS 的 (220) 面和六方 CdS 的 (110) 面, 直径小的衍射环对应立方 CdS 的 (111) 面和六方 CdS 的 (002) 面. 这表明所制备的 CdS 纳米线是一种多晶结构.

### 2.2 沉积机理讨论

由于所制备的 CdS 纳米线采用的是分立的两个电解槽, 在电解槽中分别装有不同的电解液, 两种电解液中间用多孔氧化铝模板隔开, 如果两边的离子要向另一边扩散, 它们只能通过氧化铝模板的孔道. 所以在实验前要保证氧化铝孔洞中无空气, 这一点很重要, 否则空气在孔道中形成气栓, 使两边离子无法扩散. 当对两种溶液加上电压时, 阳离子和阴离子分别在电场作用下向两边扩散,  $\text{Cd}^{2+}$  离子沿着电场的方向运动,  $\text{S}^{2-}$  离子逆着电场的方向运动, 两种离子在孔洞中相遇形成 CdS 沉积在孔洞中. 随着离子的不断扩散, CdS 不断沉积在氧化铝的孔道中, 经过一段短暂的时间后, CdS 将堵塞氧化铝的孔洞, 进一步的沉积将是  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  离子在 CdS 内部扩散或在形成的 CdS 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面的扩散<sup>[18]</sup>. 在

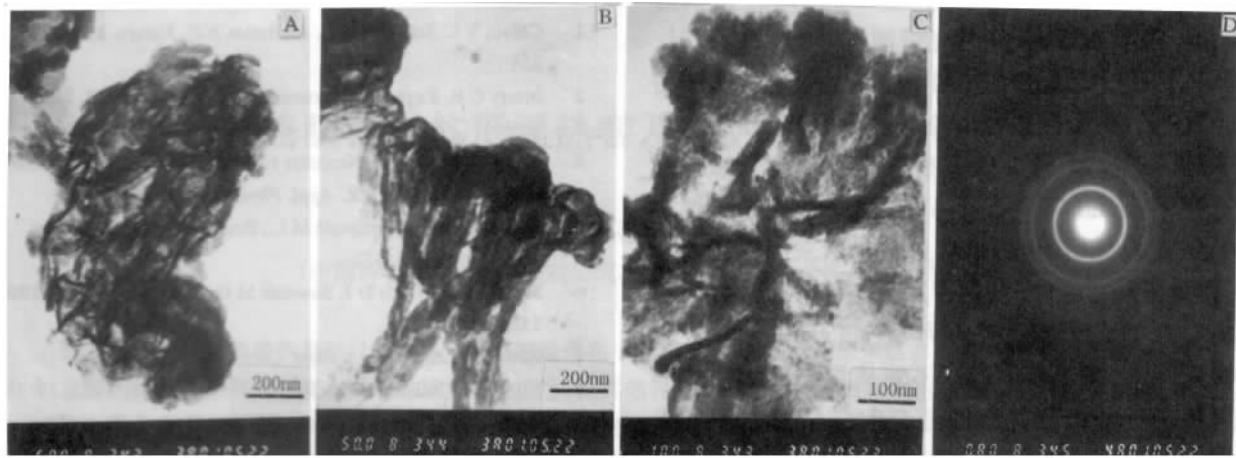


图2 CdS 纳米线阵列透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of CdS nanowire arrays

A) CdS nanowires (magnifications  $5 \times 10^4$ ), B) CdS nanowires (magnifications  $5 \times 10^4$ ),  
C) CdS nanowires arrays (magnifications  $1 \times 10^5$ ), D) Diffraction patterns of CdS nanowire arrays

这两种扩散机制中,界面扩散可能是主要方面,离子在固体内部的扩散速度是很慢的,而在界面由于存在很多缺陷,这些缺陷的存在有利于离子的扩散.在  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  两种离子的扩散过程中,由于  $\text{Cd}^{2+}$  的半径小于  $\text{S}^{2-}$  的半径,所以  $\text{Cd}^{2+}$  的扩散速度远大于  $\text{S}^{2-}$  的扩散速度,导致 CdS 的生长朝着  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液一边,当沉积时间足够长时,可以在氧化铝的表面看见生长出孔洞的 CdS. 由于 CdS 的沉积是依赖于离子的扩散,在电沉积时适当增加电解液的温度、电压有利于 CdS 在孔洞中的沉积. 用这种方法制备纳米线阵列可以通过调节沉积时间和电压等因素来控制纳米线的长度,利用氧化铝模板孔径的限域作用可以控制纳米线的直径,改变氧化铝模板的孔径可以得到不同直径的纳米线,所以这种方法是一种非常便利的制备纳米线阵列的方法.

### 2.3 光致发光特性

图3显示 CdS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  组装体的光致发光谱.从图中可以看出,在 350~550 nm 波长范围内有一个很强、很宽的荧光发射,其中可以分为四个发光带,对应的峰位分别为 360、380、410 和 510 nm. CdS 纳米材料的光致发光特性被广泛研究. Nanda 等<sup>[19]</sup>研究了 CdS 纳米晶的光致发光,发现两个发光带,其中一个峰位在 2.18 eV,另一峰位在 1.74 eV,这两个发光带分别来源于禁带中的浅缺陷能级和深缺陷能级. Jaskolski 等<sup>[20]</sup>研究了 CdS 颗粒的形状对发

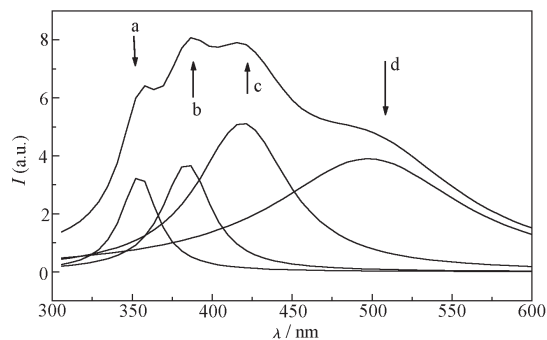


图3 CdS 纳米线光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence of CdS nanowire arrays

a, b, c and d indicate the photoluminescence peaks of CdS nanowire arrays, respectively

光的影响,半球形量子点导致发光峰蓝移. 在 CdS 中掺杂是改变 CdS 发光的有效方法,在 CdS 中掺  $\text{Mn}^{2+}$  的发光研究表明,离子掺杂以后改变了发光的途径,表面态的存在有利于掺杂的  $\text{Mn}^{2+}$  离子的发光. Moore 等<sup>[21]</sup>研究了加入  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子的 CdS 的带边发射显著增强. 通常制备的 CdS 纳米粒子在室温发光很弱,甚至根本不能观察到发光,很多 CdS 的发光是在低温下测量的. 我们制备的 CdS 纳米线是通过电沉积的方法制备的,在制备过程中由于离子的扩散,必然在 CdS 纳米线中存在很多缺陷. 由于扩散主要是  $\text{Cd}^{2+}$  离子,所以制备的纳米线相当于  $\text{Cd}^{2+}$  掺杂,强的发光现象可能与  $\text{Cd}^{2+}$  离子有关.

CdS 块体材料的带隙为 2.43 eV, 对应波长为 512 nm, 位于 500 nm 峰发光带源于 CdS 带边发射, 可以认为是价带上的空穴和一个浅能级上的电子的复合发光. 在发射谱中 360、380 和 410 nm 的发光带来源还不清楚, 这几个发射带能量远大于 CdS 带隙宽度. Pethkar 等<sup>[22]</sup>报导 4 nm 的 CdS 纳米颗粒在 410 nm 的发光带, 认为该发射带仍然来源于带边发射, 因量子尺寸效应, 发射带发生蓝移. 由于我们制备的 CdS 纳米线的直径约为 50 nm, 量子尺寸效应不明显, 所以发光峰 a、b、c 不能从量子尺寸效应得到解释. 一种可能的原因是 Cd<sup>2+</sup> 在扩散过程中进入氧化铝模板的结构中而构成的一种氧化铝中 Cd<sup>2+</sup> 掺杂的缺陷发光. 这还有待证实.

### 3 结 论

用一种新的电化学方法在氧化铝模板中制备了 CdS 纳米线, 得到 CdS 纳米线阵列体系. 这种方法可以很容易通过电压和沉积时间等参数来控制纳米线的长度, 可以通过氧化铝模板孔洞的直径来限制纳米线的直径. XRD 测试显示纳米线是立方相和六方相的多晶混合结构; TEM 测试显示纳米线的直径与氧化铝模板的孔径一致. 光致发光测试显示纳米线有四个发光峰, 分别在 360、380、410 和 510 nm. 510nm 的发光峰是由于 CdS 带间发射产生的, 360、380 和 410 nm 发光峰可能来源于纳米线中 Cd<sup>2+</sup> 掺杂氧化铝的缺陷发光.

## A New Method to Prepare CdS Nanowire Arrays\*

Wang Yin-Hai<sup>1</sup> Xu Yan-Qi<sup>2</sup> Cai Wei-Li<sup>2</sup> Mo Ji-Mei<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> Department of Physics of Anhui University, Hefei 230039;

<sup>(2)</sup> Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** CdS nanowire arrays were prepared by a new electrochemical method. XRD and TEM measurements show that CdS nanowires were composed of cubic and hexagonal phases, and the mechanism of deposition was discussed based on ion diffusion. The length of the nanowire can be controlled by electrochemical deposition time and the diameter can be controlled by the aperture of porous alumina template. The method of depositing nanowires on alumina template is a general route for preparing other nanowire arrays. The photoluminescence measurements show that CdS nanowires have three ultraviolet luminescence bands and one yellow-green luminescence band.

**Keywords:** Template synthesis, Alumina, Cadmium sulfide, Nanowire arrays

Received: January 22, 2002; Revised: April 4, 2002. Correspondent: Wang Yin-Hai (E-mail: yhwang@mars.ahu.edu.cn). \* The Project Supported by NSFC(19974041) and National Major Project for Fundamental Research(1999-0645-01)

## References

- Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, **1994**, **370**: 354
- Murry C B, Kagan C R, Bawendi M G. *Science*, **1995**, **270**: 1335
- Klein D L, Roth R, Lim A K L. *Nature*, **1997**, **389**: 699
- Heske C, Winkler U, Neureiter H, Sokolowski M, Fink R, Umbach E, Jung C, Bressler P R. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**: 1022
- Bawendi M G, Steigerwald M L, Brus L E. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, **41**: 477
- Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 8706
- Rossettl R, Brus L E. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 4470
- Rossetti R, Nakahara S, Brus L E. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **79**: 1086
- Rossetti R, Ellison J L, Gibson J M, Brus L E. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **80**: 4464
- Brus L E. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 2555
- Ramsden J J, Webber S E, Graetzel M. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 2740
- Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 4988
- Wang Y, Suna A, Mchugh J. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 6927
- Routkevitch D, Bigioni T, Moskovits M, Xu J M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 14037
- Xu D S, Xu Y J, Chen D P, Guo G L, Gui L L, Tang Y Q. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**: 520
- Li Y, Xu D S, Zhang Q M, Chen D P, Huang F Z, Xu Y J, Guo G L, Gu Z N. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 3433
- Li Y D, Liao H W, Fan Y, Li L Q, Qian Y T. *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, **58**: 87
- Nagai M, Nishino T. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**: L49
- Nanda K K, Sahu S N. *Solid State Comm.*, **1999**, **111**: 671
- Jaskolski W, Planelles J, Peris G. *Phys. E*, **1999**, **4**: 176
- Moore D E, Patel K. *Langmuir*, **2001**, **17**: 2541
- Pethkar S, Patil R C, Kher J A, Vijayamohan K. *Thin Solid Films*, **1999**, **349**: 105