

文章编号: 1006-3471(2004)02-0154-05

有序 CdS 纳米线阵列的制备和光学特性

孙 岚, 林昌健 *

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用直流电沉积法在多孔氧化铝模板中制备了高度有序的 CdS 纳米线阵列, 并由 XRD、Raman、SEM、TEM 和 HRTEM 等进行物理化学表征. 结果表明, 沉积在多孔氧化铝模板中的 CdS 呈六角结构, c 轴沿孔长度方向定向生长. 紫外吸收光谱研究表明, 随着纳米线尺寸的减小, 纳米线阵列的吸收边向短波长方向移动, 荧光光谱测量显示, CdS 纳米线阵列的荧光强度高于氧化铝模板, 而且在可见光区的荧光特性与激发波长无关.

关键词: 多孔氧化铝模板; 直流电沉积; CdS; 光学特性

中图分类号: O 646

文献标识码: A

一维半导体纳米线阵列因其在纳米器件领域潜在的重要应用吸引了研究者们极大的兴趣^[1~5], 在这方面, 如何获得高度有序的半导体纳米线阵列是十分重要的. 作为重要的宽禁带 - 族半导体之一的 CdS, 在光发射二极管、太阳能电池或其它光电器件上有着难以估量的应用前景. 到目前为止, 已经发展了诸如在多孔氧化铝模板中电化学沉积 (ED)^[6, 7] 和化学浴 (CBD)^[8] 等技术合成 CdS 纳米线阵列. 本文采用直流电沉积法在多孔氧化铝模板中制备 CdS 纳米线阵列, 并由 XRD、SEM 和 TEM、HRTEM 等进行物理化学表征, 同时研究了该 CdS 纳米线阵列的紫外可见吸收和荧光光谱特性.

1 实验部分

1.1 CdS 纳米线阵列的制备

采用两步法分别以 1.2 mol/L H_2SO_4 和 0.3 mol/L $H_2C_2O_4$ 为电解液制备孔径相应为 20 nm 和 60 nm 的多孔氧化铝模板. 用饱和 $HgCl_2$ 溶液除去未被氧化的金属铝, 接着用 5 % H_3PO_4 除去孔洞底部的阻挡层, 最后在模板的一面沉积一层金膜作为导电接触.

电沉积在含有 0.055 mol/L $CdCl_2$ 和 0.19 mol/L S 的二甲亚砜 (DMSO) 的电解液中进行. 沉积温度为 110 °C, 直流电流密度为 2.5 mA/cm². 电沉积完成后, 将样品立即放入热的 DM-SO 中冲洗, 然后依次用丙酮和去离子水清洗, 最后在室温干燥.

收稿日期: 2003-09-14

*通讯联系人, Tel: (86-592) 2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(1130-K16002)资助

1.2 形貌及结构表征

样品的 XRD 测试采用 D/MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司). CdS 纳米线的形貌在 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜和 TECNAI F-30 高分辨电子显微镜上观测.

1.3 光学特性测试

用 CARY 5000 分光光度计测量 CdS 纳米线阵列的紫外吸收光谱,用 HITACHI F-4500 荧光光谱仪测量 CdS 纳米线阵列的光致发光.

2 结果与讨论

2.1 CdS 纳米线的结构和形貌

图 1 为制备的 CdS 纳米线的 XRD 图谱. 可以看出, CdS 纳米线具有六方纤锌矿结构. Au 来自 CdS 底部的 Au 导电膜.

图 2 为 CdS 纳米线的 SEM 和 TEM 图. 如图所见, 该 CdS 纳米线尺寸均匀、有序, 直径为 60 nm, 与所用的多孔氧化铝模板的孔径相当.

CdS 纳米线的 EDAX 图谱见图 3. 图中显示出很强的 Cd 和 S 的峰, 定量分析表明该纳米线的 Cd 和 S

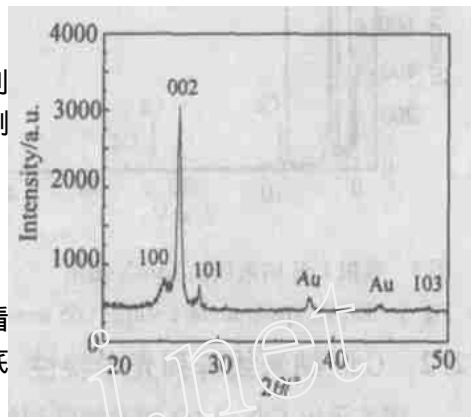


图 1 CdS 纳米线 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of CdS nanowire arrays

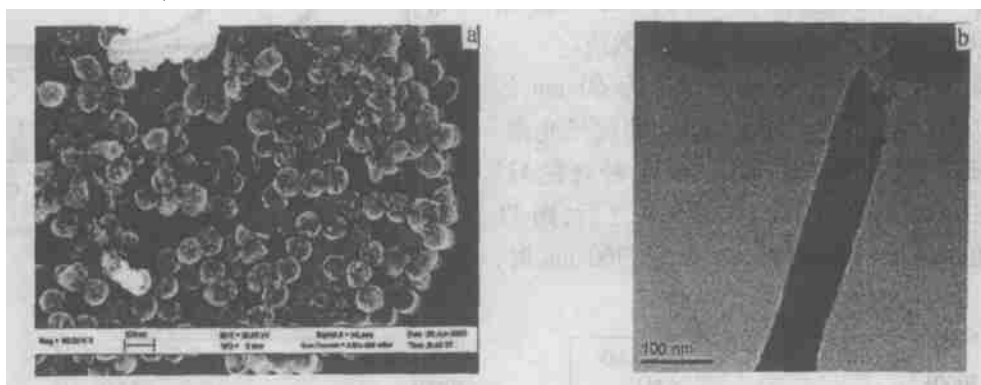


图 2 CdS 纳米线的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

Fig. 2 The SEM (a) and TEM (b) images of CdS nanowire deposited in the template with pore diameters of 60 nm

的化学计量比为 1:1. 其中 O 峰是由于 CdS 暴露于空气中氧化而产生的, 而 C 峰和 Cu 峰则是从支撑 CdS 的 Cu 网带引入的.

图 4 为直径 60 nm 的单根 CdS 纳米线的 HRTEM 照片, 经测量, 其晶面间距为 0.32 nm, 相应于六方 CdS 的 (101) 面. 此外, 二维晶格像显示该 CdS 纳米线乃为单晶.

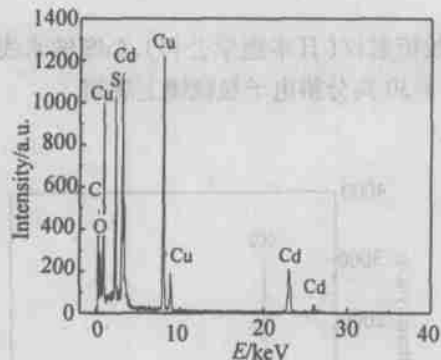


图3 单根 CdS 纳米线的 EDAX 图谱

Fig. 3 EDAX spectrum of a single CdS nanowire



图4 单根 CdS 纳米线的 HRTEM 图

Fig. 4 HRTEM images of a single CdS nanowire

2.2 CdS 纳米线阵列光学特性

图 5 示出 CdS/ AAO 纳米线阵列的吸收光谱. 如图, 直径 60 nm 的 CdS/ AAO 纳米线阵列的起始吸收位于 480 nm, 这相对于 CdS 体相的起始吸收, 约蓝移 40 nm (CdS 体相带隙室温下为 520 nm). 直径 20 nm 的 CdS/ AAO 纳米线阵列的起始吸收位于 380 nm, 较直径 60 nm 的 CdS/ AAO 纳米线阵列蓝移 100 nm, 呈明显的量子效应.

图 6 为不同激发波长下直径为 60 nm 的 CdS/ AAO 纳米线阵列和空白 AAO 的荧光光谱. 当激发波长为 325 nm 时, AAO 的 PL 峰处在 425 nm. 而在 AAO 内组装了 CdS 纳米线之后, 则 PL 峰出现在 440 nm 处. 当激发波长为 360 nm 时,

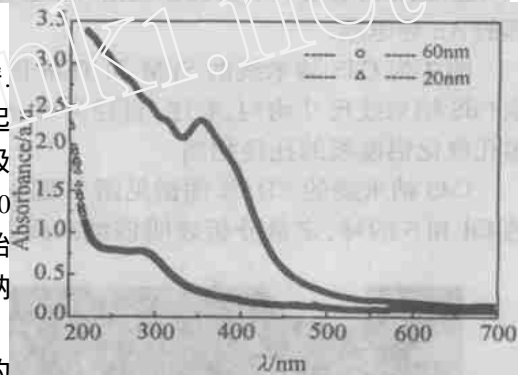


图5 不同尺寸的 CdS 纳米线阵列的吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum of the CdS nanowire arrays with different diameters

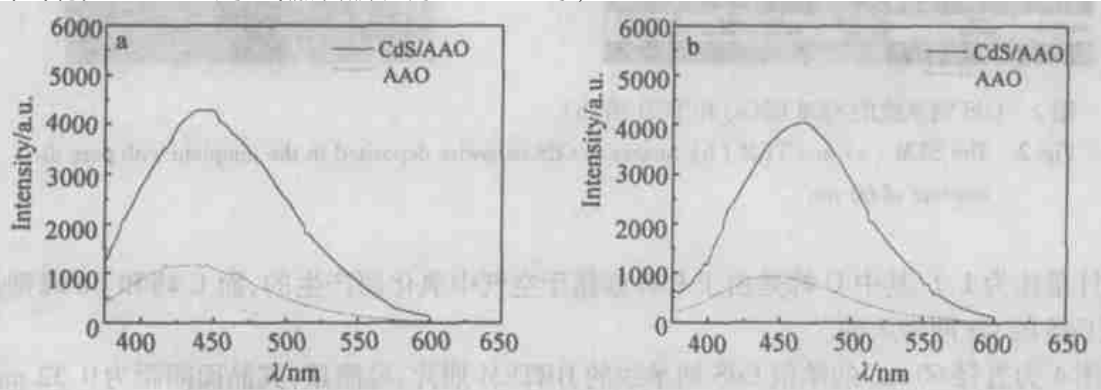


图6 不同激发波长((a) 325 nm 和(b) 360 nm)下 CdS/ AAO 纳米线阵列的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of CdS/ AAO and AAO with excitation wavelength of: (a) 325 nm and (b) 360 nm

AAO 的 PL 峰在 450 nm, CdS/ AAO 纳米线阵列的 PL 峰出现在 465 nm 处. 可见, 在两种激发波长下, CdS/ AAO 纳米线阵列的 PL 峰相对于空白 AAO 的 PL 峰均红移了 15 nm, 由此可见, 激发波长对 CdS/ AAO 纳米线阵列和 AAO 的荧光光谱没有影响. 此外, 当 AAO 孔内装入 CdS 后, PL 强度明显增加.

3 结 论

用直流电沉积法在多孔氧化铝模板中制备了高度有序的 CdS 纳米线阵列. TEM 显示沉积在 AAO 孔洞内的 CdS 纳米线由单晶颗粒组成, 具有六角结构, c 轴沿孔长度方向定向生长. CdS/ AAO 纳米线阵列的吸收光谱呈明显的量子尺寸效应. 荧光光谱研究表明, 当 AAO 中组装了 CdS 之后, PL 强度明显增加, CdS/ AAO 纳米线阵列在可见光区的 PL 特性与激发波长无关.

Preparation and Optical Properties of Highly Ordered CdS Nanowire Arrays

SUN Lan, LIN Chang-jian *

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Highly ordered CdS nanowire arrays have been prepared by using dc electrodeposition in the porous anodic aluminum oxide template. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) reveal that the nanowires are uniform and highly ordered. The measurements of X-ray diffraction and high-resolved electron microscopy (HRTEM) show that the nanowires are hexagonal structure with the crystallographic c -axis preferentially oriented along the length of the pore. The UV-Vis absorption spectra of CdS nanowire arrays show that the absorption edges of the nanowire arrays shift towards short wavelength with the decrease of the nanowire size. The photoluminescence measurements show that the PL intensity increases after the AAO is filled with CdS nanowires, and a strong fluorescence peak appears. At the same time, we also find that the fluorescence characteristics in visible region are independent on the excitation wavelength.

Key words: Porous aluminum oxide template, DC electrodeposition, CdS, Optical properties

References :

- [1] Iijima Sumio. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature , 1991 , 354 : 56.
- [2] Han W , Fan S , Li Q , et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction [J]. Science , 1997 , 277 : 1 287.
- [3] Ren Z F , Huang Z P , Xu J W , et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass [J]. Science , 1998 , 282 : 1 105.
- [4] Fuhrer M S , Nygard J , Shih L , et al. Crossed nanotube junctions [J]. Science , 2000 , 288 : 494.
- [5] Hone J , Batlogg B , Benes Z , et al. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes [J]. Science , 2000 , 289 : 1730.
- [6] Routkevich D , Bigioni T , Mostovits M , et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide [J]. J. Phys. Chem. , 1996 , 100 : 14 037.
- [7] Xu Dongsheng , Xu Yajie , Chen Dapeng , et al. Preparation and characterization of CdS nanowire arrays by dc electrodeposit in porous anodic aluminum oxide templates [J]. Chem. Phys. Lett. , 2000 , 325 : 340.
- [8] Zhang Hui , Ma Xiangyang , Xu Jin , et al. Directional CdS nanowires fabricated by chemical bath deposition [J]. J. Cryst. Growth , 2002 , 246 : 108.