

硫化镉纳米线的生长研究

邓天霞*, 李燕玲*, 刘凯依, 蒙雪, 黄富城, 何聪颖, 苏检德, 黄国现, 宋树祥, 刘林生#
广西师范大学电子与信息工程学院/集成电路学院, 广西 桂林

收稿日期: 2023年4月7日; 录用日期: 2023年5月17日; 发布日期: 2023年5月25日

摘要

近年来, 硫化镉纳米线作为一种重要的光电材料, 其能提高太阳能电池对太阳能的吸收, 在太阳能电池制备、发光二极管、光敏电阻器、光电探测器等领域都有涉及, 用途广泛。硫化镉纳米线的制备方法主要有机械研磨法、微波法、溶液凝胶法、导向生长法等。本文中生长硫化镉纳米线采用水热法, 该方法具有制作成本较低, 实验容易操作, 反应便于控制等优势。从本文的实验结果可以得出不同比例的镉源与硫源所生长的硫化镉的性能不同, 其在镉硫比为1:1时, 所生长的硫化镉纳米线表现出的形貌及长度最优。

关键词

硫化镉, 水热法, 拉曼, PL

Study on the Growth of Cadmium Sulfide Nanowires

Tianxia Deng*, Yanling Li*, Kaiyi Liu, Xue Meng, Fucheng Huang, Congying He, Jiande Su, Guoxian Huang, Shuxiang Song, Linsheng Liu#

School of Electronics and Information Engineering/School of Integrated Circuits, Guangxi Normal University, Guilin Guangxi

Received: Apr. 7th, 2023; accepted: May 17th, 2023; published: May 25th, 2023

Abstract

In recent years, cadmium sulfide nanowires as an important optoelectronic material, its ability to absorb and utilize solar energy occupies a great part, and its use in solar cell preparation, light-

*并列第一作者。

#通讯作者。

emitting diodes, photoresistors, photodetectors and other fields are involved in a wide range of applications. The preparation methods of cadmium sulfide nanowires mainly include mechanical grinding method, microwave method, solution gel method, guided growth method, etc. In this paper, cadmium sulfide nanowires are prepared by hydrothermal method, which has the advantages of low cost of fabrication, easy operation of experiment and easy control of reaction. Cadmium oxide, sulfur powder and L-cysteine are added to ethylenediamine, stirred with a magnetic stirrer, and the stirred solution is put into a reaction vessel, and cadmium sulfide nanowires can be made after centrifugal treatment and washing and drying at the end of the reaction. We can conclude from the results that the properties of cadmium sulfide prepared by different ratios of cadmium source and sulfur source are different, and the best cadmium sulfide is produced at the ratio of 1:1.

Keywords

Cadmium Sulfide, Hydrothermal Method, Raman, PL

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫化镉作为一种半导体[1]材料,其直接带隙为 2.42 eV,对可见光的吸收很强,硫化镉因其优良的光吸收性能,在节能环保,新能源开发利用,太阳能转化的利用,可再生能源利用中发挥重要的作用,在光电探测器[2]、光敏电阻[3]、光催化降解[4]、光解水产氢[5]应用方面更为凸显其特性。其制备上有多种方法,如水热合成法[6],气相沉淀法[7],微乳液法[8],导向生长法[9]等。越来越多学者开始围绕硫化镉纳米材料[10]的利用展开研究,涉及到众多方面。尽管硫化镉纳米线展现出众多优良的性能,但在环境的友好性,稳定性[11],光催化性[12],仍然有不足之处,需要我们深入探究,进而来改善硫化镉纳米线的性能。

邹正波[13]以四水合硝酸和硫脲为原料,采用水热法[14]来制备硫化镉纳米线,通过改变硝酸镉和硫脲的摩尔比例,温度,干燥时间来制备硫化镉纳米线,结果表明,硝酸镉和硫脲的摩尔比例在 1:3.5,反应温度在 160 度,反应时间为 8 h,干燥时间在 12 h,其具有最优的光催化性能。

卢静雅[15]等人用氯化镉、氨水、硫代乙醇酸和乙二胺做原料,通过调节乙二胺的用量,可控制备出不同形貌的 CdS,结果表明,水与乙二胺的比例控制在 1:3 条件下硫化镉的光催化活性[16]最高。

Zhangbo Lu [17]使用的也是用水热法制备硫化镉纳米线,利用二水乙酸镉作为镉源和硫脲作为硫源,通过水热法合成了 CdS 纳米颗粒。实验中将部分覆盖的基片浸入先前制备的硫化镉溶液中,保持其表面让 CdS 纳米颗粒沉积 10 分钟、20 分钟、30 分钟和 40 分钟,结果表明, CdS 纳米颗粒的浓度随着沉浸时间的增加而增加,达到最大值后又缓慢减少。

通过学习邹正波[13],卢静雅[15],Zhangbo Lu [17]等人的实验方法,主要以水热法为主来研究不同的变量对硫化镉生长的影响。本文通过改变镉源与硫源的比例来寻找最优的硫化镉纳米线生长条件。

2. 实验

2.1. 实验试剂和实验仪器

l-半胱氨酸($C_3H_7NO_2S$, AR 分析纯),氧化镉(CdO , AR 分析纯),硫(S , AR 分析纯),乙二胺($H_2NCH_2CH_2NH_2$,

AR 分析纯), 无水乙醇(C_2H_5OH , AR 分析纯), 去离子水(H_2O , 18.25MQ)。

测试设备: 显微共聚焦激光拉曼光谱仪; 光谱仪; 光学显微镜。

2.2. 实验流程

1) 用量筒量取适量乙二醇溶液, 使用电子天秤称取适量的氧化镉、硫粉、L-半胱氨酸将其与乙二醇溶液混合, 将混合溶液进行搅拌直至成为均匀溶液。

2) 将均匀溶液转移至不锈钢高压密封反应釜中, 随后将反应釜放入烘箱, 在 180 度条件下进行水热反应共计 48 小时。

3) 水热反应结束后取出反应釜置于室温条件下, 待反应釜冷却后取出反应物, 将反应物放入离心机以 800 rpm 的速度离心 10 分钟, 经过离心处理后的样品用去离子水和无水乙醇交替冲洗直至样品 pH 值达到中性, 随后将黄色稠状样品转移至烧杯放入烘箱中进行干燥, 待干燥至无水分收集样品进行相应测试。

2.3. 实验装置

BA0-80A 精密鼓风干燥箱; TG16G 台式高速离心机; F-020S 超声波清洗机; DF-101S 集热式磁力搅拌器。实验装置[18]如图 1 所示。

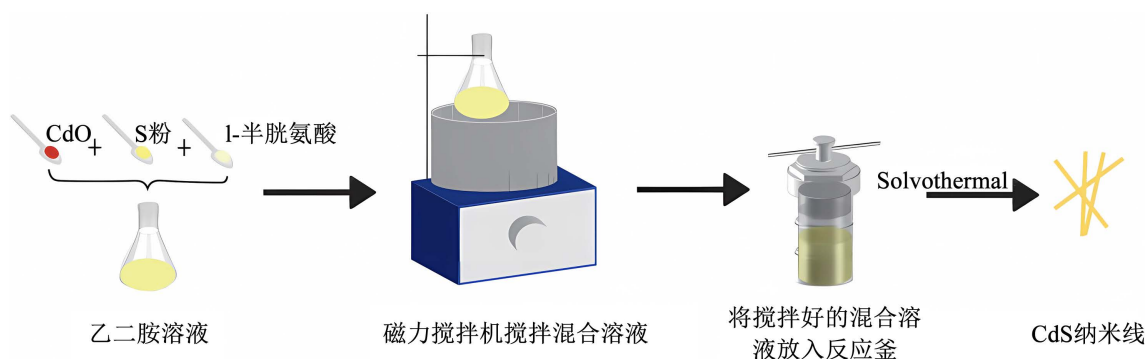


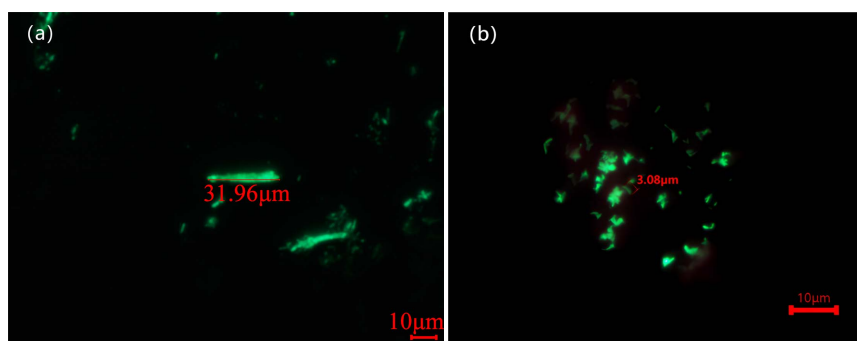
Figure 1. Schematic of the experimental setup

图 1. 实验装置示意图

3. 结果讨论与分析

3.1. 光学显微镜分析

我们通过改变镉硫比值进行实验探究并对所得样品进行表征, 图 2 为在不同镉硫比实验条件下所生长的 CdS 纳米线荧光显微图像。



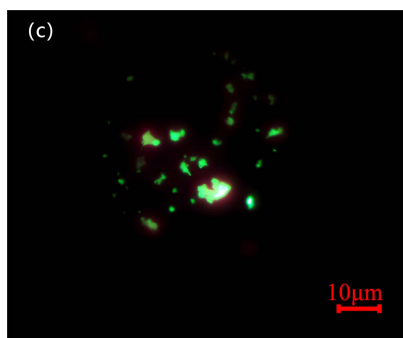


Figure 2. (a)~(c) are fluorescence microscopic images of CdS nanowires with cadmium-sulfur ratios of 1:1, 1:2 and 1:3, respectively

图 2. (a)~(c)分别为镉硫比 1:1、1:2、1:3 的 CdS 纳米线荧光显微图像

由图 2 中结果可知, 图 2(a)中镉硫比为 1:1 生长的 CdS 纳米线长度为 10 μm ~32 μm , 长度较长, 分布较为分散, 部分纳米线不存在粘连现象, 聚集度较小, 呈条带状; 图 2(b)中镉硫比为 1:2 制得的纳米线长度为 1 μm ~3 μm , 长度较短, 呈絮状, 存在粘连现象, 团聚现象明显; 图 2(c)中镉硫比为 1:3 制得的纳米线成粒状, 不便于测量其长度, 且粘连现象较为明显, 团聚度高。对比测量结果可得, 镉硫比为 1:1 生长的纳米线比镉硫比为 1:2 及 1:3 制得的纳米线长度均长, 且其形貌生长最好。以升华硫为硫源生长硫化镉纳米线时, 反应溶剂中 S^{2-} 的浓度对于形核与生长有很大的影响, 进而影响硫化镉纳米线的物相及形貌表现。在反应体系中硫源的浓度较高, 镉与硫差值较大时, 反应体系中生成 CdS 的速率较慢, 镉源与硫源比例相近时, 更加有利于 CdS 的生成, 并且此时样品的形貌分散性最好, 团聚程度最小, 长度更长。

3.2. PL 分析

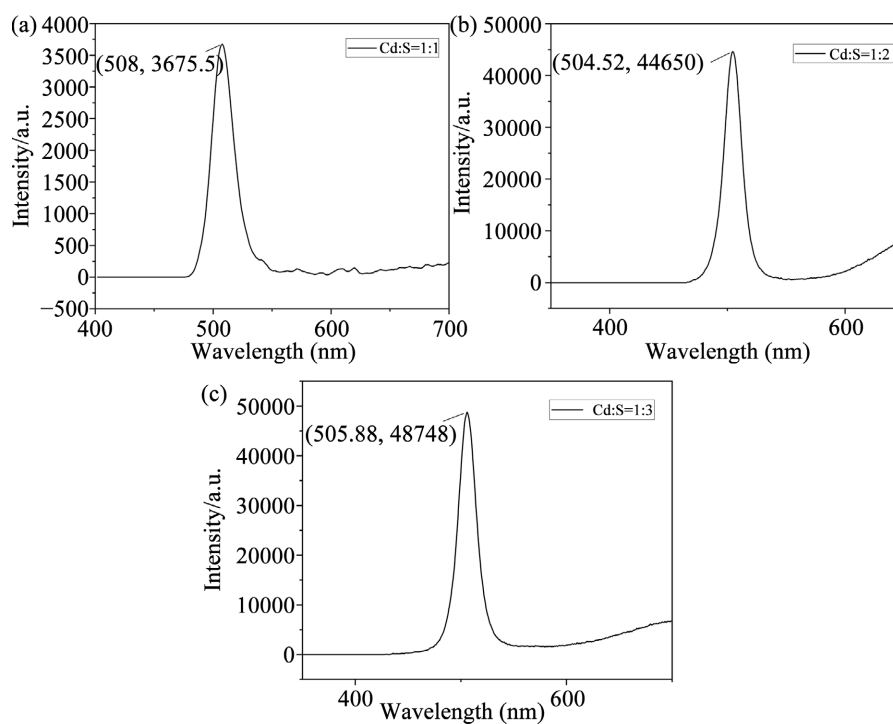


Figure 3. (a)~(c) shows the photoluminescences of CdS nanowire with cadmium-sulfur ratios of 1:1, 1:2 and 1:3, respectively

图 3. (a)~(c)分别为镉硫比 1:1、1:2、1:3 的 CdS 纳米线光致荧光光谱

图3为CdS纳米线的光致荧光光谱, 由图可得, 当镉硫比为1:1时所制得的CdS纳米线测得光致荧光光谱数据波峰位置位于508 nm, 半高宽(FWHM)为21.814 nm; 当镉硫比为1:2时所制得的CdS纳米线测得光致荧光光谱数据波峰位置位于504.52 nm, 半高宽(FWHM)为17.447 nm; 当镉硫比为1:3时所制得的CdS纳米线测得光致荧光光谱数据波峰位置位于505.88 nm, 半高宽(FWHM)为19.934 nm。由结果对比可知当镉硫比为1:1时所制得的CdS纳米线测得波峰更加接近于标准CdS纳米线光致荧光光谱标准波峰位置510 nm, 且镉硫比为1:1、1:2及1:3制得的硫化镉纳米线的主荧光峰与510 nm处的本征荧光峰相比均有明显蓝移。由此可得镉硫比为1:1制得的CdS纳米线纯度更高, 质量更好。

3.3. 拉曼分析

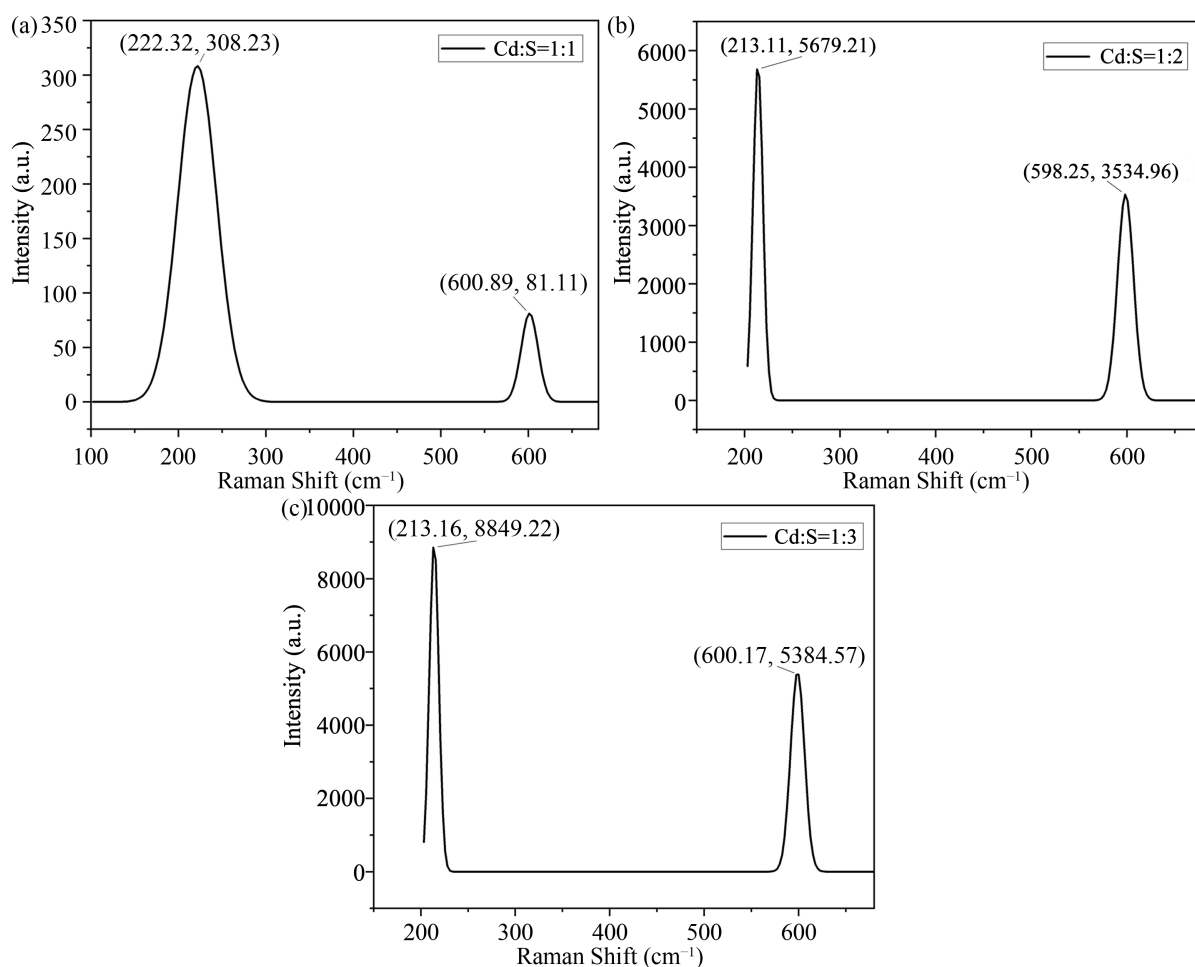


Figure 4. (a)~(c) shows the Raman spectra of CdS nanowires with cadmium-sulfur ratios of 1:1, 1:2 and 1:3, respectively
图4. (a)~(c)分别为镉硫比1:1、1:2、1:3的CdS纳米线拉曼图谱

图4为三个样品的拉曼图谱, 三条拉曼散射谱线均出现了硫化镉纳米线的一阶(1LO)和二阶(2LO)光学声子模, 图4(a)中 222.32 cm^{-1} 和 600.89 cm^{-1} 处的拉曼峰分别对应于硫化镉的一阶(1LO)和二阶(2LO)纵向光学声子模, 图4(b)中 213.11 cm^{-1} 和 598.25 cm^{-1} 处的拉曼峰分别对应于硫化镉的一阶(1LO)和二阶(2LO)纵向光学声子模, 图4(c)中 213.16 cm^{-1} 和 600.17 cm^{-1} 处的拉曼峰分别对应于硫化镉的一阶(1LO)和二阶(2LO)纵向光学声子模, 相对于硫化镉体材料一阶(1LO)和二阶(2LO)纵向光学声子模[19]分别位于 305 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} , 镉硫比为1:1生长的硫化镉纳米线一阶拉曼峰红移接近 83 cm^{-1} , 二阶拉曼峰红移接近

5 cm^{-1} , 镉硫比为 1:2 制得的硫化镉纳米线一阶拉曼峰红移接近 92 cm^{-1} , 二阶拉曼峰红移接近 7 cm^{-1} , 镉硫比为 1:3 制得的硫化镉纳米线一阶拉曼峰红移接近 92 cm^{-1} , 二阶拉曼峰红移接近 5 cm^{-1} 。可见三个样品一阶和二阶纵向光学声子模均发生了红移, 这是由于声子约束效应, 硫化镉纳米棒形貌和硫化镉纳米线形貌可以使拉曼峰向低波数移动[18]。

用拉曼光谱还可以研究样品的结构性质及其结晶度的变化。非晶态或多晶样品通常显示较宽的拉曼峰[20]。镉硫比为 1:1 生长的硫化镉纳米线样品显示较宽的拉曼峰, 因此镉硫比为 1:1 的样品强度较弱, 结晶性较好。

4. 结论

本文用水热法制备硫化镉纳米线, 研究了镉硫比分别为 1:1、1:2、1:3 对硫化镉纳米线生长的影响, 所制得的纳米线长度分别为 10 μm ~32 μm 、1 μm ~3 μm 粒状, 通过测试光致荧光光谱可得其本征发光峰分别位于 508 nm、504.52 nm、505.88 nm, 拉曼一阶纵向光学声子模分别位于 222.32 cm^{-1} 、213.11 cm^{-1} 、213.16 cm^{-1} , 二阶纵向光学声子模分别位于 600.89 cm^{-1} 、598.25 cm^{-1} 、600.17 cm^{-1} , 在 CdS 纳米线荧光显微图像中可以看到镉硫比为 1:1 时长度, 形貌, 都较另两种样品好, 在反应体系中镉源与硫源比例较大时, 更加有利于 CdS 的生成, 并且此时样品的形貌的分散性最好, 团聚程度最小, 长度更长, 结晶性能更好, 纯度更高。

基金项目

本研究受广西科技基地和人才专项, 桂科 AD20238095; 桂林市创新平台和人才计划, 20210217-9, 广西师范大学 2022 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202210602072)的资助。

参考文献

- [1] Verma, A. and Pala, R.G. (2022) Practical Semiconductor Physics Perspective of Materials Photoelectrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry*, **36**, Article ID: 101160. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101160>
- [2] Li, P.T., Shen, Y., Sun, P.Y., Huang, J., Gu, F., Liang, X.Y., et al. (2023) Optimalisasi kinerja film tebal CZT dengan lapisan penyangga Cd Teuntuk detektor fotolistrik ultraviolet buta-matahari. *Ilmu Pengetahuan Bahan dalam Pemrosesan Semikonduktor*, **153**, 107-118.
- [3] Uchiyama, D., Hoshino, H., Otomo, K., Kato, T., Onda, K.-I., Watanabe, A., et al. (2021) Single-Protein Study of Photoresistance of Pigment-Protein Complex in Lipid Bilayer. *Chemical Physics Letters*, **511**, 135-137. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.019>
- [4] Zhu, Z.R., Xia, H.W. and Li, H. (2023) Boosting Photocatalytic Degradation Efficiency of Tetracycline by a Visible-Light-Activated NiMoO₄/g-C₃N₄ Heterojunction Photocatalyst in the Water Environment. *Solid State Sciences*, **139**, 107-164. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107164>
- [5] Wang, L.X., Zheng, Y.J., Zhou, Y.R., Lu, J.H., Chovelon, J.-M. and Ji, Y.F. (2022) Aquatic Photolysis of Ketoprofen Generates Products with Photosensitizing Activity and Toxicity. *Water Research*, **210**, 117-982. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117982>
- [6] 刘阳龙, 王玉婴, 曹宁宁, 王翔. 水热法合成铁掺杂的硫化镉及光催化性能[J]. 材料工程, 2017, 45(10): 1001-4381.
- [7] 于振江. 不同形貌氧化锌的制备及硫化镉敏化一维氧化锌异质结在铜网的生长[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- [8] 万婷, 陈洁, 肖明, 左晨, 黄在银. 硫化镉纳米管的制备及其原位生长的热力学研究[J]. 广西大学学报, 2017, 42(3): 1197-1202.
- [9] Lee, S.-Y., Oh, J.-Y., Patil, R.P., Kim, M., Jang, J.S., Jin, H., Kim, S. and Lee, H.J. (2022) A General Guide for Adsorption of Cadmium Sulfide (CdS) Quantum Dots by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) for Efficient CdS-Sensitized Photoelectrochemical Cells. *Applied Surface Science*, **589**, Article ID: 152898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152898>

-
- [10] 张胜江. 球形纳米硫化镉的制备及其粒径依赖性的表面/界面物理化学性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西民族大学, 2022.
- [11] 夏彤. 硫化镉量子点的改性及其在光催化中的应用[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
- [12] Yong, Z.J., Gong, S., Chesman, A.S.R., Shi, Q.Q., Yap, L.W., Hora, Y., *et al.* (2023) Conformal Coating of CdS onto Flexible Enokitake-Like Standing Gold Nanowire Arrays for Omnidirectional Low-Light-Intensity Photocatalysis. *Nano Energy*, **108**, 108-227. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108227>
- [13] 邹正波, 黄凤萍. CdS 基复合光催化剂的制备及其光催化机理研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西科技大学, 2022.
- [14] 徐浩洋. 镍钴硫化物/硫化镉复合材料结构调控及光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [15] 卢静雅, 王伟制. CdS 纳米材料的控制合成及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 芜湖: 安徽师范大学, 2016.
- [16] He, Y.Y., Hu, H.M., Wang, J., Wang, X.Y., Sun, M., Tian, C.G. and Deng, C.H. (2023) Fabrication of Multi-Scale CdS/ZnO Heteroarchitectures with Boosted Dual Photocatalytic Activities for Hydrogen Generation and Organic Dye Degradation under Solar Light. *Materials Research Bulletin*, **162**, 112-180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112180>
- [17] Lu, Z.B., Hou, G.Z., Zhu, Y., Chen, J.M., Xu, J. and Chen, K.J. (2021) High Efficiency Organic-Si Hybrid Solar Cells with a One-Dimensional CdS Interlayer. *Nanoscale*, **13**, 4206-4212. <https://doi.org/10.1039/D0NR09122G>
- [18] 李燕玲, 黄焯, 刘小英, 张弘, 何聪颖, 张粤, 田春锁, 黄国现, 刘林生. 水热法 CdS 纳米线的制备与表征[J]. 传感器技术与应用, 2022, 10(3): 350-357.
- [19] 包锦, 闫祖威. 三元混晶矩形量子阱线的表面和界面光学声子模[J]. 内蒙古大学学报, 2020, 51(3): 1000-1638.
- [20] 朱静娴. 立方/六方相硫化镉纳米材料的制备及其光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2020.