



硫代乙酰胺体系电沉积法制备 CdS 纳米膜

栾野梅 安茂忠* 张文吉 乐士儒 杨 敏

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: 电沉积; 纳米膜; CdS; 硫代乙酰胺

中图分类号: O613.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0225-07

Preparation of CdS Nanoparticle Film by Electrodeposition in CH_3CSNH_2 System

LUAN Ye-Mei AN Mao-Zhong* ZHANG Wen-Ji LE Shi-Ru YANG Min

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: The film of surface active agents spread out on the surface of the electrolyte of Thioacetamide and cadmium chloride. CdS nanofilm was deposited at the interface of surface active agents and electrolyte by the method of electrodeposition. The optimal conditions on which the nanofilm was prepared of the least crystals and uniform particles could be attained via analytical results of $L_{16}(4^5)$ orthogonal experiments. The optimal conditions: castor oil/hexadecanol 0.06 $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{CdCl}_2/\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, cell voltage 5 V, electrodeposition temperature 15 $^\circ\text{C}$. The effects on the grain size of temperature, surface-active agent, electrolyte concentration, cell voltage and pH become smaller in the series. If the temperature was high, the movement of molecules of surface-active agent and electrolyte would be faster, thus the preparation of the film would be difficult. The grain size of thin film varied with the surface-active agents, however, when the amount of surface-active agents reached a certain value, the grain size would remain unchanged. The higher the electrolyte concentration, the larger the grain size of nanofilm. The surface forms were changed at the same time. If the pH of the electrolyte was higher or lower, nanofilm could not be prepared successfully, thus the pH range should be 3~6. SEM image of the nanofilm shows the occurrence of dendrite. The successful preparation of nanofilm is closely related to the nature of surface active agent due to the nanofilm growth mechanism.

Key words: electrodeposition; nanofilm; CdS; thioacetamide

CdS是典型的II~VI族半导体, 由于它在光催化^[1]、光电转换^[2]、光化学转换^[3]方面表现出诱人的应用前景, 因而CdS半导体材料的制备和表征一直受到人们关注。硫化镉半导体材料的用途不同, 制备体系一般也不同, 主要包括硫代乙酰胺体系^[4]、硫代硫酸盐体系^[5]、二硫化碳体系^[6]、硫氰酸盐体系^[7]、硫脲体系^[8]、单质硫的有机溶剂体系^[9]等。目前制备硫化

镉薄膜的方法主要有物理方法和化学方法。物理方法^[10]通常都需要庞大的真空系统和高温加热系统及光谱纯或者规格更高的试料, 成本高, 设备造价昂贵, 高温条件下沉积难以避免薄膜的某些缺陷; 化学浴沉积法^[11]可以实现低温沉积, 但工艺条件难控制, 很难得到高质量的薄膜, 一般都需要退火处理; 普通电沉积方法^[12]制备硫化镉纳米膜, 存在着有害的电

收稿日期: 2004-06-14。收修改稿日期: 2004-09-30。

*通讯联系人。E-mail: mzan@hit.edu.cn

第一作者: 栾野梅, 女, 33岁, 哈工大博士研究生, 工程师; 研究方向: 功能材料的制备。

极反应,如:分散体系中的 H^+ 、 OH^- 等离子在电极上吸收(释放)电子而生成 H_2 、 O_2 等气体,这些气体长大外溢时对沉积膜有破坏作用,一般情况下,沉积薄膜的基材兼作电极,使硫化镉薄膜的应用受到限制。

本工作以等物质的量之比的氯化镉(CdCl_2)和硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)混合液为电解液,在电解液的表面铺展不同的表面活性剂,采用电沉积的方法在电解液与表面活性剂之间形成纳米 CdS 膜,表面活性剂既起到模板又起到消泡剂的作用,消除了有害气体的影响。这种制备方法克服了其它方法工艺复杂,纳米材料性能不稳定等缺点,使薄膜的制备简单易行,薄膜的性能更加可靠,成本得以降低。纳米膜可以与基底分离并独立存在,这些优点预示着电沉积方法制备的 CdS 纳米膜在半导体纳米器件上将有广阔的应用前景。本文考察了表面活性剂、温度、电压、电解液浓度及酸碱度对纳米膜晶粒粒径及表面形貌的影响,并结合实验结果,对纳米膜的生长机理进行了讨论。

1 实验部分

纳米膜的制备:将等物质的量之比的氯化镉(分析纯)与硫代乙酰胺(分析纯)混合均匀后配成水溶液,小心地将表面活性剂氯仿溶液($0.06 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$)滴加到电解液表面,随着氯仿的挥发,表面活性剂在电解液表面铺展开。如图 1 连好线路,阳极深入电解液中,阴极的尖端刚好处于表面活性剂与电解液的界面上,采用直流稳压电源进行恒压电化学沉积 3 min。将得到的薄膜转移到洁净的基底上,在空气中干燥一段时间后,依次用丙酮、二次蒸馏水清洗,干

燥后进行各项性能测试。

纳米膜的表征:采用 Digital Instruments 公司生产的 Nanoscope IIIa Dimension 3100 型原子力显微镜观察薄膜的形貌。X 射线衍射 (XRD) 在 X'Pert Graphics & Identify 型 X 射线衍射仪上测定 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线源, $\lambda=0.15405 \text{ nm}$, 加速电压 50 kV)。S-4700 型扫描电镜观察纳米膜的表面形貌 (加速电压 20 kV)。

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计与分析

为了确定制备最佳粒径纳米膜的工艺条件,设计了 $L_{16}(4^5)$ 正交表(见表 1)。采用极差分析法研究了温度、pH 值、电解液浓度、槽压、表面活性剂对纳米膜晶粒粒径的影响。

由正交试验结果可以看出,各因素对纳米膜晶粒粒径的影响程度顺序为:表面活性剂>温度>浓度>电压>pH。

由正交试验得到的优化方案是:表面活性剂采用蓖麻油/十六醇体系;电解液浓度为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CdCl}_2/\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 体系,pH 值为 4.2;沉积槽压为 5 V;反应温度 15°C 。此条件下制得的纳米膜的 AFM 图像见图 2。从图可以看到,纳米膜中存在许多堆垛层错构成的面缺陷,而半导体材料的许多性质,如光学性质、电学性质、磁学性质、力学性质等都和材料的缺陷结构有着密切的关系。

2.2 表面活性剂在纳米膜形成中的作用

晶体的形成包括晶核的生成与长大两个过程。在溶液中,晶体成核有两种可能:一种是在溶液发生均相成核;另一种是在基体表面发生异相成核。研究表明,表面活性剂诱导晶体成核实际上是促进异相成核而抑制均相成核^[13]。电沉积过程中,由于阴极铂丝的存在可以作为异相成核的界面,有利于异相成核的发生。由于表面活性剂的存在,表面活性剂/电解液界面成核物种浓度增大,而且表面活性剂与成核物种之间的分子识别可导致亲水基团和成膜物种之间的精确匹配,使得硫化镉在界面方向的生长速度大于向溶液内部的生长速度,硫化镉膜沿液/液界面生长,最终在单分子膜下形成具有网状结构的半导体膜。

在本工作中,表面活性剂蓖麻油、脂肪酸既作为纳米膜形成的模板,又起到消泡剂的作用。硫代乙酰胺电解生成的 H^+ 和 S^{2-} 很容易相结合形成 H_2S 气体,

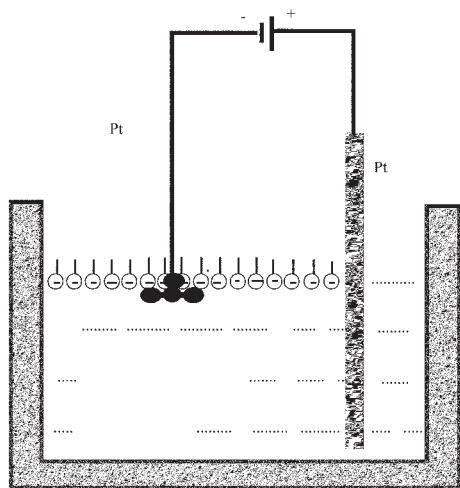


图 1 实验装置

Fig.1 Scheme of experimental setting

表 1 正交试验
Table 1 Orthogonal experiment

Serial number / factor	Temperature / °C	pH value	Concentration / (mmol·L ⁻¹)	Voltage / V	Surfactant	Average particle diameter / nm
1	3	5.5	8	3	Castor oil / Lauric acid	63
2	3	6.2	4	5	Castor oil / Stearic acid	30
3	3	4.2	2	7	Castor oil/ Caprylic acid	84
4	3	3.3	1	9	Castor oil / Hexadecanol	33
5	8	5.5	4	7	Castor oil / Hexadecanol	76
6	8	6.2	8	9	Castor oil / Caprylic acid	160
7	8	4.2	1	3	Castor oil / Stearic acid	92
8	8	3.3	2	5	Castor oil / Lauric acid	67
9	15	5.5	2	9	Castor oil / Stearic acid	51
10	15	6.2	1	7	Castor oil / Lauric acid	57
11	15	4.2	8	5	Castor oil / Hexadecanol	17
12	15	3.3	4	3	Castor oil / Caprylic acid	38
13	23	5.5	1	5	Castor oil / Caprylic acid	99
14	23	6.2	2	3	Castor oil / Hexadecanol	24
15	23	4.2	4	9	Castor oil / Lauric acid	17
16	23	3.3	8	7	Castor oil / Stearic acid	91
K ₁	210	289	290.9	176.9	163.9	
K ₂	395	271	121	173	224	
K ₃	163	210	186	268	341	
K ₄	231	229	241	221	110	
k ₁ =K ₁ /4	52.5	72.3	72.72	44.22	40.97	
k ₂ =K ₂ /4	98.8	67.8	30.25	43.25	56	
k ₃ =K ₃ /4	54.3	52.5	46.5	67	85.25	
k ₄ =K ₄ /4	57.8	57.3	60.25	55.25	27.5	
Extreme difference	46.3	19.8	42.5	23.7	57.8	

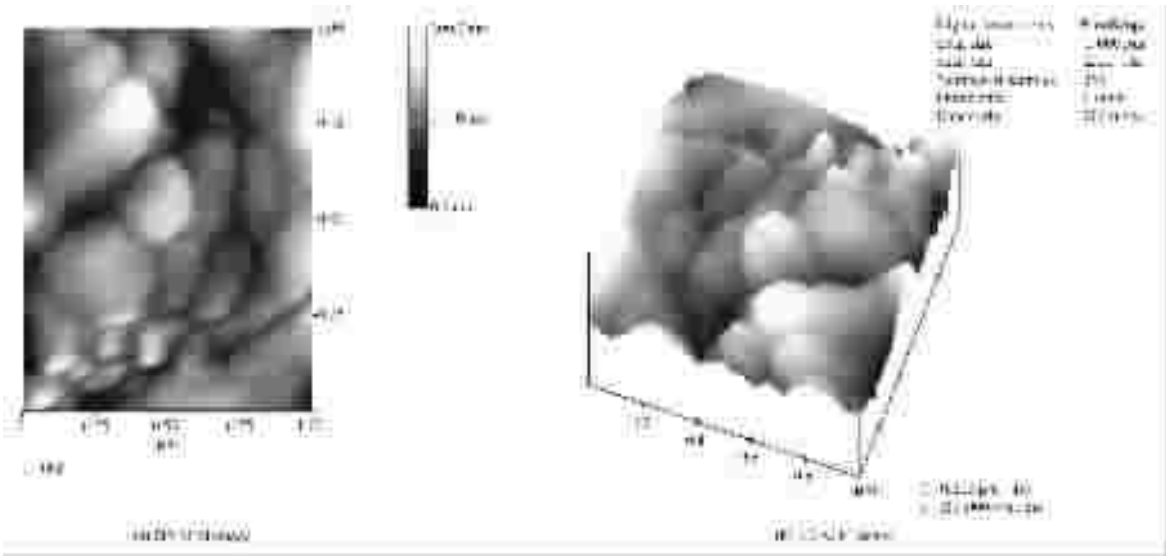


图 2 纳米膜的 AFM 像
Fig.2 AFM images of nanofilm deposited from optimized conditions
(electrolyte concentration: 4 mmol·L⁻¹; cell voltage: 5 V; T: 15 °C; pH: 4.2; castor oil/hexadecanol)

以细小气泡形式向外逸出,致使沉积膜不能形成。蓖麻油可抑制气泡形成,从而使液/液界面的纳米膜不被破坏。

2.2.1 表面活性剂种类的影响

其它条件相同的情况下,不同表面活性剂作为铺展液电沉积得到的纳米膜晶粒粒径不同(见表 2)。有些混合表面活性剂单分子膜铺展成收缩膜,混合表面活性剂分子之间的距离比单一表面活性剂分子之间的距离小, Cd^{2+} 穿插在表面活性剂之间,电沉积时生成的晶粒较小;另一些混合表面活性剂单分子膜铺展成扩张膜,混合表面活性剂分子间的距离比单一表面活性剂分子间的距离大,电沉积时生成的晶粒较大。由表 2 可以推测,蓖麻油和月桂酸混合表面活性剂铺展成膜的分子间距离比单一表面活性剂蓖麻油铺展成膜的分子之间距离小,因此电沉积时生成的晶粒粒径比较小。

表 2 表面活性剂对纳米膜晶粒尺寸的影响

Table 2 Effect of different surface-active agents on grain size of nanofilm

Category of surface-active agent	Grain size / nm
Castor oil	108
Castor oil and stearic acid	88
Castor oil and lauric acid	49
Castor oil and octadecanol	99
Castor oil, lauric acid and octadecanol	72
Oleic acid and octadecanol	133

Note: Electrolyte concentration: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; cell voltage: 7 V; temperature: 15°C ; pH: 5.

2.2.2 表面活性剂用量的影响

采用蓖麻油/月桂酸体系作为表面活性剂,以不同的用量铺在相同面积表面上。实验发现,随着表面活性剂用量增加,纳米晶粒减小,当用量在 $0.045 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上时,纳米膜晶粒大小基本一致。因为这时表面活性剂分子已经紧密堆积,表面活性剂之间的距离不再变化,表面压已经稳定。图 3 中的 a、b、c 分别是表面活性剂用量 $0.015 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.045 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.060 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时获得的纳米膜的 AFM 像。由图可以看出, a 图的平均粒径在 120 nm 以上, b 图及 c 图的平均粒径 39~45 nm 之间。表面活性剂在亚相上铺展得比较疏松时,制备的薄膜晶粒比较大,而且不均匀;当表面活性剂在亚相上堆积紧密后,生成的纳米粒子表面形貌及大小基本稳定。

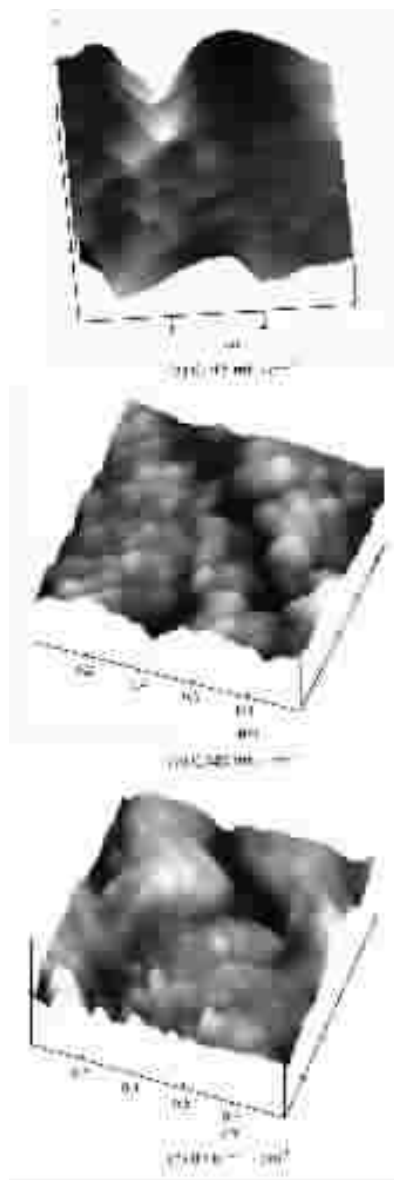


图 3 不同表面活性剂用量下形成纳米膜的 AFM 立体图

Fig.3 3D AFM images of deposition film at different amounts of surface-active agents (electrolyte concentration: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; cell voltage: 7 V; T : 15°C ; pH: 5)

2.3 温度的影响

当反应温度较低时, CH_3CSNH_2 电解生成的 H_2S 扩散较慢,使得局部 H_2S 浓度升高,制备的 CdS 膜颗粒变大。随着温度的升高,电解液上铺展的表面活性剂分子之间的距离增大,表面压降低,沉积的纳米膜粒径有增大趋势(见表 3)。反应温度进一步升高,电解液及表面活性剂的分子运动速度加快,体系不稳定,很难在液/液界面之间得到薄膜。

表 3 温度对膜晶粒粒径的影响

Table 3 Effect of temperature on grain size of nanofilm

Temperature / °C	Grain size / nm
5	56
15	30
25	87

Note: Electrodyte concentration: 4 mmol·L⁻¹; cell voltage: 7 V, pH: 4.2, castor oil / hexadecanol: 0.06 mL·cm⁻²

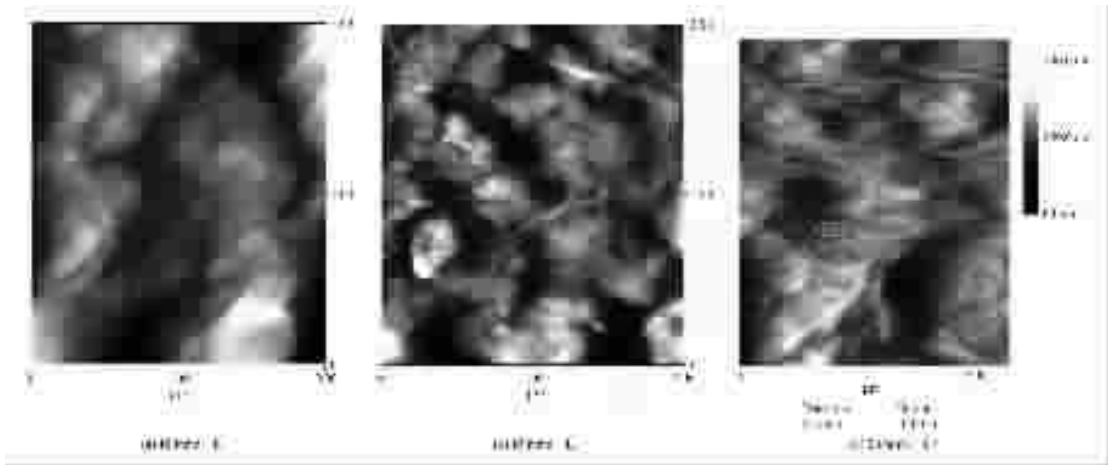


图 4 电解液浓度对纳米膜表面形貌的影响

Fig.4 Effect of electrolyte concentration on morphology of nanofilm
(castor oil / hexadecanol: 0.06 mL·cm⁻²; cell voltage: 7 V; T: 15 °C; pH: 5)

2.5 pH 值的影响

电解液的酸碱度影响电解液的稳定性和表面活性剂的电离。pH=10, 在室温条件下,CdCl₂ / CH₃CSNH₂ 体系很容易自发生成 CdS 胶体。在 4mmol·L⁻¹ 的电解液体系中,pH>6 时, 电解液混浊, 很难电沉积出薄膜;电解液的 pH 值过低,铺展在电解液上的表面活性剂很难电离,pH 值越低生成膜越难,颜色越浅,在浅灰色的薄膜下生成很多黑色小颗粒;当电解液的 pH 值为 5 时,没有看到薄膜下面出现黑点;电解液的 pH 值为 6 时,黑膜下出现几个小黑点。因此 pH 值限定在 3.0~6.0 之间。pH 值对膜粒径的影响见表 4。

表 4 pH 值对薄膜晶粒粒径的影响

Table 4 Effect of pH on grain size of film

pH	Grain size / nm
3.1	63
4.2	30
5.9	94

Note: Electrodyte concentration: 4 mmol·L⁻¹; cell voltage: 7 V; T: 15 °C; castor oil / hexadecanol: 0.06mL·cm⁻².

2.4 电解液浓度的影响

电解液浓度在纳米膜的形成过程中始终起着重要作用。电解液浓度增大,膜的生长速度加快,颜色变深,厚度在增加,组成纳米膜的颗粒逐渐连接成线体(见图 4)。由此可见,要想制备纳米膜,电解液的浓度必须保持在一定的范围内。这也说明了化学法制备的材料组成单元由小到大的成长过程。

2.6 槽压的影响

槽电压对薄膜粒径的影响见表 5。槽压越低,膜的生长速度越慢,膜的颜色越黑,膜越厚。随着槽压的提高,生成的膜颜色变浅,槽压在 5~9 V 时,生成膜的颜色是灰黄色。槽压 9 V 时,制备的纳米膜最平滑。槽压 12 V 时沉积的薄膜由黑色颗粒组成。这可能是由于槽压高,反应速度加快,造成局部 H₂S 浓度高,导致黑色颗粒形成。

表 5 槽压对纳米薄膜晶粒粒径的影响

Table 5 Effect of cell voltage on grain size of film

Cell voltage / V	Grain size / nm
3	39
5	16
9	58

Note: electrodyte concentration: 4 mmol·L⁻¹; pH: 4.2 temperature: 15 °C; castor oil / hexadecanol: 0.06 mL·cm⁻².

2.7 纳米膜生长机理

双亲型表面活性剂铺展在电解液表面上, 其亲水基伸向溶液,亲油基伸出水面。由于亲水端是带负极性的 COO⁻,因此在界面附近形成带负电的极性区

域,界面附近的 Cd^{2+} 和 CH_3CSNH_2 在电场的作用下重新分布。 Cd^{2+} 向液/液界面移动,有规则地排布在亲水基附近,形成界面双电层。硫代乙酸胺上氨基的孤对电子与镉离子形成配位键,如图 5。

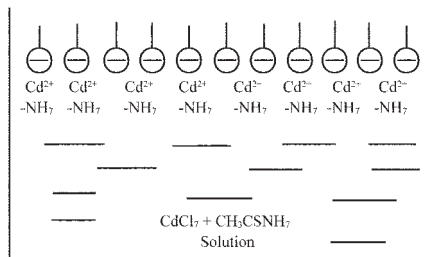


图 5 Cd^{2+} 、 CH_3CSNH_2 在单分子膜附近的分布图

Fig.5 Cd^{2+} , CH_3CSNH_2 distributions under unimolecule film

将阴极 Pt 丝尖端沿垂直方向接触表面活性剂与电解液的液/液界面,接通电源。阴极附近发生以下反应:

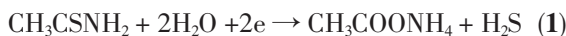


图 6 是利用微电极循环伏安法测定了电解液的循环伏安曲线。图 6(a)为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3CSNH_2 电解液的循环伏安曲线,阴极扫描过程中,在电势为 -1.18 V 处出现电流峰,说明反应(1)发生;在阳极回扫过程中,没有出现相应的电流峰,说明这个反应是不可逆过程。图 6(b)中曲线 1 是在 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 溶液中的循环伏安曲线,在阴极扫描过程中,在电势 -1.0 V 、 -1.24 V 处出现两个电流峰,说明 Cd^{2+} 是以(2)、(3)两步反应进行还原的。图 6(b)中曲线 2 是在 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CdCl}_2 + 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3CSNH_2 混合溶液的循环伏安曲线,阴极扫描过程中,电势在 $-0.93 \sim -1.25 \text{ V}$ 之间,曲线出现一个平台,说明(1)、(2)、(3)、(4)反应同时发生。

由此可见,CdS 纳米薄膜的形成过程是电化学反应和化学反应同时进行的结果,CdS 米薄膜中含有纳米镉。

铂丝尖端附近的 Cd^{2+} 和 CH_3CSNH_2 首先得到电子,还原成金属 Cd 和 S^{2-} ,同时 Cd^{2+} 和 S^{2-} 形成 CdS。在新生成的金属镉和硫化镉的周围, Cd^{2+} 和 CH_3CSNH_2 最容易得到电子,还原成金属 Cd 和 S^{2-} 。由于沿圆半径方向沉积路径短,得电子最容易,因此随着电沉积的持续进行,沉积膜以阴极尖端为圆心,

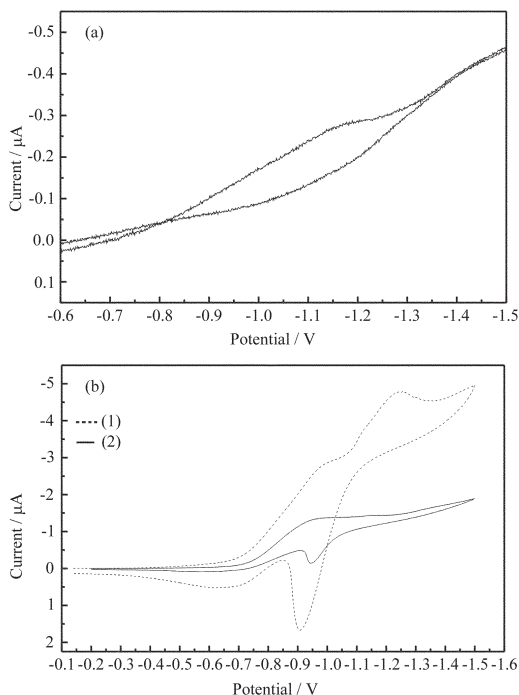


图 6 循环伏安测量

Fig.6 CV characteristics

(a) $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3CSNH_2 ; (b)1: $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 ; (b)2: $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CdCl}_2 + 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3CSNH_2 , pH 4.2, $T 15^\circ\text{C}$, sweep rate $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

按同心圆的方式向四周生长,因为沿界面水平方向的生长速度大于向溶液内部生长的速度,最终得到圆形的黑膜。在界面张力及表面活性剂的作用下,液/液界面处的薄膜不会沉入溶液中。纳米膜阴极附近的电场强度较大,容易得到电子,所以阴极丝附近膜较密实、边缘较疏松,但膜的结构基本相同。从纳米膜的 XRD 谱图(见图 7)可以看出,纳米膜是由六方结构的单质镉和面心立方闪锌矿多晶结构硫化镉两种物质组成。从图 8 纳米膜的扫描电镜照片可以

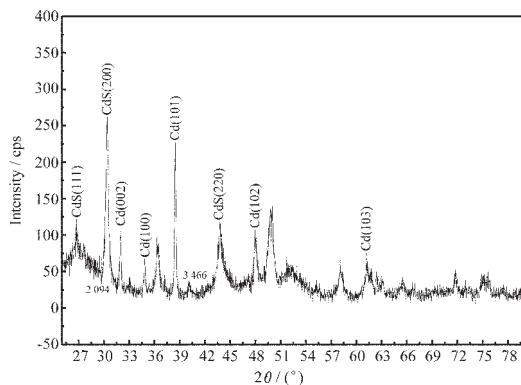


图 7 纳米膜的 XRD 图谱

Fig.7 XRD of the nanofilm

看到枝晶,而且枝晶生长垂直底面。由此可以推测纳米膜的生成是受扩散控制限制的,在表面活性剂与电解液的液/液界面处,过饱和度过大,破坏了界面的稳定性,出现枝晶生长。

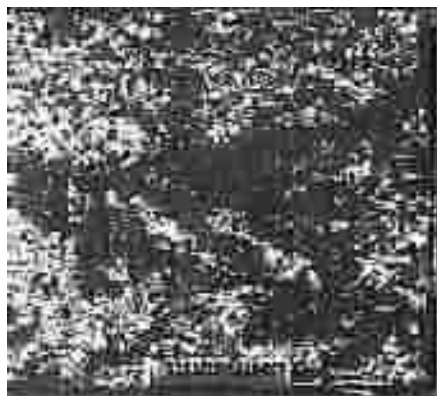


图8 纳米膜的透射电镜照片

Fig.8 TEM image of the nanofilm

从液/液界面沉积薄膜的实验可以看出,表面活性剂与界面双电层的存在是薄膜沉积的必要条件,而没有表面活性剂存在时,在气液界面不能得到CdS纳米膜。

3 结 论

$L_{16}(4^5)$ 正交试验设计与分析得出,温度、pH、浓度、电压、表面活性剂对纳米CdS膜粒径影响程度大小依次为:表面活性剂>温度>浓度>电压>pH。温度高,电解液及表面活性剂的分子运动速度加快,很难在液/液界面之间得到薄膜。不同表面活性剂作为铺展液电沉积得到纳米薄膜的晶粒粒径是不同的,当混合表面活性剂铺展成收缩膜时,纳米膜的晶粒较小;混合表面活性剂铺展成扩展膜时,纳米膜的晶粒较大。表面压趋于稳定时,表面活性剂在亚相上紧密堆积,表面活性剂分子之间的距离不再变化,生成

的纳米粒子表面形貌及大小基本稳定。电解液浓度增大,纳米薄膜晶粒增大,要想制备纳米膜,电解液的浓度必须保持在一定浓度范围内。电解液的pH值偏低或偏高都不能沉积出纳米膜,在此电解液体系中,pH值限定在3~6之间。

参考文献:

- [1] Reutergerårdh, Lars Baetz, Langphasuk, et al. *Chemosphere*, **1997**,**35**(3):585~596
- [2] Petre D, Pintilie I, Pentia E, et al. *Materials Science and Engineering: B.*, **1999**,**58**(3):238~243
- [3] Vassiltsova O V, Chuvilin A L, Parmon V N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**,**25**,(1~3):127~134
- [4] Mo X, Wang C Y, You M. et al. *Materials Research Bulletin.*, **2001**,**36**(13~14):2277~2282
- [5] Chen Xie Y, Chen H Y. et al. *Journal of Colloid and Interface Science.*, **2000**,**229**(1):217~221
- [6] Zhang P, Gao L. *Journal of Colloid and Interface Science.*, **2003**,**266**(2):457~460
- [7] Yoshida T, Yamaguchi K, Kazitani T. et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**,**473**(1~2):209~216
- [8] Su B, Wei M, Choy K L. *Materials Letters.*, **2001**,**47**(1~2):83~88
- [9] Gautam U K, Seshadri R, Rao C N R. *Physics Letters*, **2003**,**375**(5~6):560~564
- [10] Taneja, Praveen, Vasa et al., *Materials Letters*, **2002**,**54**(5~6):343~347
- [11] Rusu M, Rumberg A, Schuler S, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2003**,**64**(9~10):1849~1853
- [12] Xiang X, Joseph Cesarano III, Eileen Burch. *Thin Solid Films*, **1997**,**305**,95~102
- [13] Bunker B C, Ricke P C. *Science*, **1994**,**264**:48~55