

# 一维 Co-CdSe 异质结纳米线的磁耦合及双功能性研究

申豪哲, 苏轶坤, 汤皎宁

(深圳大学 材料学院, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 利用多孔阳极氧化铝模板辅助法, 在 Co 电解液和 CdSe 电解液的双槽体系中用直流电沉积法交替沉积合成一维多段 Co-CdSe 金属-半导体异质结纳米线。分别用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射 (XRD) 仪、振动样品磁强计 (VSM)、紫外可见分光光度计(UV-Vis)以及光致发光光谱仪(PL)对异质结纳米线的形貌、结构、磁学及光学特性进行表征。结果表明, Co-CdSe 异质结纳米线分层明显, 且同时以面心立方结构存在。Co-CdSe 异质结纳米线拥有与单质金属 Co 纳米线相同的磁矫顽力, 同时, 异质结纳米线也表现优异的光学性能。

**关键词:** 电沉积; Co-CdSe 异质结纳米线; 矫顽力

**中图分类号:** O646; O614.81<sup>+2</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)11-3914-05

与单组分纳米材料相比, 复合纳米材料表现出增强材料功能以及提供多功能特性的可能性, 从而引起了广泛的关注<sup>[1,2]</sup>。在传统的核-壳结构中, 核一般用来保持材料的有利性能, 例如强磁性、催化性等, 壳能够提供较为稳定的化学性能或者保护性能, 从而达到延长材料使用寿命的目的。虽然核-壳结构导致材料属性增强或修改的例子越来越普遍, 但真正多功能行为的实例仍然很少。例如, 用染料浸渍的二氧化硅壳包覆的氧化铁纳米颗粒保留了核的磁性, 同时展现了有机染料的发光光学性质<sup>[3]</sup>。

近年来, 由于一维异质结构为这种双功能性纳米材料的制备提供了很大的可能性而受到广泛研究。在多段状、十字状、树枝状或者纳米刷状等一维纳米结构中<sup>[4]</sup>, 都能够实现 2 种材料直接暴露在空气中, 这使得同时实现 2 种材料的性能成为了现实。例如在 Au-Ni 多段结构中, 薄 Ni 层的存在不会影响整体 Au 纳米线的光学性能, 并且也表现本身的磁性<sup>[5]</sup>。除此之外, 多个异质界面的存在能够明显影响局部电子的振荡结构, 增强材料之间的界面耦合效应, 这一发现进一步增强了一维结构中的纳米材料的本身性能<sup>[6]</sup>。例如在 CdS-Au 多段结构中, 贵金属的存在有效转移了半导体表面的自由电子, 显著提高了半导体纳米线的光催化性能<sup>[7]</sup>。然而, 将磁性金属和半导体结合起来制备成双功能一维纳米材料的实验, 还未见相关报道。因此, 本研究采用模板辅助法, 在阳极氧化铝模板

(AAO) 中, 通过直流电沉积的方法, 在 Co 电解液和 CdSe 电解液中交替沉积出多层异质结纳米线, 并对异质结纳米线进行了形貌、结构、磁性以及光学性能表征。

## 1 实验

**实验药品:** CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O、SeO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、无水乙醇、去离子水等, 以上均为市售分析纯试剂。

**本实验所使用的仪器:** 电化学工作站(CHI660D, 上海辰华); 扫描电子显微镜(SEM, SU-70, HITACHI, Japan); X 射线能谱仪(EDS, HITACHI-S3400, Japan); X 射线衍射仪(XRD, Smart Lab, 日本理学株式会社)扫描角度 20°~80°; 振动样品磁强计(VSM, 美国 Quantum Design 公司)场强变化范围为-3.2×10<sup>5</sup>~3.2×10<sup>5</sup> A/m, 测试温度为 298 K; 紫外可见分光光度计(UV-2450, 日本岛津)测试区间为 400~800 nm; 光致发光光谱仪(PL, Invia, 英国 Renidhaw 公司)氦-镉激光器, 激发谱波长为 λ=325 nm, 测试区间为 400~700 nm。

配制 1 mol/L CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 40 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 混合溶液 100 mL 作为 Co 电解液, 其中 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 作为弱酸, 在水溶液中通过电离平衡来调节电解液的酸碱度平衡。将一侧镀有 Ag 层的 AAO 模板作为工作电极, 铂片作为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 构成电化学沉积的三电极系统。在工作电极上施加一个-1.1 V

收稿日期: 2019-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51742165)

作者简介: 申豪哲, 男, 1994 年生, 硕士, 深圳大学材料学院, 广东 深圳 518060, E-mail: haozhen@163.com

的负电压作为沉积电压，在室温下沉积 10 min。将模板取出，使用去离子水清洗干净后烘干，以备表征。配制 0.2 mol/L  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，1 mmol/L  $\text{SeO}_2$ ，0.25 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以及 0.15 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合溶液 100 mL 作为 CdSe 电解液。通过循环伏安法探测沉积电位，可知在 -0.65 V 的沉积电压下可制备得 Cd:Se 原子比为 1:1 的 CdSe 纳米线。采用双槽法，先沉积 Co 10 s，用去离子水将工作电极表面清洗干净后沉积 CdSe 200 s，以此进行迭代交替沉积 8 组，可制备得分层长度为 350~50 nm 的 Co-CdSe 多层异质结纳米线，总长度约为 3  $\mu\text{m}$ 。将模板取出，用去离子水清洗干净后烘干以备表征。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Co 纳米线的表面形貌

图 1 为从 AAO 模板中释放出来的 Co 纳米线的 SEM 照片。用浓  $\text{HNO}_3$  抹去 AAO 模板底部的导电 Ag 后，将 Co 纳米线阵列/AAO 模板浸入 0.3 mol/L  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  和 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合液中 1 h，去除 AAO 模板，经多次去离子水清洗并离心后进行 SEM 表征。从左上角的放大图中可以看出，被释放出来的 Co 纳米线长直有序，表面致密光滑，没有裂痕缺陷，且纳米线之间相互独立，说明 Co 纳米线结晶优良。从缩小图中可以看出 Co 纳米线的长度均在 20  $\mu\text{m}$  左右，直径与 AAO 模板孔径相当，以上说明用电化学恒电位沉积法在 AAO 模板中可以制备出大量尺寸均一的 Co 纳米线阵列，其良好的结晶质量在 XRD 表征（图 4）中进一步得到证明。

### 2.2 Co-CdSe 纳米线阵列的 SEM 分析

图 2 为电化学沉积得到的 Co-CdSe 异质结纳米线阵列的 SEM 照片。图中异质结纳米线基于 AAO 模板底部导电 Ag 层沿着纳米管道垂直向上沉积生长，直径与 AAO 管道直径一致，纳米线沉积致密、表面光

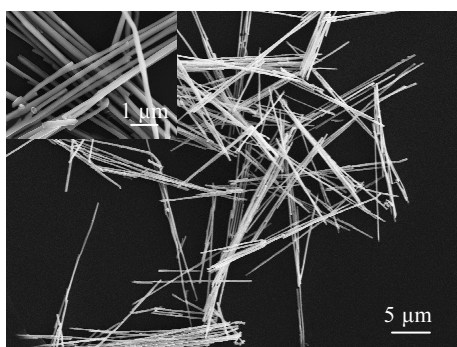


图 1 直径为 200 nm Co 纳米线的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of Co nanowires with 200 nm in diameter

滑，交替生长且分层清晰。在 SEM 照片中不同的亮度反映了来自不同物质的散射电子的强度，并且与原子序数 ( $Z$ ) 成正比<sup>[8]</sup>。在 Co-CdSe 异质结纳米线中，Co 片段的颜色较浅，而 CdSe 片段在图像中颜色较深，这是因为 CdSe 作为 n 型半导体，具有较高的电子密度且只有少量的电子被散射出去<sup>[9]</sup>。为了进一步确定每段纳米线的沉积长度，在图 2 左上角的放大图中，可以清晰的观察到代表磁性金属 Co 纳米线的亮色片段每段长度约为 350 nm；代表半导体 CdSe 纳米层的暗色片段每层长度约为 50 nm。除此之外，Co-CdSe 异质结纳米线阵列的总长度均约为 3.2  $\mu\text{m}$ 。在电化学沉积过程中，金属 Co 的沉积速度远远大于 CdSe 半导体的沉积速度，异质结纳米线的总长度取决于 Co-CdSe 的重复次数。单质 Co 纳米线的总长度与沉积时长紧密相关。

图 3 为图 2 中 Co-CdSe 异质结纳米线中不同选区的 EDS 能谱。图谱 1 为 CdSe 区域，从图谱中可计算得出 Cd 与 Se 的原子比为 51.4:48.6，Cd:Se 的原子比非常接近 1:1；图谱 2 为 Co 区域，从图谱中可以看出该区域内只有 Co 原子，没有其他杂质元素存在。说明在异质结构中 CdSe 层与 Co 片段独立存在且不会互相掺杂，表现出良好独立的结晶质量。

### 2.3 Co-CdSe 纳米线的 XRD 分析

图 4a 为空白 AAO 模板的 XRD 图谱，图 4b 为沉积在 AAO 模板中 200 nm 直径单质 Co 纳米线的 XRD 图谱。图 4b 的 XRD 图谱没有明显的衍射峰，这说明 AAO 模板为一个非晶的大胞，有利于对沉积在其中的金属/半导体进行表征。从图 4b 中可以看到主要有以下 3 个峰：Co(100)、Co(111)、Co(110)/(220)。其中 Co(100)及 Co(110)属于 Co 纳米线的 hcp 相晶体结构 (PDF#05-0727)；Co(111)及 Co(220)属于 Co 纳米线的 fcc 相晶体结构 (PDF#15-0806)。位于 (110)/(220) 晶面的衍射峰最强，说明在 Co 纳米线的沉积过程中沿着该

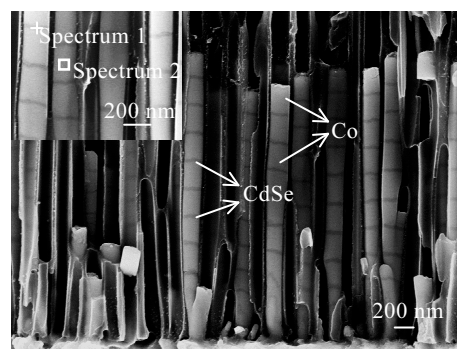


图 2 直径为 200 nm Co-CdSe 异质结纳米线的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Co-CdSe heterojunction nanowires with 200 nm in diameter

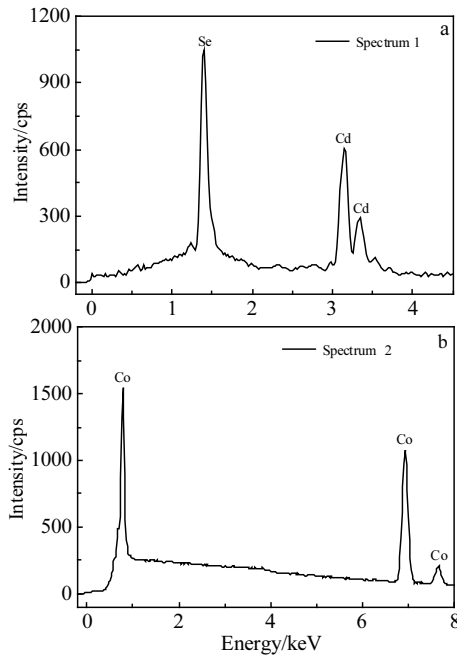


图 3 图 2 中直径为 200 nm Co-CdSe 纳米线的 EDS 能谱  
Fig.3 EDS spectra of CdSe zone (a) and Co zone (b) for Co-CdSe nanowire with 200 nm in diameter shown in Fig.2

晶面优势生长，且具有非常高的结晶质量。单质纳米线中 fcc 相的 Co 实际上是亚稳态的钴氢化物，是由于较高的超电势或电流密度促进形成的<sup>[10]</sup>。在电沉积初期，由于非稳态扩散造成较小的电流密度，沉积出 hcp 相 Co 纳米线；随着电沉积的进一步反应，稳态扩散控制的电沉积过程中，沉积 Co 纳米线时所施加的较高超电势(-1.1 V)造成水的电解被增强，从而产生氢原子高吸附现象，由于氢的还原，促进了 Co 纳米线朝 fcc 相晶体结构的转换沉积。在本实验中 Co 纳米线中 fcc 相占据主导地位。

图 5 为 Co-CdSe 异质结纳米线的 XRD 图谱。由图 5 表明，在异质结构中，位于 25.35°、42.01°、49.69° 以及 67.08° 分别对应闪锌矿相 CdSe 晶体 (PDF#19-0191)的(111)、(220)、(311)以及(331)晶面衍射峰，并且在 XRD 图谱中可以看出 Co 纳米线主要以 fcc 相存在。这说明在异质结构中，Co 纳米线与 CdSe 纳米层同以面心立方结构存在，其异质界面处具有很好的晶格匹配，连接处光滑致密，具有很好的连接质量，这显著提高了异质结纳米线的结晶质量。

### 2.4 磁性测试

为了研究薄 CdSe 层的存在对 Co 纳米线磁学性能的影响，采用振动样品磁强计，在室温下对单质 Co 纳米线及 Co-CdSe 异质结纳米线进行了磁性矫顽力测试，其磁滞回线分别如图 6、图 7 所示。

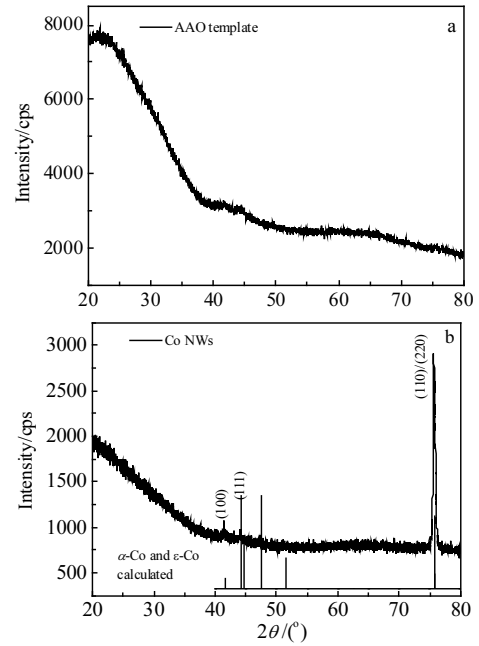


图 4 直径为 200 nm Co 纳米线的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of Co nanowires with 200 nm in diameter: (a) AAO template and (b) Co NWs

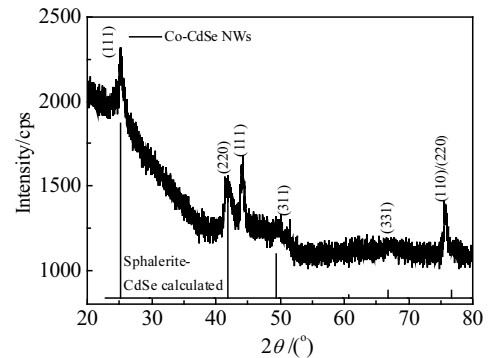


图 5 直径为 200 nm Co-CdSe 纳米线的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD pattern of Co-CdSe nanowires with 200 nm in diameter

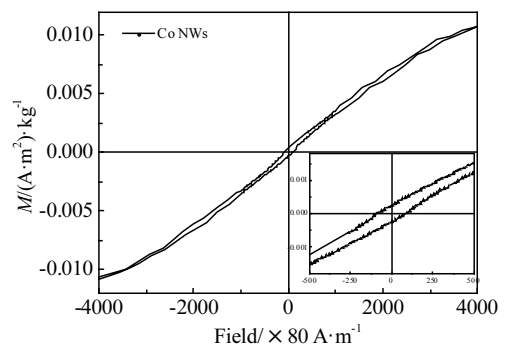


图 6 Co 纳米线的 M-H 磁滞回线  
Fig.6 VSM loop of Co nanowires

从图 6 中可以看出，单质磁性金属 Co 纳米线和异质结 Co-CdSe 纳米线都是在磁场强度为  $3.2 \times 10^5$  A/m 时达到磁饱和。众所周知，单畴纳米晶的矫顽力主要取

决于磁晶的各向异性以及颗粒的畴尺寸大小<sup>[1]</sup>。由图 6 可知, 单质 Co 纳米线的矫顽力为  $1.44 \times 10^4$  A/m。

从图 7 中计算可得, 异质结 Co-CdSe 纳米线的矫顽力为  $1.43 \times 10^4$  A/m, 与单质 Co 纳米线的矫顽力相当。这说明, 当在较长 Co 片段中嵌入薄 CdSe 层时, 不会改变异质结纳米线整体的矫顽力。异质界面晶格的适配, 使得 Co 纳米线的外层自旋电子诱导 CdSe 中的自由电子, 使得 CdSe 层无缝桥接两端的 Co 纳米线, 从而产生了磁学耦合效应<sup>[11, 12]</sup>。

## 2.5 光学测试

图 8 是为了探测 Co-CdSe 异质结纳米线的光学性能, 采用紫外-可见吸收光谱仪对异质结纳米线进行了光吸收测试得到的可见光吸收光谱图。从图中可以看出, 异质结纳米线在 656 和 458 nm 处有 2 个吸收峰。Sobhani 等人<sup>[13]</sup>认为位于 656 nm 处出现的第一激子峰是由于 CdSe 纳米线中的一阶电子(1s-1s)跃迁造成的, 位于 458 nm 处的第二激子峰与一阶电子跃迁有关。较体 CdSe 的吸收峰 713 nm 而言, 异质结纳米线的第一吸收峰位发生了交大的蓝移, 这可归因于 CdSe 纳米层的形状各向异性及薄 CdSe 层受到的内应力<sup>[14, 15]</sup>。

图 9 为采用光致发光光谱来进一步验证 Co-CdSe 异质结纳米线的光学性能的 PL 发射光谱图。图中位

于 587.6 nm 处的单一发射峰说明异质结中 CdSe 层具有很好的结晶质量, 发射峰位较体 CdSe 发射峰 730 nm 蓝移了 143 nm, 薄 CdSe 层较大的比表面积使其具有很高的载流子浓度, 在光激发的情况下, 导带和价带中相同动量状态之间的重组导致 PL 光谱的蓝移<sup>[16, 17]</sup>。除此之外, 内应力的存在也会导致 PL 峰位的蓝移。

众所周知, 在纳米尺度上, 材料的性能与尺寸大小紧密相关。在异质结构中, 当半导体 CdSe 层厚度增加时, 其光学吸收峰位与发射峰位将会随着尺寸的增加逐渐发生红移<sup>[16]</sup>, Co 纳米段随着 CdSe 层厚度的逐渐增加将会失去层间的耦合效应, 表现出单一 Co 段的磁性能。但是在 Co-CdSe 异质结纳米线中, 仍然保持光-磁双功能性, 光学和磁学性能随着尺寸的变化而发生相应的变化。

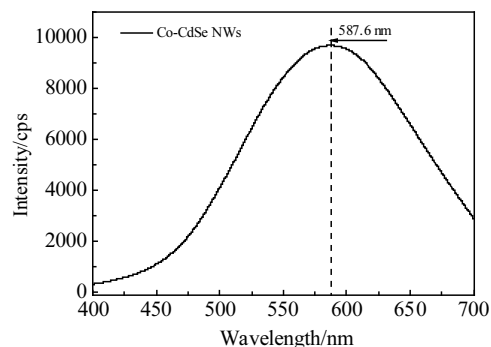


图 9 Co-CdSe 纳米线的光致发光光谱

Fig.9 Photoluminescence spectrum of Co-CdSe nanowires

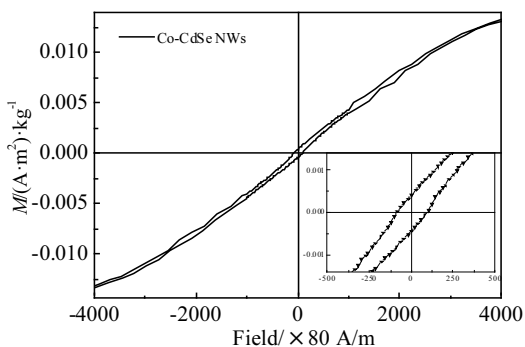


图 7 Co-CdSe 纳米线的 M-H 磁滞回线

Fig.7 VSM loop of Co-CdSe nanowires

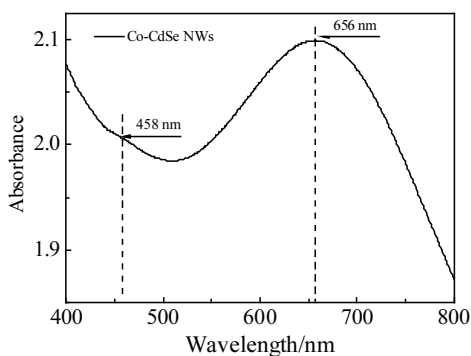


图 8 Co-CdSe 纳米线的可见光吸收光谱

Fig.8 Visible light absorption spectrum of Co-CdSe nanowires

## 3 结论

1) 采用模板辅助法进行恒电位沉积, 在 -1.1 V 的沉积电压下可制备得长直有序的 Co 纳米线阵列; 采用双槽法在 -0.65 V 的沉积电压下可制备的 Cd:Se 原子比为 1:1 的 CdSe 纳米层, 如此交替沉积可制备得一维多层 Co-CdSe 异质结纳米线。

2) 在 Co-CdSe 异质结纳米线中, Co 与 CdSe 同以面心立方相的晶体结构存在, 因此在异质界面处的晶格适配使异质结纳米线具有非常好的结晶质量。

3) Co-CdSe 异质结纳米线拥有与单质 Co 金属纳米线相同的矫顽力, 这说明薄层 CdSe 半导体的存在无缝桥接了两端长段 Co 纳米线, 从而引起了磁学耦合效应, 因而表现出 Co 纳米线阵列的整体磁学性能。

4) 一维 Co-CdSe 异质结纳米线同时具有 CdSe 半导体的优良光学性能, 这说明在 Co-CdSe 异质结构中, 磁性金属 Co 和半导体 CdSe 2 种材料同时表现出自身的性能, 从而达到了磁-光双功能的效果。

参考文献      **References**

- [1] Kim H, Achermann M, Balet L P *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2005, 127(2): 544
- [2] Vinyas M, Athul S J, Harursampath D *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 092 002
- [3] Lu Yu, Yin Yadong, Mayers Brian T *et al.* *Nano Letters*[J], 2002, 2(3): 183
- [4] Mieszawska A J, Jalilian R, Sumanasekera G U *et al.* *Small*[J], 2007, 3(5): 722
- [5] Kim S, Shuford K L, Bok H M *et al.* *Nano Letters*[J], 2008, 8(3): 800
- [6] Hurst S J, Emma K P, Qin L D *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2010, 45(17): 2672
- [7] Wang X, Liow C, Qi D *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(21): 3506
- [8] Heng Yu, Chen Min, Rice P M *et al.* *Nano Letters*[J], 2005, 5(2): 379
- [9] Su Y, Tang J, Yang H *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(20): 9709
- [10] Jang B, Pellicer E, Guerrero M *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(16): 14583
- [11] Elena S, Anna K, Andrey M *et al.* *EPJ Web of Conferences*[J], 2018, 185: 03 009
- [12] Tumanov V A, Goryunov Y V, Proshin Y N. *Jetp Letters*[J], 2018, 107(7): 426
- [13] Sobhani A, Salavati-Niasari M. *Materials Research Bulletin*[J], 2014, 53: 7
- [14] Kale R B, Lokhande C D. *Semiconductor Science & Technology*[J], 2005, 20(1): 1
- [15] Zubair M A, Chowdhury M T, Bashar M S *et al.* *Aip Advances*[J], 2019, 9(4): 045 123
- [16] Yan Yuan, Liao Zhimin, Bie Yaqing *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99(10): 103 103
- [17] Narula C, Chauhan R P. *Physica B-Condensed Matter*[J], 2017, 521: 381

## Magnetic Coupling and Bifunctional Properties of One-Dimensional Co-CdSe Heterojunction Nanowires

Shen Haozhe, Su Yikun, Tang Jiaoning

(College of Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** One-dimensional multi-segment Co-CdSe metal-semiconductor heterojunction nanowires were alternately deposited by direct current electrodeposition in a two-cell system of Co electrolyte and CdSe electrolyte by porous anodized aluminum template assisted method. The morphology, structure, magnetic and optical properties of the heterojunction nanowires were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), UV-visible spectrophotometer (UV-Vis) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results show that the Co-CdSe heterojunction nanowires are well layered and exist in a face-centered cubic structure. The Co-CdSe heterojunction nanowires have the same magnetic coercivity as the elemental metal Co nanowires, and simultaneously, the heterojunction nanowires exhibit the excellent optical properties.

**Key words:** electrodeposition; Co-CdSe heterojunction nanowires; coercivity

---

Corresponding author: Su Yikun, Ph. D., Professor, College of Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, Tel: 0086-755-86713941, E-mail: yikun@szu.edu.cn