

纳米 CdS/碳纳米管复合材料的光电特性*

李振武†

(菏泽学院蒋震机电工程系, 菏泽 274015)

(2011年1月30日收到; 2011年4月9日收到修改稿)

基于 CdS 良好的光学性质和单壁碳纳米管 (SWCNT) 优异的电子学性质, 制备了纳米 CdS/SWCNT 复合材料和纳米 CdS/聚乙烯亚胺 (PEI) 功能化 SWCNT 复合材料, 并利用日光灯光源模拟太阳光研究了它们的光电性质. 结果表明, 纳米 CdS/SWCNT 复合材料呈现显著的负光电导现象, 而纳米 CdS/PEI-SWCNT 复合材料呈现强烈的正光电导现象. 用电子转移理论对这一结果进行了解释. 两样品在大角度弯折的情况下, 光电性质均基本没有变化. 因此, 纳米 CdS/碳纳米管复合材料在光电领域, 尤其是新兴的柔性光电子学领域有着良好的应用前景.

关键词: 碳纳米管, CdS, 光电材料, 复合材料

PACS: 61.48.De, 78.67.Sc, 72.40.+w, 73.63.-b

1 引言

能将光信号转化为电信号或者将光能转化为电能的光电功能材料, 以其巨大的应用价值倍受研究者的重视. 光电材料的应用非常广泛, 包括太阳能电池 [1]、光电开关 [2,3]、光存储 [4]、光探测 [5]、以及光催化合成 [6-8] 等. 尤其是能源供给愈来愈匮乏, 而能源需求愈来愈旺盛的今天, 能够应用于太阳能的光电材料的研究尤其引起人们的关注. 物质分割到纳米尺度将会出现一些奇特的现象, 将纳米材料应用到光电领域是目前纳米科技的一个重要研究方向 [8-11]. 例如, 林艳红等 [8] 研究了 N 掺杂 TiO₂ 纳米粒子表面光生电荷特性与光催化活性, 发现适量的 N 掺杂能够提高 TiO₂ 纳米粒子中光生载流子的分离效率, 从而促进其光催化活性. McDonald 等 [9] 利用 PbS 量子点制备的红外探测器, 其内部光电流转换效率比前人的研究提高了 3 个量级. 此外, 他们还首次利用 PbS 量子点制备了性能优异的红外光伏器件. Gabor 等 [11] 利用一根独立的单壁碳纳米管制备了 pn 结光伏二极管, 其空穴、电子的产生效率极高, 有望在新一代高效太阳能电池中得到应用. 戴松元等 [10] 系统研究了器件参数对 TiO₂ 染料敏化纳米薄膜太阳能电池性能的影响, 并得到了效率高达 8.95% 的最优器件结构.

CdS 是最为常见的半导体之一, 其带隙约为 2.4 eV [12], 对应的光吸收边恰好位于可见光谱中. 因此, CdS 对可见光有着较强的响应. 目前, 已有不少 CdS 在太阳能光伏器件的研究见诸报道 [9,13,14]. 单壁碳纳米管 (SWCNT) 的电学及电子学性质是近年来研究的热点 [15-18]. 单壁碳纳米管的迁移率可达 10⁴ cm²/Vs, 载流能力可达 10⁹ A/cm², 因此成为制备高性能电子学器件的优良材料 [18]. 另外, 单壁碳纳米管由于表面碳原子有很高的活性, 很容易被功能分子、纳米粒子或高分子官能团功能化, 因而可以制备各式各样的功能电子学器件 [15-18].

试图制备并研究对太阳光有较大响应的光电功能材料, 是选用纳米 CdS 作为光响应材料的原因. 结合 CdS 特殊的光学性质和碳纳米管优异的电子学性质, 本研究制备了纳米 CdS 颗粒与不同功能化状况的单壁碳纳米管构成的复合材料体系, 并用日光灯光源模拟太阳光研究了它们的光电性质. 结果表明, 碳纳米管的功能化状况直接影响着复合材料的光电性质, 或者说光电性质可由碳纳米管的功能化来调制. 用电子转移理论对这一结果进行了解释. 另外, 样品在大角度弯折的情况下, 光电导均基本没有变化. 因此, 纳米 CdS/碳纳米管复合材料在光电子学器件, 尤其是柔性光电子学器件中有着良好的应用前景. 根据其物理机制, 还可以采用不同

* 山东省自然科学基金项目 (批准号: Y2008A16) 资助的课题.

† E-mail: sdhzylyzw@sina.com

光吸收特性的纳米粒子, 实现不同响应波长的光电功能材料和器件.

2 实验

2.1 主要试剂和仪器

实验所用的主要试剂有: 单壁碳纳米管(成都有机化学有限公司, 纯度大于 90%, 直径 1—2 nm, 长度 5—30 μm); 纳米 CdS 粒子颗粒(由水热法制备, 呈球形, 直径 10—200 nm); 聚乙烯亚胺(PEI, 分子量为 8000—20000, 分析纯); 乙醇(分析纯). 所用的主要仪器有: 荷兰产 FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜, 美国产 Keithley 2410 型高压源表, 中国产 Bailiwei MT360A 型日光灯光源, 美国产 Coherent 09407F06 型光功率计.

2.2 样品制备

将单壁碳纳米管在足量的酒精溶液中超声分散 4 h, 然后加入与碳纳米管质量比为 7:1 的 CdS 粉末. 继续超声 20 min 后, 用微孔滤膜(孔径约 0.22 μm) 进行抽滤. 形成的复合材料附着于微孔滤膜上. 酒精溶液自然蒸发后, 纳米 CdS/SWCNT 复合材料即制备完毕. 欲使制备的样品在光电测试时能最大限度地接触到光, 成膜时应尽量薄. 实际上, 由于最后无需剥离微孔滤膜, 材料只要能形成导电网络即可. 这里制得的样品材料并未形成完整的膜而是成网络状.

纳米 CdS/聚乙烯亚胺改性单壁碳纳米管(PEI-SWCNT) 复合材料, 其制备过程与上面所述纳米 CdS/SWCNT 复合材料的制备过程基本相似. 不同之处是将超声时所用的酒精溶液改为聚乙烯亚胺的酒精溶液(质量浓度为 0.02 g/mL).

将两种复合材料分别剪裁成矩形, 13 mm \times 3 mm, 置于玻璃片上. 为方便进行弯曲状态的光电测试, 制备样品时, 一端放置在固定于玻璃基底上的小玻璃块上, 而另一端放置在可以滑动的小玻璃块上. 然后沿长度方向上用银胶将样品与铜线粘合. 制备出分别与 CdS/SWCNT 复合材料和 CdS/PEI-SWCNT 复合材料对应的样品 I 和样品 II.

3 实验结果及讨论

3.1 形貌表征

对两种材料的形貌进行了扫描电子显微

镜(SEM)表征, 结果如图 1 所示. 从图中可以看出两类材料都复合得很均匀. 碳纳米管形成网络状, 穿插于 CdS 纳米粒子中. 碳纳米管有着良好的电学性质, 电导率极大, 复合材料就是靠此碳纳米管网络导电. 在图 1(b) 所示的 SEM 图像中, 可以看到有明显的胶黏状物质聚乙烯亚胺存在. CdS 纳米颗粒与碳纳米管紧密的结合, 使得电子在两种物质间的转移成为可能, 为材料优异的光电性质奠定了基础.

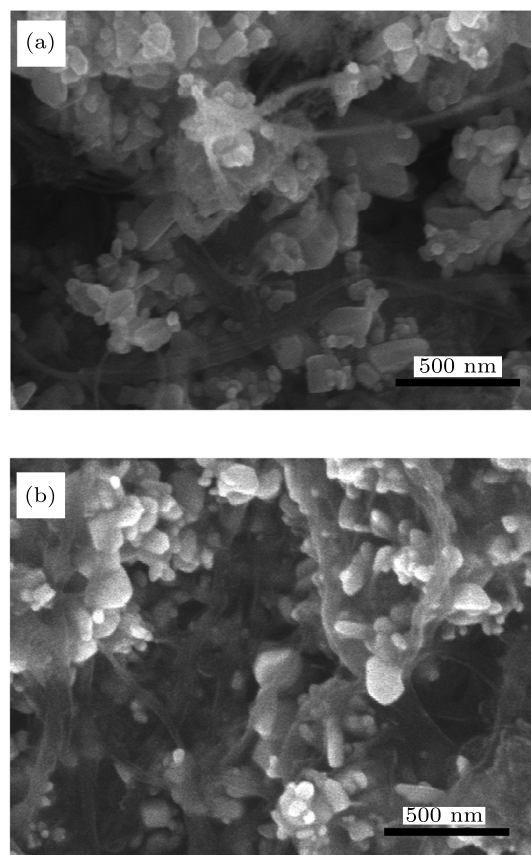


图 1 纳米 CdS/单壁碳纳米管复合材料 (a) 以及纳米 CdS/聚乙烯亚胺改性单壁碳纳米管复合材料 (b) 的扫描电镜照片

3.2 光电导测试

光源为模拟太阳光的日光灯光源. 光源距离样品约为 10 cm, 照射样品的功率密度由光功率计确定, 为 4.1 mW/cm^2 . 图 2 (a), (b) 分别为样品 I 对于光照的动态变化(电压固定在 0.01 V)以及在不同光照状态下的 I - V 扫描图线. 从图 2(a) 中可以看出, 样品 I 有明显的负电导现象, 即在恒定电压下光照使得样品的电流变小. 其 20 s 后的光电导 $P = (I_{\text{light}} - I_{\text{dark}})/I_{\text{dark}}$ 的数值可达 5%. 材料的光电性质有很好的可重复性. 光照 20 s 后, 测试其 I - V 曲线, 如图 2(b) 所示. 从图 2(b) 中可以得到

同样的结论. 另外, 其 $I-V$ 曲线为一直线, 显示出样品与电极间形成良好的 Ohm 接触.

图 2 (c), (d) 分别为样品 II 对于光照的动态变化 (电压固定在 0.01 V) 以及在不同光照状态下的 $I-V$ 扫描图线. 聚乙烯亚胺的加入使得样品的光电性质发生了巨大变化, 由负光电导转变为正光电

导. 光电导数值可达 26%. 其光电性质也有很好的可重复性. 这表明碳纳米管的功能化状况直接影响着复合材料的光电性质. 即, 复合材料的光电性质可由碳纳米管的功能化状况来调制. 这不仅为本研究的重要实验结果, 也是解释材料光电性质的电子转移理论的重要佐证.

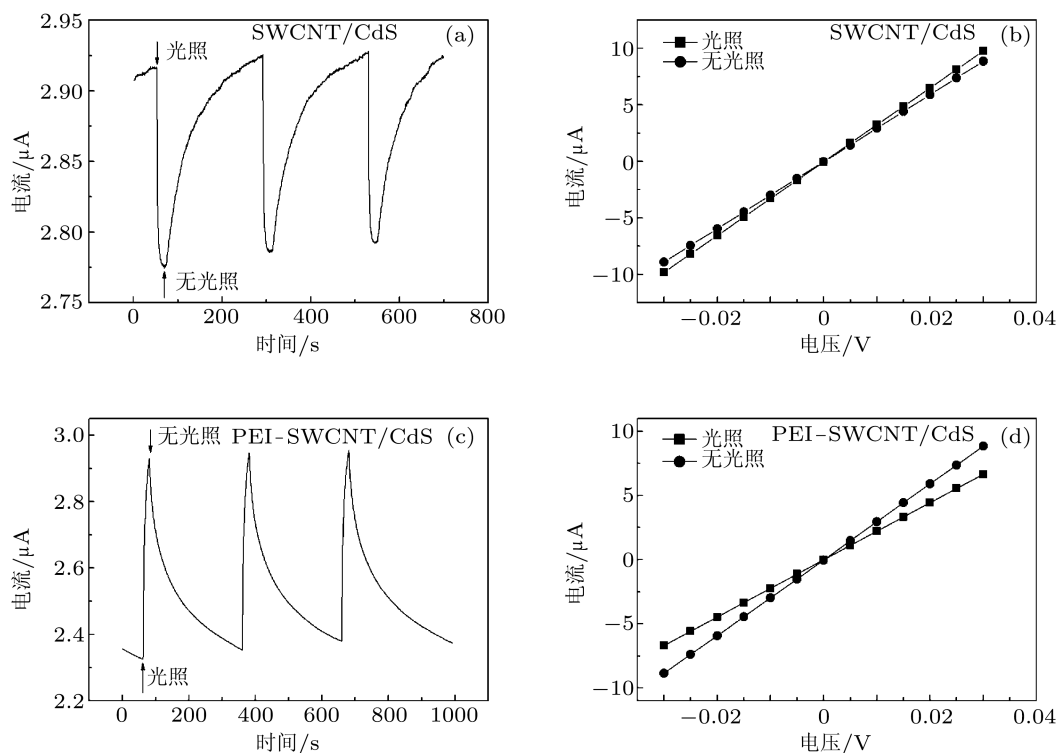


图 2 (a) 纳米 CdS/单壁碳纳米管复合材料对光照的动态变化 (电压固定在 0.01 V) 以及 (b) 在不同光照状态下的 $I-V$ 扫描图线; (c) 纳米 CdS/聚乙烯亚胺改性单壁碳纳米管复合材料对光照的动态变化 (电压固定在 0.01 V) 以及 (d) 在不同光照状态下的 $I-V$ 扫描图线

在实验中, 选择光谱接近太阳光光谱的日光灯作为光源. 样品对于日光灯显著的光响应意味着材料对太阳光也有显著的响应. 实际上, 直接用太阳光作为光源对样品进行实验, 所得的结果基本相同. 这是因为 CdS 的禁带宽度为 2.4 eV^[12], 其吸收边恰好对应于太阳光谱中强度较大的黄绿光. 这一结果显示复合材料在太阳光探测方面有着优异的性能. 基于 ZnO 优异的紫外光学性质, Vietmeyer 等^[19] 利用纳米 ZnO/碳纳米管复合材料制备的紫外光伏器件, 其内部光电流转换效率可达 16%.

3.3 物理机制讨论

下面, 对这两种材料的光电导现象进行讨论. 由于空气中 O_2 分子的自然吸附, 非有意掺杂的碳纳米管呈现 p 型, 即靠空穴导电^[20]. CdS 的电子

亲和势约为 4.0 eV^[21], 而单壁碳纳米管的功函数约为 4.7—4.9 eV^[22], 即 CdS 的导带底高于碳纳米管的 Fermi 能级. CdS 受光照后, 电子从价带跃迁到导带. 由于纳米 CdS 粒子与碳纳米管的紧密结合, 部分激发电子很容易被碳纳米管捕获, 与存在于碳纳米管中的空穴复合. 这样, 碳纳米管导电网络体系中的净载流子浓度变小, 从而电流变小. 这个过程可以用图 3(a) 加以说明. 以前人们往往通过复杂的化学修饰改性纳米粒子或碳纳米管实现材料复合, 从而实现光电子的转移^[19,23-25]. 本实验证明简单的物理混合也能达到同样的效果. 但在实验中需要注意, 两种材料需较长时间的超声分散和较大的抽滤压力, 以保证两种材料间的充分接触和紧密结合.

同理, 可以对样品 II 的光电导现象加以说明. 已经证明, 聚乙烯亚胺可以将碳纳米管从 p 型转化为 n 型^[15-18]. 这是由于亚胺基中的电子注入碳纳

米管, 不仅复合了已经存在的空穴, 而且还有富余的电子可做载流子. 同样, CdS 受光照后, 电子从价带跃迁到导带后注入碳纳米管, 使得碳纳米管中的电子数目增多, 从而电流增大. 这个过程可以用图 3(b) 加以说明. 这一结果同时也成为本文电子转移理论的佐证. 虽然聚乙烯亚胺改性碳纳米管已经广泛应用于制备 n 型场效应晶体管的研究中, 但是此技术应用于光电子器件中目前尚无报道. 本研究的结果表明, 此方法也可用来制备碳纳米管功能光电材料.

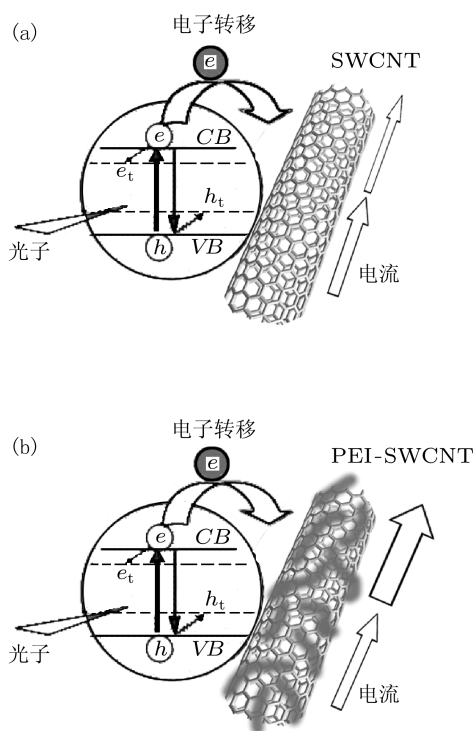


图 3 (a) 纳米 CdS/单壁碳纳米管复合材料受光照时的电子转移及电流变化示意图; (b) 纳米 CdS/聚乙烯亚胺改性单壁碳纳米管复合材料受光照时的电子转移及电流变化示意图

为进一步说明这种奇特的光电性质确实是 CdS 粒子与碳纳米管复合的结果, 测试了纯单壁碳纳米管和纯 CdS 粒子的光电性质. 纯碳纳米管抽滤膜显示出微弱的正光电导性质, 而 CdS 压片在有光照射情况下均不导电. 因纯碳纳米管的正光电导性质源于其光致热效应 (碳纳米管电导随温度上升而增大 [26]), 而普通 CdS 是一电阻率很大的半导体. 这再次说明复合材料的光电性质源于两种组分间电子的转移.

从图 3 中可以看到, 纳米颗粒是光响应载体, 碳纳米管网络是电流载体. 因此, 可以选择不同光响应的纳米粒子实现不同的光探测或其他光电功能. 例如, 可以选用纳米 ZnO 或 TiO₂ 来实现紫外光

电功能, 可以选择纳米 PbS 来实现红外光电功能. 另外, 还可以根据需要选择是否要对碳纳米管进行 PEI 改性, 得到不同响应波长、不同响应方式的光电功能器件.

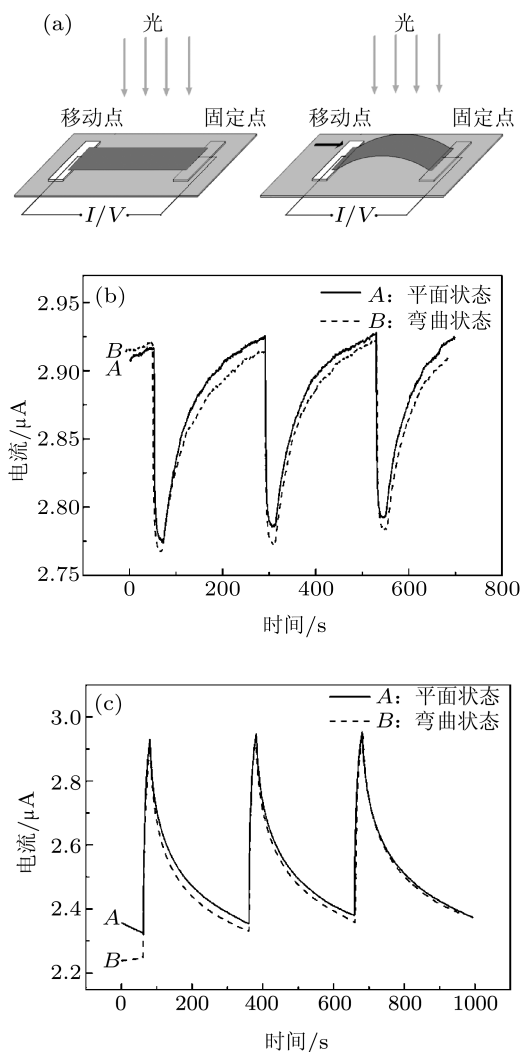


图 4 (a) 样品在平面状态和弯曲状态下的光电测试示意图; (b) 纳米 CdS/单壁碳纳米管复合材料在两种状态下对光照的动态变化; (c) 纳米 CdS/聚乙烯亚胺改性单壁碳纳米管复合材料在两种状态下对光照的动态变化

迄今, 科学界对半导体纳米粒子/碳纳米管复合体系展开了不少研究 [19,23-25], 尤其是它们的光学或光电性质, 取得了很多重要的研究成果. 例如, Liu 等 [24] 报道了基于 TiO₂ 纳米粒子/碳纳米管复合体系的紫外光电晶体管. 适量 TiO₂ 纳米粒子的存在使得原来 p 型碳纳米管晶体管转变为双极型晶体管. 通过施加正、负栅电压, TiO₂ 纳米粒子/碳纳米管晶体管分别表现出 p, n 型特性, 从而分别实现紫外光的负、正光电导响应. Wang 等 [25] 基于纳米 Si 粒子/碳纳米管复合材料作为阳极, 成功制备了高容

量、长寿命的锂离子电池.

3.4 弯折对光电性质的影响

碳纳米管因其较高的长径比和良好的弹性而有望应用于柔性电子学材料领域. 例如, Dang 等 [27,28] 利用碳纳米管高分子复合材料制备出柔性高介电常数复合材料, 受到极大关注. 我们也尝试研究了将样品弯折后, 其光电性质是否受到影响. 实验如图 4(a) 中所示. 样品平面状态的光电性质测试后, 将可移动的小玻璃片向内移动 4 mm, 样品的横向有效长度由原来的 12 mm 变为 8 mm. 此时, 样品向上拱起, 即处于弯折状态. 由于拱起的高度远远小于光源距离样品的高度, 因此光照射的功率密度可以认为基本没有变化.

弯折对于两样品的光电性质的影响实验结果如图 4(b) 和 (c) 所示. 可以看出, 弯折前后, 两样品的光电性质基本没有变化, 且均有良好的可重复性. 最近几年由于对柔性电子显示器件的需求, 对于柔性电子学和柔性光电子学的研究可谓方兴未艾 [29]. 图 4 的结果表明, 纳米 CdS/SWCNT 复合材料以及

纳米 CdS/PEI-SWCNT 复合材料在柔性光电子学器件中有良好的应用前景.

4 结论

基于 CdS 良好的光学性质和碳纳米管优异的电子学性质, 制备了纳米 CdS 颗粒与不同功能化状况的单壁碳纳米管 (SWCNT) 构成的复合材料体系, 并用日光灯光源模拟太阳光研究了它们的光电性质. 结果显示, 纳米 CdS/SWCNT 复合材料呈现显著的负光电导现象, 而纳米 CdS/PEI-SWCNT 复合材料呈现强烈的正光电导现象. 这意味着, 碳纳米管的功能化状况直接影响着复合材料的光电性质, 或者说光电性质可由碳纳米管的功能化来调制. 用电子转移理论对这一结果进行了解释. 另外, 样品在大角度弯折的情况下, 光电导均基本没有变化. 结果表明, 纳米 CdS/碳纳米管复合材料以及纳米 CdS/PEI-SWCNT 复合材料在光电子学器件, 尤其是柔性光电子学器件中有着良好的应用前景. 根据其物理机制, 可以采用不同光吸收特性的纳米粒子, 实现不同响应波长的光电功能材料和器件.

- [1] Lai Y H, Lin C Y, Chen H W, Chen J G, Kung C W, Vittal R, Ho K C 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 9379
- [2] Singh C P, Roy S 2004 *Opt. Eng.* **43** 426
- [3] Liu H J, Zhou Y C, Yang Y, Wang W X, Qu L, Chen C, Liu D S, Zhang D Q, Zhu D B 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 6893
- [4] Star A, Lu Y, Bradley K, Gruner G 2004 *Nano Lett.* **4** 1587
- [5] Lehman J, Sanders A, Hanssen L, Wilthan B, Zeng J A, Jensen C 2010 *Nano Lett.* **10** 3261
- [6] Dickerson T J, Tremblay M R, Hoffman T Z, Ruiz D I, Janda K D 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 15395
- [7] Sun X Y, Lin J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4970
- [8] Zhang X R, Lin Y H, Zhang J F, He D Q, Wang D J 2010 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **26** 2733 (in Chinese) [张晓茹, 林艳红, 张健夫, 何冬青, 王德军 2010 物理化学学报 **26** 2733]
- [9] McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S, Cyr P W, Klem E J D, Levina L, Sargent E H 2005 *Nat. Mater.* **4** 138
- [10] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang X Q, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元, 孔凡太, 胡林华, 史成武, 方霞琴, 潘旭, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [11] Gabor N M, Zhong Z, Bosnick K, Park J, Mceuen P L 2009 *Science* **325** 1367
- [12] Streetman B G, Sanjay B 2000 *Solid State Electronic Devices* (New Jersey: Prentice Hall)
- [13] Romeo A, Batzner D L, Zogg H, Vignali C, Tiwari A N 2001 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **67** 311
- [14] Hossain M F, Biswas S, Takahashi T 2009 *Thin Solid Films* **518** 1599
- [15] Shim M, Javey A, Shi Kam N W, Dai H 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11512
- [16] Siddons G P, Merchin D, Back J H, Jeong J K, Shim M 2004 *Nano Lett.* **4** 927
- [17] Seidel R, Graham A P, Unger E, Duesberg G S, Liebau M, Steinhögl W, Kreupl F, Hoenlein W, Pompe W 2004 *Nano Lett.* **4** 831
- [18] Cao Q, Rogers J A 2009 *Adv. Mater.* **21** 29
- [19] Vitmeyer F, Seger B, Kamat P V 2007 *Adv. Mater.* **19** 2935
- [20] Shim M, Back J H, Ozel T, Kwon K 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205411
- [21] Spicer W E, Kindig N B 1964 *Solid State Commun.* **2** 13
- [22] Liu P, Sun Q, Zhu F, Liu K, Jiang K, Liu L, Li Q, Fan S 2008 *Nano Lett.* **8** 647
- [23] Olek M, Büsgen T, Hilgendorff M, Giersig M 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 12901
- [24] Liu S, Li J, Shen Q, Cao Y, Guo X, Zhang G, Feng C, Zhang J, Liu Z, Steigerwald M L, Xu D, Nuckolls C 2009 *Angew. Chem.* **121** 4856
- [25] Wang W, Kumta P N 2010 *ACS Nano* **4** 2233
- [26] Yosida Y, Oguro I 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 999
- [27] Dang Z M, Wang L, Yin Y, Zhang Q, Lei Q Q 2007 *Adv. Mater.* **19** 852
- [28] Yao S H, Dang Z M, Jiang M J, Bai J B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 182903
- [29] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911

Opto-electronic properties of CdS nano particle/carbon nanotube composites*

Li Zhen-Wu[†]

(Heze University Jiang Zhen Electromechanical Engineering Institute, Heze 274015, China)

(Received 30 January 2011; revised manuscript received 9 April 2011)

Abstract

Based on the outstanding optical properties of CdS and excellent electronic properties of single walled carbon nanotube (SWCNT), nano-CdS particle/SWCNT composite materials and nano-CdS/polyethyleneimine (PEI) functionalized SWCNT composite materials are prepared. Their optical and the electrical properties are investigated by using fluorescent light simulated sunlight. The results show that nano-CdS/SWCNT composite material displays a significant negative photo-conductivity phenomenon, while nano-CdS/PEI-SWCNT composite material displays a positive photo-conductivity phenomenon, which can be were explained by using electron-transfer theory. The optical and the electrical properties of two samples are unchanged in the case of large angle bending. Therefore, the nano-CdS/SWCNT composite materials in optical and electrical areas, especially in the emerging field of flexible opto-electronics have a good prospect.

Keywords: carbon nanotube, CdS, opto-electronic materials, composite

PACS: 61.48.De, 78.67.Sc, 72.40.+w, 73.63.-b

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No.Y2008A16).

[†] E-mail: sdhxyzlw@sina.com