

二甲亚砜中脉冲电沉积铋的研究^{*}

袁定胜¹, 刘冠昆²

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632;
2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了脉冲电沉积技术在二甲基亚砜中沉积得到 Bi 纳米线, 纳米线的直径约为 80~100 nm, 用紫外—可见光谱表征 Bi 纳米线的光学性质, 为进一步研究二甲基亚砜中硅基体上电沉积 Bi 材料做了前期探索。

关键词: 铋; 纳米线; 二甲基亚砜; 脉冲电沉积

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2004) 02-0133-02

铋既具有共价键, 又具有金属键特性, 这种特殊的结构使铋具有一系列特殊的物理化学性能。引起人们广泛的关注, 近年研究报导了金属铋及其合金有一些特殊的光学、磁学、热电性能^[1-4]。国外对 Bi 及其合金的研究展开较为充分。从制备的方法到物理性能和应用都有较多的报道。其中电沉积法以美国马里兰州 Johns Hopkins 大学物理与宇航系的 Liu 领导的研究组对 Bi 的纳米金属线的制备和物理性能的测试研究较为充分^[1,3,5]。随着对制备单电子器件和相应纳米电路研究的发展, 人们对直径更小, 长径比更大, 而且具有足够均匀的纳米线的结构和性质更感兴趣。但在半导体上电沉积金属 Bi 国内外还鲜见报导。

铋的盐在水溶液中很容易生成碱性铋盐, 形成沉淀, 造成金属铋离子在溶液中显著下降, 通常用强酸来抑制碱性铋盐的生成。如果用电化学的方法在水溶液中沉积铋, 镀层受氢气析出影响严重, 而且镀液不稳定。所用的硝酸铋在有机溶剂——二甲基亚砜 (DMSO) 中溶解度较大最高浓度可达 188 g·L⁻¹, 可在中性环境下电沉积铋及其合金, 不受氢气析出的影响。

1 实 验

无水 Bi (NO₃)₃ 为主盐, 二甲基亚砜 (DMSO) 用 0.4 nm 活化分子筛干燥 2 d 以上, 经减压蒸馏提纯处理⁶。实验采用两电极体系, 工作电极 Cu (*w* = 99.9%), 辅助电极 (CE) 为 Pt 片或光谱纯石墨电极。实验在高纯 Ar 或 N₂ 气氛下进行测试和电沉积。MD-1 脉冲电镀调制器用于脉冲电沉积。JSM-6330F 场发射扫描电子显微镜用于观察合金膜的表面形貌。Oxford ISIS 300 能量色散谱仪分析沉积物

的组成。DMAX 3A X 射线衍射分析仪分析物相的构成。CARY 100 紫外—可见分光光度计测定铋的光学性质。

2 结果和讨论

2.1 二甲亚砜中电沉积纳米铋 在 1.00×10⁻¹ mol·L⁻¹ Bi (NO₃)₃—DMSO 体系中脉冲电沉积 Bi。脉冲频率为 1 000 Hz, 占空系数为 10%, 电流密度保持在 1~5 mA·cm⁻²。体系中加入的 0.1 mol·L⁻¹ 酒石酸作为络合剂。电沉积采用两电极体系, 光谱纯石墨电极用作辅助阳极, 10 mm×1 mm 的铜片为阴极。体系中的铋离子在阴极得电子后呈线状生长。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察线状沉积物, 如图 1 所示, 是沉积物放大 32 600 倍的形貌图。纳米线的直径约为 80~100 nm。测沉积物的紫外光谱 (图 2), 发现在 309 nm 处有一包峰, 这是典型的半导体的紫外吸收峰。



图 1 沉积物 SEM 形貌图

Fig 1 SEM photograph of electrodeposit

通过 X 射线衍射峰 (图 3) 的半峰宽计算粒径。铋的平均晶粒大小 *D* 可以用最强衍射峰面的半高宽 *B*, 运用 Scherrer 方程计算^[7]

$$D = K\lambda / (B \cos \theta)$$

^{*} 收稿日期: 2003-10-15

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011215)

作者简介: 袁定胜 (1970 年生), 男, 讲师; E-mail: tydsh@jnu.edu.cn

式中, K 为 Scherrer 常数, B 为最强衍射峰面的半高宽 (0.212°), $K=0.89$, λ 为 X 射线的入射波长 (0.154 nm)。根据该方程计算得金属铋粒子的平均粒径为 38 nm 。

3 结 论

利用脉冲电沉积技术在有机溶剂中沉积得到 Bi 纳米线, 纳米线的直径约为 $80\sim100\text{ nm}$ 。紫外光谱证明 Bi 纳米线有典型的半导体的吸收峰。通过 X 射线衍射光谱的半峰宽计算粒径为 38 nm 。

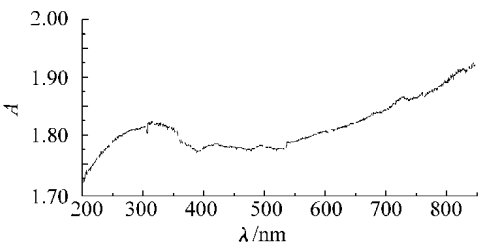


图 2 沉积物的紫外光谱

Fig 2 UV-Vis spectrum of electrodeposit

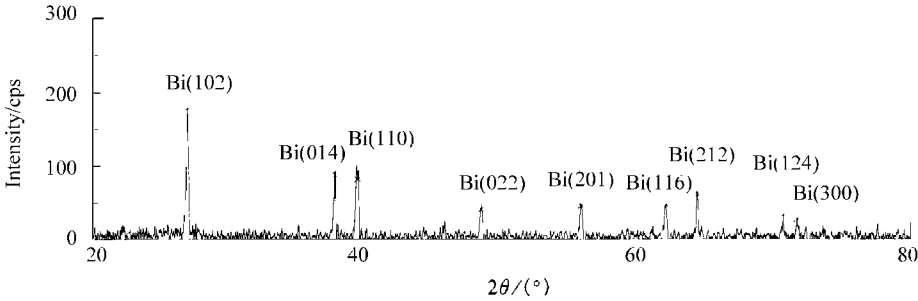


图 3 沉积物的 X 射线衍射光谱

Fig 3 XRD spectrum of electrodeposit

参考文献:

[1] YANG F Y, LIU K, HONG K M, et al. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films[J]. Science, 1999, 284: 1335—1337.

[2] PENG Y, QIN D H, ZHOU R J, et al. Bismuth quantum-wires arrays fabricated by electrodeposition in nanoporous anodic aluminum oxide and its structural properties[J]. Materials Science and Engineering (B), 2000, 77(3): 246—249.

[3] HONG K M, YANG F Y, LIU K, et al. Giant positive magnetoresistance of nanowire arrays in high magnetic fields

[J]. J Applied Physics, 1999, 85(8): 6184—8186.

[4] HEREMANS J, THRUSH C M. Thermoelectric power of bismuth nanowires[J]. Physical Review (B), 59(19): 12579—12583.

[5] LIU K, CHIEN C L. Finite-size effects in bismuth nanowires [J]. Physical Review (B), 1998, 58(22): 14681—14684.

[6] JANZ G J, TOMKINS R P T. Nonaqueous electrolytes handbook V (II) [M]. New York: Academic Press INC, 1973: 129.

[7] 尹元根. 多相催化剂的研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 160.

Study on the Electrodeposition of Bismuth from Dimethylsulfoxide

YUAN Ding sheng¹, LIU Guan kun²

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Bismuth nanowires are prepared by pulse technique in organic solvent. Their diameter is about $80\sim100\text{ nm}$. Bismuth nanowires are characterized by UV Vis optical absorption spectrum. Bismuth nanowires have semiconductor character.

Key words: bismuth; nano wire; dimethylsulfoxide; pulse electrodeposition