

• 光电器件与材料 •

Cd_{1-x}Zn_xS 纳米棒阵列的制备及其光学性能研究

杨松¹, 张骏¹, 梁利²

(1. 烟台大学 光电信息科学技术学院, 山东 烟台 264005; 2. 磁村实验小学, 山东 淄博 255100)

摘要: 以高纯硫化镉粉末和锌粉为原料, 采用了化学气相沉积法合成了 Cd_{1-x}Zn_xS 纳米棒阵列。拉曼光谱证实了 Cd_{1-x}Zn_xS 的合成, 扫描电子显微镜和荧光光谱仪分别表明产物形貌为规则的纳米棒阵列, Cd_{1-x}Zn_xS 纳米棒阵列在 480~590 nm 之间有一个不对称的宽发射峰。通过高斯拟合, 这个宽发射峰被拟合为峰 473 nm、522 nm、560 nm、595 nm 和 607 nm, 其发光机制分别被讨论。

关键词: Cd_{1-x}Zn_xS; 纳米棒阵列; 化学气相沉积; 光学性能

中图分类号: O572.31

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2017)-06-0048-03

Research on Preparation and Optical Properties of Cd_{1-x}Zn_xS Nanorod Arrays

YANG Song¹, ZHANG Jun¹, LIANG Li²

(1. Institute of Science and Technology for Opto-electronic information, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. Cicun Experimental Primary School, Zibo 255100, China)

Abstract: Cd_{1-x}Zn_xS nanorod arrays are synthesized by chemical vapor deposition using high purity cadmium sulfide and zinc powder as source materials. The synthesis of Cd_{1-x}Zn_xS is confirmed by Raman spectrum. Scanning electron microscope and fluorescence spectroscopy respectively show that the products are regular nanorod arrays, and the Cd_{1-x}Zn_xS nanorod arrays have an asymmetric broad emission peak between 480~590 nm. By Gaussian fitting, the broad emission peak is fitted to peaks of 473 nm, 522 nm, 560 nm, 595 nm and 607 nm, and the luminescence mechanisms are discussed respectively.

Key words: Cd_{1-x}Zn_xS; nanorod arrays; chemical vapor deposition; optical properties

硫化镉具有较窄的带隙值(2.4 eV), 对可见光具有良好的响应。但同时存在着一个致命的缺点, 其光生电子/空穴对复合率太高, 严重地限制了硫化镉的运用^[1]。为了克服硫化镉这个缺点, 人们尝试了元素掺杂和形态修饰等方法。其中, 将锌掺入硫化镉就形成了 Cd_{1-x}Zn_xS, 通过控制锌的掺入比例 x ($0 \leq x \leq 1$), Cd_{1-x}Zn_xS 可以形成一系列固溶体, 其带隙值在硫化镉(2.4 eV)和硫化锌(3.7 eV)之间变化^[2-3]。Cd_{1-x}Zn_xS 是一种非常具有运用前景的光电材料, 在光学窗口材料和光催化等领域有着广泛的运用。目前, Cd_{1-x}Zn_xS 的制备方法很多, 比如化学水浴沉积法^[4]、热蒸发法^[5]、溶胶凝胶法^[6]、化学气相沉积

法^[7]和喷雾热分解法^[8]。其中, 化学气相沉积法具有成分易控、产物质量稳定和沉积速度快的特点。

文中采用化学气相沉积法, 以高纯锌粉作为锌源制备 Cd_{1-x}Zn_xS 纳米材料。扫描电子显微镜和荧光光谱仪分别用于测试样品的形貌和光学性能。

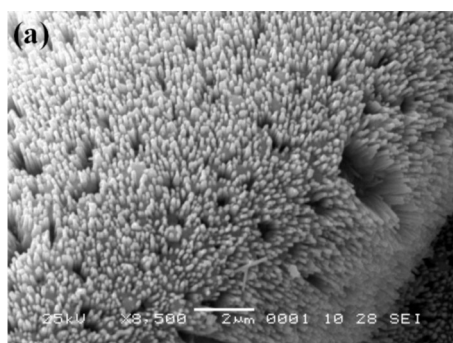
1 Cd_{1-x}Zn_xS 纳米棒阵列的制备

实验所用到的设备包括高温管式炉、电子天平、石英管、陶瓷舟和氩气提供和控制系统。首先称量 0.75 g 高纯硫化镉粉末和 0.25 g 高纯锌粉, 分别加入到不同陶瓷舟内。将一根干净的石英管固定

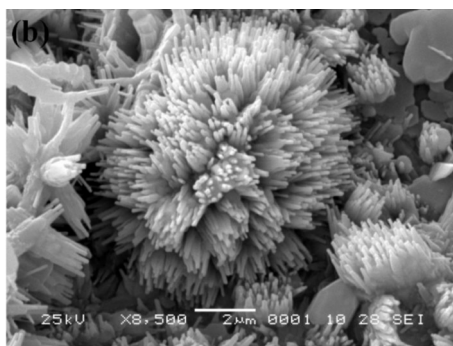
在高温管式炉中,并将装有上述原料的陶瓷舟缓慢地推进石英管中,硫化镉粉末放置在炉子的中心加热区,锌粉放置在硫化镉粉末的上游距中心加热区6~11 cm的位置。然后在硫化镉粉末的下游距中心加热区15~20 cm的位置放一个干净的陶瓷舟,用于收集样品。用活塞将石英管两端堵住,通入氩气的一端为硫化镉粉末的上游位置。为了排除石英管中空气对实验的影响,炉子运行前,以100标准立方厘米每分钟(sccm)的速率向装置通高纯氩气30 min。最后在40 min内,将炉子的温度从室温缓慢地加热至860 ℃,并保持在这个温度60 min。实验过程中,氩气流一直通着,直到炉子自然冷却至室温,关闭氩气流,陶瓷舟内壁上沉积了一层黄色产物。

2 Cd_{1-x}Zn_xS的形貌表征

图1为样品Cd_{1-x}Zn_xS的扫描电子显微镜图。



(a) Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列俯视图



(b) Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列侧视图

图1 Cd_{1-x}Zn_xS的高倍率放大扫描电子显微镜图

运用扫描电子显微镜(JEOL JSM-5610LV)来表征产物的形貌,图1a和图1b分别给出了高倍率放大的Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列俯视图和侧视图。从图1a可以看出,Cd_{1-x}Zn_xS的形貌为排列整齐的纳米棒,纳米棒的顶端平均直径为115 nm。通过图1b可以看

出,Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列的底部平均直径为200 nm,其尺寸从底部到顶端逐渐变小,纳米棒的平均长度为1 μm。Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列顶端尺寸更小,可以用Takagia提出的顶端生长机制来解释^[9]。随着Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒的生长,原子沿着纳米棒生长的方向,扩散的路径增长,从而导致纳米棒的顶端原子供应不足,因此纳米棒的顶端尺寸缩小。

3 Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列的拉曼光谱

图2为Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列和纯硫化镉的室温拉曼光谱。

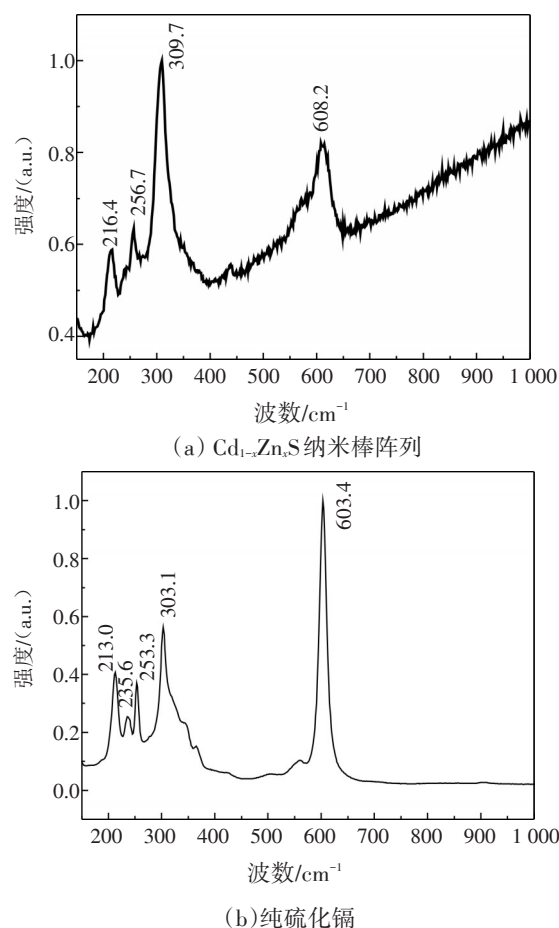


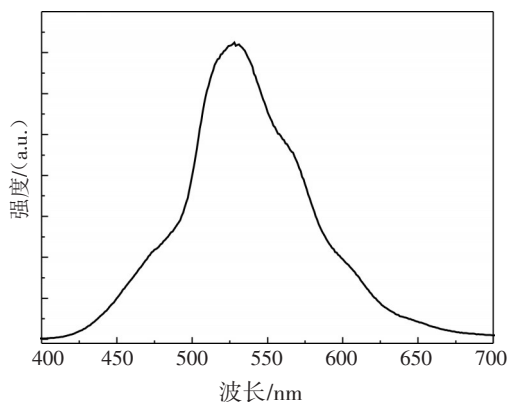
图2 Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列和纯硫化镉的室温拉曼光谱

拉曼光谱已被证明是研究材料特性(如掺杂浓度、晶格缺陷鉴定或晶体取向)的有力工具。实验所使用的拉曼光谱仪以532 nm的Nd:YAG激光作为激发源。图2a和图2b分别给出了Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列和纯硫化镉的室温拉曼光谱。如图2a所示,Cd_{1-x}Zn_xS纳米棒阵列在216.4 cm⁻¹、256.7 cm⁻¹、

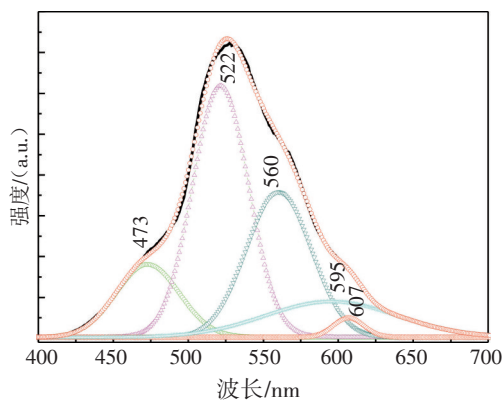
309.7 cm^{-1} 和 608.2 cm^{-1} 处存在拉曼峰。其中, 峰 309.7 cm^{-1} 和 608.2 cm^{-1} 分别为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的一阶和二阶纵向光学声子模式。216.4 cm^{-1} 处的峰被认为是多声子拉曼散射, 256.7 cm^{-1} 处的峰被定义为 E_2^H 。从图 2b 可以看到, 纯硫化镉的一阶和二阶纵向光学声子模式分别位于 303.1 cm^{-1} 和 603.4 cm^{-1} 处。相对于纯硫化镉的一阶和二阶纵向光学声子模式, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的峰位发生了蓝移, 其原因可能是由于 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 固溶体的形成, 从而导致了晶体表面的结构发生了变化。除此之外, 纯硫化镉在 213.0 cm^{-1} 、235.6 cm^{-1} 和 253.3 cm^{-1} 处也存在拉曼峰, 213 cm^{-1} 为多声子拉曼散射峰, 235.6 cm^{-1} 和 253.3 cm^{-1} 分别被认为是 $A_1(\text{TO})$ 和 E_2^H 。

4 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的光致发光谱

图 3 为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的室温光致发光谱和对应的高斯拟合曲线。



(a) $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的光致发光谱



(b) 光致发光谱的高斯拟合曲线

图 3 样品 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的室温光致发光谱

光致发光研究是探索杂质掺杂对材料光学性能影响的有效途径, 因为掺杂后的材料能够显现出与纯材料不同的光学性能。实验所使用的荧光光谱仪型号为 FLS920, 以 325 nm 的 He-Cd 激光作为激发源。图 3a 为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列在室温下的光致发光谱, 可以看出, 在 480~590 nm 范围有一个不对称的宽发射峰。根据高斯曲线拟合(拟合度为 0.999 2)的结果, 如图 3b 所示, 这个宽发射峰可以被拟合成 5 个峰, 其分别位于 473 nm、522 nm、560 nm、595 nm 和 607 nm。蓝光发射峰 473 nm (2.62 eV) 介于窄带硫化镉 (2.4 eV) 和宽带硫化锌 (3.7 eV) 之间, 表明产物既不是单一的硫化镉或单一的硫化锌, 也不是两者的混合物, 而是形成了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 。峰 473 nm 为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的带隙边发射, 这是成功合成 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的证据。R Sethi 等人报道^[10], 在 $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ 的光致发光谱中, 峰 520 nm 是由硫空位引起的深陷阱状态的辐射跃迁, 峰 558 nm 为硫空位到由镉离子和锌离子产生的间隙位置的辐射跃迁。因此, 文中的峰 522 nm 和 560 nm 可以分别认为是由硫空位而引起的深陷阱状态的辐射跃迁和从硫空位到由镉离子和锌离子而产生的间隙位置的辐射跃迁。峰 595 nm 是深能级辐射跃迁的结果^[11], 峰 607 nm 可以被认为是由镉空位引起的发射^[12]。

5 结论

综上所述, 锌被成功地引入硫化镉形成了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列。荧光光谱仪表明, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列在 480~590 nm 有一个不对称的宽发射峰。通过高斯曲线拟合, 这个宽发射峰可以被拟合成 5 个发射峰, 并分别被讨论。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米棒阵列的强发射光学性能具有作为纳米级光电子发光体的巨大潜力。

参考文献

- [1] 刘向, 汪汉斌, 向晶晶. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 纳米颗粒制备及其光催化性能[J]. 广州化工, 2017, 45(6): 61-62+74.
- [2] 姚函好, 沈鸿烈, 焦静, 等. 溶液 pH 值对化学浴法制备的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 薄膜光电性能的影响[J]. 光子学报, 2017, 46(3): 48-54.
- [3] 郑丹丹, 常薇, 刘改改, 等. PVP 质量对 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 制备和光催化性能的影响[J]. 西安工程大学学报, 2017, 31(4): 451-455.

(下转第 66 页)

- waves scattering by nonuniform plasma cylinder[J]. IEEE Proceedings: microwaves, antennas and propagation, 1997, 144(2): 61-66.
- [9] Berenger J P. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves[J]. Journal of Computational Physics, 1994, 114(2): 185.
- [10] LI Tian-bao, XU Bing-she, LIANG Jian, et al. Progress in research of surface-plasmon-enhanced light-emitting diode[J]. Semiconductor Photonics and Technology, 2010, 16(2/3): 62-66.
- [11] GENG Zhao-xin, LI Qing, WANG Wei, et al. PMDS prism-glass optical coupling for surface plasmon resonance sensors based on MEMS technology[J]. Science China, 2010, 53(10): 2144-2158.

(上接第28页)

- cal fiber[J]. Journal of Lightwave Technology, 1988, 6(3): 428-436.
- [9] Cao D Z, Dai E G. All-fiber Band-pass acousto-optic tunable filter[J]. Infrared and Laser Engineering, 2006, 35(5): 98-107.
- [10] Zhang Q, Zhu T, Shi L L, et al. All-fiber bandpass filter based on asymmetrical modes exciting and coupling[J]. Opt Commu, 2012, 286(1): 161-165.
- [11] Zhang H, Kang S X, Liu B, et al. All-fiber acousto-optic tunable bandpass filter based on a lateral offset fiber splicing structure[J]. IEEE Photonics Journal, 2015, 7(1): 1-12.
- [12] Liu C, Pei L, Wang Y, et al. Temperature and axial strain characteristic of cladding etched single-mode fiber based acousto-optical filter[J]. Optics & Laser Technology, 2015, 65: 131-136.
- [13] Pei L, Liu C, Li J, et al. Highly sensitive axial strain fiber laser sensor based on all-fiber acousto-optic tunable filter[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2014, 26(24): 2430-2433.
- [14] Liu C, Pei L, Wang Y, et al. Highly sensitive strain sensor based on cladding-etched all-fiber acousto-optic tunable filter[C]//Asia Communications and Photonics Conference 2013, Beijing, 2013.
- [15] Tim A Birks, Philip St J, Russel, et al. The acousto-optic effect in single-mode fiber tapers and couplers[J]. Journal of Lightwave Technology, 1996, 14(11): 2519-2529.
- [16] Li Q, Liu X M, Peng J D, et al. Highly efficient acousto-optic tunable filter based on cladding etched single-mode fiber[J]. IEEE Photonic Tech L, 2002, 14(3): 337-339.

(上接第50页)

- [4] Wang X J, Chen Y X. Preparation and characterisation of Cd_{1-x}Zn_xS thin films grown in chemical bath deposition[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(s5): 208-211.
- [5] Yang Z X, Zhong W, Deng Y, et al. Design and synthesis of novel single-crystalline hierarchical CdS nanostructures generated by thermal evaporation processes[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(6): 2172-2176.
- [6] 陈冰清, 常薇, 刘斌, 等. Cd_{1-x}Zn_xS的制备及光催化性能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(9): 66-68+72.
- [7] 张效敏, 叶鸽. Cd_{1-x}Zn_xS纳米梳状结构的合成与光学特性研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(2): 405-409.
- [8] Gunjal S D, Kholam Y B, Arote S A, et al. Structural, optical and electrical properties of spray pyrolysis deposited CdS films[J]. Macromolecular Symposia, 2015, 347(1): 9-15.
- [9] 陈星建, 丁浩冉, 徐波, 等. 气-固反应法制备纳米结构及其生长机制[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(2): 8-11.
- [10] Sethi R, Kumar L, Sharma P K, et al. Tunable visible emission of Ag-doped CdZnS alloy quantum dots[J]. Nanoscale research letters, 2010, 5(1): 96.
- [11] Bakhsh A, Gul I H, Maqsood A, et al. Size dependent photoluminescence properties of CdZnS nanostructures[J]. Journal of Luminescence, 2016, 179: 574-580.
- [12] Gaur R, Jeevanandam P. Synthesis of Cd_{1-x}Zn_xS nanoparticles by a novel thermal decomposition approach and studies on their optical properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(9): 7223-7231.