

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.030

CdS : Y³⁺ 纳米带的制备及其光致发光特性

陈海燕¹, 谢延凯¹, 刘应开²

(1. 福建水利电力职业技术学院, 永安 366000; 2. 云南师范大学物理与电子信息学院, 昆明 650092)

摘要: 采用热蒸发法制备 CdS : Y³⁺ 纳米带. 利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对纳米带的形貌、晶体结构进行表征;利用荧光光谱仪(PL)对纳米带的光致发光特性进行分析. 结果表明:CdS : Y³⁺ 纳米带外观形状基本规则平整且表面光滑,部分纳米带边缘会出现锯齿状;纳米带的厚度大约几十纳米,长度在几十微米到上百微米之内,宽度在 5~15 μm 之间. 纳米带具有六方结构,晶格常数 $a=0.414$ nm、 $c=0.671$ nm;纳米带的发光谱中出现多个发光峰,且各个发光峰的强度增强.

关键词: 热蒸发法; 稀土掺杂; CdS 纳米带; 光致发光

中图分类号: O472.3; O614.242; TN383 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0601-04

Synthesis and photoluminescence properties of CdS : Y³⁺ nanobelts

CHEN Hai-Yan¹, XIE Yan-Kai¹, LIU Ying-Kai²

(1. Fujian College of Water Conservancy and Electric Power, Yongan 366000, China;
2. Department of Physics, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: CdS : Y³⁺ nanobelts were synthesized by thermal evaporation method. These synthesized nanobelts were characterized with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy (PL). SEM images show that each nanobelt has a flat and smooth regular surface with a width of between 5 and 15 μm. A typical thickness of these nanobelts is in the range of tens of nanometers. XRD pattern confirmed that nanobelts are hexagonal wurtzite structure with lattice constants $a=0.414$ nm and $c=0.671$ nm. Photoluminescence spectra of the nanobelts revealed that the emission bands are centered at 395, 436, 467, 481, 491, 520 and 585 nm, respectively.

Keywords: Thermal evaporation method; Rare earth-doping; CdS nanobelt; Photoluminescence

1 引言

CdS 是一种光电转换特性和发光特性表现优异的光电半导体材料,在常温下其禁带宽度为 2.42 eV. 随着材料大小的变化和形貌的改变, CdS 纳米带的禁带宽度将发生明显变化. 在特定的环境下,表现出优于其它材料的光电性能,因此在光电显示器件、发光二极管、传感器和太阳能电池应用等方面

具有广泛的应用^[1-4]. Wu 等^[5]采用电沉积法以 CdCl₂ 和 Na₂S₂O₃ 混合溶液为电解液,获得了 CdS 纳米薄膜;同时研究发现将纳米薄膜进行热处理,纳米薄膜的晶相会发生变化. Xu 等^[6]采用热蒸发方法在无催化剂的情况下成功制备了六方结构的 CdS 纳米带,光致发光谱的两个谱峰分别是 512 和 713 nm. Sreejith 研究小组^[7]在增加 Ag 催化剂的条件下,用同样方法制备了 CdS 纳米带,其光致发光谱

收稿日期: 2017-08-02

作者简介: 福建省教育厅教育科研基金(JAT160775)

作者简介: 陈海燕(1980-),男,福建仙游人,硕士,主要研究方向为光电材料. E-mail: chenhaiyan1980@163.com

通讯作者: 刘应开. E-mail: liuyk9999@163.com

的谱峰分别位于 520 和 705 nm, 谱峰位置与 Xu 等获得的纳米带谱峰位置相近。

稀土元素具有独特的 4f 和 5d 电子结构和独特的激发态, 通过稀土掺杂的发光材料其发光性能优于原发光材料, 因此被广泛运用在激光、光存储、光通讯和光电显示器件等领域. Bhargava 小组^[8]曾经报道了 $Y_2O_3 : Tb$ 纳米晶随着颗粒尺寸和形貌的变化, 发现其发光效率提高, 且纳米晶在紫外光辐照后荧光增强的现象. 2001 年, Wakefield 等报道了 $Y_2O_3 : Eu$ 纳米晶的发光效率比原荧光体增强的现象^[9]. 但目前没有发现 Y^{3+} 离子掺杂 CdS 纳米带的相关报道. 本文通过热蒸发的方法制备 CdS : Y^{3+} 纳米带, 并利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对掺杂后的纳米带进行表征分析, 研究 CdS 纳米带中掺杂 Y^{3+} 离子对其尺寸、形貌和结构的影响. 利用荧光光谱仪(PL)分析纳米带的光致发光谱, 研究 CdS : Y^{3+} 纳米带的光致发光特性.

2 实验

纳米带制备使用的原材料是 CdS 粉末和草酸钇的混合物. 试验设备是真空管式高温试验炉^[10], 器材有石英管、坩埚、硅片. 实验前, 先将硅片分割完好, 硅片衬底尺寸为 1 cm × 1 cm. 坩埚、硅片事先分别在乙醇、丙酮、氢氟酸和去离子水中进行清洗, 晾干后备用.

实验时, 先将 CdS 粉末和草酸钇的混合物放在坩埚中, 再将坩埚放置石英管中, 并将石英管放在炉子管中. 把硅片衬底放在石英管中, 距坩埚约 30 cm 处, 最后对系统抽真空. 抽真空时要求管中的真空度达到一定程度后, 再向系统中通入纯氮气, 气体的流向是从蒸发区向沉积区. 当管中气压达到一个标准大气压时, 停止通入气体. 过一段时间后, 再次用真空泵抽真空, 再通入纯氮气; 这样重复三次以上排尽管中的空气; 最后以一定的流量向管中通入纯氮气, 并保持管内压强不变(150 torr). 最后将炉子加热至一定温度, 并保持恒温一定时间, 最后关断电源让炉子自然冷却. 冷却后, 取出样品进行检测.

3 结果与讨论

3.1 CdS : Y^{3+} 纳米带的形貌及结构表征

图 1、图 2 是 CdS : Y^{3+} 纳米带的 SEM 照片, 从照片上可以看到: CdS : Y^{3+} 纳米带厚度大约几

十纳米, 长度在几十到上百微米内, 宽度在五到十五微米之间. 纳米带外观形状基本规则平整且表面光滑, 部分纳米带边缘会出现锯齿状.

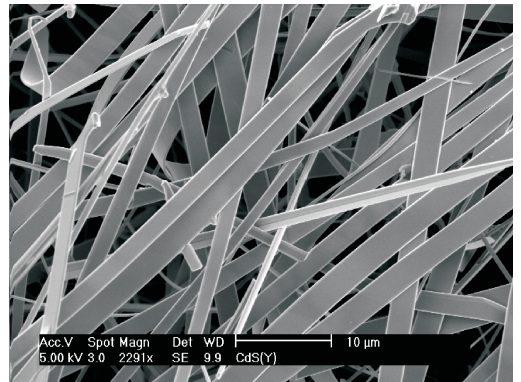


图 1 CdS : Y^{3+} 纳米带的 SEM 照片
Fig. 1 SEM image of CdS : Y^{3+} nanobelts

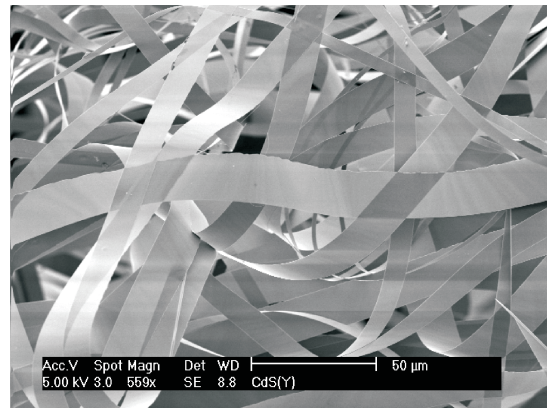


图 2 CdS : Y^{3+} 纳米带的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of CdS : Y^{3+} nanobelts

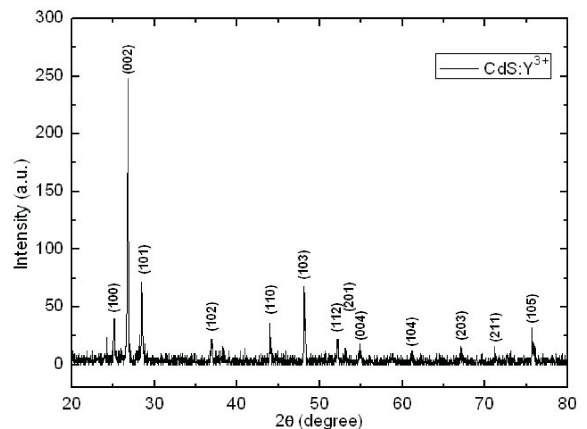


图 3 CdS : Y^{3+} 纳米带的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of CdS : Y^{3+} nanobelts

图 3 是 CdS : Y^{3+} 纳米带的 XRD 谱, 与之前制备的纯 CdS 纳米带^[10]的 XRD 谱相对比, 发现谱峰的位置没有明显变化, 但谱峰的强度有所变化. 说明 Y^{3+} 离子掺杂没有引起 CdS 晶体结构发

生变化. 经过分析可知: 所制备的 CdS: Y³⁺ 纳米带具有六方结构, 晶格常数为 $a=0.414$ nm, $c=0.671$ nm.

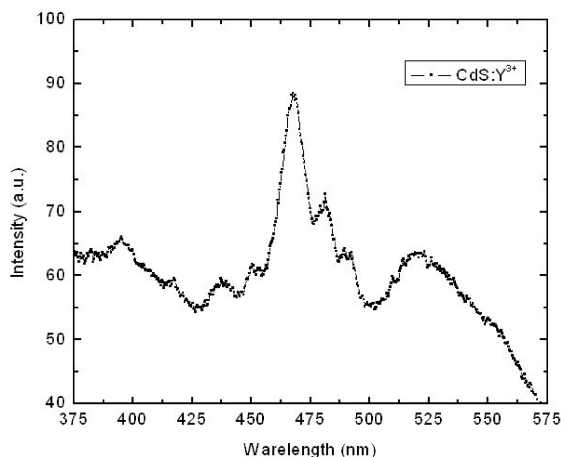


图4 CdS: Y³⁺ 纳米带的光致发光谱(激发波长 325 nm)

Fig. 4 Photoluminescence spectra of CdS: Y³⁺ nanobelts

3.2 光致发光特性

图4的激发波长是325 nm, 由此形成 CdS: Y³⁺ 纳米带的光致发光谱. 将 Y³⁺ 掺杂的纳米带谱图与纯的 CdS 纳米带发光谱进行比较, 可以发现其不同之处. Y³⁺ 掺杂纳米带的发光谱出现多个发光峰, 且强度明显增强, 波峰分别位于 395、436、467、481、491 和 520 nm 处. Butty 等人^[11] 制备 CdS 的纳米颗粒光致发光谱中的两个发光峰分别位于 475 和 690 nm 处, 分别属于本征和非本征发光, 既分别属于激子发光和表面缺陷引起的发光. Chen 等^[12] 把 CdS 团簇装入 Y-沸石孔洞中的组合体, 其发光峰在 400 nm 处, 由跃迁激子的再复合引起的激子发光. 邢等^[13] 采用电泳法将 CdS 纳米颗粒填充入多孔硅中, 发现多孔硅的发光峰发生偏移, 是由激发电子在多孔硅和 CdS 之间的转移跃迁引起的. Agata^[14] 曾报道 CdS, 认为位于 350~500 nm 的高能发光带为激子发光, 500~700 nm 的低能发光带为表面态、杂质和缺陷发光. 李锡森等^[15] 报道 Y³⁺ 掺杂多孔硅材料的发光峰在 484 nm 左右, 且光致发光强度明显增强. 我们在实验中发现发光谱出现多个发光峰, 根据稀土离子的 4f 电子结构, Y³⁺ 没有 f-f 发生跃迁, 所以这些新的发光峰是因为 Y³⁺ 掺杂使 CdS 纳米结构的变化和表面缺陷的出现引起的. 395、436、467、481 和 491 nm 的发光峰是激子发光, 属于本征发光; 位于 520 nm 的发光峰是表面缺陷发光, 属于非本征发

光. 发光峰强度的增强是 Y³⁺ 掺杂引起的.

图5的激发波长为 530 nm, 由此形成 CdS: Y³⁺ 纳米带的光致发光谱. 从谱图中只观察一个位于 585 nm 的发光峰, 发光强度较强. 分析可知, 这个发光峰是因为 Y³⁺ 掺杂引起纳米带的表面缺陷发光, 属于非本征发光.

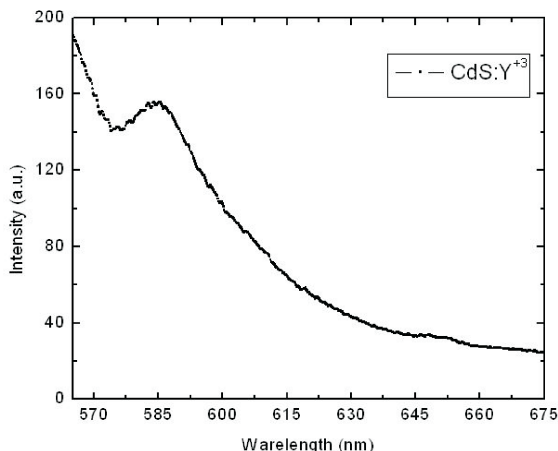


图5 CdS: Y³⁺ 纳米带的光致发光谱(激发波长 530 nm)

Fig. 5 Photoluminescence spectra of CdS: Y³⁺ nanobelts

4 结 论

(1) 在真空管式高温实验炉中利用热蒸发法制备了 CdS: Y³⁺ 纳米带.

(2) SEM 照片表明, CdS: Y³⁺ 纳米带外观形状基本规则平整且表面光滑, 部分纳米带边缘会出现锯齿状; 厚度大约几十纳米, 宽度在五到十五微米之间.

(3) 通过 XDR 谱分析, 制备的 CdS: Y³⁺ 纳米带也具有六方结构, 晶格常数 $a=0.414$ nm, $c=0.671$ nm.

(4) PL 谱表明, CdS: Y³⁺ 纳米带的发光谱中出现多个发光峰, 各个发光峰的强度增强. 有些发光峰是因为 Y³⁺ 掺杂使 CdS 纳米结构的变化和表面缺陷的出现引起的.

参考文献:

- [1] Jun Y W, Lee S M, Kang N J, *et al.* Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5150.
- [2] Biadala L, Frederich H, Coolen L, *et al.* Photon-correlation Fourier spectroscopy of the trion fluo-

- rescence in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals [J]. *Phys Rev B*, 2015, 91: 085416.
- [3] Xiong S L, Xi B J, Qian Y T. CdS hierarchical nanostructures with tunable morphologies: preparation and photocatalytic properties [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14029.
- [4] Bhattacharya R, Das T K, Saha S. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles [J]. *J Mater Sci; Mater El*, 2011, 22: 1761.
- [5] 吴建文, 汪涛, 苏乾民, 等. 电沉积法制备硫化镉薄膜及表征[J]. *陶瓷学报*, 2015, 36: 162.
- [6] Xu L, Su Y, Cai D, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of CdS nanobelts [J]. *Mater Lett*, 2006, 60: 1420.
- [7] Sreejith K, Nuwad J, Thinhaharan C, *et al.* Ag nanoparticle mediated growth of CdS nanobelts [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 7041.
- [8] Goldburt E T, Kulkarni B, Bhargava R N, *et al.* Size dependent efficiency in Tb doped Y_2O_3 nanocrystalline phosphor [J]. *J Lumin*, 1997, 72: 190.
- [9] Wakefield G, Holland E, Dobson P, *et al.* Luminescence properties of nanocrystalline $Y_2O_3 : Eu$ [J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 1557.
- [10] 陈海燕, 杨晓玲, 罗庇荣, 等. CdS 及其稀土掺杂纳米带的制备与发光性质的研究[J]. *功能材料*, 2010, 41: 115.
- [11] Butty J, Peyghambarian N, Kao Y H, *et al.* Room temperature optical gain in sol-gel derived CdS quantum dots [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 3224.
- [12] Chen W, Wang Z G, Lin Z J, *et al.* New observation on the luminescence of CdS clusters in zeolite-Y [J]. *Solid State Commun*, 1997, 101: 371.
- [13] 邢正伟, 沈鸿烈, 李金泽, 等. CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅光致发光特性[J]. *光子学报*, 2016, 45: 135.
- [14] Agata M, Kurase H, Hayashi S, *et al.* Photoluminescence spectra of gas-evaporated CdS microcrystals [J]. *Solid State Commun*, 1990, 76: 1061.
- [15] 李锡森, 马书懿, 孙小青, 等. 稀土钇掺杂多孔硅光致发光研究[J]. *光功能材料*, 2008, 39: 1108.