

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 01. 025

# Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S 纳米颗粒的制备及发光性质

王 青, 张旭东, 魏智强, 戴剑锋, 李维学

(兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

**摘要:** 水热法制备 Mn 离子掺杂的 ZnS(ZnS:Mn) 纳米颗粒, 研究不同比例掺杂 Mn 离子对 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S 纳米颗粒光致发光性质的影响. 通过 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对样品的物相和形貌进行分析表征, 结果显示 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S(x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10)为六方纤锌矿结构的球形纳米晶, 晶粒大小均匀, 粒径在 15~20 nm 之间. 室温下, 用 350 nm 波长的紫外光激发 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S 纳米粒子, 可以得到浅施主能级与锰 t<sub>2</sub> 能级之间的跃迁产生的蓝色发光, 发光强度随锰掺杂量的增大先增强后减弱, 发射峰位随锰掺杂量的变化有一定移动. 究其原因可能与硫空位有关, 硫空位影响 ZnS 的浅施主能级, 锌锰比对硫空位的数量和能级位置有一定影响.

**关键词:** 水热法; 掺杂; 硫化锌; 光谱; 微观结构

**中图分类号:** TN304. 22 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)01-0152-05

## Preparation and luminescence of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanoparticles

WANG Qing, ZHANG Xu-Dong, WEI Zhi-Qiang, DAI Jian-Feng, LI Wei-Xue

(School of Science, Lanzhou Univ. of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Mn-doped ZnS (ZnS:Mn) nanoparticles were prepared by hydrothermal method. Different proportions of Mn ions were used on Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanoparticles for studying the effects of proportion on the photoluminescence properties. The composition, morphology and microstructure of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) nanoparticles are the spherical nanometer-crystals with hexagonal wurtzite structure. When Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> nanoparticles were excited by ultraviolet light with a wavelength of 350 nm, a blue glow which is produced by transition between shallow donor level and manganese t<sub>2</sub> level can be found. The luminous intensity of samples first enhances and then weakens with the increase of manganese proportion, and the emission peaks have a mobile with the change of manganese-doped content. These phenomena may be associated with sulphur vacancy, which affects shallow donor level of ZnS. At the same time, the number and level position of sulphur vacancy were affected by proportion of zinc-manganese.

**Key words:** Hydrothermal method; Doping; ZnS; Spectrum; Microstructure

收稿日期: 2015-03-01

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(208151); 甘肃省自然科学基金(1014RJZA035)

作者简介: 王青(1965-), 女, 教授, 主要从事纳米材料的制备及性能研究. E-mail: wangqing@lut. cn.

## 1 引言

ZnS 是一种性能优越的 II-VI 族发光材料<sup>[1,2]</sup>, 禁带宽度为 3.66 eV, 属于直接带隙半导体, 广泛应用于荧屏显示领域. 近年来, 国内外专家学者对 ZnS 纳米稀磁半导体已进行了多方面的研究, 大量的实验数据验证了相关理论研究, 尤其是功能材料领域的应用研究. 研究者通过在 ZnS 中掺入过渡金属 (如掺 Cu<sup>[2]</sup>、Mn<sup>[3-7]</sup>、Fe<sup>[8]</sup>、Ag<sup>[9-10]</sup>) 或稀土金属作为激活剂, 可在带隙中产生杂质能级, 进而改变机制的能带结构, 形成各种不同的发光能级. 例如, 铜离子作激活剂, ZnS 的 4 个硫离子形成的四面体晶体场中, 铜离子的能带发生改变,  $3d^9$  基态一分为二, 分裂为  $t_2$  能级和  $e$  能级. ZnS:Mn 纳米材料的制备方法不同形成不同的能级, 导致不同的发光性质. Luberda-Durnas K 等利用离子络合法<sup>[11]</sup> 制备锰掺杂的 ZnS 纳米微粒, 发现发射峰位置从 450 nm 左右红移到 480 nm 左右, 激发峰形状发生了变化, Luberda-Durnas K 认为这是跃迁造成的. Lee S 等用微波法<sup>[12]</sup> 制得的 ZnS:Mn 纳米晶颜色从蓝色到黄色的逐级递变, 用 XPS 分析发现纳米晶中锰离子能级改变, 与 Mn 离子从  $Mn^{4+}$  离子转变到  $Mn^{2+}$  离子相对应. Saravanan R S S 等采用胶体化学共沉淀法<sup>[13]</sup> 制备出的 ZnS:Mn 纳米粉体平均粒径为 8.5 nm 左右, 发现纳米粒子的发光强度随着锰的加入量的增加而降低, 同时还提到, 在 ZnS 晶格中, 较低浓度的锰离子的掺入有利于提高纳米粒子粒径的均一性. 制备方法和制备工艺对 ZnS:Mn 纳米材料的发光性质影响很大, 本文以醋酸锌、硫化钠和醋酸锰为原料, 采用水热法制备出 ZnS:Mn 纳米颗粒, 并研究了不同比例锰离子对发光性质的影响.

## 2 实验

### 2.1 制备

实验所用试剂为: 醋酸锌 ( $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ )、醋酸锰 ( $Mn(Ac)_2$ )、硫化钠 ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ )、尿素 ( $CO(NH_2)_2$ )、乙醇、氨水, 试剂均为市售分析纯样品, 水为二次蒸馏水.

ZnS:Mn 纳米颗粒制备过程如下: 水热反应在容积为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬水热反应釜中进行. 首先, 将 3 mmol 的  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  和  $Mn(Ac)_2$  溶于蒸馏水中, 在磁力搅拌器搅拌的同时, 向溶液中逐渐滴入氨水 (1 mL/min), 直至溶液的

pH 值为 9-10 时为止. 将上述溶液移入容积为 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的自制反应釜中 (填充比为 80%), 再向反应釜中加入 4.5 mmol 的  $Na_2S \cdot 9H_2O$  和 21 mmol 的  $CO(NH_2)_2$ . 将密封的反应釜放入干燥箱中, 在一定的温度下保温 24 h. 反应结束后, 自然冷却至室温, 用蒸馏水和酒精对产物进行多次交替洗涤 6 次, 除去杂质, 然后在 60 °C 下干燥 6 h.

### 2.2 表征

采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪 (Cu 靶  $K\alpha$  辐射 X 射线波长为 0.154056 nm, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围 10°-90°, 扫描速度 12° min<sup>-1</sup>) 对试样进行物相分析和晶体结构分析; 采用日本 JEOL JEM-1200EX 型透射电子显微镜对试样进行形貌观察和微观结构分析; 采用日本电子光学公司 KEVEX 型 X 射线能量色散分析谱仪 (EDS) 分析确定其成分; 吸收光谱采用紫外可见近红外光谱仪 (Lambert 950) 测定. 采用美国 JOBIN YVONINC 公司 Fluorolog-3-21 荧光光谱仪进行荧光测试.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

XRD 分析用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪, Cu 靶  $K\alpha$  辐射 X 射线波长是 0.154056 nm, 工作电压为 40 kV, 电流 30 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围 10°-90°, 扫描速度 12° min<sup>-1</sup>. 对样品进行晶体结构和物相分析; 图 1 是不同掺锰量 ZnS 的 XRD 图谱 (a: 0%, b: 1%, c: 3%, d: 5%, e: 7%, f: 10%) 与标准六角形的硫化锌的 XRD 图谱 (JCPDS 卡号 36-1450, 显示为竖线) 一致. 从左向右对应 (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) 和 (1 1 2) 面的衍射峰, 没有观察到锰化合物衍射峰, 说明掺杂浓度在可控范围内. ZnS:Mn 纳米颗粒平均晶粒尺寸根据谢乐公式:  $L = K\lambda/\beta\cos\theta$  ( $L$ : 平均晶粒尺寸;  $k=0.94$ ;  $\lambda$ : X 射线的波长;  $L$ : 衍射峰半高宽;) 计数值是 16.7 nm, 同时, (1 0 0) 是最高的中七峰,  $2\theta = 28.3^\circ$ , 稍微不同于标准. 已知标准的立方 ZnS (JCPDS 编号 5-566) 有三个衍射峰处于 28.3°、47.5° 和 56.3°, 这与六角形的 ZnS 有所重叠, 重叠面为 (1 0 0), (1 0 1), (1 1 2). 立方 ZnS 的标准 X 射线衍射图案中处于主导地位的是 28.6° 衍射峰, 因此导致 (1 0 0) 衍射峰的强度偏差.

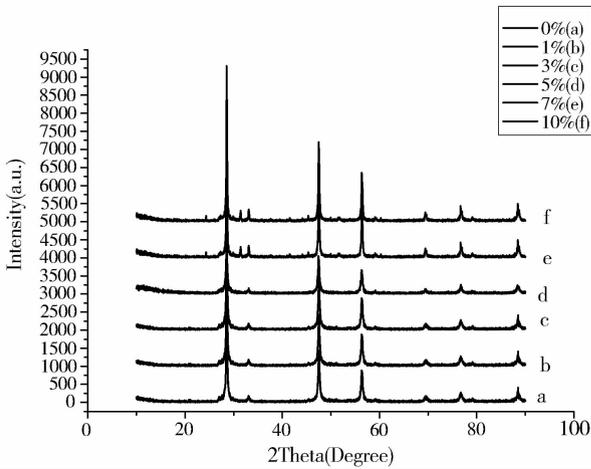


图 1 不同掺 Mn 比例 ZnS 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnS doped with different Mn proportions

### 3.2 EDS 分析

采用 x 射线能谱仪对掺杂量为 5% 的 ZnS 样品进行成分分析,测试结果如图 2 所示,从能谱中可以看到,除主要存在 Zn、S 和 Cu 元素的特征峰外,其次 Mn、C、O 和 N 元素的峰位.其中,Cu 元素来自于制备 TEM 样品时的 Cu 网,碳和氧元素是用去离子水和无水乙醇对样品进行洗涤过程中引入的,氮元素可能是洗涤不够彻底造成的.定量分析表明 Zn 与 S 的原子比大约为 1:1,接近于 ZnS 的定量比,S 稍有不足,这也进一步证明了 Mn 离子成功掺杂 ZnS 纳米结构,与 XRD 分析结果一致.

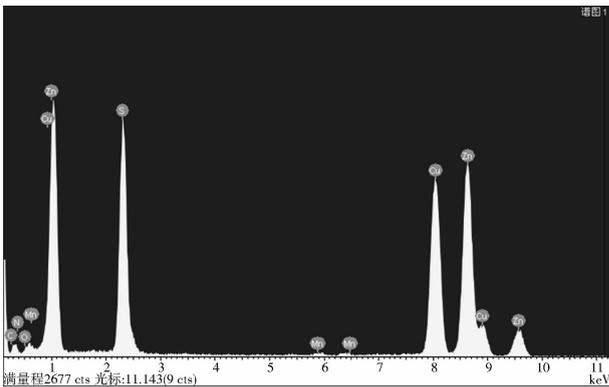


图 2  $Zn_{1-x}Mn_xS(x=0.05)$  的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS patterns of  $Zn_{1-x}Mn_xS(x=0.05)$

### 3.3 TEM 分析

图 3 为纯的 ZnS 试样典型的透射电镜高分辨显微图像,从 a 图中可以直观地观察到粒子呈比较

规整的球形颗粒,大颗粒表面吸附了很多纳米级的小颗粒,形成团聚体,这是由于小颗粒比表面积大,表面自由能高,结构不稳定,容易相互团聚在一起形成大颗粒或者吸附在大颗粒表面,以降低其表面能.可以看出纳米晶粒径约 20 nm 左右,与 XRD 结果中用谢乐公式算出的粒径大小相似.从 b 图中可以看出晶格条纹清晰可见,条纹间距为 0.310 nm,对应于纤锌矿 ZnS 的(100)面间距. TEM 的研究结果表明所得纳米晶为纤锌矿 ZnS 纳米晶结构,这与 XRD 预测结构一致.

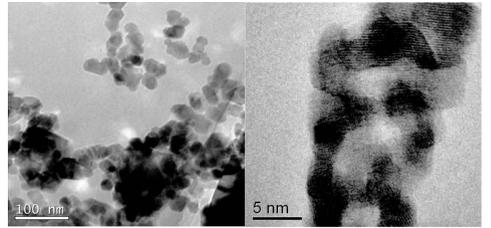


图 3 ZnS 的高分辨透射电镜照片

Fig. 3 High-resolution TEM images of ZnS

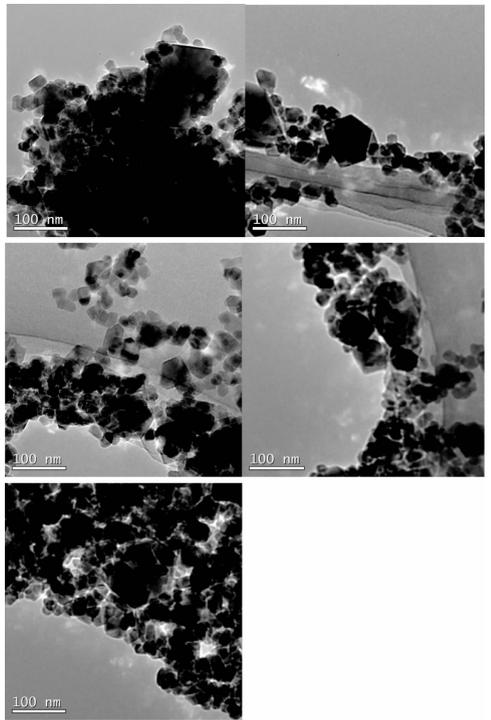


图 4 ZnS:Mn 的高分辨透射电镜照片 (a, 1%; b, 3%; c, 5%; d, 7%; e, 10%)

Fig. 4 High-resolution TEM images of ZnS:Mn (a, 1%; b, 3%; c, 5%; d, 7%; e, 10%)

图 4 是掺杂量为 1%, 3%, 5%, 7%, 10% 的 ZnS:Mn 纳米晶高分辨透射电镜照片,跟图 3 a 图

一起进行比较,可以发现锌锰比例对纳米晶颗粒的大小几乎没有影响.都是纳米晶的团聚体,纳米晶颗粒粒径都约为 20 nm.

图 5 是选取掺 Mn 量为 1%, 7% 的  $ZnS:Mn$  纳米晶的选取电子衍射图谱,图谱呈现一系列规则的同心圆环状,这一方面由于晶粒之间存在晶面无序态,取向随机,出现了源于无序结构的明亮大晕环;另一方面由于纳米晶粒内部结晶度较好,又出现了源与长程有序结构的明暗相间衍射环,衍射斑点由不同晶粒取向的单晶衍射图叠加而成,这表明了我们所制备的纳米晶属于多晶结构.

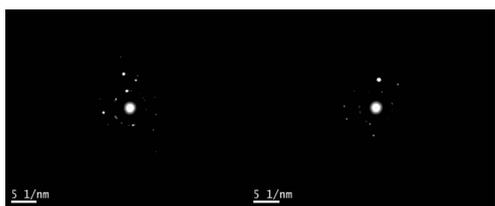


图 5  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x=0.01, 0.07$ ) 的 SAED 图谱

Fig. 5 SAED patterns of  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x=0.01, 0.07$ )

### 3.4 光谱分析

不同掺杂量纤锌矿  $ZnS$  纳米结构的紫外吸收谱(UV-vis)和光致发光(PL)谱如图 6,图 7 所示.从紫外吸收谱上可以观察到  $ZnS$  纳米结构的吸收峰中心位于 450 nm 处,为获得  $ZnS$  纳米结构的 PL 谱,使用的激发波长为 450 nm.

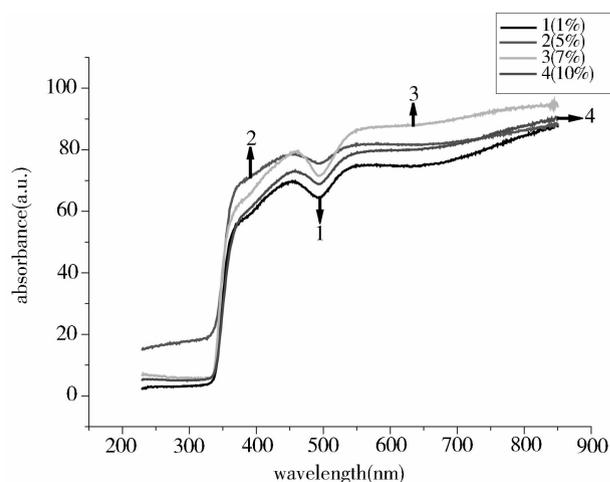


图 6 不同掺 Mn 比例  $ZnS$  的紫外吸收谱(UV-vis)

Fig. 6 UV-vis of  $ZnS$  doped with different Mn proportions

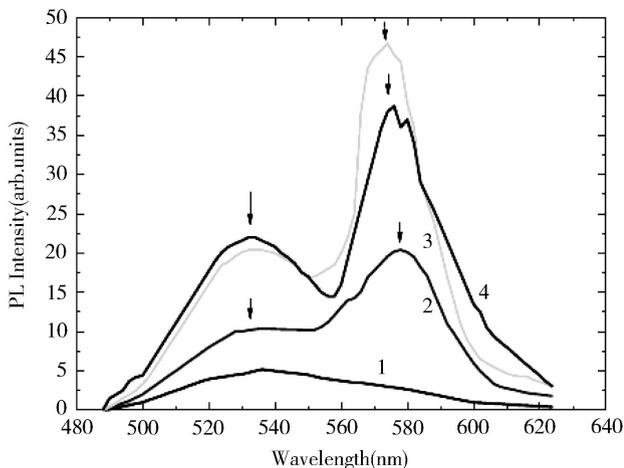


图 7 不同掺 Mn 比例  $ZnS$  的光致发光图谱(PL)

Fig. 7 PL of  $ZnS$  doped with different Mn proportions

通过对不同掺 Mn 浓度的  $ZnS$  光致发光的测量,我们观察到两个发射光谱带,位于 530 nm 处的发射带是由于电子辐射复合和内部晶格缺陷和 S 空位引起的.位于 578 nm 处的发射带是由于浅施主能级与锰  $t_2$  能级之间的跃迁产生的.图中 1、2、3、4 分别对应 1%、5%、7%、10% 的 Mn 掺杂浓度,可以看到发光强度随锌锰比的增大先增强后减弱,Mn 离子浓度为 7% 的  $ZnS$  发光强度最大.发射峰位随锌锰比的变化有一定移动,并且我们知道发生了不明显的红移.

## 4 结论

本文采用水热法制备了 Mn 离子掺杂的  $ZnS$  ( $ZnS:Mn$ ) 纳米颗粒,粒子呈比较规整的球形颗粒,平均直径约为 20 nm,大颗粒表面吸附了很多纳米级的小颗粒,形成团聚体,这是由于小颗粒比表面积大,表面自由能高,结构不稳定,容易相互团聚在一起形成大颗粒或者吸附在大颗粒表面,以降低其表面能.掺杂 Mn 离子对硫化锌纳米粒子的形貌基本没有影响,却对其光学性质有一定的影响.由于锰离子的掺入使得归属于浅施主能级与锰  $t_2$  能级之间的跃迁产生的蓝色发光,锌锰比对硫空位的数量和能级位置有一定影响,所以发光强度会一定程度增大,发射峰位发生红移.

### 参考文献:

- [1] Peng H, Liuyang B, Lingjie Y, *et al.* Shape-controlled synthesis of  $ZnS$  nanostructures: a simple

- and rapid method for one-dimensional materials by plasma[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009, 4(9): 1047.
- [2] 孙远光, 曹立新, 柳伟, 等. ZnS: Cu 纳米颗粒的制备及发光性质[J]. *功能材料*, 2009, 40(4): 689.
- [3] Savchuk A I, Stolyarchuk I D, Savchuk T A, *et al.* Monitoring of incorporation of magnetic ions into II-VI semiconductor nanocrystals by optical and magneto-optical spectroscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 541: 79.
- [4] Chen H, Shi D, Qi J, *et al.* First-principles study on the magnetic properties of transition-metal atoms doped (ZnS) 12 cluster[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323(6): 781.
- [5] El-Hagary M, Soltan S. Absence of room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin film [J]. *Solid State Communications*, 2013, 155: 29.
- [6] El-Hagary M, Emam-Ismail M, Shaaban E R, *et al.* Composition, annealing and thickness dependence of structural and optical studies on  $Zn_{1-x}Mn_xS$  nanocrystalline semiconductor thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(2): 581.
- [7] Disale S D, Garje S S. Preparation of ternary metal chalcogenide ( $M_{1-x}Fe_xS$ ,  $M = Cd$  and  $Zn$ ) nanocrystallites using single source precursors[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, 696(21): 3328.
- [8] Padalkar S, Hulleman J, Kim S M, *et al.* Fabrication of ZnS nanoparticle chains on a protein template [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(8): 2031.
- [9] 曲华, 曹立新, 苏革, 等. ZnS: Ag 纳米发光材料的制备及光谱性质[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009(2): 305.
- [10] Lubberda-Durnas K, Matějka V, Kutlaková K M, *et al.* Simple methods for synthesis of ZnS nanoparticles[J]. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 2011, 3(1-2): 48.
- [11] Lee S, Lee Y, Park S, *et al.* Hybrid effect of doped and de-doped poly (3-methylthiophene) nanowires with CdSe/ZnS quantum dots: Nanoscale luminescence variation [J]. *Synthetic Metals*, 2013, 164: 22.
- [12] Chen H, Yang X, Hou D, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of Mn-doped ZnS nanobelts [J]. *Optoelectronics Letters*, 2009, 5: 209.
- [13] Saravanan R S S, Mahadevan C K. Photoluminescence and electrical impedance measurements on alloyed  $Zn_{(1-x)}Cd_xS$  nanocrystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 541: 115.