

## 低温水热法制备 ZnS:Co+Cr 纳米晶及其光学性能研究

王孝笑, 杨琳, 刘洪, 陈强, 肖定全, 朱建国

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

**摘 要:** 采用低温水热法制备出 3-巯基丙酸(MPA)修饰的 ZnS:Co+Cr 纳米晶. 利用 X 射线衍射仪、粒度分析仪、透射电镜、紫外-可见分光光度计、荧光分光光度计和 XPS 能谱仪等对 ZnS:Co+Cr 纳米晶的结构、形貌、粒径分布和发光性能进行了表征. 结果表明: 合成的 ZnS:Co+Cr 纳米晶有较好的单分散性, 平均粒径为 9.3 nm, 均为立方闪锌矿结构; ZnS:Co+Cr 纳米晶的吸收边位于 320 nm 处, 并在 728 nm 处出现  $\text{Co}^{2+}$  的特征吸收峰; 当  $\text{Cr}^{2+}$  浓度为 0.75at%, 水热反应温度为 160℃ 时, ZnS:Co+Cr 纳米晶 PL 峰最强; XPS 能谱表明  $\text{Cr}^{2+}$  部分被氧化成  $\text{Cr}^{3+}$ .

**关 键 词:** 水热法; ZnS:Co+Cr 纳米晶; 物相结构; 光学性能

中图分类号: O614 文献标识码: A

## Optical Properties of ZnS:Co+Cr Nanocrystals Synthesized by a Low Temperature Hydrothermal Process

WANG Xiao-Xiao, YANG Lin, LIU Hong, CHEN Qiang, XIAO Ding-Quan, ZHU Jian-Guo

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Water-soluble ZnS:Co+Cr nanocrystals (NCs) were synthesized by a low temperature hydrothermal process using 3-mercaptopropionic acid (MPA) as capping agent. X-ray diffraction, laser particle size analyzer, transmission electron microscope (TEM), UV-Vis spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer, XPS were used to characterized crystalline structure, morphology, particle size and optical properties of the samples. It is found that the ZnS:Co+Cr NCs are monodisperse and show zinc blende structure with an average particle size of about 9.3 nm. The absorption edge of ZnS:Co+Cr NCs is observed at 320 nm from the UV-Vis absorption spectra, furthermore the characteristic absorption peak at 728 nm of  $\text{Co}^{2+}$  is observed. The photoluminescence characteristics indicate that ZnS:Co+Cr NCs shows the maximum PL intensity value under the condition: Cr-doping concentration of 0.75at% and the hydrothermal reaction temperature of 160℃. As confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), the  $\text{Cr}^{2+}$  dopants are partially oxidized into  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Key words:** hydrothermal synthesis; ZnS:Co+Cr NCs; crystalline structure; optical properties

ZnS 是性能优良的 II-VI 族半导体材料, 禁带宽度为 3.66 eV, 其体材料的带隙为 325 nm. 300 K 时由于热平衡声子填充, 其有效带隙为 339 nm 左右<sup>[1]</sup>. ZnS 在可见光范围内具有高的折射和透射系数, 被广泛用于薄膜光电器件、红外线窗口、感应器以及

激光器等<sup>[2]</sup>. 纳米晶在生物体系中作为荧光探针值得期待, 近年研究最多的 CdSe 纳米晶在荧光标记方面具有明显优势, 但是 Cd 元素有毒性, 过渡金属离子(如 Mn、Cu)掺杂的 ZnS 纳米晶从基质材料的选择方面更符合绿色环保的需求<sup>[3]</sup>. 然而 ZnS 在生

收稿日期: 2014-01-14; 收到修改稿日期: 2014-03-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51332003) National Natural Science Foundation of China (51332003)

作者简介: 王孝笑(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail:wangchen291222042@yeah.net

通讯作者: 朱建国, 教授. E-mail:nic0400@scu.edu.cn

物标识方面的研究仍处于初期, 获得高效、稳定和水溶性较好的 ZnS 纳米晶, 并适当选择配体以解决其生物偶联等问题, 对生物荧光标记的研究具有重大的意义。

采用掺杂方式对 ZnS 进行改性, 是目前 ZnS 纳米材料研究的重要方向之一<sup>[4]</sup>。在 ZnS 基体中掺杂过渡族金属离子备受关注, 近年来, 已有不少相关报道, 例如在纳米 ZnS 基体中掺入  $\text{Mn}^{2+}$ <sup>[5]</sup>、 $\text{Cr}^{3+}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Ag}^{+}$ <sup>[7]</sup>、 $\text{Co}^{2+}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[9]</sup>等。掺杂过渡金属离子可以调制 ZnS 的发射区间, 并提高其发光效率。通过多种离子共掺能够得到光学性能优异的 ZnS 纳米晶, 陈长鹏等<sup>[10]</sup>对 Ti、Al 共掺杂 ZnS 的电子结构和光学性能做了理论研究。Sato 等<sup>[11]</sup>报道了发绿光的 Cu、Al 共掺杂 ZnS 用于近紫外 LED 激发的全色荧光显示器, Reddy 等<sup>[12]</sup>用化学共沉淀法合成了 ZnS:Cu+Cr 纳米晶, 并发现随着掺 Cu 量的增加会使 PL 峰发生红移; 稍后他们用化学共沉淀法合成了 ZnS:Mn+Cr 纳米晶<sup>[13]</sup>, 禁带宽度为 3.81~4.09 eV, 并观察到了 S 空位和  $\text{Mn}^{2+}$  的  $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$  的 PL 峰。Zhao 等<sup>[14]</sup>从理论上计算了  $\text{Cr}^{2+}$  在 ZnS 晶体场中的能级。Martyshkin 等<sup>[15]</sup>采用激光消融法制备出粒度 27 nm 的 ZnS:Cr 纳米晶, 并研究了红外性能及发光机理。刘凌云等<sup>[8]</sup>采用水热法合成出结晶性好的 ZnS:Co 纳米晶, 并研究了其光学性能。 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{2+}$  离子单掺杂 ZnS 纳米晶已有不少文献报道。

水热法制备纳米晶具有合成温度低、成本低、环境友好、参数可控等优点<sup>[16]</sup>。带巯基的 MPA 在碱性体系中与  $\text{Zn}^{2+}$  配位可减少反应中的粒子团聚, 改善纳米晶分散性和表面态。在氮气保护下, 本工作采用水热法合成了 MPA 修饰的 Co+Cr 共掺杂 ZnS 纳米晶, 并对其物相结构、光学性能进行了表征。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料与试剂

硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , 99%, 简称 TAA)作为硫源, 乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%)作为锌源, 乙酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99.5%)为掺杂离子的钴源, 二氯化铬( $\text{CrCl}_2$ , 99.9%)为掺杂离子铬源, 表面活性剂为 3-巯基丙酸( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ , 99.9%, 简称 MPA), 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 99%)用作调节 pH 值, 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 99.7%), 实验用水为实验室自制去离子水。

### 1.2 实验过程

称量 2.195 g 乙酸锌溶于 20 mL 去离子水, 置于

三口瓶中通入氮气并搅拌, 完全溶解后加入 2.1442 g MPA(溶于 20 mL 去离子水), 用  $\text{NaOH}$  溶液调节  $\text{pH}=10$ 。称量 0.025 g  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1at%)和按物料配比计算的  $\text{CrCl}_2$ (0at%、0.5at%、0.75at%、1at%、1.5at%), 并分别用 10 mL 去离子水溶解, 依次加入到乙酸锌前驱液中。称量 0.7589 g TAA 溶于 20 mL 乙醇, 超声振荡至完全溶解, 用 TAA 再滴定乙酸锌前驱液, 室温下反应 10 min 后将溶液转移到 100 mL 水热反应釜中, 置于设定温度为 120℃(140℃、160℃)的恒温干燥箱中反应 8 h, 得到的粉体用去离子水和无水乙醇分别离心、清洗 2 次, 最后干燥得到 ZnS:Co+Cr 纳米晶。

### 1.3 样品表征

用 XRD(DX-2700, 丹东浩元仪器, 中国)表征样品的物相结构; 采用 TEM(Tecnai G<sup>2</sup> F20, FEI 公司, 美国)观察样品形貌; 采用动态光散射粒度分布测试仪(LB-550, HORIBA 公司, 日本)检测样品的粒径分布情况; 用紫外-可见分光光度计(UV-3600, 岛津有限公司, 日本)检测样品的吸收谱; 用荧光分光光度计(RF-5301PC, 岛津有限公司, 日本)检测样品的 PL 性能; 采用 XPS 能谱仪(XSAM800, Kratos 公司, 英国)检测样品表面成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒度、形貌与 XRD 分析

图 1 显示了 ZnS:Co+Cr (0.5at%)纳米晶的粒度分布及其 TEM 形貌。纳米晶粒径分布在约 10 nm 处, 中径值和平均粒径均为 9.3 nm, 可见水热法制备的经 MPA 修饰的 ZnS 基纳米晶粒度分布窄, 单分散性较好。TEM 形貌显示, 纳米晶近似球形, 粒径约为 12 nm, 但有颗粒叠加和团聚现象, 这是由于测试前分散效果不佳所致。实验表明,  $\text{Cr}^{2+}$  浓度对纳米晶粒度与形貌无明显影响。

图 2 为水热法制备的不同掺铬浓度的 ZnS:Co+Cr 共掺纳米晶的 XRD 图谱, 图 2 中标注的五个特征衍射峰分别对应立方闪锌矿型 ZnS 的(111)、(200)、(220)、(311)、(400)晶面, 没有出现其他物相杂峰, 可见掺入杂质元素并未改变 ZnS 纳米晶的晶体结构。

图 2 中各衍射峰略微向低角度左移, 是由于掺入半径较大的离子, 晶胞参数变大引起的。计算得到 ZnS:Co+Cr 晶胞参数  $a=0.5407$  nm, 比标准晶胞参数  $a=0.5406$  nm(JCPDS 05-0566)稍有增大, 这是掺入的  $\text{Co}^{2+}$ (0.072 nm)、 $\text{Cr}^{2+}$ (0.089 nm)和  $\text{Cr}^{3+}$

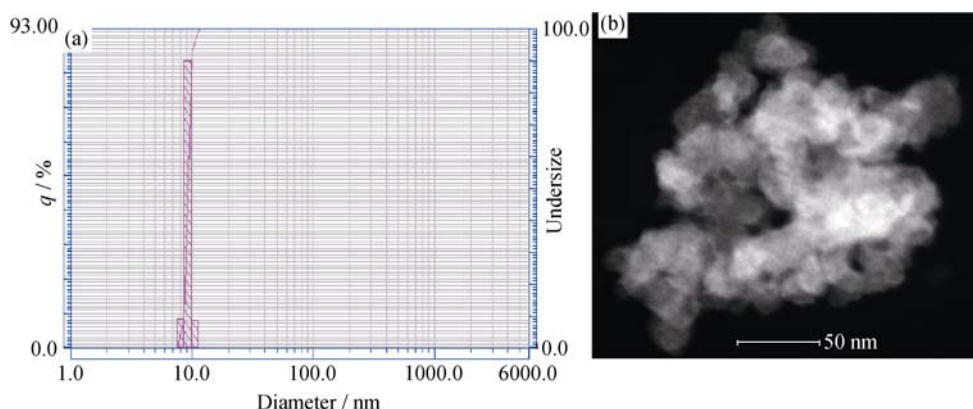


图 1 ZnS:Co+Cr(0.5at%)纳米晶的粒度分布(a)和 TEM 形貌(b)

Fig. 1 Particle size distribution (a) and TEM image (b) of ZnS:Co+Cr (0.5at%) nanocrystals

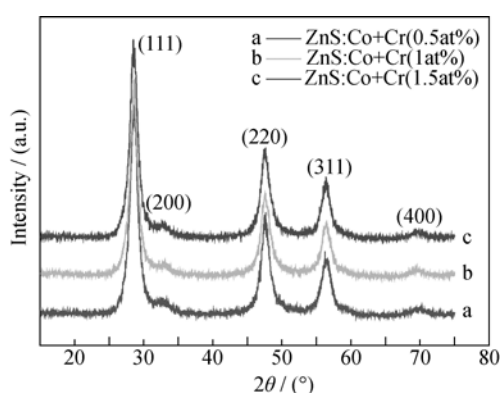


图 2 不同掺铬浓度的 ZnS:Co+Cr 纳米晶的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZnS:Co+Cr nanoparticles doped with different concentrations of Cr

(0.061 nm)在四面体晶格中替代了  $\text{Zn}^{2+}$ (0.074 nm)的综合结果。去掉背景后通过谢乐公式<sup>[17]</sup>估算 ZnS:Co+Cr 纳米晶平均粒度尺寸为 9.1 nm, 与通过粒度检测(9.3 nm)和 TEM 观察得到的 12 nm 相比粒径偏小, 这是因为 ZnS 纳米晶在分散剂中轻微团聚所致。

## 2.2 UV-Vis 吸收谱分析

图 3 为不同掺 Cr 浓度的 ZnS:Co+Cr 纳米晶在紫外及可见光区的吸收图谱, 从图 3 中可以看出, ZnS:Co 纳米晶的吸收带边在 320 nm 左右, 相对于 ZnS 体材料的特征吸收带边 340 nm 明显发生蓝移, Sambasivam 等<sup>[18]</sup>发现了相似结果, 对该现象的解释主要是量子尺寸效应使电子跃迁发生了变化。而 ZnS:Co+Cr 纳米晶的吸收带边相对于 ZnS:Co 却发生了微小的红移, 这可能是掺入的 n 型杂质 Cr(Co 是 p 型掺杂)分裂的杂质能级进到了禁带中间, 减少了电子跃迁的能量, 从而吸收波长更长的能量。但是随着掺 Cr 浓度的增加, ZnS:Co+Cr 纳米晶的吸收带无明显变化, 这是由于 Cr 掺入量比较小, 并且  $\text{Cr}^{2+}$  (0.089 nm)半径比  $\text{Zn}^{2+}$ (0.074 nm)大, 因此比

$\text{Co}^{2+}$  (0.072 nm)更难进入晶格进行取代。另外, ZnS:Co+Cr(0.5at%)和 ZnS:Co+Cr(1at%)纳米晶分别在 274 和 294 nm 处出现较弱吸收峰, Wageh 等<sup>[19]</sup>认为 295 nm 处的吸收峰是带间跃迁所致, 我们认为也有可能是  $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 的能级分裂形成了更宽的带隙。

在可见光区, ZnS:Co+Cr 纳米晶的吸收谱中, 728 nm 处出现较强的吸收峰, 该峰是  $\text{Co}^{2+}$ 能级中  $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ 的能级跃迁所产生。这是由于  $\text{Co}^{2+}$ 进入 ZnS 四面体晶格替位取代了  $\text{Zn}^{2+}$ , 在四面体晶格场作用下,  $\text{Co}^{2+}$ 的 3d 能级分裂成  $^4\text{T}_1$ 、 $^4\text{T}_2$ 、 $^4\text{A}_2$ 三个能级<sup>[20]</sup>。在可见光区, 没有出现  $\text{Co}^{2+}$ 的  $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ 能级跃迁的特征吸收峰, 说明  $\text{Co}^{2+}$ 没有与 ZnS 纳米晶表面的  $\text{S}^{2-}$ 键合<sup>[21]</sup>。而  $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 的特征峰也没有出现, 具体机制有待进一步研究。

根据 Tauc-Menth 法则<sup>[22]</sup>, 半导体量子点的禁带宽度  $E_g$  可以用以下公式来计算:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

其中,  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $A$  为常数。通过对 ZnS:Co+Cr (0.75at%)纳米晶吸收边缘附近吸收系数与入射光能量之间关系的拟合, 得到其光学带隙。如图 4 所示, ZnS:Co+Cr (0.75at%)纳米晶的光学禁带宽度约为 3.72 eV。量子尺寸效应增大禁带宽度, 而  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 掺杂会使带隙变窄, 因此 ZnS 纳米晶的禁带宽度是综合作用的结果。

## 2.3 PL 荧光谱分析

图 5 所示为不同掺 Cr 浓度的 ZnS:Co+Cr 纳米晶的 PL 光谱, 检测温度为室温, 激发波长为 300 nm。ZnS:Co+Cr 纳米晶在 410~490 nm 之间有很强的荧光发射, 峰值在 446 nm 左右。He 等<sup>[23]</sup>认为 440 nm 左右的发光中心是 S 空位缺陷发光。随着  $\text{Cr}^{2+}$ 浓度增加, ZnS:Co+Cr 纳米晶的 PL 强度先增大后减小,  $\text{Cr}^{2+}$ 浓度为 0.75at%时, PL 峰最强。

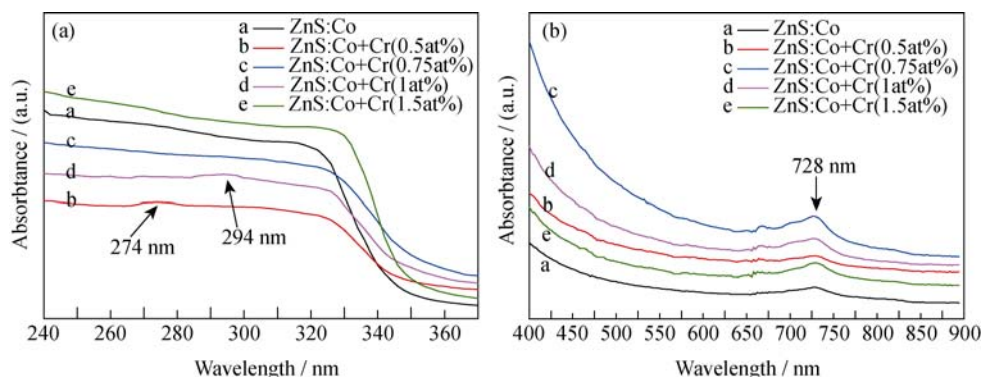


图 3 不同掺 Cr 浓度的 ZnS:Co+Cr 纳米晶在紫外光区(a)及可见光区(b)的吸收图谱

Fig. 3 Absorption spectra of ZnS:Co+Cr nanoparticles doped with different concentrations of Cr in UV-Vis region (a) and visible light region (b)

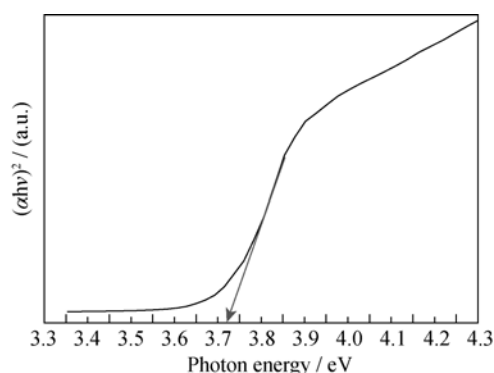


图 4 ZnS:Co+Cr(0.75at%) 纳米晶的光学禁带计算

Fig. 4 Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  of ZnS:Co+Cr (0.75at%) nanocrystals

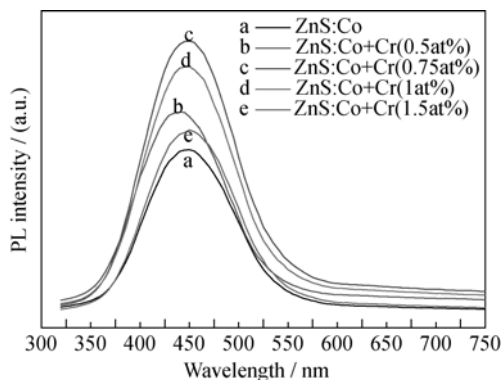


图 5 不同掺 Cr 浓度的 ZnS:Co+Cr 纳米晶的 PL 光谱

Fig. 5 PL spectra of ZnS:Co+Cr nanocrystals doped with different concentrations of Cr

不同反应温度下的 ZnS:Co+Cr 纳米晶的 PL 光谱如图 6 所示。当反应温度为 160℃ 时, ZnS:Co+Cr 纳米晶的 PL 峰最强; 当反应温度为 140℃ 时, PL 峰最弱, 但反应温度并没有改变发光中心的位置, 说明发光位点和机制没有改变。一方面, 温度升高, 掺杂离子更容易扩散入 ZnS 基质中, 发光中心增多, PL 峰增强; 另一方面, 掺杂离子扩散过程中可能引

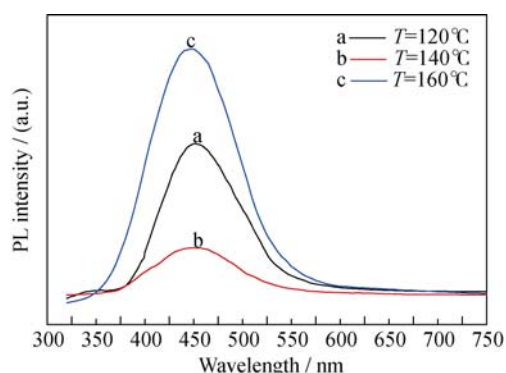


图 6 不同反应温度的 ZnS:Co+Cr (0.75%) 纳米晶的 PL 光谱

Fig. 6 PL spectra of ZnS:Co+Cr (0.75%) nanocrystals synthesized at different temperatures

起 ZnS 基质晶格缺陷, 造成能量流失, 而且离子热运动加剧, 离子之间的碰撞会导致局部荧光猝灭。这与文献[24]的研究结果一致。

## 2.4 XPS 能谱分析

图 7 所示为 ZnS:Co+Cr(1at%) 纳米晶的 XPS 能谱。由于掺杂浓度很低, Co 和 Cr 元素的特征峰非常弱, 表明掺杂离子在纳米晶表面的含量非常少, 大多数离子进入了晶格内部。Zn 元素分谱中特征峰位于 1021.2 和 1044.2 eV, 分别对应  $\text{Zn}2p_{3/2}$  和  $\text{Zn}2p_{1/2}$  电子的结合能; Co 元素分谱中  $\text{Co}2p_{3/2}$  和  $\text{Co}2p_{1/2}$  电子结合能分别为 779.45 和 795.6 eV<sup>[25]</sup>,  $\text{Co}^{2+}$  的掺杂没有在纳米晶表面形成表面缺陷配合物, 而是形成了介于禁带之间独立的表面能级, 杨旭等<sup>[26]</sup>通过对 ZnS:Co 纳米晶进行电化学行为研究也得到了类似结果。Cr 元素分谱中  $\text{Cr}2p_{3/2}$  和  $\text{Cr}2p_{1/2}$  电子结合能分别为 574.95 和 584.55 eV, 分析样品组分, 可以认为这是由于  $\text{CrS}$ (574.2 eV)、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ (574.5 eV)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (576.6 eV) 三种物质的电子结合能叠加的结果。





- tural, optical and magnetic properties of  $\text{Zn}_{0.97-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.03}\text{S}$  nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2012, **258**: 5206–5211.
- [13] REDDY D A, SAMBASIVAM S, MURALI G, *et al.* Effect of Mn co-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnS:Cr nanoparticles. *Alloys & Compds.*, 2012, **537**: 208–215.
- [14] ZHAO M G, XIE L H. Ligand field treatment for the electronic levels of  $\text{Cr}^{2+}$  ion in II-VI compound of ZnS. *Materials Science and Engineering B*, 2000, **75(1)**: 72–77.
- [15] MARTYSHKIN D V, KIM C, MOSKALEV I S, *et al.* Mid-IR Photoluminescence and Lasing of Chromium Doped II-VI Quantum Dots. Conference on Photon Processing in Microelectronics and Photonics VII, San Jose, CA, 2008: G8791–G8791.
- [16] KULKAMI S K, WINKLER U, YANG X G, *et al.* Investigations on chemically capped CdS, ZnS and ZnCdS nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **169(1)**: 438–446.
- [17] THANGADURAI P, BALAJI S, MANOHARAN PT. Surface modification of CdS quantum dots using thiols-structural and photophysical studies. *Nanotechnology*, 2008, **19(43)**: 435708–1–8.
- [18] SAMBASIVAM S, JOSEPH D P, LIN J G, *et al.* Doping induced magnetism in Co-ZnS nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182(10)**: 2598–2601.
- [19] WAGEH S, ZHAO S L, XU X R. Growth and optical properties of colloidal ZnS nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **225(3/4)**: 332–337.
- [20] TSAI T Y, BIRNBAUM M.  $\text{Co}^{2+}$ : ZnS and  $\text{Co}^{2+}$ : ZnSe saturable absorber q switches. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87(1)**: 25–29.
- [21] NICK S N, GREGORY L P, GMACKAY S, *et al.* Giant excitonic zeeman splittings in colloidal  $\text{Co}^{2+}$ -doped ZnSe quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128(40)**: 13195–13203.
- [22] GHOSH P K, JANA S, NANDY S, *et al.* Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesized via rf-magnetron sputtering technique. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42(3)**: 505–514.
- [23] HE J, JI W, MI J, *et al.* Three-photon absorption in water-soluble ZnS nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**: 181114–1–3.
- [24] 李刚, 李丽华, 顾永军, 等. ZnS: Mn 纳米晶的制备及其发光性能研究. *发光学报*, 2013, **34(7)**: 861–865.
- [25] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1ed. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 180–188.
- [26] 杨旭, 周宏, 沈彬, 等. ZnS: Co 半导体量子点的制备及其光电化学性质. *物理化学学报*, 2010, **26(1)**: 244–248.