

# 水热-烧结法制备 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ 核壳结构纳米孪晶

张婷婷, 王方园, 刘长友, 张国荣, 吕佳辉, 宋宇晨, 介万奇

(西北工业大学 材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:**  $\text{Cr}^{2+}$  掺杂 ZnSe 纳米晶是一种重要的中红外材料, 核壳结构的 ZnSe 基半导体纳米晶表现出优异的光学、电学与催化性能。纳米晶的缺陷可以影响其性能, 如具有孪晶结构的纳米晶拥有更高的强度和硬度。为了提高掺杂纳米晶的综合性能, 本工作以可溶性 Zn 盐为 Zn 源, 以新制 NaHSe 溶液为 Se 源, 以  $\text{Cr}(\text{AC})_2$  为掺杂源, 通过两次水热过程制备了核壳结构  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ , 在氩气保护或高真空下分别于 400 和 800 °C 烧结获得了室温下化学性质稳定的纳米晶。结构和形貌表征结果显示, 纳米晶尺寸主要集中在 20~30 nm 之间, 壳体厚度约为 2.6 nm, 纳米晶具有层错缺陷, 并由此发展成为孪晶。分析可知孪晶面为(111), 相邻两晶面夹角为 70.02°, 误差在±0.5°以内。随着样品结晶度提高, 孪晶密度增大, 表明释放晶格畸变能为层错和孪晶的形成提供驱动力, 孪晶的形核与长大符合位错诱导机制。XPS 分析表明, Cr 元素以+2 价存在于纳米晶中; 反射光谱测试结果分析发现, 烧结的纳米晶在 1775 nm 附近存在吸收带, 表明所制纳米孪晶具有潜在的中红外发光性能。

**关键词:**  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ; 核壳结构; 纳米孪晶; 孪晶机制; 烧结

中图分类号: TN304 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0409-07

## Hydrothermal-sintering Preparation of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ Nanotwins with Core-shell Structure

ZHANG Tingting, WANG Fangyuan, LIU Changyou, ZHANG Guorong,  
LÜ Jiahui, SONG Yuchen, JIE Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**  $\text{Cr}^{2+}$  doped ZnSe nanocrystals are an important type of mid-infrared materials. ZnSe-based semiconductor nanocrystals with core-shell structure have shown excellent optical, electrical and catalytic properties. The defects of nanocrystals are one of the important factors affecting their properties. For example, nanocrystals with twinned structure have higher strength and hardness. In order to improve the comprehensive performance of doped nanocrystals,  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  nanocrystals with core-shell structure were prepared by two-step hydrothermal processes, using soluble Zn salt as Zn source, newly prepared NaHSe solution as Se source, and  $\text{Cr}(\text{AC})_2$  as doping source, and chemically stable nanocrystals at room temperature were obtained by sintering at 400 and 800 °C under protection of argon or high vacuum, respectively. Their structural and morphological

收稿日期: 2023-10-17; 收到修改稿日期: 2023-11-21; 网络出版日期: 2023-12-04

基金项目: 陕西省重点研发计划(2021GY-202); 国家自然科学基金(52072300, 61874089)

Key Research and Development Program of Shaanxi Province (2021GY-202); National Natural Science Foundation of China (52072300, 61874089)

作者简介: 张婷婷(2000–), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangtt@mail.nwpu.edu.cn

ZHANG Tingting(2000–), female, Master candidate. E-mail: zhangtt@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 刘长友, 副教授. E-mail: lcy@nwpu.edu.cn

LIU Changyou, associated professor. E-mail: lcy@nwpu.edu.cn

characterization results show that the nanocrystalline size is mainly concentrated in the range of 20-30 nm, the shell thickness is about 2.6 nm, and the nanocrystals have delamination defects, thus twins are developed. The analysis results show that the twin plane is (111), the angle between the adjacent two crystal planes is  $70.02^\circ \pm 0.5^\circ$ . The twin density of the sample increases with the increase of the crystallinity, which indicates that release of lattice distortion energy leads to formation of delamination and twin. Meanwhile, the twin growth can be explained by dislocation induced nucleation-growth. XPS analysis shows that Cr elements with a valence of +2 exist in the nanocrystals, and the reflection spectroscopy test shows that nanocrystals have an absorption band around 1775 nm, indicating that the prepared nanocrystals with twins have a promising mid-infrared luminescent property.

**Key words:**  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ; core-shell structure; nanotwins; twinning mechanism; sintering

硒化锌(ZnSe)具有低吸收系数和宽透明度范围的特性,是一种中红外激光基质材料,广泛用于抗反射涂层、激光器及其他光学器件<sup>[1-2]</sup>。过渡族金属离子的 d 电子在四面体晶体场中具有较小的能级劈裂,在相应的激发下可产生中红外发光<sup>[3]</sup>。尤其是  $\text{Cr}^{2+}$  的低能光学声子截止使 ZnSe 具有较宽的透明区和较低的非辐射衰减,  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  已成为最有前途的中红外发光材料,包括单晶、纳米晶、大块陶瓷和多晶粉末等<sup>[4]</sup>。

纳米晶可用作纳米随机激光器,也可作为透明陶瓷的原料<sup>[5-6]</sup>。对于多晶烧结法制备  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  透明陶瓷而言,陶瓷多晶体的致密度和掺杂元素的均匀性至关重要, ZnSe 基体中的缺陷是影响陶瓷致密度和光学性能的重要因素。其中,孪晶是一种常见的平面缺陷,闪锌矿 ZnSe 很容易形成 {111} 孪晶面,孪晶界对材料的性能也有重要影响<sup>[7-8]</sup>。研究表明,  $\text{B}_4\text{C}$ 、立方氮化硼和金刚石等纳米孪晶材料比完美晶体具有更好的断裂韧性,甚至更高的强度和硬度<sup>[9]</sup>。因此,有望通过制备孪晶结构来改善 ZnSe 基体的性能。另外,通过制备核壳结构改变界面类型,可以有效地调节原纳米晶的表面缺陷<sup>[10]</sup>。在光电领域, ZnSe 基半导体核壳结构表现出更稳定和更优异的性能,如具备更好的可见光响应光催化活性<sup>[11]</sup>和可调节光致发光性能等<sup>[12]</sup>。

本研究采用水热合成-烧结两步法制备了不同  $\text{Cr}^{2+}$  掺杂量的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  核壳结构纳米孪晶,讨论了孪晶的特性及形成机制,分析了 Cr 元素的掺杂价态和纳米孪晶材料的光学性能。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ 的制备与烧结

以  $\text{Zn}(\text{AC})_2$  为 Zn 源,新制的 NaHSe 溶液为 Se 源<sup>[13]</sup>,  $\text{Cr}(\text{AC})_2$  为掺杂源,在氮气保护下搅拌混合获

得前驱体溶液。加入适量乙醇水热  $180^\circ\text{C}$  下合成 12 h<sup>[14]</sup>,使用离心机分离样品,乙醇洗涤 3 次,  $60^\circ\text{C}$  烘干得到黄绿色  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  粉末。将干燥后的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  粉末和去氧水一同装入蒸馏烧瓶中,在氮气保护下进行磁力搅拌,再加入  $\text{Zn}(\text{AC})_2$ ,并逐滴滴入 NaHSe 溶液(物质的量均缩减为核制备时的 1/4),  $100^\circ\text{C}$  加热 3 h 后,转入反应釜中水热合成 12 h<sup>[14]</sup>制备核壳结构  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$ 。将制备好的样品装入石英舟中在  $400^\circ\text{C}$  氩气保护的水平管式炉中保温 12 h,自然冷却至室温。另将部分样品在高真空下密封于石英坩埚中,在  $800^\circ\text{C}$  水平管式炉中保温 12 h,自然冷却至室温,得到  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米晶。

### 1.2 测试与表征

采用 Cu K $\alpha$  靶的岛津 XRD-7000 的 X 射线衍射仪(XRD),以  $0.02^\circ/\text{s}$  的扫描速率测试纳米晶样品的晶体结构和平均晶粒尺寸。采用 FEI Talos F200X 的高分辨率透射电镜(HRTEM)观察样品的颗粒形貌和粒径,通过选区电子衍射获得孪晶结构的衍射花样。采用岛津 Kratos 型号为 Axis Supra 的 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表层的元素组成及价态。使用型号为 UV-3150 的紫外-可见-近红外光谱仪(测试温度为室温)测试样品的反射谱。

## 2 结果与讨论

图 1 为不同温度烧结 ZnSe 纳米晶的 XRD 图谱。由图 1(a)可知,烧结样品对应的 XRD 图谱与标准卡片 PDF#70-0777 基本吻合,表明实验所制样品均具有闪锌矿结构。将图 1(a)中样品的(111)晶面衍射峰放大得到图 1(b)。由图 1(b)可知,随  $\text{Cr}^{2+}$  含量增加,核壳结构(111)晶面对应的衍射峰左移,晶面间距增大。各图谱显示材料中无其他物相或杂质的衍射峰,说明实验制备的样品纯度高。

表 1 列出了烧结后样品与(111)晶面有关的各项

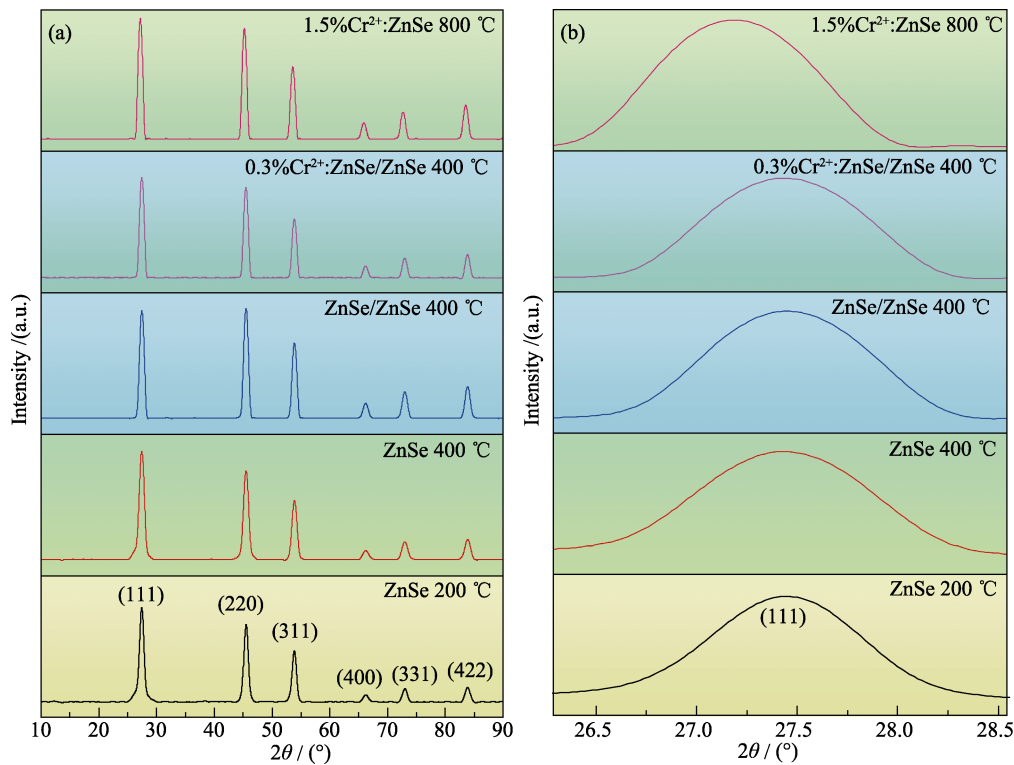


图 1 纳米晶样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of nanocrystalline samples  
(a) XRD patterns of different samples after sintering; (b) Local magnification of (111) crystal plane diffraction

表 1 不同温度烧结样品的(111)晶面参数  
Table 1 Parameters of (111) crystal planes of samples sintered at different temperatures

Sample	$T/^{\circ}\text{C}$	$2\theta/^{\circ}$	$d/\text{nm}$	$\text{FWHM}/\text{rad}$	$D/\text{nm}$
ZnSe	200	27.455	0.3246	0.761	10.8
ZnSe/ZnSe	400	27.472	0.3244	0.613	13.5
0.3% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$	400	27.465	0.3245	0.557	14.9
0.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$	400	27.451	0.3246	0.540	15.4
1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$	800	27.207	0.3275	0.537	15.5

\*  $T$ : Temperature;  $d$ : Interplanar distance; FWHM: Full width at half maximum;  $D$ : Average grain size

参数值, 主要包括(111)晶面对应的  $2\theta$  位置、晶面间距( $d$ )、半峰全宽(FWHM)和样品的平均晶粒尺寸。样品的晶面间距通过布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  计算, 式中  $\lambda$  为入射 X 射线波长,  $n$  为衍射级数。平均晶粒尺寸( $D$ )由 Debye-Scherrer 公式  $D=\frac{K\lambda}{B\cos\theta}$  求得, 其中,  $B$  为半高峰宽,  $K$  为 Scherrer 常数(本研究取 0.89)。由表 1 知, 有壳样品的平均晶粒尺寸比无壳样品大 3~4 nm, 可推断样品壳厚约为 1.5~2.0 nm。由于  $\text{Cr}^{2+}$  的离子半径大于  $\text{Zn}^{2+}$ , 随  $\text{Cr}^{2+}$  掺杂浓度增加, 越来越多的  $\text{Cr}^{2+}$  进入晶格结构, 使得 ZnSe 的晶面间距增大。FWHM 是反映晶体质量的重要参数,

其影响因素较多, 大致分为仪器因素和物理因素。由于各样品的测试条件相同, 故主要分析影响 FWHM 的物理因素。对于纳米晶而言, 物理因素包括晶粒尺寸、晶格畸变与晶体缺陷等。水热合成反应速率较快, 纳米晶内出现点缺陷的概率高, 可能存在较多空位。烧结后样品致密度增加, 出现层错和孪晶结构(详见下文), 能够降低体系总能量, 从而获得性质稳定、结晶质量高的纳米晶。当烧结温度足够高时, 原子迁移速率大,  $\text{Cr}^{2+}$  进入晶格结构后取代 Zn 的格点, 使空位体积分数减小, 进而消耗空位引起的点阵畸变, 大幅度降低点缺陷浓度, 减小晶格畸变, 从而使样品的 FWHM 降低, 如表 1 所示。

图 2(a)为 400  $^{\circ}\text{C}$  烧结 0.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  的 TEM 形貌, 图中显示大多数晶粒均呈现球状或椭球状形貌。图 2(b)为图 2(a)中部分晶粒的晶粒尺寸统计图, 晶粒尺寸在 13~90 nm 范围内, 主要集中在 20~30 nm 之间, 平均晶粒尺寸为 23.7 nm。表 1 中利用 Scherrer 公式计算平均晶粒尺寸时未进行修正, 通过圆柱体与球体等体积的数学模型修正得到 0.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  的平均晶粒尺寸为 23.1 nm, 与 TEM 统计结果基本吻合。

图 3 为 400  $^{\circ}\text{C}$  烧结 ZnSe/ZnSe 的 HRTEM 照片, 可见纳米晶边缘略微透明, 此区域为壳, 由此可判

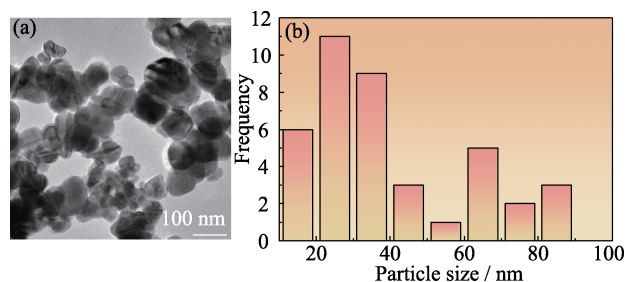


图 2 400 °C 烧结 0.5%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe 的微观形貌(a)和晶粒尺寸分布图(b)

Fig. 2 Microscopic morphology (a) and grain size distribution (b) of 0.5%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe sintered at 400 °C

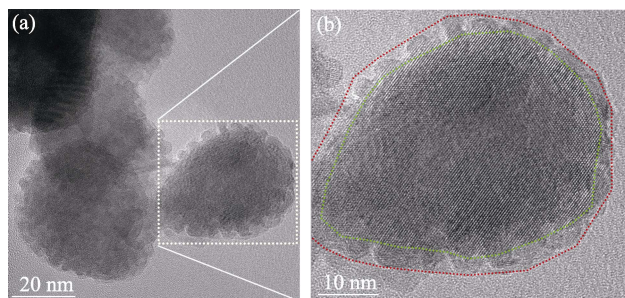


图 3 400 °C 烧结 ZnSe/ZnSe 的 HRTEM 照片

Fig. 3 HRTEM images of ZnSe/ZnSe sintered at 400 °C (a) High resolution TEM image; (b) Local grain enlargement image Colorful figure is available on website

断样品为核壳结构, 壳的厚度(即核表面至壳表面的距离)为图 3(b)中绿线到红线之间的平均距离, 大约为 2.6 nm, 与 Scherrer 公式修正后的计算结果相对应。图 3 还显示样品表面有许多球形颗粒, 表明表面原子以 Volmer-Weber 模式生长<sup>[15-16]</sup>, 此时, 表面吸附原子之间的相互作用强于吸附原子与表面的相互作用, 从而形成团簇或三维岛状结构。随着生长进行, 岛状颗粒变大, 导致表面粗糙的原子层同步生长, 形成核体颗粒表面覆满小颗粒的形貌。

图 4 为 400 °C 烧结 0.3%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe 纳米晶的 HRTEM 照片及局部放大图。从图 4(a)可看出颗粒近似为球形, 表面存在棱状凸起和平行条纹。这些平行条纹为层错, 棱状凸起可能是由晶粒的孪生

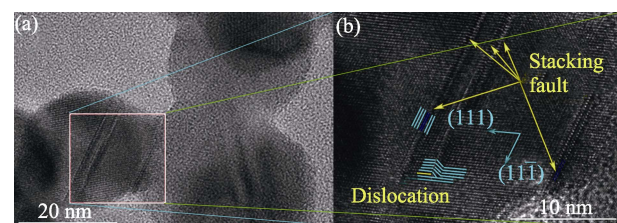


图 4 400 °C 烧结 0.3%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe 的 HRTEM 照片

Fig. 4 HRTEM images of 0.3%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe sintered at 400 °C

(a) High resolution TEM image; (b) Local enlarged grain image Colorful figure is available on website

形成, 对应于图 4(b)中的(111)和(11 $\bar{1}$ )晶面, 夹角为 70.02°, 误差在±0.5°以内。层错的尾部为刃型位错, 是由原子迁移造成的若干原子之间出现有规律的错排现象, 多余一排原子面由黄线标出。位错附近晶格发生畸变, 使得局部晶体产生较大内应力, 可观察到纳米孪晶。位错的发现为分析孪晶的形核与生长机制提供了重要信息。

纳米孪晶根据形成机制可分为再结晶孪晶、生长孪晶以及变形孪晶。再结晶孪晶需要材料预先塑性变形, 同时温度和压力是影响孪晶缺陷形成的重要参数<sup>[17-19]</sup>。对于生长孪晶, 双晶或双核合并是其主要的形成机制<sup>[20]</sup>。另外孪晶在位错缺陷处形核, 如 Kossel 机制, 也是孪晶形成的一种重要机制<sup>[21-22]</sup>。

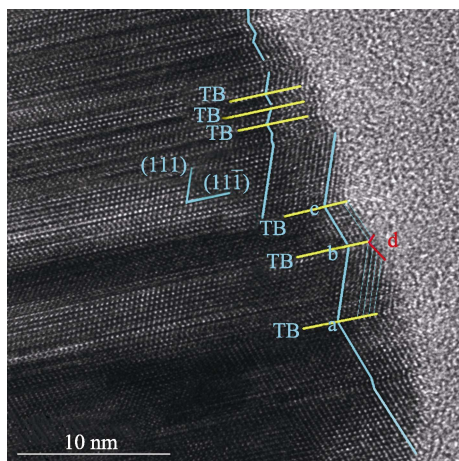
与上述孪晶形成机制不同, 本实验在未施加压力、未经历塑性变形的情况下, 仅在 400 和 800 °C 温度下烧结就得到纳米孪晶。结合水热合成条件以及 XRD 分析结果, ZnSe 纳米孪晶可能是通过位错诱导机制形成的变形孪晶。

从热力学角度分析, 孪晶的形成降低了体系的总能量。水热合成速率快, 样品点缺陷浓度高。在烧结过程中, 原子迁移速率增大, 原子与空位复合使点缺陷浓度降低, 晶格畸变能大幅度降低, 原子迁移促进位错的形成。位错的出现造成晶体内部局部热应力过高, 部分晶体沿孪晶面或孪生方向产生位移, 通过诱导产生层错, 进而形成孪晶。因此, 纳米孪晶在晶体位错附近成核, 并通过孪生诱导生长方向的变化来降低体系的总能量<sup>[23-24]</sup>。点缺陷变化引起的晶格畸变能降低, 为位错、层错和孪晶的形成提供了驱动力。因此, 烧结后纳米孪晶样品的结晶度增加(即 FWHM 减小), 结晶质量提高。

除了从能量角度解释之外, 孪晶的形成也受动力学驱使, 孪晶的成核和生长速度受烧结温度的控制。实验结果表明, 烧结温度高时形成的孪晶密度更大, 如图 5 所示。图 5 为 800 °C 烧结 1.5%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe 样品的 HRTEM 照片。结合表 1 中数据分析, 800 °C 烧结温度下, 样品结晶度增加, 点缺陷浓度降低, 释放的晶格畸变能量为层错发展、聚集提供了驱动力。温度升高, 原子迁移能力提高, 形成刃位错的概率增大, 在位错附近形成层错, 层错积累聚集, 最终形成孪晶。在较高烧结温度下, 孪晶通过多次转折释放位错产生部分应力。因此, 图 5 中可观察到晶体沿生长方向具有周期性孪晶, 图中蓝色线条每转折一次即一条孪晶晶界(Twins Boundary, TB), 如图 5 中 a、b 和 c 位置所示。

综上分析可知, 本实验制得的 Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe 纳米孪晶为热应力下的变形孪晶。孪晶和堆垛层错

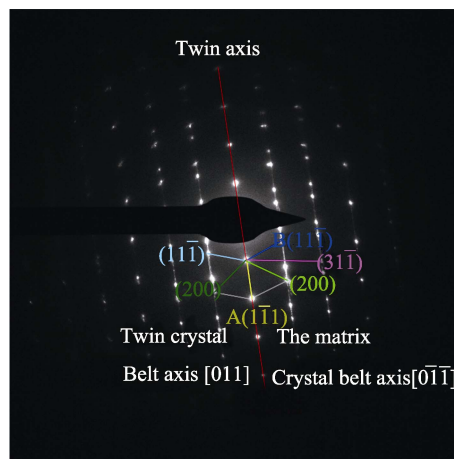


图5 800 °C 烧结 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  的 HRTEM 照片Fig. 5 HRTEM image of 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  sintered at 800 °C

仅在高于一定烧结温度的样品中占主导地位。在较高温度下, 原子迁移促使层错形成, 层错吸收能量不断聚集生长, 逐渐发展为纳米孪晶, 处于平衡状态的两个相邻孪晶变体之间的 $\{111\}$ 孪晶角为 $70.53^\circ$ <sup>[25]</sup>, 结果与图4(b)中所测数值相近。

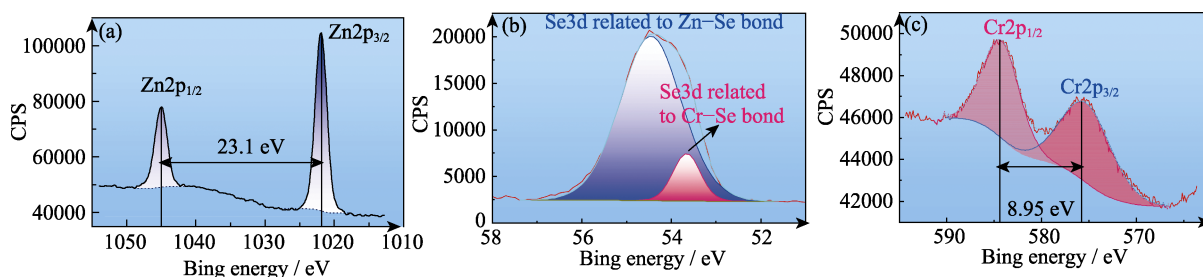
图6为800 °C 烧结 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  样品的电子衍射花样。根据衍射斑点分布进行标定, 证实该样品中存在孪晶结构。经计算, 基体的晶带轴为 $[0\bar{1}\bar{1}]$ , 孪晶晶带轴为 $[011]$ , 孪晶面为 $(111)$ 。孪晶的 $(111)$ 面在基体衍射斑点中的位置为 $(-2/3)A+(-1)B$ , 孪晶的 $(200)$ 面在基体衍射斑点中的位置为 $1/3A+(-1)B$ 。如图6所示, 孪晶的部分衍射斑点在孪晶轴左侧, 基体的部分衍射斑点在孪晶轴右侧。从电子衍射花样判断该样品为立方晶相, 与 XRD 分析结果一致。Durand 等<sup>[26]</sup>指出 ZnS 粉末中孪晶沿 $[\bar{1}11]$ 方向的堆垛序列可描述为 ABCABACBA, 因 S 和 Se 同属于 VIA 族元素, ZnSe 与 ZnS 具有相似的堆垛序列, 后期烧结制备透明陶瓷过程中孪晶应具有类似效果。

图7为0.1% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  样品中各元素的 XPS 精细谱。其中, 图7(a)为 Zn 的 XPS 精细谱,  $\text{Zn}2p_{1/2}$  和  $\text{Zn}2p_{3/2}$  的背景为分段的 Shirley, 峰的位置分别为 1044.8 和 1021.7 eV, 双峰间距为 23.1 eV<sup>[27]</sup>。图7(b)

图6 800 °C 烧结 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  样品的电子衍射花样Fig. 6 Electron diffraction patterns of 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  sintered at 800 °C

是 Se 的 XPS 精细谱, 主峰位于 54.4 eV, 此峰可分解为 54.46 和 53.66 eV 两个峰, 54.46 eV 的峰对应 ZnSe 中 Se3d 轨道的结合能, 53.66 eV 峰与 CrSe 中 Se 的结合能( $53.9 \pm 0.1$ ) eV 近似<sup>[28]</sup>, 表明样品中存在 Cr-Se 键合。图7(c)是 Cr 的 XPS 精细谱, 两峰分别为 575.214 和 584.165 eV, 双峰间距为 8.95 eV。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中  $\text{Cr}2p_{3/2}$  的轨道结合能为 $(576.6 \pm 0.2)$  eV<sup>[29]</sup>, 与本研究样品所测谱峰值相差较远, 故样品中不存在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。Wei 等<sup>[30]</sup>通过化学气相传输法(CVT)合成的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体的 XPS 结果显示  $\text{Cr}2p_{3/2}$  和  $\text{Cr}2p_{1/2}$  的轨道结合能分别为 575.1 和 584 eV, 两者差值为 8.90 eV, 与本研究 Cr 的 XPS 双峰位置极为接近, 表明水热合成法制备的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  中 Cr 以  $\text{Cr}^{2+}$  的形式掺入 ZnSe 晶体中。

图8(a)为相同测试条件下获得的 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米孪晶和  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  多晶粉末<sup>[30]</sup>的反射谱图。图中显示, 两条曲线在近红外波段 1450~1940 nm 均出现凹陷, 说明样品在此波段有吸收, 但 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  凹陷程度较小。将所测反射谱光谱数据转化为 Kublka-Munk 函数  $F(R)$ , 绘制  $F(R)$  与波长的曲线, 如图8(b)所示。由图可知, 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米孪晶在 1450~1940 nm 的强度高于  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  多晶粉末的强度, 说明 1.5% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  样品中  $\text{Cr}^{2+}$  已成

图7 0.1% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  样品的 XPS 精细谱图Fig. 7 XPS fine spectra of 0.1% $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}/\text{ZnSe}$  samples

(a) Zn; (b) Se; (c) Cr

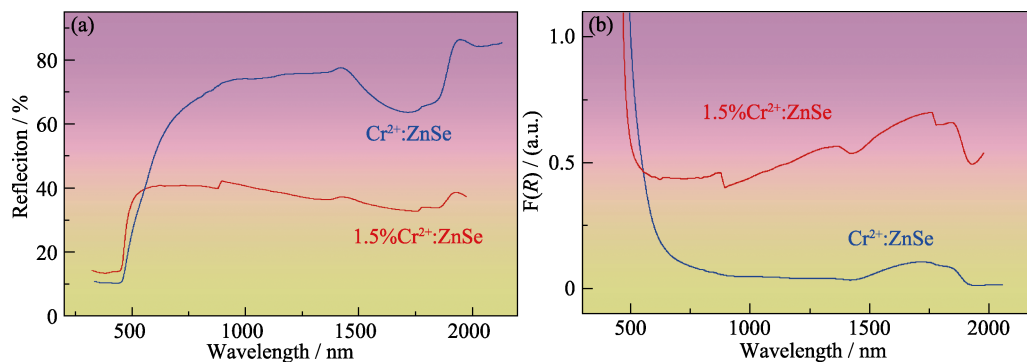


图 8 1.5%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe 纳米孪晶和 Cr<sup>2+</sup>:ZnSe 多晶粉末的反射谱图

Fig. 8 Reflection spectra of 1.5%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe nanotwins and Cr<sup>2+</sup>:ZnSe polycrystalline powders  
(a) Ultraviolet-visible-near infrared band reflection spectra; (b) Kublka-Munk function transformation graphs

功掺入 ZnSe 晶格结构。这表明所制纳米孪晶是潜在的中红外发光材料,并可作为制备透明陶瓷的原料。

### 3 结论

(1)本研究以可溶性 Zn(AC)<sub>2</sub> 为 Zn 源,以新制 NaHSe 溶液为 Se 源,以 Cr(AC)<sub>2</sub> 为掺杂源,通过水热合成-烧结两步法制备了核壳结构 Cr<sup>2+</sup>:ZnSe/ZnSe 纳米孪晶。

(2)XRD 测试结果表明,随着烧结温度升高,样品结晶度增加,晶格畸变减小,孪晶尺寸增大。该结果说明,释放晶格畸变能为形成与发展层错和孪晶提供了驱动力。TEM 测试结果表明,孪晶长大符合位错诱导形核与生长机制。孪晶的晶带轴为[011],孪晶面为(111),相邻两晶面夹角为 70.02°,误差在 ±0.5°以内。

(3)XPS 分析表明 Cr 元素以 Cr<sup>2+</sup>形式掺入 ZnSe 纳米晶,反射光谱显示 1.5%Cr<sup>2+</sup>:ZnSe 纳米孪晶在 1775 nm 附近存在吸收带。

### 致谢

感谢西北工业大学-南洋理工大学研究生交流项目的资助。感谢南洋理工大学于霆老师团队的帮助。

### 参考文献:

- [1] SHARMA J, SINGH H, SINGH T, *et al.* Structural, optical and photo-electrical properties of nanocrystalline ZnSe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29**: 5688.
- [2] COCO M G, ARO S C, MCDANIEL S A, *et al.* Continuous wave Fe<sup>2+</sup>:ZnSe mid-IR optical fiber lasers. *Optics Express*, 2020, **28**(20): 30263.
- [3] SHI H W, CUI X X, XIAO X S, *et al.* Cobalt and iron co-doped ZnSe nanocrystals: mid-IR luminescence at room temperature. *Journal of Luminescence*, 2020, **221**: 117102.
- [4] WEI Y C, LIU C Y, MA E, *et al.* The optical spectra characterization of Cr<sup>2+</sup>:ZnSe polycrystalline synthesized by direct reaction of Zn-Cr alloy and element Se. *Ceramics International*, 2020, **46**(13): 21136.
- [5] YU S Q, CARLONI D, WU Y Q. Microstructure development and optical properties of Fe:ZnSe transparent ceramics sintered by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(8): 4159.
- [6] CHLIQUE C, CONANEC-MERDRIGNAC O, HAKMEH N, *et al.* Transparent ZnS ceramics by sintering of high purity monodisperse nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(10): 3070.
- [7] XU J, WANG C R, WU B H, *et al.* Twinning effect on photoluminescence spectra of ZnSe nanowires. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116** (17): 174303.
- [8] ALGRA R E, VERHEIJEN M A, BORGSTRÖM M T, *et al.* Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. *Nature*, 2008, **456**: 369.
- [9] YE K C, WANG Z J. Twins enhanced mechanical properties of boron carbide. *Ceramics International*, 2022, **48**(10): 14499.
- [10] SUN C C, GU Y R, WEN W J, *et al.* ZnSe based semiconductor core-shell structures: from preparation to application. *Optical Materials*, 2018, **81**: 12.
- [11] ZHAO L J, SUN C C, TIAN G, *et al.* Multiple-shell ZnSe core-shell spheres and their improved photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **502**: 1.
- [12] WU P, FANG Z, ZHONG X H, *et al.* Depositing ZnS shell around ZnSe core nanocrystals in aqueous media via direct thermal treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **375**(1/2/3): 109.
- [13] MYOUNG N, PARK J S, MARTINEZ A, *et al.* Mid-IR spectroscopy of Fe:ZnSe quantum dots. *Optical Express*, 2016, **24**(5): 5366.
- [14] LI C Y, CHEN H H, IVANOV M, *et al.* Large-scale hydrothermal synthesis and optical properties of Cr<sup>2+</sup>:ZnSe nanocrystals. *Ceramics International*, 2018, **44**(11): 13169.
- [15] LOZOVY K A, KOROTAEV A G, KOKHANENKO A P, *et al.* Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank-van der Merwe, Volmer-Weber and Stranski-Krastanow growth modes. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **384**: 125289.
- [16] PONCHET A, PATRIARCHE G, RODRIGUEZ J B, *et al.* Interface energy analysis of III-V islands on Si (001) in the Volmer-Weber growth mode. *Applied Physics Letters*, 2018, **113**: 191601.
- [17] 曹茂盛. 材料现代设计理论与方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2017: 5-8.
- [18] TIAN Y J, XU B, YU D L, *et al.* Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. *Nature*, 2013, **493**: 385.

- [19] OLEINIK G S. Structural transformations in the HP-HT formation of monophase superhard materials based on carbon and boron nitride dense phases. *Journal of Superhard Materials*, 2011, **33**: 217.
- [20] 曹传宝. III-V 氮化物纳米材料的制备与性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2017: 117.
- [21] 颜鑫, 张霞. 半导体纳米线材料与器件. 北京: 北京邮电大学出版社, 2017: 42.
- [22] 王恩德, 付建飞, 王丹丽. 结晶学与矿物学教程. 北京: 冶金工业出版社, 2019: 101.
- [23] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论—融贯的论述. 北京: 化学工业出版社, 2003: 152.
- [24] LU L, SHEN Y F, CHEN X H, *et al.* Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, **304**(5669): 422.
- [25] WANG Y Q, PHILIPOSE U, XU T, *et al.* Twinning modulation in ZnSe nanowires. *Semiconductor Science and Technology*, 2007, **22**(3): 175.
- [26] DURAND G R, HAKMEH N, DORCET V, *et al.* New insights in structural characterization of transparent ZnS ceramics hot-pressed from nanocrystalline powders synthesized by combustion method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(10): 3094.
- [27] DESHPANDE A C, SINGH S B, ABYANEH M K, *et al.* Low temperature synthesis of ZnSe nanoparticles. *Materials Letters*, 2008, **62**(23): 3803.
- [28] SHENASA M, SAINKAR S, LICHTMAN D. XPS study of some selected selenium compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1986, **40**(4): 329.
- [29] BIESINGER M C, BROWN C, MYCROFT J R, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surface and Interface Analysis*, 2004, **36**(12): 1550.
- [30] WEI Y C, LIU C Y, MA E, *et al.* Optical properties of mid-infrared  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  single crystals grown by chemical vapor transporting with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Optical Materials Express*, 2021, **11**(3): 664.