2009年12月

文章编号: 1000-7032(2009)06-0832-06

# 核/壳结构 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的制备及发光

姜代旬,曹立新\*,苏 革,柳 伟,曲 华,孙远光,董博华 (中国海洋大学材料科学与工程研究院,山东青岛 266100)

**摘要:**利用溶剂热法制备了 Mn 离子掺杂的 ZnS 纳米粒子(ZnS: Mn),利用沉淀法对 ZnS: Mn 纳米粒子进行 了不同厚度的 CdS 无机壳层包覆。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)及光致发光(PL)光谱等手段对样品进行了表征。TEM 显示粒子为球形,直径大约在 14~18 nm 之间。 由 XRD 结果可以看出 CdS 壳层的形成过程受到了 ZnS: Mn 核的影响,导致其结晶较差。XRD 和 XPS 测量证 明了 ZnS: Mn/CdS 的核壳结构。随着 CdS 壳层的增厚,样品的发光强度呈现一直减弱的现象。

关 键 词: ZnS: Mn/CdS; 核/壳结构; 纳米粒子; 光致发光
 中图分类号: 0482.31
 PACS: 78.55. Et
 PACC: 7855E
 文献标识码: A

## 1引言

纳米材料被誉为21世纪的材料,纳米发光材 料在形态和性质上的特点使其在应用上有着体相 材料不可比拟的优势,它将有助于纳米电子器件 的发展。纳米微粒的限域效应有可能使材料的量 子效率获得提高,但随着粒子的减小,越来越多的 原子处于表面态,而表面态大多对发光起猝灭作 用,导致其发光效率低下。因此,表面修饰对纳米 发光材料走向应用起着重要作用<sup>[1,2]</sup>。在众多的 表面修饰方法中,核/壳结构是一种十分有效的方 法。早在 1987 年, A. Henglein 小组报道以多聚 磷酸盐为稳定剂制备了直径在 4~6 nm 之间的 CdS 纳米粒子<sup>[3]</sup>,在其表面沉积一层 Cd(OH), 后,CdS 纳米粒子被活化了,其荧光量子效率超过 了 50%, 且光稳定性比活化前提高了 2 000 倍。 随后, 有关核/壳结构的 CdSe/ZnS<sup>[4]</sup>, CdSe/ CdS<sup>[5]</sup>, CdS/ZnS<sup>[6,7]</sup>, CdSe/ZnSe<sup>[8,9]</sup>等都有详细 的研究。这些结果表明,无机壳层的钝化作用确 实可以更有效地提高发光的量子效率。近年来, 关于壳层厚度的变化对核/壳结构的纳米粒子性 质的影响也开始有报道。2004年, Karar 等人采 用 ZnO 作为壳层材料包覆 ZnS: Mn 纳米颗粒,随 着 ZnO 壳层的增厚, Mn 离子的发光逐渐增强, 而 后又随之降低, 当发光效率达到最大时, 其强度几 乎是原来的4倍<sup>[10]</sup>。2007年, Chen 等人也报道 了用 SiO<sub>2</sub> 包覆 ZnS: Mn 纳米粒子, 他们研究了 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的变化对 ZnS: Mn 纳米粒子发光性 质的影响, 并观察到了随着壳层增厚, Mn 离子的 发光逐渐增强, 当壳层超过一定厚度时, 其发光强 度就开始降低<sup>[11]</sup>。就作者目前掌握的资料来看, 还未发现有关 CdS 壳层厚度的变化对 ZnS: Mn 纳 米粒子发光性质的影响的报道。本文采用溶剂热 法制备了 Mn 离子掺杂的 ZnS 纳米粒子(ZnS: Mn), 利用沉淀法对 ZnS: Mn 纳米粒子进行了不 同厚度的 CdS 无机壳层包覆, 研究了 CdS 壳层厚 度的变化对 ZnS: Mn 纳米粒子发光性质的影响。

#### 2 实 验

#### 2.1 水热法制备 ZnS: Mn 纳米粒子

称取一定量的 Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>和 Mn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 放入内衬 聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,按照填充度为 80%的量加入体积比为1:1的蒸馏水和乙二胺。 密封后放入已升温至 200 ℃ 鼓风干燥箱中,在 200 ℃保温 6 h,然后取出反应釜自然冷却至室

收稿日期: 2009-04-30;修订日期: 2009-06-08

**基金项目:**国家自然科学基金(50672089);山东省优秀中青年科学家奖励基金(2006BS04034);2008年教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0511)资助项目

**作者简介:** 姜代旬(1983 -), 男, 山东蓬莱人, 主要从事核/壳结构的纳米发光材料研究。 E-mail: jiangdaixun@ yahoo. com. cn

<sup>\*:</sup> 通讯联系人; E-mail: caolixin@ mail.ouc.edu.cn

温。离心、洗涤、干燥即可得到 ZnS: Mn 样品。

## 2.2 沉淀法制备 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子

称取 0.2 g 的 ZnS: Mn 纳米粒子样品(0.002 mol),加入到 200 mL 去离子水中,超声分散 1 h。 然后在不断搅拌的条件下逐滴滴加 0.02 mol/L 的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液[约4 s/滴],滴加完成后,继续 搅拌 10 min,然后以相同速度滴加 0.02 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 溶液。理论上,在滴加 Na<sub>2</sub>S 溶液过程中,溶 液中的 Cd<sup>2+</sup>和 S<sup>2-</sup>以 ZnS: Mn 纳米粒子为晶核在 其表面进行包覆生长,实现 ZnS: Mn/CdS 核壳结 构<sup>[12]</sup>。滴加完成后,继续搅拌 10 min。然后离 心、洗涤并干燥即可得到 ZnS: Mn/CdS 样品。CdS 壳层的厚度通过滴加的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 Na<sub>2</sub>S 溶液的量来控制(见表 1)。

## 表1 形成不同厚度的 CdS 壳层所用的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液 和 Na<sub>2</sub>S 溶液的体积

样品	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 溶液	Na <sub>2</sub> S 溶液
ZnS: Mn/CdS(0)	0	0
ZnS: Mn/CdS(0.05)	5	5
ZnS: Mn/CdS(0.10)	10	10
ZnS: Mn/CdS(0,20)	20	20
ZnS: Mn/CdS(0, 30)	30	30
ZnS: Mn/CdS(0,40)	40	40
ZnS: Mn/CdS(0.50)	50	50
ZnS: $Mn/CdS$ (1.00)	100	100

In the table, 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 and 1.00 are set as the mole ratios of  $Cd^{2\,+}$  to  $Zn^{2\,+}$  ions, respectively.

## 2.3 测试

用 Hitachi H-7000 型透射电子显微镜(电压: 80 kV)观测样品的形貌和大小;样品的物相用 D8 ADVANVCE 型 X 射线衍射仪(Cu-K $\alpha$  辐射, $\lambda$  = 0.154 178 nm;扫描速度6°/min)检测;用 ESCAL-ABMKII 型 X 射线光电子能谱仪(Al-K $\alpha$  辐射)测 定样品的成分;荧光光谱在 Flurolog-3p 型荧光分 光光度计(狭缝带通宽度:1 nm;电压:950 V;光 源:Xe 灯)上测定。所有测试都在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 形貌与结构

图 1 给出的是不同厚度 CdS 壳层的 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的 TEM 照片。通过测量,无壳 层包覆的 ZnS: Mn 样品的平均直径是 14 nm。我 们假定 ZnS: Mn 核都为球形,并且 CdS 壳层全部 包覆在这些核的表面,取核的平均直径为 14 nm, ZnS 的密度为 4.087 g/cm<sup>3</sup>,CdS 的密度为 4.15 g/cm<sup>3</sup>,理论计算得出 ZnS: Mn/CdS(0.30),ZnS: Mn/CdS(0.50),ZnS: Mn/CdS(1.00)三种样品的 平均直径分别为 15.72,16.68,18.70 nm,与 TEM 观测基本吻合。包覆 CdS 壳层后的样品,仍呈球 状,说明 CdS 壳层是逐层包覆在原来的 ZnS: Mn 表面,使粒子长大。下面将由 XRD 和 XPS 测试 进一步证明 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的核/壳结构。



- 图 1 不同厚度 CdS 壳层的 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的 TEM 照片
- Fig. 1 TEM images of ZnS: Mn/CdS nanoparticles with CdS shells of different thicknesses, (a)ZnS: Mn/CdS(0);
  (b) ZnS: Mn/CdS (0.30); (c) ZnS: Mn/CdS (0.50); (d)ZnS: Mn/CdS(1.00).

图 2 给出的是不同厚度 CdS 壳层的 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的 XRD 谱图。从图中可以发现,随着 CdS 壳层的增厚,ZnS 的 4 个衍射峰的强 度逐渐降低,在 20 角位于 27°附近逐渐出现了一 个宽化的衍射峰。样品 ZnS: Mn/CdS(1.00)纳米 颗粒放大的 XRD 图谱在图 3 中给出,图中底部的 短竖线是标准立方晶型 CdS 的衍射峰位及相对 强度。可以看出,在 CdS 壳层最厚的这个样品的 XRD 谱图中,除了原来闪锌矿型 ZnS 的 4 个衍射



- 图 2 不同厚度 CdS 壳层的 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的 XRD 谱图
- Fig. 2 XRD patterns of ZnS: Mn/CdS nanoparticles with CdS shells of different thickness



图 3 样品 ZnS: Mn/CdS(1.00)的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ZnS: Mn/CdS(1.00) nanoparticles





图 4 样品 ZnS: Mn/CdS(0)与 ZnS: Mn/CdS(1)的 XPS 全谱

Fig. 4 XPS survey spectra of sample ZnS: Mn/CdS(0) and sample ZnS: Mn/CdS(1.00)



- 图 5 样品 ZnS: Mn/CdS(1.00)的 Cd (a), Zn (b)和 S(c)元素的窄区高分辨 XPS 图谱及 Cd 与 Zn 的原子比值随着刻蚀 时间的变化(d)
- Fig. 5 Finely scaned XPS spectra of Cd (a), Zn (b) and S (c) and the spectrum of the relative change in Cd/Zn atomic count ratio with etch time (d) in sample ZnS: Mn/CdS(1.00)

进行包覆生长,而不是单独形核,晶体的生长受到 ZnS 核的影响,导致晶体发育不完善,出现了上述 现象。这同时也可以印证 ZnS: Mn/CdS 的核壳 结构。

图 4 所示的是样品 ZnS: Mn/CdS(0) 与 ZnS: Mn/CdS(1.00)的 XPS 全谱。两者对比可以发 现,包覆 CdS 壳层后,来自 Zn 元素的峰比未包覆 时明显降低,同时出现了很强的 Cd 元素的峰,这 与CdS 是包覆在ZnS: Mn 的表面形成壳层相一 致。同时,我们进一步对 Cd、Zn、S 等元素进行了 窄区高分辨扫描,如图5(a)、(b)、(c)所示。此 外,我们还利用 XPS 的离子溅射技术对 ZnS: Mn/ CdS 纳米粒子进行了元素含量随着刻蚀时间的变 化测试,主要研究了随着刻蚀深度的增加,样品中 Cd与Zn的原子比的变化(灵敏度因子,Cd: 2.55,Zn:18.92)。样品ZnS:Mn/CdS(1.00)的 Cd/Zn原子比随刻蚀时间变化的 XPS 图谱如图 5 (d)所示。可以看出,随着刻蚀时间的增加,Cd/ Zn 的原子比开始时是在逐渐下降的,到后来逐渐 趋于平稳。Cd/Zn 原子比的变化有力地证明了在 ZnS: Mn 纳米粒子表面存在 CdS 壳层。

#### 3.2 发光性质

图 6 所示的是包覆不同厚度 CdS 壳层的样品 的发射光谱,激发波长为 350 nm。从谱图中可以 看出,所有的样品的发光都在 580 nm,这是属于 Mn 离子的<sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub> 跃迁发射。随着壳层的增 厚,Mn 离子的发光出现了一直减弱的现象,出现 这种现象的原因是:在 ZnS: Mn/CdS 核壳结构中, CdS 壳层对 ZnS: Mn 虽然具有表面修饰作用,能 增加 Mn 离子到纳米颗粒表面的距离,减少了能 量从 Mn 离子向表面猝灭中心的传递,增强辐射 跃迁,但是,它同时也降低了 Mn 离子的浓度。另 外,CdS 壳层的导带和价带分别低于和高于 ZnS 的导带和价带,光激发样品时产生的载流子(电 子和空穴)将弛豫到 CdS 的导带和价带中,减少 到 Mn 中心的能量转移过程,从而引起荧光猝灭, 导致发光效率低下。还有一个可能的原因:根据



图 6 不同 CdS 壳层厚度的 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of ZnS: Mn/CdS nanoparticles with CdS shells of different thickness

文献[13] 报道,在 CdS 壳层生成的初期, CdS 可 能是以 ZnS: Mn 纳米颗粒为核,在其表面大量形 核,形成了很多微小团簇,然后随着 CdS 的量的 增多,这些微小团簇之间互相结合形成 CdS 小颗 粒。由图 3 中的 XRD 测试结果可以看出, CdS 壳 层的结晶度不如核中 ZnS 的结晶度好, 所以在 CdS 结合的地方很可能会形成类似于晶界的结 构, 而这些结构有可能作为新的无辐射跃迁中心, 从而使得电子跃迁可以通过无辐射跃迁的途径把 能量释放出去,降低了发光强度。

## 4 结 论

利用了先溶剂热后沉淀的方法制备了核/壳 结构的 ZnS: Mn/CdS 纳米粒子,采用了 TEM、 XRD、XPS、PL 等手段对样品进行了表征。XRD 测试结果表明了 CdS 的生长受到 ZnS: Mn 核的影 响,导致其结晶效果不好。XRD 和 XPS 测试证明 了样品的核/壳结构。由于 CdS 壳层的导带和价 带分别低于和高于 ZnS 的导带和价带以及在 CdS 壳层中可能存在的晶界,随着 CdS 壳层的增厚, ZnS: Mn/CdS 纳米粒子的发光强度逐渐降低。因 此,为了有效的提高 ZnS: Mn 纳米粒子的发光效 率,应采用禁带宽度比 ZnS 大的材料作为壳层对 ZnS: Mn 纳米粒子进行表面修饰。

#### 参考文 献:

<sup>[1]</sup> Feng Liyun, Kong Xianggui. Preparation and characterization of fluorescence CdSe liposome compound [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2007, 28(3):417-420 (in Chinese).

<sup>[2]</sup> Feng Bin, Teng Feng, Tang Aiwei, et al. Application of aminophend-stabilized CdSe nanocrystals as a fluorescent label for

lysozyme [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2007, 28(3):421-424 (in Chinese).

- [3] Spanhel L, Haase M, Weller H, et al. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20: Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles [J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(19):5649-5655.
- [4] Lounis B, Bechtel H A, Gerion D, et al. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence [J]. Chem. Phys. Lett., 2000, 329(5-6):399-404.
- [5] Hao E, Sun H, Zhou Z, et al. Synthesis and optical properties of CdSe and CdSe/CdS nanoparticles [J]. Chem. Mater., 1999, 11(11):3096-3102.
- [6] Ricolleau C, Audinet L, Gandais M, et al. Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanos tructures [J]. Thin Solid Films, 1998, 336(1-2):213-217.
- [7] Qi L M, Ma J M, Cheng H M, et al. Synthesis and characterization of mixed CdS-ZnS nanoparticles in reverse micelles
   [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 111(3):195-202.
- [8] Cumberland S L, Hanif K M, Javier A, et al. Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe and CdSe/ZnS nanomaterials [J]. Chem. Mater., 2002, 14(4):1576-1584.
- [9] Reiss P, Bleuse J, Pron A. Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size despersion [J]. Nano Lett., 2002, 2(7):781-784.
- [10] Karar N, Chander H, Shivaprasad S M. Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size despersion [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(21):5058-5060.
- [11] Nien Yung-Tang, Hwang Kuang-Hung, Chen In-Gann, et al. Photo luminescence enhancement of ZnS: Mn nanoparticles by SiO<sub>2</sub> coating [J]. J. Alloys Compd., 2008, 455(1-2):519-523.
- [12] Yang H, Holloway P H. Enhanced photoluminescence from CdS: Mn/ZnS core/shell quantum dots [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 12:1965-1967.
- [13] Dabbousi B O, Rodriguez-Viejo J, Mikulec F V, et al. (CdSe) ZnS core-shell quantum dots synthesis and characterization of a size serice of highly luminescent nanocrystallites [J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101(46):9463-9475.

# Synthesis and Photoluminescent Properties of ZnS: Mn/CdS Nanoparticles with Core/Shell Structure

JIANG Dai-xun, CAO Li-xin, SU Ge, LIU Wei, QU Hua, SUN Yuan-guang, DONG Bo-hua (Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: In nanomaterials science, a great deal of effort has been devoted to the semiconductor nanomaterials. Research on II - VI semiconductor materials has become a hotspot nowadays, especially in their optical and electric properties. As a kind of luminescent materials, Mn-doped ZnS nanocrystal has drown considerable interests because of its broad potential application prospect, and the luminescent mechanism, preparation method and practical application have been researched deeply. However, the surface states usually act as luminescence quenching centers, causing low luminescent efficiency. There is a large distance for Mn-doped ZnS nanocrystal to application, which is mainly caused by the surface states. Hence, the modification of surface is of crucial importance for the applications of this type of luminescent semiconductor nanomaterials. Among all the surface modification methods, core/shell structure is proved to be a very effective method. In this paper, Mn-doped ZnS nanoparticles synthesized by solvothermal method were successfully coated with CdS shells of various thicknesses by precipitation reaction. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy images (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the room temperature photoluminescence (PL) spectra. TEM images showed that the nanoparticles are spheric and the average diameter is about 14 ~ 18 nm. It was found from the XRD results that the growth of CdS shell

is affected by the ZnS: Mn core, resulting in poor crystallinity. The formation of CdS shells on the surface of ZnS: Mn nanoparticles is confirmed by XRD and XPS measurements. As the CdS shell thickened, the Mn emission intensity of ZnS: Mn/CdS nanoparticles shows a gradual decline in the PL spectra.

Key words:ZnS: Mn/CdS; core/shell structure; nanoparticles; luminescenceCLC number:0482.31PACS:78.55. EtPACC:7855EDocument code:A

Received date: 2009-04-30

## 第四届全国氧化锌学术会议 会议纪要

由中国物理学会发光分会主办,中国科学院激发态物理重点实验室和中国科学院长春光学精密机 械与物理研究所承办的"第四届全国氧化锌学术会议",于2009年8月13~15日在吉林省长春市成功 举行,大会由会议执行主席、程序委员会主任申徳振研究员主持。

氧化锌学术会议是我国氧化锌研究领域每两年举行一次的专题学术会议。本次会议以"认清形势,把握机遇,迎接挑战,勇于突破"为主题,集中展示了近两年来我国在 ZnO 研究及其应用领域取得的 进展和最新成果。会议收录论文摘要 132 篇。来自于中国大陆地区 34 个研究单位和中国香港地区,以 及美国和新加坡等共 180 余位代表参加了本次会议。国家自然科学基金委员会数学物理科学处物理科 学一处,和工程与材料科学部无机非金属科学处的领导出席了本次会议,并在开幕式上讲话。国内从事 ZnO 研究的主要单位都有多位代表参会。

根据 ZnO 学科发展的方向以及投稿的情况,第四届全国 ZnO 学术会议共设 4 个分会场,分别为 ZnO 单晶、薄膜和合金结构制备,ZnO 掺杂行为,ZnO 纳米结构生长与应用,ZnO 基光电器件。南京大学 的郑有炓院士及在本领域内有重要影响的多位国内外专家,都应邀在本次会议上作了精彩的学术报告。

会议报告展示出近年来国内在 ZnO 研究中取得了一批有特色的研究成果:

1)采用 MBE 和 MOCVD 方法分别制备出高 Mg 的六角相和高 Zn 的立方相 MgZnO 合金薄膜,初步 解决了 MgZnO 合金存在的结构分相问题,并成功实现了日盲紫外探测器原型器件;

2)采用不同掺杂剂和方法制备出 p-ZnO 薄膜,并获得了 ZnO 基紫外发光和激光器件;

3)在 ZnO 基纳米材料的生长,以及 ZnO 纳米材料在生物传感器等方面的应用获得了一批原创性的 研究成果;

4) ZnO 基薄膜晶体管以及透明导电薄膜是 ZnO 研究的一个新的增长点。

通过广泛而深入的讨论,与会代表认清了 ZnO 发展的形式,ZnO 的研究经过这几年来的快速发展 已经达到一个瓶颈,正处在一个积蓄力量,寻求突破的关键时期。在这样一个时期正需要广大 ZnO 研 究领域的科研人员坚定信心,坚持创新,勇于在 ZnO 基 p 型掺杂,应用器件等核心问题上取得突破。会 议针对 ZnO 今后的发展,明确了下一步的研究方向:

1. 继续加强基本科学问题的研究,特别是 ZnO 的自补偿机制,p 型掺杂困难的本质因素,ZnO 基稀 磁半导体的磁性起源等;

2. 针对 ZnO 研究在生长设备、测试设备等方面存在的问题, 研制出适合于 ZnO 特点的生长和测试 设备;

3. 利用 ZnO 的多功能性,加强 ZnO 基实用化器件的研究。

经大会程序委员会表决,第5届全国氧化锌学术会议将于2011年召开,由深圳大学和香港科技大学联合承办,会议将由吕有明教授和汤子康教授负责组织。