

# ZnS : Mn 纳米晶的制备及磁光性能研究

王书昶<sup>1</sup>, 王香霖<sup>1</sup>, 陶恺宇<sup>1</sup>, 储星宇<sup>1</sup>, 曾露<sup>1</sup>, 陈子珣<sup>1</sup>, 卢俊峰<sup>2</sup>

(1. 常熟理工学院 物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500; 2. 东南大学 生物电子学国家重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 采用水热法制备了 Mn 掺杂的 ZnS 纳米晶, 通过 X 线衍射 (XRD) 谱、扫描电子显微镜 (SEM)、磁性曲线、光致发光谱对其微结构、表面形貌、磁学及光学性能进行了探究。结果表明, ZnS : Mn 纳米晶为球形闪锌矿结构, 晶体颗粒大小均匀, 平均粒径为  $\varnothing 20$  nm。在外加磁场的作用下, ZnS : Mn 纳米晶的磁化强度随着 Mn 掺杂浓度增加而增加。当掺杂  $x(\text{Mn})=2\%$  (摩尔分数) 时, ZnS : Mn 纳米晶发射光谱的强度最强; 当  $x(\text{Mn})=10\%$  时, 离子间相互碰撞引发了浓度猝灭效应及高浓度 Mn 引入的大量缺陷, 使光致发光谱的强度减小。

**关键词:** ZnS : Mn; 纳米晶; 磁学特性; 光学特性; 能带结构

**中图分类号:** TN304. 2; O482. 4 **文献标识码:** A

## Study on the Preparation and Magnetic-Optical Properties of ZnS : Mn Nanocrystallines

WANG Shuchang<sup>1</sup>, WANG Xiangji<sup>1</sup>, TAO Kaiyu<sup>1</sup>, CHU Xingyu<sup>1</sup>, ZENG Lu<sup>1</sup>, CHEN Zixun<sup>1</sup>, LU Junfeng<sup>2</sup>

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China;

2. State Key Lab. of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** The Mn-doped ZnS nanocrystallines were synthesized by the hydrothermal method. The microstructure and photoluminescent property were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and photoluminescence (PL) spectra, respectively. The results showed that the ZnS : Mn nanocrystallines were the spherical zinc blende structure with the grain size of about  $\varnothing 20$  nm. In the role of an external magnetic field, the magnetization of the ZnS : Mn nanocrystallines was enhanced with the increase of the Mn doped concentration. The intensity of the emission spectrum of ZnS : Mn nanocrystallines was the strongest when the Mn doping concentration  $x(\text{Mn})=2\%$ ; while  $x(\text{Mn})=10\%$ , the intensity of the emission spectrum decreased obviously. The concentration quenching caused by the ions collide with each other as well as the large number of defect introduced by high concentration Mn maybe the causes of this phenomenon.

**Key words:** ZnS : Mn; nanocrystalline; magnetic property; optical property; energy band structure

### 0 引言

半导体纳米晶材料因具有特殊的物理及化学性能, 是光电器件制备领域研究的重要内容之一<sup>[1-3]</sup>。ZnS 作为一种重要的 II-VI 族宽禁带半导体化合物材料, 常温下禁带宽度为 3.6 eV, 具有优良的荧光效应及电致发光性能。本征的 ZnS 由于其具有较多的界面结构和悬空键以及较大的表面积, 因而会引入较大的本征缺陷密度<sup>[4]</sup>。然而, 掺杂过渡族金属的 II-VI 族半导体纳米晶材料同时具有带隙宽, 荧

光发射强, 化学稳定性好等优势。Mn 是一种重要的过渡族金属, 通过 Mn 掺杂 ZnS 可明显改变 ZnS 的发光特性<sup>[5]</sup>。当前, 很多研究者对 ZnS : Mn 纳米晶的发光性质进行了系列研究<sup>[6-8]</sup>, 但对于 ZnS : Mn 纳米晶本身, 因存在缺陷或杂质而引入的发光中心及缺陷态发光的物理机制研究较少, 对 ZnS : Mn 纳米晶材料的磁学性能的研究还不够深入<sup>[9]</sup>。本实验采用水热法合成了 Mn 掺杂 ZnS 纳米晶, 探究了不同 Mn 掺杂浓度对 ZnS : Mn 纳米晶微结构、

收稿日期: 2016-11-28

基金项目: 苏州市 2016 年度产业前瞻性应用研究(工业)指导性计划基金资助项目; 常熟理工学院引进教师科研启动基金资助项目 (XZ1514)

作者简介: 王书昶(1985-), 男, 江苏建湖人, 讲师, 博士, 主要从事半导体光电子薄膜材料生长与器件制备的研究。E-mail: scw@csig.edu.cn.

磁学与光学性能的影响,并对相关物理现象进行了分析研究。

## 1 实验部分

实验所用原材料为乙酸锌( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )、乙酸锰( $C_6H_{13}MnO_8$ )、和硫化钠( $Na_2S$ ),其中十六烷基三甲基溴化铵( $C_{19}H_{42}BrN$ )作为表面活性剂。实验过程中所用的去离子水为本实验室自制的。用电子分析天平称取适量乙酸锌、乙酸锰、硫化钠、十六烷基三甲基溴化铵,分别配制一定浓度乙酸锌掺乙酸锰和硫化钠溶液。用冰乙酸将乙酸锌掺乙酸锰溶液中,并且加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵。将上述溶液与硫化钠溶液混合,移至磁力搅拌器上充分搅拌1 h。取一定量样品倒入反应釜,将反应釜放入箱式电炉中,在一定温度下保温6 h。反应完成后,将反应产物洗涤、离心分离、干燥,即得到ZnS:Mn纳米晶体。

样品的结构是通过德国布鲁克AXS公司生产的D8 ADVANCE型X线衍射(XRD)仪(Cu靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.15406$  nm)进行表征的。样品形貌通过场发射扫描电镜(FESEM,S-4800 II,Hitachi)观察得到。室温光致发光谱测量所用激发光源为He-Cd激光器发射的波长为325 nm的激光,入射狭缝为2.0 nm,输出功率约为30 mW。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD谱分析

图1为掺杂Mn摩尔分数不同时ZnS:Mn纳米晶的XRD衍射谱。由图可看出,样品具有3个明显的强衍射峰,其 $2\theta$ 值分别为 $28.5^\circ$ 、 $47.8^\circ$ 和 $56.5^\circ$ ,对应的晶面分别为(111)、(220)和(311)。

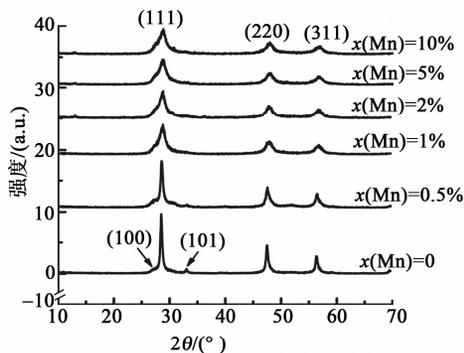


图1 ZnS:Mn纳米晶的XRD图

由图1可知,样品衍射峰的位置与ZnS体材料衍射峰符合得很好,说明样品为六方闪锌矿结构,且

在本实验掺杂的范围内,随着Mn掺杂量的增加,XRD图谱中无杂峰相出现,表明晶体结构无变化,即未产生新物相。由图1还可看出,Mn离子的掺杂浓度不同,其衍射峰位有变化,这可能是由于Mn的离子半径较大,当占据Zn离子晶格位置时,引起晶格畸变。

样品的平均晶粒尺寸可利用Scherrer公式计算得到<sup>[10]</sup>,即

$$d = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

式中: $d$ 为ZnS:Mn材料的晶粒尺寸; $\beta$ 为(111)晶面衍射峰的半峰宽; $\theta$ 为(111)晶面的Bragg角; $\lambda=0.15406$  nm为所用X线波长。

表1为不同Mn掺杂浓度下ZnS:Mn纳米晶的平均粒径大小。由表可看出,在一定掺杂范围内,随着Mn掺杂浓度的增加,晶粒尺寸有先减小后增大的变化趋势,说明Mn含量增加对晶粒大小有一定影响。同时,衍射峰的峰值强度有逐渐减小的趋势,表明Mn含量对ZnS:Mn晶粒的结晶度有一定的影响。

表1 ZnS:Mn纳米晶平均粒径大小

$x(\text{Mn})/\%$	(111)衍射峰强	晶粒粒径/nm
0	886	$\varnothing 22.6$
0.5	662	$\varnothing 20.4$
1.0	598	$\varnothing 18.4$
2.0	520	$\varnothing 19.8$
5.0	530	$\varnothing 20.3$
10.0	518	$\varnothing 19.6$

### 2.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

图2为Mn掺杂浓度不同时ZnS:Mn纳米晶的扫描电子显微镜(SEM)图。由图可看出,ZnS:Mn纳米晶外形呈球形,具有较好的单分散性,该晶体颗粒大小较规整,但大颗粒表面吸附了很多小颗粒,出现了团聚现象。样品发生团聚可能是由于纳米粒子的体积小,表面不饱和力场大,表面自由能高,具有不稳定结构,易团聚吸附在大颗粒表面;或在样品制备过程中,对ZnS:Mn纳米颗粒进行烘烤而导致分散效果不好<sup>[11]</sup>。由图2还可看出,部分粒子的粒径为 $\varnothing(100\sim 200)$  nm,这可能是大的纳米球由许多小纳米球组成。测试结果表明,Mn的掺杂浓度对纳米晶体颗粒大小有一定影响,随着Mn掺杂浓度的增加,ZnS晶体粒径逐渐变小,但晶粒将更致密。

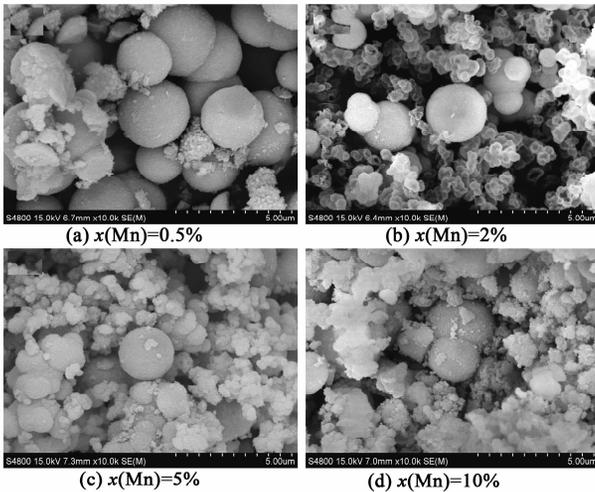


图 2 ZnS : Mn 纳米晶体的 SEM 图

### 2.3 磁性曲线

图 3 为室温下通过震动样品磁强计 (VSM) 得到的 Mn 掺杂量不同时, ZnS : Mn 纳米晶样品的磁性曲线。由图可看出, ZnS : Mn 纳米晶存在铁磁性, 即在外加磁场的的作用下, 随着外加磁场强度增加, 各浓度下 ZnS : Mn 纳米晶产生的磁化强度都在增加, 且 Mn 浓度越大的样品, 其磁化强度越大。当  $x(\text{Mn}) = 10\%$  时, 样品的磁化强度最大, 而  $x(\text{Mn}) = 0.5\%$ 、 $2\%$  时磁化强度较接近。

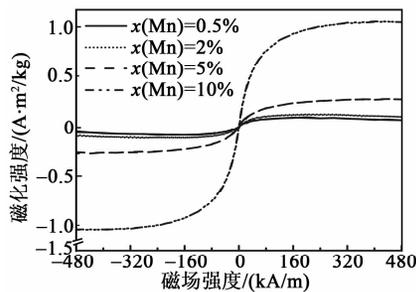


图 3 ZnS : Mn 纳米晶的磁滞回线

磁化强度增加的主要原因是 Mn 掺杂浓度越高, 越多的 Mn 离子替换了样品里的 Zn 离子, 破坏了原来的 Zn—S 化学键, 且产生新的 Mn—S 化学键和 Zn—Mn 化学键, 新化学键的产生导致外磁场的增强, 从而导致纳米晶磁化强度增强<sup>[12]</sup>。

### 2.4 光致发光谱分析

图 4 为室温下用波长 325 nm 的激光器激发 ZnS : Mn 纳米晶材料得到的光致发光谱图。由图可知, ZnS : Mn 样品有 2 个明显的发光峰, 左侧发光峰值波长约为 476 nm, 右侧发光谱的峰值波长约为 580 nm。由图还可看出, 在发光波长为 580 nm 时, 随着 Mn 掺杂浓度的不断增加, 发光峰值发生了

轻微的蓝移, 即向短波长方向移动。这是因为 Mn 离子的半径 (0.089 nm) 大于 Zn 离子半径 (0.074 nm), 若 Mn 以替位形式取代 ZnS 晶格中 Zn, 则 ZnS : Mn 的禁带宽度会展宽, 相应的, 紫外发光峰就会向高能方向移动, 即蓝移。然而, 一般情况下, Mn 掺杂引入的缺陷能级会捕获电子, 并不会影响 Mn 离子的发光波长。Mn 离子发光波长移动或许与 Mn 离子的晶场环境变化有关, 晶场变化会使 Mn 离子能级发生移动, 导致发光峰发生蓝移。

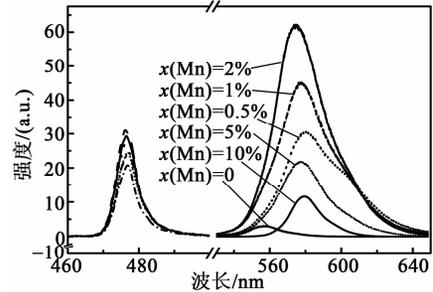


图 4 ZnS : Mn 纳米晶的室温光致发光谱图

由图 4 还可看出, 当  $x(\text{Mn}) = 0 \sim 2\%$  时, 随着 Mn 浓度的不断增加, 其发光强度也在逐渐增加, 但是当  $x(\text{Mn}) > 2\%$  时, 其 ZnS : Mn 纳米晶发光强度则逐渐减弱。这是因为晶体掺杂后会引起点缺陷, 点缺陷会捕获导带电子, 与作为发光中心的 Mn 离子竞争, 从而使发光强度减弱。另外, ZnS : Mn 材料的紫外发光还与 Mn 离子从激发态到基态的辐射跃迁有关。当 Mn 掺杂浓度较低时, Mn 离子间的距离较远, 它们之间的相互作用较小, 因此, 其自身的跃迁几率较大, 与之相关的发射也较强; 而当 Mn 掺杂浓度较高时, Mn 离子间的距离较近, 相互作用增强, 其自身的跃迁几率下降, 因此, 与之相关的发射也会减弱。也有研究结果表明, 当 Mn 掺杂浓度较高时, 离子间相互碰撞引发的浓度猝灭将导致光致发光谱的强度减小<sup>[13]</sup>。

图 5 为 ZnS : Mn 纳米晶的能带结构示意图。由图可看出, 位于价带上的电子吸收能量跃迁至导带能级, 然而由于纳米晶表面缺陷能级以及 Mn 掺杂而引入的杂质能级的存在, 使电子在跃迁的过程中, 被缺陷捕获, 使复合时所放出的光子能量降低, 从而导致发射光谱出现轻微的红移。研究结果表明, 位于 476 nm 处的发光峰来源于硫空位 ( $V_S$ ) 上的电子与锌空位 ( $V_{Zn}$ ) 能级上的空穴复合发光导致的<sup>[14]</sup>。然而, ZnS 晶格中的 Zn 被 Mn 所取代从而导致 Mn 离子自身能级  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  上的电子和空穴

跃迁复合,从而导致 580 nm 处的发光峰。因此,光致发光谱中的 580 nm 处的发光峰是由于 Mn 掺杂而导致的。实验结果发现,当  $x(\text{Mn})=2\%$  时,位于 580 nm 处的发光峰的强度达到最大值。综上所述,Mn 的掺杂对 ZnS 晶体的能级结构有一定的影响。

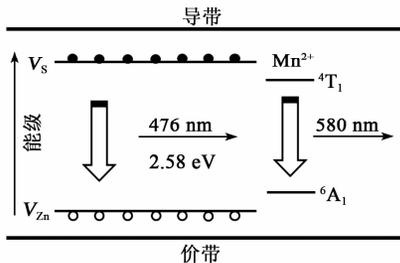


图5 ZnS:Mn 纳米晶的能带结构示意图

### 3 结束语

采用水热法制备了不同 Mn 掺杂浓度的 ZnS 纳米晶,通过 XRD 和 SEM 测试可知,合成的 ZnS:Mn 纳米晶约为 20 nm 的颗粒,其形貌近似为球形。研究表明,Mn 的掺杂对 ZnS 纳米晶的形貌和结构的影响不大。然而,ZnS:Mn 纳米晶的磁学特性随 Mn 离子的掺杂有明显变化:在外加磁场作用下,随着外加磁场强度增大,各浓度下 ZnS:Mn 纳米晶产生的磁化强度都在增大,且 Mn 掺杂浓度越大磁化强度越大。实验发现,当  $x(\text{Mn})=2\%$  时,ZnS:Mn 纳米晶材料的发射光谱的强度最强,而当  $x(\text{Mn})=10\%$  时离子间相互碰撞引发了浓度猝灭,以及高浓度 Mn 引入的大量缺陷,使光致发光谱的强度明显减小。

### 参考文献:

- [1] THOTTOLI A K, UNNI A K A. Effect of trisodium citrate concentration on the particle growth of ZnS nanoparticles[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013, 3(1): 1-12.
- [2] EL-HAGARY M, SOLTAN S. Absence of room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin film[J]. *Solid State Communications*, 2013, 155(9): 29-33.
- [3] THI T M, VAN Tinh L, VAN B H, et al. The effect of polyvinylpyrrolidone on the optical properties of the Ni-doped ZnS nanocrystalline thin films synthesized by chemical method[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2): 3517-3526.
- [4] WANG G, HUANG B, LI Z, et al. Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(4): 3720-3731.
- [5] SAHRAEI R, DANESHFAR A, GOUDARZI A, et al. Optical properties of nanocrystalline ZnS:Mn thin films prepared by chemical bath deposition method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(1): 260-266.
- [6] DU H Y, WEI Z P, SUN L J, et al. Luminescent properties of ZnS:Mn nanoparticles dependent on doping concentration[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(1): 111-116.
- [7] INAMDAR A I, CHO S, JO Y, et al. Optical properties in Mn-doped ZnS thin films: Photoluminescence quenching[J]. *Materials Letters*, 2016, 163: 126-129.
- [8] PRASANTH S, IRSHAD P, RAJ D R, et al. Nonlinear optical property and fluorescence quenching behavior of PVP capped ZnS nanoparticles Co-doped with Mn<sup>2+</sup> and Sm<sup>3+</sup> [J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 166: 167-175.
- [9] DING Y, CONG T, CHU X, et al. Magnetic-bead-based sub-femtomolar immunoassay using resonant Raman scattering signals of ZnS nanoparticles[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(18): 1-7.
- [10] PRAKASAM B A, LAHTINEN M, PEURONEN A, et al. Phase selective synthesis of ZnS nanoparticles from structurally new dithiocarbamate precursor[J]. *Materials Letters*, 2015, 144: 19-21.
- [11] 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[J]. *发光学报*, 2013, 34(7): 861-865. LI Gang, LI Lihua, GU Yongjun, et al. Preparation and luminescence properties of ZnS:Mn nanocrystalline [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(7): 861-865.
- [12] NISTOR S V, STEFAN M, NISTOR L C, et al. aggregates of Mn<sup>2+</sup> ions in mesoporous self-assembled cubic ZnS:Mn quantum dots: composition, localization, structure, and magnetic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(26): 14454-14466.
- [13] HOROZ S, DAI Q, MALONEY F S, et al. Absorption induced by Mn doping of ZnS for improved sensitized quantum-dot solar cells[J]. *Physical Review Applied*, 2015, 3(2): 024011.
- [14] ZHOU S, CHU X, LI J, et al. Enhanced Mn<sup>2+</sup> emission in ZnS:Mn nanoparticles by surface plasmon resonance of gold nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(1): 014306.