

一维 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体的水热合成及其发光性能

袁求理¹, 赵金涛¹, 聂秋林^{1, 2}

1. 杭州电子科技大学材料物理研究所, 浙江 杭州 310018

2. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027

摘要 用水热方法合成了一维 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体。产品分别用 SEM, EDS, XRD, TEM, HRTEM 和 PL 等技术进行了表征。结果表明, 掺杂 Mn^{2+} 完全替代了 CdS 晶格中 Cd^{2+} 的位置, 产品具有较好的结晶性。荧光光谱中, CdS 纳米晶体表面缺陷态的发射峰被完全抑制, 只能观察到单一的 Mn^{2+} 的发射峰。

关键词 Mn^{2+} ; CdS; 掺杂; 一维纳米晶体; 发光

中图分类号: O646 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)06-1058-04

引言

近年来, 用过渡金属离子掺杂半导体纳米材料, 由于其交互作用及禁宽改变能显著地提高材料的光电性质, 因而吸引了人们的关注^[1]。含 Mn 半导体纳米材料, 作为一种典型的稀磁半导体(DMS), 具有较大的直接禁宽及优异的磁光性能^[2], 因而 Mn^{2+} 掺杂半导体纳米材料的合成及相关性能研究取得了较大的进展, 相关报道有: Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 ^[3], Mn^{2+} 掺杂 CdS^[4], Mn^{2+} 掺杂 ZnS ^[5], $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ^[6] 和 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ^[7] 等。

一维纳米结构材料由于其能组装成许多特异功能材料, 因而成为目前的一个研究热点^[8, 10, 11]。CdS 作为一种典型的光电半导体材料, 在光吸收、光电转换、非线性光学、光催化和传感器等方面有广泛的应用^[12-14], 因而近年来发展了多种一维 CdS 纳米材料的控制合成方法。例如, 氧化铝为模板的溶胶-凝胶方法^[15]、电化学沉积的方法^[16]、 γ 辐照的方法^[17]、溶剂热方法^[18, 19] 和水热方法^[20, 21]。

虽然过渡金属离子掺杂以及一维半导体纳米材料的研究取得了较大的进展, 但将两者结合起来即一维过渡金属离子掺杂半导体纳米材料的研究却很少报道。我们期待掺杂和一维两个特征能赋予半导体纳米材料奇异的特性及诱人的应用前景。

本工作中, 用水热法成功地制备了一维 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体, 并用 EDS, XRD, TEM, HRTEM, PL 等技术对其进行了表征, 研究了其发光特性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 乙二醇均为分析纯试剂; 水为二次蒸馏水。透射电镜(TEM, JEM-200CX), 加速电压 160 kV。扫描电镜(SEM, Hitachi S-4700), 随机能量散射谱(EDS, Thermo Noran V ANTAGES), X 射线粉末衍射仪(X'pert MPD Philips, Cu K α), 高分辨电镜(HRTEM, JEOL-2010), 荧光光谱仪(PL, Hitachi F-4500)。

1.2 水热合成

将一定比例的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比 9.5 : 1), 恰当量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 放入容量为 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 然后加入质量百分浓度为 20 % 的乙二醇水溶液, 直至装满反应釜容量的 80 %。反应釜在 180 °C 下恒温 48 h 后冷至室温。将所得沉淀用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 然后在 80 °C 下真空干燥 14 h。

2 结果与讨论

图 1 为样品的 SEM 图及 EDS 谱图。由 SEM 图清晰地可见样品为一维棒状。EDS 谱图中清楚地显示 Mn^{2+} 的存在, 经计算, Mn^{2+} 的含量与原料配比基本一致。

图 2 为样品的 TEM 图。从图可看出样品为直径 20 nm, 长约 200 nm 的一维棒状。图 3 为样品的 XRD 谱图。所有峰都可归属于六方晶系 CdS (其晶格常数为 $a = 4.136$, $c =$

收稿日期: 2006-01-26, 修订日期: 2006-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20171039, 50171063)和浙江省自然科学基金项目(Y404265)资助

作者简介: 袁求理, 女, 1962 年生, 杭州电子科技大学应用物理系副教授 e-mail: qlyuan@hzjee.edu.cn

0.617 3 nm, 等于 JCPDS 6-314 的值), Mn^{2+} 已成功地取代了 CdS 晶格中 Cd 的位置, 谱图中有一个 (002) 最强峰, 暗示样品可能为异向生长的一维结构, 这与 TEM 的结果一致。

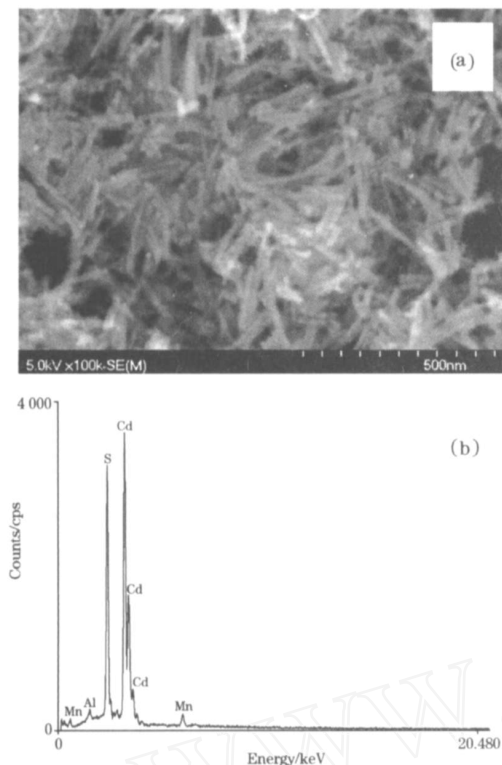


Fig 1 SEM image of CdS-Mn nanorods (a) and typical EDS spectrum taken from CdS-Mn nanorods SEM image (Al: signal arises from the SEM gird) (b)

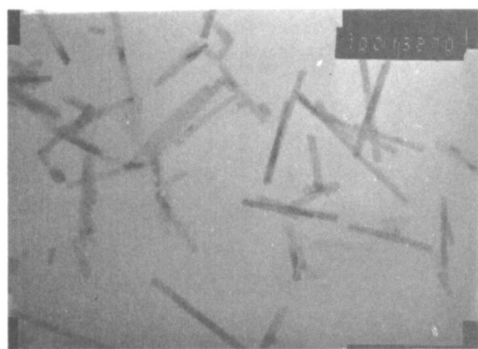


Fig 2 TEM image of CdS-Mn nanorods

图 4 为 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体的 HRTEM 图, 由图可见, Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体的晶格较完整 (a), 但也偶见层错结构 (b)。

图 5 为 CdS-Mn 和 CdS 样品的 PL 谱图。使用 300 nm 的波长激发光源得到的 CdS-Mn 荧光发射光谱在 540 nm (2.30 eV) 有一强发射峰, 对应于 Mn^{2+} 的 $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ 能级的电子跃迁^[22], 半峰宽为 60 nm。众所周知, 表面缺陷态作为纳米晶体的辐射或非辐射中心, 对纳米晶体的荧光性质有着

重要的作用^[23]。未掺杂 CdS 纳米晶体的 PL 谱在 570 nm (2.18 eV) 有一强发射峰, 对应于价带上的空穴和一个浅能级上电子的复合发光^[13,24], 属表面态发射峰, 半峰宽为 70 nm。PL 光谱中发射峰半峰宽的少许窄化表明 Mn^{2+} 是均匀地掺杂 CdS 纳米晶体。

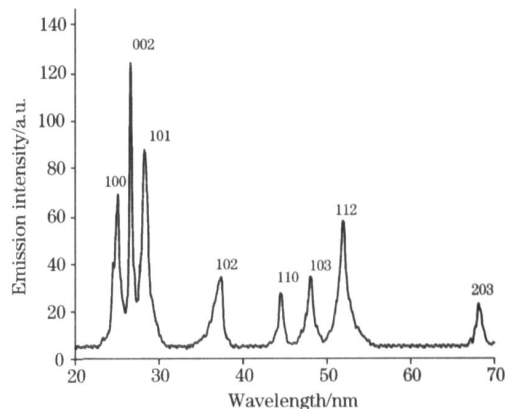


Fig 3 Power XRD pattern of CdS-Mn nanorods synthesized hydrothermally

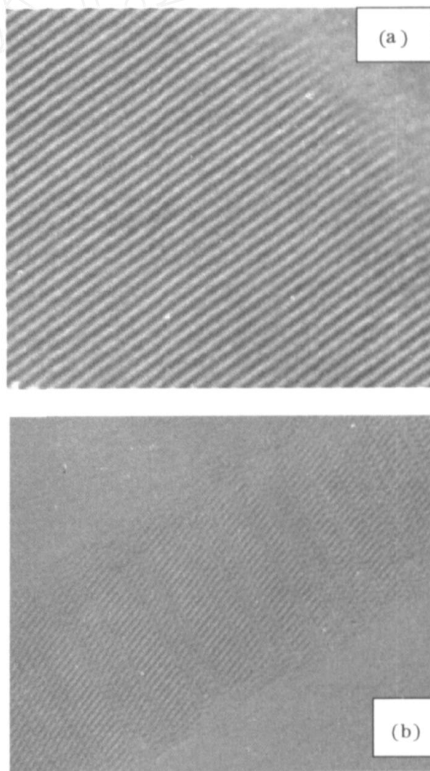


Fig 4 HRTEM image of CdS-Mn nanorods

(a): Good crystallite;

(b): Crosslayer structure crystallite

在掺杂后的 CdS 纳米晶体的 PL 谱中, 只存在以 540 nm (2.30 eV) 为中心的单一高斯曲线, 没有明显的表面态发射峰, 即表面态发射峰被 Mn^{2+} 的发射峰完全抑制了。这一点与其他作者所观测的结果不同^[25,26], 在他们用反胶束方法

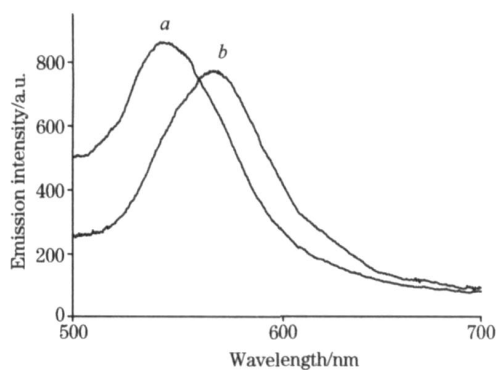


Fig 5 Photoluminescence spectra of CdS:Mn (a) and CdS (b) nanorods materials at room temperature

所得的 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体的 PL 光谱中, 表面缺陷态的发射峰为 1.77 eV, 低于 Mn^{2+} 的发射峰, 能量匹配较差, 因而表面态和 Mn^{2+} 的二个发射峰都能呈现。在我们制备的 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体中, 因为高温高压使大多数与内部缺陷相关的深陷得到消除, 只有浅表态作激子陷阱。表面态的能级位于 2.18 eV, 接近 Mn^{2+} 的能级, 表面的受陷激子的能量能够传输给 Mn^{2+} , 所以在我们制备的 Mn^{2+} 掺杂 CdS 纳米晶体的荧光谱图中, 只呈现一个 Mn^{2+} 的发射峰。这一

荧光过程可由一个四步机理理解, 如图 6 所示: 首先, 电子从内部能级上激发, 随后大量激子在表面态快速受陷, 第三步, 这些受陷激子通过交换作用由表面态向 Mn^{2+} 转移, 最后发生 Mn^{2+} 的荧光发射。

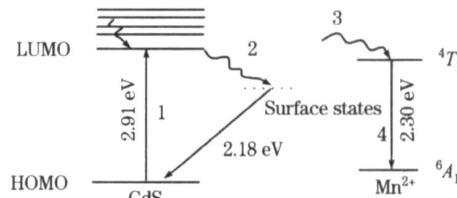


Fig 6 Luminescence mechanism scheme of CdS:Mn nanocrystals

3 结 论

总之, 我们用水热方法合成了一维 Mn^{2+} 掺杂六方晶系 CdS 纳米晶体, 掺杂 Mn^{2+} 完全替代了 CdS 晶格中 Cd^{2+} 的位置, 产品具有较好的结晶性。荧光光谱中, CdS 纳米晶表面缺陷态的发射峰被完全抑制, 只能观察到单一的 Mn^{2+} 的发射峰。

参 考 文 献

- [1] Papp J, Soled S, Dwight K, et al. Chem. Mater., 1994, 6: 496.
- [2] Jonker B T, Liu X, Chou W C, et al. J. Appl. Phys. 1991, 69: 6098.
- [3] Liu S, Liu F Q, Guo H Q. Solid State Comm., 2000, 115: 615.
- [4] Sooklal K, Cullum B S, Angel S M. J. Phys. Chem., 1996, 100: 4551.
- [5] Counio G, Gacoin T, Boilot J P. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 5227.
- [6] Pileni M P. Catal. Today, 2000, 58: 151.
- [7] Norris D J, Yao N, Charnock F T. Nano Lett., 2001, 1: 3.
- [8] XIE Ping-bo, ZHAO Fu-li, LI Ya-dong, et al (谢平波, 赵福利, 李亚栋, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 848.
- [9] YUAN Qiu-li, NIE Qiu-lin, CHEN Wei-xiang, et al (袁求理, 聂秋林, 陈卫祥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 971.
- [10] Dai H, Wong E W, Lieber C M, et al. Nature, 1995, 375: 769.
- [11] Yang P D, Lieber C M. Science, 1996, 273: 1836.
- [12] Brus L E. Appl. Phys. A, 1991, 53: 465.
- [13] Vasiltsova O V, Parmon V N. Kinetics and Catalysis, 1999, 40: 62.
- [14] Heske C, Winkler U, Neureiter H, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 1022.
- [15] Cao H Q, Hu Y, Hong J M, et al. Adv. Mater., 2001, 13: 1393.
- [16] Routkevitch D, Bigioni T, Moskovits M, et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 14037.
- [17] Ge X W, Lee S M, Kang N J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 5150.
- [18] Li Y D, Liao H W, Ding Y, et al. Inorg. Chem., 1999, 38: 1382.
- [19] Yang J, Zeng J H, Yu S H, et al. Chem. Mater., 2000, 12: 3259.
- [20] Nie Q L, Yuan Q L, Chen W X, et al. Journal of Crystal Growth, 2004, 265(3-4): 420.
- [21] YUAN Qiu-li, NIE Qiu-lin (袁求理, 聂秋林). Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2007, 1: 49.
- [22] Langer D W, Richter H. J. Phys. Rev., 1996, 146: 554.
- [23] Bawendi M G, Carroll P, Wilson W L. J. Chem. Phys., 1992, 96: 946.
- [24] Nada K K, Sahu S N. Solid State Comm., 1999, 114: 176.
- [25] Chamarro M A, Voliotis V, Grousson R. J. Cryst. Growth, 1996, 159: 853.

[26] Levy L, Hopechepied J F, Pileni M P. J. Phys. Chem., 1996, 100: 18322.

Hydrothermal Synthesis and Luminescence of One-Dimensional Mn^{2+} -Doped CdS Nanocrystals

YUAN Qir-li¹, ZHAO Jir-tao¹, NIE Qir-lin^{1,2}

1. Institute of Materials Physics, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310037, China

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract One-dimensional Mn^{2+} -doped CdS nanocrystals were synthesized by the hydrothermal route. The products were characterized by SEM, EDS, XRD, TEM, HRTEM and PL, respectively. The results revealed that dopant Mn^{2+} completely substitutes Cd^{2+} in CdS nanocrystals, and the product was of good crystallite. Further more, a complete suppression of the emission from surface states at room temperature when doping with ions Mn^{2+} has been observed.

Keywords Mn^{2+} ; CdS; Doping; One-dimensional nanocrystal; Luminescence

(Received Jan. 26, 2006; accepted May 6, 2006)

《光谱学与光谱分析》2007 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYG FED, 国内外公开发售, 大 16 开本, 208 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 30.00 元, 全年 360 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PK, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告 (广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: mengzh1018@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>