

金属掺杂 ZnS 纳米材料的制备研究与应用进展

王 宁 吕丽云 王 虹*

(天津大学化工学院,天津化学化工协同创新中心,绿色合成与转化教育部重点实验室,天津 300072)

摘 要 采用金属元素掺杂的方式改变纳米 ZnS 材料的晶体构造和能带结构,并引入新的电子跃迁,显著改善或提升其性能,拓宽其适用区间与应用范围,已成为国内外众多学者近年来持续关注的焦点。通过讨论特定金属元素掺杂给材料性质带来的具体影响,对不同金属元素掺杂的纳米 ZnS 材料在各个领域的应用进行了总结,介绍了金属掺杂纳米 ZnS 材料的制备方法,对金属掺杂 ZnS 纳米材料的发展前景进行了展望。

关键词 ZnS, 纳米材料, 金属掺杂, 光电性能

Progress in preparation and application of metal-doped ZnS nanomaterial

Wang Ning Lv Liyun Wang Hong

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, Tianjin 300072)

Abstract As its properties and characteristics can be greatly modified by regulating its band gap through metal doping treatment, doped ZnS nanomaterials find their wide applications in many areas like photoluminescence, electroluminescence, and photocatalytic degradation of organic dye in the past decades. By focusing on the concerned doping effects and an analysis on the latest progress in specific fields, achievements acquired in the recent years were summarized detailed, prospects on possible new metal doped ZnS nanomaterials and their potential applications were also presented herein accordingly.

Key words ZnS, nanomaterial, metal doping, photoelectrical property

通过掺杂金属元素显著改变并提升硫化锌(ZnS)纳米材料的性能,已逐渐成为相关领域的研究重点^[1-3]。纳米 ZnS 用作透明导电材料时,可通过引入其他金属元素改变其晶体和能带结构,减小能带间隙,在确保透光性基本不受影响的前提下,使其导电性能得到有效改善。将纳米 ZnS 用作光致发光材料时,如果引入过渡金属离子作为发光中心,则可在 ZnS 的宽禁带中产生附加能级,通过掺杂离子与 ZnS 的相互作用,使得掺杂的 ZnS 纳米材料在可见光范围内呈现出与未掺杂纳米 ZnS 不同的发光谱带,进而拓展材料的应用范围。因此,选择不同的金属元素对纳米 ZnS 进行掺杂进而开发相应的制备方法,研究掺杂元素的电子结构特征对 ZnS 纳米材料性质的影响,拓展其在不同领域的应用,逐渐成为近年来的研究热点^[4]。

1 金属掺杂 ZnS 纳米材料的制备方法

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[5]是通过含掺杂金属的前驱体化合物在溶剂中发生醇解或水解反应,生成含纳米胶粒的溶胶,然后缩聚形成凝胶,再经热处理制得纳米材料的一种方法。该方法因具有易掺杂、成本低廉、反应温度低等特点,近年来得到了迅速发展^[6]。Zhu 等^[7]利用溶胶-凝胶法,在常温条件下,向含有二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸铕 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和硫化钠(Na_2S)的前驱液中加入 3-巯基丙酸,制备了掺杂摩尔分数 1%~5% 金属 Eu 元素的 ZnS 纳米颗粒,并以此为原料制成了可以准确检测人体内免疫球蛋白含量,具有较高免疫分析特异性的荧光探针。El-Desokya 等^[8]将

基金项目:国家自然科学基金(50673075)

作者简介:王宁(1993-),男,硕士研究生,从事纳米半导体材料研究工作。

联系人:王虹(1962-),男,副教授,从事半导体及微电子材料研究工作。

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、乙酸铜 $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 和尿素 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ 溶解在甲醇中,逐滴加入三乙醇胺,采用溶胶-凝胶法,得到分散性良好的 La 掺杂 ZnS 纳米薄膜,掺杂后薄膜中的激子共振现象改善了电子与空穴被激发后快速复合的问题,为 La 掺杂 ZnS 纳米材料用作高效光降解催化剂奠定了基础。

1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法^[9]是利用气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上发生反应生成固态沉积物的一种方法。采用化学气相沉积法制备纳米材料时,可通过选择适宜温度、气压和载气流速等参数条件,实现对纳米材料形貌特征和晶体结构的有效调控,得到具有较高纯度和结晶度的纳米材料。Zhong 等^[10]利用化学气相沉积法制备了 Cr 掺杂纳米 ZnS,考察了 Cr 元素的掺杂以及掺杂浓度对 ZnS 纳米材料导热系数的影响。Kamran 等^[11]将气态 ZnS 和四水合氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)进行充分接触,通过改变 Mn 源腔体温度的方式,实现了 Mn 元素对 ZnS 掺杂浓度的调节,制备了 Mn 掺杂的带状纳米 ZnS,并首次在 Mn 掺杂纳米 ZnS 的结构中观测到了近红外发射光谱,为 ZnS 纳米材料在光纤通信和遥感等领域的应用奠定了基础。

1.3 共沉淀法

共沉淀法^[12]是指在同时含有 2 种或者 2 种以上阳离子的溶液中加入沉淀剂,通过沉淀剂与阳离子发生化学反应得到成分较为均一的沉淀物,然后将沉淀物干燥得到高纯度纳米粉体材料的方法。Sreenivasulu 等^[13]以含 Zn、Cu、Ni 的化合物为原料,在沉淀剂 Na_2S 和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的作用下,成功实现了 Cu 和 Ni 两种不同金属元素对纳米 ZnS 的共掺杂,所得产品粒度分布均匀,粒径在 3~4nm 之间。Sakthivel 等^[14]以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、二水合乙酸锰 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,以 Na_2S 为沉淀剂,在弱碱性条件下合成了粒径 3nm 的 Co 和 Mn 共掺杂 ZnS 量子点,研究了掺杂比例对 ZnS 量子点发光性质的影响。

1.4 水热合成法

水热合成法^[15]是指在密闭的反应容器中,以水为反应介质,通过对反应器进行加热,在高温高压环境下进行材料制备的一种方法。水热合成法具有生产成本低、产品晶型好、纯度高、粒度分布均一

等优点,常用于制备具有特定形貌和晶型的纳米材料。Zhao 等^[16]将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和硫脲 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ 等原料在乙二胺的水溶液中混合均匀,于 200℃ 反应 12h,得到具有纤锌矿晶型的 Co 和 Ni 共掺杂 ZnS 纳米棒。张丽等^[17]将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和硫代乙酰胺(CH_3SCNH_2)加入到聚磷酸钠水溶液中,于 140℃ 反应数小时,制备了近球形 La 掺杂纳米 ZnS,所得产物颗粒分散均匀,具有立方闪锌矿结构。

1.5 微乳液法

微乳液是由油相、水相、表面活性剂和助表面活性剂构成的热力学稳定体系^[18]。由于每个微乳液滴都是一个微反应器,限制了晶体在其中的生长空间,因此该方法易于制备尺寸较小、粒度分布均一的纳米材料。Gan 等^[19]以 ZnCl_2 、 MnCl_2 和 Na_2S 为反应物,在表面活性剂 NP5 和 NP9 混合物的作用下,在水/石油醚形成的微乳液体系中,成功制备了粒度分布均匀的 Mn 掺杂 ZnS 纳米颗粒。Mohagheghpour 等^[20]以七水合硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锰 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 、 Na_2S 为原料,曲通 X-100 为表面活性剂,正己醇为助表面活性剂,在水/环己烷微乳液体系中,合成了可实现橘红色荧光发射的 Mn 掺杂 ZnS 纳米晶颗粒,将其与特定的生物素化抗体结合,可制成荧光免疫分析生物诊断试剂。

2 金属掺杂 ZnS 纳米材料的应用

2.1 光致发光材料

光致发光是指物质电子受到外部电磁辐射激发而导致发光的一种现象,纳米 ZnS 具有光致发光的特征,因而在诸多领域有着广泛的应用。但纳米 ZnS 受激发射光谱范围较窄,可以通过金属掺杂的方式引入一个具有光学活性的发光中心,产生新的能级来影响电子的跃迁行为,使纳米 ZnS 受激发后在更为宽广的可见光范围呈现新的发射光谱。Bragava 等^[21]在纳米 ZnS 中掺杂 Mn 后发现,新引入的 Mn^{2+} 部分取代了 Zn^{2+} ,材料的电子状态与能级结构均发生了改变,产生了新的电子跃迁行为,在橘红色光区观察到了以前未曾出现的发光现象。研究表明,掺杂 Mn 的 ZnS 纳米材料的激发态寿命明显缩短,外量子效率得到明显提高,材料呈现出了更强的

光致发光效果。

胡云等^[22]采用水热法制备了 Cu 掺杂浓度不同的 ZnS 纳米晶,并在波长 350nm 的入射光激发下测定了 Cu 掺杂 ZnS 纳米晶体的光致发光光谱,发现除了纳米 ZnS 中的 S 空位所产生的 446nm 的蓝紫光发射峰和 Zn^{2+} 自身缺陷所产生的 468nm 蓝光发射峰之外,还在 500nm 左右的绿光区域出现了新的发射峰,说明 Cu 的引入改变了体系的能带结构,导致出现新的发射光谱。

2.2 电致发光材料

电致发光材料是指在直流或交流电场作用下,依靠电流和电场的激发作用,能够将电能直接转换成光能的材料。由于纯 ZnS 纳米材料在电场作用下发出的光谱仅局限于一个较小的区间,如果在纳米 ZnS 中掺入不同金属,则可产生位于不同能级的发光中心,为以纳米 ZnS 为基质实现三基色全光谱发射创造了条件。

Topol 等^[23]制备了 Mn 掺杂 ZnS 纳米薄膜材料,在 40V/60Hz 的电场作用下实现了橘黄色光发射,Mn 掺杂浓度为 0.5%(摩尔分数)时纳米薄膜材料的发光强度最大,为 407cd/m²。Niu 等^[24]以 Tb 掺杂的 ZnS 纳米晶作为电致发光器件的发光层,在电压 25V 条件下,绿光发射强度达到 15cd/m²。Kryshtab 等^[25]在玻璃基底上制备了 Cu 掺杂 ZnS 纳米薄膜并将其用作电致发光器件的发光层,在 60V/5kHz 的正弦交流电场作用下,得到了发光强度为 10cd/m² 的蓝光。Medling 等^[26]将经过研磨的 Cu 和 Cl 共掺杂 ZnS 纳米荧光粉用于制作电致发光器件,实现了高强度的蓝光发射,为超薄电致发光器件的研发开辟了新的途径。

2.3 透明导电材料

透明导电材料是一种兼具良好导电性和透光性的材料,由纳米 ZnS 半导体颗粒形成的薄膜在可见光区具有良好的透光性,制备过程中容易形成 S 空位与 Zn 间隙。此种薄膜材料虽具有一定的电子传输能力,属于天然 n 型半导体,但其导电性能仍无法满足实际应用的需求。如果以上述薄膜为基质材料,通过掺杂特定金属元素,减小纳米 ZnS 的禁带宽度,弱化其对载流子的阻碍能力,则可在确保透光性基本不受影响的前提下,提升材料的导电性能,获得可替代氧化铟锡(ITO)、兼具良好导电性和透光性的透明导电材料。

Xu 等^[27]将 Cu 掺杂到 ZnS 纳米材料中,减小

了纳米 ZnS 的禁带宽度,提高了材料中空穴的导电能力,制备的 p 型透明导电薄膜可见光透光率大于 70%,电导率高达 1000S/cm,优于相同温度下合成的 ITO、Al 掺杂 ZnO(AZO)等 n 型导电材料。Prathap 等^[28]成功合成了一系列含量不同的 Al 掺杂纳米 ZnS,分析了 Al 掺杂浓度对纳米 ZnS 成分组成、微观结构、光学以及电学性能的影响。结果发现,随着 Al 掺杂浓度的增加,在样品可见光透光率保持基本不变的条件下,禁带宽度略有减小,电阻率显著降低,样品透光率高达 91%时,电阻率可低至 24Ω·cm。

2.4 光催化降解材料

纳米 ZnS 材料因比表面积大而具有强大的吸附能力,掺杂金属后所带来的能级和带隙的改变会加速光生载流子的产生,因而将其用于有机染料的光降解过程中具有更高的催化性能。

Rajabi 等^[29]通过研究发现,将制备的 Fe 掺杂 ZnS 量子点用于孔雀石绿染料光催化降解时,紫外光照射下的 Fe 掺杂 ZnS 量子点对孔雀石绿染料的脱色率较未掺杂纳米 ZnS 明显提高,最佳条件下的脱色率可达 95.43%。研究结果表明,掺杂处理有效地降低了光生电子与空穴的复合概率,提高了 ZnS 量子点的光催化活性,有利于染料的脱色分解。Suganthi 等^[30]将合成的 La 掺杂纳米 ZnS 光催化剂用于绿松石蓝 H5G 染料的光催化降解。结果表明:掺杂处理使纳米 ZnS 对目标染料的降解率从之前的 42.2%提高到了 60.4%;La 掺杂提高了纳米 ZnS 材料的光吸收率和光催化效率,加快了光生载流子产生的速度,降低了光生电子与空穴的复合概率。

3 结语与展望

选用适当金属元素,通过水热法、微乳液法和化学气相沉积法等对纳米 ZnS 进行掺杂处理,可明显提高材料的电学、光学及光催化性能,拓宽其在光致发光、电致发光、透明导电和光催化降解等领域的应用范围。通过文献调研发现,在制备金属掺杂 ZnS 纳米材料方面,当前的研究重点已经从单一的金属转向多元金属的共掺杂;而在金属掺杂 ZnS 纳米材料的应用方面,则是在改进与提高材料性能的同时,不断发现和拓展新兴应用领域。综上所述,未来金属掺杂 ZnS 纳米材料的制备及应用研究工作,应在更为精确地控制 ZnS 纳米材料禁带宽度和形貌特

征的基础上,根据其在不同领域的具体应用,有针对性地进行深入研究,从而得到满足使用要求、具有突出性能特征的 ZnS 纳米材料。

参考文献

- [1] Feng M L, Zhou H P, Guo W M, et al. Fabrication of p-type transparent conducting $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ films on glass substrates with high conductivity and optical transparency[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 750: 750-756.
- [2] Maurya S K, Liu Y, Xu X J, et al. High figure-of-merit p-type transparent conductor, Cu alloyed ZnS via radio frequency magnetron sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(50): 1-7.
- [3] Abdalla A M, Ali A M, Al-Jarallah M. Characterization and radiation detection application of ZnS(Ag) nanoparticles[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, 550: 235-243.
- [4] 刘曼曼. 掺杂型半导体纳米粒子在化学发光体系中的应用[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2014.
- [5] 高金凤, 李明慧, 徐键, 等. 溶胶-凝胶法制备铜锌锡硫薄膜及其太阳能电池的研究进展[J]. *材料导报 A: 综述篇*, 2017, 31(9): 146-151; 157.
- [6] 黄传真, 艾星, 侯志刚, 等. 溶胶-凝胶法的研究和应用现状[J]. *材料导报*, 1997, 11(3): 8-13.
- [7] Zhu C F, Sha X, Chu X Y, et al. Investigation of europium (III)-doped ZnS for immunoassay[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(2): 1-6.
- [8] El-Desokya M, El-Barbarya G, El-Refaeya D, et al. Optical constants and dispersion parameters of La-doped ZnS nanocrystalline films prepared by sol-gel technique[J]. *Optik*, 2018, 168: 764-777.
- [9] 杨西, 杨玉华. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. *甘肃水利水电技术*, 2008, 44(3): 211-213.
- [10] Zhong Q, Kou H M, Yang L P, et al. Factors influencing variations in the thermal conductivity of polycrystalline ZnS and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ [J]. *Materials Letters*, 2015, 158: 222-224.
- [11] Kamran M A, Majid A, Alharbi T, et al. Large tunable luminescence by Mn(II) aggregates in Mn-doped ZnS nanobelts[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(34): 8749-8757.
- [12] 彭忠东, 杨建红, 邹忠, 等. 共沉淀法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料热力学分析[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(5): 733-738.
- [13] Sreenivasulu B, Reddy S, Reddy P, et al. Structural, optical and magnetic properties of (Cu, Ni) co-doped ZnS nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(1): 251-259.
- [14] Sakthivel P, Muthukumaran S. Influence of Co^{2+} on electrical and optical behavior of Mn^{2+} -doped ZnS quantum dots[J]. *Optics and Laser Technology*, 2018, 103: 109-117.
- [15] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展[J]. *无机材料学报*, 1996, 11(2): 193-206.
- [16] Zhao W H, Wei Z Q, Zhang L, et al. Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 754-760.
- [17] 张丽, 杨光瑞, 贺国旭, 等. ZnS:La 纳米晶的制备及其光学性质研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(12): 107-109.
- [18] 徐冬梅, 张可达, 王平, 等. 微乳液法制备纳米粒子[J]. *化学研究与应用*, 2002, 14(5): 501-506.
- [19] Gan L M, Liu B, Chew C H, et al. Enhanced photoluminescence and characterization of Mn-doped ZnS nanocrystallites synthesized in microemulsion[J]. *Langmuir*, 1997, 13(24): 6427-6431.
- [20] Mohagheghpour E, Moztarzadeh F, Rabiee M, et al. Micro-emulsion synthesis, surface modification and photophysical properties $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ of nanocrystals for biomolecular recognition[J]. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 2012, 11(4): 317-323.
- [21] Bragava R N, Gallagher D. Optical properties of manganese doped nanocrystals of ZnS[J]. *Journal of Physical Review Letters*, 1994, 72(3): 416-419.
- [22] 胡云, 彭龙, 李乐中, 等. 水热法制备 ZnS:Cu 纳米晶及其光致发光性能[J]. *功能材料*, 2015, 46(6): 6139-6142.
- [23] Topol A W, Dunn K A, Barth K W, et al. Chemical vapor deposition of ZnS: Mn for thin-film electroluminescent display applications[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(3): 697-703.
- [24] Niu J H, Hua R N, Li W L, et al. Electroluminescent properties of a device based on terbium-doped ZnS nanocrystals[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(11): 2357-2360.
- [25] Kryshab T, Khomchenko V S, Andracu-Adame J A, et al. Preparation and properties of thin ZnS:Cu films phosphors[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(2): 513-516.
- [26] Medling S, France C, Balaban B, et al. Understanding and improving electroluminescence in mill-ground ZnS:Cu, Cl phosphors[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(20): 1-7.
- [27] Xu X, Bullock J, Schelhas L T, et al. Chemical bath deposition of p-type transparent, highly conducting $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ nanocomposite thin films and fabrication of Si heterojunction solar cells[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(3): 1925-1932.
- [28] Prathap P, Revathi N, Subbaiah Y P V, et al. Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(1): 224-232.
- [29] Rajabi H R, Khani O, Shamsipur M, et al. High-performance pure and Fe^{3+} -ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250: 370-378.
- [30] Suganthi N, Pushpanathan K. Photocatalytic degradation and ferromagnetism in mesoporous La doped ZnS nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(16): 13970-13983.

收稿日期: 2019-01-16

修稿日期: 2020-01-20