

引用格式: WEN Chang-xiu, SHI Hua-wei, CHEN Mei-ling, *et al.* Preparation and Mid-infrared Luminescence Properties of Transition Metal Co^{2+} Doped ZnS Sulfide Nanocrystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, **49**(2):0216001

文昌秀,石华伟,陈美伶,等. 过渡金属 Co^{2+} 离子掺杂 ZnS 硫化物纳米晶制备与中红外发光特性研究[J]. *光子学报*, 2020, **49**(2):0216001

过渡金属 Co^{2+} 离子掺杂 ZnS 硫化物纳米晶制备与中红外发光特性研究

文昌秀^{1,2}, 石华伟^{1,2}, 陈美伶^{1,2}, 肖旭升¹, 郭海涛¹, 崔晓霞¹

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 利用不含有机相的简单水热法制备了 $\text{Co}^{2+} : \text{ZnS}$ 纳米晶, 纳米晶具有立方闪锌矿结构, 平均晶粒尺寸约为 8.3 nm, 在 808 nm 激光泵浦下具有 2~5 μm 波段的中红外荧光发射, 中心波长位于 3 400 nm 和 4 700 nm, 分别对应 Co^{2+} 离子的 ${}^4\text{T}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{F})$ 和 ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$ 的能级跃迁. 进一步将制备的纳米晶在还原气氛下进行 800 $^\circ\text{C}$ 热处理, 获得立方闪锌矿和纤锌矿混合晶型的纳米晶, 平均晶粒尺寸增大到 22.5 nm 左右, 热处理后的纳米晶表面羟基含量更低, 中红外荧光发射强度显著提高. 该 $\text{Co}^{2+} : \text{ZnS}$ 纳米晶的制备方法简单、在制备过程中不引入有机相等荧光淬灭中心, 同时证明通过后热处理过程可以进一步减少表面缺陷及羟基含量, 使荧光强度得到大幅提升.

关键词: 过渡金属; 纳米晶; 热处理; 硫化物; 中红外

中图分类号: O614.8; TQ591

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204902.0216001

Preparation and Mid-infrared Luminescence Properties of Transition Metal Co^{2+} Doped ZnS Sulfide Nanocrystals

WEN Chang-xiu^{1,2}, SHI Hua-wei^{1,2}, CHEN Mei-ling^{1,2}, XIAO Xu-sheng¹,
GUO Hai-tao¹, CUI Xiao-xia¹

(1 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: $\text{Co}^{2+} : \text{ZnS}$ sulfide nanocrystals are prepared by a simplified hydrothermal method without organic materials. These nanocrystals have a cubic sphalerite structure with an average grain size of around 8.3 nm. Mid-infrared fluorescence emissions at 3 400 nm and 4 700 nm were detected under 808 nm laser pumping. By heat treatment at 800 $^\circ\text{C}$ in a reducing atmosphere, the prepared nanocrystals transferred to cubic sphalerite and wurtzite mixed crystal forms, and the average grain size increases to 22.5 nm. After the heat treatment, the nanocrystals possess lower hydroxyl content on surface, therefore exhibit stronger mid-infrared fluorescence. This method is facile and avoids the introduction of organic mid-infrared fluorescence quenching centers during the preparation of $\text{Co}^{2+} : \text{ZnS}$ nanocrystals. The surface defects and hydroxy content of $\text{Co}^{2+} : \text{ZnS}$ nanocrystals were reduced and more stronger mid-infrared fluorescence was obtained after heat treatment.

基金项目: 国家自然科学基金(No.61475189), 中科院创新交叉团队项目(No.JCTD-2018-19)

第一作者: 文昌秀(1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料制备及复合材料. Email: wenchangxiu@yeah.net

导师(通讯作者): 崔晓霞(1982-), 女, 副研究员, 博士, 主要研究方向为纳米材料制备及复合材料. Email: cuixx@opt.ac.cn

收稿日期: 2019-08-19; 录用日期: 2019-10-08

<http://www.photon.ac.cn>

Key words: Transition metal; Nanocrystal; Heat treatment; Sulfide; Mid-infrared

OCIS Codes: 160.4236; 160.4670; 160.6990; 300.2530; 300.6340

0 引言

2~5 μm 波段中红外激光在分子光谱学、环境遥感、空间通讯、光电对抗、医疗^[1-5]等领域有重要的应用价值。自1961年激光玻璃发明以来,稀土离子掺杂玻璃、晶体、陶瓷和光纤相继实现了中红外激光输出^[6]。由于稀土离子4f窄带禁阶跃迁的特点,其只能在有限波段的范围实现光放大,而过渡金属离子(TM^{2+})具有未充满的d壳层,电子组态为 $3d^n$ ($0 < n < 10$)。相对于稀土离子掺杂激光材料, TM^{2+} :II-VI族硫化物晶体有着较宽的调谐范围,超宽的增益宽带,较大的发射截面,特别适合作为宽带可调谐中红外激光源增益介质^[7]。II-VI族硫化物晶体基质材料主要包括二元硫化物(如ZnS, ZnSe, CdSe, CdS, ZnTe)和三元硫化物(如CdMnTe, CdZnTe, ZnSSe)等^[8-9],其中ZnS基质材料具有较高的损伤阈值及较好的抗热透镜能力及抗热损伤能力,是一种较好的激光增益介质^[10]。

近年来, TM^{2+} :II-VI微纳米晶玻璃复合材料作为一种有潜力的新型固体激光基质材料引起了人们的关注^[11-15],这类复合材料有望解决高浓度 TM^{2+} 掺杂的II-VI族硫化物晶体制备成本高、周期长、掺杂浓度不均匀等问题,获得高性能的 TM^{2+} :II-VI微纳米晶—玻璃复合材料的其中一个基础前提就是获得尺寸均匀、结构完整、发光性能优异的 TM^{2+} :II-VI微纳米晶。除此之外,微纳米晶在表面增强传感^[16]和随机激光^[4]等方面有重要的应用前景。

已有报道中制备 TM^{2+} :II-VI族硫化物微纳晶体的方法主要是物理方法:即将 TM^{2+} :II-VI族硫化物块体晶体球磨得到微米级的晶粒^[17],或者采用激光溅射方法得到百纳米级的晶粒^[18]。与物理法相比,基于化学法制备 TM^{2+} :II-VI微纳米晶具有方法简单、基质组分和过渡金属离子掺杂浓度方便调控、成本低廉等优点^[19];同时化学法容易实现纳米级尺寸晶体制备,对于 TM^{2+} :II-VI微纳米晶—玻璃复合材料而言,可以降低内部散射损耗,提高光学均匀性。然而,已有报道中^[20]采用化学法制备的 TM^{2+} :II-VI纳米晶在制备过程中引入有机乳化剂对纳米粒子进行保护,这种方法制备的纳米晶粒表面会被大量有机配体包裹,晶粒表面C-H等荧光淬灭中心杂质多;另一方面,由于水热等化学法不可避免得要引入羟基等荧光淬灭中心,同时纳米晶结晶度低,因此发光强度相对较弱。提高结晶度,降低表面缺陷浓度是提高化学法制备 TM^{2+} :II-VI纳米晶中红外发光性能考虑的首要问题。

本文首先通过简单水热合成法制备了 Co^{2+} 掺杂浓度为1 mol %,粒径大小约为8 nm的 Co^{2+} :ZnS纳米晶。在808 nm激光泵浦下, Co^{2+} :ZnS纳米晶在3 400 nm和4 700 nm出现了特征荧光发射峰。进一步将得到的纳米晶在还原气氛下经过800℃热处理,得到晶型更加完整、表面缺陷浓度更低的混合晶型 Co^{2+} :ZnS纳米晶。荧光光谱结果显示,热处理后的 Co^{2+} :ZnS纳米晶相较未经过热处理的纳米晶荧光强度有大幅提高。

1 材料与方 法

1.1 Co^{2+} :ZnS 纳米晶的制备

将10 mmol ZnCl_2 及0.1 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于60 mL无水乙醇中,形成阳离子溶液。10.1 mmol $\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于20 mL去离子水溶液中,形成阴离子溶液。缓慢将阴离子溶液滴入到阳离子溶液中,搅拌均匀得到混合液,并将混合液转移到100 mL反应釜中,在180℃温度下反应12 h,得到 Co^{2+} :ZnS混合液。将混合液进行离心、分离,并用去离子水和乙醇交替清洗四遍,得到的沉淀物在60℃烘箱中干燥24 h,得到1 mol % Co^{2+} :ZnS纳米晶体粉末。

将水热法得到的 Co^{2+} :ZnS粉末和2 wt%的高纯硫粉平铺在氧化铝方舟中,其中硫粉放置在方舟中心位置,样品平铺在硫粉周围。上述带有样品的氧化铝方舟放入管式炉中间部位,将管式炉两端密封,通入还原气体(5%氢气和95%氩气混合气体)排出管内空气。减缓气体流速,以200℃/h的升温速率将管式炉升温到800℃,保温3 h,样品随炉冷却到室温,即得到脱羟热处理后的1 mol % Co^{2+} :ZnS纳米晶。

1.2 Co^{2+} :ZnS 粉末性能表征

分别采用中国丹东浩元仪器有限公司DX-2700型X-ray衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)、日本JEOL

公司 JEM-F200 型场发射透射电子显微镜(Field Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM) 对样品的晶体结构和形貌进行表征.采用美国珀金埃尔默公司 PerkinElmer Lambda 7505 型紫外可见分光光度计(UV-visible spectrophotometer, UV-vis)、德国 Bruker 公司 Vertex 70v 型傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、配备日本 HAMAMATSU 公司液氮冷却的 C4159-5671 型 InSe 检测器的英国爱丁堡公司的 FSP920 型荧光光谱仪(Fluorescence Spectrometer, PL)对样品的光学吸收、透过及荧光性能进行表征.

2 结果分析与讨论

2.1 热处理前后 Co^{2+} : ZnS 晶型和形貌分析

图 1 为热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 的 XRD 图.可以看到,经过水热法得到的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶为立方闪锌矿结构,样品三强特征衍射峰分别位于 28.6° 、 47.5° 和 56.3° ,对应于 β -ZnS(立方闪锌矿)的(111),(220)和(311)晶面,图谱结果与 PDF # 05-0566 的 XRD 标准卡片吻合,产物的其他特征峰也都与 β -ZnS(PDF # 05-0566)的特征衍射峰吻合,说明不存在其他任何杂质相.为了提高纳米晶体的发光性能,对 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶体进行脱羟热处理,由图 1 可知经过一定条件的脱羟热处理,1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶体发生了晶相的转变,由纯 β -ZnS 转变成了 α -ZnS(六方纤锌矿)和 β -ZnS 的共存相,这主要是由于在高温环境下,立方闪锌矿结构的 β -ZnS 不稳定,会转变为更稳定的六方纤锌矿结构的 α -ZnS,图中用不同符号标示了不同晶型 ZnS 的特征衍射峰.热处理后,ZnS 的特征衍射峰明显窄化,通过谢乐公式^[21]计算热处理前后样品的粒径,结果显示热处理前后样品的平均晶粒分别为 8.3 nm 和 22.5 nm.热处理过程会促进晶体生长及晶格优化,经过热处理之后的纳米晶晶粒变大,这主要是由于纳米晶具有较大的表面能,热学性能不稳定,在热处理过程中,为了降低表面能,纳米晶会继续团聚长大,同时晶格缺陷也会降低.

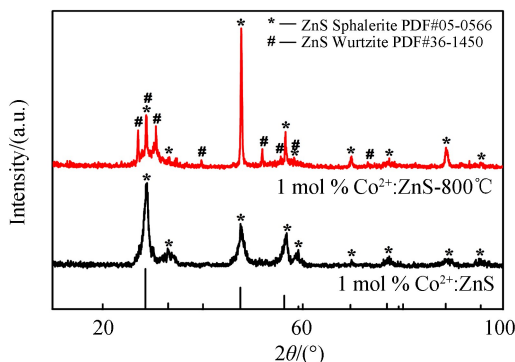
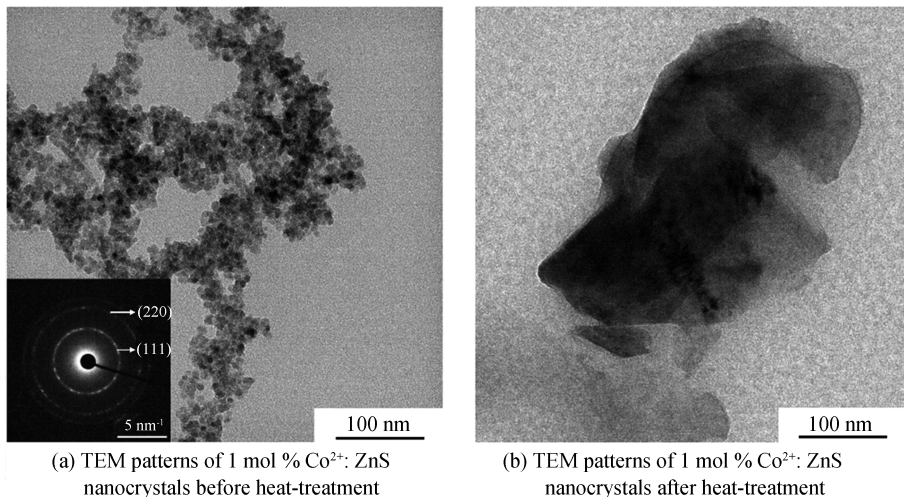


图 1 热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals before and after heat-treatment

图 2 (a)和(b)分别为 1 mol % Co^{2+} : ZnS 热处理前后的透射电镜照片.从图 2 (a)可以看出,热处理之前的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 粉末颗粒为类球形,大小分布均匀,平均直径约 8 nm,与 XRD 结果较为吻合.透射



(a) TEM patterns of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals before heat-treatment

(b) TEM patterns of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals after heat-treatment

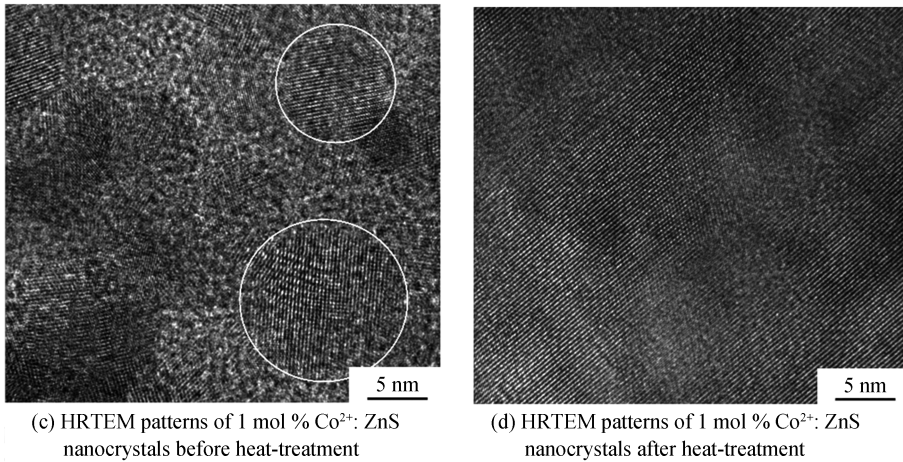


图 2 热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶的 TEM 图
Fig.2 TEM patterns of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals before and after heat-treatment

电镜照片显示 800 °C 热处理后, 单个颗粒尺寸达到几百纳米, 形状变为椭球形(图 2 (b)), 该结果与 XRD 得到的尺寸相差较大, 这是由于纳米晶在高温时容易团聚, 图(b)中的颗粒是由多个纳米晶粒团聚所形成的纳米团簇. 1 mol % Co^{2+} : ZnS 热处理前后的高分辨透射电镜图片如图 2 (c) 和(d)所示. 可以看到, 经过热处理之后, 晶体的晶格结构更加完整. 此外, 通过 EDS 能谱分析(图 3)可以看到, 热处理前后样品中 Zn、S、Co 三种元素均匀分布, Co^{2+} 均匀掺杂在 ZnS 基质中. 热处理后纳米晶粒形成的团簇中元素分布依旧均匀, 没有出现明显的元素富集现象.

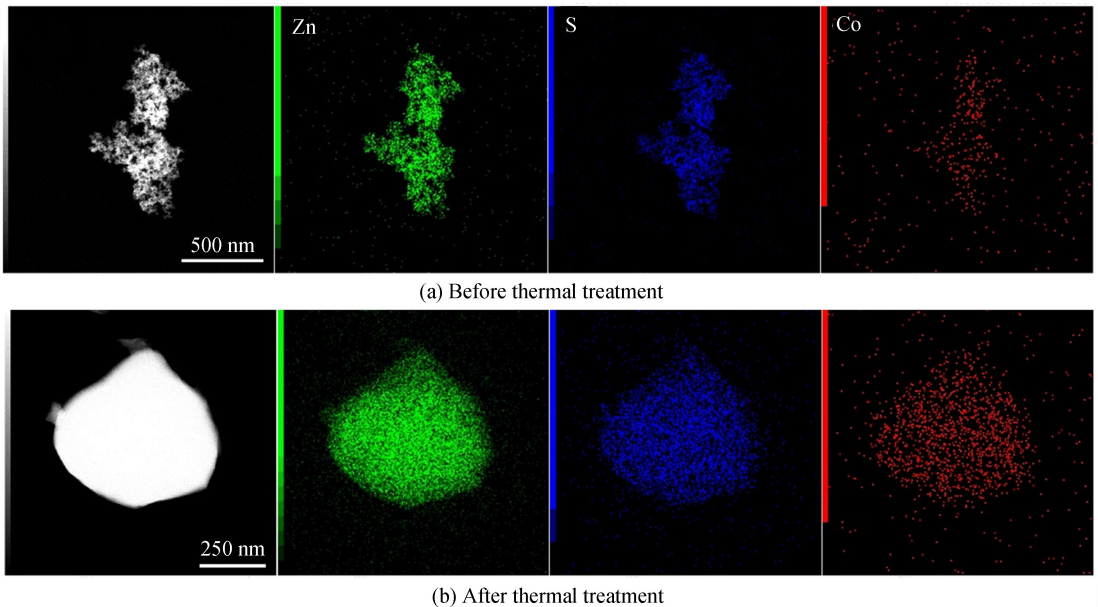


图 3 热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶的 EDS 图谱
Fig.3 EDS patterns of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals before and after heat-treatment

2.2 热处理前后 Co^{2+} : ZnS 的光学性能表征

采用漫反射法测量 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶样品的吸收光谱如图 4 所示. 1 mol % Co^{2+} : ZnS 样品在 750 nm 和 1 550 nm 有明显的吸收峰, 分别对应能级中的 $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ 和 $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ 转变(见图 5). 750 nm 处吸收峰的半高宽为 110 nm, 考虑到泵浦源的方便获取性, 在本文的荧光测试中, 采用常见的 808 nm 激光器作为泵浦源对 1 mol % Co^{2+} : ZnS 样品进行泵浦.

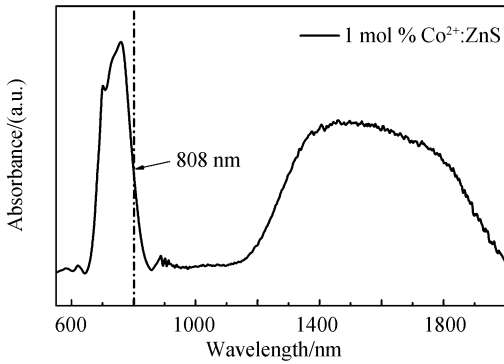


图4 热处理后 1 mol % Co^{2+} : ZnS 的吸收光谱

Fig.4 Absorbance pattern of 1 mol % Co^{2+} : ZnS after heat-treatment

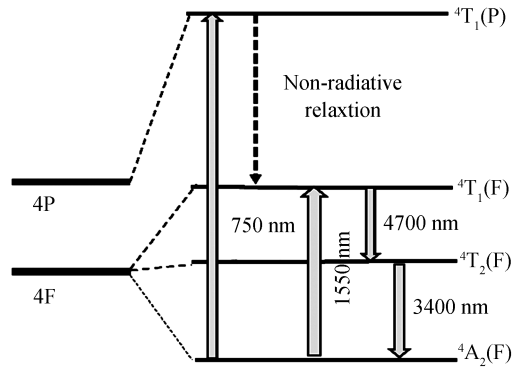


图5 Co^{2+} : ZnS 的能级图

Fig.5 Schematic diagram of energy level of Co^{2+} : ZnS

水热法制备的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 样品热处理前后的傅里叶红外透过光谱如图 6 所示, 1640 cm^{-1} 和 3420 cm^{-1} 波数处的吸收峰分别对应 -OH 基团的弯曲振动和伸缩振动吸收. 由于单质硫的沸点为 444.6°C , 800°C 热处理条件下, 硫粉会形成硫蒸气, 还原气氛中的 H_2 与硫蒸气反应生成 H_2S 气体, 通过 H_2S 与纳米晶表面 -OH 反应生成水蒸气和硫蒸气, 生成的水蒸气和硫蒸气随还原气氛排出管内, 从而达到去除 -OH 又不引入污染物的效果.

图 7 是在 808 nm 激光泵浦下, 800°C 热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 样品的荧光光谱图. 在 808 nm 激光泵浦下, Co^{2+} : ZnS 样品从 $4\text{A}_2(\text{F})$ 能级吸收光子能量跃迁到 $4\text{T}_1(\text{P})$ 能级, 从 $4\text{T}_1(\text{P})$ 能级经过一个非辐射跃迁过程到 $4\text{T}_1(\text{F})$ 能级. $4\text{T}_1(\text{F})$ 能级再向下跃迁的过程中, 首先由 $4\text{T}_1(\text{F})$ 能级跃迁到 $4\text{T}_2(\text{F})$ 能级并发出 4700 nm 的荧光, 然后由 $4\text{T}_2(\text{F})$ 能级跃迁到 $4\text{A}_2(\text{F})$ 能级并发出 3400 nm 的荧光. 从图 7 可以看出, 热处理前, 3400 nm 波长处对应的荧光强度为 428, 热处理后, 3400 nm 波长处对应的荧光强度为 5266, 因此, 1 mol % Co^{2+} : ZnS 经过 800°C 热处理后, 荧光强度提升了 12 倍. 一方面是经过热处理之后, 纳米晶颗粒继续长大, 晶格更加完整, 有利于能级跃迁辐射发光. 另一方面是纳米晶表面 -OH 经过热处理之后有明显减少, -OH 的吸收会导致非辐射跃迁的增加, 从而影响荧光强度. -OH 的吸收峰的中心波长在 2924 nm 和 6097 nm 左右, 与 Co^{2+} 的发射峰的中心波长处于 3400 nm 的部分重叠, Co^{2+} 发射的能量会被 -OH 吸收, 并且 -OH 的存在会使晶体缺陷增多, 从而影响荧光发射, 因此 -OH 的存在对荧光强度影响较大, 必须将 -OH 尽可能除去. 同时, 800°C 退火不仅可以减少表面 -OH 的量, 同时从 TEM 和 XRD 当中我们也可以看到, 样品的结晶性也获得了较大的提升, 结晶性的提升也促进荧光性能的提升. 因此, 通过后期热处理过程可以使制得的纳米晶晶格继续优化、样品的结晶性得到提升、表面 -OH 含量及表面缺陷减少, 荧光强度得到明显提升.

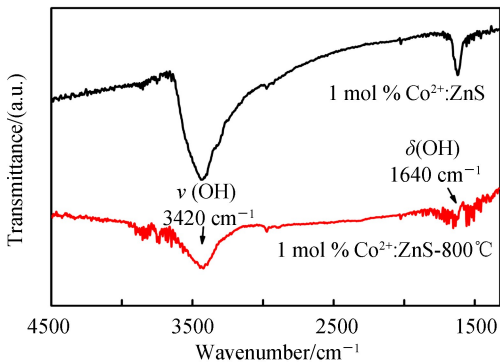


图6 热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶的傅里叶红外透过光谱

Fig.6 FTIR patterns of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals before and after heat-treatment

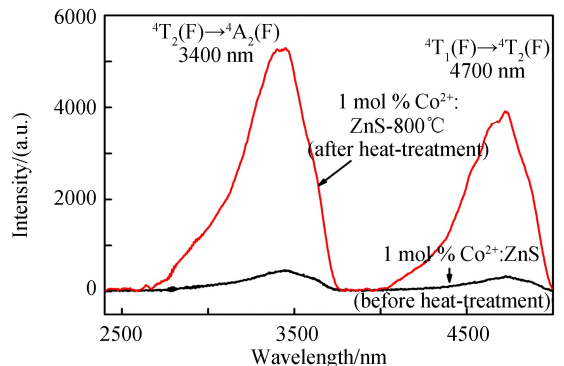


图7 热处理前后的 1 mol % Co^{2+} : ZnS 纳米晶的中红外荧光光谱

Fig.7 PL spectra of 1 mol % Co^{2+} : ZnS nanocrystals before and after heat-treatment

3 结论

通过水热法制备了在 3.4 μm 和 4.7 μm 处同时发光的中红外 $\text{Co}^{2+}:\text{ZnS}$ 纳米晶. 纳米晶在 800 $^{\circ}\text{C}$ 还原气氛下热处理后晶粒变大并形成纳米晶团簇, 由立方相转变成立方相与六方相的共存相, 结晶性提高. 纳米表面羟基含量较未经热处理的样品有明显减少, 荧光强度提高 12 倍. 这种粒径均匀、光学性能优异的 $\text{Co}^{2+}:\text{ZnS}$ 纳米晶有望与玻璃复合, 制备成新型的中红外激光光纤材料, 对未来中红外激光器的发展具有重要意义.

参考文献

- [1] KIM R, EDWARD J. Fiber optic sensors for environmental monitoring[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1996, **15**(8): 1468-1488.
- [2] MCMANUS J B, ZAHNISR M S, NELSON D D, *et al.* Recent progress in high precision atmospheric trace gas instruments using mid-infrared quantum cascade lasers[C]. *Lasers & Electro-optics, IEEE*, 2013.
- [3] BUREAU B, BOUSSARD-PLEDEL C, TROLES J, *et al.* Development of optical fibers for mid-infrared sensing: state of the art and recent achievements[C]. *Micro-structured and Specialty Optical Fibres IV*, 2015, **9507**:950702.
- [4] KIM C, MARTYSHKIN D V, FEDOROV V V, *et al.* Mid-infrared $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ random powder lasers[J]. *Optics Express*, 2008, **16**(7): 4952-4959.
- [5] KIM W H, NGUYEN V Q, SHAW L B, *et al.* Recent progress in chalcogenide fiber technology at NRL[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, **431**(SI): 8-15.
- [6] WANG Wei-chao, YUAN Jian, CHEN Dong-dan, *et al.* Recent advances in rare-earth-doped photonic glasses for near- and mid-infrared lasers[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2015, **45**: 809-824.
王伟超, 袁健, 陈东丹, 等. 掺稀土光子玻璃近中红外发光与激光[J]. *中国科学:技术科学*, 2015, **45**: 809-824.
- [7] DELOACH L D, PAGE R H, WILKE G D, *et al.* Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1996, **32**(6): 885-895.
- [8] MIROV S, FEDOROV V, MOSKALEV I, *et al.* Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II - VI semiconductors[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **133**: 268-275.
- [9] MIROV S B, FEDOROV V V, MARTYSHKIN D V, *et al.* Progress in mid-IR Cr^{2+} and Fe^{2+} doped II-VI Materials and Lasers[J]. *Optical Materials Express*, 2011, **1**(5): 898-910.
- [10] GAVRISHCHUK E M, YASHINA E V. Zinc sulfide and zinc selenide optical elements for IR engineering[J]. *Journal of Optical Technology*, 2004, **71**(12): 822-827.
- [11] MAETYSHKIN D V, FEDOROV V V, GOLDSTEIN J T, *et al.* Mid-IR lasing of $\text{Cr}:\text{ZnSe}/\text{As}_2\text{S}_3:\text{As}_2\text{Se}_3$ composite materials[C]. *Solid State Lasers XX: Technology and Devices*, 2011, **7912**: 791211.
- [12] KARAKSINA E V, MIRONOV R A, SHAPOSHNIKOV R M, *et al.* The composite materials on the basis of As_2S_3 glass containing crystals ZnS and ZnS doped with $\text{Cr}(2+)$ [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, **13**(11): 1433-1436.
- [13] LU X S, ZHANG Y D, REN J, *et al.* Chalcogenide glasses with embedded ZnS nanocrystals: potential mid-infrared laser host for divalent transition metal ions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**: 666-673.
- [14] YANG A, QIU J, REN J, *et al.* 1.8-2.7 μm emission from As-S-Se chalcogenide glasses containing $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ particles [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, **508**: 21-25.
- [15] LU X S, LAI Z Q, ZHANG R, *et al.* Ultrabroadband mid-infrared emission from Cr^{2+} -doped infrared transparent chalcogenide glass ceramics embedded with thermally grown ZnS nanorods [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(11): 3373-3379.
- [16] VERGER F, PAIN T, NAZABAL V, *et al.* Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy using gold nanoparticles on As_2S_3 glass[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **175**: 142-148.
- [17] GAO J L, LIU P, ZHANG J, *et al.* Fabrication of high dense ZnSe ceramic by spark plasma sintering: the effect of the powder process method[C]. *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications, 2018, **281**: 661-666.
- [18] YANG C, FENG G, DAI S, *et al.* Femtosecond pulsed laser ablation in microfluidics for synthesis of photoluminescent ZnSe quantum dots[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **414**: 205-211.
- [19] SOBHANI A, SALAVATI-NIASARI M. Optimized synthesis of ZnSe nanocrystals by hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27**(1): 293-303.
- [20] MYOUNG N, PARK J S, MARTINEZ A, *et al.* Mid-IR spectroscopy of $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ quantum dots[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(5): 5366-5375.
- [21] HOLZWARTH U, GIBSON N. The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’ [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, **6**(9): 534-534.