

## ZnS:Cu 纳米微粒的光致发光特性

慕春红 刘鹏\* 朱刚强 边小兵 周剑平 贺颖

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

**摘要:** 采用水热法合成 ZnS:Cu 纳米粉体, 研究了 Cu 物质的量分数在 0~2% 范围变化时对 ZnS 纳米粉体光致发光特性的影响。室温下, 用 310 nm 的波长的光激发发光体, 在荧光发射图谱(PLE)中同时观察到了 5 个发射峰, 其中 398、423、445~458 nm 处的发光属于蓝色发光光谱的分裂, 488、530 nm 处则为绿色发光光谱的分裂, 微量杂质铜的掺入在 ZnS 晶体中产生新的能级是导致光谱分裂的主要原因。初步探讨了不同发射波长的发射机理。通过 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对样品的相结构和形貌进行了表征, 结果表明, 产物均为立方相结构, 粒径大小约为 10 nm。紫外可见吸收(UV-Vis)光谱中, 吸收峰出现在 320 nm 附近, 由于量子尺寸效应出现了明显的蓝移现象。

**关键词:** 半导体; 光致发光; ZnS:Cu; 纳米颗粒

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0844-05

## Photoluminescence Characteristics of ZnS:Cu Nanoparticles

MU Chun-Hong LIU Peng\* ZHU Gang-Qiang BIAN Xiao-Bing ZHOU Jian-Ping HE Ying

(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

**Abstract:** ZnS:Cu nanoparticles were synthesized by hydrothermal process. New luminescence characteristics were observed with the copper concentration from 0 to 2at.%. The room-temperature photoluminescence emission spectra (PLE) of ZnS:Cu nanoparticles showed five luminescence peaks using 310 nm line of laser as excitation source. The peaks at 398, 423 and 445~458 nm and those at 488 and 530 nm can be attributed respectively to the splitting of the blue and green luminescence bands due to the introduction of new energy levels of the Cu cation. And the different luminescence origins were discussed. The structure and morphology of samples were studied by XRD and TEM, respectively. The results reveal a cubic structure of ZnS. UV-Vis optical absorption spectra show peaks centered at about 320 nm. The blue shift can be attributed to the quantum confinement effect of the ZnS:Cu nanostructures.

**Key words:** semiconductor; photoluminescence; Cu-doped ZnS; nanocrystal

ZnS 是性能优良的 II-VI 族半导体材料, 禁带宽度为 3.66 eV, 在可见光范围内具有高的折射和透射系数, 被广泛用于薄膜电光器件、红外线窗口、感应器以及激光器等<sup>[1]</sup>。因为具有红外透明、荧光、磷光等特性, 当硫化锌纳米粒子半径小于激子玻尔半径时, 表现出量子限域效应, 产生吸收光谱蓝移和高效荧光特性, 可用于制备新一代高性能的光电传感器

和平面显示器。因此, 制备出具有很好光学性能的纳米级 ZnS 半导体材料一直是人们研究的一个目标。当 ZnS 中掺入稀土离子杂质<sup>[2]</sup>或过渡金属离子 Ag<sup>+</sup><sup>[3]</sup>, Mn<sup>2+</sup><sup>[4]</sup>, Cu<sup>2+</sup><sup>[5-8]</sup>作激活剂时, 会改变 ZnS 内部的能带结构, 形成各种不同能级的发光中心。铜作为激活剂应该处于一价 Cu<sup>+</sup><sup>[9]</sup>, 在 ZnS 中形成蓝色发光中心和绿色发光中心, 一般认为 Cu<sup>+</sup>发光中心为复合

收稿日期: 2007-01-15。收修改稿日期: 2007-03-22。

国家自然科学基金(No.50572059)和教育部优秀青年教师资助计划(2003 年)资助课题。

\*通讯联系人。E-mail: liupeng68@hotmail.com

第一作者: 慕春红, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 半导体发光材料。

发光中心,掺杂浓度的变化对光致发光和电致发光材料的发光性能有很大影响<sup>[10]</sup>。ZnS:Cu 发光粉可广泛应用于各种指示牌、显示屏、仪表盘等领域,改变发光粉中铜的含量,可以获得从蓝色到绿色区域的 EL 器件<sup>[11]</sup>。合成纳米 ZnS:Cu 粉体的方法很多,研究发现采用不同的工艺合成 ZnS:Cu 纳米微晶,其能级结构不同,导致 ZnS:Cu 纳米颗粒的光致发光峰位不同<sup>[12-14]</sup>。有关 ZnS:Cu 纳米材料发射峰的报道多为单峰和双峰,例如,Sang 等<sup>[12]</sup>采用离子络合法在聚乙烯醇(PVA)膜上镶嵌的 ZnS:Cu 纳米微粒,室温下的光发射峰位置在 480 nm,并把此单峰归结为 ZnS 的导带与 Cu 的  $t_2$  能级之间的辐射发光;Xu 等<sup>[13]</sup>采用化学合成法生成 ZnS:Cu 纳米微粒发射谱中观察到两个发射峰,分别位于 460、507 nm 处,460 nm 发光被认为是导带与 Cu 的  $t_2$  能级之间的辐射,而 507 nm 处的发光是浅施主能级与 Cu 的  $t_2$  能级之间的辐射。文献<sup>[14]</sup>通过对发射谱进行高斯拟合发现 3 个发光峰,2 个蓝色发光(411 nm、455 nm)视为 ZnS 本身缺陷能级间的复合,1 个绿色发光中心约在 500 nm 是硫空位与 Cu 的  $t_2$  能级之间的辐射发光。因此,ZnS:Cu 纳米微粒的发光现象及其发光机理还有待于进一步研究。本工作采用水热法,通过对反应温度、反应时间的控制来制备不同掺杂浓度的 ZnS:Cu 纳米粉体,PL 图谱中在 398、423、445~458、488、530 nm 都观察到了特征发射峰,在考虑到纳米粉体表面原子缺陷能级的基础上对不同发射峰的发射机理进行了合理的解释。

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

以分析纯的硫化钠  $[\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、醋酸锌  $[\text{Zn}(\text{COOCH}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、氯化铜  $[\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  为反应原料,尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  作为矿化剂,去离子水作为反应溶剂。将 5 mmol 的醋酸锌和氯化铜溶于 10 mL 的去离子水中,样品(a)、(b)、(c)、(d)、(e)中铜离子的物质的量分数依次为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,磁力搅拌至完全溶解。将硫化钠溶液逐滴滴到醋酸锌、氯化铜的溶液中,此时烧杯内生成了白色粘稠状物体,继续搅拌约 20 min 后,加入适量的尿素,调节 pH 值至 8,将所得液体转移到 35 mL 聚四氟乙烯反应器中,填充比为 60%,密封放置烘箱中 160 °C 保温 12 h,反应结束后随炉冷却至室温。样品用去离子水、无水乙醇洗 4~5 遍,除去杂质。最后,70 °C 干燥 6 h,得白色粉

末状样品,随着铜掺杂量的增加,样品的颜色逐渐加深。

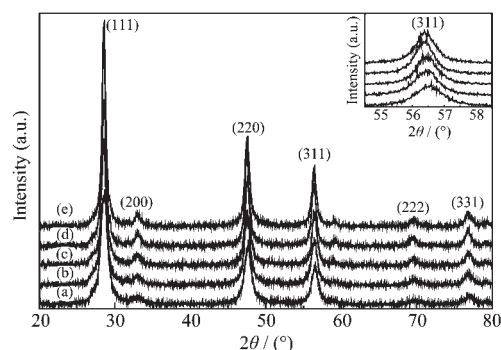
### 1.2 表征方法

采用日本 Rigaku 公司 D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪对 ZnS:Cu 纳米粉体进行物相定性和结构分析,测试条件为:铜靶辐射源( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ),石墨单色器,管压 40 kV,管流 50 mA,扫描速率  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,狭缝宽 10 mm,步长  $0.02^\circ$ ,测量范围为  $20^\circ\sim 80^\circ$ ;吸收光谱采用紫外可见近红外光谱仪(Lambd 950)进行测定;采用 Perkin-Elmer Ltd. 公司 PELS-50B 型荧光/磷光发光仪对样品进行荧光测试,选取激发波长为 310 nm;用 JEOL JEM-2010 高分辨透射电子显微镜观察样品的微观结构和形貌,加速电压:200 kV,分辨率:晶格 0.14 nm,点分辨 0.23 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnS:Cu 粉体的 XRD 图分析

图 1 给出了不同铜掺杂浓度 ZnS:Cu 粉末的 XRD 衍射图,由三强峰(111)、(220)、(311)可以判定产物均为立方相闪锌矿结构(JCPDS 05-0566),空间群为  $F-43m(216)$ 。ZnS 的晶体结构并不随铜的掺入而改变,而且没有观察到其他杂相的衍射峰,说明产物为纯相。进一步观察发现:样品(a)~(d)的(311)晶面衍射峰向低角方向移动(见图 1 内插图),即随着铜离子浓度增大,该晶面间距有规律地变大,说明铜离子成功地进入到 ZnS 晶格中。ZnS 立方相闪锌矿结构中, $\text{S}^{2-}$ 离子呈面心立方紧密堆积,锌离子交错地填充在半数四面体空隙中。从配位多面体角度看  $[\text{ZnS}_4]$  为一配位四面体,对应四配位的锌离子、铜离子半径分别是 0.060 nm、0.057 nm,离子半径相近,极易形成



(a) 0, (b) 0.5%, (c) 1.0%, (d) 1.5%, (e) 2.0%

图 1 不同铜含量 ZnS:Cu 粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnS:Cu nanoparticles with the different copper concentrations

取代固溶。理想的 ZnS 晶胞中锌离子只占据了半数的四面体空隙,而实际的 ZnS 晶体中存在着大量的锌空位,这就为 2 个或多个铜离子同时进入 1 个晶胞提供了有利条件,根据鲍林电价规则,此时二价铜离子  $\text{Cu}^{2+}$  发生变价生成一价  $\text{Cu}^+$ <sup>[15]</sup>,形成非化学计量比化合物  $(\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^+)_{1+x}\text{S}$ ,最终导致硫化锌晶格间距变大。根据德拜-谢乐公式计算得到 ZnS:Cu 纳米粉体的平均粒径在 10~15 nm 之间(见表 1),图 1 中峰宽化现象也表明了产物的晶粒尺寸在纳米量级上。

表 1 不同 ZnS:Cu 样品的平均粒径  $D$  计算结果

Table 1 Average particle size of ZnS:Cu nanoparticles samples

Samples	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$D / \text{nm}$	11.35	11.61	13.88	16.03	14.89

## 2.2 硫化锌纳米粉体的形貌表征

图 2a 给出了掺 1% Cu 的 ZnS:Cu 纳米粉体的 TEM 图,可以看到产物的颗粒尺寸集中在 10~15 nm 之间。照片中的量子点颗粒团聚明显,这可能由于颗粒直径很小,比表面积大,表面活性高所致。图 2b 是同一个样品的选区电子衍射图谱(SAED),经标定由里向外 3 个较亮的衍射环依次对应着(111)、(220)、(311)晶面,电子衍射花样表明,所得硫化锌纳米粒子为多晶结构。

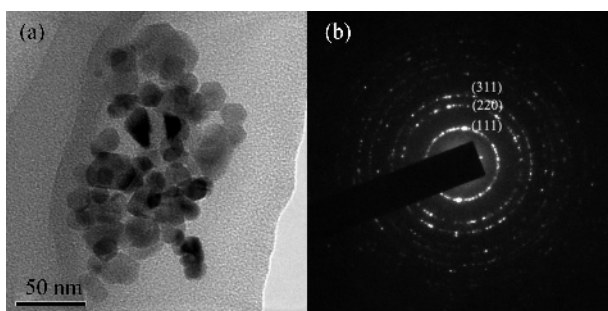


图 2 ZnS:Cu(1at.%)试样的 TEM 照片(a)和电子衍射图(b)

Fig.2 Typical TEM morphologies (a) and ED patterns (b) for the ZnS:Cu nanoparticles

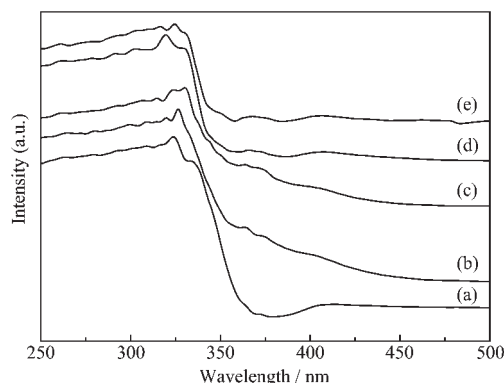
## 2.3 UV-Vis 光谱分析

图 3 是室温下 ZnS:Cu 纳米粉体的紫外吸收图。吸收峰出现在 320 nm(3.88 eV)左右,相对于 ZnS 体材料的特征吸收峰 340 nm(3.66 eV)发生蓝移,其原因是量子限域效应使 ZnS:Cu 纳米粒子的带隙增加。图谱中吸收边的半高宽较小说明粒子的尺寸分布比较集中<sup>[16]</sup>,这与透射电镜观察到的结果一致。

Brus 有效质量近似模型<sup>[17]</sup>方程:

$$E(r) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon r} - \frac{0.248e^4}{2\pi^2 \hbar^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1)$$

其中:  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子和空穴的有效质量,  $E_g$  为体相材料的吸收带隙,  $E(r)$  为纳米半导体粒子的吸收带隙,  $\epsilon$  为微粒介电常数(ZnS 的  $\epsilon$  等于 8.3),  $r$  为粒子半径。上式第 2 项为导致蓝移的电子-空穴空间限域能,第 3 项为导致红移的电子-空穴库仑作用能,第 4 项为相关能。将  $E(r)=3.88$  eV 代入(1)式估算得到纳米粒子直径~8 nm,比 TEM 照片观察的结果略小一些。



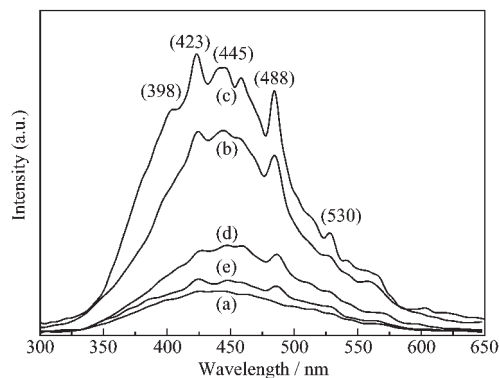
(a) 0, (b) 0.5%, (c) 1.0%, (d) 1.5%, (e) 2.0%

图 3 不同铜含量的 ZnS:Cu 粉体的 UV-Vis 图

Fig.3 UV-Vis optical absorption spectra of ZnS:Cu nanoparticles with the different copper concentrations

## 2.4 ZnS:Cu 纳米粉体的光致发光图谱分析

图 4 给出了室温下 ZnS:Cu 固体粉末的荧光光

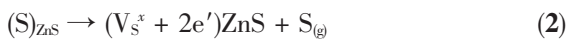


(a) 0, (b) 0.5%, (c) 1.0%, (d) 1.5%, (e) 2.0%

图 4 不同铜含量的 ZnS:Cu 粉体的 PL 图

Fig.4 Typical photoluminescence spectra of the ZnS:Cu nanoparticles with the different copper concentration

致发光图。当铜的物质的量分数在 0~1.0% 范围时,随着掺杂浓度的增加发光强度显著增加,达到 1.0% 时,发光强度最大(图 4(a,b,c)),进一步增加到 1.5% 甚至 2% 时,发光强度又减弱了(图 4(d,e))。这是因为铜离子作为 ZnS 基质材料中的激活剂,当掺杂含量增加时,发光中心的数量随着增加,光致发射光谱的峰值变大,发光亮度增加。但并不是掺杂含量越多,光致发光效果越好。当激活剂的浓度达到一定量时,发光效率反而会明显降低,即发生了“浓度猝灭”现象。余宪恩等<sup>[18]</sup>利用荧光光学原理解释浓度猝灭现象:当激活离子浓度很高时,有可能 2 个或更多个激活离子共处于同 1 个晶胞中,使该晶胞内的对称性有所增加,不对称性晶体力场有所减少。此外,2 个离子的形变能力相同,产生同离子互斥作用,进而导致发光效率降低。图 4 可见,整个发射图谱较宽且不对称,由 5 个发射峰组成,分别位于 398、423、445~458、488、530 nm,其中前 3 处的发射峰属于蓝色发光光谱的分裂,488、530 nm 处则为绿色发光光谱的分裂,这种发光光谱分裂现象在文献<sup>[19]</sup>中有报道。微量杂质铜的掺入在 ZnS 晶体中产生新的能级是导致光谱分裂的主要原因,另外,纳米粒子粒径减小使得晶体中的电子-空穴对变成分立的能级也能导致光谱分裂。目前文献报道的 ZnS:Cu 纳米材料的发射光谱大多为单峰和双峰,而图 4 明显观察到了 5 个发射峰,其中 488 nm 处的绿色发射峰被认为是局域化深施主能级硫空位与 Cu<sup>+</sup>产生的新能级之间的辐射跃迁,图 4(a)纯的 ZnS 样品,488 nm 处观察不到发光峰,而掺铜的样品在 488 nm 处均有发射峰。本文从实验出发结合理论对观察到的发射峰的发射机理进行讨论如下:ZnS 看作是离子化合物,生成中性硫空位的反应可表示为:



除去一个中性的硫原子 S<sub>(g)</sub>,在晶体中留下的 2 个电子可以看作是束缚在中性硫空位 V<sub>S</sub><sup>x</sup>附近的受光(E',E'')激发可电离的电子,缺陷反应方程式如下:



(x 表示粒子不带电,为中性粒子,·表示粒子带 1 个单位的正电荷,··表示粒子带 2 个单位的正电荷)。从(2)~(4) 3 个缺陷反应方程式可以看出,V<sub>S</sub><sup>x</sup>比 V<sub>S</sub><sup>·</sup>能级更高。445~458 nm 处的峰相对较宽,b 组分的样品图谱甚至出现了双峰的现象,原因是 ZnS 中的硫空位可能以 3 种电荷状态存在:V<sub>S</sub><sup>x</sup>、V<sub>S</sub><sup>·</sup>、V<sub>S</sub><sup>··</sup>,中

性 V<sub>S</sub><sup>x</sup> 表现为双重电离的施主,V<sub>S</sub><sup>·</sup>可提供 1 个电子与受主能级上的空穴发生复合,当 V<sub>S</sub><sup>x</sup>、V<sub>S</sub><sup>·</sup>中的电子分别与 V<sub>Zn</sub>上的空穴发生辐射跃迁时,由于能级不同,便出现了上述的峰宽化或是双峰现象。本工作采用水热合成过程中合成温度较低,晶体生长不完善,表面存在大量的缺陷、空位、悬空键等,这些表面态对电子/空穴有较强的捕获作用,可形成晶体表面的俘获态发光,而且发光峰宽化<sup>[20]</sup>。基于上述分析,我们给出了该材料的发光机理能级跃迁示意图 5。实验制备的粉体颗粒仅有 10 nm 左右,颗粒的表面原子内存在着大量的上述缺陷态,且能级较晶体内原子的同种缺陷的能级高<sup>[21]</sup>,其中 445~458 nm 的发射峰可能就是晶粒表面原子的缺陷能级(S·V<sub>S</sub> → S·V<sub>Zn</sub>)间的辐射跃迁,发出蓝光。根据能级间距大小推算,束缚在 S·V<sub>S</sub><sup>x</sup>附近的电子受光激发电离后一部分跃迁至价带与空穴复合形成 398 nm 处的发光峰,另一部分跃迁至铜离子能级与空穴复合,形成 423 nm 处的发光峰。能量最低的 530 nm 处的发光峰是晶体内原子的 I·V<sub>S</sub><sup>x</sup>与 I·V<sub>Zn</sub>间的复合发光。

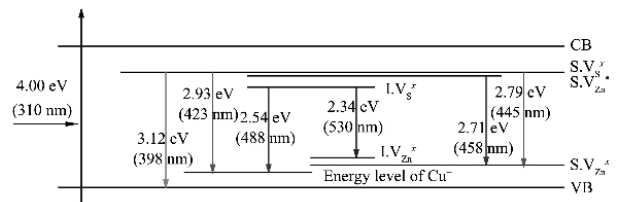


图 5 ZnS:Cu 纳米材料的发光机理能级跃迁图

Fig.5 Schematic energy level diagram showing the emission mechanism in the ZnS:Cu nanoparticles

### 3 结 论

采用水热法合成纳米 ZnS:Cu 粉体,工艺简单,反应条件易控制,环境污染少,制备出的纳米粉体平均粒径 10 nm,且粒度分布集中。由 XRD 图的衍射峰可知,产物是立方相闪锌矿结构,电子衍射花样表明产物是多晶结构。量子尺寸效应使得产物的 UV 吸收峰发生了明显的蓝移。微量杂质铜的掺入在 ZnS 晶体中产生新的能级,导致发光光谱分裂,出现了 5 个发光峰。

#### 参考文献:

[1] HE Hu, ZHANG Wei-Hua. *Opt. Mater.*, **2006**,**28**:536~550  
 [2] WEI Chen, Malm J O, Zwiller V, et al. *Phy. Rev. B*, **2000**,**61**:

- 11021~11024
- [3] LUO Xi-Xian, CAO Wang-He, ZHOU Li-Xin. *J. Lumin.*, **2007**, **122~123**:812~815
- [4] Bol A A, Merijerink A. *Phys. Rev. B*, **1998**, **58**:15997~20000
- [5] Khosravi A A, Kundu M, Jatwa L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **67**:2702~2704
- [6] Kim D, Min K D, Lee J, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**, **131**:13~17
- [7] Lee S, Song D, Lee J, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **103**:241~245
- [8] Lee S, Song D, Kim D, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:342~346
- [9] SUN Jia-Yue(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕), HU Wen-Xiang(胡文祥). *Solid Luminescent Material*(固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [10] HUANG Jin-Man, YANG Yi, XUE Shan-Hua, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**:2335~2337
- [11] Bol A A, Ferwerda J, Bergwerff J A, et al. *J. Lumin.*, **2002**, **99**:325~334
- [12] SANG Wen-Bin, QIAN Yong-Biao, MIN Jia-Hua, et al. *Solid State Commun.*, **2002**, **121**:475~478
- [13] Xu S J, Chua S J, Liu B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**:478~480
- [14] Peng W Q, Cong G W, Qu S C, et al. *Opt. Mater.*, **2006**, **29**:313~317
- [15] LU Meng-Kai(吕孟凯). *Solid State Chemistry*(固态化学). Ji'nan: Shandong University Press, **1996**.
- [16] WANG Ming-Wen, SUN Ling-Dong, FU Xue-Feng, et al. *Solid State Commun.*, **2000**, **115**:493~496
- [17] Brus L E. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**:2555~2560
- [18] YU Xian-En(余宪恩). *Practical Luminescent Materials and Photoluminescence Mechanism*(实用发光材料与光致发光机理). Beijing: China Light Industry Press, **1997**.
- [19] DING Yun-Feng(丁云峰), XU Xi-Bin(余锡宾), HE Xiang-Hong(贺香红), et al. *Shanghai Shifan Daxue Xuebao*(*J. Shanghai Normal University*), **2002**, **31**:47~51
- [20] YANG Ping, LU Meng-Kai, XU Dong, et al. *J. Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **336**:76~80
- [21] TANG Hao, XU Guo-Yue, WENG Lu-Qian, et al. *Acta Mater.*, **2004**, **52**:1489~1494