

微波辅助合成发光可调 ZnS:Cu 纳米晶

菅文平, 张大巍, 王凌凌, 庄家骥, 杨文胜, 白玉白
(吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 以巯基丙酸(MPA)为稳定剂, 利用微波辐射加热方法制备了水溶性的 Cu 掺杂的 ZnS 纳米晶. 通过改变微波条件, 可以在 460 ~ 572 nm 之间实现对 ZnS:Cu 纳米晶发射峰位的连续调控. 通过 XRD、UV-Vis、荧光及荧光衰减对 ZnS:Cu 纳米晶的结构和发光性质进行了详细探索, 并利用时间分辨荧光光谱对其发光机理进行了初步研究,

关键词 纳米晶; 掺杂半导体; 微波合成; 发光

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2340-04

近十几年来, 荧光半导体纳米晶, 尤其是 II-VI 半导体纳米晶由于其独特的光学性质而引起人们的广泛关注^[1~4]. 与体相材料相比, 荧光纳米晶具有较高的荧光量子产率和尺寸可调的发光特性, 在发光二极管^[5]、平板显示器^[6]和生物标记^[7]等领域显示出重要的应用前景. ZnS 是一种重要的半导体材料, 由于它的带隙较宽($E_g = 3.6$ eV), 吸收和发射光的波长均位于紫外区, 一般需通过掺杂过渡金属离子将其发光波长调节到可见区. 1994 年, Bhargava 等^[8]在有机相中成功地合成了 2 ~ 3 nm 的 ZnS:Mn²⁺ 稳定溶胶, 发现 ZnS 掺杂纳米晶荧光量子产率和体相相比具有较大的提高. 除 Mn 离子外, Cu 离子也是常见的掺杂离子^[9~12]. 据文献^[13]报道, 依据不同的制备条件和协同激活剂的种类, 体相 ZnS:Cu 能够发射紫外、蓝色、绿色、红色和红外 5 种荧光. 迄今为止, 对 ZnS:Cu 纳米晶的发光性质的研究还较少, 大多数合成的 ZnS:Cu 纳米晶均发射绿色荧光.

本文利用微波辅助合成技术成功地合成了发光颜色连续可调的水溶性 ZnS:Cu 纳米晶, 其发光颜色可以从蓝色变化到桔黄色, 并利用时间分辨荧光光谱对其发光机理进行了初步研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, Cu(CH₃COO)₂, HSCH₂CH₂COOH (MPA) 和 Na₂S · 9H₂O 等均为分析纯, 购于 Aldrich 公司. 实验中所有溶液均用电阻率为 18.2 MΩ · cm 的高纯水配制.

紫外-可见吸收光谱采用 Varian Cary 100 型紫外-可见光谱仪测试; 荧光光谱采用英国 Edingburg FS920 荧光光谱仪记录, 激发光源为氙灯, 功率 500 W; Philip X'Pert X 射线衍射仪, 使用 Cu Kα($\lambda = 0.15405$ nm) 辐射; 荧光寿命采用 Spex 1934D 荧光光谱仪测定, 激发光源为三倍频 Nd: YAG 激光, 激发光波长为 266 nm; 样品的化学组成利用 Perkin-Elmer Optima-3000 等离子耦合炬(ICP)原子吸收光谱仪测定; 微波反应器采用上海新仪 MDS-2003F 型压力自控微波消解器.

1.2 ZnS:Cu 纳米晶的合成

ZnS:Cu 纳米晶采用共沉淀法制备. 将 10 mL 0.1 mol/L 的 Zn(CH₃COO)₂ 溶液和 0.1 mL 0.1 mol/L 的 Cu(CH₃COO)₂ 溶液, 加水稀释至 80 mL, 混合均匀, 再加入 8 mmol MPA, 通 N₂ 气除氧 20 min, 用 4 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 至 8.5, 剧烈搅拌下缓慢滴加 18 mL 0.1 mol/L Na₂S, 继续通 N₂ 气 15 min, 然后升温回流 2 h, 即得到摩尔分数为 1% Cu 掺杂的 ZnS:Cu 纳米晶.

收稿日期: 2005-12-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50572031)资助.

联系人简介: 庄家骥(1978 年出生), 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料合成研究. E-mail: zhuangjiaqi@126.com

将得到的溶液加入到微波密封消解罐中, 通过调节微波辐射时间和压力, 得到能够发射不同颜色荧光的 ZnS:Cu 纳米晶溶胶. 向得到的溶液中加入适量乙醇沉淀, 离心分离, 清洗后真空干燥得到 ZnS:Cu 纳米晶的粉末样品. 经 ICP 测试, 铜的掺杂效率达到 90% 以上.

2 结果与讨论

2.1 ZnS:Cu 纳米晶的结构表征

图1为可以发射不同颜色荧光的 ZnS:Cu 纳米晶的 XRD 图. 所有样品的 X 射线衍射谱都具有 3 个主要的衍射峰, 按照 JCPDS 卡片可以将这 3 个峰分别归属为立方闪锌矿的(111), (220)和(311)晶面衍射峰. 由于纳米晶粒径较小, 衍射峰都有展宽现象. 由图 1 可以看到, 随着发光颜色从蓝色变到桔黄色逐步递进, 样品的 X 射线衍射峰逐渐窄化. 这说明 ZnS:Cu 纳米晶的尺寸在逐步增加. 利用 Scherrer 方程^[14]可以计算出不同发光颜色的 ZnS:Cu 纳米晶的粒径分别为 2.7, 3.0, 3.2, 3.5 和 3.8 nm.

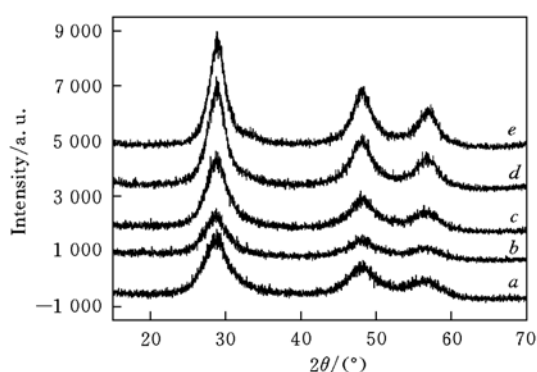


Fig. 1 X-Ray powder diffraction patterns of ZnS:Cu nanocrystals with different color emissions

a. Blue; b. green; c. yellow-green;
d. straw-yellow; e. orange-yellow.

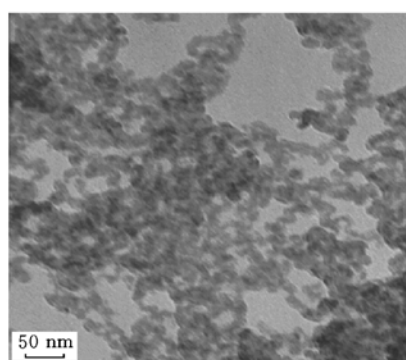


Fig. 2 TEM image of ZnS:Cu nanocrystals with yellow emission

The average size of the nanocrystal is 3.6 nm.

图 2 为具有黄色发射的 ZnS:Cu 纳米晶的透射电镜照片. 由图 2 可以看到, 粒子形状接近球形, 粒径较均一, 粒子间有一定的聚集, 这是由于溶剂挥发造成的. 通过电镜照片可以得到粒子的平均粒径为 3.6 nm. 这与 XRD 所测得的结果基本一致. XRD 测得的是纳米粒子的晶化尺寸, 比透射电镜得到的数值稍小.

2.2 ZnS:Cu 纳米晶的光学性质

由于量子尺寸效应的存在, 纳米晶的生长过程可以利用吸收光谱来表征. 图 3 为可以发射不同颜色荧光 ZnS:Cu 纳米晶的紫外-可见吸收光谱. 由图 3 可见, 随着颜色的逐渐递进, 样品吸收带边逐渐

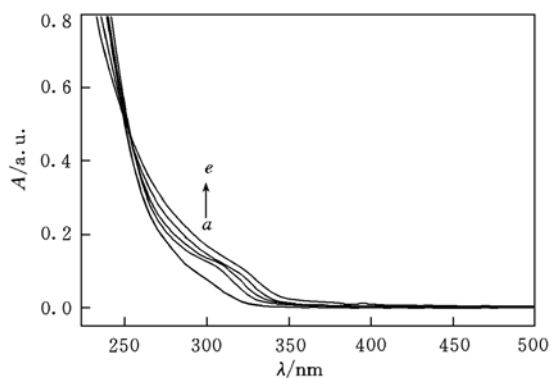


Fig. 3 Absorption spectra of ZnS:Cu nanocrystals with different color emissions

a. Blue; b. green; c. yellow-green;
d. straw-yellow; e. orange-yellow.

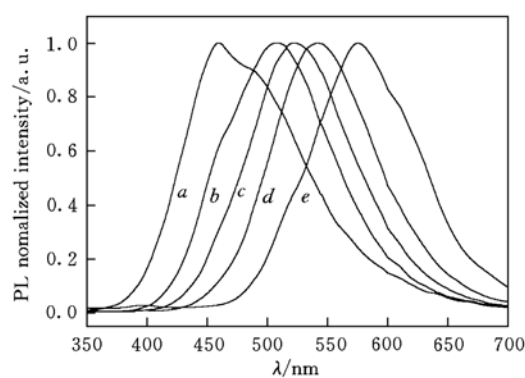


Fig. 4 Photoluminescent spectra of ZnS:Cu nanocrystals with color emission

a. Blue; b. green; c. yellow-green;
d. straw-yellow; e. orange-yellow.

红移, 带隙宽度逐渐减小. 依据公式

$$(\sigma h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

可以从吸收谱中计算出纳米晶的带隙能量 E_g , 其中 σ 为吸收系数, B 为常数. 经计算样品从图 3 谱线 a 到谱线 e 对应的带隙能分别为 4.41, 4.22, 4.12, 4.00 和 3.91 eV. 与体相 ZnS 带隙能 (3.60 eV) 相比均发生蓝移. 根据经验公式^[15], 由图 3 可以计算出各个样品的粒径, 所得结果与由 XRD 图计算得到的粒径基本一致.

图 4 为不同粒径的 ZnS:Cu 纳米晶的荧光谱图. 随着合成纳米粒子条件的逐步加强, 纳米晶的尺寸逐渐增加, 纳米晶的发光峰位逐渐红移, 从 460 nm 逐渐移至 572 nm.

图 5 为在 365 nm 的紫外灯辐射下拍摄的 5 个 ZnS:Cu 纳米晶样品的发光照片, 纳米晶的发光颜色从蓝色逐渐变为黄色. 这种发光颜色逐渐变化的现象在以往 ZnS:Cu 纳米晶的研究中尚未见报道, 尤其是黄色的荧光发射.

对体相 ZnS:Cu 的发光研究表明, 不同颜色的荧光发射对应不同的发光机制. 蓝色的荧光常归于 ZnS 的表面缺陷能级上的发射^[13], 也可能源于取代 Zn 位点的铜离子和位于间隙的铜离子所形成的发光中心. 而绿色荧光通常被认为是来自导带下方位的非定域给体能级上的电子与铜离子复合而产生的^[16]. 对于黄色荧光发射, 无论是体相还是纳米晶均未见报道.

实验发现, 随着微波条件的逐步增强, ZnS:Cu 纳米晶粒径逐渐增加, 同时发射荧光颜色也发生由蓝色到桔黄色的递进变化. 对 3 种发光颜色 (蓝色、绿色和黄色) 的 ZnS:Cu 纳米晶进行了时间分辨荧光测试. 图 6 给出了 3 种样品的荧光衰减曲线. 蓝色发射衰减谱线 (图 6 谱线 a) 呈双指数衰减, 其 t_1 为 103 ns, 所占百分比为 40%, 而 t_2 为 384 ns, 所占比例为 60%. 绿色 (图 6 谱线 b) 和黄色 (图 6 谱线 c)

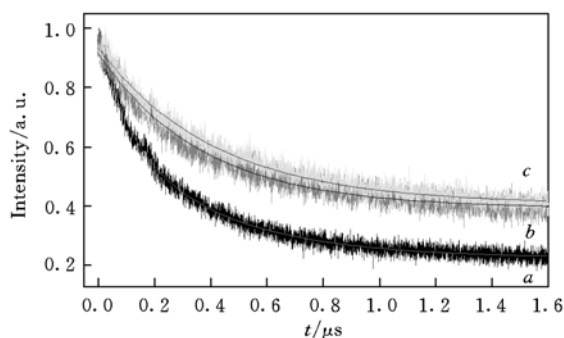


Fig. 6 Decay curves of the different color emission of ZnS:Cu nanocrystals at room temperature
a. Blue emission; b. green emission; c. yellow emission.

工作中进行更为详细的讨论.

综上所述, 通过微波辅助合成方法在水相中合成了稳定的 ZnS:Cu 纳米晶, 通过调节微波合成中的压力和反应时间可以连续地调控纳米晶的粒径, 这样得到的 ZnS:Cu 纳米晶其发光颜色随纳米晶粒径增大可以从蓝色到桔黄色连续调节.

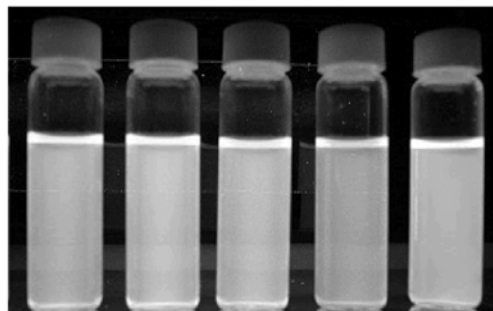


Fig. 5 Color photograph demonstrating the spectral range of bright fluorescence from ZnS:Cu nanocrystals with different sizes

Their PL peaks occur at 572, 543, 526, 510 and 460 nm (from left to right).

发射均呈现单指数衰减, 衰减时间分别为 372 和 410 ns. 通过与文献报道的结果^[17]对比, 可认为衰减时间为 103 ns 的蓝色发射源于 ZnS 的表面缺陷. 而寿命在 400 ns 左右的发射过程则应该归于铜离子形成的发光中心产生的发射. 由于量子尺寸效应, 纳米晶尺寸的增加会导致带隙能的减小, 同时也使导带下的非定域能级发生相应改变, 从而导致了发光峰位随粒径的改变而移动, 因此, ZnS:Cu 纳米晶的黄色荧光发射, 可能是纳米晶的带隙与导带下非定域能级位置的共同变化而导致的结果, 对于纳米晶粒径和掺杂发光能级间的关系将在下一步工作中进行更为详细的讨论.

参 考 文 献

- [1] Weller H. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1993, 32: 41—53
- [2] Alivisatos A. P. Science [J], 1996, 271: 933—937

- [3] Peng X. . Chem. Eur. J. [J], 2002, **8**: 334—339
- [4] PANG Qi(庞起), GUO Bi-Cheng(郭必成), WANG Jian-Nong(王建农) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(9): 1593—1596
- [5] Jang E. J. , Jun S. , Pu L. S. . Chem. Commun. [J], 2003, **24**: 2964—2965
- [6] Deng S. Z. , Wu Z. S. , Xu N. S. *et al.* . Ultramicroscopy[J], 2001, **89**: 105—109
- [7] Bruchez M. , Moronne M. , Gin P. *et al.* . Science[J], 1998, **281**: 2013—2016
- [8] Bhargava R. N. , Gallagher D. , Hong X. *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 1994, **72**: 416—419
- [9] Huang J. , Yang Y. , Xue S. *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 1997, **70**: 2335—2337
- [10] Sun L. , Liu C. , Liao C. *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 1999, **9**: 1655—1657
- [11] Wang M. , Sun L. , Fu X. *et al.* . Solid State Commun. [J], 2000, **115**: 493—496
- [12] Sugimoto T. , Wu S. , Itoh H. *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J], 2003, **257**: 47—55
- [13] Bol A. A. , Ferwerda J. , Bergwerff A. A. *et al.* . Luminescence[J], 2002, **99**: 325—334
- [14] Cullity B. D. . Elements of X-ray Diffraction[M], Boston: Addison-Wesley, 1956: 99—100
- [15] Suyver J. F. , Wuister S. F. , Kelly J. J. *et al.* . Nano Lett. [J], 2001, **1**(8): 429—433
- [16] Peka P. , Schulz H. J. . Physica B[J], 1994, **193**: 57—65
- [17] Bol A. A. , Meijerink A. . Phys. Rev. B[J], 1998, **58**: R15997—R16000

Microwave Assisted Synthesis of Emission-tunable ZnS:Cu Nanocrystals

JIAN Wen-Ping, ZHANG Da-Wei, WANG Ling-Ling, ZHUANG Jia-Qi* ,

YANG Wen-Sheng, BAI Yu-Bai

(College of Chemistry, Jilin University, Chuangchun 130023, China)

Abstract Copper doped ZnS (ZnS:Cu) nanocrystals were synthesized by using MPA (3-mercaptopropionic acid) as the stabilizer under microwave irradiation. XRD, UV-Vis and photoluminescence measurements were employed to study the crystal structure and optical properties of the ZnS:Cu nanocrystals respectively. It was found that by varying the microwave irradiation conditions, the size of nanocrystal could be changed and the luminescence could be tuned continuously within the range from 460 to 572 nm. The photoluminescence properties of ZnS:Cu were clarified by considering the quantum size effect.

Keywords Nanocrystal; Doped semiconductor; Microwave synthesis; Photoluminescence

(Ed. : S, I)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》,英文版,双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物,1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会,其中中国科学院院士占58.6%,由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新,文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色,刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录,从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录,据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据,本刊影响因子2001年为0.223,2002年为0.229,2003年为0.370,2004年为0.538,2005年为0.411。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C.A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖,1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖,1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖),2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

(下转第2348页)