

## ZnS: Ag 纳米发光材料的制备及光谱性质

曲 华, 曹立新\*, 苏 革, 柳 伟, 姜代甸, 董博华, 孙远光

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100

**摘 要** 以简单的化学试剂和实验过程, 采用水热法制备出 ZnS: Ag 纳米发光材料。X 射线衍射结果表明, 产品均为结晶良好的 ZnS 立方闪锌矿结构。通过谢乐公式估算的结果表明, 颗粒尺寸随反应温度的升高而呈非线性增长。透射电镜结果表明, 产品基本为近球形, 大小与估算结果吻合。通过发射光谱和激发光谱对产品的光学性质进行研究, 发射峰位于 450 nm 左右, 归属于硫空位相关的电子陷阱施主和银相关的空穴陷阱受主的复合; 激发峰位于 333 nm 左右, 归属于 ZnS 基质的带边吸收。反应温度和时间对产品的发光强度影响较大。固定反应时间为 6 h, 随着反应温度的提高, 产品的发光强度呈现增强-减弱-增强的趋势; 固定反应温度为 200 °C, 随着反应时间的延长, 产品的发光强度先增强后减弱。在 200 °C 反应 6 h 时产品具有很好的发光强度。

**关键词** ZnS: Ag; 水热法; 发光; 纳米颗粒

**中图分类号:** O611.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0305-04

### 引 言

ZnS 是一种 II-VI 族电子过剩的本征半导体材料。由于它有良好的荧光效应和电致发光功能, 使其成为目前国内外发光材料领域研究开发的热点, 是一种对于应用与研究都最典型的和最重要的晶体材料之一<sup>[1]</sup>。ZnS 具有禁带宽 (3.7 eV), 光传导性好, 在可见光及红外范围内分散度低等优点, 是很多发光材料的基体, 比如 ZnS: Cu<sup>[2-5]</sup>, ZnS: Ag<sup>[1,6-8]</sup>, ZnS: Mn<sup>[9-12]</sup> 等。

纳米发光材料是发光材料中的重要组成部分, 它是指颗粒尺寸小于 100 nm 的发光材料<sup>[13]</sup>。目前已应用的发光材料大部分为微米量级。众所周知, 当材料的尺度达到纳米量级时, 在小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等的影响下, 其性质将发生变化。纳米发光材料也将表现出一些不同于其体材料的发光性能, 在应用上具有潜在的优势。纳米微粒的限域效应有可能提高材料的量子效率, 但是与此同时大量表面态的存在又对发光起猝灭作用。因此, 为了得到更好的发光性能, 有必要对纳米发光材料进行广泛、深入的研究。

水热法是一种高效的合成发光材料的方法, 它主要有合成温度低、条件温和、含氧量小等优点, 可直接得到结晶完

好、粒度分布窄的粉体<sup>[14-16]</sup>。由于反应在密闭容器内的溶液中进行, 可以有效地抑制产物在合成过程中的氧化, 在硫化物的合成方面具有一定的优势。

目前, 国内外对 ZnS 基掺杂纳米发光材料已进行了多方面的研究, 大多数研究者将注意力集中于纯 ZnS<sup>[17]</sup> 和 ZnS: Mn<sup>[9-12]</sup> 纳米发光材料的研究, 对 ZnS: Ag 材料的相关报道较少, 已有的合成过程也比较繁复, 仅见在合成过程中的某一步采用水热方法<sup>[16]</sup>, 还没有直接使用水热法一步合成 ZnS: Ag 纳米发光材料的报道。本文以乙酸锌、硫代乙酰胺和硝酸银为原料, 采用水热法制备出了 ZnS: Ag 纳米颗粒, 实验原料及合成工艺简单, 实验过程污染较小。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

Fluorolog3-P 型荧光光度计 (法国 Jobin Yvon 公司); D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪 (Cu K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 0.154\ 060\ \text{nm}$ , 德国布鲁克 AXS 公司); JEM-1200EX 型透射电镜 (日本电子光学公司)。

0.5 mol · L<sup>-1</sup> 乙酸锌 (Zn(Ac)<sub>2</sub>) 溶液; 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 硫代乙酰胺 (TAA) 溶液; 0.01 mol · L<sup>-1</sup> 硝酸银 (AgNO<sub>3</sub>) 溶液。所用试剂均为分析纯, 所用水为二次去离子水。

收稿日期: 2007-11-02, 修订日期: 2008-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50672089) 和山东省优秀中青年科学家奖励基金项目 (2006BS04034) 资助

作者简介: 曲 华, 女, 1982 年生, 中国海洋大学材料科学与工程研究院在读博士研究生 e-mail: quhua\_pl@sina.com

\* 通讯联系人 e-mail: caolixin@mail.ouc.edu.cn

## 1.2 实验方法

使用聚四氟乙烯内衬的反应釜进行水热反应, 填充度为 80%。按 Zn : S = 1 : 1 向内衬中加入一定量的  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  水溶液 ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 TAA 水溶液 ( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 然后加入适量的水, 以保证待加入  $\text{AgNO}_3$  溶液后, 最终反应液中  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  和 TAA 的浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。搅拌均匀后按  $\text{Ag}/\text{Zn}=1\%$  (摩尔比) 加入  $\text{AgNO}_3$  水溶液 ( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 可见溶液由无色透明逐渐变为深褐色。密封反应釜, 放入已升温至反应温度的恒温鼓风干燥箱中, 待温度迅速回升至反应温度后开始计时。恒温反应一定时间, 然后自然冷却至室温。抽滤, 产物经纯净水、95%乙醇各洗涤 3 次, 在  $70^\circ\text{C}$  真空干燥 3 h 即得样品。

用 Fluorolog3-P 型荧光光度计, 在监测波长  $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$  条件下扫描, 得到产品的激发光谱; 在激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 333 \text{ nm}$  条件下扫描, 得到产品的发射光谱。用 D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪, 以步进扫描方式 (扫描步长  $0.5^\circ$ , 扫描速率  $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ) 对产品进行结构分析。用 JEM-1200EX 型透射电镜, 在加速电压  $100 \text{ kV}$  条件下观察产品的形貌和粒径。所有的测试都在室温下进行。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了在不同温度恒温反应 6 h 制得的 ZnS : Ag 纳米颗粒的 X 射线衍射图。相应的衍射峰  $2\theta = 28.6^\circ, 47.6^\circ, 56.4^\circ$  分别对应于 ZnS 立方闪锌矿结构的 (111), (220), (311) 晶面。从图中可以看出, ZnS : Ag 纳米颗粒的衍射峰相当尖锐, 表明使用水热合成法制得的纳米颗粒结晶良好。并且随着反应温度的升高, 特别是达到  $200^\circ\text{C}$  以上时, 纳米颗粒的衍射峰变得极为尖锐, 表明反应温度对纳米颗粒的结晶情况及尺寸大小有影响。根据谢乐公式  $L = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ , 取  $K = 1, \lambda = 0.154060 \text{ nm}$ , 对不同反应温度的纳米颗粒尺寸进行估算, 结果如表 1 所示。由表 1 还可看出, 总体上颗粒尺寸随着反应温度的升高而增大, 但在  $200 \sim 240^\circ\text{C}$  之间的变化不大。可见随着反应温度的升高, 粒径

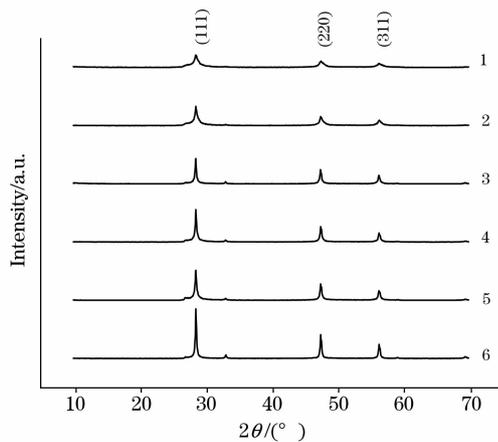


Fig. 1 Powder XRD patterns of ZnS : Ag nanoparticles synthesized with various reaction temperatures

1:  $160^\circ\text{C}$ ; 2:  $180^\circ\text{C}$ ; 3:  $200^\circ\text{C}$ ; 4:  $220^\circ\text{C}$ ; 5:  $240^\circ\text{C}$ ; 6:  $260^\circ\text{C}$

的变化呈阶段性, 而非非线性增长。

Table 1 Calculated sizes of ZnS : Ag nanoparticles synthesized with various reaction temperatures ( $K = 1, \lambda = 0.154060 \text{ nm}$ )

反应温度/ $^\circ\text{C}$	160	180	200	220	240	260
颗粒尺寸/nm	13.0	21.4	36.4	36.4	38.1	45.5

图 2 给出了分别在  $180, 220$  和  $260^\circ\text{C}$  恒温反应 6 h 制得的 ZnS : Ag 纳米粉的透射电镜图像。由图中可以看出, 产品均为近球形,  $180, 220$  和  $260^\circ\text{C}$  样品的粒径分别约为 25, 35 和 50 nm, 与根据 X 射线衍射分析和谢乐公式估算的结果较为吻合。

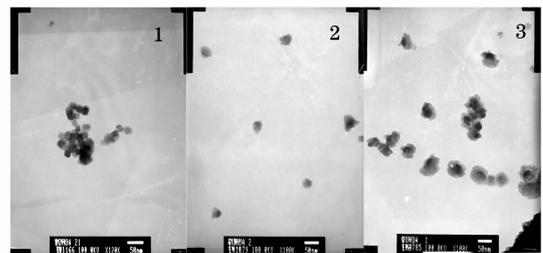


Fig. 2 TEM images of ZnS : Ag nanoparticles synthesized with various reaction temperatures

1:  $180^\circ\text{C}$ ; 2:  $220^\circ\text{C}$ ; 3:  $260^\circ\text{C}$

图 3 给出的是在不同温度恒温反应 6 h 制得的样品的激发和发射光谱。由发射光谱可以看出, 随着反应温度的升高, 发射峰位逐渐由较短波长向较长波长移动, 但都在体相 ZnS : Ag 材料的最强发射位置 ( $450 \text{ nm}$ ) 附近, 这个发射归于硫空位相关的电子陷阱施主和银相关的空穴陷阱受主的复合<sup>[6, 7]</sup>。由激发光谱可以看出, 虽然随着反应温度的变化, 激发光谱的强度呈现出与发射光谱相同的变化规律, 但是所有产品均具有较宽的激发带, 在  $290 \text{ nm}$  左右有一肩峰, 在  $333 \text{ nm}$  有一尖锐激发峰。体相 ZnS : Ag 材料的激发峰位于  $343 \text{ nm}$ , 对应于 ZnS 基质的带边吸收。纳米材料的激发峰值

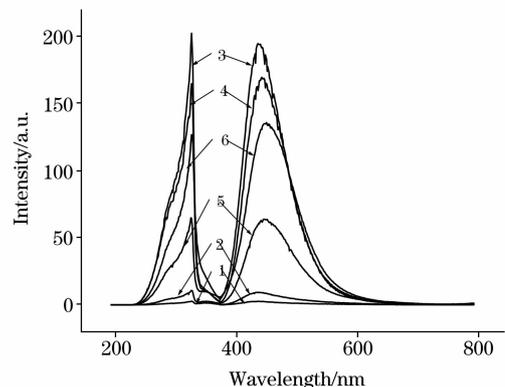


Fig. 3 PLE (left,  $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$ ) and PL (right,  $\lambda_{\text{ex}} = 333 \text{ nm}$ ) spectra of ZnS : Ag nanoparticles synthesized with various reaction temperatures

1:  $160^\circ\text{C}$ ; 2:  $180^\circ\text{C}$ ; 3:  $200^\circ\text{C}$ ; 4:  $220^\circ\text{C}$ ; 5:  $240^\circ\text{C}$ ; 6:  $260^\circ\text{C}$

较体相材料蓝移,这可能是由于纳米材料的量子限域效应引起的。

由图 3 还可以看出,随着反应温度的升高,样品的发光强度急剧上升,在 200 °C 的发射峰值强度是 160 °C 时的 70 倍以上。然后随着反应温度的继续升高,样品的发光强度逐渐减弱,260 °C 样品的发光又增强。在 ZnS:Ag 纳米发光材料中,Ag<sup>+</sup> 作为发光中心,影响产品的发光强度。因为 Ag<sub>2</sub>S 的溶解度远小于 ZnS(298.15 K,  $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.3 \times 10^{-50}$ ,  $K_{sp}(\alpha\text{-ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$ ),所以反应溶液中大部分的 Ag<sup>+</sup> 在室温下即被迅速沉淀为 Ag<sub>2</sub>S。在随后的加热反应中,ZnS:Ag 以 Ag<sub>2</sub>S 为核而继续生长。水热反应釜中的高温高压环境有利于颗粒内部的 Ag<sup>+</sup> 在 ZnS 基质中的扩散。随着反应温度的升高,ZnS 基质中 Ag<sup>+</sup> 的浓度增大,即发光中心密度增大(1)。由于 Ag<sub>2</sub>S 与 ZnS 晶体结构上的差异,Ag<sup>+</sup> 的扩散可能导致 ZnS 基质中产生一些晶体缺陷(2),例如硫空位。同时,随着反应温度的升高,颗粒尺寸增大,表面效应的影响变弱,可能减少颗粒表面缺陷造成的无辐射跃迁的能量损失(3),对发光强度产生有益的影响。

在 160~200 °C 之间,少量的 Ag<sup>+</sup> 扩散到 ZnS 基质中(1),同时产生少量硫空位(2),通过前面对发射光谱的分析可知,作用(1)和(2)产生的是与 ZnS:Ag 在 450 nm 左右发光相关的能级,少量缺陷(硫空位)的存在对产品的发光强度将产生有益的影响;同时根据对粒径的分析可知,此温度区间内颗粒尺寸增大较多,作用(3)也将产生较大影响,所以在 160~200 °C 之间,随着反应温度的升高,ZnS:Ag 纳米颗粒的发光强度增强。而在 200~240 °C 之间,反应温度继续升高,扩散入 ZnS 基质中的 Ag<sup>+</sup> 增多。虽然发光中心的密度增加,但是与此同时作用(2)产生的缺陷密度也急剧增加,造成了能量在传递过程中的大量损失;同时在此区间内粒径变化不大,作用(3)的影响减弱,所以总体上发光强度降低。在 240~260 °C 之间,可能 Ag<sup>+</sup> 的扩散已接近饱和,基质内发光中心和缺陷的密度已趋于稳定,而颗粒直径又稍微增大,所以发光强度也相应增强。

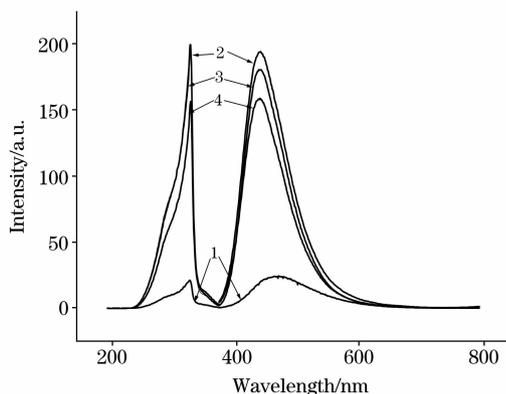


Fig. 4 PLE(left,  $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ) and PL(right,  $\lambda_{ex} = 333 \text{ nm}$ ) spectra of ZnS:Ag nanoparticles synthesized with various reaction time

1: 5 h; 2: 6 h; 3: 7 h; 4: 8 h

图 4 给出的是在 200 °C 恒温反应不同时间制得的样品的激发和发射光谱。可以看出,6 h 样品的发光强度是 5 h 时的 8 倍左右,而随着反应时间的继续增长,样品的发光强度又逐渐降低。图 5 给出了这些 ZnS:Ag 纳米颗粒的 X 射线衍射图,应用谢乐公式对它们的颗粒尺寸进行估算,结果如表 2 所示。从结果可以看出,随着反应时间的增长,颗粒尺寸逐步增大。在 5 和 6 h 之间样品的颗粒增大明显,6~8 h 间增长的幅度减小。

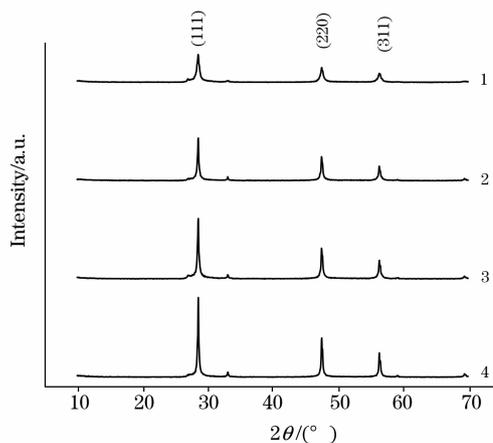


Fig. 5 Powder XRD patterns of ZnS:Ag nanoparticles synthesized with various reaction time

1: 5 h; 2: 6 h; 3: 7 h; 4: 8 h

Table 2 Calculated sizes of ZnS:Ag nanoparticles synthesized with various reaction times ( $K = 1$ ,  $\lambda = 0.154 \text{ 060 nm}$ )

反应时间/h	5	6	7	8
颗粒尺寸/nm	22.2	36.4	43.4	47.9

在相同的反应温度下,反应时间的增长将决定 ZnS 基质中发光中心 Ag<sup>+</sup> 的密度(1)、由 Ag<sup>+</sup> 扩散产生的缺陷密度(2)和 ZnS:Ag 颗粒的尺寸(3)。在 5 和 6 h 间,在作用(1)~(3)的共同影响下,ZnS:Ag 纳米颗粒的发光强度大幅度增强;但是,在 6~8 h 之间,颗粒尺寸继续增大,作用(3)的有益影响是明显的,发光强度的降低应归于缺陷密度增加所造成的能量损失。

### 3 结论

本实验采用简单的反应试剂,由水热法直接制备出 ZnS:Ag 纳米发光材料,产品均为结晶良好的 ZnS 立方闪锌矿结构;发光峰位于 450 nm 左右,归属于硫空位相关的电子陷阱施主和银相关的空穴陷阱受主的复合;激发峰位于 333 nm,归属于 ZnS 基质的带边吸收;反应温度与时间决定 ZnS:Ag 纳米颗粒的粒度、发光中心和缺陷密度,这三方面因素同时影响产品的发光强度;在 200 °C 反应 6 h 时产品具有很好的发光强度。

## 参 考 文 献

- [1] Yang H M, Huang C H, Su X H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 402: 274.
- [2] Yang P, Song C F, Lu M K, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63(4): 639.
- [3] Chen Q D, Shen X H, Gao H C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308: 491.
- [4] Bol A A, Ferwerda J, Bergwerff J A, et al. *Journal of Luminescence*, 2002, 99: 325.
- [5] LI Zhi-qiang, TIAN Shao-hua, SONG Wei-peng, et al(李志强, 田少华, 宋伟朋, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25 (10): 1730.
- [6] Luo X X, Cao W H, Zhou L X. *Journal of Luminescence*, 2007, 122: 812.
- [7] Hao E C, Sun Y P, Yang B, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 204: 369.
- [8] Jian W P, Zhuang J Q, Zhang D W, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99: 494.
- [9] Bol A A, Meijerink A. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 10197.
- [10] Bol A A, Meijerink A. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 10203.
- [11] Chen X J, Xu H F, Xu N S, et al. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42: 3100.
- [12] CAO Li-xin, HUANG Shi-hua, REN Shan-ling, et al(曹立新, 黄世华, 任山令, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(3): 451.
- [13] GONG Chang-sheng, ZHANG Ke-li(贡长生, 张克立). *New Type Functional Materials(新型功能材料)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2001. 370.
- [14] Feng S H, Xu R R. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34: 239.
- [15] ZHANG Zhong-tai, ZHANG Jun-ying(张中太, 张俊英). *Inorganic Photoluminescent Materials and Application(无机光致发光材料及应用)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 138.
- [16] ZHOU Rui-fa, HAN Ya-fang, CHEN Xiang-bao(周瑞发, 韩雅芳, 陈祥宝). *Nanomaterial Technology(纳米材料技术)*. Beijing: National Defence Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2003. 121.
- [17] Denzler D, Olschewski M, Sattler K. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84 (5): 2842.

## Preparation and Spectrum Properties of ZnS : Ag Nanocrystals

QU Hua, CAO Li-xin\*, SU Ge, LIU Wei, JIANG Dai-xun, DONG Bo-hua, SUN Yuan-guang  
Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

**Abstract** In the present paper, ZnS : Ag nanoparticles were prepared with simple chemicals by hydrothermal method. XRD patterns indicated that the products have cubic zinc blende crystal structure. The particle diameters were calculated using the Scherrer's formula, and the particle size showed a nonlinear increase with the rise of reaction temperature. TEM images demonstrated the approximate sphere shapes of products, and the crystal sizes approached the estimated ones respectively. The luminescence properties were investigated with PL and PLE spectra. Emission peaks were at about 450 nm. This emission was ascribed to the recombination between the sulfur vacancy-related electron trap donor having an energy level just below the conduction band and the Ag-related hole trap acceptor above the valence band. Excitation peaks were at about 333 nm, and the excitation was attributed to the near-band-edge absorption of ZnS matrix. The luminescence intensity was strongly influenced by the reaction temperatures and time. It increased, decreased, and then increased again with the rise of reaction temperature, and increased then decreased with the increase in reaction time. ZnS : Ag nanoparticles synthesized at 200 °C for 6 hours have a well luminescence intensity.

**Keywords** ZnS : Ag; Hydrothermal method; Luminescence; Nanoparticle

\* Corresponding author

(Received Nov. 2, 2007; accepted Mar. 17, 2008)