第30卷,第3期
2010年3月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 30, No. 3, pp607-611
March, 2010

核/壳结构的 ZnS:Mn/SiO_2 纳米粒子的制备及发光性质研究

姜代旬, 曹立新*, 柳 伟, 苏 革, 曲 华, 孙远光, 董博华

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100

摘 要 采用溶剂热法制备了 Mn 离子掺杂的 ZnS 纳米粒子(ZnS:Mn),然后利用正硅酸乙酯(TEOS)的水解反应对其进行了不同厚度的 SiO_2 无机壳层包覆。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)及荧光发射光谱(PL)对样品的结构及光学性质进行了表征和研究。包覆 SiO_2 壳层后,粒子的粒径明显增大并且在 ZnS:Mn 纳米粒子表面可以观察到明显的 SiO_2 壳层。XPS 测试印证了 ZnS:Mn/SiO_2 的核壳结构。随着 SiO_2 壳层的增厚, ZnS:Mn/SiO_2 的 Mn 离子的发光先增强后减弱,这是因为 SiO_2 壳层同时具有表面修饰和降低发光中心浓度这两种相反的作用。当壳层厚度(壳与核的物质的量的比)达到 5 时,发光效果达到最好,其强度达到未包覆样品的 7.5 倍。

关键词 ZnS:Mn/SiO_2; 核/壳结构; 纳米粒子; 发光

中图分类号: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0607-05

引 言

近年来,由于具有独特的光学性质和在众多方面的潜在应用,半导体纳米材料成为科学界的一个研究热点。人们可以通过在半导体纳米晶中掺入不同的离子来获得不同波长的发光[1-4]。同时,纳米微粒的限域效应有可能使材料的量子效率获得提高。但是随着粒子的减小,越来越多的原子处于表面态,而表面态大多对发光起猝灭作用,导致其发光效率低下。为了克服上述缺点,核/壳结构被应用到半导体纳米材料中并且显示出了十分优越的表面修饰效果。例如,早在 1987 年, Henglein 小组报道以多聚磷酸盐为稳定剂制备了直径在 4~6 nm 之间的 CdS 纳米粒子[5],在其表面沉积一层 $Cd(OH)_2$ 后, CdS 纳米粒子被活化了,其荧光量子效率超过了 50%,且光稳定性比活化前提高了 2 000 倍。随后,有关核/壳结构的 CdSe/ZnS[6], CdSe/CdS[7], CdS/ZnS[8,9], CdSe/ZnSe[10,11]等都有详细的研究。这些研究表明,无机壳层的钝化作用确实可以有效地提高量子效率。最近几年来,人们又把核/壳结构应用到掺杂型纳米半导体粒子的表面修饰中。Cao 等报道了核/壳结构型的 ZnS:Mn/ZnS 纳米粒子,包覆 ZnS 壳层后, Mn 离子的发光强度比原来提高了 7 倍[12]。Choi 小组采用电化学沉积的方法制备了 ZnO 包覆的 ZnS:Ag 纳米颗粒,他们观察到了 ZnS:Ag/ZnO 纳米颗粒的阴极射线发光寿命比原来有了明显的延长,这证明 ZnO 壳层可以有效的阻止 ZnS:Ag 纳米颗粒在电子束的轰击下发生分解[13]。同时, Yang 等报道了核/壳结构的 CdS:Mn/ZnS 纳米粒子在经过紫外光辐照后,这些纳米粒子的表面生成了一层 $ZnSO_4$ 钝化层,发光衰减测试表明了钝化层可以降低 CdS:Mn 表面缺陷的浓度[14]。又有文献报道了对核/壳结构的 ZnS:Cu/ZnS 纳米粒子的研究,作者发现适当厚度的 ZnS 壳层可以提高 Cu 离子的发光强度[15]。在有关核/壳结构的半导体纳米材料中, Mn 离子掺杂的 ZnS 纳米材料是研究的较为广泛的一种材料,已有很多文献报道了采用不同的壳层对 ZnS:Mn 纳米粒子进行表面修饰,如 ZnS:Mn/ZnS[12], ZnS:Mn/ZnO[16,17], ZnS:Mn/CdS[18]等。在文献[16,17]中,作者分别都发现了随着 ZnO 壳层的增厚, Mn 离子的发光逐渐增强,当壳层超过一定的厚度时,发光强度开始逐渐降低,这说明壳层厚度的变化会影响其表面修饰效果。

本文利用水热法制备了 Mn 离子掺杂的 ZnS 纳米粒子(ZnS:Mn),然后利用沉淀法在 ZnS:Mn 纳米粒子表面包覆了不同厚度的 SiO_2 壳层,研究了 SiO_2 壳层厚度的变化对 ZnS:Mn 纳米粒子发光性质的影响。

收稿日期: 2009-03-29, **修订日期**: 2009-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50672089),山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(2006BS04034)和 2008 年教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-08-0511)资助

作者简介: 姜代旬, 1983 年生,中国海洋大学材料科学与工程研究院硕士研究生 e-mail: jiangdaixun@yahoo.com.cn

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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实 验

1.1 水热法制备 ZnS ∶Mn 纳米粒子

称取一定量的 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, CH_3CSNH_2 和 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 放入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 按照填充度为 80 %的量加入体积比为 1 ∶1 的蒸馏水和乙二胺, 然后封闭拧紧, 放入已升温至 200 ℃的鼓风干燥箱中, 在 200 ℃保温 6 min, 然后取出反应釜自然冷却至室温。离心、洗涤、干燥即可得到 ZnS ∶Mn 样品。

1.2 沉淀法制备 ZnS ∶Mn/ SiO_2 纳米粒子

称取 0.2 g 的 ZnS ∶Mn 纳米粒子样品(0.002 mol), 加入到 200 mL 含有 0.000 4 mol 多聚磷酸钠蒸馏水中, 超声分散 2 h, 然后用氨水调节 pH 11, 调节温度至 70 ℃, 在不断搅拌的条件下逐滴滴加正硅酸乙酯(TEOS) (约 10 秒/滴), 滴加完成后, 继续搅拌 30 min。搅拌完成后, 离心、洗涤、干燥即可得到样品。SiO_2 壳层的厚度通过滴加的 TEOS 的量来控制(见表 1)。

Table 1 Dosage of TEOS solution used in forming SiO_2 shells

样品	TEOS/ mL
ZnS ∶Mn/ SiO_2 (0)	0
ZnS ∶Mn/ SiO_2 (2.5)	1
ZnS ∶Mn/ SiO_2 (5)	2
ZnS ∶Mn/ SiO_2 (7.5)	3
ZnS ∶Mn/ SiO_2 (15)	6
ZnS ∶Mn/ SiO_2 (17.5)	7

In the table, 0, 2.5, 5, 7.5, 15 and 17.5 are set as the mole ratios of Zn^{2+} and Si^{2+}, respectively

1.3 测试

用 Hitachi H-7000 型透射电子显微镜(电压: 80 kV)观测样品的形貌和大小; 样品的物相用 D8 ADVANVCE 型 X 射线衍射仪(Cu-Kα辐射, λ = 0.154 178 nm; 扫描速度: 6 °·min^{-1})检测; 用 ESCALABMK II型 X 射线光电子能谱仪(Al-Kα辐射)测定样品的成分; 荧光光谱在 Flurolog-3p 型荧光光谱仪(狭缝宽度: 1 nm; 电压: 950 V; 光源: Xe 灯)上测定。所有测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 1 显示的是不同 SiO_2 壳层厚度的 ZnS ∶Mn/ SiO_2 纳米粒子的 TEM 照片。由图对比可以看出, 与未包覆壳层的 ZnS ∶Mn 纳米粒子相比, 包覆 SiO_2 后, 粒子的电镜照片呈现了明显的核/壳结构, 即 ZnS ∶Mn 纳米粒子表面被一层 SiO_2 所包覆, 同时, 粒子的粒径明显增大, 由未包覆时的 14 nm 增加到 20～30 nm。这给出了 SiO_2 包覆在 ZnS ∶Mn 纳米颗粒表面的直观证据。

图 2 所示的是不同 SiO_2 壳层厚度的 ZnS ∶Mn/ SiO_2 纳米粒子的 XRD 谱图。可以看出, 所有样品的衍射峰都分别对应于立方晶系纯闪锌矿相 ZnS 的(111), (200), (220), (311) 4 个晶面(JCPDS 5-556), 包覆 SiO_2 壳层后, 样品的衍射图谱没有发生明显的改变, 这说明了所包覆的 SiO_2 壳层是一种无定型物质, XRD 测试只能反映出 ZnS 的衍射峰, 因此所有样品的衍射图谱不会发生明显变化。

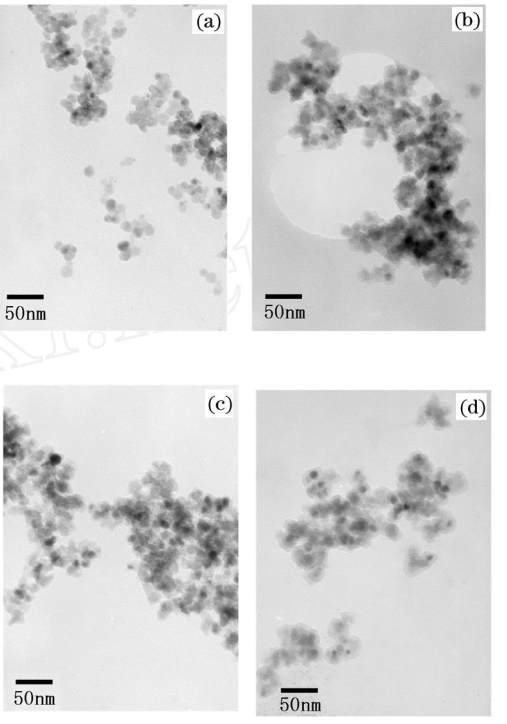

Fig. 1 TEM images of ZnS ∶Mn/ SiO_2 nanoparticles with SiO_2 shells of different thicknesses

(a): ZnS ∶Mn/ SiO_2 (0); (b): ZnS ∶Mn/ SiO_2 (2.5); (c): ZnS ∶Mn/ SiO_2 (5); (d): ZnS ∶Mn/ SiO_2 (7.5)

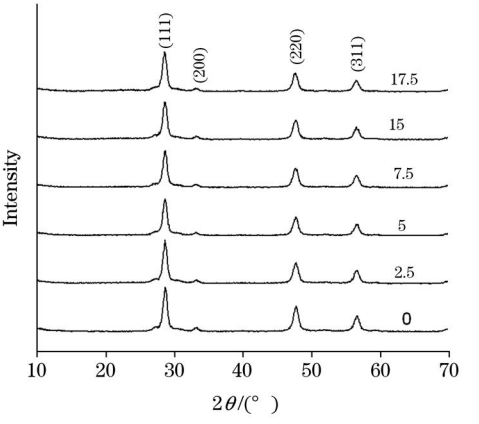

Fig. 2 XRD patterns of ZnS ∶Mn/ SiO_2 nanoparticles with SiO_2 shells of different thicknesses

样品 ZnS ∶Mn/ SiO_2 (0) 与 ZnS ∶Mn/ SiO_2 (2.5) 的 XPS 全谱如图 3 给出。二者对比, 可以发现, 除了原来的 Zn 和 S 等元素, 包覆 SiO_2 壳层后的样品出现了很强的 Si 元素和 O

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

元素的峰，这与 ZnS ∶Mn/ SiO_2 的壳层材料成分是对应的。同时，又进一步对样品 ZnS ∶Mn/ SiO_2 (2.5) 中的 Si，O，S 等元素进行了窄区高分辨扫描，如图 4(a)～(c) 所示。此外，还利用 XPS 的离子溅射技术对 ZnS ∶Mn/ SiO_2 (2.5) 纳米粒子进行了元素含量随着刻蚀时间的变化测试，主要研究了随着刻蚀时间的增加，样品中 O 与 S 的原子比的变化(灵敏度因子，O：2.93，S：1.68)，如图 4(d) 所示。由图可以发现，随着刻蚀时间的增加，O 与 S 的原子比逐渐降低，这与 SiO_2 是包覆在 ZnS ∶Mn 纳米粒子的表面的实验预期是相一致的。O/ S 的原子比变化有力的证明了 ZnS ∶Mn/ SiO_2 核壳结构的存在[16]，与 TEM 测试结果相吻合。

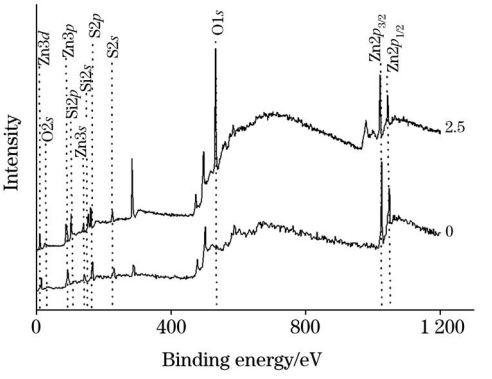

Fig. 3　XPS survey spectra of sample ZnS ∶Mn/ SiO_2 (0) and sample ZnS ∶Mn/ SiO_2 (2.5)

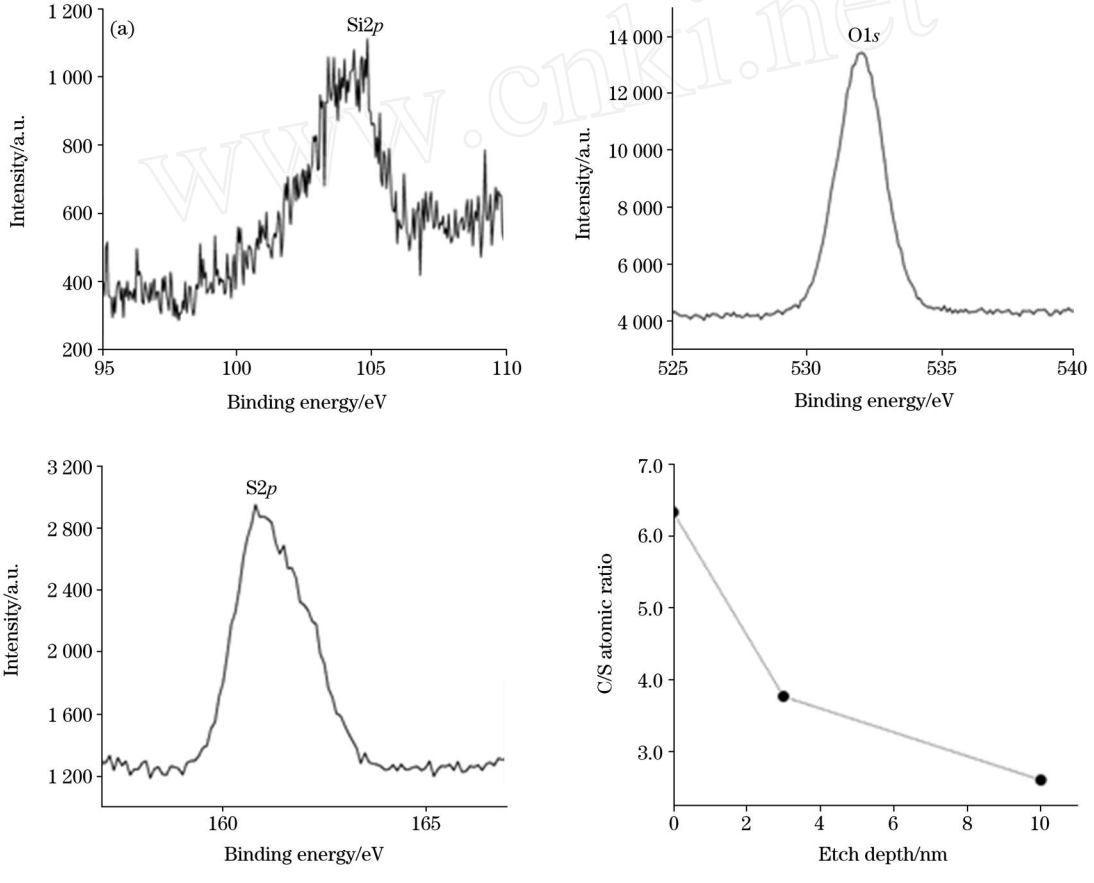

Fig. 4　Finely scanned XPS spectra of Si, O and S and the spectrum of the relative change in O/ S atomic counts ratio with etch depth in sample ZnS ∶Mn/ SiO(2.5)

2.2　发光性质

由图 5 中的不同 SiO_2 壳层厚度的 ZnS ∶Mn/ SiO_2 纳米粒子的发射光谱(激发波长为 350 nm)可以看出，所有样品的发光都在 580 nm，这是属于 Mn 离子的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁发射，表明 Mn 离子成功的掺入了 ZnS 的晶格[19]。包覆 SiO_2 壳层后，Mn 离子的发光强度有很大的提高，随着壳层的增厚，出现了先增强后减弱的现象，在 SiO_2 壳层厚度为 5 的时候，发光强度达到最大，几乎为未包覆壳层样品的 7.5 倍。这是因为 ZnS ∶Mn 纳米粒子具有巨大的比表面积，表面存在大量的缺陷和不饱和的悬键，这些缺陷和悬键可以作为猝灭中心使能量通过无辐射复合的途径释放。在没有壳层时，Mn 离子在纳米粒子内均匀分布，有很大一部分分布在表面，距离表面的猝灭中心近，发光很容易被猝灭，发光强度弱；一方面，SiO_2 壳层的包覆，钝化了粒子表面，减少了作为猝灭中心的缺陷和悬键；另一方面，随着 SiO_2 壳层的增厚，Mn 离子在粒子表面的分布逐渐减少，逐渐增加了其到

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

纳米颗粒表面的距离，减弱了能量由 Mn 向表面猝灭中心的传递，增强了辐射跃迁，因此随着 SiO_2 壳层的增厚，出现了

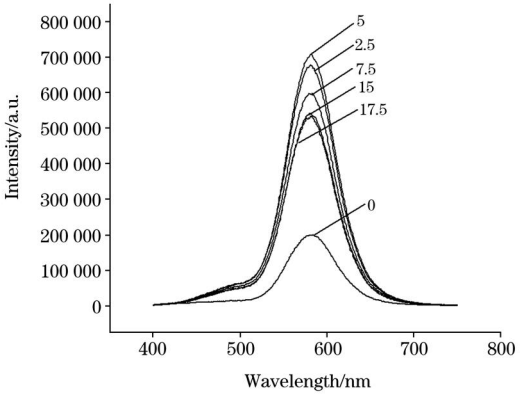

Fig 5 Emission spectra of ZnS :Mn/ SiO_2 nanoparticles with SiO_2 shells of different thicknesses

Mn 离子的发光增强的现象。同时，包覆 SiO_2 壳层使得这些纳米粒子中的发光中心(Mn 离子)的浓度降低，这对 Mn 离子的发光强度有减弱作用。由于 SiO_2 壳层同时具有以上两种相反的作用，因此随着壳层增厚，Mn 离子的发光出现了先增强后减弱的现象。

3 结 论

利用了先溶剂热后沉淀的方法制备了核/壳结构的 ZnS :Mn/ SiO_2 纳米粒子，采用了 TEM，XRD，XPS，PL 等手段对样品进行了表征。TEM 照片和 XPS 测试证明了 SiO_2 包覆在 ZnS :Mn 纳米粒子的表面，即形成了 ZnS :Mn/ SiO_2 核/壳结构。XRD 测试结果表明 SiO_2 壳层是一种无定形结构。包覆 SiO_2 壳层后，Mn 离子的发光强度有很大的提高。由于 SiO_2 壳层同时具有表面修饰作用和降低发光中心浓度的作用，因此随着壳层的增厚，样品中 Mn 离子的发光强度先增强后减弱。

参 考 文 献

[1] Sarkar R, Tiwary C, Kumbhakar P, et al. Physica E, 2008, 40(10): 3115.
[2] Karar N. Solid. State Commun., 2007, 142(5): 261.
[3] Jian W, Zhuang J, Zhang D, et al. Mater. Chem. Phys., 2006, 99(2-3): 494.
[4] Kushida T, Kurita A, Watanabe M, et al. J. Lumin., 2000, 87-89: 466.
[5] Spanhel L, Haase M, Weller H, et al. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(19): 5649.
[6] Lounis B, Bechtel H, Gerion D, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 329(5-6): 399.
[7] Hao E, Sun H, Zhou Z, et al. Chem. Mater., 1999, 11(11): 3096.
[8] Ricolleau C, Audinet L, Gandaisa M, et al. Thin Solid Films, 1998, 336(1-2): 213.
[9] Qi L, Ma J, Cheng H, et al. Colloids Surf. A, 1996, 111(3): 195.
[10] Cumberland S, Hanif K, Javier A, et al. Chem. Mater., 2002, 14(4): 1576.
[11] Reiss P, Bleuse J, Pron A. Nano. Lett., 2002, 2(7): 781.
[12] Cao L, Zhang J, Ren S, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80(23): 4300.
[13] Choi H, Ollinger Mm, Singh R. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(15): 2494.
[14] Yang, H, Holloway P, Cunningham G, et al. Journal of Chem. Phys., 2004, 121(20): 10233.
[15] CAO Li-xin, SUN Da-ke, LIN Ying-xia(曹立新，孙大可，林映霞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2000.
[16] Karar N, Chander H, Shivaprasad S. Appl. Phys. Lettt., 2004, 85(21): 5058.
[17] Jiang D, Cao L, Su G, et al. Nanoscale Res. Lett., 2009, 4: 78.
[18] YAN Gang, LI Dong-mei, SANG Wen-bin, et al(晏 刚，李冬梅，桑文斌，等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2005, 34(3): 509.
[19] Hu H, Zhang W. Opt. Mater., 2006, 28(5): 536.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Synthesis and Photoluminescent Properties of Core/ Shell Structure ZnS ∶Mn/ SiO_2 Nanocrystals

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

Abstract Mn-doped ZnS nanopatricles synthesized by solvothermal method were successfully coated with SiO_2 shells of various thicknesses by hydrolysis reaction of tetraethyl orthosilicate (TEOS). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy images (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the room temperature photoluminescence (PL) spectra. When the ZnS ∶Mn nanoparticles were coated with SiO_2 shells, an obvious increase in particle size and a clear shell of SiO_2 can be observed. The XPS measurement also gave the evidence for the core/ shell structure of ZnS ∶Mn/ SiO_2 nanoparticles. Because the surface modification effect and the decrease in luminescent centers effect are concurrent in the SiO_2 shells, the Mn emission intensity first increased and then decreased with the thickening of the SiO_2 shell. The intensity, which attained its maxium at 5 shell thickness, was as 7 times as that for the bare ZnS ∶Mn nanoparticles.

Keywords ZnS ∶Mn/ SiO_2; Core/ shell structure; Nanoparticles; Luminescence

(Received Mar. 29, 2009; accepted Jul. 2, 2009)

* Corresponding author

敬告读者 ——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文，读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文，欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容；并陆续刊出自 2005 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net