

核壳结构的 ZnS :Cu/ ZnS 纳米粒子的制备及发光性质研究

曹立新, 孙大可, 林映霞

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266003

摘 要 制备了核壳结构的 ZnS :Cu/ ZnS 纳米粒子以及普通的没有壳的 Cu²⁺ 掺杂的 ZnS 纳米粒子, 研究了 ZnS 无机壳层对 ZnS :Cu 纳米粒子发光性质的影响。透射电子显微镜、激发光谱和发射光谱的研究表明, 后加入的 Zn²⁺ 离子在已经形成的 ZnS 核表面生长, 形成 ZnS 壳层; 而适当厚度的 ZnS 壳层可以钝化粒子表面, 减少无辐射复合中心的数目, 抑制表面态对发光的不利影响, 提高 ZnS :Cu 纳米粒子中 Cu²⁺ 离子在 450 nm 左右的发光强度。

主题词 核壳结构; ZnS :Cu; 纳米粒子; 发光

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2000-03

引 言

大量表面态的存在制约着纳米发光材料的发展, 导致纳米材料的发光效率极低, 严重阻碍了纳米发光材料的实用化进程, 因此实现对表面态的控制是提高纳米材料发光效率的关键。通过无机壳层修饰控制表面态, 可以较好地改善纳米材料的发光性能。这方面的研究最早可以追溯到 1987 年, Henglein 等^[1]发现在直径为 4~6 nm 的 CdS 纳米粒子表面沉积一层 Cd(OH)₂ 壳层后, 荧光量子效率和光稳定性都获得了提高。20 世纪 90 年代开始尤其是 1994 年以后, 一些科研工作者对 CdSe, CdTe, ZnSe, HgS, HgTe 等^[2-6]纳米粒子的表面进行了无机壳层修饰, 并研究了修饰前后发光性质的变化。Danek 等^[2]发现 CdSe 纳米粒子表面包上几层 ZnSe 壳层后量子效率提高了两个数量级, 几乎同时 Hines 等^[3]观察到在室温下包覆 1~3 层 ZnS 壳层的 CdSe 纳米粒子的近带边荧光。通过无机壳层修饰提高纳米材料发光性能的研究, 基本集中在对半导体本体发光的研究, 而对掺杂离子发光的研究不多, 佛罗里达大学的 Yang 等^[7]用逆胶束法制得了 CdS :Mn/ ZnS 纳米粒子, 发现以 ZnS 壳层包覆后, CdS :Mn 原来几乎可以忽略的发光峰变得强且锐。本文进行了核壳结构的 ZnS :Cu/ ZnS 纳米粒子的制备, 研究了 ZnS 壳层对 ZnS :Cu/ ZnS 纳米粒子发光的影响。

1 实 验

将 1.8 mL Zn(CH₃COO)₂ 水溶液 (0.02 mol · L⁻¹) 和

0.12 mL Cu(CH₃COO)₂ 水溶液 (0.001 mol · L⁻¹) 以及 60 mL 蒸馏水混合, 用 7 mL CH₃COONa 水溶液 (0.2 mol · L⁻¹) 调节 pH 值至 7~8, 再加入 1.8 mL 多聚磷酸钠溶液 (0.01 mol · L⁻¹), 一段时间后, 逐滴滴加计算量的 Na₂S 水溶液 (0.02, 0.001 mol · L⁻¹) 使 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 反应完全, 得到掺杂 Cu²⁺ 的 ZnS 核。随后, 再加入适量 Zn(CH₃COO)₂ 水溶液 (0.02 mol · L⁻¹), 一段时间后逐滴滴加计算量的 Na₂S 水溶液 (0.02, 0.001 mol · L⁻¹) 使后来加入的 Zn²⁺ 在已经形成的 ZnS 核上反应, 生长成为壳层, 壳层的厚度由后加入的 Zn²⁺ 离子和 S²⁻ 离子的量控制。上述所有实验步骤都在电磁搅拌下进行。本实验的样品 1~6, 核与壳中 Zn²⁺ 离子的物质的量的比分别为: (1 : 0); (1 : 0.5); (1 : 1); (1 : 1.25); (1 : 1.5) 和 (1 : 2)。

2 结果与讨论

ZnS 核生成之后, 由于 S²⁻ 离子是以滴加的方式缓慢加入的, 溶液中 S²⁻ 离子浓度很低, 抑制了再加入的 Zn²⁺ 离子单独生成 ZnS 晶核, 有实验^[8]显示晶核形成之后, 再加入的反应试剂更倾向于在晶核表面反应而使粒子增大, 而不是形成更多同样尺寸的晶核。这就保证 ZnS 在已经形成的 ZnS 核表面继续生长, 凹面优先生长的原则^[9]又保证了足够的 Zn²⁺ 可以在粒子表面生成完整的 ZnS 壳层。

图 1 给出的是样品 1~6 的激发光谱。一般情况下, 对于中心离子掺杂的半导体, 其荧光激发有两个渠道。一是间接激发, 先将电子激发到基质的激发态能级, 能量再由基质传

收稿日期: 2005-09-28, 修订日期: 2006-01-06

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (Q2002B01) 和教育部优秀青年教师资助计划 (教人司 [2003]355) 资助

作者简介: 曹立新, 女, 1968 年生, 中国海洋大学材料科学与工程研究院教授

递给发光中心离子而发光;另一渠道是直接激发发光中心离子的能级。由样品的激发光谱可以看出,对于本实验中的样品,间接激发是更有效的,ZnS 基质吸收能量,再将能量传递给 Cu^{2+} 离子发光中心而发光。从激发光谱可以看出,由样品 1 到样品 6,激发光谱发生红移,激发阈值分别为 317, 323, 326, 328, 328 和 331 nm。对激发有效的吸收带和激发带是一致的,因此同吸收光谱一样,激发光谱也是和纳米粒子的尺寸相关的,也可以根据 Brus 的有效质量近似模型^[10],对粒子尺寸进行估算。ZnS 的电子和空穴的有效质量分别为 0.42 和 0.61, ZnS 的介电常数为 8.0^[11],计算得到样品 1 到样品 6 的粒子直径分别为 3.97, 4.58, 5.02, 5.41, 5.41 和 6.21 nm。可见,随着后加入 Zn^{2+} 离子量的增多,粒子尺寸在增大,证明后加入的 Zn^{2+} 离子是在已经形成的 ZnS 核的表面生长,壳层逐渐增厚,而不是单独成核,这和理论上的推理是一致的。图 2 给出了样品 1 和样品 4 的 TEM 照片,可以看到粒子呈球形,尺寸分别为 3.5 和 7.1 nm 左右,粒子大小与采用有效质量近似模型计算得到的数据略有差别,但是在随着后加入 Zn^{2+} 离子量的增多,粒子尺寸在增大这一点上结论是一致的。

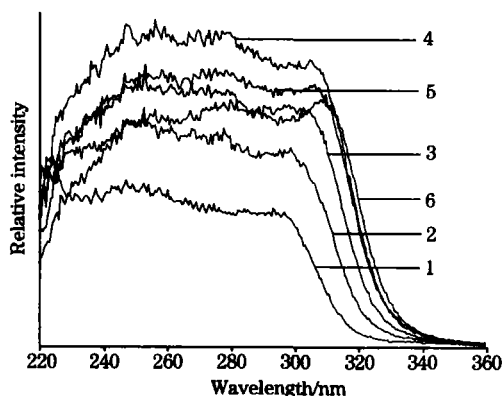


Fig 1 Excitation spectra of samples 1 to 6

Wavelength of maximum emission: 1: 451 nm; 2: 448 nm;
3: 448 nm; 4: 449 nm; 5: 445 nm; 6: 442 nm

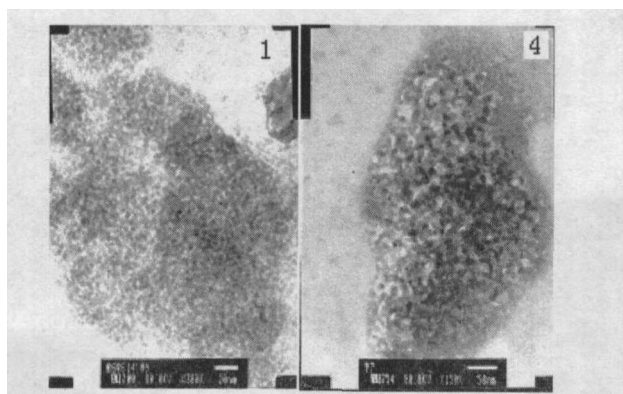


Fig 2 TEM images of sample 1 and sample 4

图 3 给出的是样品 1 到样品 6 的发射光谱,可以看到发光峰位于 450 nm 左右,这与文献报道的 470 nm 有少许不同^[12-16]。一般认为 450 nm 左右的发光是浅施主能级上的电

子跃迁到 Cu^{2+} 的 t_2 能级而产生的。在正四面体场的作用下, Cu^{2+} 的 $3d^9$ 基态发生分裂,在 ZnS 的导带和价带之间形成 t_2 能级和 e 能级。ZnS 基质吸收能量后,价带上的电子跃迁到导带,然后弛豫到杂离子(Cu^{2+})形成的浅施主能级,再通过辐射跃迁到 Cu^{2+} 的 t_2 能级而产生发光。

由发射光谱可以看到,由样品 1 到样品 6,发光峰的强度先增大后减小。样品 1 为无壳的 ZnS :Cu 纳米粒子,其发光强度最低,随着 ZnS 壳层逐渐增厚,发光逐渐增强,到样品 4 发光达到最强,强度大约为样品 1 的 2.5 倍。壳层继续增厚,其发光强度反而开始减弱。总体来看,样品 4,即核与壳中 Zn 的物质的量的比例为 1.25 时发光效果最好。没有壳时, Cu^{2+} 离子在粒子内均匀分布,有很大一部分分布在表面,距离表面猝灭中心的距离近,发光很容易被猝灭,所以发光强度较弱;随着壳层的增厚, Cu^{2+} 离子在粒子表面的分布逐渐减小,最后全部 Cu^{2+} 都位于粒子内部,逐渐增加了 Cu^{2+} 离子到纳米颗粒表面的距离,减弱了 Cu^{2+} 离子向表面猝灭中心的能量传递,而且,随着壳层增厚,粒子尺寸增大,表面猝灭中心的数量也会减少,这都减少了无辐射跃迁的途径,削弱了表面态对于发光的不利影响,会增强发光。另一方面,随着壳层的增厚,同样量的纳米粒子中 Cu^{2+} 离子发光中心的数量会减少,在猝灭浓度以下,这会减弱发光。ZnS 壳层最终是增强发光还是减弱发光,就看这两种因素竞争的结果。开始,随着 ZnS 壳层的增厚,对发光有利的因素占优势,因此 Cu^{2+} 离子的发光是增强的;而壳层增加到一定厚度(样品 4),对发光不利的因素逐渐占了优势, Cu^{2+} 离子的发光开始减弱。这说明 ZnS 壳层可以削弱表面态对发光的不利影响,增强发光,但是 ZnS 壳层的厚度有一个最佳值,并不是越厚越好。

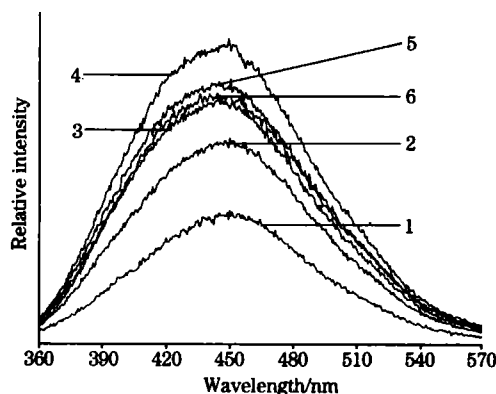


Fig 3 Emission spectra of samples 1 to 6

Wavelength of maximum excitation: 1: 293 nm; 2: 300 nm;
3: 302 nm; 4: 302 nm; 5: 298 nm; 6: 305 nm

3 结 论

制备了 ZnS :Cu/ ZnS 核-壳纳米结构,对其光学性质的研究表明,完整的、适当厚度的 ZnS 壳层可以很好的钝化粒子表面,减少无辐射复合中心的数目,抑制表面态对发光的不利影响,提高材料的荧光发射强度。

参 考 文 献

- [1] Spanhel L , Haase M , Weller H , et al. J. Am. Chem. Soc. , 1987 , 109 : 5649.
- [2] Daneke M , Jensen K F , Murray C B , et al. Chem. Mater. , 1996 , 8 : 173.
- [3] Hines M A , Guyot-Sionnest P. J. Phys. Chem. , 1996 , 100 : 468.
- [4] Harrison M T , Kershaw S V , Rogach A L , et al. Adv. Mater. , 2000 , 12 : 123.
- [5] Gerion D , Pinaud F , Williams S C , et al. J. Phys. Chem. B , 2001 , 105 : 8861.
- [6] TENG Feng , TANG Ai-wei , GAO Yin-hao , et al (滕 枫 , 唐爱伟 , 高银浩 , 等) . Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析) , 2005 , 25 (5) : 651.
- [7] Heesun Y , Paul H H. Appl. Phys. Lett. , 2003 , 82 (12) : 1965.
- [8] Steigerwald M L , Alivisatos A P , Gibson J M , et al. J. Am. Chem. Soc. , 1988 , 110 : 3046.
- [9] YAO Lian-zeng et al (姚连增 , 等) . The Basic of Crystal Growth (晶体生长基础) . Hefei : Press of University of Science and Technology of China (合肥 : 中国科学技术大学出版社) , 1995 . 258.
- [10] Brus L E. J. Chem. Phys. , 1984 , 80 : 4403.
- [11] Liu C X , Liu J X , Xu W. Materials Science and Engineering , 2000 , B75 : 78.
- [12] Xu S J , Chua S J , Liu B , et al. Appl. Phys. Lett. , 1998 , 73 (4) : 478.
- [13] Wang M , Sun L , Fu X , et al. Solid State Commun. , 2000 , 115 : 493.
- [14] Yang P , Lu M , Xu D , et al. Chem. Phys. Lett. , 2001 , 336 : 76.
- [15] Ageeth A B , Joke F , Jaap A B , et al. J. Luminescence , 2002 , 99 (4) : 325.
- [16] Sang W , Qian Y , Min J , et al. Solid State Commun. , 2002 , 121 (9-10) : 475.

Preparation and Luminescence Properties of Core-Shell ZnS : Cu/ ZnS Nano-Particles

CAO Li-xin , SUN Da-ke , LIN Ying-xia

Institute of Materials Sciences and Engineering , Ocean University of China , Qingdao 266003 , China

Abstract Core-shell structured ZnS : Cu/ ZnS nano-particles and Cu^{2+} -doped ZnS nano-particles without any shell were prepared , and the effect of ZnS shell on the luminescence properties of ZnS : Cu^{2+} nano-particles was studied. The observed emission peak at 450 nm was assigned to the recombination of an electron from the shallow delocalized donor levels at the t_2 level of Cu^{2+} . The ZnS shell did enhance the luminescence at 450 nm , which resulted from the reduction of nonradiative recombination sites.

Keywords Core-shell structure ; ZnS : Cu ; Nano-particle ; Luminescence

(Received Sep. 28 , 2005 ; accepted Jan. 6 , 2006)