

微乳液法制备 ZnS—Cu 纳米微粒 及其光学性能表征

Optical Characterization of Copper-doped Zinc Sulfide
Nanoparticles Synthesized in Microemulsion

张韵慧, 李 磊 (天津大学材料学院, 天津 300072)

ZHANG Yun-hui, LI Lei

(Department of materials, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 利用微乳液法制备出 ZnS—Cu 纳米微粒。XRD 表明微粒粒径为 3~5nm, 且为立方晶型结构。在紫外吸收光谱中, ZnS—Cu 纳米微粒吸收峰蓝移。发射光谱表明 ZnS—Cu 纳米微粒产生一个位于 482nm 的绿色发射带。

关键词: ZnS—Cu; 微乳液; 纳米微粒

中图分类号: TB57 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2000) 12-0031-03

Abstract: ZnS—Cu nanoparticles were prepared in microemulsion at room temperature. X-ray diffraction analysis shows that the diameter of the particles is 3~5nm and the particles are cubic crystallites structure. Ultraviolet absorption demonstrates the increased bandgap due to quantum confinement. A green emission band at 482nm can be observed in PL spectrum.

Key words: ZnS—Cu; microemulsion; nanoparticles

过去的十年来, 纳米材料的制备和研究, 揭示了低维“介观”体系许多新的物理现象和人工设计新材料的可能性。半导体纳米材料以其独特的物理性质, 例如量子尺寸效应^[1]、非线性光学行为^[2]、异常的发光现象^[3]而引起国内外广大学者的关注, 从而成为 20 世纪末高新材料的研究热点。1994 年 R. N. Bhargava 首次报道了在 ZnS—Mn 纳米微粒中较高的发光效率和寿命缩短 5 个数量级^[4]。纳米掺杂材料的出现为纳米科学的研究开辟了新的领域, 引起材料科学的广泛兴趣。

ZnS—Cu 体材料具有优越的交直流电致发光性能, 在屏幕显示领域有着广泛的应用, 其光致发光和电致发光的性质已被充分的研究^[5,6]。近年来有关 ZnS—Mn 纳米微粒的制备方法和性质的研究报导较多, 随着人们对掺杂纳米材料研究的不断深入, 对于 ZnS—Cu 纳米微粒的研究也引起了国内外学者的广泛兴趣^[7~9], 但研究制备方法报导较少。本文作者利用微乳液法制备出 ZnS—Cu 纳米微粒, 并观察了其晶体结构、吸收光谱、激发和发射光谱, 探讨了 Cu²⁺ 掺杂 ZnS 的发光机理。

通常制备掺杂发光材料多采用高温煅烧的方法, 制备的材料粒径难以控制。本文采用微乳液体系制备出 ZnS—Cu 纳米微粒, 具有室温操作方便, 且粒径分布均匀的特点。

1 实验方法

将适量的 S-80, T-60 和正己醇加入到汽油中, 电磁搅拌 15min, 再加入适量的去离子水或水溶液, 搅拌 30min 后可得到稳定的微乳液, 体系黄色透明。

按 100:1 的摩尔配比分别将乙酸锌和乙酸铜水溶液加入到配制好的微乳液体系中, 搅拌 10min, 然后向微乳液中滴加新配制的 Na₂S 水溶液 (Zn²⁺ 与 S²⁻ 摩尔比为 1:1), 在电磁搅拌下反应 30min, 即可得到含有 ZnS—Cu 纳米微粒的胶束溶液。然后破乳, 清洗, 真空干燥, 可得到 ZnS—Cu 纳米微粒。

样品的 XRD 实验使用 2038 型自动记录 X-射线分析仪测试。吸收光谱由岛津 UV-365 型紫外-可见分光光度计测定。样品的激发和发射光谱由岛津 RF-540 荧光分光光度计测定。并使用日立 180-80 偏振散曼原子吸收分光光度计测定样品中 Cu 的掺杂量。测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

所制备的 ZnS—Cu 纳米微粒的 X-射线衍射谱如图 1 所示。从图中可以看到有三个衍射峰, 其 2 θ 值分别为 28.6°、48.0° 和 56.8°; 分别对应于 ZnS 的 (111), (220) 和 (311) 衍射, 这些数值基本上和体

材料 ZnS 一致, 表明了所制备的 ZnS Cu 纳米微粒仍然具有体材料 ZnS 的立方晶型结构。根据 Scherrer 公式, 估算 ZnS Cu 纳米微粒的晶粒尺寸约在 3.0 ~ 5.0nm 范围内。

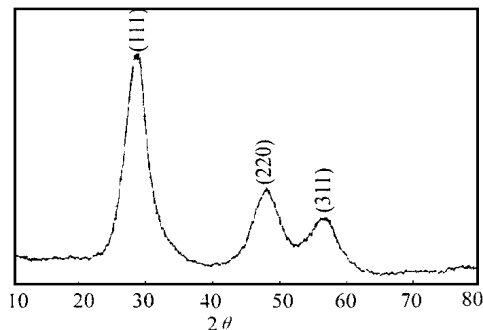


图1 ZnS Cu 纳米微粒的 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ZnS Cu nanoparticles

利用原子吸收光谱测试了 ZnS Cu 纳米微粒中杂质 Cu 的掺杂量, 测定结果发现 0.6292% 的 Cu 被掺杂到纳米微粒中。

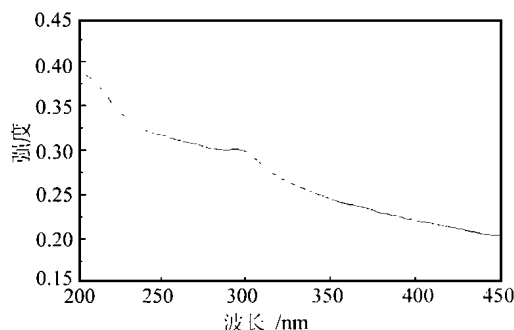


图2 ZnS Cu 纳米微粒的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of ZnS Cu nanoparticles

图2是 ZnS Cu 纳米微粒的 UV 吸收光谱, 吸收峰位置在 298nm (4.169eV) 处。体材料 ZnS 的吸收峰为 340.6nm (3.648eV), 所制备的 ZnS Cu 纳米微粒相对于体材料 ZnS 发生蓝移, 这是量子尺寸效应所引起的。通过吸收峰的蓝移量, 利用 Brus 有效质量模型^[10], 计算出 ZnS Cu 纳米微粒的粒径 4.0nm, 与 XRD 实验得到的粒径基本吻合。

ZnS Cu 纳米微粒的激发和发射光谱图如图 3、图 4 所示。在图 3 中, ZnS Cu 纳米微粒的激发峰为 301nm, 这与其在 ~300nm 处的紫外吸收光谱图相对应 (见图 2)。体材料 ZnS Cu 中 G-Cu 的峰位在 510nm (2.438eV), 纳米微粒中 Cu²⁺ 相应的发光峰 (G-Cu) 位置在 482nm (2.578eV), 相对于体材料中 G-Cu 的发光峰蓝移了 28nm (0.14eV)。

Cu 掺杂 ZnS 材料的发光机理不同于 ZnS Mn, 目前还没有一个统一的模型来解释 ZnS Cu 材料的所有发光的现象。在体材料 ZnS Cu 中, 有两个比较显著的发射带, 即蓝色发射带和绿色发射带^[11, 12]; 近来又有人报导发现橙红色发射带^[13]。而在 ZnS Cu 纳米微粒中, 发现蓝色或绿色发射带, 另外发射峰也有单一^[7, 8]和双重峰^[9]两种。

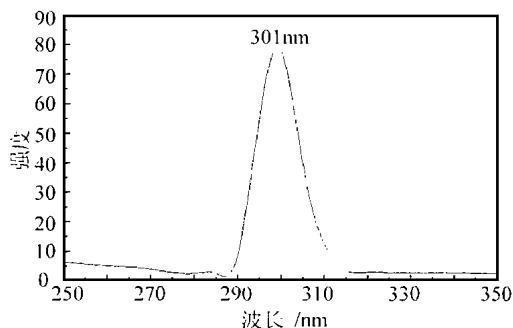


图3 ZnS Cu 纳米微粒的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of ZnS Cu nanoparticles

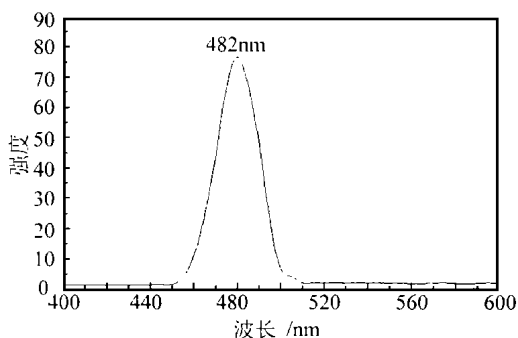
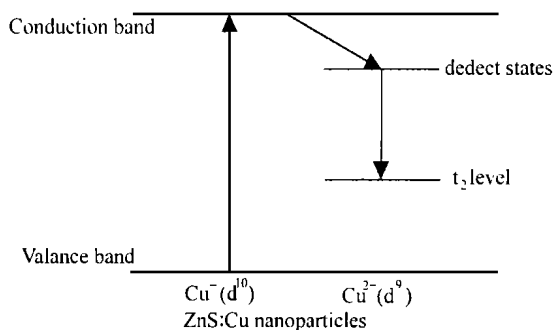


图4 ZnS Cu 纳米微粒的发射光谱

Fig. 4 Emission spectrum of ZnS Cu nanoparticles

实验中观察到 ZnS Cu 纳米微粒的激发峰为 482nm, 对应于绿色发射带, 且为单一发射峰。绿色发光是由于在 ZnS 带隙中, 电子从 ZnS 的缺陷态 (defect states) 跃迁到 Cu²⁺ (d9) 的 t₂ 能级所造成的。跃迁示意图如下表示:



另外, 实验中还发现 ZnS Cu 纳米微粒的激发强度明显的比 ZnS Mn 纳米微粒的激发强度大。这是因为在 ZnS Mn 纳米微粒中仅有一种辐射复合, 但在 ZnS Cu 纳米微粒中却有二种辐射复合, 因而 ZnS Cu 纳米微粒的激发强度比 ZnS Mn 纳米微粒的激发强度大。

3 结论

使用微乳液法成功地制备出粒径为 3.0 ~ 5.0nm 的 ZnS Cu 纳米微粒。微粒尺寸均一, 晶体结构为立方晶型。由于量子尺寸效应的作用, 吸收峰和激发峰的位置相对于体材料 ZnS 均发生蓝移。发射光谱结果表明 Cu²⁺ 进入到纳米 ZnS 基质中的 Zn²⁺ 格位上, 并作为绿色发光中心存在。

参考文献

[1] Rama K M V, Friesner R A. J Chem Phys, 1991, 95: 8309.
[2] Huang H H, Yan F Q, Kek Y M, et al. Langmuir, 1997, 13: 172.
[3] Spanhel L, Hnase M, Weller H, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109: 5649.

* * * * *

(上接第 30 页)

$$X=\sum XdN/\sum XdN$$

(10)

式中 dN 为某一区间的粒子数。由式 (10) 计算得到 6 号样品的重均平均粒子大小为 $0.22\mu\text{m}$, 9 号样品为 $0.27\mu\text{m}$ 。可见不论粒子的数均粒径大小还是重均粒径大小, 6 号样品都要小些。

3 结论

用球磨法制备了氧化锑/高岭土复合阻燃微粉。经复合后, 高岭土结构变化的起始温度降低, 在较低的温度区间进行脱结构水和层间水, 复合粉中 Sb₂O₃ 的含量的多少亦影响高岭土结构变化的起始温度。高岭土与氧化锑的化合反应在一个较窄的温度范围内进行。与单一的 Sb₂O₃ 相比, 复合微粉中 Sb₂O₃ 的结构变化在一个较窄的温度范围内很快完成, Sb₂O₃ 的熔化温度亦变小。对 Sb₂O₃ 而言, 掺杂高岭土量大时, 化合反应的活化能 E 变小, 频率因子 A 变大, 复合反应为 0 级反应。复合微粉大多处于 $0.20\mu\text{m}$ 以下, 增加球磨时间可望增强复合反应程度。

[4] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Phys Rev Lett, 1994, 72: 416.
[5] 固体发光 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1976.
[6] Fisher A G. J Electrochem. Soc, 1963, 110: 733.
[7] Que Wenxiu, Zhou Y, Lam Y L, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73: 2727.
[8] Khosravi A A, Deshpands S K, Bhagwat U A, et al. Appl Phys Lett, 1995, 67 (18): 30.
[9] 李丹, 刘俊业, 孟继武, 等. 发光学报, 1998, 19 (1): 85.
[10] Rossetti R, Hull R, Gibson J M, et al. J Chem Phys, 1985, 1: 552.
[11] Shionoya S. Luminescence of Inorganic Solids [M]. edited by Goldberg P, Academic, New York, 1966, 229.
[12] Curie D. Luminescence in Crystals, Methuen & Co, London, 1963, 114.
[13] Peka P, Schulz H. J Physical B, 1994, 193: 57.

收稿日期: 2000-06-05; 修订日期: 2000-10-20

作者简介: 张韵慧 (1945-), 女, 天津大学材料学院教授。先后主持和完成了多项省、部级科研项目, 获得省、部级科技进步奖三项。联系地址: 天津大学材料学院 (300072)

本文编辑: 解宏

参考文献

[1] 尹荔松, 危韧勇, 周歧发等. Sb₂O₃阻燃超细粉的制备和阻燃特性研究 [J]. 材料工程, 1999, 12: 9-12.
[2] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂等. 高岭土精细化处理 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (5): 110-111.
[3] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂等. 超细 Sb₂O₃ 微粉的合成与阻燃特性 [J]. 中山大学学报论 (自然科学版), 1998, 37 (4): 102-106.
[4] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂等. 焙烧高岭土的相变研究 [J]. 光谱实验室, 1998, 15 (3) 7-11.
[5] 于伯龄, 姜胶东编著. 实用热分析 [M]. 纺织工业出版社, 1990: 138-147.
[6] T. 艾伦著. 喇华璞, 童三多, 施娟英译. 颗粒大小测定 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社. 1984, 8

致谢: 感谢广东省重点攻关项目资助 (99-019-422288), 同时感谢中山大学测试中心林木良老师在热分析方面给予的热情指导。

收稿日期: 2000-05-10

作者简介: 尹荔松 (1971-) 男, 助教, 硕士, 主要从事无机非金属材料制备及其性能研究方面的工作。联系地址: 中南大学铁道校区信息院 (410075)。

本文编辑: 杨雪