

两种发光中心掺杂的 ZnS 纳米微晶研究*

金 炎 金 蕾 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学嘉定校区材料科学与工程学院 上海 201800)

摘 要

利用 Na_2S 溶液沉淀法制得了 Mn^{2+} 及 Cu^{2+} 掺杂的 ZnS 纳米微晶. 用 X 射线衍射测定了微晶的结构及计算了晶粒尺寸. 分析了量子尺寸效应造成的光学特性的变化. 讨论了 ZnS 纳米微晶中不同类型发光中心的不同发光行为.

关 键 词 纳米微晶, 掺杂, 量子尺寸效应, 弛豫寿命

分 类 号 TF 123

1 引言

掺杂的纳米半导体微晶, 表现出不同于体材料的发光特性, 有希望发展成为一种高亮度的发光材料^[1], 引起了人们的兴趣. 本文报道了 Mn 和 Cu 两种不同类型发光中心掺杂的 ZnS 纳米微晶的制备, 对它们的结构及主要发光特性作了较为详细的研究.

2 实验

掺杂微晶粉末是通过 Na_2S 溶液沉淀法得到的. 在可溶性的无机 Zn 盐, 如 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 中按一定比例混入含有掺杂离子的可溶性盐一起溶解(溶剂可用去离子水或甲醇), 另外可加入甲基丙烯酸作分散剂. 然后逐滴缓慢加入等量 Na_2S 溶液. 同时快速搅拌. 所得粉末清洗、烘干.

晶体结构及晶粒大小用日本理学电机会的 D/max-IIIC 型 X 射线衍射仪进行测量. 用日立 850 荧光分光光度计测量了样品的激发光谱和发射光谱. 使用 YAG 四倍频激光器、快速存储示波器测量了发光的弛豫.

3 结果和讨论

体 ZnS:Mn 中, Mn^{2+} 替代 Zn^{2+} 格点位置, 具有体 ZnS 的闪锌矿结构, 其 X 射线衍射谱如图 1(a) 所示. 从图中可以看出, 体 ZnS:Mn 的三个最强峰的 2θ 值分别为 28.54° 、 47.54° 和 56.38° , 分别对应于 (111)、(220) 和 (311) 晶面. 而制得的 ZnS:Mn 微晶的 X 射线衍射谱如图 1(b) 所示, 它同样具有这三个特征峰, 只是 2θ 值稍有些不同, 分别为 28.52° 、 47.76° 和 56.62° . 这表明 ZnS:Mn 微晶仍然具有同体材料一致的晶体结构, 掺杂微晶的尺寸减小, 导

* 1997-03-21 收到初稿, 1997-04-14 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (19574032)

致的晶格畸变加剧, 只是造成了结构的微小变化, 并无本质变化. 另外, ZnS:Mn 微晶相比于其体材料而言, 衍射峰明显宽化, 这是微晶尺寸小造成的.

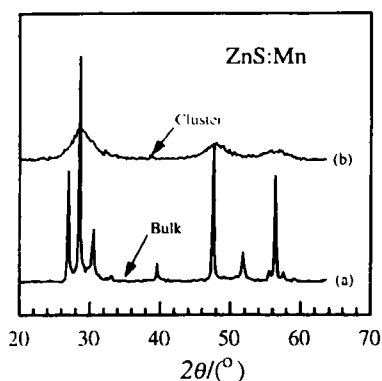


图 1 体 ZnS:Mn(a) 和 ZnS:Mn 微晶 (b) 的 X-ray 衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of bulk ZnS:Mn (a) and ZnS:Mn cluster (b)

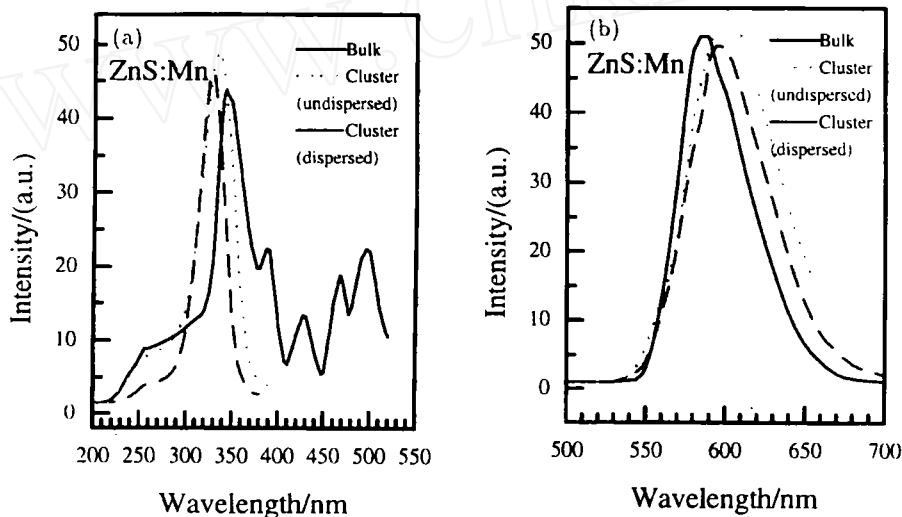


图 2 不同晶粒尺寸的 ZnS:Mn 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig.2 Excitation spectra taken at 590nm (a) and emission spectra excited with maximum excitation value light (b) from the ZnS:Mn clusters with different size

图 2(b) 是上述样品的发射光谱. 已知体 ZnS:Mn 的发射峰位于 585nm, 它是 ZnS 中 Mn^{2+} 的发光, 来自 ZnS 到 Mn^{2+} 的能量传递, 对应于 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1 - {}^6A_1$ 跃迁. 而不加分散剂和加分散剂制得的 ZnS:Mn 微晶的发射峰位置, 分别位于 598nm 和 595nm, 相比于体材料红移了. 这一红移的产生将在后面再作讨论. 从发射光谱还可以看到, 随着晶粒尺寸的减小, 发射谱带展宽. 这主要是因为随晶粒尺寸的减小, 微晶的尺寸和形状分布不一, 不同尺寸和形状的微晶中 Mn^{2+} 所处的晶场有起伏造成的.

在用 Na_2S 溶液沉淀法制备 ZnS:Mn 微晶过程中, 我们将实验分为两组, 一组在制备过程中不加分散剂, 另一组加分散剂. 它们同体 ZnS:Mn 的激发和发射光谱示于图 2. 从图 2(a) 激发光谱可以看出, 体 ZnS:Mn 的带间激发位于 342nm. 而两组 ZnS:Mn 微晶的带间激发分别位于 338nm(未加分散剂)和 327nm(加分散剂), 它们相比于体材料, 带间激发都蓝移了. 并且, 加入分散剂的比不加分散剂的微晶带间激发蓝移更大. 可见, 加入分散剂得到的微晶尺寸小, 晶粒越小, 禁带宽度越大, 激发峰越蓝移^[2], 这正是量子尺寸效应的表现. 另外, 从激发光谱还可看到, 体材料中的一些低能激发带在微晶中却消失了.

在 Mn^{2+} 的光发射过程中, 电子处于激发态的寿命直接会影响到发光的效率. 我们发现, ZnS:Mn 微晶的 $^4T_1 - ^6A_1$ 跃迁的驰豫时间显著缩短. 图 3 显示了 ZnS:Mn 体材料和微晶的发光衰减情况. 从图中可以看出, 体材料的发光衰减时间为 $10\mu\text{s}$. 而我们制备的 ZnS:Mn 微晶的发光衰减有一快一慢两部分组成, 快成分 10ns , 慢成分 $10\mu\text{s}$. 其中, 慢成分可能是由于所制微晶中部分晶粒过大造成的, 属于体材料的性质, 快成分才是微晶真正的发光衰减寿命. 由此可见, ZnS:Mn 纳米微晶中 Mn 发光的驰豫时间缩短了好几个数量级, 这有利于发光效率的提高. 对于这一现象, 可能是由于随着晶粒尺寸减小, ZnS 的 sp 轨道与掺杂过渡金属的 d 轨道杂化效应加剧, 从而导致了驰豫时间的缩短 [3]. 除了掺 Mn 的 ZnS 微晶, 我们还利用 Na_2S 溶液沉淀法制备了掺 Cu 的 ZnS 微晶. 图 4 给出了 ZnS 体材料及 ZnS:Cu 微晶的 (220) 晶面的衍射峰, 从中同样可看到衍射峰的宽化和少量位移, 类似于 ZnS:Mn 微晶, 这里不再多述. 据 Scherrer 公式计算, 此 ZnS:Cu 微晶的尺寸为 4.0nm 左右. 它的激发和发射光谱如图 5 所示. 从中可以看到, 带间激发峰位于 320nm , 发生了蓝移, 这与 ZnS:Mn 微晶的情况类似. 另外, 除了带间激发以外, 420nm 附近还有一个激发带, 这可能是由于价带电子被激发到 S^{2-} 空位造成的缺陷能级上引起的 [4]. 从发射光谱来看, ZnS:Cu 微晶发射峰 (510nm) 相比于其体材料 (峰值为 520nm), 也出现了蓝移, 这跟 ZnS:Mn 微晶发射的红移恰好相反.

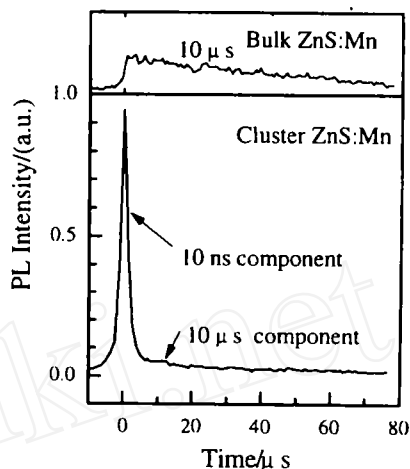


图 3 ZnS:Mn 体材料及微晶中 Mn^{2+} 发光的衰减

Fig.3 The time decay of the emission from bulk ZnS:Mn and ZnS:Mn cluster

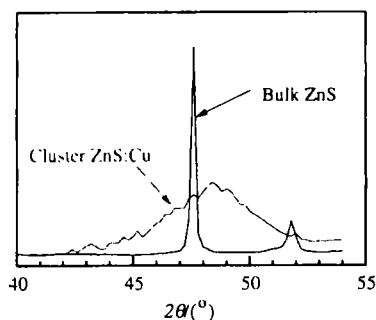


图 4 ZnS 体材料和 ZnS:Cu 微晶的 X-ray 衍射谱 (部分)

Fig.4 Part of the X-ray diffraction pattern of bulk ZnS and ZnS:Cu cluster

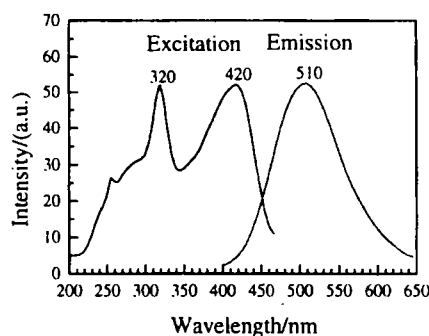


图 5 ZnS:Cu 微晶的激发光谱和发射光谱

Fig.5 Excitation spectra taken at 510nm and emission spectra excited with 320nm light from ZnS:Cu cluster

前面已经指出, ZnS:Mn 和 ZnS:Cu 纳米微晶发射光谱变化上的不同, ZnS:Mn 微晶的

发射峰位置相比于体材料红移,而 ZnS:Cu 则是蓝移.正是这两类材料中发光中心的性质造成的. ZnS:Mn 微晶中, ZnS 带间激发形成激子,激子经无辐射驰豫到 Mn 中心,然后复合发光.其中, Mn 是分立发光中心,因此,发射的波长主要取决于 Mn 的 ${}^4T_1 - {}^6A_1$ 的能量差.由于微晶中量子限域作用的增强,导致 ZnS 的 sp 轨道与掺杂过渡金属的 d 轨道杂化效应增强,这就相当于晶场作用的加强.根据过渡金属离子 Tanabe-Sugano 晶场理论, Mn^{2+} 的第一激发态 4T_1 的能量随晶场强度的增加而下降,而 Mn^{2+} 的基态 6A_1 不随晶场强度而变化,因而, 4T_1 和 6A_1 间的能量间隙减小了,造成发射的红移.而 ZnS:Cu 微晶中, ZnS 基质价带电子被激发到导带及缺陷定域能级上(分别对应于激发光谱的 320nm 和 420nm 激发峰),导带电子经无辐射驰豫到缺陷能级,然后和 Cu 的受主能级复合发光. Cu 是复合发光中心,因此,禁带宽度增加的同时也提高了跃迁能级间的能量,造成发射的蓝移.

4 结论

用 Na_2S 溶液沉淀法制备了 ZnS:Mn 和 ZnS:Cu 纳米微晶. X-ray 衍射表明,这些纳米微晶具有体 ZnS 的晶体结构.观察到了微晶的量子尺寸效应:晶粒越小,激发光谱越蓝移.而两种不同发光中心掺杂的 ZnS 纳米微晶的发射光谱的变化是不同的:对于分立中心发光的 ZnS:Mn 微晶而言,它的发射谱相比于体 ZnS 红移了;而对于复合中心发光的 ZnS:Cu 微晶来说,发射谱同激发谱一样相比其体材料蓝移了.另外,微晶 ZnS:Mn 的发射衰减时间大大缩短.

参 考 文 献

- 1 Bhargava B N, Gallagher D, Welker T. *J. Luminl*, 1994, **60 & 61**: 275-280
- 2 Brus L. *J. Phys. Chem*, 1986, **90**: 2555-2558
- 3 Bhargava B N, Gallagher D, Hong X, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72 (3)**: 416-419
- 4 Khosravi A A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67 (18)**: 2702-2704

Two Various Element Doped ZnS Cluster

JIN Yan JIN Lei JIANG Xue-Yin ZHANG Zhi-Lin XU Shao-Chong

(School of Materials Sci. and Eng., Shanghai Univ. Shanghai 201800 China)

Abstract

Manganese-doped zinc sulfide and copper-doped zinc sulfide were prepared by a chemical precipitation method. The structures and sizes of these clusters were detected by X-ray diffraction. Photoluminescence measurements demonstrate some changes in optical property due to quantum size effect, such as excitation blue shift with size decreasing and faster decay time. The mechanisms of various luminescent centers in zinc sulfide cluster were discussed.

Key words cluster, dope, quantum size effect, time decay