

水热法合成 ZnS : Au, Cu 超细 X 射线发光粉

新梅^{1,2}, 曹望和¹

1. 大连海事大学光电子技术研究所, 辽宁 大连 116026
2. 大连民族学院理学院物理系, 辽宁 大连 116600

摘要 报道了水热法合成的高强度 ZnS : Au, Cu 超细 X 射线发光粉及其光致发光(PL)和 X 射线激发发光(XEL)的光谱特性。200 °C 水热处理 12 h 直接合成样品的纳米晶粒约 15 nm, 尺寸分布窄, 分散性好, 具有纯立方相的类球形结构。氩气保护下 1 000 °C 焙烧 1 h 后的样品存在一定的团聚, 但团聚后尺寸为 1~2 μm, 为超细 X 射线发光粉, 此时样品为纯六角相的类球形为主的结构。所有样品的 PL 和 XEL 光谱均为宽带谱, 水热法直接合成样品的 XEL 强度最强时, 样品的 Cu/Zn, Au/Cu 比值分别为 3×10^{-5} 和 2。在此比值条件下, 1 000 °C 焙烧 1 h 样品的 XEL 发光最强, 此时其 2 个峰值分别位于 445 和 513 nm, 且与未焙烧前相比强度增强了 10 倍左右。另外通过比较 PL 光谱与 XEL 光谱特性, 讨论了 PL 和 XEL 光谱的发光机理和其不同的激发机制。

关键词 ZnS : Au, Cu; 水热法; X 射线激发发光

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2272-04

引言

1896 年, Pupin 首先提出了 CaWO₄ 这种闪烁体材料, 它在 X 射线增感屏中已沿用了 70 年。随后人们制备了其他的具有较强 X 射线吸收的高密度 X 射线发光粉, 如 YTaO₄, Gd₂O₂S, LaOBr 等。其中硫氧化物掺稀土荧光粉具有更大的密度、更强的 X 射线吸收以及更高的 X 射线到可见光的转换效率而倍受人们关注^[1-5]。近年来, 人们又开展了硫化物基质 X 射线材料的研究, Kandarakis 等^[6-8] 的研究表明, X 射线发生器管压低于 50 keV 时, ZnSCdS : Ag 和 ZnS : Cu 等硫化物荧光粉相对 Gd₂O₂S : Tb 具有更高的发光效率。在商用上, 一般都是通过固相法制备 X 射线荧光粉。虽然传统的固相法合成的发光粉发光效率较高, 但存在尺寸较大, 需要多个繁杂的步骤, 制备过程较难控制等问题。为了制备出发光效率高, 尺寸小(<5 μm)且分布窄, 球形的荧光粉, 以便其制成屏后, 具有高的分辨率, 除了固相法之外可尝试采用其他合成法, 如燃烧法, 溶胶-凝胶法, 共沉淀法^[9-15] 等。水热法是制备纳米材料的有效途径, 在低温条件下(<240 °C)可制备 ZnS 与 CdS 纳米晶体^[16-20]。由于 ZnS : Au, Cu 在紫外激发下具有高强绿色发射而使其有可能在医疗成像等领域中有潜在的应用。然而目前为止还未见到用水热法制备的

ZnS : Au, Cu 用于 X 射线激发荧光粉方面的报道。本文研究了水热法合成的 ZnS : Au, Cu 纳米晶体在不同的焙烧温度下的 PL 和 XEL 光谱特性, 并获得了高发光强度的超细发光粉, 分别采用 XRD 和 TEM 对样品进行了表征。

1 实验

1.1 X 射线发光粉的制备

所有的反应物均为试剂级。将定量的 ZnCl₂ (0.38 mol · L⁻¹), CuCl₂ (0.0027 mol · L⁻¹), AlCl₃ (0.004 mol · L⁻¹) 水溶液混合在一起, 混合液中 Cu/Zn 摩尔比为 3×10^{-5} , Au/Cu 摩尔比为 2。将此混合溶液在磁力搅拌器搅拌下滴加到一定量 0.4 mol · L⁻¹ 的 (NH₄)₂S 水溶液中 (S/Zn=3), 此时产生白色的沉淀物, 用盐酸调节混合溶液的 pH 值为 4.0, 产生的白色沉淀物经离心后放入 50 mL 的高压釜中, 溶剂为水, 200 °C 加热 12 h, 离心后用去离子水清洗数次后放入电热恒温干燥箱中 60 °C 干燥, 干燥后粉末呈淡黄绿色, 此样品为直接合成样品。后续热处理是将此直接合成样品放入石英管中, 分别在 900, 1 000 和 1 100 °C 温度下焙烧 1 h, 焙烧过程中通入氩气保护, 此样品为焙烧后样品。

1.2 测试分析

纳米晶体的结构用 XRD-6000 型 XRD (日本岛津公司)

收稿日期: 2008-06-16, 修订日期: 2008-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(10374011)和大连民族学院青年基金项目资助

作者简介: 新梅, 女, 1971 年生, 大连民族学院理学院物理系讲师 e-mail: xi nmei_dl@126.com

技术表征。可估算出粒子平均尺寸及晶相,粒子的尺寸和形貌由 Tecnai G2 20 型 TEM(欧洲)进行表征。采用 F4500 荧光光谱仪(日本日立有限公司)测量样品的 PL 和 XEL 光谱,激发源分别为 Xe 灯和外加的 X 射线源(1~2 mA 可调)。测 PL 光谱时,入射狭缝为 1.0 nm,出射狭缝为 1.0 nm,管压 700 V。测 XEL 光谱时,X 射线源电流为 1.6 mA,管压 30 kV。所有测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构和形貌

图 1 所示为 Cu/Zn 摩尔比为 3×10^{-5} , Au/Cu 为 0.5 时, ZnS: Au, Cu 发光粉水热法直接合成的样品及合成后的样品分别在 900, 1 000, 1 100 °C 焙烧后的 XRD 图,室温下水热法直接合成的 ZnS: Au, Cu 如图 1(a)所示,具有稳定的立方相心结构,且与标准的立方相 ZnS JCPDS No. 5-0566 完全相符。以 C(111)线宽为准,由谢乐公式 $D = 0.89\lambda / B \cos\theta$ 估算粒子平均尺寸,大约为 11.6 nm。而由水热法直接合成的样品在通氩气保护下,不同的温度焙烧 1 h 后的样品的 XRD 表明,样品在 900 °C 时已全部转为六角相结构,与标准的 JCPDS NO. 36-1450 较好相符。经过水热处理的样品的相转换温度远远低于块体材料的相转换温度 1 020 °C。这是由于纳米粒子具有较大的表面张力。

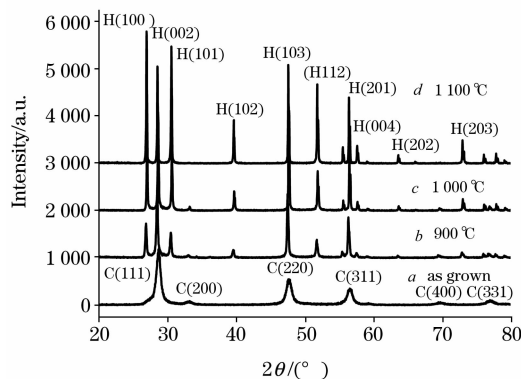


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples at Cu/Zn = 3×10^{-5} , Cu/Al = 0.5

a: Hydrothermal treatment at 200 °C for 12 h;

b: Baked in Ar at 900 °C for 1 h;

c: 1 000 °C for 1 h; d: 1 100 °C for 1 h

图 2(a)所示为水热法处理 12 h 后大量 ZnS: Cu, Al 纳米晶体的透射电镜图。可看出纳米晶体的粒径为 15 nm 左右,尺寸分布窄,且形貌为类球形。由同样方法合成的 ZnS: Au, Cu, 由其 XRD 估算的尺寸与 ZnS: Cu, Al 基本相等,因此可判断其粒径也为 15 nm 左右。图 2(b)所示为水热直接合成的样品在通氩气保护下,1 000 °C 焙烧 1 h 样品的 TEM 图。由于一次样品粒径为 15 nm,其表面势较高,后续焙烧时较易团聚,团聚后粒子尺寸为 1~2 μm,但还是属于超细粒子,形貌以球形为主。

2.2 光谱分析

图 3 为 200 °C 水热处理 12 h 样品在 Au/Cu=2, 对应不同 Cu/Zn 比值的 XEL 光谱比较图。由图可见,在 Cu/Zn=0.000 03 时发光最强。内插图 为 Cu/Zn=0.000 03, 不同 Au/Cu 摩尔比时的 XEL 光谱比较图。发光谱为宽带谱,波长范围 400~600 nm。在 Au/Cu=2 时发光最强,此时峰值波长在 459 nm。因此对最佳条件即 Cu/Zn=0.000 03, Au/Cu=2 的样品进行了后续的热处理,以便得到更好的发光效率。同时我们发现随着 Cu²⁺ 摩尔比的增加其峰值波长红移(当 Cu/Zn 分别为 0.000 003, 0.000 03 和 0.000 3 时对应峰值波长分别在 457, 459 和 476 nm)。

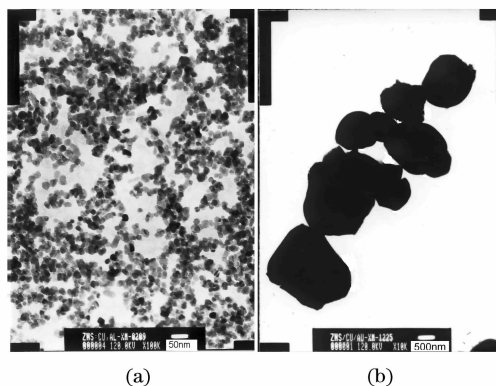


Fig. 2 (a): TEM images of ZnS: Cu, Al nanoparticles directly synthesized by hydrothermal method; (b): TEM images of ZnS: Au, Cu sample with hydrothermal treatment at 200 °C for 12 h then baked in Ar at 1 000 °C for 1 h

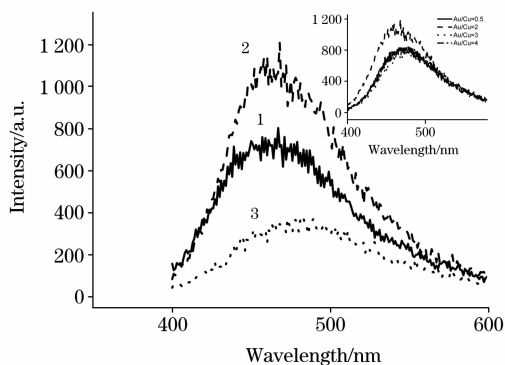


Fig. 3 Comparison of XEL spectra of direct synthesized samples with Au/Cu=2, at different ratio of Cu/Zn; Inset: the comparison between XEL spectra of direct synthesized samples with Cu/Zn=0.000 03, at different ratio of Au/Cu

1: Cu/Zn=0.000 003; 2: Cu/Zn=0.000 03; 3: Cu/Zn=0.000 3

图 4 为在 Cu/Zn=0.000 03, Au/Cu=2 时水热直接生成的样品在通氩气保护下,900, 1 000 和 1 100 °C 下焙烧 1 h 的样品在 343 nm 紫外激发下 PL 光谱比较。由图可见,发射谱为宽带谱,主要的发射波长范围在 400~600 nm,出现了蓝光和绿光两个峰值。蓝光较弱绿光较强,在焙烧温度为

900 °C 时发光最强, 此时绿光的峰值波长在 529 nm, 正处于人眼敏感波段的绿光发射, 用肉眼能观察到明亮的绿光。图 5 为在 Cu/Zn=0.000 03, Au/Cu=2 时水热直接生成的样品在通氩气保护下, 900, 1 000 和 1 100 °C 焙烧 1 h 时样品的 XEL 光谱图比较。由图可见, XEL 光谱仍为宽带谱, 主要发射波长范围为 400~600 nm。焙烧温度为 1 000 °C 时发光最强, 此时出现的两个峰值波长分别在 445 和 513 nm。对样品的 PL 与 XEL 光谱进行比较可发现光谱形状基本相近, 说明其发光机理相同。但 XEL 光谱与 PL 光谱的峰值位置、样品最佳条件及峰值强度之间存在较大差异。分析其发光机理, 宽带谱主要是由不同间距的 DA(施主受主)对 Gauss 带叠加的结果。其中蓝光属于 Au²⁺ 发光中心俘获电子和 Zn²⁺ 空缺俘获空穴的复合发光, 绿光发射属于 Au²⁺ 俘获电子与 Cu²⁺ 俘获空穴复合发光。PL 光谱与 XEL 光谱的差异主要是由于它们的激发机制不同导致。紫外激发过程是紫外线能量直接与表面处的发光中心作用, 而 X 射线激发过程则是 X 射线能量与整个基质材料产生的电子和空穴及激活剂作用, 尤其是对内部发光中心的作用。随着焙烧温度的增大, 更多的激活剂离子掺入到基质晶格内部, 从而更有效地被 X 射线激发。PL 光谱中, 焙烧温度为 900 °C 时发光最强, 说明此时表面处激活剂浓度是最佳的。对 XEL 光谱, 最佳温度是 1 000 °C, 此时晶格内部激活离子的密度处于最佳状态, 随着温度的进一步升高, 激活离子掺入内部的密度也增大, 发生了浓度猝灭, XEL 强度随之降低。另外在图 3(b) 中发现随着 Cu²⁺ 摩尔比的增加, XEL 光谱红移。在我们前面的工作中已提出, 随着 Cu²⁺ 的比例增加, 纳米粒子的尺寸随之减小。由于纳米粒子的表面效应, 掺入 ZnS 基质晶格内部的发光中心的分布趋于表面, 导致复合发光中心间的距离减小, XEL 光谱红移。而此红移现象又与上述激发机制是相符的。

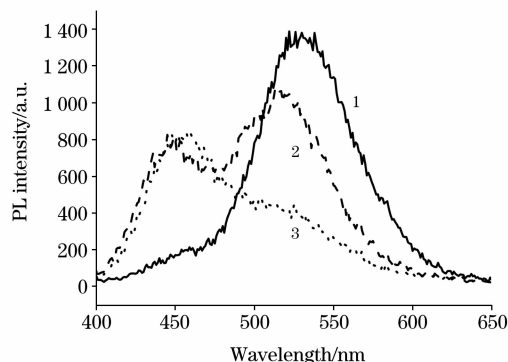


Fig. 4 Comparison of the PL emission (Emi: $\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$) spectra of samples with Cu/Zn=0.000 03 and Au/Cu=2, baked in Ar at 900, 1 000 and 1 100 °C, respectively, Exc: 1.0 nm, Emi: 1.0 nm

1: 900 °C; 2: 1 000 °C; 3: 1 100 °C

图 6 为对应 Cu/Zn=0.000 03, Cu/Au=0.5 时样品在 200 °C 水热处理 12 h 的样品与在相同摩尔比条件下的样品在 200 °C 下水热处理 12 h 后在 1 000 °C 下通以氩气条件下焙烧后样品的 XEL 光谱图比较。可见焙烧后使发光强度增强了

接近 10 倍左右。这一较强的 XEL 发光说明了此材料在医学成像中潜在的应用。

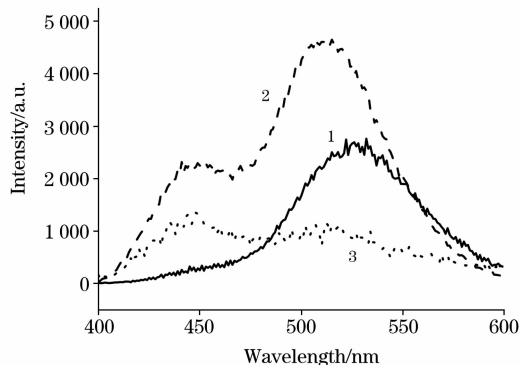


Fig. 5 Comparison of the XEL spectra of samples with Cu/Zn=0.000 03 and Au/Cu=2, baked in Ar at 900, 1 000 and 1 100 °C, respectively

1: 900 °C; 2: 1 000 °C; 3: 1 100 °C

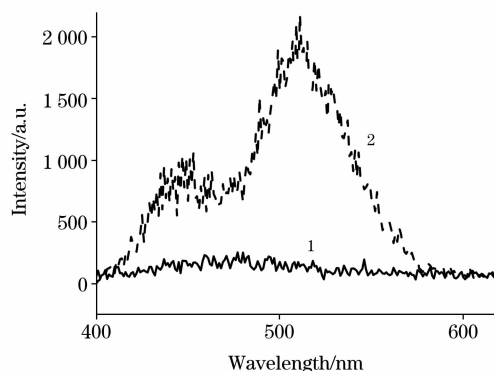


Fig. 6 Comparison between XEL spectra of samples with Cu/Zn=0.000 03, Au/Cu=2 from the direct synthesized (as grown) and baked in Ar at 1 000 °C for 1 h sample. Ex: 2.5 nm

1: As grown; 2: 1 000 °C

3 结 论

(1) 采用水热法直接合成了颗粒尺寸为 15 nm 左右, 类球形纯立方相结构 ZnS:Cu, Au 纳米荧光粉, 将此纳米晶放入氩气中以 1 000 °C 焙烧后可获得超细 X-射线发光粉, 其团聚后尺寸在 1~2 μm , 球型及块状组成的六角相结构;

(2) 研究了不同的 Cu/Zn, Cu/Al 摩尔比下水热法直接合成样品的 XEL 光谱表明, 在 Cu/Zn=0.000 03, Au/Cu=2 时其 XEL 光谱最强。对水热法直接合成的样品在通氩气保护下以不同的温度烧结后发现, 在 1 000 °C 焙烧温度时, 强度最强, 说明此材料在 X 射线成像系统及探测器方面潜在的实用价值;

(3) 对 PL 光谱和 XEL 光谱进行了比较, 讨论了其发光机理和不同的激发机制, 解释了直接合成样品的 XEL 光谱随 Cu/Zn 比值的增大而红移的现象。

参 考 文 献

- [1] Moharil S V. Bull. Mater. Sci. , 1994, 17(1): 25.
- [2] Brixner L H. Mater. Chem. Phys. , 1987, 16: 253.
- [3] Issler S L, Torardi C C. J. Alloys & Comp. , 1995, 229: 54.
- [4] Morlotti R, Nikl M, Piazza M, et al. J. Lumin. , 1997, 72-74: 772.
- [5] Tian Ying, Cao Wanghe, Luo Xixian, et al. J. Alloys & Comp. , 2007, 433: 313.
- [6] Kandarakis I, Cavouras D, Panayiotakis G S, et al. Phys. Med. Biol. , 1997, 42: 1351.
- [7] Kandarakis I, Cavouras D, Nomicos C D, et al. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B. , 2001, 179: 215.
- [8] Kandarakis I, Cavouras D, Nikolopoulos D, et al. Radiation Measurements. , 2005, 39(3): 263.
- [9] Bang Jungsik, Abboudi Mostafa. J. Lumin. , 2004, 106: 177.
- [10] Ravichandran D, Roy R, White B W. J. Soc. Inf. Display. , 1997, 5(2): 107.
- [11] Ihara M, Igarashi T, Kusunoki T, et al. J. Electrochem. Soc. , 2002, 149(3): H72.
- [12] WANG Dan-jun, GUO Li, LI Dong-sheng, et al(王丹军, 郭莉, 李东升, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(4): 788.
- [13] ZHAI Yong-qing, YANG Guo-zhong, LIU Yu, et al(翟永清, 杨国忠, 刘宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(3): 522.
- [14] SANG Wen-bin, QIAN Yong-biao, MIN Jia-hua, et al. Solid State Comm. , 2002, 121: 475.
- [15] Chander Harish, Shanker V, Haranath D, et al. Mater. Res. Bull. , 2003, 38: 279.
- [16] LUO Xi-xian, CAO Wang-he, ZHOU Li-xin. J. Lumin. , 2007, 122-123: 812.
- [17] YUE G H, YAN P X, AN D Y, et al. Appl. Phys. , 2006, A84: 409.
- [18] QIANYi-tai, SU Yi, XIE Yi, et al. J. Sphalerite Synthesis. , 1995, 30(5): 601.
- [19] So Won-Wook, Jang Jum-Suk, Rhee Young-Woo, et al. J. Coll. Interf. Sci. , 2001, 237: 136.
- [20] Yang Chung-Sung, Awschalom David. D, Stucky Galen. D. J. Chem. Mater. , 2001, 13: 594.

X-Ray Excited Luminescence Property of ZnS : Au, Cu Fine Particles Synthesized by Hydrothermal Method

XIN Mei^{1,2}, CAO Wang-he¹

1. Optoelectronic Technology Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

2. Department of Physics, College of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116605, China

Abstract Highly luminescent ZnS : Au, Cu X-ray phosphor fine particles synthesized by hydrothermal method is reported for the first time and its photoluminescence (PL) and X-ray excited luminescence (XEL) properties were studied in detail. With direct hydrothermal treatment at 200 °C for 12 h, the average grain size of samples is about 15 nm; the synthesized sphere-like nanocrystals with well dispersity and narrow grain size distribution show cubic structure. After baking in argon at 1 000 °C for 1h the sample agglomerate size is about 1-2 μm and the roughly spherical fine particles show pure hexagonal structure. The PL and XEL spectra of all the samples show a broad emission band and an intense emission band in the range of 400-600 nm. The maximum XEL intensity of sample directly synthesized by hydrothermal treatment was observed when Cu/Zn and Cu/Al were 3×10^{-5} and 2, respectively. In this condition, the strongest PL emission was observed for the direct synthesized sample being further baked in argon at 900 °C for 1 h and the PL peak was centered at about 529 nm. The strongest XEL emission was observed for the direct synthesized sample being further baked in argon at 1 000 °C for 1h and the XEL peak was centered at about 445 and 513 nm, respectively. In the meantime, the XEL intensity increased about ten times compared with that directly synthesized without baking. The difference between PL and XEL spectra is due to its different excitation mechanism. The luminescence mechanism and different excitation mechanism of PL and XEL were discussed. The red shift of XEL spectrum with directly synthesized sample was observed with increasing the Cu/Zn. The reason can also be explained by the luminescence mechanism and excitation mechanism of XEL.

Keywords ZnS : Au, Cu; Hydrothermal treatment; XEL

(Received Jun. 16, 2008; accepted Sep. 22, 2008)