

Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米晶的合成及其光学性质研究

戴 洁, 管文平, 庄家骥, 杨文胜
(吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 以巯基丙酸(MPA)为稳定剂, 利用共沉淀法制备了水溶性的 Ag 掺杂的 Zn_xCd_{1-x}S 合金型纳米晶. Ag 掺杂后 Zn_xCd_{1-x}S 纳米晶产生新的发射峰, 并且发光效率得到了有效提高. 通过改变纳米粒子中 Zn/Cd 比例可有效地调控 Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米晶的吸收带隙宽度, 同时可以在 425 ~ 603 nm 之间实现对 Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米晶发射峰位的连续调控.

关键词 纳米晶; 掺杂型半导体; 合金型半导体; 发光

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)04-0704-04

近年来, 荧光纳米晶, 尤其是 II ~ VI 半导体纳米晶由于其具有独特的光学性质而引起了研究者的广泛关注. 与体相材料相比, 荧光纳米晶具有更高的荧光量子产率和尺寸可调的发光特性, 在发光二级管^[1]、平板显示器^[2]和生物标记^[3,4]等领域显示出了重要的应用前景. 通常可通过改变粒子的尺寸、形状和组成等方法实现对荧光纳米晶光学性质的调控. 掺杂过渡金属离子或稀土离子也是调控荧光纳米晶发光性质的有效方法之一, Mn²⁺, Cu²⁺ 和 Eu³⁺ 等离子掺杂的 ZnS 和 CdS 纳米晶是目前研究得较多的掺杂型荧光纳米晶^[5~10]. Ag 掺杂的 II ~ VI 半导体体相材料是一种传统的电致发光^[11]、场致发光^[12]和光致发光^[13]材料, 目前在阴极射线管显示器上仍有广泛的应用, 而对掺 Ag 半导体纳米晶的合成和性质目前仍缺乏系统的研究. 一些常见的掺杂型纳米晶的合成方法, 如共沉淀法等都不能有效地实现 Ag 的掺杂. Hao 等^[14]利用巯基化合物作为配体较好地实现了 Ag 的掺杂, 合成出水溶性的 ZnS : Ag 纳米晶, 但如何进一步地调控 Ag 掺杂纳米晶的光学性质仍是一个未解决的问题. 通过对 Ag 掺杂的 II ~ VI 半导体体相材料发光性质的研究, 发现其发光性质主要取决于母体晶格, Ag 离子通过对晶格的微扰产生新的发光能级^[15~17]. 因此, 可以通过改变母体能级来调控 Ag 的掺杂能级, 从而实现对 Ag 掺杂纳米晶发光性质的调控.

本文以巯基丙酸作为配体, 利用共沉淀法合成了不同 Zn/Cd 摩尔比的水溶性 Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米晶. 掺杂 Ag 后的复合纳米晶产生了新的发射峰位, 同时发光效率得到了有效提高. 通过改变 Zn, Cd 的摩尔比例可实现对 Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米晶吸收和发光性质的连续调控.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, AgNO₃, Cd(CH₃COO)₂ (98%), HSCH₂CH₂COOH(MPA) 和 Na₂S · 9H₂O 均购于 Aldrich 公司. 电阻率为 18.2 MΩ · cm 的高纯水.

采用 Varian Cary 100 型紫外-可见光谱仪测试紫外-可见吸收光谱; 用英国 Edingburg FS920 荧光光谱仪记录荧光光谱, 激发光源为氙灯, 功率 500 W; XRD 用 Philip X'Pert X 射线衍射仪测试, Cu Kα (λ = 0.154 05 nm) 辐射.

1.2 Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米晶的合成

以 MPA 作为稳定剂, Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺ 和 S²⁻ 为前驱体, 采用共沉淀法制备 Zn_xCd_{1-x}S : Ag 纳米

收稿日期: 2005-04-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 60171022)资助.

联系人简介: 庄家骥(1978 年出生), 男, 讲师, 主要从事纳米材料合成研究. E-mail: zhuangjiaqi@126.com

晶. Ag 的掺杂摩尔分数为 1% [$\text{Ag}/(\text{Zn} + \text{Cd})$]. 过程如下: 按不同 Zn/Cd 摩尔比加入 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液 (0.5 mmol), AgNO_3 溶液 (0.005 mmol), 加水稀释至 45 mL, 均匀混合, 再加入 2 mmol MPA, 通 N_2 气除氧 20 min, 用 4 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 9.0, 在剧烈搅拌下缓慢滴加 0.45 mmol Na_2S , 继续通 N_2 气 15 min. 然后将体系在 50 °C 下陈化 2 h, 升温回流 1 h. 向得到的溶液中加入适量乙醇, 沉淀, 离心除去上层清液, 所得沉淀用乙醇洗 2 次, 真空干燥, 得到摩尔分数为 1% 的 Ag 掺杂的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶. 粉末样品, 用于检测.

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的制备, 除不加入 AgNO_3 溶液外, 其它步骤同上.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶的结构表征

图1为不同 Zn/Cd 摩尔比例的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶的 XRD 谱图. 所有样品的衍射谱都具有 3 个主要的衍射峰, 按照 JCPDS 卡片可将这 3 个峰分别归属为立方闪锌矿的 (111), (220) 和 (311) 晶面衍射峰. 纳米晶粒径较小, 衍射峰都有展宽现象. 由图 1 可见, 随着 x 的逐渐减小, 各个衍射峰均向小角方向移动, 这是由于 Zn 原子和 Cd 原子的原子半径不同造成的晶胞参数的变化带来的影响. 由 X 射线衍射谱可计算出各个样品的晶胞参数 a 与纳米晶中 Zn 原子的含量成线性关系 (图 1 插图), 这种关系符合复合半导体的 Vegard 规则^[18], 表明所得到的是合金型的纳米晶, 而不是 ZnS 和 CdS 的混合物. 利用 Scherrer 方程^[19] 计算出不同 Zn/Cd 摩尔比的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶的粒径均在 4.8 nm 左右.

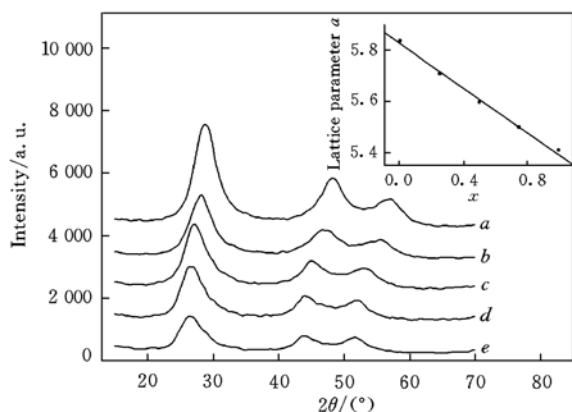


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ nanocrystals with different Zn contents

a. $x=1$; b. $x=0.8$; c. $x=0.5$; d. $x=0.25$;
e. $x=0$.

Insert shows the relationship between the lattice parameter of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ nanocrystals and the content of Zn.

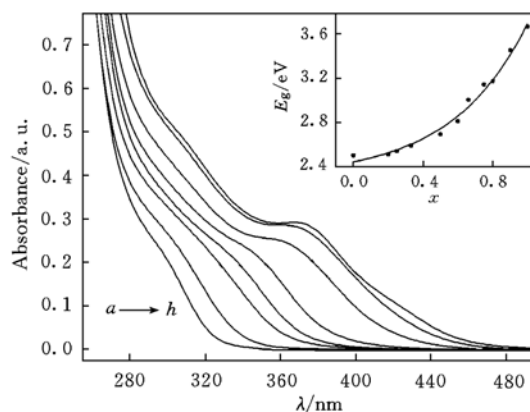


Fig. 2 Absorption spectra of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ nanocrystals with different Zn contents

a. $x=1$; b. $x=0.9$; c. $x=0.8$; d. $x=0.75$;
e. $x=0.67$; f. $x=0.5$; g. $x=0.33$; h. $x=0$.

Insert shows the relationship between the band gap energy of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ nanocrystals and the content of Zn.

2.2 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶的光学性质

图2为不同 Zn/Cd 摩尔比例的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶的紫外-可见吸收光谱. 由图 2 可见, 随着 Cd 含量的逐渐增加, 吸收带边逐渐红移, 带隙宽度逐渐减小. 由于量子尺寸效应, 纳米晶粒径的增大也会引起纳米晶能隙变小. ZnS 和 CdS 纳米晶的激子波尔半径分别为 2.2 和 3.0 nm, 但所制备的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ 纳米晶的粒径均在 4.8 nm 左右, 已经处于弱量子限域区间^[20], 此时粒径的变化对带隙能量的影响很小. 因此, 在图 2 中出现的较大的红移现象是由于纳米晶组成的变化所引起的.

图 3 为 Ag 掺杂前后 $\text{Zn}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{S}$ 纳米晶的荧光光谱. 由图 3 可见, 未掺杂的 $\text{Zn}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{S}$ 纳米晶的荧光发射峰最大值在 630 nm. 该发光峰位可能是由于 Zn, Cd 和 S 的缺位, 或者 Zn 和 Cd 的间隙形成的缺陷作为发光中心引起的^[21]. 在高温油相中高发光效率的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的合成已经有报道^[19], 但是由于是在室温水相中合成的, 所以发光效率很低. 经过 Ag 掺杂后, 纳米晶的发射峰位移动到 603 nm, 并且发光效率明显提高. 表明 Ag 的掺杂对纳米晶的发光性质产生了很大影响. 不同 Ag 掺杂浓度获得

的发光峰位一致,但发光强度不同,在质量分数为1%的Ag掺杂下获得的发光强度最高. Ag的掺杂对于纳米晶的吸收光谱基本没有影响(图3插图),Ag掺杂前后纳米晶的吸收基本重合. 对于 $Zn_xCd_{1-x}S:Ag$ 纳米晶的发光可以用Klasens模型描述^[15],由于用 Ag^+ 代替 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} ,使 Ag^+ 离子周围的 S^{2-} 上的电子束缚不如 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} 周围的 S^{2-} 上的电子束缚紧,从而在价带顶上形成一个激活能级,掺杂后的发光就是由导带底的电子和激活能级捕获的空穴之间的辐射复合而产生的. 与 $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S$ 纳米晶相比, $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S:Ag$ 纳米晶的荧光强度显著增强,说明Ag的掺杂提供了一条有效的电子-空穴复合通道,降低了粒子表面的非辐射复合的可能性. 在不同Zn/Cd摩尔比例下,掺杂Ag前后的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米晶均会产生一个新的发光峰位,但是纳米晶的发光效率增强程度有所不同(图4),随着 x 的逐渐减少,荧光效率增加程度增加. 这可能是由于在合成中采用共沉淀法,CdS的溶度积与 Ag_2S 更加接近,所以随着Cd含量的增加, Ag^+ 更容易有效地进入粒子晶格.

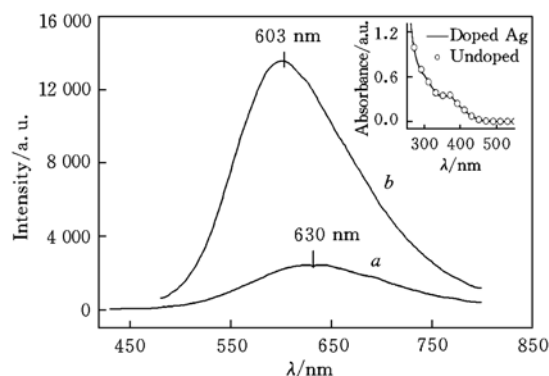


Fig. 3 Fluorescent spectra of $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S$ and $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S:Ag$ nanocrystals

a. $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S$; b. $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S:Ag$. Excitation wavelength is 419 nm. Inset shows the absorption spectra of $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S$ and $Zn_{0.33}Cd_{0.67}S:Ag$.

图5为不同Zn/Cd摩尔比例时的荧光谱图. $ZnS:Ag$ 和 $CdS:Ag$ 的发光峰位分别在425和603 nm. 随着纳米粒子中Cd含量的逐渐增加,纳米晶的发光峰位逐渐红移. 由Klasens模型^[15]可知,晶格中的 Zn^{2+} 逐渐地被 Cd^{2+} 替换会引起导带底逐渐地向下移动,但是这种替换对价带和Ag的激活能级间的间距影响较小,结果随着Cd含量的增加,导带和激活能级间的禁带将逐渐变窄,从而导致 $Zn_xCd_{1-x}S:Ag$ 纳米粒子的发光峰位连续红移^[15].

综上所述,以巯基丙酸为稳定剂,在水相中合成了不同Zn/Cd摩尔比例的 $Zn_xCd_{1-x}S$:

Ag纳米晶. Ag的掺杂使粒子的发光强度有了很大的提高. 通过调整Zn和Cd的摩尔比例,可以对Ag掺杂的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米晶的发光性质在一定范围内进行连续的调控.

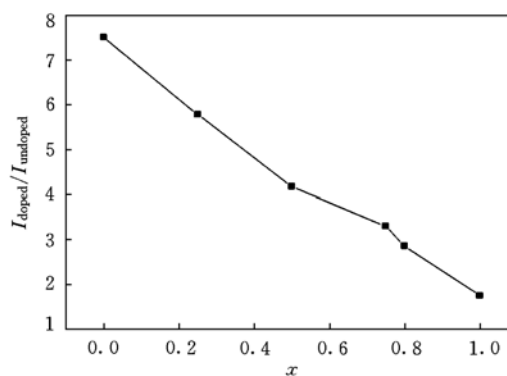


Fig. 4 Variation of the relative fluorescent intensity of the Ag doped and undoped

$Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystals ($I_{doped}/I_{undoped}$) versus the content of $Zn(x)$. The intensity was obtained with the maximum excited wavelengths of the corresponding samples.

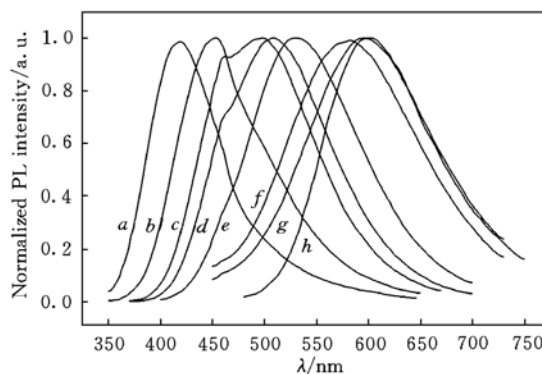


Fig. 5 Fluorescent spectra of $Zn_xCd_{1-x}S:Ag$ nanocrystals with different Zn contents

a. $x=1$; b. $x=0.9$; c. $x=0.8$; d. $x=0.75$;
e. $x=0.67$; f. $x=0.5$; g. $x=0.33$; h. $x=0$.

参 考 文 献

- [1] Jang E. J., Jun S., Pu L. S. Chem. Commun. [J], 2003, **24**: 2964—2965
- [2] Deng S. Z., Wu Z. S., Xu N. S. et al. Ultramicroscopy [J], 2001, **89**: 105—109
- [3] Bruchez M., Moronne M., Gin P. et al. Science [J], 1998, **281**: 2013—2016

- [4] Chan W. C. , Nie S. M. . Science[J], 1998, **281**: 2016—2018
- [5] Zhuang J. Q. , Zhang X. D. , Wang G. *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**: 1853—1857
- [6] Xu S. J. , Chua S. J. , Liu B. *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **73**: 478—480
- [7] PANG Qi(庞 起), GUO Bi-Cheng(郭必成), WANG Jian-Nong(王建农) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(9): 1593—1596
- [8] Counio G. , Esnouf S. , Gacion T. *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 20021—20026
- [9] Yang P. , Lü M. , Xü D. *et al.* . J. Phys. Chem. Solid[J], 2001, **62**: 1181—1184
- [10] Toyama T. , Yoshimura K. , Fujii M. *et al.* . Appl. Surface. Sci. [J], 2005, **244**: 524—527
- [11] Chaudhari V. C. , Patil R. H. , Patil M. G. *et al.* . Mater. Chem. Phys. [J], 1999, **59**: 162—167
- [12] Souriau J. C. , Jiang Y. D. , Penczek J. *et al.* . Mater. Sci. Eng. B[J], 2000, **76**: 165—168
- [13] Nakanishi Y. , Shimaoka G. , Tatsuoka H. *et al.* . Thin Solid Films[J], 1990, **187**: 323—329
- [14] Hao E. , Sun Y. P. , Yang B. *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J], 1998, **204**: 369—373
- [15] Klasens H. A. . J. Electrochem. Soc. [J], 1953, **100**: 72—80
- [16] XIE Xi-De(谢希德). Solid Physics(固体物理学)[M], Shanghai: Science Technic Press, 1962: 133—172
- [17] Leverenz H. W. . Luminescence of Solid[M], New York: John Wiley & Sons Inc. , 1950: 201
- [18] Vegard L. , Schjelderup H. . Phys. Z. [J], 1917, **18**: 93—96
- [19] Cullity B. D. . Elements of X-ray Diffraction[M], Boston: Addison-Wesley, 1956: 99
- [20] Zhang X. H. , Feng Y. Y. , Knoll W. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 13559—13563
- [21] Denzler D. , Olschewski M. , Sattler K. . J. Appl. Phys. [J], 1998, **84**: 2841—2845

Synthesis and Optical Properties of $Zn_xCd_{1-x}S$: Ag Nanocrystals

DAI Jie, JIAN Wen-Ping, ZHUANG Jia-Qi*, YANG Wen-Sheng

(College of Chemistry, Jilin University, Jilin 130023, China)

Abstract Water-soluble Ag doped Zn_xCd_{1-x} nanocrystals were synthesized by using MPA (3-mercaptopropionic acid) as stabilizer. XRD and UV-VIS spectra were used to confirm the formation of the alloyed structure. After Ag doping, a new luminescent peak was observed and the luminescent efficiency of the nanocrystals was improved greatly. Fluorescent spectra investigation showed that the increasing of the content of Cd lowered the conduction band of the doped nanocrystal. The alloyed nanocrystals show composition-tunable optical band gap energy and their emission can be tuned continuously in the range of 425 to 603 nm.

Keywords Nanocrystal; Doped Semiconductor; Alloy Semiconductor; Photoluminescence

(Ed.: S, I)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(高等学校化学研究, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。 (下转第710页)