

水热法制备 ZnS: Cu, Al 纳米 X 射线 发光粉及其光谱特性

新 梅^{1,2}, 曹望和¹

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

摘要 采用水热法低温(200 °C)处理 12 h 直接制备 ZnS: Cu, Al 纳米晶, 并探讨其光致(PL)和 X 射线激发(XEL)光谱特性及后续退火处理的影响. XRD 和 TEM 分析表明, 水热法直接制备的 ZnS: Cu, Al 粒径约为 15 nm, 尺寸分布窄, 分散性好, 具有纯立方相的球形结构. 其 PL 和 XEL 光谱均为宽带谱, $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 3 \times 10^{-4}$ 和 $n(\text{Cu})/n(\text{Al}) = 0.5$ 时 PL 和 XEL 光谱强度最大, XEL 峰值在 470 nm 处. 在此条件下, 水热处理 3 h 直接合成的纳米晶在氩气保护下于 800 °C 退火 1 h 后样品的 XEL 发光进一步增强. XEL 光谱强度约是退火前样品的 8 倍, 此时峰值波长在 520 nm, 团聚形成径为 200 ~ 500 nm 的类球形六方相结构. 发光强度增强, 但粒径很小, 对提高成像系统分辨率非常有意义. 通过比较样品的 XEL 和 PL 光谱, 讨论了 XEL 和 PL 光谱的发光机理和激发机制及退火对其特性的影响.

关键词 ZnS: Cu, Al; 纳米结构; 水热法; 光致发光; X 射线激发发光; 退火

中图分类号 O614; O649

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0644-05

20 世纪 70 年代, Gd₂O₂S: Tb 稀土荧光粉开始出现, 这种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^[1~3]. 近年来, 人们又开展了硫化物基质 X 射线材料的研究. Kandarakis 等^[4~6]的研究表明, 当 X 射线发生器管压在 30 ~ 50 keV 时, ZnS: Ag, (ZnCd)S: Ag, (ZnCd)S: Cu, Au 和 ZnS: Cu 等硫化锌基质荧光粉具有比 Gd₂O₂S: Tb 更高的 X 射线转换效率. 可见, ZnS 基质材料在较低 X 射线能量(<50 keV)范围内具有很好的应用性能, 可应用于医疗成像系统及光电探测等领域.

优质的 X 射线发光材料不仅要有高的发光效率, 而且还要在制屏后具有高的分辨率. 这就要求人们能够制备出发光效率高、几乎球形的、尺寸尽可能小且分布窄的荧光粉. 在商用上, 一般均通过传统的固相法制备 X 射线荧光粉. 虽然固相法制备的发光粉发光效率较高, 但存在尺寸较大、需要多个繁杂步骤和制备过程较难控制等问题. 因此, 近年来人们致力于采用其它方法来制备不同激活剂激活的纳米 ZnS^[7~11]. 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^[12~15]. ZnS: Cu, Al 是众所周知的阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)用荧光粉^[7,16]. 但由于 ZnS: Cu, Al 在紫外激发下具有高强绿色发射, 且 ZnS 的发光延迟时间短, 使其有可能在医学成像和光电探测等领域中具有潜在的应用. 我们采用水热法制备了 ZnS: Cu, Al 纳米晶体, 且实验过程有很好的重复性. 分别采用 XRD, TEM, PL 以及 XEL 光谱对样品进行了表征, 详细研究了 X 射线荧光粉的发光性能.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及测试条件

氯化锌、氯化铜、氯化铝均为试剂级(天津市科密欧化学试剂有限公司), 硫化铵为光谱纯(沈阳化学试剂公司). 纳米晶体的结构用 XRD6000 型 XRD(日本岛津公司)进行表征. 可估算出粒子平均尺

收稿日期: 2009-08-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10374011)和大连民族学院青年基金项目(批准号: 2008A207)资助.

联系人简介: 新 梅, 女, 讲师, 主要从事纳米材料、纳米发光材料与器件的研究. E-mail: xinmei_dl@126.com

寸及晶相, 粒子的尺寸和形貌由 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜(欧洲)进行表征. 采用日立 F4500 荧光光谱仪(日本日立有限公司)测试样品的 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). 测定 PL 光谱时, 入射狭缝为 2.5 nm, 出射狭缝为 1.0 nm, Photo-Multiplier Tube (PMT)管压 700 V. 测 XEL 光谱时, 出射狭缝为 5.0 nm, 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.

1.2 X 射线荧光粉的制备

将 54 mL 0.38 mol/L 的 $ZnCl_2$ 、2.3 mL 0.0027 mol/L 的 $CuCl_2$ 和 3.1 mL 0.004 mol/L 的 $AlCl_3$ 水溶液混合, 混合溶液中 Cu/Zn 摩尔比为 3×10^{-4} , Cu/Al 摩尔比为 0.5. 将此混合溶液在磁力搅拌器搅拌下滴加到 0.4 mol/L 的 $(NH_4)_2S$ 水溶液[取 4.29 mL $(NH_4)_2S$ 加 157.5 mL 蒸馏水]中, 溶液中 S/Zn 的摩尔比为 3. 用盐酸调节混合溶液的 pH 值为 4.0, 产生的 ZnS 白色沉淀物经离心, 用蒸馏水清洗后放入 50 mL 的高压釜中, 加入高压釜体积 80% 左右的蒸馏水, 于 200 °C 恒温加热 12 h, 离心、清洗后放入电热恒温干燥箱中于 60 °C 干燥, 干燥后粉末呈淡黄绿色. 将上述条件下形成的白色沉淀物, 于 200 °C 恒温加热 3 h, 离心、清洗后放入电热恒温干燥箱中 60 °C 干燥. 将干燥后的粉末置于通氮气的石英管中, 在马弗炉中于 800 °C 恒温退火 1 h, 取出样品于室温下冷却. 不同比例样品和实验条件如表 1 所示.

Table 1 Samples and experimental conditions

Sample	$n(Cu)/n(Zn)$	$n(Cu)/n(Al)$	Experimental condition
S1	0.00003	0.5	Hydrothermally treated at 200 °C for 12 h
S2	0.0003	0.1	
S3	0.0003	0.5	
S4	0.0003	2.0	
S5	0.003	0.5	
S6	0.0003	0.1	Hydrothermally treated at 200 °C for 3 h then annealed in Ar at 800 °C for 1 h
S7	0.0003	0.5	
S8	0.0003	2.0	

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1 为样品 S3, S4, S5 和 S7 的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 室温下水热法直接合成的 ZnS: Cu, Al 具有稳定的立方相面心结构, 且与标准的立方相 ZnS (JCPDS No. 5-0566) 相符. 随着掺入 Cu 量的增加, 衍射峰位置没有改变, 但衍射峰变宽并且峰的强度减弱. 由 Scherrer 公式可知, 粒径随着掺入的 Cu 量的增大而减小. 表明加入 Cu^{2+} 离子有利于降低 ZnS: Cu, Al 纳米晶的粒径, 这是由于随着 Cu^{2+} 的掺入量的增大, 更多的 Cu^{2+} 替换了 ZnS 基质中的 Zn^{2+} , 而 Cu^{2+} 离子半径小于 Zn^{2+} 离子半径, 因此更多的 Cu^{2+} 替换 Zn^{2+} 可能有利于其粒径的减小. 退火后出现了新的六方相特征峰, 与标准的 ZnS (JCPDS No. 36-1450) 相符, 且与文献[17]结果一致. 其衍射峰强度明显增强, 其相转换温度低于块体材料的 1020 °C, 这是由于同体材料相比, 纳米粒子的比表面积较大, 更多的原子处于颗粒表面, 原子配位不

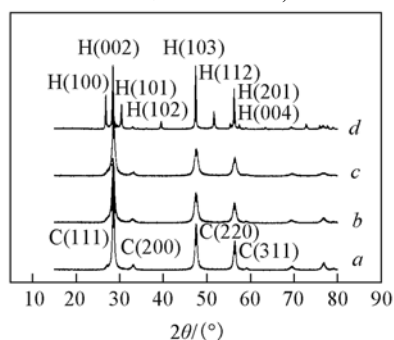


Fig. 1 XRD patterns of S3(a), S4(b), S5(c) and S7(d)

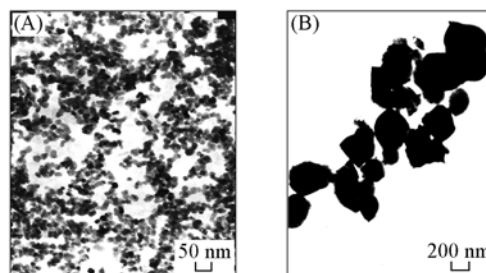


Fig. 2 TEM images of samples S4(A) and S7(B)

饱和以及高的表面能使其比内部原子要活跃得多,因而相变容易发生^[18].

图2(A)所示为样品S4的透射电镜照片.可以看出,纳米晶体的粒径为15 nm左右,尺寸分布窄,且形貌为球形.图2(B)所示为样品S7的TEM照片.由图2(B)可见,经退火处理后样品的粒径增大,且由于纳米粒子表面能较高,产生了一定的团聚,团聚后的尺寸为200~500 nm.

2.2 PL和XEL光谱分析

图3为不同Cu/Zn摩尔比下水热直接合成样品的PL光谱图.样品S3的激发谱为宽带谱,波长范围为230~500 nm,最强的激发峰位于337 nm.由图3可见,各样品的发射谱均为宽带谱,主要发射带的范围是400~600 nm.其中样品S1发蓝光(峰值为470 nm),样品S3发出强烈的绿光(峰值处在520 nm,在室内条件下用肉眼能观察到明亮的绿光),样品S5发出较弱的绿光.样品S3的PL光谱最强.分析样品S1—S5的发光机理,宽带谱至少由2个Gauss带叠加组成,其中蓝光发射属于深施主Al能级俘获电子和Zn空缺俘获空穴的复合发光^[19~21].绿光发射属于深施主Al能级俘获电子与深受主Cu能级俘获空穴复合发光^[22,23].随着Cu/Zn摩尔比的增大,蓝光强度减弱,绿光强度增强,这是由于Al-V_{zn}(蓝光发射)中心到Al-Cu(绿光发射)中心发生了有效的能量传递.但是当Cu离子的掺入量超过 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 3 \times 10^{-4}$ 时,蓝光和绿光的强度都将减小,这是由于随着Cu离子浓度的增加,大量的Cu离子占据了Zn空缺,使Zn空缺减少,另外,无辐射复合强度也随着Cu离子浓度的增加而增加,结果导致其发光强度随之降低.

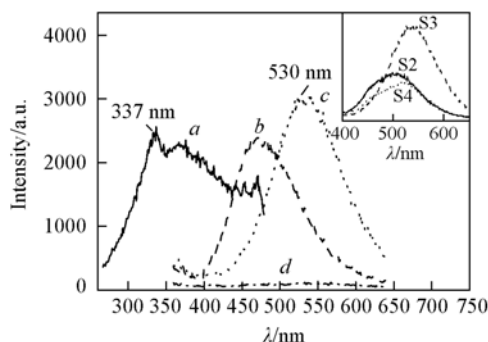


Fig. 3 PL excitation spectrum of sample S3 (a) ($\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) and PL emission spectra of samples S1 (b), S3 (c) and S5 (d) ($\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$)
The inset shows a comparison of the PL emission spectra of samples S2, S3 and S4 ($\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$).

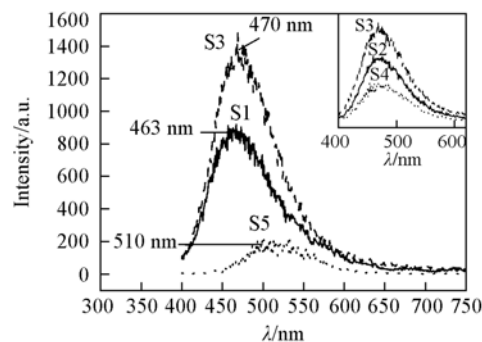


Fig. 4 Comparison of the XEL spectra of samples S1, S3 and S5
The inset shows a comparison of the XEL spectra of samples S2, S3 and S4.

图4为样品的XEL光谱图.由图4可见,样品的XEL光谱为宽带谱,其波谱形状、XEL发射最强条件与PL光谱相同,说明PL与XEL发光机理相同.但XEL光谱强度和峰值位置等与PL光谱相比存在较大的差异.这是由于PL和XEL光谱不同的激发能量引起的激发机制不同所致.由于紫外光的能量远小于X射线的能量,因此紫外激发过程中,电子可直接吸收紫外光子能量从价带跃迁到导带,并产生电子-空穴对,此电子-空穴对被发光中心俘获而发光;而XEL激发机理与阴极射线发光的激发机理比较相似^[24].由于X射线能量较高,因此大部分透过而一部分被材料有效吸收,并在基质晶格中激发大量的电子.被激发出的电子在晶体中散射,又撞击诱发一系列电离过程,产生二次电子.此二次电子通过俄歇效应产生更多的二次电子及被各种发光中心包括能带中的施主和受主能级俘获的电子和空穴,此电子-空穴复合会发生可见光辐射,同时随着电子能量的损耗产生声子.由于其激发过程要比紫外激发过程更复杂,因此其发光效率也往往低于PL发光.由图4还可以看出,随着Cu/Zn摩尔比的增大,XEL峰值波长明显红移.这可能是由于随着粒径减小引起了发光中心能级位置的改变所致.文献^[22]中也报道了随着粒径的减小光谱红移的现象.在我们用水热法合成的ZnS: Au, Cu中也发现了随着Cu/Zn摩尔比的增大,样品的XEL光谱红移的现象^[25].

2.3 退火的影响

图5为水热法直接合成的样品S3和退火后样品S7的XEL光谱.内插图为例样品S6, S7和S8的

XEL 光谱. 由图 5 可见, 样品 S7 的发光最强, 且强度约是退火前样品 S3 的 8 倍. 可引起退火后发光强度增强的原因有多种: (1) 退火处理后去除了亚晶界和表面缺陷, 减少了俘获电子和空穴的无辐射跃迁中心^[26]; (2) 退火有利于 Cu 离子的进一步扩散; (3) 样品晶相由立方相转变为六方相(图 1); (4) 粒径增大, 比表面减小. 与水热处理 12 h 后退火制备的样品相比, 减少水热处理时间(3 h)再进行退火处理可获得发光强度较高且粒径更小的发光粉. 退火后样品的峰值位置相对 S3 样品红移, 位于 520 nm, 正处于视觉的敏感波段. 相比之下, 传统的体相材料的发光虽然很强, 但粒径很大, 涂屏后分辨率低. 例如常用的硫化锌镉基质材料, 想获得对视觉敏感的峰值波长需要通过 ZnS 中掺杂 CdS 来调整, 而且发光性质对制备条件非常敏感, 所以涉及的问题更多. 而水热工艺比较容易控制, 重复性较好. 我们所合成的样品峰值波长恰好处在人眼敏感波段, 且样品粒径很小, 对提高成像系统分辨率非常有意义.

3 结 论

(1) 采用水热法合成了颗粒尺寸为 15 nm 左右、分散性好、球形纯立方相结构 ZnS: Cu, Al 纳米荧光粉, 退火后粒径增大, 团聚后尺寸约 200 ~ 500 nm.

(2) 研究了不同 Cu/Zn, Cu/Al 摩尔比样品的 PL 光谱和 XEL 光谱, 结果表明, 在 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})=0.0003$, $n(\text{Cu})/n(\text{Al})=0.5$ 时可获得较强的绿光发射, 在此比值条件下, 水热处理 3 h 直接合成的样品在氩气保护下退火 1 h 后样品的 XEL 最强, 且峰值恰处于人眼敏感波段. 与传统的体相材料相比, 通过水热工艺使粒径大幅度减小, 对涂屏和提高成像系统分辨率非常有意义, 预示了 ZnS 基质材料在 X 射线探测领域中的潜在应用.

(3) PL 和 XEL 光谱特性的不同是由于它们的激发机制不同. 随着 Cu^{2+} 离子摩尔比的增大, XEL 光谱峰值红移, 这是由于 Cu^{2+} 离子的摩尔比增大时纳米粒子尺寸减小, 因而引起发光中心能级位置随之改变.

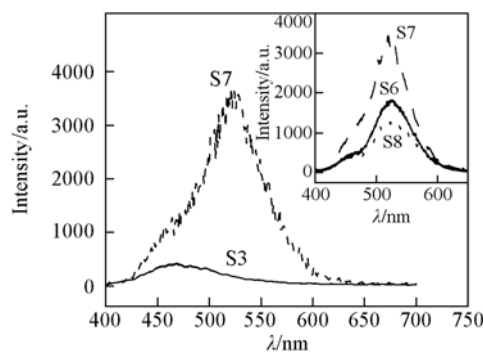


Fig. 5 Comparison between the XEL spectra of samples S3 and S7

Inset shows the comparison of the XEL spectra of S6, S7 and S8, respectively. Exc. slit: 5.0 nm.

参 考 文 献

- [1] Moharial S. V. . Bull. Mater. Sci. [J], 1994, **17**: 25—33
- [2] Brixner L. H. . Mater. Chem. Phys. [J], 1987, **16**: 253—281
- [3] Issler S. L. , Torardi C. C. . J. Alloys. Compd. [J], 1995, **229**: 54—65
- [4] Kandarakis I. , Cavouras D. , Panayiotakis G. S. , *et al.* . Phys. Med. Biol. [J], 1997, **42**: 1351—1373
- [5] Kandarakis I. , Cavouras D. , Nomicos C. D. , *et al.* . Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B [J], 2001, **179**: 215—224
- [6] Kandarakis I. , Cavouras D. , Nikolopoulos D. , *et al.* . Rad. Meas. [J], 2005, **39**(3): 263—275
- [7] Qi L. , Lee B. I. , Kim J. M. , *et al.* . J. Lumin. [J], 2003, **104**: 261—266
- [8] Corrado C. , Jiang Y. , Oba F. , *et al.* . J. Phys. Chem. A [J], 2009, **113**(16): 3830—3839
- [9] WANG Zhi-Peng(王志鹏), LI Xiao-Dong(李晓东), LUO Qun(罗群), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**: 527—530
- [10] JIAN Wen-Ping(菅文平), ZHANG Da-Wei(张大巍), WANG Ling-Ling(王凌凌), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(12): 2340—2343
- [11] Wang X. F. , Xu J. J. , Chen H. Y. . J. Phys. Chem. C [J], 2008, **112**: 17581—17585
- [12] Luo X. X. , Cao W. H. , Zhou L. X. . J. Lumin. [J], 2007, **122—123**: 812—815
- [13] XIN Mei(新梅), CAO Wang-He(曹望和). Journal of Functional Materials(功能材料) [J], 2009, **40**(2): 328—331
- [14] XU Rong-Hui(许荣辉), WANG Yong-Xian(汪勇先), JIA Guang-Qiang(贾广强), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校

- 化学学报)[J], 2007, **28**(2): 217—219
- [15] Yue G. H., Yan P. X., An D. Y., *et al.*. Appl. Phys. [J], 2006, **A84**: 409—412
- [16] Chen Y. Y., Duh J. G., Chiou B. S., *et al.*. J. Thin Solid Films[J], 2001, **392**: 50—55
- [17] Lu H. Y., Chu S. Y.. J. Crystal Growth[J], 2004, **265**: 476—481
- [18] ZHANG Xiao-Bo(张小波), SONG Hong-Wei(宋宏伟), YU Li-Xin(于立新), *et al.*. Chinese Journal of Luminescence(发光学报)[J], 2004, **25**(1): 67—71
- [19] Zhang X. B., Song H. W., Yu L. X., *et al.*. J. Lumin. [J], 2006, **118**: 251—256
- [20] Sang W. B., Qian Y. B., Min J. H., *et al.*. Solid State Commun. [J], 2002, **121**: 475—478
- [21] Lee J. C., Park D. H.. Mater. Lett. [J], 2003, **57**: 2872—2878
- [22] Manzoor K., Vadera S. R., Kumar N., *et al.*. Mater. Chem. Phys. [J], 2003, **82**: 718—725
- [23] Yang P., Song C. F., Lü M. K., *et al.*. J. Phys. Chem. Solids[J], 2002, **63**: 639—643
- [24] XU Xu-Rong(徐叙榕), SU Mian-Zeng(苏勉曾). Luminescence and Luminescence Materials(发光学与发光材料)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 466—468
- [25] XIN Mei(新梅), CAO Wang-He(曹望和). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2009, **29**(8): 2272—2275
- [26] Sugimoto T., Wu S., Itoh H., *et al.*. J. Colloid Interface Sci. [J], 2003, **257**: 47—55

Hydrothermal Preparation and Optical Properties of ZnS: Cu, Al Nanocrystals Excited by X-ray

XIN Mei^{1,2*}, CAO Wang-He¹

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

2. Physics Department, College of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

Abstract ZnS: Cu, Al nanocrystals were hydrothermally prepared at 200 °C and their photoluminescence (PL) and X-ray excited luminescence(XEL) properties were investigated. The effect of further annealing was also studied in detail. The average grain size of the samples with $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 3 \times 10^{-4}$ and $n(\text{Cu})/n(\text{Al}) = 2$, which was directly hydrothermal-treated at 200 °C for 12 h, is about 15 nm; the spherical-like nanocrystals with well dispersity and narrow grain size distribution show cubic structure. The PL and XEL spectra of all of the samples show a broad emission band. The maximum PL and XEL intensities are observed for sample with $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 3 \times 10^{-4}$ and $n(\text{Cu})/n(\text{Al}) = 0.5$. The XEL peak center is at about 470 nm. In this condition, the XEL intensity of the sample which was hydrothermally treated at 200 °C for 3 h then annealed in Ar at 800 °C for 1 h is enhanced and the peak is located at 520 nm. In the meantime, the XEL intensity is about eight times by comparison with that of the samples without annealing. The particles' agglomerate size is about 200—500 nm and roughly spherical particles show pure hexagonal structure. The samples with highly luminescence efficiencies and the smaller size could enhance the resolution of imaging systems. By comparing the PL and XEL spectra, the luminescence mechanism and different excitation mechanism of PL and XEL and effect of annealing on XEL were also discussed.

Keywords ZnS: Cu, Al; Nanostructure; Hydrothermal method; Photoluminescence; X-ray excited luminescence; Annealing

(Ed.: M, G)