

乙醇体系中硫化锌纳米粒子的制备及其 光致发光性能研究^{*}

邢德松, 石建新, 庞 起, 龚孟濂

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室 // 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用新颖、简单的异相化学反应方法, 在乙醇体系中制备了硫化锌纳米粒子。X-射线能谱分析 (EDS) 证实所得产物是硫化锌; X-射线衍射分析 (XRD) 表明硫化锌的晶胞粒径为 5—7 nm; 场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察显示, 硫化锌的粒径在 30~40 nm; 荧光光谱分析表明, 与在水溶液体系中制得的硫化锌体材料相比, 该法制得的硫化锌除了粒径更小、更均匀以外, 其发光主要集中在蓝光区, 荧光谱带显著变窄, 发光强度也有所增加。

关键词: 纳米; 硫化锌; 乙醇体系; 异相反应; 发光

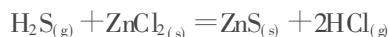
中图分类号: O613.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0125-03

II—V 族化合物, 如: 硫化锌、硒化锌等都是典型的直接带隙、短波长半导体材料^[1]。这种半导体材料的带隙较宽, 激子作用在室温下就很明显, 对光的吸收和发射很有利; 而且, 其跃迁共振强度比 III—V 族化合物大得多, 激子束缚能又较大, 因此, 比较适合制成光电子器件^[2-4]。如在高密度信息的读写、全色显示、水下通讯、生物及医学工程等方面的设备中, 短波长的蓝绿光半导体材料所制成的器件都是关键器件, 应用前景非常广阔。而作为发光材料, II—VI 族化合物广泛应用于电视屏、示波管及 X 射线器械中作为荧光体或磷光体^[5]。所以, 一直以来, II—VI 族化合物半导体都是科学工作者研究的热点之一。II—V 族化合物中, 硒化锌作为半导体材料研究的较多, 而发光方面的研究则集中在硫化锌。实际上, 硫化锌也不是一种理想的半导体, 它的带隙太宽, 欧姆接触较差。至于发光性质, 随着粒径的减小, 它又呈现出了区别于体材料的独特的性质。纳米硫化锌的制备方法有很多, 常见的有: 电化学沉积法^[6], 溶胶—凝胶法^[7], 微波辐射法^[10] 等。本文用新颖而简单的异相反应化学方法, 在乙醇体系中制备了硫化锌纳米粒子, 与硫化锌体材料相比, 本方法制得的硫化锌的发光谱带明显变窄, 强度也有所增加。

1 实验部分

1.1 试 剂 本实验所用的试剂和药品均是广州试剂一厂的产品, 分析纯。

1.2 硫化锌的制备 首先, 配制 0.08 mol/L 的氯化锌无水乙醇溶液。然后, 将用硫化亚铁和盐酸反应所收集到的硫化氢气体通入上述溶液, 并不断的用玻璃棒摩擦盛放氯化锌无水乙醇溶液的容器的器壁, 直到溶液变浑浊。发生了如下反应:



热力学计算表明该反应自发进行 ($\Delta_r G_m^\ominus = -1.8 \text{ kJ/mol}$)。再用高速离心机分离 20~30 min, 取出沉淀物, 用无水乙醇冲洗 2~3 次, 接着在 110 °C 下烘干。

1.3 仪器与测试方法 样品的 X 射线粉末衍射分析是在 D Max-3A 型 X ray 衍射仪 (日本理学株式会社) 上进行, 光致发光光谱在日立 F-4500 荧光分光光度计上测定, 用 JEOL (日本电子公司) 的 JSM-6330 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对样品表面形貌进行观察, 利用 S-520 SEM (Hitachi/Oxford) 对样品进行 X 射线能谱分析 (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)。

2 结果与讨论

样品的 EDS 测试结果见图 1 和表 1。从表 1 可知材料中的 Zn 与 S 的摩尔比接近于 1:1, 组成应是 ZnS, Zn 的含量稍多, 还有 Cl 存在, 应该是 ZnCl₂ 没有与 H₂S 完全反应所致。

XRD 分析结果 (图 2) 证实了 ZnS 纳米粉体的生成。图谱中自左至右的 3 个主峰所对应的 2θ 角

^{*} 收稿日期: 2003-05-12

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (021716, 980342, 970163); 广东省科技计划资助项目 (B10502); 中山大学光电材料与技术国家重点实验室研究基金资助项目 (2000)

作者简介: 邢德松 (1976 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 石建新; E-mail: cedc20@zsu.edu.cn

与ZnS 的立方相和六方相 XRD 标准卡片均基本一致。但是, 通过计算和对其他细小峰值的比较, 发现该粉体晶相更符合 ZnS 的六方晶相, 其 3 个主峰的晶面分别是(102) 、(110) 和(118) 。

表 1 ZnS 的 EDS 分析结果
Tab 1 EDS analysis data for ZnS

元素	Zn K _α	S K _α	Cl K _α	总和
x /%	53. 1	43. 07	3. 83	100

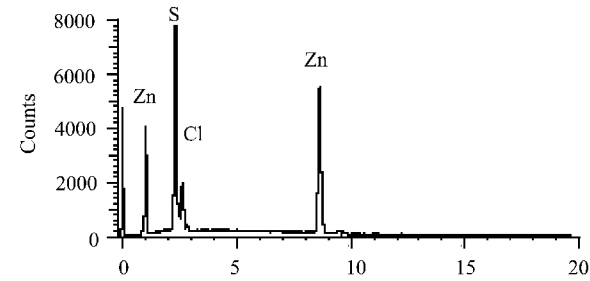


图 1 ZnS 的 EDS 分析图谱
Fig. 1 EDS spectrum for ZnS

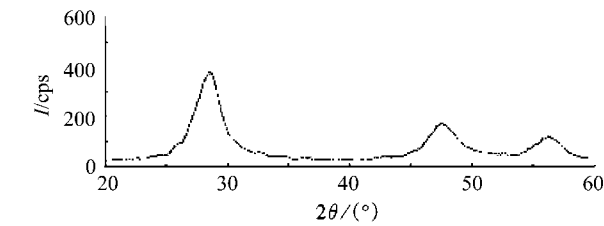


图 2 ZnS 粉末的 XRD 分析图谱
Fig. 2 XRD pattern for ZnS powder

综合 EDS 和 XRD 的测试结果可以知道, 所得的材料是 ZnS。同时, 根据样品所对应的 2θ 角和半峰宽, 利用 Debye Scherrer 公式 $D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$ 计算出了 ZnS 的晶粒直径为 5 ~ 7 nm。但 FE SEM 的观察结果却显示 ZnS 的粒径平均为 30 ~ 40 nm (图 3)。这是因为 XRD 计算结果表达的是 ZnS 晶胞粒径, 而 FE-SEM 却反映了 ZnS 的实际表面形貌, 这说明 ZnS 颗粒存在团聚现象。

将无水乙醇体系中制得的 ZnS 纳米粉体和 ZnCl₂ 水溶液体系中制得的 ZnS 体材料, 用波长为 275 nm 的紫外光激发得到发射光谱, 如图 4 所示。

比较图 4 中 a、b 可知: ZnS 的粒径达到纳米尺寸后, 发射谱带明显变窄 (半波宽由体材料的 150 nm 变为纳米粉体的 110 nm), 而发光强度也有所增加, 显示 ZnS 纳米粉体作为发光材料提高了性能。

3 结 论

本文报道了制备纳米级硫化锌粉末的一种新

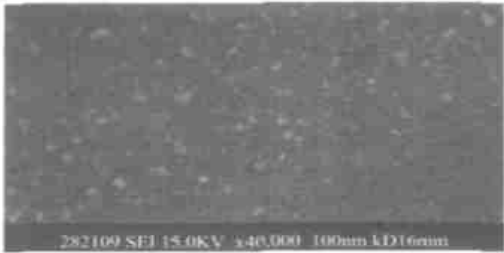


图 3 ZnS 粉末的 FE-SEM 照片
Fig. 3 FE-SEM image for ZnS

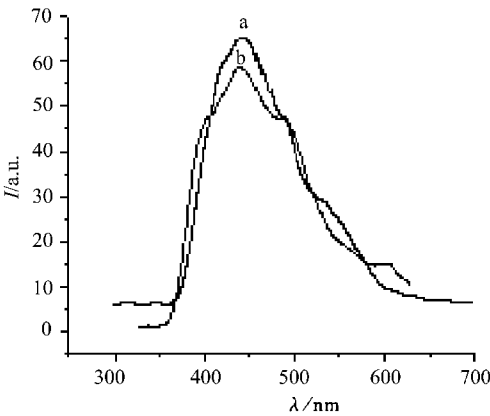


图 4 ZnS 粉体的发射光谱 (λ_{ex} = 275 nm)
Fig. 4 Emission spectrum for ZnS (λ_{ex} = 275 nm)

a: 纳米粉体的发射光谱
b: ZnS 体材料的发射光谱

颖、简单的异相反应方法和体系, 所需的原料价廉易得, 设备简单, 易操作。本法制备的硫化锌纳米材料与在水溶液体系中制得的硫化锌体材料相比, 除了粒径更小、更均匀以外, 其发光主要集中在蓝光区, 荧光谱带显著变窄, 发光强度有所增加。

参考文献:

[1] PANDEY R K, SAHU S N, Chandra S. Handbook of semiconductor electrodeposition[M]. New York, 1996.
[2] NIEMEGERERS A, BURGELMAN M. Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells[J]. J Appl Phys, 1997, 81: 2881.
[3] NASSEEM S, NAZIR D, MUMTAZ R, et al. Optial characterization of ZnS/CdSe nanoparticles[J]. J Mater Sci Technol, 1996, 12: 89.
[4] HOFFMAN A J, MILLS G, YEE H, et al. Fomation of ZnS nanostructures by a simple way of thermal evaporation[J]. J Phys Chem, 1992, 96: 5546.
[5] KUWABATA S, NISHIDA K, TSUDA R, et al. Photochemical reduction of carbon dioxide to methanol using ZnS microcrystallite as a photocatalyst in the presence of methanol dehydrogenase[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141: 1498.
[6] KAMPANN A, LINCOT D. Photoelectrochemical study of thin film semiconductor heterostructures: junction formation

processes in CdSCdTe solar cells[J] . J Electroanal Chem, 1996, 418: 73.

[7] 王飒英. 元素化学[M] . 贵阳: 贵州人民出版社, 1985: 213.

[8] GOLAN Y, MARGULIS L, RUBUINSTEIN I, et al. Lumine-scent decay of nanocrystal ZnS: Mn phosphor[J] . Langmuir, 1992, 8(3) : 1992.

[9] FAN H, ZhOU Y, LOPEZ G P. Strong visible-light emission of ZnS nanocrystals embedded in sol-gel silica xerogel[J] . Adv Mater, 1997, 9: 728.

[10] ZHU J J, ZHOU M G, LIAO X H. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation[J] . Mater Lett, 2001, 47(1-2) : 25- 29.

Synthesis of Nano-scaled Zinc Sulfide in Ethanol System and Its Photoluminescence

XING De song, SHI Jian xin, PANG Qi, GONG Meng lian

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies //

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Nano-scaled zinc sulfide (nano ZnS) has been successfully prepared via a simple heterogeneous reaction of zinc chloride ethanol solution and hydrogen sulfide gas. The formation of the nano-scaled ZnS powder was confirmed by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and photoluminescence (PL) measurements. Based on the XRD analysis data and the Debye-Scherrer equation, the size of the formed ZnS particles was calculated to be nano-scaled, ca. 5 ~ 7 nm. FE-SEM observation showed only slight agglomeration for the ZnS particles with an average crystallite size of 30 ~ 40 nm. PL measurements for the zinc sulfide nano-sized particles prepared with this method and for the bulk zinc sulfide formed in aqueous system indicate that the PL band for the former, located mainly in the blue region, is narrower than that for the latter, and the relative intensity is higher.

Key words: nano-scaled; zinc sulfide; ethanol; heterogeneous reaction; photoluminescence

·简 讯·

方积乾英文专著《Advanced Medical Statistics》出版

在中山大学公共卫生学院的医学统计与流行病学专业被评为广东省重点学科之际, 由学科带头人方积乾教授和美国加利福尼亚大学旧金山医学院放射医学系的陆盈教授共同主编的英文专著《Advanced Medical Statistics》最近由新加坡 World Scientific 出版发行。全书 1101 页, 共分四篇二十九章。第一篇生物医学中的统计方法, 含医学中的统计思想、医学诊断、相依资料、医学测量的质量控制、成本效果分析、与健康有关的生存质量、META 分析、描述与图像、时间序列和模式识别等十章。第二篇药物开发中的统计方法, 含药理学和非临床试验、制药与开发研究、毒理学和临床试验等四章, 均系现代药物研究和开发中普遍推行的统计学方法。第三篇流行病学中的统计方法, 含遗传统计、危险度评价、传染病模型、抽样调查的特殊模型、重捕获模型、肿瘤筛查资料分析和因果推断等七章。第四篇现代统计学方法与理论, 含生存分析、纵向资料分析、非参数回归、贝叶斯统计、随机过程、树结构回归、EM 算法和人工神经网络等八章, 均系与医学统计密切相关的、实用性很强的基础性内容。书中各章的作者都是海内外的华人医学统计学专家。他们根据各自的特长和兴趣, 合作撰写了这本专著。该书博采众家之长, 是国际上医学统计学专业最新的专著。通过此书, 读者不仅可迅速进入现代医学统计学的前沿领域, 而且能领略优秀华人统计学家的学术风采。本书的出版得到了中国华夏英才基金和中山大学“211 工程”重点学科建设经费的资助, 它的中文版已于 2002 年 4 月由人民卫生出版社出版。

(郝元涛)