

文章编号: 0253-2239(2001)02-215-03

# SiO<sub>2</sub> 气凝胶中 ZnS: Mn 纳米微晶的发光性质\*

朱文清<sup>1)</sup> 张步新<sup>1)</sup> 赵伟明<sup>1)</sup> 王克胜<sup>1)</sup> 蒋雪茵<sup>1)</sup> 张志林<sup>1)</sup> 许少鸿<sup>1)</sup> 申猛燕<sup>2)</sup> 後藤武生<sup>2)</sup>

1), 上海大学材料系, 上海 201800  
2), 日本东北大学理学部物理学科, 仙台 980, 日本

**摘要:** 利用溶胶-凝胶法在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中制得了 ZnS: Mn 纳米微晶, 并对微晶的 X 射线衍射谱、激发-发射光谱、发光效率、时间分辨光谱进行了研究, 讨论了发光性质变化的原因。实验表明, Mn<sup>2+</sup> 在纳米微晶中的发光效率相对于体材料有明显的提高, 弛豫时间也比在体材料中缩短了约一个数量级。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 气凝胶; ZnS: Mn 纳米微晶; 量子尺寸效应; 时间分辨光谱

中图分类号: TN204 文献标识码: A

对纳米材料的合成及其光学性质的研究近年来很为人们所重视。尤其是 1994 年, Bhargava<sup>[1]</sup> 报道了经表面钝化处理的纳米 ZnS: Mn 荧光粉在室温下不仅有高达 18% 的外量子效率, 其荧光寿命还缩短了 5 个数量级, 发光性能有了很大的变化。这说明纳米技术有可能为荧光材料的进一步开发应用开辟一条新的途径。气凝胶是一种新型的轻质纳米多孔性非晶固态材料, 其孔洞率高达 80% ~ 90%, 孔洞的典型尺寸为 1 nm ~ 100 nm, 是一种具有许多特殊性质和广阔应用前景的新型材料。已有文献报道利用 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的纳米网络结构制备出一系列的纳米材料<sup>[2,3]</sup>, 但未见关于掺杂 ZnS 类发光材料的报道。本文通过溶胶-凝胶方法并采用后期硫化的方式在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶中制得 ZnS: Mn 纳米微晶, 并对材料的一些光学性质作了研究。

## 1 实验过程

将正硅酸乙酯、乙醇、乙二醇按一定比例充分混合, 再加入一定比例的 ZnCl<sub>2</sub> 和 MnCl<sub>2</sub> 水溶液, 滴加盐酸作为反应催化剂; 经磁力搅拌器搅拌溶液后, 用超声波清洗振荡溶液; 待溶液澄清密封后, 置于 60 °C 的恒温箱中形成凝胶和老化; 再置于 100 °C 的环境中缓慢干燥; 用硫化钠水溶液对样品进行硫化, 干燥后即得含 ZnS: Mn 纳米微晶的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶样品。

用 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪测量晶粒体结构

和大小; 样品的激发-发射光谱用日立 850 荧光分光光度计测量; 以 YAG 四倍频激光器为光源, Spectro-Pror-150 单色仪及 Gated-CCD 为光谱分辨及接收器, 用 Model Dg535 四通道延迟脉冲发生器控制“门”来测量时间分辨光谱。

## 2 实验结果与讨论

SiO<sub>2</sub> 气凝胶、含 ZnS: Mn 微晶的气凝胶和 ZnS: Mn 材料的 X 射线衍射结果如图 1 所示, SiO<sub>2</sub> 气凝胶本身在 23.72° 处有一个衍射峰, 掺入 ZnS: Mn 微晶后有三个衍射峰叠加在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶基质的衍射包络线上, 这三个衍射峰对应的衍射角 2θ 值分别为 28.60°、47.66° 和 56.52°, 与 ZnS: Mn 体晶体的基本一致, 分别对应于 ZnS 晶体的 (111)、(220) 和 (311) 晶面, 这表明 ZnS: Mn 微晶弥散地分布在 SiO<sub>2</sub> 气凝胶基质中。ZnS: Mn 微晶相对于其体材料而言衍射峰明显宽化, 根据 Scherrer 公式<sup>[4]</sup>, 通过衍射峰的宽化可测定出晶粒的尺寸约为 5 nm 左右。

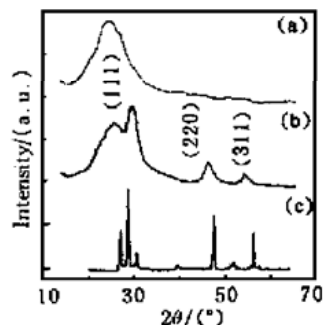


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of SiO<sub>2</sub> aerogels (a), nanocrystalline ZnS: Mn (No. 980728) (b) and bulk ZnS: Mn (c)

\* 国家自然科学基金(19574032)资助项目。

收稿日期: 1999-05-14; 收到修改稿日期: 1999-11-30

图 2 为 ZnS: Mn 微晶和体材料的激发-发射光谱。从图中可看出, ZnS: Mn 微晶激发峰位于 320 nm 左右, 发射峰位于 590 nm 左右, 呈现橙黄色发光。ZnS: Mn 体材料的激发峰和发射峰分别位于 340 nm 和 585 nm 附近。由于气凝胶本身并不发光, 且在其中仅加入  $Mn^{2+}$  时也未见发光, 只有同时掺入了  $Zn^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  并经硫化后才能观察到。这说明这一发光确是  $Mn^{2+}$  处于 ZnS 的晶场中而产生的。由图可见, ZnS: Mn 微晶的激发峰由于量子尺寸效应相对于体材料明显蓝移, 发射峰相对于体材料则略有红移。这是由于微晶中量子限域作用的增强, 导致 ZnS 的  $s-p$  轨道与  $Mn^{2+}$  离子的  $d$  轨道杂化效应增强, 这类似于晶场作用加强。根据过渡金属离子 Tanabe-Sugano 晶体场理论<sup>[5]</sup>,  $Mn^{2+}$  的第一激发态  ${}^4T_1$  的能级随晶场强度的增加而下降, 而其基态  ${}^6A_1$  能级不随晶场变化, 因而  ${}^4T_1$  和  ${}^6A_1$  间的能量间隙减小, 造成了发射的红移。

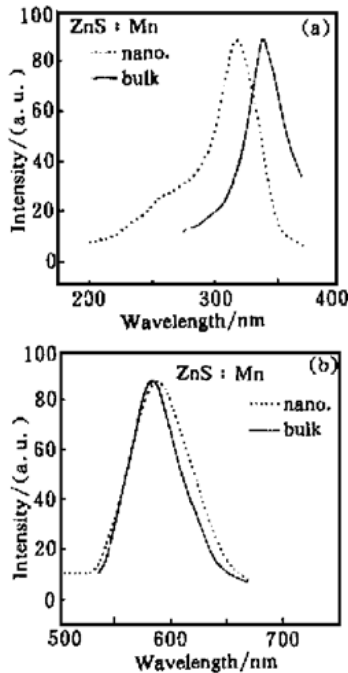


Fig. 2 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) from the ZnS: Mn nanocrystal in  $SiO_2$  aerogel (No. 980730) and bulk crystal

为了观察 ZnS: Mn 微晶的晶粒尺寸对  $Mn^{2+}$  发光效率的影响, 通过改变制备时  $ZnCl_2$  浓度来控制晶粒大小的方法制成了 4 种试样, 试样浓度见表 1, 其中  $MnCl_2$  和  $ZnCl_2$  浓度比都为 1: 100。

图 3 为不同  $ZnCl_2$  浓度的样品的激发和发射光谱。试样激发峰分别位于 320 nm、324 nm、326 nm 及 330 nm, 相对于材料都有较明显的蓝移。 $Mn^{2+}$  的发射峰位置在 590 nm ~ 598 nm 之间作微小变化, 发光强度随着浓度的增大而增强, 这是由于制备

时  $MnCl_2$  和  $ZnCl_2$  的比例是一定的,  $ZnCl_2$  浓度增加的同时  $Mn^{2+}$  浓度也增大, 结果使得发光中心增多, 发光强度随之增强。

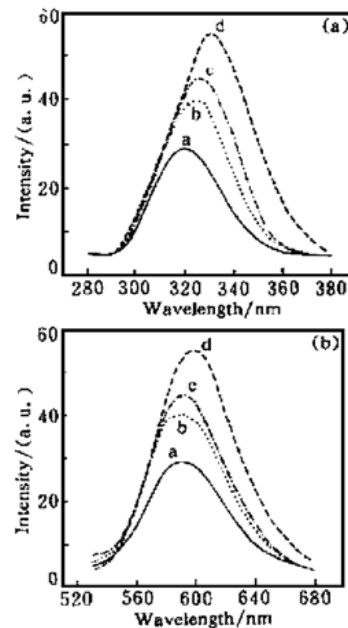


Fig. 3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) from ZnS: Mn nanocrystals with various initial  $Zn^{2+}$  ion concentration a: 0.05 mol/L; b: 0.1 mol/L; c: 0.2 mol/L; d: 0.4 mol/L

为了排除  $Mn^{2+}$  的浓度对发光强度的影响, 确定晶粒尺寸与  $Mn^{2+}$  发光效率的关系, 计算了上述各试样发光强度与其  $Mn^{2+}$  浓度的比值, 即单位  $Mn^{2+}$  所产生的发光强度, 并以此作为衡量量子效率的标尺。另外, 利用 Kayanuma<sup>[6]</sup> 理论的晶粒尺寸效应所引起的能带位移  $\Delta E$  公式

$$\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2 \mu R^2 - 1.78 e^2 / \epsilon_2 R - 0.248 E_{Ry}^*$$

其中  $R$  为微晶半径,  $\mu$  为激子折合质量,  $\epsilon_2$  为微晶的介电常数,  $E_{Ry}^*$  为体相激子的里德伯能量。公式第一项为原子受限项, 第二项为库仑项, 第三项为表面极化项。因为微晶的尺寸较小, 属于强束缚情况, 计算可只取公式的第一项。根据激发峰的蓝移可计算出微晶的尺寸。单位  $Mn^{2+}$  的发光强度和微晶尺寸的计算结果表于表 1, 这与前面 X 射线衍射测得微晶尺寸是相符的。

从表 1 可见, 对于单位数量的  $Mn^{2+}$  发光中心而言, 小晶粒的发光强度要比大晶粒的强。也就是说, 随着晶粒尺寸的减小, 发光量子效率提高了近 5 倍。这与微晶中杂质附近的激子定域态对激子能量传输产生的影响有关<sup>[1]</sup>。

图 4 为试样 c 的 ZnS: Mn 纳米微晶的时间分辨光谱图。发光衰减过程由两部分组成, 位于 450 nm

Table 1 PL intensities of the unit Mn<sup>2+</sup> in ZnS: Mn nanocrystals with different sizes

No.	Zn <sup>2+</sup> concentration / (mol/L)	Excitation peak / (nm)	Nanocrystal size / (nm)	Emission intensity / (a. u.)	Emission intensity / Mn <sup>2+</sup> concentration / [(a. u.) / (mol/L)]
a	0.05	320	3.16	29	580
b	0.10	324	3.58	39	390
c	0.20	326	3.86	46	230
d	0.40	330	4.67	56	140

附近的衰减较快, 位于 595 nm 附近的衰减较慢。450 nm 附近的部分应是微晶中 ZnS 自激活发光的衰减<sup>[7]</sup>, 595 nm 附近的部分是微晶中 Mn<sup>2+</sup> 的  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  跃迁发光衰减。从图中可看出, 在微晶被激发初期有两个光谱带, 随着时间的增加, ZnS 自激活发光很快就衰减了, 而 Mn<sup>2+</sup> 的  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  跃迁发光衰减较慢。由此可得出微晶中 Mn<sup>2+</sup> 的跃迁衰减时间约为 200  $\mu$ s, 与体材料的弛豫时间 1.8 ms<sup>[8]</sup> 相比是加快了, 但并未出现 Bhargava<sup>[1]</sup> 报道的缩短 5 个数量级的情况。

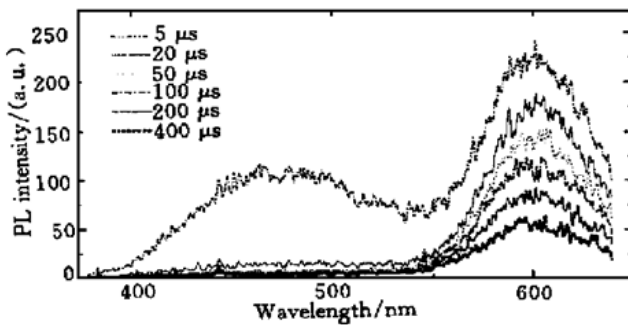


Fig. 4 The time-resolved emission spectra of ZnS: Mn nanocrystal in SiO<sub>2</sub> aerogel

考虑到量子效率  $\eta$  和弛豫时间  $\tau$  的关系:

$$\eta = A_r \tau,$$

式中  $A_r$  为辐射跃迁几率。根据前面得出的微晶量

子效率增加了近 5 倍, 和弛豫时间比体材料缩短了 1 个量级, 可判断出 ZnS: Mn 纳米微晶中辐射跃迁几率比体材料要增大 1~2 个量级。

### 参 考 文 献

- [1] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X *et al.*. Optical properties of manganese doped nanocrystals of ZnS. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(3): 416~419
- [2] 陈红兵, 朱从善, 干福熹. 硫化锑微晶掺杂硅凝胶玻璃及其薄膜的制备与光学性质. *硅酸盐学报*, 1998, **26**(1): 92~96
- [3] 师文生, 张良莹, 姚 熹. SiO<sub>2</sub> 玻璃掺杂固溶半导体 (Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S) 的光致发光研究. *发光学报*, 1997, **18**(2): 133~137
- [4] 杨南如. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994.
- [5] Kamimura H, Sugano S, Tanabe Y. *Ligand Field Theory and Its Applications*, Tokyo: Syokabo, 1969 (in Japanese)
- [6] Kayanuma Y. Wannier excitation in microcrystals. *Solid State Commun.*, 1986, **59**(6): 405~408
- [7] Kato A, Katayama M, Mitutani A *et al.*. Satellite peak generation in the electroluminescence spectrum of ZnS: Sm grown by metalorganic chemical vapour deposition with doping. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(5): 3206~3208
- [8] Gumlich H E. Electro- and photoluminescence properties of Mn<sup>2+</sup> in ZnS and ZnCdS. *J. Lumin.*, 1981, **23**(1): 73~99

## Luminescence Properties of Nanocrystalline ZnS: Mn in SiO<sub>2</sub> Aerogels

Zhu Wenqing<sup>1)</sup> Zhang Buxin<sup>1)</sup> Zhao Weiming<sup>1)</sup> Wang Kesheng<sup>1)</sup> Jiang Xueyin<sup>1)</sup>  
Zhang Zhilin<sup>1)</sup> Xu Shaohong<sup>1)</sup> Shen Menyan<sup>2)</sup> Goto T<sup>2)</sup>

(1), Department of Materials, Shanghai University, Shanghai 201800  
(2), Department of Physics, Science Faculty, Tohoku University, Sendai 980, Japan

(Received 14 May 1999; revised 30 November 1999)

**Abstract:** Nanocrystalline ZnS: Mn contained SiO<sub>2</sub> aerogels were prepared by sol-gel process. The sizes of the nanocrystals were estimated by X-ray diffraction and calculated from the emission spectra of the aerogels. The excitation, emission and time-resolved spectra of the aerogels were investigated. Experiments show high luminescence efficiency and short decay time of Mn<sup>2+</sup> in nanocrystalline ZnS. The decay time is one order magnitude less than that in bulk ZnS crystal.

**Key words:** SiO<sub>2</sub> aerogels; nanocrystalline ZnS: Mn; quantum size effect; time-resolved spectra