

文章编号: 0253-2239(2003)03-0257-04

ZnS 纳米微粒的形貌结构对其光学特性的影响*

闵嘉华 桑文斌 史伟民 钱永彪 陈宗高 王灵玲 刘引峰

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

摘要: 报道在聚乙烯醇(PVA)膜上采用离子络合法镶嵌的 ZnS 纳米微粒的形貌结构与光学特性。透射电子显微镜结果表明,在聚乙烯醇膜中的 ZnS 纳米微粒分布比较均匀,粒径可控制在 2~7 nm 的范围内;电子衍射分析表明,ZnS 纳米微粒具有类似于 β -ZnS 体材料的晶体结构。室温下的光发射峰的位置在 414~440 nm 范围内。着重分析了 ZnS 纳米形貌结构与其发射波长和强度之间的关系,并探讨了其不同的发射机理。

关键词: 低维物理; 纳米材料; 离子络合法; 硫化锌; 聚乙烯醇

中图分类号: O734 文献标识码: A

1 引 言

半导体纳米微晶随其尺寸的减小,显示出与体材料截然不同的性质,如各种量子效应、非定域量子相干效应、量子涨落和混沌、多体关联效应和非线性光学效应等。在超高速的光运算、光开关和光通信等方面具有广阔的应用前景。可望成为新一代固态电子、光电子器件,是当前材料研究的新兴热点^[1,2]。

目前半导体纳米材料的制备方法有很多,如溶胶法、反相胶束法、离子交换法等^[3,4],但如何获得尺寸单一、分布均匀、稳定性和重复性好的纳米材料仍是一个很关键的问题,尤其是制备条件不同,对纳米尺寸、结构形貌和光学性能有很大影响。由于均聚型极性高分子作为分散介质在亚浓溶液时,可提供纳米级的网眼尺寸^[5],均匀分布在高分子链上的强极性基团极易络合过渡金属离子,因此其所负载的 ZnS 微晶的均匀性可望进一步提高。本文利用均匀分布在聚乙烯醇(polyvinylalcohol, PVA)高分子链上的极性基团极易与过渡金属离子络合的性质,采用离子络合转换法在聚乙烯醇膜上制备 ZnS 纳米微晶。利用透射电子显微镜、紫外-可见光吸收和激发发射光谱研究了 ZnS 纳米微晶的结构与光学特性,着重讨论制备条件、结构形貌对其光学特性的影响。

2 实 验

聚乙烯醇是一种水溶性高分子,将一定浓度的聚乙烯醇水溶液旋涂成膜,干燥后就成为链上均匀分布单一极性羟基(-OH)基团的高分子膜,膜上羟基中的两对孤对电子会与配位性强的过渡金属离子如 Zn^{2+} 发生配位络合反应,负载有金属离子的高分子薄膜,与溶液中的 S^{2-} 发生反应,形成 ZnS 纳米化合物。

聚乙烯醇中镶嵌 ZnS 纳米微粒的制备方法与文献^[6,7]相似。称取一定量的聚乙烯醇溶于水溶液中,溶解后旋涂于玻片上,待干燥成膜后在一定温度下浸入 $ZnCl_2$ 溶液中络合,待金属离子与聚乙烯醇充分络合后经干燥再浸入一定浓度的 Na_2S 水溶液中硫化一定时间,随即用去离子水清洗,干燥后得到样品。在络合及硫化两个过程中可分别采用超声波振荡,前者可使金属离子与羟基络合均匀,后者可加快溶液中离子的热运动速度,尤其可以使导入的 S^{2-} 离子在溶液中分布均匀化,从而易于与金属离子形成尺寸较小的微粒,同时还可防止新生成的微小颗粒间在表面发生团聚。

对于不同条件所制备的 ZnS 纳米样品,分别采用日立 H800 透射电子显微镜观察,测定 ZnS 纳米粒子在聚乙烯醇基体中的形貌、结构;用 DMS100s 型紫外-可见光吸收谱仪测量紫外-可见吸收光谱;用日立 850 荧光分光光度计测定了光致发光光谱。

3 结果与讨论

图 1 为不同硫化时间下所制得 ZnS 纳米样品的透射电子显微镜照片和电子衍射相片(右下角

* 国家自然科学基金(69871017)资助课题。

E-mail: minjh@mail.shu.edu.cn

收稿日期:2002-01-28; 收到修改稿日期:2002-04-03

图),其络合温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Zn^{2+} 浓度为 10^{-4} mol/L , 硫化钠浓度为 0.05 mol/L : (a) 为 A 样品放大 150000 倍的形貌相片, 硫化时间为 0.5 min , 图中显示 ZnS 粒子分布稀少, 粒径约 2.8 nm ; (b) B 样品放大 100000 倍的形貌相片, 其硫化时间为 1 min 。从中可以看出 ZnS 粒子出现了团聚, 部分团聚物较少的区域显示粒径约 2.5 nm , 仔细观察个别团聚物也

可分辨出是由小颗粒组成的; (c) 为 C 样品放大 100000 倍的形貌相片, 其硫化时间为 30 min , 粒径约 2.7 nm 。从图中可以看出 ZnS 微粒分布较为均匀, 粒径尺寸较为单一, 但也有团聚现象出现; (d) 为 D 样品放大 100000 倍的形貌相片, 其为硫化时间为 60 min , 显示 ZnS 微粒分布均匀, 基本无团聚现象出现, 粒径约为 6.6 nm 。

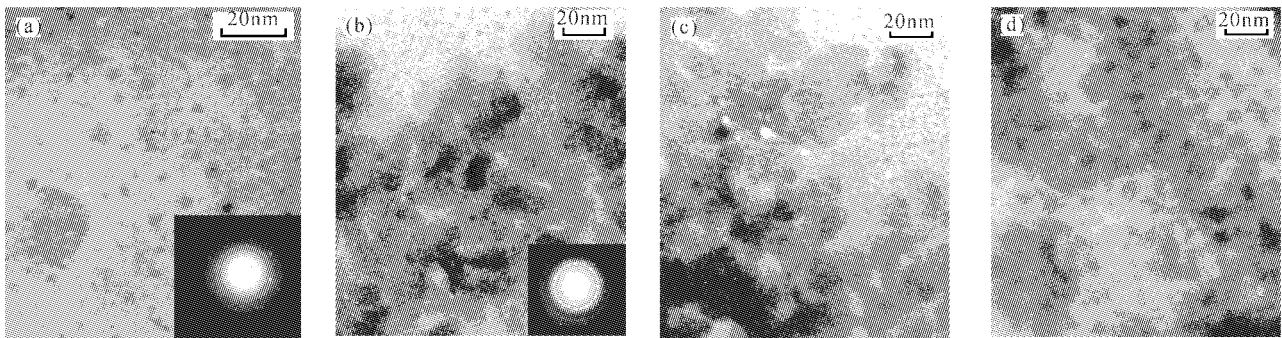


Fig. 1 TEM images of ZnS nanoparticles developed from Zn^{2+} in PVA films for different sulphidation time.

(a) 0.5 min ; (b) 1 min ; (c) 30 min ; (d) 60 min

从图 1 中可以看出, 采用离子络合法在聚乙烯醇中制备的 ZnS 纳米微粒, 分布较为均匀、粒径较为一致, A、B 和 C 样品的微粒尺寸分别为 2.8 nm 、 2.5 nm 、 2.7 nm 左右, 差别不大, 即纳米微粒的尺寸随硫化时间的延长并没有明显的变化, 这可能是受到高分子网络的限制作用。但当硫化时间为 60 min 时, 微粒尺寸增加到 6.6 nm 左右 (D 样品)。这可能是由于高分子膜较长时间浸没在 Na_2S 稀溶液中发生溶胀, 网络变大, 同时高分子链运动能力略有增强, 使得粒子间的碰撞几率增加, 粒子有所增大, 由于高分子网络依然存在, 所以粒子尺寸增加有限。在图 1 中还可发现, 硫化时间很短 (0.5 min) 时, 表面基本不发生团聚 [图 1(a)], 当硫化达到一定的时间 (1 min) 和 (30 min) 样品表面有较多的团聚 [图 1(b,c)], 而硫化时间增加到 60 min 时, 表面团聚现象反而较少。这是因为团聚主要发生在高分子膜的表面, 在硫化反应很短时, 在膜的表面生成的 ZnS 微粒较少, 所以不会出现团聚现象 [图 1(a)]; 随着

硫化时间增加, 由于在膜表面络合有大量的 Zn^{2+} 离子, 它们与溶液中的硫离子发生反应, 在膜的表面形成较多的 ZnS 微粒, 并发生团聚 [图 1(b,c)]; 但随着硫化时间的进一步增加, 部分 ZnS 微粒可能会脱离高分子膜表面而进入到溶液中, 所以对于硫化时间较长的样品, 其表面团聚物反而较少 [图 1(d)]。

表 1 分别列出了上述 A、B、C 及 D 样品的电子衍射环半径, 表中第一栏为晶面间距 d , 第二栏为晶面指数 hkl , 第三栏为衍射强度 I/I_i , 表中以衍射强度最强开始自上而下列出, 第四栏为由标准 PDF 卡给出的由面间距 d 计算所得的标准衍射环半径 R_{standard} , 第五大栏中分别为测得的实际衍射环半径。

从表中可以看出样品的电子衍射环半径与 PDF 卡给出的 $\beta\text{-ZnS}$ 的数据较一致, 三个最强峰的偏差在 6% 以内, 对于面间距较大, 衍射环半径较小的环, 由于透射电子束的影响, 造成在照片中央背景亮度较高而难以分辨。因此可认为这些样品均具有类似 $\beta\text{-ZnS}$ 的晶体结构。

Table 1 Comparison of the radii of samples' diffraction ring with those of $\beta\text{-ZnS}$

d/nm	hkl	I/I_i	$R_{\text{standard}}/\text{nm}$	$R_{\text{experiment}}/\text{nm}$ (relative error)			
				A	B	C	D
0.3123	111	100	6.7947	7.2(0.06)	6.92(0.0184)	7.06(0.04)	7.08(0.043)
0.1912	220	51	11.0983	11.18(0.007)	11.07(0.0025)	11.00(0.009)	10.97(0.012)
0.1633	311	30	12.9944	12.65(0.026)	12.98(0.001)	12.97(0.0015)	13.04(0.0038)
0.2705	200	10	7.8447	7.80(0.005)	7.43(0.047)	8.20(0.051)	
0.1240	331	9	17.1129		17.47(0.02)		17.15(0.0023)
0.11034	422	9	19.2315				

仔细分析表中数据还可以发现,其中 B 样品偏差最小,A 的偏差最大。这可能是由于 A 硫化时间较短,导致晶格形成不完善所致;随着硫化时间的增加,ZnS 晶格生长趋于完善,所以 B、C 和 D 样品偏差就变小,且偏差数据比较接近。显然,这些偏差是由于制备条件不同,所形成的不同晶格缺陷所造成的,当然还与设备的测定误差有一定关系。

图 2 为聚乙烯醇薄膜中 ZnS 纳米微粒在室温下的紫外-可见吸收光谱。图中曲线 a、b、c、d 所代表的样品,其制备条件分别与图 1 透射电子显微镜相片样品 A、B、C 和 D 的制备条件完全相同,区别在于吸收光谱样品所用的承载物为石英玻璃而透射电子显微镜相片样品的承载物为铜网。它们的吸收边位置前三个在 245 nm 左右,最后一个在 270 nm 左右,均在 ZnS 晶体吸收边位置 335 nm 的左侧。因此,这些 ZnS 微粒的吸收边与晶体相比,都有不同程度的蓝移,呈现了室温下一定的量子尺寸效应。同时从吸收谱中也可以看到,a、b、c 三条吸收谱线非常接近,其中 a、b 两条线几乎重合。这些现象与透射电子显微镜形貌观察结果(即它们的微粒直径差别不大)是一致的。

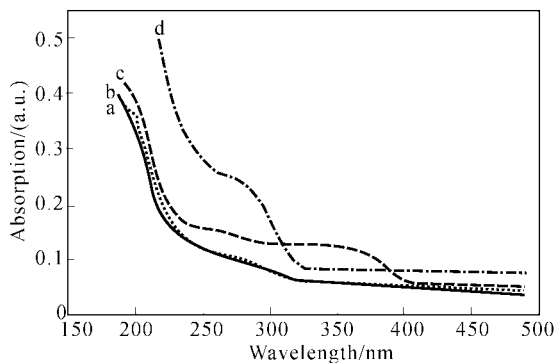


Fig. 2 Ultraviolet-visible absorption spectra of ZnS nanoparticles in PVA film. a: 2.8 nm, b: 2.5 nm, c: 2.7 nm, d: 6.6 nm

图 3 为 ZnS 纳米微粒在室温下的激发-发射光谱:曲线(i)、(ii)、(iii)分别代表 B、C 和 D 样品,它们的制备条件与图 2 中的样品相同,激发光谱的监测波长均为 450 nm。在曲线(i)中,激发光谱中有两个激发峰,其波长分别为 256 nm、304 nm,以 304 nm 波长激发该样品,发射峰值波长在 440 nm 处;曲线(ii)激发谱有两个明显分立的激发峰,波长分别为 262 nm 和 377 nm,分别用这两个波长激发样品所得的发射谱都有双峰出现,且发射谱的形状相似,发射峰的位置也非常接近,分别为 415 nm 和 439 nm,值得注意的是,对于 377 nm 的激发峰,似乎有些异常,目前还没有得到满意的解释,更深入的研究

正在进行之中;曲线(iii)的激发谱也有两个分立的激发峰,其波长分别为 246 nm 和 328 nm,以 328 nm 波长去激发,所得的发射谱峰位在 414 nm 左右,但发光强度较弱。

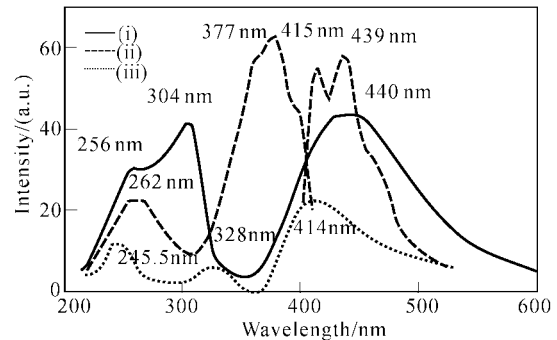


Fig. 3 The photo-luminescence spectra of ZnS nanoparticles embedded in PVA. (i): B; (ii): C; (iii): D

从图 3 可以发现,由于制备条件不同,除了样品的激发-发射光谱不同外,它们的发光强度也明显不同。其原因是生长条件的不同(硫化时间不同),使 ZnS 微粒的完整性、杂质浓度(如 Cl⁻)、表面态等发生变化。

从对应于图 3(i) B 样品的 ZnS 纳米微粒的透射电子显微镜形貌相片[图 1(b)]可以看到,样品表面的纳米颗粒发生了团聚,根据纳米材料的结构理论^[8],在这种团聚物中存在较多的界面组元,可能会形成较多的锌空位 $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$,由于锌空位 $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$ 的存在,为保持电中性,有利于聚乙烯醇膜中的 Cl⁻ 离子进入到微粒中,形成较多的发光能级,从而产生较强的由施主与受主能级(Cl_s⁻- $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$)间复合跃迁引起的发光,因此 B 样品的发射峰在 440 nm 左右,且强度较强;从对应于图 3(iii)的 D 样品的透射电子显微镜相片[图 1(d)]显示,表面团聚物较少,由于在相同面积的样品上所负载的纳米微粒也少,而且由于 ZnCl₂ 与 Na₂S 的反应充分,这样进入 ZnS 晶格中的 Cl⁻ 离子也就相应地减少甚至可能没有 Cl⁻ 离子进入。因此,这种条件下其发光以导带与受主能级(如锌空位 $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$)间的跃迁形成的发光为主,所以发射峰在 414 nm 左右,且强度较弱;在对应于图 3(ii) C 样品的透射电子显微镜相片[图 1(c)]中发现,微粒出现团聚现象,其发射谱具有双峰,分别在 415 nm 和 439 nm,且强度最强,这可能是由于硫化时间介于 B 和 D 之间,聚乙烯醇膜中剩余的 ZnCl₂ 比 B 样品相对要少而比 D 样品要多,这样 Cl⁻ 离子能进入 ZnS 晶格的要比 B 样品少而比 D 样品多,所以发射机制除了由施主与受主能级(Cl_s⁻- $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$)间复合跃迁发光外,还有导带与受主能级(如锌空位 $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$)间的跃迁

形成的发光,由于这两种发光叠加形成双峰,所以发光强度明显强于其他两个样品。A 样品没有测到光致发光现象(没有在图 3 中标出),这可能是由于该样品中 ZnS 微粒较少,且其结构完整性差,缺陷较多所致。

从以上实验分析可以发现,由于制备条件不同,所得的纳米微粒的貌相有很大的差别,其发光机理和强度也有很大差别。它们之间有一定的内在关系,更深入的研究正在进行之中。

结论 采用离子络合法原理在聚乙烯醇膜中制备了 ZnS 纳米微晶,并鉴别了它们的结构和光学特性。透射电子显微镜观测结果表明,ZnS 纳米微粒在聚乙烯醇膜中分布比较均匀、尺寸较单一,粒径可控制在 2~7 nm 的范围内;同时发现,由于制备条件不同,ZnS 微粒在膜表面会出现不同程度的团聚,然而在团聚物中仍可分辨出尺寸相近的 ZnS 微粒。电子衍射分析表明,ZnS 纳米微粒具有类似于 β -ZnS 体材料的晶体结构。室温下的吸收光谱显示,ZnS 纳米微晶的吸收边位置在 245~270 nm,与其体晶吸收边(335 nm)相比有明显的蓝移。室温下的发射峰位置在 414~440 nm 范围内。其发光特性与 ZnS 纳米微粒的形貌结构密切相关,形貌结构不同,其发射波长和强度明显不同,这是由于其发光机制不同所致。

参 考 文 献

- 1 Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, **370**(6488):354~357
- 2 Kulkarni S K, Winkler U *et al.*. Investigations on chemically capped CdS, ZnS and ZnCdS nanoparticles. *Appl. Surface Science*, 2001, **169-170**:438~446
- 3 Zhan J H, Yang X G *et al.*. A chemical solution transport mechanism for one-dimensional growth of CdS nanowires. *J. Crystal Growth*, 2000, **220**(3):231~234
- 4 Zhu Wenqing, Zhang Buxin *et al.*. Luminescence properties of nanocrystalline ZnS:Mn in SiO₂ aerogels. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(2):215~217 (in Chinese)
- 5 Liu Yinfeng, Sang Wenbin *et al.*. The application of polymers in the preparation of nanoparticles. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 1998, (1):11~16 (in Chinese)
- 6 Sang Wenbin, Qian Yongbiao, Shi Weiming *et al.*. A primary study on the synthesis and characterization of ZnS clusters in chitosan film. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**:L499~L504
- 7 Liu Yinfeng, Sang Wenbin *et al.*. Nanometer sized CdS and ZnS clusters prepared on chitosan film by complex transformation. *Chinese J. Luminescence* (发光学报), 1997, **18**(3):248~252 (in Chinese)
- 8 Zhang Lide. *Nanomaterials and Nanostructure* (纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, 2001, 195 (in Chinese)

Influence of the Structure and Morphology of ZnS Nanoparticle on Its Optical Properties

Min Jiahua Sang Wenbin Shi Weimin Qian Yongbiao Chen Zonggao
Wang Lingling Liu Yinfeng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

(Received 28 January 2002; revised 3 April 2002)

Abstract: The structural and optical properties of ZnS nanoparticles embedded in PVA films by an ion complexation method are reported. The results of TEM exhibit that the ZnS nanoparticles are well distributed in PVA films and their size can be controlled in the range of 2 nm~7 nm. ED analysis show that the ZnS nanoparticles have the similar structure of (β -ZnS bulk material. Emission peaks of the nanoparticles vary in the range of 414 nm~440 nm at room temperature, depending on the experimental conditions. The relationships between ZnS nanoparticle morphologies and the PL emission peaks, intensity are emphatically discussed and their different mechanisms of luminescence are explored.

Key words: low-dimension physics; nanomaterials; ion complexation method; ZnS; polyvinylalcohol(PVA); photo-luminescence spectra; electronic diffraction