

文章编号 2095-1531(2014)06-0925-06

SiO₂ 包覆对 ZnS 纳米材料发光的增强机制

赵 健, 楚学影*, 李金华*, 方 铨, 王晓华
(长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 为了明确团聚现象及表面性质对 ZnS 纳米材料发光性质的影响, 采用 SiO₂ 对 ZnS 材料进行了表面修饰, 并对 ZnS 及 ZnS/SiO₂ 复合材料的光学性质进行对比研究。采用吸收光谱分析了包覆前后光吸收性质的差异, 发现 SiO₂ 包覆后 ZnS 纳米材料的带边由 333 nm 红移至 360 nm。为了研究 ZnS 纳米材料与 ZnS/SiO₂ 纳米复合材料的光发射性质, 分别对含纳米材料的水溶液样品及粉末样品的发光光谱进行了采集。对比研究的结果表明, SiO₂ 包覆后 ZnS 纳米材料在蓝紫光区的发光得到了明显增强。以氙灯作为激发光源所获得荧光光谱显示 ZnS/SiO₂ 粉末样品发光的积分强度增大为原来的 17.5 倍, 但相同条件下针对溶液样品的测试结果显示其发光强度只增大了 1.1 倍, 这种增强可用 SiO₂ 的存在抑制了 ZnS 纳米粒子间的团聚来解释, 且这一推断由 325 nm 紫外激光激发下获得的光致发光数据进行了验证。

关键词: 复合材料; ZnS/SiO₂; 发光; 荧光增强

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20140706.0925

Mechanism of the enhanced fluorescence of SiO₂ -coated ZnS nanoparticles

ZHAO Jian, CHU Xue-ying*, LI Jin-hua*, FANG Xuan, WANG Xiao-hua
(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

* Corresponding author, E-mail: chuxy608@163.com;

Abstract: In order to investigate the influence of aggregation and surface effect on the optical properties of ZnS nanoparticles, SiO₂ is used to modify the surface of ZnS nanoparticles. The optical properties of the synthesized ZnS and ZnS/SiO₂ nanoparticles are both studied for making a comparison. According to the absorption spectra recorded by an ultraviolet-visible spectrophotometer, the band gap edge red-shifts from 333 nm to 360 nm. To analyze the emission properties, the fluorescence spectra of the solution and the powders containing the ZnS or ZnS/SiO₂ nanoparticles are both collected. It is found that the light emission of the ZnS nanoparticles in the violet to blue region is enhanced obviously when SiO₂ is introduced. When the samples are excited by a xenon lamp, the integrated fluorescence intensity of the ZnS/SiO₂ nanoparticles is enhanced by 17.5 times. However, a much smaller enhancement is found in the measurement for the solution samples. The fluorescence is only 1.1 times higher after coating ZnS nanoparticles by SiO₂. The inhibition of the aggregation between the ZnS nanoparticles by the SiO₂ coated layer is supposed to be responsible for the enhancement, which is confirmed by the photoluminescence data where a 325 nm He-Cd laser is used as the excitation

收稿日期: 2014-09-11; 修订日期: 2014-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61205193); 吉林省科技发展计划资助项目 (No. 20121816, No. 20140520107JH, No. 20140204025GX)

source.

Key words: composites; ZnS/SiO₂; luminescence; fluorescence enhancement

1 引言

ZnS 作为 II-VI 族直接带隙半导体材料, 具有较大的带隙宽度、较高的电场抗性和易调节的光电性质等特点, 目前已广泛应用于光电材料、太阳能电池和红外窗口等领域^[1-3]。此外, ZnS 不含 Cd 等重金属毒性元素、环境安全性好、生物兼容性好, 使得近些年来 ZnS 纳米材料作为荧光半导体纳米晶在生物分子标记与检测等生物医学领域的相关研究中倍受关注。但从光致发光特性的角度来说, 由于能够实现 ZnS 材料光致发光的激发光波长被限制于紫外区, 较难获得带边发射, 所获得的缺陷相关的发光效率不高又容易受外界影响等原因, 使得 ZnS 通常作为 CdSe 量子点的表面修饰材料或掺杂型 ZnS 纳米材料的基质材料被人们所熟知^[4-6]。这就导致尽管关于 ZnS 纳米材料发光性质方面的研究已有很多, 但人们对影响 ZnS 纳米材料发光效率及发射波长等性质的研究并不完善。而深入理解 ZnS 等宽禁带半导体的发光性质无论对于基础理论的完善还是对于 ZnS 基光电器件的设计应用都是非常必要的。

对于 ZnS 纳米材料而言, 人们可以观测到的发光一般位于蓝紫光区 (400 ~ 440 nm), 已有的文献通常将其归结为表面缺陷或施主受主对 (D-A) 导致的光发射^[7]。为明确这一发光是否受 ZnS 纳米粒子的聚集状态及表面性质的影响, 从实验上对 ZnS 纳米材料进行表面修饰并研究其光学性质变化将是一种可行的途径。

在众多的表面修饰材料中, SiO₂ 为一种结构稳定性好的无机材料, 其表面易于修饰不同种类的官能团, 并能增强纳米材料的水溶性而广泛应用于对某些纳米材料的表面进行修饰的工作中^[8]。另一方面, 近些年纳米技术与生物技术的快速发展与融合, 使得人们越来越关注适用于生物医学领域的纳米材料。由于 SiO₂ 具有生物相容性好且易于各种生物分子进行偶联等优势, SiO₂ 纳米粒子在生物检测领域具有很好的应用前

景。例如人们已经成功地以其包覆金纳米粒子、磁性材料、上转换荧光材料和半导体荧光材料等来制备具有生物标记功能的纳米复合材料^[9-12]。2010 年, Jin 等人研究了 SiO₂ 包覆对热蒸发方法制备的 ZnS 纳米线的钝化作用, 发现其可以防止 ZnS 在退火过程中的氧化及污染^[13]。2014 年秦俊杰等利用 SiO₂ 及聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 对 ZnS: Mn 量子点进行修饰, 获得了在海水中发光性能及胶体稳定性均较好的 ZnS: Mn/SiO₂/PVP 量子点, 并实现了对海水中铅离子的检测^[14]。然而, 针对 ZnS 纳米粒子材料, 通过 SiO₂ 对 ZnS 纳米粒子进行表面修饰分析 ZnS 纳米材料发光的影响因素的工作仍未见报道。

本文利用一种简单的方法制备了 ZnS/SiO₂ 纳米复合材料, 研究了 SiO₂ 修饰对 ZnS 纳米材料发光性质的影响, 并从粒子团聚等角度进行了分析。

2 实验过程

2.1 实验材料

九水合硫化钠及二水乙酸锌购于西陇化工股份有限公司。正硅酸乙酯、无水乙醇及氨水购于北京化工厂。实验用水为以上海摩勒科学仪器有限公司生产的摩尔元素型超纯水机自制的去离子水。

2.2 ZnS 纳米粒子的制备

分别配置 0.2 mol/L 的乙酸锌水溶液 40 mL 及 0.2 mol/L 的硫化钠水溶液 40 mL, 将二者快速搅拌混匀后加入水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中, 在 90 °C 条件下水热反应 7 h, 自然冷却至室温后将白色沉淀离心, 以去离子水冲洗 3 次后再定容为 80 mL, 得到最终的 ZnS 纳米粒子溶液。

2.3 ZnS/SiO₂ 纳米复合材料的制备

取 4 mL 制备的 ZnS 纳米粒子溶液离心, 再用乙醇冲洗 3 次, 每次离心前超声 15 min。在 60 °C 下烘干为白色粉末后在其中重新加入 4 mL 乙醇溶液, 超声 5 min。然后按照 Stöber 方法制备

ZnS/SiO₂复合材料。具体过程如下:首先向超声后的4 mL ZnS溶液中加入46 mL乙醇,之后在室温快速搅拌下加入1.5 mL正硅酸乙酯。搅拌10 min后,再向反应体系中加入3 mL氨水和1 mL水的混合物,继续搅拌4 h,最后得到ZnS/SiO₂纳米复合材料。

2.4 表征手段

采用Rigaku D/max2500型X射线衍射仪对样品进行结构表征。利用Hitachi H-600透射电子显微镜在100 kV下获得样品的形貌。由SHIMADZU UV-2450型紫外可见分光光度计测定吸收光谱。采用SHIMADZU RF-5301 PC型荧光光谱仪对样品进行荧光测试。采用325 nm He-Cd激光为激发光源的光致发光测试系统采集光致发光光谱。

3 结果与讨论

为了验证所获得的材料的晶体结构,利用X射线衍射技术(XRD)对实验制备的ZnS及ZnS/SiO₂纳米复合材料进行了分析。如图1所示,对于实验所制备的ZnS纳米材料,可以观察到位于28.47°、47.58°、56.49°附近有明显的衍射峰,通过和JCPDS(#050566)标准卡对比,分别对应于闪锌矿的(111)、(220)、(311)3个晶面,这说明所合成的ZnS样品为立方闪锌矿结构。根据谢乐公式,可以利用XRD衍射峰的半峰宽对样品的结晶化尺寸进行估算,发现所制备的ZnS的尺寸约为

6 nm。当以SiO₂对纳米材料进行包覆以后,可以发现其XRD谱中除了ZnS的3个衍射峰,也出现了非晶样品的衍射信号,这也进一步验证了非晶SiO₂包覆层的存在^[13]。

利用透射电子显微镜(TEM)对SiO₂包覆前后样品的形貌变化进行了研究。图2(a)给出了经离心沉淀又重新分散到乙醇中的ZnS纳米粒子的TEM照片。图2(b)则为ZnS/SiO₂纳米材料的TEM照片。由图可以发现,ZnS纳米粒子经离心后发生了明显的团聚现象,而SiO₂包覆后所获得的材料的平均尺寸约为150 nm,且粒子间的团聚得到了明显的抑制。

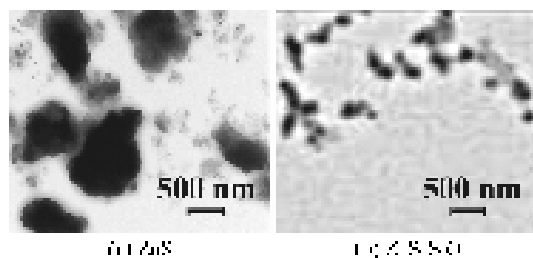


图2 ZnS和ZnS/SiO₂纳米粒子的TEM照片
Fig.2 TEM images of ZnS and ZnS/SiO₂ nanoparticles

利用紫外可见吸收光谱,对所制备的ZnS和ZnS/SiO₂的光学性质进行了研究。从图3中可以看出,与ZnS相比,ZnS/SiO₂纳米材料的吸收边出现了明显的红移现象。根据文献中的报道,SiO₂纳米材料在紫外区是没有明显吸收的^[15]。因此推测这种红移应该是源于包覆后材料的内应力增

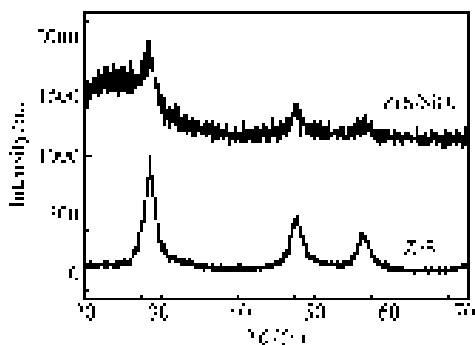


图1 ZnS和ZnS/SiO₂纳米粒子的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of the ZnS and ZnS/SiO₂ nanoparticles

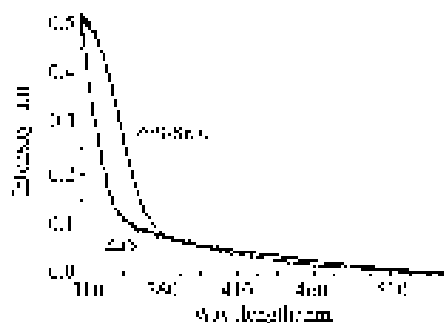


图3 ZnS和ZnS/SiO₂纳米粒子溶液的吸收光谱
Fig.3 Absorption spectra of the solution containing ZnS or ZnS/SiO₂ nanoparticles

加导致了能带结构的变化,电子波函数重叠加大,结果带隙、能级间距变窄,这就导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁引起的光吸收带和吸收边发了生红移现象。荧光光谱是用来测试样品的发光性质的一种常用手段。

为了研究 SiO_2 包覆对 ZnS 纳米材料光发射性能的影响,利用荧光光谱仪对 ZnS 及 ZnS/ SiO_2 水溶液样品及粉末样品的发光性质分别进行了研究。图4给出了 ZnS 和 ZnS/ SiO_2 溶液样品的荧光激发与发射光谱。ZnS 及 ZnS/ SiO_2 的发射峰均在 442 nm 左右,图中的激发谱也均是针对这一发射峰位置而采集的。同时可以发现, SiO_2 包覆后发射光谱的积分强度约是 ZnS 材料在同一位置的发射峰的 1.1 倍(见表1)。

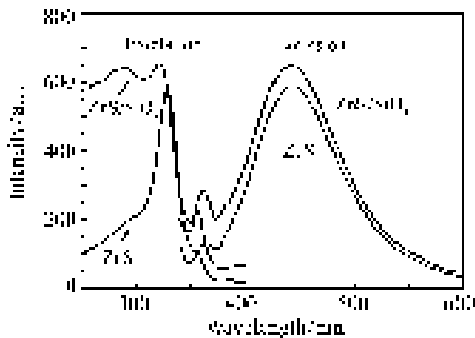


图4 ZnS 和 ZnS/ SiO_2 溶液样品的荧光激发与发射光谱

Fig. 4 Fluorescence excitation and emission spectra of the solution containing ZnS or ZnS/ SiO_2 nanoparticles

表1 不同测试条件下样品发光峰的积分强度

Tab. 1 Integrated intensity of the emission peaks obtained under different conditions

	发光峰积分强度		
	氙灯-溶液	氙灯-粉末	325 nm-粉末
ZnS/ SiO_2	55 552	21 693	1 301 171
ZnS	48 780	1 238	56 322
强度比值	1.1	17.5	23.1

由于利用 SiO_2 对 ZnS 材料进行表面修饰,可以增强其水溶性,实验中也确实观测到了所获得的 ZnS/ SiO_2 溶液中沉淀明显减少,且 TEM 的结果也同样说明 ZnS 纳米粒子间的团聚现象得到了一

定的抑制。由于纳米材料的团聚现象可能导致其发光强度的下降,推测这种增强可能是由于 SiO_2 的表面修饰作用使得 ZnS 纳米粒子之间的团聚现象得到了抑制,从而增强了其发光强度。

按照这一推断,如果将这两种纳米材料制成粉末样品,ZnS 纳米粒子间将发生更为明显的团聚,而对于 ZnS/ SiO_2 来说, SiO_2 壳层对 ZnS 纳米粒子团聚现象的抑制应该更加明显。图5给出了利用同样的测试设备及测试条件下对于 ZnS 及 ZnS/ SiO_2 粉末样品得到的荧光光谱图。由图5及表1中对发光峰积分强度的统计数据可以发现, ZnS/ SiO_2 粉末样品的发光强度大约是 ZnS 纳米粒子发光强度的 17.5 倍,这一数据确实明显大于溶液样品时二者之间的差别。

为了进一步验证这一增强机制,在 325 nm

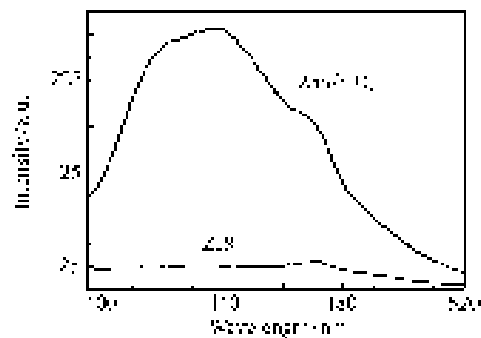


图5 ZnS 和 ZnS/ SiO_2 粉末样品的荧光光谱比较

Fig. 5 Fluorescence spectra of the ZnS or ZnS/ SiO_2 powders

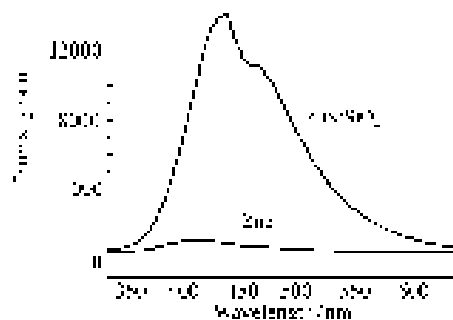


图6 以 325 nm 紫外激光激发下 ZnS 和 ZnS/ SiO_2 粉末样品的光致发光光谱比较

Fig. 6 Photoluminescence spectra of the ZnS or ZnS/ SiO_2 powders excited by a 325nm laser

He-Cd 激光的激发下,对 ZnS 及 ZnS/SiO₂ 纳米复合材料粉末样品的光致发光光谱进行了采集。如图 6 所示,可以发现与粉末样品在氙灯激发下得到的荧光光谱类似, SiO₂ 的包覆明显地增强了 ZnS 纳米粒子的发光强度。经测量发光峰的积分强度,可以发现其发光强度增大了约 23.1 倍。这也说明前面对于纳米粒子之间的团聚会造成 ZnS 纳米粒子蓝紫光发光效率降低的推断是合理的。

4 结 论

本文利用水热法制备了 ZnS 纳米材料,并通过离心烘干制备得到 ZnS 纳米粒子粉末。以这些

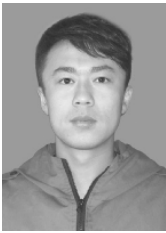
ZnS 纳米粒子为核心,进一步制备了 ZnS/SiO₂ 纳米复合材料。利用 X 射线衍射分析了 SiO₂ 包覆对样品晶体结构的影响;利用紫外可见吸收光谱、荧光光谱及光致发光光谱研究了 SiO₂ 包覆前后材料光学性质的变化。实验结果证明:对于水溶液样品来说, SiO₂ 包覆可使 ZnS 纳米粒子的荧光发光强度增大为原来的 1.1 倍,而对于同样测试条件下的粉末样品,其发光可增强 17.5 倍,如果以紫外激光作为激发光, SiO₂ 包覆可以使得 ZnS 纳米粒子粉末的发光进一步增强到 23.1 倍。这种增强可用 SiO₂ 的修饰抑制了 ZnS 纳米粒子间的团聚来理解。

参考文献:

- [1] MAO B D, CHUANG CH H, MCCLEESE C, *et al.*. Near-infrared emitting AgInS₂/ZnS nanocrystals[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(25):13883-13889.
- [2] SAHA S, SARKAR S, PAL S, *et al.*. Tuning the energy levels of ZnO/ZnS core/shell nanowires to design an efficient nanowire-based dye-sensitized solar cell[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(31):15890-15900.
- [3] 陈赞, 李艳茹, 张红胜. 基于 ZnS 金属网栅制作工艺的改进[J]. *中国光学*, 2014, 7(1):131-136.
CHEN Y, LI Y R, ZHANG H SH. Improvement on fabrication technology of metallic mesh based on ZnS[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(1):131-136. (in Chinese)
- [4] 田昕, 曹立新, 柳伟, 等. 核壳型 ZnS:Cu/ZnS 量子点的制备及发光性质[J]. *发光学报*, 2012, 33(7):736-741.
TIAN X, CAO L X, LIU W, *et al.*. Synthesis and photoluminescent properties of core/shell structure ZnS:Cu/ZnS quantum dots[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(7):736-741. (in Chinese)
- [5] 杜鸿延, 魏志鹏, 孙丽娟, 等. 与掺杂浓度相关的 ZnS:Mn 纳米粒子的发光性质[J]. *中国光学*, 2013, 6(1):111-116.
DU H Y, WEI ZH P, SUN L J, *et al.*. Luminescent properties of ZnS:Mn nanoparticles dependent on doping concentration [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(1):111-116. (in Chinese)
- [6] SUN X L, HUANG X L, GUO J X, *et al.*. Self-illuminating 64Cu-doped CdSe/ZnS nanocrystals for in vivo tumor imaging [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(5):1706-1709.
- [7] CHEN W, SU F H, LI G H, *et al.*. Temperature and pressure dependence of the Mn²⁺ and donor-acceptor emissions in ZnS:Mn²⁺ nanoparticles[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92:1950.
- [8] INSIN N, TRACY J B, LEE H, *et al.*. Incorporation of iron oxide nanoparticles and quantum dots into silica microspheres [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2):197-202.
- [9] 王英帅, 周颖, 王璐楠, 等. 金纳米棒核/二氧化硅壳纳米复合结构的可控制备及细胞成像[J]. *中国光学*, 2013, 6(5):743-749.
WANG Y SH, ZHOU Y, WANG J N, *et al.*. Controlled synthesis and cell imaging of gold nanorod-silica core-shell nanoparticles[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(5):743-749. (in Chinese)
- [10] TANG D P, YUAN R, CHAI Y Q, *et al.*. Magnetic-core/porous-shell CoFe₂O₄/SiO₂ composite nanoparticles as immobilized affinity supports for clinical immunoassays[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17:976-982.
- [11] LI ZH Q, ZHANG Y. Monodisperse silica-coated polyvinyl-pyrrolidone/NaYF₄ nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence emission[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45:7732-7735.
- [12] FODA M F, HUANG L, SHAO F, *et al.*. Biocompatible and highly luminescent near-infrared CuInS₂/ZnS quantum dots embedded silica beads for cancer cell imaging[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(3):2011-2017.

- [13] JIN C, LEE J, BAEK K, *et al.* Preparation, structure and photoluminescence properties of SiO₂ coated ZnS nanowires[J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2010, 45(10):1069-1074.
- [14] 秦俊杰, 曹立新, 柳伟, 等. ZnS:Mn/SiO₂量子点的表面聚乙烯吡咯烷酮修饰及其应用于海水中铅离子检测[J]. *发光学报*, 2014, 35(7):858-865.
QIN J J, CAO L X, LIU W, *et al.*. ZnS:Mn/SiO₂ quantum dots modified with PVP as fluorescent sensor for Pb²⁺ ions in sea water[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(7):858-865. (in Chinese)
- [15] MA L, CHEN W. Luminescence enhancement and quenching in ZnS: Mn by Au Nanoparticles[J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107:123513.

作者简介:



赵健(1987—),男,内蒙古呼伦贝尔人,硕士,主要从事 ZnS 纳米复合材料制备及生物荧光标记方面的研究。E-mail:Zhaojian870820@126.com



方铨(1983—),男,吉林省吉林市人,硕士,讲师,2006年、2009年于长春理工大学分别获得学士、硕士学位,主要从事宽禁带半导体纳米材料的物性方面的研究。E-mail:fangxuan110@hotmail.com



楚学影(1982—),女,吉林长春人,博士,讲师,2006年、2011年于东北师范大学分别获得学士、博士学位,主要从事半导体纳米材料制备、物性研究及生物医学应用方面的研究。E-mail:chuxy608@163.com



王晓华(1967—),女,黑龙江青冈人,博士,教授,研究员,1990年于东北林业大学获得学士学位,1993年于长春光学精密机械学院获得硕士学位,2003年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体光电方面的研究。E-mail:biewang2001@126.com



李金华(1977—),女,吉林长春人,博士,副教授,博士生导师,2000年、2003年于东北师范大学分别获得学士、硕士学位,2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽禁带半导体纳米材料的物性方面的研究。E-mail:Jhli_cust@163.com