

# 玻璃基质中 $\text{ZnS Mn}^{2+}$ 纳米晶 荧光瞬态行为研究\*

刘春旭\*\* 刘俊业 李 丹 许 武 窦 恺 虞家琪

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

**摘要** 用发射、激发、时间分辨光谱和荧光衰减曲线测量, 研究了玻璃基质中  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  纳米晶的荧光瞬态行为. 发现材料中的389nm和404nm的蓝色发射不是通常报导的D-A对自激活发光, 而是  $\text{Mn}^{2+}$  的间隙态引起的变化的自激活发光. 这与我们前面的光谱和EPR谱实验结果是一致的. 这种发射与  $\text{Mn}^{2+}$  间无能量传递. 与  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  体粉末相比  $\text{Mn}^{2+}$  的 ${}^4\text{T}_1$ ,  ${}^6\text{A}_1$ 的跃迁荧光寿命明显变短. 这说明由于量子限域效应, 在纳米晶中  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  能量传递速度加快, 另外表面态为能量弛豫提供了有效的无辐射通道.

**关键词** 纳米复合体, 荧光寿命, 时间相关单光子计数

## 1 引 言

纳米材料科学作为介观物理的一门新学科对于建立和发展介观系统的粒子理论, 揭示介观物质特性及其相互作用本质, 利用介观特性探索新型结构和功能材料具有重大意义. 自从本世纪60年代用人工方法获得纳米粒子以来, 人们有效地对分立的纳米微粒进行了系统研究. 近几年来对纳米复合材料和自组装机材料的制备, 性质及其应用的研究成为热点<sup>[1-3]</sup>. 在此我们用发射、激发、分时光谱和荧光衰减曲线研究了含  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  纳米晶的钠硼硅玻璃复合体中荧光发射的机制和衰减行为. 结果表明材料中的峰值在404nm的蓝色发光由于其峰值位置没有时间( $t$ )漂移行为, 因而不是D-A对发光而是  $\text{Mn}^{2+}$  的间隙态发光<sup>[2]</sup>. 这种发光与  $\text{Mn}^{2+}$  之间没有能量传递.  $\text{ZnS}$  到  $\text{Mn}^{2+}$  的能量传递很可能来自其它机制的辐射过程. 用时间相关单光子计数纳秒荧光光谱仪和常规寿命测量系统研究了荧光瞬态过程.

## 2 实 验

分散有  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  纳米晶的钠硼硅 ( $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) 玻璃是用熔融法制备的.  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和不同含量的  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  粉末 ( $\text{Mn}/\text{ZnS}=1\%(\text{g}/\text{g})$ ) 被均匀混合和搅拌后加热到1300~1500. 经过一定时间后, 将含有  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  的熔融玻璃迅速冷却至室温, 以防止  $\text{ZnS Mn}^{2+}$  纳米晶粒径增大. 然后分别在500~700进行2~24小时退火. 得到均匀透明, 从无色到淡棕色的玻璃样品. 室温下样品的发射光谱和激发光谱是在F-4000荧光光度计上测量的, 衰减曲线是在SP-70纳秒荧光光谱仪和以氮分子激光器为光源用BOXCAR进行信号平均的常规系统上测量的.

\* 国家自然科学基金和中国科学院激发态物理开放实验室基金资助项目

\*\* 通讯联系人

1998年8月1日收到

### 3 结果与讨论

从不同 ZnS Mn<sup>2+</sup> 含量的样品的激发光谱可以看出激发峰相对于体材料 ZnS Mn<sup>2+</sup> 粉末的最大值350.4nm 有较大蓝移, 这是由于量子尺寸效应作用下, ZnS Mn<sup>2+</sup> 纳米粒子带隙的变宽. 根据文献[3]中的公式, 可以计算出对应于 ZnS Mn<sup>2+</sup> 含量分别为0.5%, 10%和17%样品中纳米晶粒径分别为3.4, 3.6和4.0nm, 见表1.

表1 分散有 ZnS Mn<sup>2+</sup> 纳米晶的钠硼硅玻璃的一些参数和数据

Table 1 Parameters and data of luminescence decay for ZnS Mn<sup>2+</sup> dispersed in Pyrex glasses.

样品	ZnS Mn/ 玻璃 (g/g)	纳米晶 粒径 (nm)	发射峰 (nm)	寿命			Chi-squ.	D-W 参数
				时间相关单光子 计数技术 (ns)	常规技术			
					快成分	慢成分		
1	0.5%	3.4	423	55.6 ± 6.7		1.41	1.35	
			583	1.48 ± 0.2				
2	10%	3.6	389	63.3 ± 7.7		1.00	1.80	
			576	2.09 ± 0.65				
3	17%	4.0	404	78.5 ± 18.9	32 ± 3.1	268 ± 169	1.70	1.30
			583	1.49 ± 0.10	14.29 ± 0.52	81.29 ± 4.38		
4	ZnS Mn <sup>2+</sup> 体粉末		573		2026 ± 80	6975 ± 278	0.08	

在掺杂 Mn<sup>2+</sup> 离子的 ZnS 材料发射光谱中, Mn<sup>2+</sup> 的 d-电子态在 ZnS 四面体晶场作用下与 ZnS 的 s-p 电子发生强相互作用, 其自旋禁戒部分解除, 使 Mn<sup>2+</sup> 产生<sup>4</sup>T<sub>1</sub> - <sup>6</sup>A<sub>1</sub>的跃迁. 橙色发光带峰值位于583nm, 与 ZnS Mn<sup>2+</sup> 体粉末的580nm 比有少许红移. 在样品1发射光谱中, 观测到峰值在423nm 的蓝色 Zn 空位的“自激活”(SA) 发光<sup>[3]</sup>. 从时间分辨光谱(图1)可以看出, 样品3的404nm 发射峰位置不随时间而变化. 这表明不是 D-A 对复合的自激活发光. 我们认为在样品2和3的发射光谱中的389nm 和404nm 的发射是 Mn<sup>2+</sup> 的间隙态发光<sup>[2]</sup>.

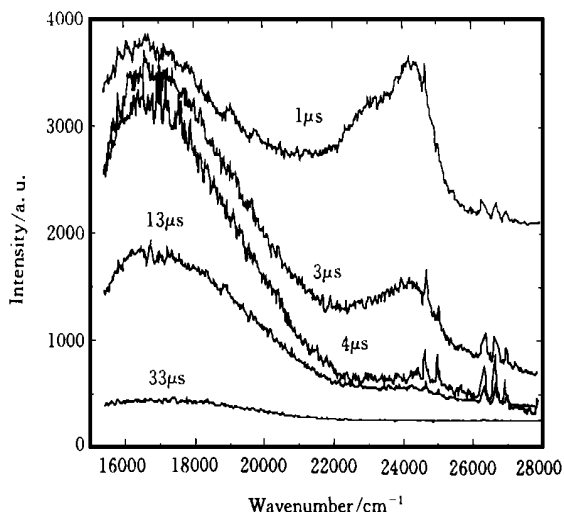


图1 样品3的时间分辨光谱

Fig. 1 Time-resolved spectra of sample 3.

用 N<sub>2</sub>激光器337nm 激发, BOXCAR 积分器进行信号平均的常规系统测量 ZnS Mn<sup>2+</sup> 粉末体材料的<sup>4</sup>T<sub>1</sub> - <sup>6</sup>A<sub>1</sub>的跃迁荧光寿命的慢成分为6.975ms (在晶体中大约为

1.8ms). 对样品3, 这种跃迁的荧光寿命为81.29 ns, 比体材料快2个量级, 确实有寿命变短的现象<sup>[1]</sup>. 由于样品1和2中的带隙变宽, 337nm 激发不再有效, 这种发射较弱而难以观测. 为进一步研究成分, 我们用纳秒荧光光谱技术测量了三种含量下分散有 ZnS Mn<sup>2+</sup> 纳米晶的玻璃样品的衰减曲线. 激发源是 ns 脉冲闪光灯, 接收系统是时间相关单光子计数系统. 并用解卷积方法, 进行数据处理. 给出单指数衰减形式下荧光寿命值. 结果是否有一定的可靠性, 可通过计算简化均方值<sup>2</sup>及 Durbin-Watson 参数来进行判断, 其数值见表1. 从表1实验数据我们得到 Mn<sup>2+</sup> 的衰减比体材料中的衰减时间6.975ms 快了近5个数量级. 这说明在纳米粒子中 ZnS 基质向 Mn<sup>2+</sup> 能量传递速度加快, 另外表面态为 Mn<sup>2+</sup> 提供了有效的无辐射通道. 对于 ZnS 基质与 Mn<sup>2+</sup> 之间的能量传递机制还有待于进一步研究.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Bhargava R, Gallagher D, Hong X *et al*, Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 416.  
 [ 2 ] Liu Junye, Liu Chunxu, Li Dan *et al*, Phys. Rev. B, Accepted.  
 [ 3 ] Sooklal K, Cullum B S, Angel S M *et al*. J. Phys. Chem., 1996, **100** 4551.  
 [ 4 ] Brus L. J. Phys. Chem., 1984, **80**: 4403.

## STUDY ON THE TRANSIENT BEHAVIORS OF ZnS Mn<sup>2+</sup> NANOCRYSTALLITES DISPERSED IN PYREX GLASSES

Liu Chunxu Liu Junye Li Dan Xu Wu Dou Kai Yu Jiaqi

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

### Abstract

The transient behaviour of ZnS Mn<sup>2+</sup> nanocrystallites dispersed in Pyrex glasses were studied by emission, excitation, time-resolved spectra and luminescence decays. It was found that blue emissions peaked at 389 and 404nm are not self-activated luminescence due to D-A pairs but the emission from Mn<sup>2+</sup> located at the interstitial sites. This is in good agreement with the results of the previous EPR experiments. There are no energy transfers between this emission and Mn<sup>2+</sup> ions. The lifetimes of <sup>4</sup>T<sub>1</sub> - <sup>6</sup>A<sub>1</sub> transition to Mn<sup>2+</sup> ions were shortened compared with that of ZnS Mn<sup>2+</sup> bulk powder. It is suggested that the ratio of the energy transfer from ZnS to Mn<sup>2+</sup> ions gets faster by quantum confinements and efficient radiationless channels provided by surface states.

**Key words** nanocomposites, luminescence lifetime, time-correlated single photon counting technology