

# 水热法制备 ZnS:Cu,Tm 超细 X 射线发光粉<sup>\*</sup>

新 梅<sup>1)2)†</sup> 曹望和<sup>2)</sup>

1) (大连民族学院理学院物理系, 大连 116600)

2) (大连海事大学光电子技术研究所, 大连 116026)

(2009 年 11 月 30 日收到; 2010 年 1 月 29 日收到修改稿)

研究了水热法合成的 ZnS:Cu,Tm 超细 X 射线发光粉及其光致发光 (PL) 和 X 射线激发发光 (X-ray excited luminescence, XEL) 光谱特性. 200 °C 水热处理 12 h 直接合成样品的纳米晶粒径约 15 nm, 尺寸分布窄, 分散性好, 具有纯立方相的类球形结构. 氩气保护下 900 °C 退火 1 h 后的样品存在一定的团聚, 但团聚后尺寸为 200—600 nm, 为超细 X 射线发光粉, 此时样品为纯六方相的类球形为主的结构. 所有样品的 PL 和 XEL 光谱均为宽带谱. 水热法直接合成样品的 XEL 强度最强时, 样品的 Cu/Zn,Tm/Cu 比值分别为  $3 \times 10^{-4}$  和 2. 在此比值条件下, 900 °C 退火 1 h 样品的 XEL 发光最强, 此时其两个峰值分别位于 453, 525 nm. 发光强度增强的同时粒径很小, 对提高成像系统分辨率非常有意义. 通过比较 PL 光谱与 XEL 光谱特性, 讨论了 PL 和 XEL 光谱的发光机理和其不同的激发机理.

**关键词:** ZnS:Cu, Tm, 水热法, X 射线激发发光

**PACC:** 7870E, 8116, 7630, 7840G

## 1. 引 言

ZnS 是一种宽禁带 ( $E_g = 3.67$  eV) 化合物半导体材料, 具有优异的光电转换特性和发光性能而有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>. 早在 1946 年 Fonda 就报道了硫化锌基质材料如 ZnS:Ag, Zn<sub>0.58</sub>Cd<sub>0.42</sub>S:Ag 等材料的 X 射线转换效率很高, 1947 年 Kroger 提出了此种材料的光存储特性, 此后人们一直关注此材料. 19 世纪 70 年代国内外学者都公认 ZnS 是所有闪烁体材料中 X 射线发光效率最高的一种, 当时仅靠光电效应就可实现 20% 的发光效率, 而且发射的峰值波长为 550 nm, 是对人的眼睛最有利的<sup>[5-7]</sup>. 近年来, Kandarakis 等人<sup>[8-10]</sup> 对 Gd<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O 等材料的研究成果得知, 稀土发光材料更适合于研制高吸收、高发光效率的 X 射线荧光粉. 并且后来又提出, X 射线发生器管压低于 50 keV 时, ZnSCdS:Ag, ZnS:Cu 等硫化物荧光粉相对 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 具有更高的发光效率. 另外 Hu<sup>[3]</sup> 等人也报道, 双掺过渡金属离子和稀土离子的硫化锌是很有潜力的上转换材料. 在商用上, 一般都是通过固相法制备 X 射线荧光粉. 虽然传统

的固相法合成的发光粉发光效率较高, 但存在尺寸较大, 需要多个繁杂的步骤, 制备过程较难控制等问题. 而提高医疗成像系统及光电探测器的探测能力需提高显示屏的分辨率. 因此, 优质的荧光粉应具备发光效率高, 尺寸小 ( $< 5 \mu\text{m}$ ) 且分布窄, 形貌为球形, 以便有利于涂屏且具有高的分辨率. 为此人们尝试采用其他合成法<sup>[11-15]</sup>. 水热法是制备纳米材料的有效途径, 在低温条件下 ( $< 240$  °C) 可制备 ZnS 与 CdS 纳米晶体<sup>[16-19]</sup>. 然而目前为止还未见到用水热法制备的 ZnS:Cu,Tm 用于 X 射线激发荧光粉方面的报道. 本文中研究了水热法合成的 ZnS:Cu, Tm 纳米晶体及其在氩气保护下进一步退火后所得样品的 PL 和 XEL 光谱特性. 并获得了高发光强度的超细发光粉, 分别采用 XRD, SEM 对样品进行了表征.

## 2. 实 验

### 2.1. X 射线发光粉的制备

所有的反应物均为试剂级. 将 54 mL 浓度为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号:10374011) 大连民族学院青年基金 (批准号:2008A207), 教育部新世纪优秀人才支持计划基金 (批准号: NCT-10-0171) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xi\_nmei\_dl@126.com

0.38 M 的  $\text{ZnCl}_2$ , 2.3 mL 浓度为 0.0027 M 的  $\text{CuCl}_2$ , 1.3 mL 浓度为 0.01 M 的  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$  水溶液混合在一起, 混合溶液中  $\text{Cu}/\text{Zn}$  摩尔比为  $3 \times 10^{-4}$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu}$  摩尔比为 2. 将此混合溶液在磁力搅拌器搅拌下滴加到 0.4 M 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (取 4.29 mL  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  加 157.5 mL 蒸馏水形成水溶液) 水溶液中, 此时产生白色的沉淀物, 用盐酸调节混合溶液的 pH 值为 4.0, 产生的白色沉淀物经离心、蒸馏水清洗后放入 50 mL 的高压釜中, 溶剂为蒸馏水, 200 °C 加热 12 h, 离心后再用蒸馏水清洗后放入电热恒温干燥箱中 60 °C 干燥, 干燥后粉末呈淡黄绿色. 退火样品为: 将干燥后的粉末放入通氩气的石英管中, 等炉中温度达到 900 °C 时将装有样品的石英管放入炉中, 900 °C 恒温退火 1 h 后取出样品, 室温下冷却.

## 2.2. 测试分析

纳米晶体的结构用 XRD-6000 型 XRD (日本岛津公司) 技术表征. 可估算出粒子平均尺寸及晶相, 粒子的尺寸和形貌分别由 Tecnai G2 20 型 TEM (欧洲) 和 HITACHIS4800 型 SEM (日本) 进行表征. 采用 F4500 荧光光谱仪 (日本日立有限公司) 测量样品的 PL 和 XEL 光谱, 激发源分别为 Xe 灯和外加的 X 射线源 (1—2 mA 可调). 测 PL 光谱时, 入射狭缝为 2.5 nm, 出射狭缝为 2.5 nm, 管压 400 V. 测 XEL 光谱时, X 射线源电流为 1.6 mA, 管压 30 kV (固定).

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 样品的结构和形貌

图 1 所示为  $\text{Cu}/\text{Zn}$  摩尔比为  $3 \times 10^{-4}$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu}$

为 2 时,  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Tm}$  发光粉水热法直接合成样品及水热合成后的样品分别在 800, 900, 1000 °C 在氩气保护下不同温度退火后的 XRD 图. 水热法直接合成的  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Tm}$  如图 1(a) 所示, 具有稳定的立方相面心结构, 且与标准的立方相  $\text{ZnS}$  JCPDS No. 5—0566 完全相符. 以 C(111) 线宽为准, 由谢乐公式  $D$

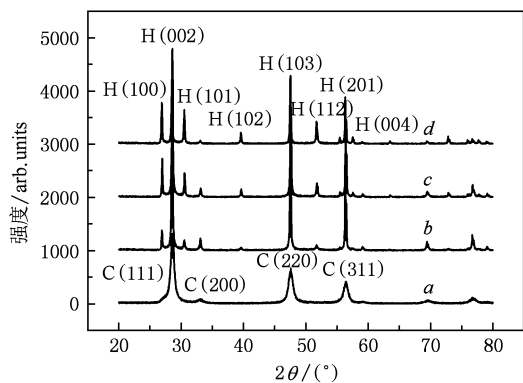


图 1 样品在  $\text{Cu}/\text{Zn} = 3 \times 10^{-4}$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu} = 2$  时 XRD 图, 曲线 a 为直接合成样品; b 为 800 °C 退火 1 h 样品; c 为 900 °C 退火 1 h 样品; d 为 1000 °C 退火 1 h 样品

$= 0.89\lambda/B\cos\theta$  估算粒子平均尺寸, 大约为 11.6 nm. 而由水热法直接合成的样品在通氩气保护下, 不同的温度退火 1 h 后的样品的 XRD 表明, 样品在 800 °C 时已全部转为六方相结构, 虽然衍射峰的位置与标准的 JCPDS NO. 36—1450 较好相符, 但衍射峰强度分布还有一定的差异. 随着退火温度的升高, H100, H101 等六角相衍射峰的强度随之增强, 而接近于标准的衍射峰强度分布. 经过水热处理后退火样品的相转换温度远低于体材料的相转换温度 1020 °C. 这是由于纳米粒子具有更大的相转换

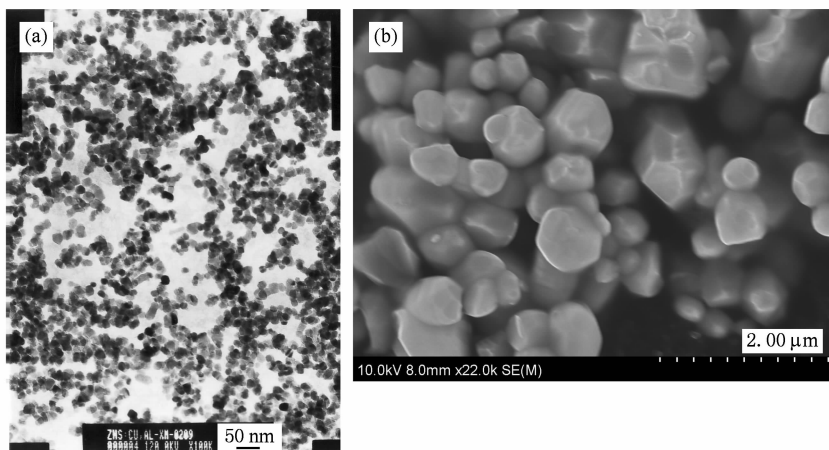


图 2 (a) 水热法直接合成  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$  的 TEM 图; (b) 水热法直接合成的  $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Tm}$  在氩气保护下 900 °C 退火 1 h 样品的 SEM

压力引起,同体材料相比,纳米粒子的比表面积较大,高的表面能使得它们较内部原子要活跃得多,因而相变容易发生<sup>[20]</sup>.

图 2(a) 所示为水热法处理 12 h 后大量 ZnS:Cu, Al 纳米晶体的透射电镜图. 可看出纳米晶体的粒径为 15 nm 左右,尺寸分布窄,且形貌为类球形. 由同样方法合成的 ZnS:Cu, Tm, 由于其 XRD 估算的尺寸与 ZnS:Cu, Al 基本相等,因此可判断其粒径也为 15 nm 左右. 图 2(b) 所示为水热直接合成的 ZnS:Cu, Tm 样品在通氩气保护下, 900 °C 退火 1 h 样品的 SEM 图. 由于一次样品粒径为 15 nm, 其表面势较高, 后续退火时较易团聚, 团聚后大部分粒子尺寸在 200—600 nm, 属于超细粒子, 形貌为类球形为主.

### 3.2. 光谱分析

#### 3.2.1. 水热直接合成时光致发光光谱分析

图 3 所示为 Cu/Zn = 0.0003, Tm/Cu 为 2 时水热处理 12 h 样品的激发谱及光致发射光谱图. 激发谱峰值分别在 340 nm 附近和 365—430 nm 之间. 通过方程

$$E_g(QD) = E_g(\text{bulk}) + \left(\frac{h^2}{8R^2}\right)\left(\frac{1}{m_h} + \frac{1}{m_e}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R}, \quad (1)$$

可以估算纳米粒子的带隙能量<sup>[2]</sup>, 式中  $E_g(QD)$  为 ZnS 纳米粒子的带隙能量.  $E_g(\text{bulk})$  为 ZnS 体材料的带隙能量, 取 3.67 eV.  $h$  为 Planck 常数.  $R$  为 ZnS 纳米粒子半径.  $\epsilon$  为材料的介电常数.  $m_h, m_e$  为空穴和电子的有效质量.

将纳米粒子半径 15 nm 代入(1)式可计算出  $E_g(QD)$  大约为 3.68 eV (对应 337 nm), 量子尺寸效应并不明显. 因此, 波长 340 nm 的激发带为带间激发. 365—430 nm 之间的激发峰则可归因于带隙内激发. 当用 340, 365 nm 激发时, 发射谱均为宽带谱, 主要的发射波长范围在 400—600 nm, 340 nm 激发时峰值波长在 523 nm 左右, 而 365 nm 激发时, 发光加强, 峰值在 467 nm 附近和 500 nm 附近. 分析其发光机理: 宽带谱主要是由不同间距的 DA (施主受主) 对 Gauss 带叠加的结果. 由图 3 所示光谱来看并没出现 Tm 的特征峰. 因此可判断, 此时稀土离子的共掺杂形成的发光中心并不是分立发光中心, 而是复合发光中心.  $\text{Cu}^{2+}$  为替位杂质 (由于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子半径非常接近) 进入 ZnS 晶格, 替代  $\text{Zn}^{2+}$  位置, 周

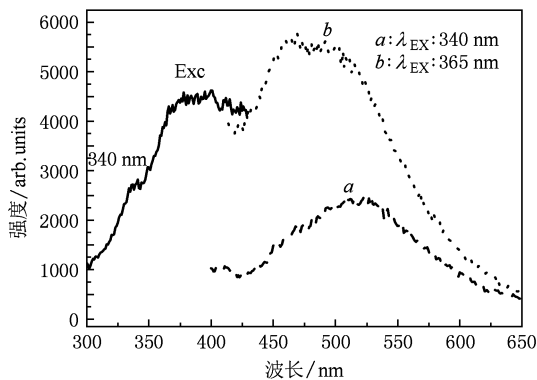


图 3 水热处理 (12 h) 直接合成的 ZnS:Cu, Tm 在 Cu/Zn = 0.0003, Tm/Cu = 2 时的 PL 激发 (监控波长 520 nm) 和分别在 340, 365 nm 激发下发射光谱比较

围有四个  $\text{S}^{2-}$  配位体. 在四面体晶场作用下,  $\text{Cu}^{2+}$  能级的  $3d^9$  的基态分裂为较高的  $t_2$  和较低的  $e$  能级. 绿光发射是退局域化浅施主能级俘获电子与  $\text{Cu}^{2+}$  的  $t$  能级俘获空穴复合发光<sup>[21]</sup>. 蓝光可能是导带或浅施主能级到 Cu 间隙的复合发光的越迁<sup>[2]</sup>. 也可能是 Zn 空缺到 Tm 的复合发光  $V_{\text{Zn}}$  与共激活剂 Tm 形成的复合发光中心, 为自激活发光中心 (SA)<sup>[22]</sup>. 由于我们实验中 S/Zn 摩尔比为 3, 因此存在大量 Zn 空缺. 用相同的水热工艺条件下合成了 ZnS:Cu, 并测量了其发光光谱并与 ZnS:Cu, Tm 的发光进行比较, 发现单掺 Cu 时的光致发光远远弱于双掺 Cu 和 Tm 时的发光. 说明, Tm 形成了浅施主能级, 并与替位杂质 Cu 能级复合发光为绿光或与间隙杂质 Cu 能级或与 Zn 空缺复合发光为蓝光, 由图 4 能带图可定性说明. 图 5 是 Tm/Cu 分别为 0.5, 2, 10 时水热处理 12 h 样品在 X 射线激发下的 XEL 光谱图比较. 由图 5 可见, 发射谱仍为宽带谱, 主要的发射波长范围在 400—600 nm, 在 Tm/Cu = 2 时发光最强,

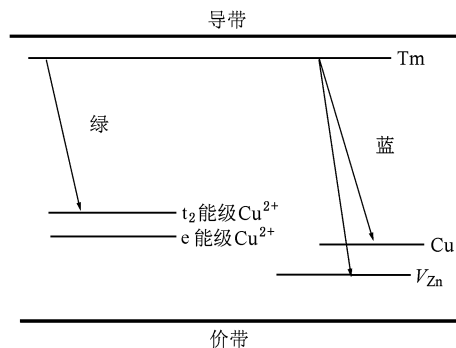


图 4 水热直接合成的 ZnS:Cu, Tm 能带图

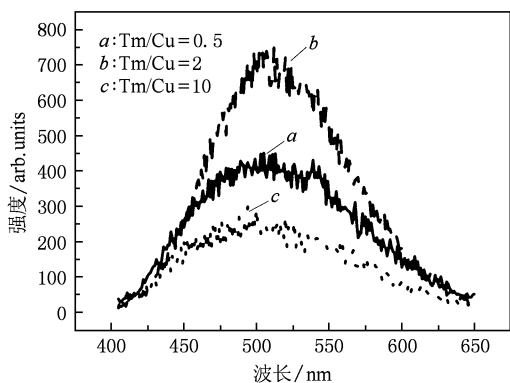


图5 水热处理(12 h)直接合成的 ZnS:Cu,Tm 在  $\text{Cu}/\text{Zn} = 0.0003$ , 不同的  $\text{Tm}/\text{Cu}$  时的 XEL 光谱比较

峰值位置在 504 nm 左右. 此时 XEL 光谱的谱线形状和 PL 光谱基本相同. 这也说明了其发光机理也属于复合中心的发光, 即绿光是共掺杂剂俘获电子与 Cu 俘获空穴复合引起.

### 3.2.2. 退火的影响

图 6 为在  $\text{Cu}/\text{Zn} = 0.0003$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu} = 2$  时水热直接生成的样品在通氩气保护下, 800, 900, 1000 °C 退火 1 h 样品在 365 nm 紫外激发下 PL 光谱比较.

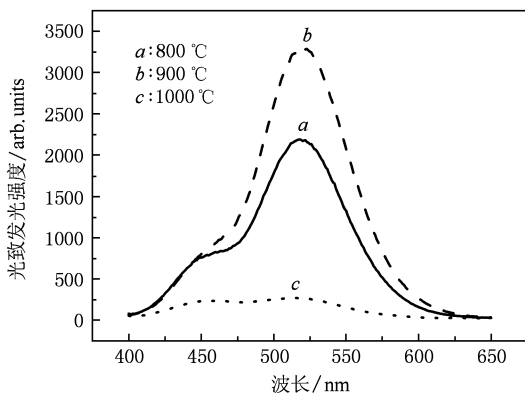


图6 样品在  $\text{Cu}/\text{Zn} = 0.0003$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu} = 2$  比值下, 在通氩气保护下分别在 800, 900 和 1000 °C 退火后样品的 PL 发射光谱比较

由图 6 可见, 发射谱为宽带谱, 主要的发射波长范围在 400—600 nm, 出现了蓝光和绿光两个峰值. 蓝光较弱绿光较强, 在退火温度为 900 °C 时发光最强, 此时蓝光的峰值波长在 448 nm, 绿光的峰值波长在 520 nm. 其发光机理与水热直接合成样品的发光机理相同. 由于退火后掺杂剂进一步地扩散, 更多的 Cu 间隙变成 Cu 替位杂质. 此时蓝光主要是属于 SA 发光. 因此蓝光峰值波长由直接合成样品的 467 nm 蓝移至 448 nm (参考图 4). 由于 Cu 替位杂质浓度增大, 又由  $\text{Tm}-V_{\text{zn}}$  (蓝光发射) 中心到  $\text{Tm}-\text{Cu}$

(绿光发射) 中心发生了有效的能量传递. 绿光强度随之增强而蓝光强度减小. 峰值波长红移 (由 500 nm 移至 520 nm 附近). 此波长正处于人眼敏感波段的绿光发射, 用肉眼能观察到明亮的绿光.

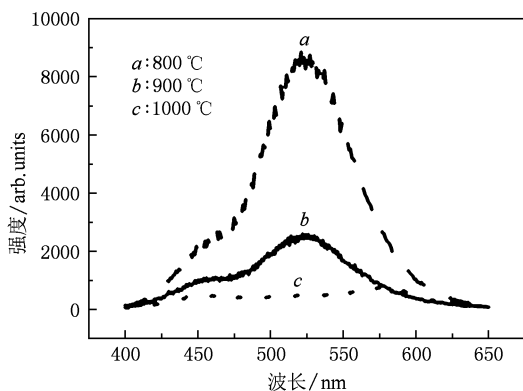


图7 样品在  $\text{Cu}/\text{Zn} = 0.0003$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu} = 2$  比值下, 在通氩气保护下分别在 800, 900 和 1000 °C 退火时 XEL 光谱比较

图 7 为  $\text{Cu}/\text{Zn} = 0.0003$ ,  $\text{Tm}/\text{Cu} = 2$  时水热直接生成的样品在通氩气保护下, 800, 900 和 1000 °C 退火 1 h 样品的 XEL 光谱图比较. 由图可见, XEL 光谱仍为宽带谱, 主要发射波长范围为 400—600 nm. 退火温度为 900 °C 时发光最强, 此时出现的两个峰值波长分别在 453 和 525 nm. 对样品的 PL 与 XEL 光谱进行比较可发现光谱形状基本相近, 说明其发光机理相同. 但 XEL 光谱与 PL 光谱的峰值位置及峰值强度之间存在一定的差异. PL 光谱与 XEL 光谱的差异主要是由于它们的激发机理不同导致<sup>[23]</sup>. 紫外激发过程是入射能量直接被粒子中的电子吸收而由价带跃迁至导带, 产生热激发电子空穴对, 此电子和空穴被发光中心施主或受主俘获产生复合发光. X 射线激发发光的原理较为复杂, 当 X 射线照射发光材料时, 在基质晶格中会产生大量的次级电子, 同时, 这些次级电子也可能进一步产生比激发 X 射线波长更长的二次 X 射线, 这些二次 X 射线又可以继续被材料所吸收. 这些次级电子及后产生的二次 X 射线, 一部分次级电子直接激发材料中的发光中心而发光. 同时这些次级电子的另一部分可能进一步轰击材料而产生新波长的 X 射线 (波长更长). 或新波长 X 射线再次被材料吸收并重复上述过程, 导致二次电子倍增, 二次电子倍增的结果是激发晶体价带顶的电子到导带底, 产生热激发电子-空穴对, 这些电子-空穴对被晶体中的发光中心俘获并产生复合发光. 因此 X 射线发光效率往往低于紫外激发发光. 另外分析退火对发光的影响, 退火影

响发光的原因很多:随着退火温度的增大,更多的激活剂离子掺入到基质晶格内部,从而更有效地被 X 射线激发,其中大量 Cu 由间隙离子变为替位离子,光谱红移.退火后样品的结晶性由立方相转为六方相,改善了样品的结晶性能,从而可能对发光也有影响.另外粒径、表面缺陷的修复等对发光都有影响<sup>[24-26]</sup>.对 PL 和 XEL 光谱,最佳温度是 900 °C,此时晶格内部激活离子的密度处于最佳状态,随着温度的进一步升高,激活离子掺入内部的密度也增大,发生了浓度淬灭,XEL 强度随之降低.

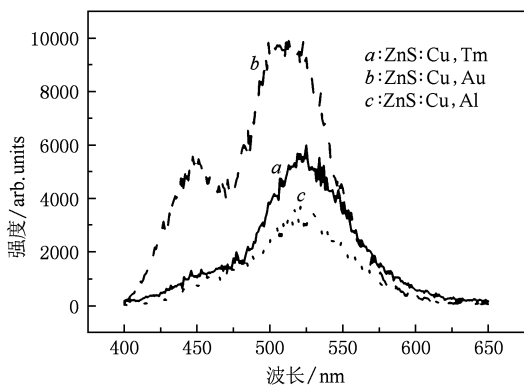


图 8 水热法合成不同激活剂激活时 ZnS 基质材料最佳样品的 XEL 光谱比较 Ex:5.0 nm

图 8 为水热法合成并采用不同激活剂激活时 ZnS 基质材料的最佳样品 XEL 光谱图比较. ZnS:Cu,Au 的峰值波长在 510 nm 左右,ZnS:Cu,Al 的峰值波长在 520 nm 左右,而 ZnS:Cu,Tm 的峰值波长在 525 nm 左右.它们的发光机理基本相同,都属于

复合中心发光<sup>[27,28]</sup>.由于共激活剂杂质能级在带隙中形成能级位置有所不同,因此光谱峰值位置也不同.这也说明可以通过改变 ZnS:Cu 中共掺杂剂种类来调节光谱峰值波长.双掺 Au 的发光最强,其次是双掺 Tm,最弱是双掺 Al.但其粒径却正相反,双掺 Au 的粒径最大,在 1—2 μm 之间.双掺 Al 的粒径与双掺 Tm 的粒径接近为 200—600 nm 之间.可见粒径减小是以发光强度降低作为代价的.而使发光强度很强的同时尽量减小粒子尺寸是制备出优质材料的一个目标.图 6 说明了上述三种材料作为 X 射线激发荧光粉都有其各自的优势及潜在的应用价值.

## 4. 结 论

采用水热法直接合成了颗粒尺寸为 15 nm 左右,类球形纯立方相结构 ZnS:Cu,Tm 纳米荧光粉,将此纳米晶放入氩气中以 900 °C 退火后可获得超细 X 射线发光粉,其团聚后尺寸在 200—600 nm,球型为主的六方相结构.研究了不同的 Cu/Zn,Tm/Cu 摩尔比下水热法直接合成样品的 XEL 光谱表明,在 Cu/Zn = 0.0003,Tm/Cu = 2 时其 XEL 光谱最强.对水热法直接合成的样品在通氩气保护下不同的温度退火后发现,在 900 °C 退火温度时,发光强度最强.说明稀土离子共激活的 ZnS 基质材料在 X 射线成像系统及探测器方面潜在的实用价值.对 PL 光谱和 XEL 光谱进行了比较,讨论了其发光机理和不同的激发机理及退火对发光的影响.

[1] Deng C Y, Zhao H, Wang Y S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1385 (in Chinese) [邓朝勇、赵辉、王永生 2001 物理学报 **50** 1385]

[2] Manzoor K, Vadera S R, Kumar N, Kutty T R N 2003 *Mater. Chem. Phys.* **82** 718

[3] Hu H, Zhang W H 2006 *Opt. Mater.* **28** 536

[4] Wang B Y, Zhang R G, Zhang H, Wan D Y, Wei L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1874 (in Chinese) [王宝义、张仁刚、张辉、万冬云、魏龙 2005 物理学报 **54** 1874]

[5] Moharil S V 1994 *Bull. Mater. Sci.* **17** 25

[6] Brixner L H 1987 *Mater. Chem. Phys.* **16** 253

[7] Issler S L, Torardi C C 1995 *J. Alloys Compd.* **229** 54

[8] Kandarakis I, Cavouras D, Panayiotakis G S, Nomicos C D 1997 *Phys. Med. Biol.* **42** 1351

[9] Kandarakis I, Cavouras D, Nomicos C D, Panayiotakis G S 2001 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **179** 215

[10] Kandarakis I, Cavouras D, Nikolopoulos D, Anastasiou A, Dimitropoulos N, Kalivas N, Ventouras E, Kalatzis I, Nomicos C D, Panayiotakis G 2005 *Rad. Meas.* **39** 263

[11] Qi L, Lee B I, Kim J M, Jang J E, Choe J Y 2003 *J. Lumin.* **104** 261

[12] Corrado C, Jiang Y, Oba F, Kozina M, Bridges F, Zhang J Z 2009 *J. Phys. Chem.* **A113** 3830

[13] Gu F, Li C Z, Wang S F, Meng K L 2006 *Langmuir* **22** 1329

[14] Yang P, Lü M K, Xü D, Yuan D, Chang J, Zhou G, Pan M 2002 *Appl. Phys. A* **74** 257

[15] Wang X F, Xu J J, Chen H Y 2008 *J. Phys. Chem.* **112** 17581

[16] Luo X X, Cao W H, Zhou L X 2007 *J. Lumin.* **122-123** 812

- [17] Xin M, Cao W H 2009 *Journal of Functional Materials* **40** 328 (in Chinese) [新梅、曹望和 2009 功能材料 **40** 328]
- [18] Xu R H, Wang Y X, Jia G Q, Xu W B, Yin D 2007 *Chem. J. Chinese Universities* **28** 217 (in Chinese) [许荣辉、汪勇先、贾广强、徐万帮、尹端 2007 高等学校化学学报 **28** 217]
- [19] Yue G H, Yan P X, Yan D, Fan X Y, Wang M X, Qu D M, Liu J Z 2006 *Appl. Phys. A* **84** 409
- [20] Jiang J Z 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 5103
- [21] Bol A A, Ferwerda J, Bergwerff J A, Meijerink A 2002 *J. Lumin.* **99** 325
- [22] Zhang X B, Song H W, Yu L X, Wang T, Ren X G, Kong X G, Xie Y H, Wang X J 2006 *J. Lumin.* **118** 251
- [23] Xu X R, Su M Z 2004 *Luminescence and luminescence materials 1* (Beijing: chemical industry press) p466 (in Chinese) [徐叙
- 瑢、苏勉曾 2004 发光学与发光材料 (第1版) (北京: 化学工业出版社) 第466页]
- [24] Su H Q, Xue S W, Chen M, Li Z J, Yuan Z L, Fu Y J, Zu X T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7108 (in Chinese) [苏海桥、薛书文、陈猛、李志杰、袁兆林、付玉军、祖小涛 2009 物理学报 **58** 7108]
- [25] Wang C F, Li Q S, Hu B, Li W B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2610
- [26] Sugimoto T, Wu S, Itoh H, Kojima T 2003 *J. Colloid. Interface. Sci.* **257** 47
- [27] Xin M, Cao W H 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **29** 2272 (in Chinese) [新梅、曹望和 2009 光谱学与光谱分析 **29** 2272]
- [28] Xin M, Cao W H 2010 *Chem. J. Chinese Universities* **31** 644 (in Chinese) [新梅、曹望和 2010 高等学校化学学报 **31** 644]

## X-ray excited luminescence property of ZnS: Cu, Tm fine particles synthesized by hydrothermal method\*

Xin Mei<sup>1)2)†</sup> Cao Wang-He<sup>2)</sup>

1) (College of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116605, China)

2) (Optoelectronic Technology Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 30 November 2009; revised manuscript received 29 January 2010)

### Abstract

The ZnS:Cu,Tm X-ray phosphor fine particles synthesized by hydrothermal method has been reported for first time and its photoluminescence (PL) and X-ray excited luminescence (XEL) properties have been studied in detail also. The direct hydrothermal treatment at 200 °C for 12h samples average gain size is about 15 nm; the synthesized spherical-like nanocrystals with well dispersity and narrow gain size distribution show cubic structure. The after annealing in Argon at 900 °C for 1h samples agglomerate size is about 200—600 nm and roughly spherical fine particles show pure hexagonal structure. The PL and XEL spectra of all of samples show a broad emission band and an intense emission band in the range of 400—600 nm. The maximum XEL intensity of sample directly synthesized by hydrothermal treatment is observed for Cu/Zn and Tm/Cu are  $3 \times 10^{-4}$  and 2, respectively. In this condition, the strongest PL and XEL emission is observed for the direct synthesized sample further annealing in Argon at 900 °C for 1h sample and the XEL peak center about 453 nm and 525 nm, respectively. The Samples with highly luminescence efficiencies and the smaller size could enhance the resolution of imaging systems. The difference between PL and XEL spectrum is due to its different excitation mechanism. The luminescence mechanism and different excitation mechanism of PL and XEL have been discussed.

**Keywords:** ZnS: Au, Cu, Hydrothermal treatment, XEL

**PACC:** 7870E, 8116, 7630, 7840G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374011), Dalian Nationalities University Young Teacher Research China (Grant No. 2008A207), New Century Educational Talents Plan of Chinese Education Ministry, China (Grant No. NCET-10-0171).

† E-mail: xinmei\_dl@126.com