

纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体荧光强度的增强*

李 强 高 濂 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘 要

本文采用化学合成手段制备了不同粒径和 Eu^{3+} 掺杂浓度的纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体, 并采用包膜的方法对纳米粉体进行表面处理. 通过对荧光性能的研究, 发现纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的激活剂临界浓度明显提高, 并导致材料的荧光强度明显增强. 另外, 经包膜处理的纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体, 由于有效地消除了表面悬空键, 荧光强度获得进一步提高.

关键词 纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 荧光强度, 激活剂临界浓度, 包膜

分类号 TF 123

1 引言

近年来, 随着纳米材料科学的发展, 纳米材料介观物理性能的研究日益得到大家的重视. 其中对纳米材料光学性能的研究取得了许多重要结果.

传统发光材料中, 稀土化合物与半导体材料一样也占有十分重要的地位^[1], 虽然对稀土氧化物纳米材料的制备已有人做了很多的工作, 但对其至关重要的光学性能的研究并未展开. 为此我们以纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体为研究对象, 对它的荧光性能进行了初步的研究, 发现了一些重要的荧光特性, 如光谱蓝移现象、荧光寿命延长现象等^[2,3]. 同时发现纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的荧光强度也受粒径的影响, 随粒径减小而下降. 这种效应明显影响纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的应用前景, 因此我们希望能找到提高纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体荧光强度的方法.

本文通过提高纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体激活剂临界浓度及表面包膜处理的方法, 明显提高了材料的荧光强度, 并对其中的机理进行了初步分析.

2 实验步骤

2.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的制备

纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的制备采用两种不同的方法: 均相沉淀法和高分子网络凝胶法. 这两种方法所制得粉体的粒径不同.

均相沉淀的方法工艺如下: 于 Y^{3+} , Eu^{3+} 硝酸盐溶液中加入尿素, 将混合溶液过滤后置于 80°C 烘箱中加热. 3 h 后, 溶液开始混浊, 出现混浊后继续反应 1 h, 然后经离心分离, 并用蒸馏水洗涤, 所得沉淀经冷冻干燥除去残留水分, 于 980°C 焙烧得到纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉

* 1997-11-28 收到初稿, 1998-01-19 收到修改稿

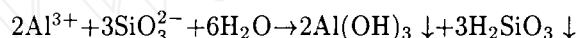
体. 通过改变溶液中 Y^{3+} , Eu^{3+} 离子的比例分别获得掺杂 Eu^{3+} 摩尔浓度分别为 1%、2%、4%、5%、6%、7%、9% 的纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体. 这些粉体的粒径约为 40nm.

高分子网络凝胶法制备纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体溶液工艺如下于 Y^{3+} , Eu^{3+} 硝酸盐溶液中加入丙烯酰胺单体、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺网络剂及过硫酸铵引发剂, 在 80°C 聚合获得凝胶. 然后, 将所得凝胶以 2°C/min 的升温速度升至 700°C, 并恒温 2h, 所得微粉再分别经 980°C 煅烧, 得到纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体. 通过调整溶液中 Eu^{3+} 的含量分别获得掺杂 Eu^{3+} 摩尔浓度为 4%、5%、6%、7%、8%、9%、10% 的纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体. 这种方法制得的粉体粒径约为 20nm.

同时采用传统的草酸盐沉淀的方法制备一批微米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体, 与纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体进行比较.

2.2 纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体的表面包膜处理

包膜的方法有很多种, 如浸渍法、表面反应、共沉淀法等, 其中浸渍法是常用方法. 我们对于纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体的表面处理采用复合工艺, 首先使用浸渍法, 将纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体在超声波作用下, 于 1M 的 $KAl(SO_4)_2$ 溶液中浸渍 15min, 使纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体表面吸附一层 Al^{3+} , 然后将浸渍后的粉体经高速离心分离脱除 $KAl(SO_4)_2$ 溶液, 再将粉体在超声波作用下于 1M 的硅酸钠溶液中浸渍 15 min, 发生如下表面共沉淀反应:



粉体经高速离心分离, 并洗涤, 再经 400°C 煅烧后得到氧化铝及二氧化硅复合包膜的粉体.

2.3 粉体的表征

发射光谱的测试采用 850 荧光分光光度计进行. 另外对包膜前后的纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体用 FT-IR 进行表面分析.

3 结果与讨论

3.1 纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体激活剂临界浓度

图 1 为分别采用均相沉淀法和高分子网络凝胶法制得的纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的荧光强度曲线. 荧光强度是以微米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 为参比的相对荧光强度, 从中可以看出粒径为 40nm 的样品系列一的激活剂 Eu^{3+} 临界浓度为 6mol%, 与传统的微米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 是一致的^[4]. 但粒径为 20nm 的样品系列二的 Eu^{3+} 临界浓度却为 8mol%, 同时 Eu^{3+} 离子临界浓度的提高导致荧光强度的提高. 40 nm 样品系列中 Eu^{3+} 离子临界浓度为 6mol% 样品的相对荧光强度为 87%, 而 20 nm 样品系列的 Eu^{3+} 临界浓度 8mol% 样品相对荧光强度则提高到 97%.

导致纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体激活剂临界浓度上升的机理现在还不很清楚, 考虑到纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体荧光寿命的变化^[3]及光谱特性的变化^[2], 这些荧光动力学方面的变化都应当与材料的纳米结构特性对发光过程中能量传递过程的影响有关. 对这些现象机理有待进一步的研究.

3.2 表面处理前后纳米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体表面键结构分析

纳米材料巨大的比表面积及大量的表面缺陷是它结构上的重要特征. 为此采用 FT-IR 对所合成的粉体进行表面键结构分析.

图 2 为微米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 与纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体 FT-IR 谱. 图中 558 cm^{-1} 所对应的吸收峰应为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体中 Y-O 键 (或 Eu-O 键, 这两者很接近) 伸缩振动对应的红外吸收峰^[5]. 从中可以看出与微米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体红外吸收谱相比, 纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体 558 cm^{-1} 吸收峰附近有一个肩峰, 波数比 558 cm^{-1} 的吸收峰波数更大. 这个新的吸收峰应当与表面的 Y(Eu)-O 悬空键有关. 这个新的吸收峰与 558 cm^{-1} Y(Eu)-O 伸缩振动吸收峰比较接近, 应当属于 Y(Eu)-O 悬空键的伸缩振动, 之所以波数变大是由于悬空键力常数的变化造成的.

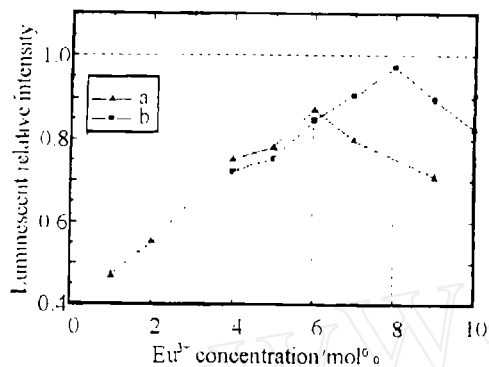


图 1 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度对荧光性能的影响

Fig. 1 Effect of different Eu^{3+} concentrations on luminescent intensity

(a) Nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by homogeneous precipitation (grain size: 40nm); (b) Nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by polyacrylamide gel method (grain size: 20nm)

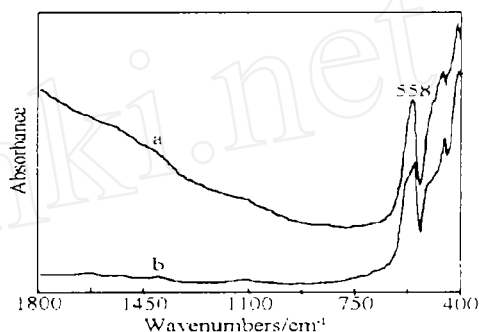


图 2 微米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) 与纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (b) 粉体 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR spectra of (a) micro-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and (b) nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

表面悬空键这种缺陷往往与荧光猝灭有关. 因此纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 表面这种大量的悬空键将使荧光强度下降. 针对表面的这种缺陷, 纳米材料的表面处理, 则是提高纳米材料荧光性能的重要手段. 因此我们仍然采用 FT-IR 考察包膜处理对表面键结构的影响.

图 3 为纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体包膜前后红外光谱的比较. 图中^[5] 1640 cm^{-1} 为表面吸附少量的水分子的 O-H 弯曲振动峰, 1537 cm^{-1} 及 1400 cm^{-1} 分别为 Si-O-H 和 Al-O-H 键的 O-H 弯曲振动峰. 995 cm^{-1} 所对应的吸收峰应为表面的 Al-O 键的伸缩振动造成的其中可能包含有 Si-O 键的伸缩振动 (956 cm^{-1}), 558 cm^{-1} 仍为 Y(Eu)-O 键的伸缩振动. 从包膜后纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的红外光谱来看, 558 cm^{-1} 附近的肩峰已基本消失, 这说明经过包膜处理纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体表面的 Y(Eu)-O 悬空键已基本被消除.

3.3 包膜处理对纳米粉体荧光性能的改善

将高分子网络法制备并经包膜处理的纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的系列样品进行荧光强度测试. 荧光强度仍然采用相对荧光强度. 将所得结果与包膜前样品的荧光强度进行比较, 图 4 为这两个系列样品相对荧光强度随浓度的变化情况.

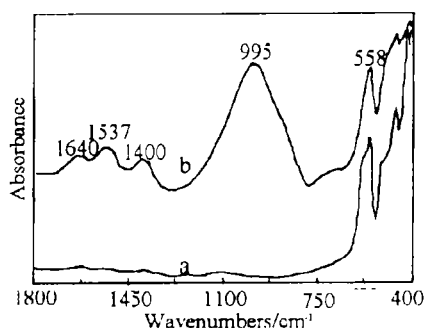


图 3 纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体包膜前 (a)、后 (b) 红外光谱的比较

Fig. 3 FT-IR spectra of (a) no-coating nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and (b) coating nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

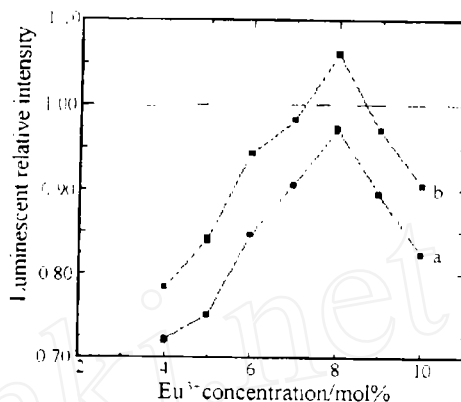


图 4 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体包膜前 (a)、后 (b) 相对荧光强度的比较

Fig. 4 Luminescent intensity of nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders with different Eu^{3+} concentrations, (a) no-coating powders; (b) coating powders

从图中可以看出包膜处理后荧光强度普遍提高, 其中最高的荧光强度为 106%, 已经超过微米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度. 这说明经表面包膜处理, 有效地消除了表面有害缺陷, 可以改善纳米发光材料的荧光性能, 提高材料的发光效率.

4 结论

1. 当纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的粒径达到 20nm 时, 激活剂临界浓度明显升高, 从而使纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的荧光强度获得相应的提高.

2. 包膜处理是改善纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 表面结构的有效手段, 并能使纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光效率大大提高, 获得高于微米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的荧光强度.

参 考 文 献

- 1 Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin: Springer-Verlag 1994
- 2 李 强, 高 濂, 严东生 (LI QIANG, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12 (2): 237-241
- 3 李 强, 博士毕业论文“稀土化合物纳米材料荧光特性的研究”, 1997
- 4 中国科学院吉林物理所, 中国科学技术大学编写组. 固体发光, 1976
- 5 中本一雄著. 黄德如等译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 北京: 化学工业出版社, 1991

Enhancement of the Luminescent Intensity of Nano-Scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Powders

LI Qiang GAO Lian YAN Dong-Sheng

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders with different grain sizes and Eu^{3+} concentrations were prepared by chemical process, and dealt with coating. It was found that the Eu^{3+} critical concentration of nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders was increased obviously, and it caused the luminescent intensity improved. In addition, because the hanging bonds on the surface of coating nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders were mostly vanished, the luminescent intensity was further enhanced.

Key words nano-scale $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, luminescent intensity, critical concentration, coating