



沉淀法合成纳米晶长余辉材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}$

贺干武^{1,2} 刘应亮^{*,1} 张俊文¹

(¹暨南大学化学系, 广州 510632)

(²邵阳学院生物与化学工程系, 邵阳 422000)

关键词: 长余辉发光; 共沉淀法; 纳米晶; 缺陷

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0315-04

Synthesis of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}$ Long-lasting Phosphorescent Material by Coprecipitation

HE Gan-Wu^{1,2} LIU Ying-Liang^{*,1} ZHANG Jun-Wen¹

(¹Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

(²Department of Biology and Chemical Engineering, Shaoyang College, Shaoyang, Hunan 422000)

Abstract: The long-lasting phosphorescent materials, yttrium oxysulfides doped by Eu and Ti, were synthesized by coprecipitation with their subsequent thermal decomposition in the presence of sulphur. The products were characterized by XRD, TEM, phosphorescent spectra, and thermoluminescence. The XRD results indicate that the lowest synthesis temperature is 700 °C. From the TEM, the average diameter of particles was in the range of 60~120 nm, and augmented with the increase of temperature. The materials under UV excitation presented well afterglow from the transition of $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ of Eu^{3+} , and the persistent time was about 2 h. The long-lasting afterglow mechanism was discussed, too.

Key words: long-lasting phosphorescence; coprecipitation method; nanocrystalline; trap

长余辉材料在室内装饰、安全标志、涂料等方面具有极大的应用价值,引起了人们的广泛关注。近年来,对长余辉材料应用的探讨也从弱光照明、指示等扩展到信息存储^[1]、高能射线探测^[2]等领域。同时,长余辉材料的形态已从粉末扩展至玻璃^[3]、单晶^[4,5]、薄膜^[6]和玻璃陶瓷^[7]。

以硫氧化物为代表的几种长余辉材料,在某些性能上也具有应用价值。如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}$ 是迄今为止最好的红色长余辉材料。硫氧化物具有六方晶型结构,其化学键呈现为离子键-共价键的混合态。材料的化学稳定性好,不溶于水,熔点高达

2000~2200 °C,而且抗氧化性强以及发光效率高,广泛用作各种发光材料基质,如 CRT 用红色荧光材料、X 射线发光材料、红色蓄光发光材料以及上转换材料等。所以以硫氧化物为基质的长余辉材料在化学稳定性和发光性能上具有重要的优势和实际应用价值。

随着对长余辉材料的进一步探索,尤其在二次应用方面的考虑,材料尺寸大小越来越受到人们的重视。传统的高温固相法,因其较高的反应温度,不易对材料型貌和尺寸进行有效的控制。众所周知,沉淀反应能够达到分子水平上的高度均匀性,产物

收稿日期:2006-08-22。收修改稿日期:2006-11-24。

国家自然科学基金(No.50472077,20671042)、广东省自然科学基金(No.05200555)和广州市科技计划(No.2006Z3-D0141)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者:贺干武,男,48岁,副教授;研究方向:稀土纳米发光材料。

物相纯度高,可获得较小颗粒,设备简单,易于操作;与高温固相法相比,沉淀法制备更有利于离子进入晶格而形成有效的发光中心。据我们所知迄今尚未见采用沉淀法制备稀土硫化物长余辉发光材料的研究报道。本工作采用沉淀法制备了长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 。结果表明,该磷光体颗粒小且均匀,并具有良好的余辉效果。

1 实验部分

1.1 样品合成

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 长余辉发光材料采用沉淀法合成,主要原料为 Y_2O_3 (99.999%) 和 S(C.P.), 激活剂为 Eu_2O_3 (99.8%) 和 TiO_2 (99.8%), 助熔剂为 Na_2CO_3 。按质量比 $m_{\text{Y}_2\text{O}_3}:m_{\text{S}}:m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=100:30:30$ 称取原料和助熔剂,按物质的量比 $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}^{3+}=1:0.05$ 称取激活剂。将 Y_2O_3 和 Eu_2O_3 混合溶于 80 °C 的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸溶液中,在相同的温度,加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液直至完成生成沉淀,用去离子水冲洗沉淀物以除去其中的负离子,因为微量的负离子被发现减弱最终生成物的发光效率,去离子水可以把沉淀物变为中性^[8]。待沉淀物干燥,在玛瑙乳钵中与按上述比例称好的 S, Na_2CO_3 , TiO_2 (基质的 1%) 充分研混后装入氧化铝坩埚并压实,置于高温炉内,用碳粉作还原剂,在弱还原性气氛下分别于 600、700、800、900 °C 煅烧 2 h,将反应物用热的稀盐酸浸泡 1 h 后用热的去离子水洗至中性,过滤,烘干,即得白色粉末。

1.2 样品测试

用 MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, Ni 滤波片, 40 kV, 20 mA) 鉴定样品的结构;用扫描电镜(Philips XL-30, 30 kV) 观察产物的形貌;采用美国 VARIAN 荧光分光光度计测定样品的激发和

发光光谱;热释光谱测试在北京核仪器厂 FJ-427A1 型微机热释光剂量仪中进行,测量时,先把一定量的样品用模具压制成 $\Phi 2.5\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 小园片,然后于紫外灯下照射 2 min 后立即放入样品槽中,测试温度范围室温至 400 °C,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。除热释光谱外,所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是不同温度下合成样品的 X 射线衍射图。将其与标准卡片 JCPDS(No.24-1424) 对照,发现当合成温度小于 700 °C 时,产物仍存在 Y_2O_3 的相,而当温度达到 700 °C 或高于 700 °C 时,产物均与卡片吻合(晶胞常数 $a=0.3852\text{ nm}$, $c=0.6667\text{ nm}$),为六方晶系 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 单相。由此可见, $\text{Eu}^{3+},\text{Ti}^{4+}$ 的掺入对基质本身的结构没有明显影响。

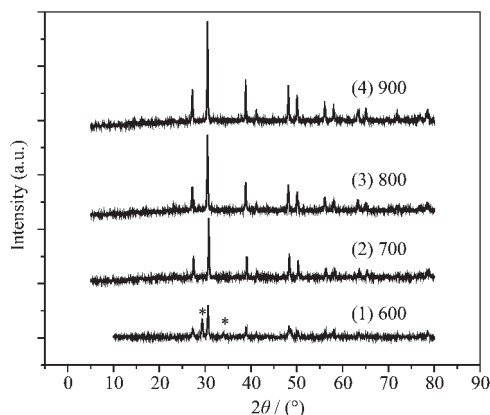


图 1 不同合成温度下 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ at different synthesis temperatures

图 2 为沉淀法合成长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的扫描电镜图,由图可知,产物颗粒较均匀,

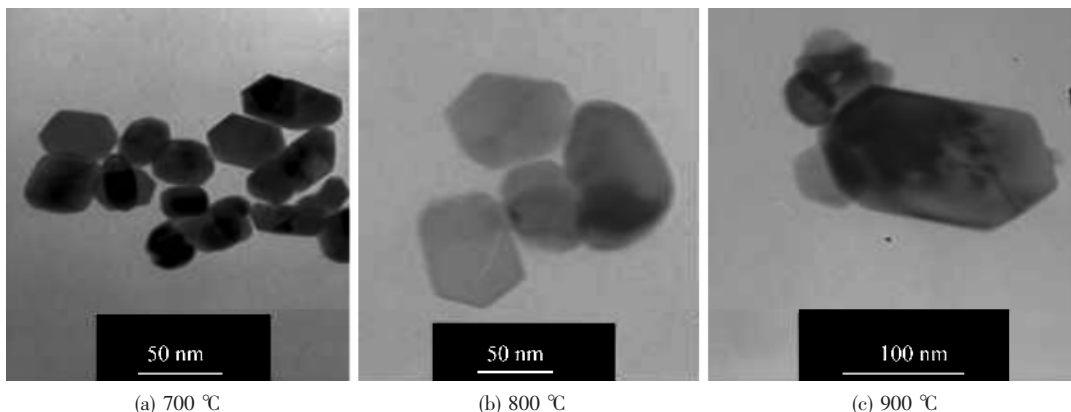


图 2 不同温度下合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 样品的 TEM

Fig. 2 TEM of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ at different synthesis temperatures

直径均在 120 nm 以下,分散性好且几乎没有团聚。图 2a、b、c 分别显示的是 700, 800, 900 °C 温度合成下的样品扫描图,我们发现产物均保持良好的六方晶,而且随着合成温度的升高,产物的粒径从 60 nm 到 120 nm 逐渐增大,说明反应温度对产物的晶型影响不大,但对粒径的变化有显著的影响,即随着温度的升高产物的粒径逐渐增大。

2.2 光谱分析

图 3 为室温下 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的激发光谱(左)和发射光谱(右)。当以监控波长 625 nm 检测该磷光体的激发光谱时,可见 200 nm 与 380 nm 之间出现两个强激发峰组成的宽谱带吸收峰,它们可归因为 Eu^{3+} 的电荷迁移带与基质吸收的复合。由图所知,其发射光谱由 538 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 555 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 586 nm 和 594 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 615 nm 和 625 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 的发射峰组成,他们是 Eu^{3+} 的特征发射峰。随着煅烧温度逐渐增高(700 → 800 → 900 °C),该磷光体的发射强度也逐渐增强;同时与传统的高温固相法合成的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti},\text{Mg}$ 磷光体的发射光谱(如图 3a 部分)相比,我们发现沉淀法合成纳米晶 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_0$ 以及 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的发射相对强度增大;用肉眼观察到纳米晶 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 发光颜色为橙红色。

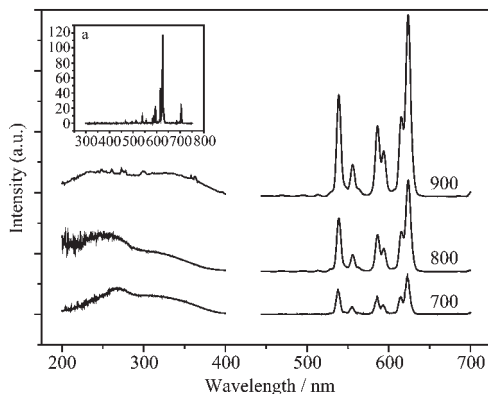
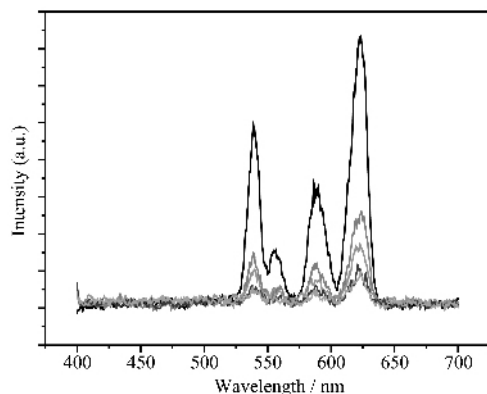


图 3 纳米晶 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的激发和发射光谱
Fig.3 Excitation and emission of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ nanocrystals

2.3 余辉光谱及衰减曲线

样品的余辉光谱是在紫外灯以 360 nm 波长激发 2 min 后测得。从图 4 可以看出,在 538, 555, 586 以及 625 nm 处存在线状发射,最高峰位于 625 nm 左右。并且随着时间的延长,峰的强度依次减弱,但峰形基本保持不变,与发射光谱具有相同的光谱分布。因此,我们认为 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的余辉产生与其

发射光谱具有相同的跃迁机制,均归结为 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_{0,1} \rightarrow ^7\text{F}_j$ 的跃迁。



$\lambda_{\text{ex}}=360$ nm, light exciting of 2 min, measure interval of 1 min

图 4 停止激发后不同时间的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ (900 °C) 余辉发光光谱

Fig.4 Afterglow intensity of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ (900 °C) at different times after stopping excitation

采用循环自动扫描模式进行余辉扫描,并以不同衰减时间的发光强度数值对余辉时间作图,得图 5,即 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 磷光体经 360 nm 紫外线照射后,在 2 min 到 30 min 时间段内余辉衰减曲线。用简单的一级衰减函数对曲线进行拟合,发现衰减并不是遵循简单的指数规律,因为用一级衰减函数 $I=I_0+Ae^{-at}$ 并不能对曲线进行有效的拟合。但是可以用二级衰减函数 $I=I_0+A_1e^{-t/a_1}+A_2e^{-t/a_2}$ 对衰减曲线进行拟合,拟合曲线与实验曲线重合很好,其中拟合精度 R^2 为 0.99,表明了磷光体按双指数形式衰减。可以看到,在某时间点之前,磷光体以快速衰减形式为主,随着时间的增长,衰减将越来越慢,磷光体的慢

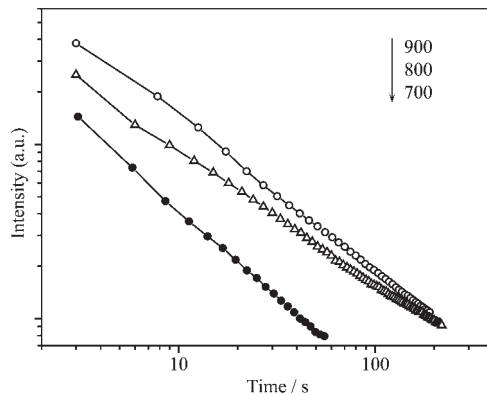


图 5 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 磷光体经 360 nm 紫外线照射 2 min 后测量的余辉发光强度衰减曲线

Fig.5 Afterglow decay curves of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ at 2 min interval after stopping excitation with 360 nm ultraviolet light

衰减开始作为主要的衰减形式。在不同时间内衰减曲线具有不同的曲率,可能是存在两种发光衰减过程,也可能由于磷光体中存在不同陷阱深度的陷阱所致。

2.4 热释光谱

据文献报道^[8],热释峰在 323~383 K 之间的陷阱较适合长余辉现象的产生。图 6 为不同温度合成下 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的热释光谱,该磷光体在 360 K 左右有一热释峰,且该随着合成温度的增高热释峰强度增强。研究表明,该缺陷归结于 Ti^{4+} 对 Y^{3+} 的不等价取代形成一个 $\text{V}_\text{Y}^{\prime\prime\prime}$ 负电荷缺陷。因此烧结温度的增高有益于 Ti^{4+} 进入晶格,使得缺陷浓度增大,导致余辉效果较佳。在紫外激发下,电子被 $\text{V}_\text{Y}^{\prime\prime\prime}$ 捕获;停止激发后,电子和空穴通过热扰动释放与发光中心结合从而导致余辉发射。

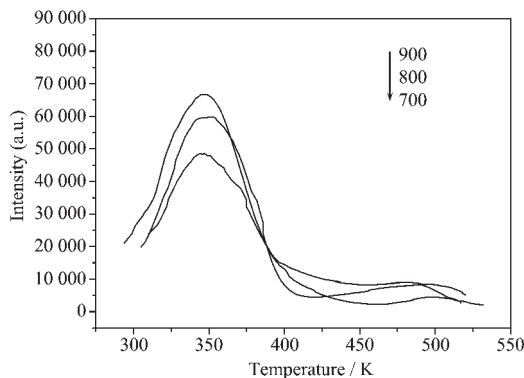


图 6 不同温度合成下 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的热释光谱

Fig.6 Thermoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ at different synthesis temperatures

3 结 论

利用沉淀法成功合成出纳米晶长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$, XRD 结果表明,该法合成纳米长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}$ 的最低温度为 700 °C,与高温固相法相比,合成温度大为降低。随着合成温度的升高,产物的粒径从 60 nm 到 120 nm 逐渐增大。该磷光体具有良好的余辉效果,余辉颜色为橙红色,且随着煅烧温度的增高余辉持续时间随着增长;与之对应的热释光谱也具有相同的变化规律。该磷光体颗粒为六方晶,小且均匀。

参考文献:

- [1] Fu J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**,**83**:2613~2615
- [2] Qiu J, Miura K, Inouye H, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**,**244**: 185~188
- [3] Kinoshita T, Yamazaki M, Kawazoe H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**86**:3729~3733
- [4] Kodama N, Takahashi T, Yamaga M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**:1715~1717
- [5] Jia W, Yuan H, Lu L, et al. *J. Lumin.*, **1998**,**76-77**:424~428
- [6] Kato K, Tsutai I, Kamimura T, et al. *J. Lumin.*, **1999**,**82**:213~220
- [7] LI Cheng-Yu(李成宇), SU Qiang(苏 锵), QIU Jian-Rong(邱建荣). *Faguang Xuebao(J. Chinese Lumin.)*, **2003**,**24**(1):19~27
- [8] Ihara M, Igarashi T, Kusunoki T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**:72~75