

## 摘 要

纳米材料由于其介观效应而表现出许多不同于常规材料的独特的物理和化学性质，特别是人们发现纳米材料自身独特的发光性质，在许多新的领域中有潜在的巨大的应用前景，极具开发和应用价值，因此对纳米发光材料的实验和理论研究成为目前高新材料的研究热点。本论文主要研究了半导体  $\text{TiO}_2$  纳米晶和稀土化合物  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb, Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb, Er}$  纳米晶的合成以及发光性质。其主要内容和结果如下：

1. 采用直接沉淀法制备了  $\text{TiO}_2$  纳米晶，室温下，在 405、453、471 和 530nm 处观察到体材料所不具备的表面态能级的发光，并且发现随着焙烧温度的升高，表面态发光峰的强度呈现出无规则变化，这与纳米晶晶粒内部缺陷的移动和表面态的数目有关。

2.  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  被广泛视为 X-射线转换为可见光的效率最高的发光粉之一，是一种非常重要的 X-射线发光粉。传统的合成方法是高温固相反应法，但该方法得到的产物粒度很粗，难以满足显示器高分辨率的要求，而研磨又会引入杂质且晶型被破坏，使得发光亮度减小。为此，本工作探索了新的实验方法，即乳状液膜法和复合沉淀法，用于制备纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  X-射线发光粉，并通过 XRD、SEM、TEM、PL、XL、FT-IR 等手段对样品进行了表征。结果表明：这两种方法都在较低的温度下得到了纯六角晶型的  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  X-射线发光粉，且晶粒尺寸都达到了纳米级。尤其是复合沉淀法，利用了均匀沉淀法的反应原理，将粉体的团聚尺寸也控制在纳米级，这对提高成像系统分辨率具有极其重要的意义。同时，还发现了新的现象，即在  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  纳米粉中，随  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的增加，并未出现  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  的能量传递过程，其原因可能是  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  基质的 CTS 底的位置与  $^5\text{D}_3$  能级比较接近，它们之间更易发生能量传输，从而使  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  能量传递的几率大大减小。

3. 在成功合成  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$  X-射线纳米发光粉的基础上，又将复合沉淀法应用于合成  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb, Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb, Er}$  纳米级上转换发光粉，并对两种样品的上转换光谱做了比较，讨论了不同基质对上转换发光的影响。通过改变稀土离子的掺杂浓度，细致研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb, Er}$  样品的上转换发光性质及稀土离子间的能量传递机制。

**关键词：**纳米晶；氧化物；硫氧化物；发光；能量传递

# Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of oxide and oxysulfide Nanocrystals

## Abstract

Because of the mesoscopic effect, nano-materials exhibit lots of unique physical and chemical properties that are different from those of bulk materials. Especially, people have found that the nano-materials possessing unique luminescence properties would have enormous potential application in many new areas and have large values of exploitation and application. Therefore, the research of experiment and theory of luminescence nano-materials has become one of the hotspots in the research fields of advanced materials nowadays. This paper mainly researched on the synthesis and luminescence property of semi-conductor  $\text{TiO}_2$  nanocrystals and  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb,Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Yb,Er}$  rare-earth phosphors. The main contents and results are as following:

1. The  $\text{TiO}_2$  nanocrystals were prepared by the direct precipitation method. At room temperature, the luminescence peaks of surface states that mass materials don't take on are observed at 405, 453, 471 and 530nm for the nano- $\text{TiO}_2$ . In addition, the intensity of luminescence peaks presents irregular changes with increasing grain size, i.e., with heat treatment. It may be related to the movement of the defects inside the grains and the number of surface states.

2. The  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  has been considered one of the phosphors that has the most efficiency of the light output from X-ray to visible light. However, the traditional synthesis is solid-state reaction, by which the obtained particle size is very large, thus grinding is required but generally degrading the luminescent efficiencies. Therefore, this paper explored the new synthesis methods, namely, the emulsion liquid membrane (ELM) and the complex precipitation methods, to synthesize the  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X-ray phosphor nano-particles. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, PL, XL, FT-IR. The results show the pure  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  with the hexagonal structure are obtained by these two methods, and the grain sizes are both in the nano-scale. Especially, the complex precipitation method, making use of the reaction principle of the homogeneous precipitation method, has controlled the agglomerate size even in the nano-scale, which has the significant meaning in the enhancement of the resolving power of imaging

system. Meanwhile, observed a new phenomenon, the energy transfer of the  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  didn't occur in  $Gd_2O_2S:Tb$  nano-phosphors, and the reason may be that the bottom of the CTS in  $Gd_2O_2S$  is close to the  $^5D_3$  level, and the energy transfer is much easier to occur between them, thus consequently leading to the probability of the energy transfer of  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  being lowered greatly.

3. On the basement of successful synthesis of  $Gd_2O_2S:Tb$  x-ray phosphors, complex precipitation method is expanded and applied to synthesis the  $Y_2O_3:Yb,Er$  and  $Y_2O_2S:Yb,Er$  up-conversion phosphor nano-particles, moreover compare the two PL spectra and discuss the influence of different host on the up-conversion luminescence property. Besides, the properties of up-conversion luminescence and energy transfer processes are studied in details for the different concentration of  $Yb^{3+}$  in  $Er^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nanocrystals.

**Key words:** nanocrystal; oxide; oxysulfide; luminescence; energy transfer

# 大连海事大学学位论文原创性声明和使用授权说明

## 原创性声明

本人郑重声明：本论文是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，撰写成博士/硕士学位论文“纳米氧化物和硫氧化物的合成、表征及发光性质的研究”。除论文中已经注明引用的内容外，对论文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本论文中不包含任何未加明确注明的其他个人或集体已经公开发表或未公开发表的成果。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：田莹 2006年3月20日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连海事大学研究生学位论文提交、版权使用管理办法”，同意大连海事大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连海事大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

保密□，在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。

本学位论文属于： 保密□

不保密□（请在以上方框内打“√”）

论文作者签名：田莹 导师签名：曹晓子

日期：2006年3月20日

# 第1章 引言

## 1.1 纳米科技与纳米材料

随着现代电子显微技术和计算机科学的应用与发展,人们逐渐从微观粒子角度对材料进行研究与开发,于是纳米材料便随之而生,并日益在新材料领域占据重要地位。早在上个世纪50年代末,著名物理学家查德·费因曼曾提出逐级地缩小生产装置,以至最后直接由人类按需排布原子以制造产品。这在当时只是一个美好的梦想。1959年,诺贝尔物理奖获得者 Feynman 在美国加州理工学院召开的美国物理学年会上预言:如果人们可以在更小的尺度上制备并控制材料的性质,将会打开一个崭新的世界,这一预言被科学界视为纳米材料萌芽的标志。70年代末德勒克斯成立了 Nanoscale Science and Technology 研究小组。1989年德国教授利用惰性气体凝集的方法制备出纳米颗粒,从理论上及性能上全面研究了相关材料的试样,提出了纳米晶体材料的概念,成为纳米材料的创始人。1990年7月在美国巴尔的摩召开的第一届国际会议标志着这一全新的科学技术——纳米科学技术的正式诞生。

纳米科学技术是指在纳米尺度(0.1-100nm)范围内认识和改造客观世界的一门崭新的综合性科学技术,它与其它学科相互渗透和交叉,可以形成新的学科和学科群,涉及几乎现在的所有科学和技术领域,包括量子力学、介观物理、混沌物理、化学、分子生物学、材料科学、信息科学、机械学等学科,以及计算机技术、波谱分析技术、微电子技术、电子束、激光束、等离子、核分析等<sup>[1]</sup>。可以说,纳米科技是研究以原子、分子为基础的介观现象,并由此发展起来的多学科的、基础研究与应用研究紧密联系的新科技。纳米科技主要包括:纳米体系物理学;纳米化学、纳米材料学、纳米力学、纳米电子学、纳米加工学和纳米生物学。

纳米(nanometer, nm)是一个长度单位,1纳米为10亿分之一米,相当于10个氢原子一个挨一个排列起来的长度。

纳米材料,通常是指晶粒尺寸为纳米级( $10^{-9}\text{m}$ )的超细材料。其尺寸介于分子、原子与块状材料之间,通常泛指1-100nm范围内的微小固体粉末。纳米材料是一种既不同于晶态,也不同于非晶态的第三类固体材料,它是以组成纳米材料的结构单元——晶粒、非晶粒、分离的超微粒子等的尺度大小来定义的。目前,

国际上将处于 1-100nm 尺度范围内的超微颗粒及其致密的聚集体，以及由纳米微晶所构成的材料，统称之为纳米材料，包括金属、非金属、有机、无机和生物等多种粉末材料。它们是由  $2 \times 10^6$  个原子、分子或离子构成的相对稳定的集团，其物理和化学性质随着包含的粒子数目与种类而变化。

纳米材料按结构和空间形状可分为 4 类：

- (1) 具有原子簇和原子束结构的称为零维纳米材料，如粒径为 0.1-100nm 粉末材料；
- (2) 具有纤维结构的称为一维纳米材料；
- (3) 具有层状结构的称为二维纳米材料，如厚度为 0.1-100nm 的薄膜；
- (4) 晶粒尺寸至少在一个方向在几个纳米范围内的称为三维纳米材料。还有就是以上各种形式的复合材料。

## 1.2 纳米材料的基本性质

### (1) 小尺寸效应<sup>[4]</sup>

当纳米材料的晶体尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长、超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或比它们更小时，一般固体材料赖以成立的周期边界条件将被破坏，声、光、热和电磁等特征会出现小尺寸效应。例如：纳米银的熔点为 373K，而银块则为 1234K；纳米铁的抗断裂应力比普通铁提高 12 倍。纳米材料之所以具有这些奇特的宏观结构特性，是由于决定物质性质的是这个纳米层次的有限原子和分子组装起来的集合体，而不再是传统观念上的材料性质直接决定于原子和分子。介于物质宏观结构与微观原子、分子结构之间的层次（即小尺寸效应）对材料的物性起着决定性的作用。

### (2) 表面效应<sup>[5,6]</sup>

尺寸小，位于表面的原子占相当大的比例，表面能高。随着纳米粒子尺寸的减小，比表面积急剧加大，表面原子数和比例迅速增大。由于表面原子数增多，无序度增加，键态严重失配，出现许多活性中心，特别容易吸附其它原子或与其它原子发生化学反应。如金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体反应。配位越不足的原子，越不稳定，极易转移到配位数多的位置上，表面原子遇到其他原子很快结合，使其稳定化，这就是活

性原因。这种表面原子的活性，不但引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化，同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。例如，化学惰性的金属铂在制成纳米微粒后也变得不稳定，使其成为活性极好的催化剂。

### (3) 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，能隙变宽的现象均称为量子尺寸效应。早在 60 年代，Kuba<sup>[7]</sup>采用一电子模型求得金属纳米晶粒的能级间距  $d$  为：

$$d=4E_F/3N$$

式中  $E_F$  为费米能级势能， $N$  为微粒中的原子数。公式说明能级间距发生分裂时，能级的平均间距与组成物体的微粒中的自由电子总数成反比。宏观物体中原子数  $N \rightarrow \infty$ ，显然自由电子数也趋向于无限多，则能级间距  $d \rightarrow 0$ ，表现在吸收光谱上为一连续光谱带；而纳米晶粒所含原子数  $N$  少，自由电子数也较少，使  $d$  有一定值，故其吸收光谱为向短波方向移动的具有分立结构的线状光谱。例如，半导体纳米晶粒的电子态由宏观晶态材料的连续能带随尺寸的减小过渡到具有分立结构的能级，表现在吸收光谱上就是从没有结构的宽吸收过渡到具有结构的吸收特性，且其电子-空穴对的有效质量越小，电子和空穴能态受到的影响就越明显，吸收阈值就越向更高光子能量偏移，量子尺寸效应就越明显<sup>[8]</sup>。

量子尺寸效应会导致纳米微粒的磁、光、声、热、电等性能与宏观材料的特性有显著的不同。如纳米微粒的共振吸收峰比普通材料的尖锐得多；比热容与温度的关系也呈非线性关系；红外吸收表现出灵敏的量子尺寸效应。此外，纳米微粒的磁化率、电导率、电容率等参数也因此具有特有的变化规律。

### (4) 宏观量子隧道效应<sup>[9,10]</sup>

量子隧道效应是从量子力学的粒子具有波粒二象性的观点出发，解释微观粒子能够穿越比总能量高的势垒，这是一种微观现象。近年来，人们发现微颗粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量等具有隧道效应。由于纳米颗粒具有这一特性，对发展微电子学将具有重要的理论和实践意义。

### (5) 介电限域效应<sup>[2]</sup>

当介质的折射率比微粒的折射率相差很大时产生了折射率边界，这就导致微

粒表面和内部的场强比入射场强明显增加,这种局域场的增强称为介电限域。介电限域效应,对半导体纳米粒子的光物理及非线性光学特性有直接的影响。对于无机-有机杂化材料以及用于多相反应体系中的光催化材料,介电限域效应对反应过程和动力学有重要的影响。

以上的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应都是纳米微粒和纳米固体的基本特性。它使纳米微粒和纳米结构材料具有一些奇特的物理及化学性质,其中光谱和荧光性能是极为重要的方面。

### 1.3 固体发光理论基础与纳米材料的新发光特性

#### 1.3.1 固体发光理论基础<sup>[30]</sup>

发光是物体内部以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程。发光学主要研究的内容包括物体发光的条件、过程和规律,发光材料和器件的设计原理、制备方法和应用,以及光和物质的相互作用等基本物理现象。

光辐射主要分为平衡辐射和非平衡辐射两大类。

平衡辐射是指炽热物体的光辐射,又称热辐射。起因于炽热物体的温度。只要物体具有一定的温度,这个物体就是处于该温度下的热平衡状态,它就有相应于这一温度的热辐射。

非平衡辐射是在某种外界作用的激发下,物体偏离原来的热平衡态,此时物体产生的辐射为非平衡辐射。本文讨论的发光就属于非平衡辐射。

当发光体受外界作用而发光时,发光学中称这种作用为激发。通常根据激发的方式的不同,将发光大致分成以下几种类型(表 1.1):



粒表面和内部的场强比入射场强明显增加,这种局域场的增强称为介电限域。介电限域效应,对半导体纳米粒子的光物理及非线性光学特性有直接的影响。对于无机-有机杂化材料以及用于多相反应体系中的光催化材料,介电限域效应对反应过程和动力学有重要的影响。

以上的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应都是纳米微粒和纳米固体的基本特性。它使纳米微粒和纳米结构材料具有一些奇特的物理及化学性质,其中光谱和荧光性能是极为重要的方面。

### 1.3 固体发光理论基础与纳米材料的新发光特性

#### 1.3.1 固体发光理论基础<sup>[39]</sup>

发光是物体内部以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程。发光学主要研究的内容包括物体发光的条件、过程和规律,发光材料和器件的设计原理、制备方法和应用,以及光和物质的相互作用等基本物理现象。

光辐射主要分为平衡辐射和非平衡辐射两大类。

平衡辐射是指炽热物体的光辐射,又称热辐射。起因于炽热物体的温度。只要物体具有一定的温度,这个物体就是处于该温度下的热平衡状态,它就有相应于这一温度的热辐射。

非平衡辐射是在某种外界作用的激发下,物体偏离原来的热平衡态,此时物体产生的辐射为非平衡辐射。本文讨论的发光就属于非平衡辐射。

当发光体受外界作用而发光时,发光学中称这种作用为激发。通常根据激发的方式的不同,将发光大致分成以下几种类型(表 1.1):

的方式的不同,将发光大致分成以下几种类型(表 1.1):

表 1.1

Tab.1.1

名称	激发方式
光致发光	光的照射
X 射线发光	X 射线的照射
阴极射线发光	电子束的轰击
放射线发光	核辐射的照射
电致发光	气体放电或固体受电的作用
摩擦发光	机械压力
化学发光	化学反应
生物发光	生物过程

可见，自然界很多物体（包括固体、液体和气体），都具有发光的性能。本文讨论的主要是固体晶态的发光材料。目前，晶态发光材料的发光机理基本上是用能带理论来进行解释，无论那一种形式的发光，它们都包括了 3 个过程，激发过程、能量传输和发光过程<sup>[77]</sup>。

#### （一）激发与发光过程

发光体受激发后，吸收能量从基态跃迁到较高能量状态的过程，称为激发过程。受激电子从激发态跃迁到基态，而把激发时吸收的一部分能量以光辐射的形式发射出来的过程，称为发光过程。一般有三种激发和发光过程：

##### （1）发光中心直接激发与发光：

发光中心吸收能量后，电子从发光中心的激发态直接或间接跃迁到基态的过程，这种发光只在发光中心内部进行。

##### （2）基质激发发光

基质吸收能量后，电子从价带激发到导带，同时在价带中留下了空穴，通过热平衡过程，导带中的电子很快降到导带底，价带中的空穴很快上升到价带顶，导带中的电子一部分留在导带，很大部分被发光中心或缺陷能级（浅、深缺陷能级）俘获然后跃迁到发光中心的基态或价带的发光过程。

### (3) 激子吸收引起的激发和发光

晶体在受到激发时，电子从价带跃迁到导带，在价带留下空穴，电子和空穴都可以在晶体中自由运动。但是，电子和空穴由于库仑力的相互作用会形成一个稳定的态，这种束缚着的电子—空穴对，称为激子。激子可以分为自由和束缚激子两种，它们的能量状态都处于禁带之中，其能量小于禁带宽度，当一对束缚着的电子—空穴对相遇时释放能量，会产生一定波长的谱线。

### (二) 能量传输过程<sup>[43]</sup>

能量传输过程包括能量传递和能量输运两个方面。

能量传递是指某一激发的中心把激发能的全部或一部分转交给另一个中心的过程。

能量输运是指借助电子、空穴和激子等的运动，把激发能从晶体的一处输运到另一处的过程。

能量的传输机制主要分为四种：

(1) 再吸收 再吸收是指基质的某一中心发光后，发射光波在基质晶格内行进时又被基质自身吸收的现象。发生再吸收的先决条件是激活剂的吸收光谱与敏化剂的发射光谱有较大的重叠。

(2) 共振传递 共振传递是指激发态中心通过电偶极子、电四极子、磁偶极子或交换作用等近场力的相互作用把激发能传递给另一个中心的过程。

(3) 载流子传输 载流子传输是借助半导体和光导材料中的载流子扩散和漂移输运能量。温度对此输运过程有显著的影响。

(4) 激子的能量传输 激子作为一个激发中心，通过与其他中心之间的再吸收、共振传递等途径把激发能传递出去。

固体中的电子能量状态：

各种形式的固体发光都是固体内不同能量状态的电子跃迁的结果。固体是由周期排列的原子构成，电子在这样的周期性势场中运动，电子的能量状态不再象在孤立原子中那样只局限于一定的原子，而是可以从一个原子转移到相邻的原子上去。这样电子就可以在整个晶体中运动，此特性称为电子的共有化。基于量子

力学原理，电子可以通过隧道效应穿过势垒，从一个原子核附近跑到另一个原子核附近，发生等能跃迁。晶体中这种电子共有化的结果使电子在每个原子附近出现的几率大大减小，因而电子能量不再是单一值，而是可以在一定范围内变化，能级就转变成能带。

导带、价带、禁带：电子共有化后，原来的电子能级转化为能带。若原来孤立原子的电子都形成满壳层，当  $N$  个原子组成晶体时，能级过渡到能带。原有的电子恰好充满能带中的所有状态，这样的能带称为满带。反之，若原来孤立原子的电子未形成满壳层，则过渡成能带后，电子也不能填满能带中的所有状态，这样能带叫做空带。最高的满带通常称为价带，最低的空带称为导带。价带和导带间的区域称为禁带。

### 1.3.2 纳米材料的新的发光特性及发光机理

对发光理论的研究是以固体物理理论为基础的。发光理论可分为两组：能带理论和谱学理论<sup>[11]</sup>。纳米发光材料的发光机理的研究也是基于上述理论进行的，由于纳米材料与常规尺度的材料相比，具有特殊的物理化学特性，因此出现了更优越的发光性质，甚至具备了同质常规材料所不具备的新的光学特性，主要有以下几个方面：

#### （1）光谱峰的蓝移或红移

蓝移是指随着粒子尺寸的减少，发光粒子的量子能级分裂，带隙展宽，其相应谱峰值向短波方向（能量高的方向）移动的现象。而红移是指由于表面与界面效应引起了纳米微粒的表面张力增大，带隙变窄，从而使其相应的谱峰值向长波方向（能量低的方向）移动的现象<sup>[11,12]</sup>。例如，在1993年，美国贝尔实验室在CdSe（硒化镉）中发现，随着颗粒尺寸的减少，样品的发光颜色逐渐沿红色→绿色→蓝色变化，说明发光带的波长从690nm蓝移到480nm。1994年，美国加利福尼亚伯克实验室利用量子尺寸效应导致的蓝移现象，制备出了可调谐的发光管。根据蓝移现象设计出的光电子器件，为纳米发光材料在光电子方面的应用开启了新的思路。

#### （2）宽频带强吸收

发光材料的尺寸减小到纳米级时，对红外有一个宽频带强吸收谱。这是由于纳

米材料大的比表面积导致其与常规大块材料不同,没有一个单一的、择优的键振动模,而存在一个较宽的键振动模的分布。在红外光场的作用下,它们对红外吸收的频率也存在一个较宽的分布,这就导致了纳米粒子红外吸收带的宽化。另外,许多纳米半导体化合物粒子,如 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 等,对紫外光有强吸收作用,而微米级的对紫外光几乎不吸收。这些纳米氧化物对紫外光的吸收主要因为它们的半导体性质,即在紫外光照射下,电子被激发,由价带向导带跃迁而引起的<sup>[2,13]</sup>。

### (3) 使原不发光的促成发光

对于经表面化学修饰的纳米发光粒子,其屏蔽效应减弱,电子-空穴库仑作用增强,从而使激子结合能和振子强度增大,而介电效应的增加会导致纳米发光粒子表面结构发生变化,对原来的禁戒跃迁变成允许,因此在室温下就可观察到较强的光致发光现象。

另外,随着纳米粒子尺寸的减小,越来越多的原子处于表面层,表面原子所处的环境与内部原子不同,内部原子四周都有其他原子配位,而表面原子配位严重不足,具有许多悬空键,形成许多表面缺陷,这些表面缺陷可能充当无辐射跃迁的通道,也可能成为新的发光中心,从而引起新的表面态发光。

### (4) 发光效率的提高和发光寿命的变化

纳米材料的量子尺寸效应还会引起发光效率的提高和发光寿命的缩短<sup>[14,15]</sup>。发光效率提高的原因:由于量子尺寸效应,纳米体系中的电子和空穴向发光离子的转移加快,同时发光离子本身的复合寿命也加快。荧光寿命能从常规粉末材料的 $\text{ms}$ 量级缩短到 $\text{ns}$ 量级,这主要是由于导致发光离子能级弛豫中的自旋禁戒得到了进一步的解除,从而使辐射跃迁几率提高或无辐射弛豫增强。高的发光效率和短的荧光寿命会使纳米发光材料制成的彩色荧光屏的时间分辨率提高,拓宽了其应用范围。根据发光寿命缩短的机理,通过调整必要的参数以增强发光寿命,使其长余辉性能增强,对开发节能和光蓄能材料有着巨大的应用前景<sup>[16]</sup>。

## 1.4 纳米材料的制备方法

纳米材料的制备方法分为气相法、固相法和液相法三大类。

### 1.4.1 气相法

气相法是指在较高温度下,使用固体原材料蒸发成蒸汽或直接使用气体原料,

经过化学反应，或者使气体直接达到过饱和状态，凝聚成固态纳米微粒并收集得到纳米材料的方法称之为气相法。气相法主要有气体冷凝法，溅射法，爆炸丝法，活性氢-熔融金属反应法，激光诱导化学气相沉积以及混合等离子法等。具体的制备方法及其定义见表 1.2<sup>[3,17]</sup>。

表 1.2 纳米材料制备方法及其定义

Tab.1.2 Preparations and their definitions of nano-materials

方 法	定 义
气体冷凝法	在低压的氩、氮气等惰性气体中通过电阻加热、高频感应、等离子体、激光等方法使原料气化或形成等离子体，达到过饱和状态后，在气体介质冷凝而形成高纯度的纳米材料。
溅射法	在分别作为阴极和阳极的金属板之间充入 Ar 气体，两极间电压为 0.3 -1.5kV 时，由于电极间放电使 Ar 离子冲击阴极表面，蒸发出超微粒子。
爆炸丝法	先将金属丝固定在充满惰性气体的反应室中，在高压熔断的瞬间，金属被加热成蒸汽，在惰性气体碰撞下形成纳米微粒。
活性氢-熔融金属反应法	含有氢气的等离子体与金属间产生电弧，使金属熔融，电离的 N <sub>2</sub> 、Ar 等气体和 H <sub>2</sub> 溶入熔融金属，在释放的气体中形成了超微粒子。
激光诱导化学气相沉积	利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收，引起反应气体分子激光光解、激光热解、激光光敏化和激光诱导化学合成反应获得超微粒。
混合等离子法	采用感应等离子与直流等离子组合的混合方式，分别采用等离子蒸发法、反应性等离子蒸发法和等离子 CVD 法制备超微粒子。

气相方法是制备纳米粉体，晶须，纤维，薄膜的主要方法，但该方法大部分对设备的要求很严格，而且制造成本较高。因此，近年来还发展了新的气相制备方法，如燃烧法，该法不需要复杂的设备，生产过程简便，反应迅速，产品纯度高，成本低，发光亮度也不易受到破坏，是一种很有前途的制备纳米发光材料的方法。它的反应机理是使前驱体材料达到放热反应的点火温度，然后以某种方式点燃，随即的反应由放出的热量维持，得到的燃烧产物即为所制备的材料。利用该法已成功制得了纳米粉 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>[18]</sup>，Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>[19]</sup>等。

### 1.4.2 固相法

固相法制备纳米材料是采用固体原材料（如金属粉末氮化物，碳化物）经高温或球磨而获得纳米材料。一般有高温固相反应法和高能机械球磨法等<sup>[3]</sup>。

#### （1） 高温固相反应法

固相反应法是将金属盐或金属氧化物按一定比例混合、研磨后进行高温煅烧，直接制备或再经粉碎而制得纳米材料的一种方法。该方法比较简单，但生成的粉末容易团聚，经常需要二次粉碎。

#### （2） 高能机械球磨法

高能机械球磨法是利用球磨机的转动和震动使硬球对原料进行强烈的撞击，研磨和搅拌，把金属或合金粉末粉碎成纳米微粒的方法。该方法具有工艺简单，可制备常规方法难以制备的高熔点单质或合金纳米材料等优点，但制备的晶粒尺寸不均匀而且容易引入杂质<sup>[2]</sup>。

### 1.4.3 液相法

液相方法制备纳米微粒的基本原理是利用所制产物的盐溶液，经过一系列化学反应，氧化还原反应及沉淀等过程得到纳米颗粒。液相方法具有设备要求简单，操作条件易于控制，生产成本低，易于实现工业化等优点，是纳米材料的主要制备方法，因此本文也主要介绍这种方法。常用的液相法主要有沉淀法、水热合成法、微乳液法、溶胶凝胶法、喷雾法及辐射化学合成法等。

#### （1） 沉淀法<sup>[20,21,22]</sup>

在含有一种或多种金属离子的盐溶液中，加入沉淀剂（ $\text{OH}^-$ ， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ， $\text{CO}_3^{2-}$ 等），或在一定的温度下使溶液发生水解，形成不溶性的氢氧化物，水合氧化物或盐类，从溶液中析出，然后经过洗涤，热分解，脱水等过程得到纳米氧化物或复合化合物的方法称之为沉淀法。此法制备工艺简单，设备要求低，易于实现工业大规模生产。例如以  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  为前驱体， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为沉淀剂，制备了性能良好，粒径为几纳米  $\text{TiO}_2$  粉体。

制备纳米发光材料的沉淀法主要包括直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。直接沉淀法是仅用沉淀操作从溶液中制备氢氧化物或氧化物的方法；共沉淀法是将沉淀剂加入到含有多种金属阳离子的溶液中，促使离子全部沉淀的方法；均匀沉淀

法是指在沉淀过程中,控制沉淀剂的浓度,使之缓慢的增加,从而使溶液中的沉淀处于平衡状态,并且沉淀能均匀的出现。

## (2) 水热合成法<sup>[23]</sup>

水热合成法又称为热液法,是指在密闭体系中,以水或其他液体为介质在高温(100-374℃),高压(低于15MPa)下合成,再经分离和热处理得到纳米颗粒的一种方法。利用该方法已经合成了 $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{[24]}$ ,  $\text{Sr}_n\text{Al}_2\text{O}_{3+n}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  ( $n=1$ ),  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[25]</sup>等发光材料。此法是近年来发展起来的合成纳米颗粒的新型方法,目前采用该方法制备的纳米粉末粒径最小可达几纳米。此外,水热合成的优点还在于直接生成氧化物,避免了一般液相合成法需要经过煅烧转化成氧化物这一步骤,从而极大地降低乃至避免了硬团聚的形成。

## (3) 微乳液法

微乳液法是近年来制备纳米颗粒所采用的较为新颖的一种方法<sup>[26]</sup>,在制备纳米材料中表现出一定的优越性。该方法是利用两种互不相溶的溶剂(有机溶剂和水溶液)在表面活性剂作用下形成一个均匀的乳液,液滴尺寸控制在纳米级,从乳液滴中析出固相纳米材料的方法。此法可使成核、生长、聚结、团聚等过程局限在一个微小的球形液滴内形成球形颗粒,避免了颗粒间进一步团聚。每个水相微区相当于一个微反应器,液滴越小,产物颗粒越小。如Lee等<sup>[27]</sup>以NP25PN29为乳化剂,采用微乳液法制得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒尺寸分布窄、粒径小,并且具有较高的晶化程度和发光效率。Takayuki H等<sup>[28-30]</sup>采用乳化法制备了 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er(Tm,Ho)}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等球型的纳米颗粒,而且发光效率较高。

这种非均相的液相合成法具有粒度分布较窄,并容易控制等特点;而且采用合适的表面活性剂吸附在纳米粒子表面,对生成的粒子起稳定和防护作用,防止粒子进一步长大,并能对纳米粒子起到表面化学改性作用;还可通过选择表面活性剂及助表面活性剂控制水相微区的形状(水相微区起到一种“模板”作用),从而得到不同形状的纳米粒子,包括球形、棒状、碟状等,还可制备核-壳双纳米发光材料。

## (4) 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是制备纳米材料最常用的方法之一,也是应用前景非常广泛的一



种合成方法<sup>[31]</sup>。该方法的基本原理是将金属醇盐或无机盐在某种溶剂中经水解反应形成溶胶,然后使溶质聚合凝胶化,再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分,最后得到无机材料。利用该方法可以在低温下获得粒径较细的纳米发光粉,无需研磨,粒径分布均匀,而且晶型和粒度可控。但是可采用的无机盐太少,目前大部分采用的都是金属醇盐作为原料,该方法主要的缺点就是产品成本太高以及排放物对环境有污染。

溶胶凝胶法制备纳米粉体的工作始于20世纪60年代,可以制备纳米的氧化物,硫化物,复合氧化物以及薄膜等。利用该法成功地合成了多种纳米材料,如 $\text{TiO}_2$ <sup>[32]</sup>,  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[33]</sup>,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[34]</sup>,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 等。

#### (5) 辐射化学合成法<sup>[3]</sup>

辐射化学合成法制备纳米材料主要是用 $\text{Co}^{60}$ (钴60)的 $\gamma$ 辐射源,基本原理是水受到辐射后被激发并电离,生成了还原性的氢自由基,它可以还原水溶液中的某些金属离子或低价的金属离子,然后新生成的金属原子聚集成核,生长成为纳米颗粒,从溶液中沉淀出来。虽然采用辐射化学合成法制备纳米材料的研究才开始几年,但在制备贵金属纳米材料,较活泼金属纳米材料和金属氧化物纳米材料方面已取得了突破性进展。

### 1.5 纳米发光材料的研究热点及展望

材料、能源、信息构成现代文明的三大支柱,各种结构材料和功能材料与粮食一样,永远是人类赖以生存和发展的物质基础。在充满生机的21世纪,信息、生物工程、能源、环境、器件制造的高新技术和国防的迅速发展对材料的性能不断提出新的要求,元件的小型化、智能化、高集成、高密度存储和超快传输等对材料的尺寸要求越来越小;航空、航天、新型军事装备及先进制造技术等对材料性能要求越来越高。因此,纳米材料的研究被公认为是21世纪最富有活力和最有前途的科研领域之一,对未来经济和社会发展起着十分重要的影响。在早期纳米材料的研究中,重要的纳米发光材料却没有得到人们足够的重视。直到1994年Bhargava R.N.等人发现纳米 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 粒子在受到UV激发后,室温下发光的量子效率可达18%,且随粒径的减小而越来越高,荧光寿命则比体材料中的 $\text{Mn}^{2+}$ 缩短5个数量级,纳米材料这种独特的发光现象立刻引起了国内外学者的关注,

探求更高的发光效率和更广泛的应用范围,纳米发光材料成为 20 世纪末高新材料的研究热点。

目前,大量纳米材料发光性能的研究与半导体材料有关,理论上探讨量子限域效应、小尺寸效应和表面效应对半导体材料能带结构和光谱性能的影响以及材料激子光学的新特点;在实际应用上,探索有前途的应用领域,寻求新的制备工艺和器件的制造途径。随着工业上对紫外和蓝光发光器件的日益需求,宽禁带半导体材料的制备和发光特性的研究越来越引起人们的重视。如纳米  $\text{TiO}_2$ ,它是宽带隙 n 型半导体材料,对可见光透过性好,但对 380nm 以下的紫外光有较强的吸收能力,而且紫外吸收边很陡,这种特性就为探测紫外光提供了必要条件,成为紫外光传感器的新型材料,极具开发和应用价值。

除了半导体纳米发光材料以外,稀土化合物发光材料也是近年来发展起来的极有希望的新型发光材料。由于稀土离子的特殊性质<sup>[36]</sup>,即存在未充满的 4f 壳层,而 4f 壳层上的电子又受到外面电子壳层  $5\text{S}^2 5\text{P}^6$  较好的屏蔽,因此稀土离子的光谱具有许多独特的优异的性质,这使得稀土发光材料在照明、显示、显像、医学、核物理、辐射场和军事等领域都得到了广泛的应用。尤其是稀土硫氧化物和氧化物发光材料,由于其具有无毒性、发光效率高等优点被广泛用作各种发光材料基质,如 X-射线发光材料,上转换发光材料,红色蓄光发光材料等。其中 X-射线发光材料在医疗透视、工业探伤、安全检查以及 X 光荧光分析等领域中都占据着极其重要的地位。因此,对 X 射线发光粉的研究一直倍受人们的关注。此外,自 F. Auzel 教授<sup>[37]</sup>首次发现上转换发光现象并提出利用上转换进行红外探测、制造短波长激光器以来,上转换发光材料一直是人们研究的热点。尤其最近,发现如果能将上转换发光材料制备成纳米级的,那么结合上转换具有的独特的发光特性,如无背景光、无光漂白作用及发射光谱窄等性质,在生物医学诊断、商标激光防伪、图象显示屏以及存贮 X-射线显示屏等领域展现了令人鼓舞的应用前景和巨大的市场。

因此,目前已逐步开始对纳米级的稀土发光材料进行了较深入的研究。从理论上讲,稀土化合物纳米材料的能级结构与发光特性是一个全新领域;从发光机制上来讲,稀土化合物纳米发光材料和半导体纳米发光材料完全不同,它们从能量的传递机理到材料的发光中心都有很大区别。因此,稀土化合物纳米发光材料的能级结构和光谱特性是很有吸引力的一个研究领域<sup>[35]</sup>。同时,这类材料的制备工艺

也是国内外当前研究的热点，尤其是对多元的稀土化合物纳米发光材料的合成。

总之，纳米发光材料是一类具有广泛应用前景的功能材料，无论在理论上还是在实用化方面均需要深入的研究，随着这些研究的深入，此类纳米材料必将在更广泛的领域内得到发展和获得应用。

## 1.6 本论文主要研究的内容

近年来，国内外学者对纳米发光材料的研究已经迈出了重要的一步，并且取得了一系列成果，但目前还存在很多难题有待于进一步解决。例如优化工艺，寻求纳米材料新的制备方法，探索纳米材料发光的理论基础等。因此，本课题在前人的基础上，进一步对纳米发光材料进行了研究。研究的主要内容有：

(1) 采用直接沉淀法制备纳米  $\text{TiO}_2$  粒子，得到了粒径尺寸小、形貌良好的纳米材料，同时从微观结构入手，深入了解纳米半导体材料的发光过程，并研究其独特的微观结构对发光性能的影响；

(2) 采用乳状液膜法和复合沉淀法制备  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X-射线发光粉，探索纳米 X 射线发光粉的新的制备方法，旨在提供一些有参考价值的实验数据，同时对 X 射线粉的发光及能量传递机制进行了深入的探讨；

(3) 采用复合沉淀法制备以  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  为基质， $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  共掺的上转换发光材料，对纳米晶样品的上转换发光机理以及稀土离子间的能量传递机制进行了深入的研究，同时，分析不同基质（氧化物和硫氧化物）对上转换发光性质的影响。

总之，以上工作的主要目的在于优化实验工艺，深入了解纳米材料的发光机理，为纳米发光材料的实际应用提供实验和理论依据。

## 第 2 章 纳米材料的实验制备

### 2.1 直接沉淀法制备纳米二氧化钛

#### 2.1.1 直接沉淀法的基本原理

直接沉淀法制备纳米粒子的基本反应原理是：在难溶盐的溶液中，根据溶度积规则，当浓度积（ $Q$ ）大于溶度积（ $K_{sp}$ ）时，就会产生沉淀。在沉淀反应的过程中，过饱和溶液中的溶质分子或离子互相碰撞凝结成颗粒，然后溶液中的溶质分子扩散到颗粒表面使其长大而成为晶体。因此沉淀过程可分为三步：颗粒的形成、颗粒的长大和陈化<sup>[38]</sup>。

##### （一）颗粒的形成

溶液处于过饱和的介稳态时，由于分子或离子的运动，某些局部区域的分子凝集而形成集团，形成这种分子集团后可能聚集更多的分子而生长，也有可能分解而消失，这种不稳定的分子集团称为胚芽，只有当体积达到一定程度后才能稳定下来而形成晶粒，即形成新相，生成超细颗粒。这个过程的推动力可以由自由能差值来解释<sup>[39]</sup>。从溶液中析晶而形成超细颗粒的过程可用类似化学反应方程式的方式来描述：

$$A(\text{溶液}) = A(\text{晶体}) \quad (2.1)$$

设起始时溶液中 A 物质的活度为  $\alpha$ ，随着析晶的进行，A 物质在溶液中的活度不断下降，最后达到平衡状态，此时溶液中 A 物质的活度为平衡活度  $\alpha_e$ 。按照 Van't Hoff 方程：

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (2.2)$$

式中  $K$  为平衡常数，即平衡时产物与反应物的活度比； $Q$  为开始析晶时产物与反应物的活度比。

对于溶液析晶有：

$$K = \frac{1}{\alpha_e}, \quad Q = \frac{1}{\alpha} \quad (2.3)$$

将 (2.3) 式代入 (2.2) 式，得

$$\Delta G = RT \ln(\alpha_e / \alpha) \quad (2.4)$$

若不考虑活度与浓度间的差异，则上式可以写为：

$$\Delta G = RT \ln(c_e / c) \quad (2.5)$$

由式 (2.5)，有  $\Delta G_{r,p} < 0$ ，根据热力学第二定律可以判断此析晶过程为自发过程。

过饱和度越大，形成晶粒越快。

在晶粒形成动力学上，由 Kelvin 公式及过饱和条件可知，只有当：

$$E = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(RT\rho \ln S)^2} \quad (2.6)$$

$$\text{或} \quad r = \frac{z\sigma M}{RT\rho \ln S} \quad (2.7)$$

成立时，晶粒才可能出现。式中  $E$  为晶粒生成时供给扩大固体表面的能量； $\sigma$  为液固界面张力； $M$  为溶质分子质量； $\rho$  为溶质颗粒的密度； $S$  为溶液的过饱和度； $r$  为晶粒半径； $z$  为金属离子的电荷数。

这时，可用 Arrhenius 公式来表示晶粒生成速度  $V_N$ ，

$$V_N = K \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (2.8)$$

式中  $K$  为频率因子， $\Delta G$  为过剩自由能，其值相当于 (2.6) 式中的  $E$  值，将其代入 (2.8) 式，即可得到相应的晶粒生成速度，即单位时间内单位体积中形成的晶粒数为：

$$V_N = K \exp\left[\frac{-16\pi\sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2 (\ln S)^2}\right] \quad (2.9)$$

由此式可知，过饱和度  $S$  越大，界面张力越小，所需要的活化能越低，晶粒生成速度越大。 $S$  和  $V_N$  的关系示意于图 (2.1)， $S_M$  是亚稳定相和不稳定相的边界值。

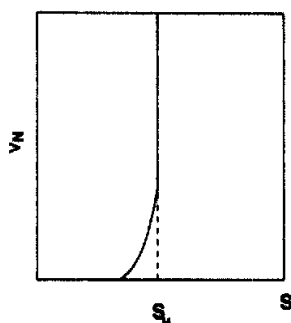


图 2.1 过饱和度  $S$  和晶粒生成速度  $V_N$  的关系图

Fig.2.1 The line of relationship between the supersaturation and growing speed of the grain

从图 (2.1) 可以看出,  $V_N$  对于过饱和度非常敏感, 当过饱和度  $S$  超过某一值时,  $V_N$  随  $S$  的增加而急剧增加。因此, 控制晶粒生成速度的主要因素是过饱和度、温度和表面张力。如果要改变晶粒生成速度, 只要通过改变这些参数即可达到。

## (二) 颗粒的长大

在过饱和溶液中形成晶粒以后, 溶质在晶粒上不断沉积, 晶粒就不断地长大。晶粒长大的过程与其它化学反应的传递过程相似, 可以分为两步: 一是溶质分子向晶粒的扩散传质过程; 二是溶质分子在晶粒表面的固定化, 即表面沉淀反应过程。其中扩散速度为:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c') \quad (2.10)$$

式中,  $m$  为时间  $t$  内所沉积的固体量;  $D$  为溶质扩散系数;  $\delta$  为滞流层厚度;  $A$  为晶粒表面积;  $c'$  为界面浓度。

表面沉积速度为:

$$\frac{dm}{dt} = k' A(c' - c^*) \quad (2.11)$$

式中,  $k'$  为表面沉积速度常数;  $c^*$  为固体表面浓度 (或饱和浓度)。

当此过程达到稳态平衡时, 有:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c^*)}{\frac{1}{k'} + \frac{1}{k_d}} \quad (2.12)$$

式中,  $k_d = \delta/D$  为传质系数。

在晶粒长大过程中, 当  $k' \gg k_d$  时, 即表面沉积速度远大于扩散速度时, 为扩散控制; 反之, 则为表面沉积控制。因此, 相应的颗粒生长控制因素可分为扩散控制的生长和表面沉积控制的生长。

综上所述, 要制备分散性好、分布窄的纳米粒子必须确保反应体系: ①反应溶液要保持高的过饱和度, 这样才能加快晶核的生成速度, 使其大于晶核的生长速度。在较短的时间内形成足够多的晶核, 这是形成小粒径晶核的必要条件; ②要设法抑制新生成晶核的进一步长大, 使得原来用于晶核长大的离子不断形成新的晶核, 从而使得颗粒的平均粒度向小粒径的方向移动。

### (三) 陈化

在沉淀完全后, 经常使刚生成的沉淀与母液一起放置一段时间, 这个过程称为陈化。它主要有两种形式: Ostwald 陈化和相转变<sup>[40]</sup>。当两相的混合体系达到平衡时, 体系会向使总的界面能趋于最小的方向变化, 结果是具有较高界面能的小颗粒溶解, 而大颗粒得到生长, 使颗粒粒度分布趋向均一, 这就是 Ostwald 陈化过程, 其结果是晶粒长大。这可根据 Gibbs-Thomson 式来理解。由 (2.7) 式有晶粒半径  $r$  与过饱和度  $S$  的关系为:

$$r = \frac{z\alpha M}{RT\rho \ln S}$$

这样对于某个过饱和度  $S$  的溶液, 只有某一大小的粒子 (半径  $r^*$ ) 呈平衡状态而存在。平衡值  $r^*$  随过饱和度  $S$  减小而增加。从而, 在过饱和溶液中存在有的  $r > r^*$  的粒子, 并且越来越大, 而  $r < r^*$  的粒子溶解而最终消失。当沉淀物颗粒粒度很小 ( $< 1 \mu m$ ) 时, Ostwald 陈化过程不可忽视。相转变指初始沉淀物的介稳相通过相的转变成为最终产品。Ostwald 递变法则指出: 对于一个不稳定的化学体系, 其瞬间的变化趋势并不是立即达到给定条件下的最稳定的热力学状态, 而是首先达到自由能损失最小的邻近状态。因此, 对于沉淀反应过程, 首先析出的常常是介稳的固体相态, 随后才转变成为更稳定的固体相态。如: 由无定型沉淀物转变

成晶型沉淀物；由一种晶型转变为另一晶型；由一种水合物转变为另一种水合物或无水物等。也就是说，通过陈化过程，还可以使不完整的晶粒转化为较完整的晶粒，将亚稳态的沉淀转化为稳定态的沉淀物。

2.1.2 实验部分

(一) 实验试剂及仪器设备

本实验所用到的实验原料和试剂如表 2.1 所示

表 2.1 实验原料与试剂

Tab.2.1 Experiment materials and reagents

名称	分子式	规格	来源
硫酸钛	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	C.R	天津市科密欧化学试剂开发中心
碳酸氢铵	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
浓硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
去离子水	$\text{H}_2\text{O}$	自制	

本实验所使用到的仪器设备如表 2.2 所示

表 2.2 实验仪器设备

Tab.2.2. Experiment instruments

仪器名	型号	生产厂家
电子天平	B-N	上海精密仪器有限公司天平仪器厂
电动搅拌器	RW20	山东龙口先科仪器公司
箱式程控电阻炉	SX2	上海实验电炉厂
PH 计	LP115-BLE	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
电热恒温干燥箱	DHL-1000	山东龙口先科仪器公司
超声波清洗器	SK200H	上海科导超声仪器有限公司
离心机	LD5-2A	北京医用离心机厂

(二) 制备过程

将 5g  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  和 10g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  分别溶于 20ml 和 150ml 去离子水中，将  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液以一定的速度滴加到  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  溶液中，并保持溶液的 PH 值为 4.3



(用稀硫酸调节 PH 值, 酸度计检测), 然后离心分离, 得到白色沉淀。将沉淀置于 110℃ 烘箱中烘干得到初始样品。

将初始样品于不同温度 (450℃、550℃、650℃、750℃、850℃) 空气气氛中焙烧 1h, 得到了不同晶相和粒径的纳米  $\text{TiO}_2$  样品。

### (三) 表征仪器及方法

#### (1) X 射线衍射 (XRD) 的表征

采用日本岛津 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪测定样品的物相结构和晶粒度,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  靶 ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ), 管压 40kV, 管流 30mA, 步速为  $4^\circ / \text{min}$ ;

#### (2) 透射电子显微镜 (TEM) 的表征

采用美国 FEI 公司生产, Tecnai G<sup>2</sup> 20 高分辨型透射电子显微镜观察样品的颗粒形貌。

#### (3) 光致发光 (PL) 光谱的表征

采用日立 F-4500 型光谱仪研究锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  样品的光致发光, 氙灯做光源, 光电管电压为 700V, 激发和发射单元狭缝都为 5nm。

## 2.2 乳状液膜法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S:Tb}$ X-射线发光粉

### 2.2.1 乳状液膜法的实验原理

#### (一) 乳状液的形成

乳状液是一种多相分散体系, 它是一种液体以极小的液滴形式分散在另一种与其不相混溶的液体中所构成的, 其分散度比典型的憎液溶胶低得多, 分散相粒子直径一般在  $0.1\text{--}10\mu\text{m}$  之间。它们使热力学不稳定的多相分散体系, 由一定的动力稳定性, 在界面电性质和聚结不稳定性等方面与胶体分散体系很相似<sup>[41]</sup>。

在乳状液中, 一切不溶于水的有机液体 (如苯、四氯化碳、原油等) 统称为“油”。乳状液可分为两大类:

(1) 油/水型 (O/W) 即水包油型。分散相也叫内相为油; 分散介质也叫外相为水;

(2) 水/油型 (W/O) 即油包水型。内相为水; 外相为油;

其他的还有多重乳状液, 即 W/O/W 或 O/W/O 型等。

当液体分散成许多小液滴后, 体系内两液相间的界面积增大, 界面自由能增

高，体系成为热力学不稳定的，有自发地趋于自由能降低的倾向，即小液滴互碰后聚结成大液滴，直至变为两层液体。因此应设法降低分散体系的界面自由能，不让液滴互相碰撞后聚结，从而得到稳定的乳状液。为此，主要是采用加入一些表面活性剂的方法，使乳状液稳定。

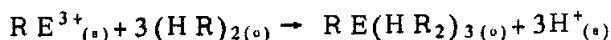
### (二) 乳状液膜法的实验反应原理

乳状液膜法制备草酸稀土的基本原理是设计直接在液膜内水相中产生作为目的产物和中间产物的沉淀或结晶，通过载体来完成物质由低浓度区向高浓度区的迁移。被迁移物质在内水相的活度将维持在结晶平衡的最低点而不上升，有利于提高迁移率和传质速率，同时达到高倍富集的目的。此过程在形态上模拟了生物膜的结构，在传质上模拟了生物膜的输送功能（高效、快速、专一的活性迁移），相当于纯化、反应、浓缩、结晶合并的结果。

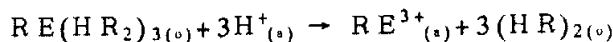
### (三) 乳状液膜法的反应过程

以 P507 作萃取剂，内水相为草酸水溶液；膜相为 70% 煤油 + 25%P507+5%Span80；外水相为稀土硝酸盐溶液。制备草酸稀土的乳状液膜体系迁移稀土离子的过程属于阳离子交换过程，界面上的反应可以用下式表示：

外水相—乳状液界面



内水相—乳状液界面



式中  $(H R)_2$  表示 P507 在煤油中的二聚体形式， $R E^{3+}$  表示三价稀土离子，(a)和(o)分别表示水相和有机相。

由反应式可知，迁移的推动力是由沉淀反应和  $H^+$  的迁移共同提供的。整个迁移过程的机理用图 2.2 表示。

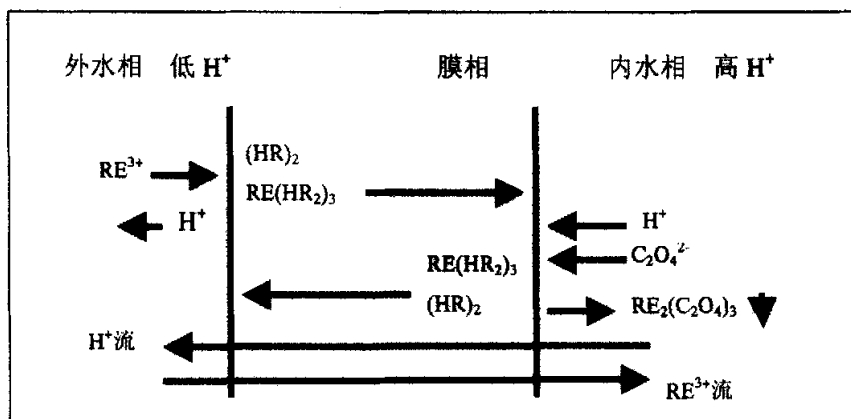


图 2.2. P507-Span80-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 液膜体系迁移稀土离子的机理。

Fig.2.2 Mechanism of the transportation of rare earth ions in the P507-Span80-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system.

## 2.2.2 实验部分

### (一) 实验试剂及仪器设备

本实验所用到的实验原料和试剂如表 2.3 所示：

表 2.3 实验原料与试剂

Tab.2.3. Experiment materials and reagents

名称	分子式	规格	来源
草酸	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
氧化钆	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	广州稀土有限公司
氧化铽	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	99.99%	广州稀土有限公司
磺化煤油			自制(民用煤油经磺化所得)
浓硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
P507	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	C.R	上海化学试剂公司
Span80	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>	C.R	上海化学试剂公司
乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	A.R	沈阳化学试剂厂
去离子水	H <sub>2</sub> O	自制	

本实验所使用到的仪器设备如表 2.4 所示：

表 2.4 实验仪器设备

Tab.2.4. Experiment instruments

仪器名	型号	生产厂家
电子天平	B-N	上海精密仪器有限公司天平仪器厂
电动搅拌器	RW20	山东龙口先科仪器公司
箱式程控电阻炉	SX2	上海实验电炉厂
PH 计	LP115-BLE	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
电热恒温干燥箱	DHL-1000	山东龙口先科仪器公司
超声波清洗器	SK200H	上海科导超声仪器有限公司
离心机	LD5-2A	北京医用离心机厂

### (二) 制备过程

将内水相 (0.18mol/L 草酸溶液, PH=2) 和膜相 (70%磺化煤油+25%P507+5%Span80)按体积比 1:1 的比例混合,在超生波振荡的同时,用搅拌器在 2000r/min 的转速下搅拌 15min,得到乳白色稳定的油包水型 (W/O) 乳状液 (200ml),将得到的乳状液和外水相 (稀土离子浓度为 0.053mol/L+CH<sub>3</sub>COONa, PH=4~5) 按体积比 1:1 的比例混合,外水相含 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,其摩尔组成为 Tb%=1mol%,将混合液在 700r/min 的转速下迁移 10min,使 Gd<sup>3+</sup>和 Tb<sup>3+</sup>离子被输运到内水相中,从而合成草酸 Gd-Tb 盐粒子。W/O 乳液与外水相分离后,滴入酒精破乳,并将内水滴中形成的草酸稀土沉淀离心分离,酒精洗涤沉淀,在 103℃ 烘箱中干燥,即得到草酸盐微粒。为便于比较,在均一水溶液中,将 0.053mol/L 的稀土硝酸盐溶液滴加到 0.18mol/L 的草酸溶液,得到的沉淀经洗涤干燥,也制备了草酸 Gd-Tb 盐微粒。

将 ELM 体系和 HOM 体系中制备的草酸 Gd-Tb 盐粒子放在石英管中,分别在 900、1000、1150℃ 下焙烧分解得到 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 微粒,在焙烧过程中,通入氮气和硫气,硫气是硫粉在 200℃ 下加热得到的,焙烧 90min 后停止通入硫气,只通氮气直到样品冷却到室温。

### (三) 表征仪器及方法

#### (1) X 射线衍射 (XRD) 的表征

采用日本岛津 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪进行物性分析,实验管压

40kV, 管流 30mA, Cu 靶 ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ), 步速  $4^\circ/\text{min}$ ;

(2) 扫描电子显微镜 (SEM) 的表征

采用 Philips xl-30 型扫描电子显微镜观察样品形貌;

(3) 傅立叶红外光谱 (FT-IR) 的表征

采用美国 500 傅立叶红外光谱仪测量样品的红外光谱, KBr 压片法 (样品的质量比为 1%), 分析样品的分子或离子组成结构;

(3) 光致发光 (PL) 光谱的表征

采用日立 F-4500 荧光光谱仪测量样品的 PL 光谱, 激发源为 Xe 灯, 管压 400V, 入射和出射狭缝均为 5nm;

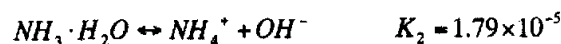
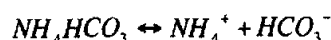
(4) X 射线激发的发光 (XL) 光谱的表征

采用日立 F-4500 荧光光谱仪测量样品的 XL 光谱, 激发源为外 X 射线源 (1~2mA 可调), 管压 700V, 出射狭缝为 2.5nm, X 射线源电流为 1.6mA。

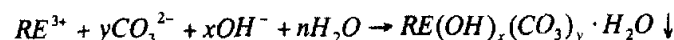
## 2.3 复合沉淀法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ X-射线发光粉

### 2.3.1 复合沉淀法的实验原理<sup>[42]</sup>

在氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液中存在下列平衡:



稀土参与反应:



这里,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  分别为上述三个反应的平衡常数。由于碳酸氢铵是强电解质, 故第一步反应是完全反应。而氨水和  $\text{HCO}_3^-$  都具有弱电解质的性质, 因此在混合沉淀剂溶液中,  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的量是很小的。当氨水和碳酸氢铵的混合沉淀剂溶液滴加到  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  离子溶液中时, 则在沉淀剂溶液附近的微小区域内, 根据上述的可逆反应, 复合沉淀剂应缓慢析出  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ , 因而微小区域内的  $\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度始终变化不大, 故沉淀过程实为局部的均相成核的过程。稀土离子与

$\text{OH}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  共同作用生成沉淀物, 因此沉淀物为碱式碳酸盐,  $\text{Re}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ , 其中 Re 为 Y, Yb, Er。

### 2.3.2 实验部分

#### (一) 实验试剂及仪器设备

本实验所用到的实验原料和试剂如表 2.5 所示:

表 2.5 实验原料与试剂

Tab.2.5. Experement materials and reagents

名称	分子式	规格	来源
氧化钪	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	99.99%	广州稀土有限公司
氧化铽	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	99.99%	广州稀土有限公司
氨水	$\text{NH}_4\text{OH}$	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
碳酸氢铵	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
硝酸	$\text{HNO}_3$	A.R	上海化学试剂公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	A.R	沈阳化学试剂厂
去离子水	$\text{H}_2\text{O}$	自制	

本实验所使用到的仪器设备如表 2.6 所示:

表 2.6 实验仪器设备

Tab.2.6. Experement instruments

仪器名	型号	生产厂家
电子天平	B-N	上海精密仪器有限公司天平仪器厂
电动搅拌器	RW20	山东龙口先科仪器公司
箱式程控电阻炉	SX2	上海实验电炉厂
电热恒温干燥箱	DHL-1000	山东龙口先科仪器公司
超声波清洗器	SK200H	上海科导超声仪器有限公司
离心机	LD5-2A	北京医用离心机厂

#### (二) 制备过程

称取适量的碳酸氢铵粉末溶解于氨水水溶液中, 充分搅拌得到混合沉淀剂溶液 70ml, 其中氨水和碳酸氢铵的浓度分别为 3 mol/L 和 1mol/L; 按目标产物化学

计量比量取适量的稀土硝酸盐并混合均匀, 其中激活剂 Tb 的掺杂浓度分别为 0.1mol%、0.2mol%、0.25mol%、0.3mol%、0.4mol%和 0.5mol%。然后将混合沉淀剂溶液缓慢滴入到不断搅拌下的硝酸稀土溶液中, 滴加完毕后, 继续搅拌 30min。然后停止搅拌, 陈化 2h。将得到的白色沉淀离心分离, 并分别用水和无水乙醇洗涤, 在丙酮分散 5min 后, 置于 60℃烘箱中干燥。

将所得到的前驱体粉末  $\text{Re}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$  (其中 Re 分别为 Gd, Tb) 放在石英管中, 分别在 900、1100℃下焙烧分解得到  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Tb}$  微粒, 在焙烧过程中, 通入氮气和硫气, 硫气是硫粉在 200℃下加热得到的, 焙烧 60min 后停止通入硫气, 只通氮气直到样品冷却到室温。

### (三) 表征仪器及方法

#### (1) X 射线衍射 (XRD) 的表征

采用日本岛津 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪测定样品的物相结构和晶粒度,  $\text{Cu}_{K\alpha}$  靶( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ), 管压 40kV, 管流 30mA, 步速为  $4^\circ/\text{min}$ ;

#### (2) 扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 的表征

采用以 JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜和 Tecnai G<sup>2</sup> 20 高分辨型透射电子显微镜观察样品的颗粒形貌。

#### (3) 光致发光 (PL) 光谱的表征

采用日立 F-4500 型光谱仪研究样品的光致发光, 氙灯做光源, 光电管电压为 400V, 激发和发射单元狭缝都为 5nm。

#### (4) X 射线激发的发光 (XL) 光谱的表征

采用日立 F-4500 型光谱仪, 以外 X 射线源 (1~2mA 可调) 为激发源, 出射狭缝降为 2.5nm, X 射线源电流为 1.6mA。

## 2.4 复合沉淀法制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb, Er}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Yb, Er}$ 上转换发光粉

### 2.4.1 实验部分

#### (一) 实验试剂与仪器设备

本实验所用到的实验原料和试剂如表 2.7 所示:

表 2.7 实验原料与试剂

Tab.2.7. Experiment materials and reagents

名称	分子式	规格	来源
氧化钇	$Y_2O_3$	99.99%	广州稀土有限公司
氧化铒	$Er_2O_3$	99.99%	广州稀土有限公司
氧化镱	$Yb_2O_3$	99.99%	广州稀土有限公司
氨水	$NH_4OH$	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
碳酸氢铵	$NH_4HCO_3$	A.R	沈阳沈一精细化学品公司
硝酸	$HNO_3$	A.R	上海化学试剂公司
乙醇	$C_2H_5OH$	A.R	沈阳化学试剂厂
去离子水	$H_2O$	自制	

本实验所使用到的仪器设备也如表 2.6 所示

### (二) 制备过程

称取适量的碳酸氢铵粉末溶解于氨水水溶液中，充分搅拌得到混合沉淀剂溶液 70ml，其中氨水和碳酸氢铵的浓度分别为 3 mol/L 和 1mol/L；按一定的化学计量比量取适量的稀土硝酸盐并混合均匀，其中  $Er^{3+}$  离子的掺杂浓度为 0.8mol%， $Yb^{3+}$  离子的掺杂浓度从 0 变化到 11mol%。然后将混合沉淀剂溶液缓慢滴入到不断搅拌下的硝酸稀土溶液中，滴加完毕后，继续搅拌 30min。然后停止搅拌，陈化 2h。将得到的白色沉淀离心分离，并分别用水和无水乙醇洗涤，在丙酮分散 5min 后，置于 60℃烘箱中干燥。

将所得到的前驱体粉末  $Re(OH)_x(CO_3)_y$ （其中 Re 分别为 Y, Yb, Er）一部分放在空气中 900℃下焙烧，得到  $Y_2O_3$ :Yb, Er 微粒；另一部分则放置在石英管中，并在 900℃焙烧过程中通入氮气和硫蒸气。其中，硫蒸气是硫粉在 400℃下加热得到的，焙烧 60min 后停止通入硫蒸气，只通氮气直到样品冷却到室温，得到  $Y_2O_3S$ :Yb, Er 微粒。

### (三) 样品表征

#### (1) X 射线衍射 (XRD) 的表征

采用日立 DMAX-3A 型 X-射线衍射仪进行物性分析， $CoK\alpha$  靶( $\lambda=0.1789nm$ )；

#### (2) 透射电子显微镜 (TEM) 的表征



采用 Tecnai G<sup>2</sup> 20 高分辨型透射电子显微镜观察样品的颗粒形貌；

(3) 上转换发光 (PL) 光谱的表征

采用日立 F-4500 荧光光谱仪测量样品的上转换发射光谱，出射狭缝为 2.5nm，激发源为 980nm 激光二极管 (LD)，LPE-1 型激光器功率用于标定激光器的功率值。

## 第3章 二氧化钛纳米晶的表征及发光性质研究

### 3.1 光致发光理论的探讨

#### 3.1.1 基本原理<sup>[38, 43]</sup>

光致发光是指发光材料在紫外光、可见光或红外光的照射下而产生的发光。光致发光光谱是研究材料电子结构、光化学、光电转换和光电子跃迁性质的重要手段，它通过测量光激发电子态的弛豫过程，获得材料的辐射效率、电子-声子相互作用以及缺陷和杂质等信息。

发光材料吸收了激发光，内部就会产生能量状态的改变：晶体内产生电子和空穴，电子和空穴将任意运动，使激发状态发生转移；或者只是离子被激发，它与附近的离子相互作用，可以将激发能量传递出去，这就是激发能量的传输。

能量传输不会无限的延续下去，激发的离子处于高能态，是不稳定的，随时有可能回到基态。在回到基态的过程中，如果发射出光子，这就是发光，这个过程叫做发光跃迁或辐射跃迁；如果离子在回到基态时不发射光子，而将激发能散发为热也就是晶格振动，这就称为无辐射跃迁或猝灭。一般而言，电子和空穴总是通过某种特定的中心而实现复合的。如果复合后发射出光子，这种中心就是发光中心，发光中心可以是组成基质的离子、离子团或有意掺入的激活剂。有些复合中心将电子和空穴复合的能量转变为热而不发射光子，这样的中心就叫做猝灭中心。发光和猝灭在发光材料中是互相对立互相竞争的两种过程。

对一种材料的发射光谱和激发光谱加以比较，会发现在大多数情况下，发光带总是位于相应的激发带的长波一边，即发光的能量小于激发光的光子能量，这就是通常所说的斯托克斯定律(即通常所说的下转换发光)。这是由于系统与周围晶格的热平衡所需的时间远远短于电子在激发态上的寿命。系统一旦被激发到高的振动能级，绝大多数最终要趋向低振动能级。因此，发光的光子能量，必然性小于激发光子的能量。

但是，也存在这样的情况，即发光光子的能量大于激发光子的能量，这种发光称为反斯托克斯发光(即通常所说的上转换发光)，将在第五章做详细讨论。

### 3.1.2 半导体材料光致发光的基本原理<sup>[45]</sup>

光致发光也是研究半导体材料性质的一种重要手段。但由于半导体材料的特殊的晶体结构，使发光在半导体材料中存在一些与在其他材料中不同的性质。

在光吸收过程中，具有一定能量的光子，将晶体从一低能态激发到一高能态，或者简单地在单粒子近似情况下，将一个电子（或将某一晶格振动模式）从低能态激发到高能态。光发射过程则沿相反途径进行，即电子激发态或其他激发态回到基态并发射光子的过程，此过程通常称为辐射复合跃迁。这些跃迁过程主要分为两大类：本征光跃迁过程和非本征光跃迁过程。其中，本征光跃迁过程包括导带电子和价带空穴的带间复合跃迁以及激子复合；非本征光跃迁过程则包括带内光跃迁及与杂质、缺陷相关的光跃迁过程。

为了形象的描述半导体的发光过程，最简单的方式是利用量子力学的观点（用波函数表述），通过图 3.1 的物理图像直观的绘出上述的发光过程<sup>[46]</sup>。

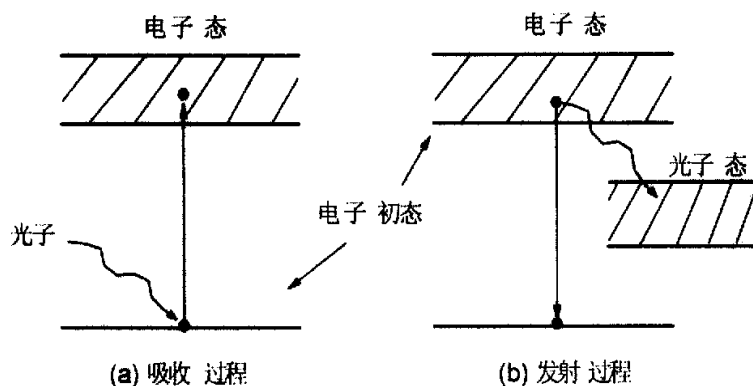


图 3.1 半导体发光过程示意图

Fig.3.1 The Schematic diagram of the luminescence process in semi-conductor

在晶格周期性遭到破坏的地方就有可能形成能量在禁带的束缚态，也就是说，电子或空穴被束缚在这些地区附近，和共有化状态相反，这些束缚的电子或空穴态即为定域能级。定域能级在纳米半导体材料发光过程中起重要作用。因为杂质和缺陷能束缚电子或空穴，因此我们在研究半导体发光时常说杂质和缺陷在发光材料里形成了一些中心。缺陷和晶体发生相互作用，遵循一个规律：相互作用趋

向于使整个系统能量最低（即遵循能量最低原理）。当晶体内部形成空位时，电子可能由杂质中心转移到空位，并放出一定能量。若这一能量大于形成空位时所需的能量，即形成空位后通过电子的运动或转移，系统的能量可以降低。如果放出的能量以光的形式表现，就是发光。

对于纳米半导体材料，表面态在发光过程中也起着不可忽视的作用。因为随着粒径的减小，表面积急剧加大，表面原子占整个晶粒原子的比例迅速增大，原子配位数不足，存在不饱和键，导致了纳米颗粒表面存在许多缺陷，同时，纳米颗粒表面也容易吸附一些杂质。这些由不同的表面结构构成的表面态影响着纳米材料的发光性质。所以，研究纳米材料中的表面态的发光对研究和分析纳米半导体材料的结构与性质具有重要价值。

## 3.2 结果与讨论

### 3.2.1 X-射线衍射分析(XRD)

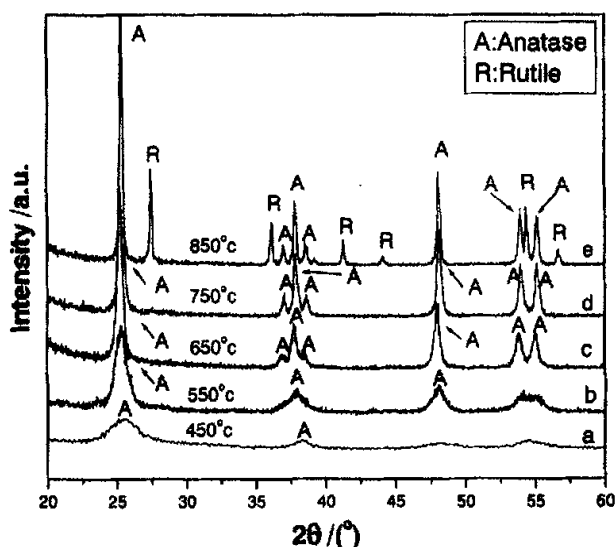


图 3.2.经不同温度热处理样品的 XRD 衍射图

Fig.3.2 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  powder calcined at different temperatures.

图 3.2 为不同温度焙烧的纳米  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 图，可以看出，随着焙烧温度的升高，衍射峰的强度逐渐增大，表明二氧化钛逐步从非晶相结构向晶相结构

转变。温度升至 750℃时，样品仍能保持单一的锐钛矿相；850℃处理样品的衍射图中，出现了金红石相特征峰，且峰的强度较强，表明晶体结晶较好，同时也说明从锐钛矿到金红石相转变的温度范围在 750℃—850℃，根据普遍采用的定量分析公式<sup>[44]</sup>

$$x = \frac{1}{(1 + 0.8 * \frac{I_A}{I_R})} \quad (I_A \text{ 和 } I_R \text{ 分别为锐钛矿相 (101) 和金红石相 (110) 衍射峰的强度})$$

计算样品中金红石相所占的百分比为 52%。

根据 XRD 线性宽化法<sup>[45]</sup>，利用 Scherer 公式  $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$ （式中 D 为平均粒径，λ 为 X 射线波长，β 为衍射峰的半高峰宽，θ 为布拉格衍射角）估算样品的平均粒径 D，并将不同温度处理样品的晶相及粒径 D 列于表 1。从表 3.1 可知，随着焙烧温度的升高，样品的晶粒尺寸逐渐增大，因此，可以通过调节焙烧温度来控制晶粒的尺寸。

表 3.1. 不同温度处理样品的晶相及晶粒尺寸

Tab.3.1 Crystal Phase and Grain Size of nano-TiO<sub>2</sub> powder under Various Calcining temperatures

Temperature/℃	450	550	650	750	850
D/nm	4.1 (A)	8.2 (A)	18.1 (A)	26.2 (A)	40.5 (A)
					46.3 (R)

注：A: Anatase R: Rutile

### 3. 2. 2 透射电子显微镜分析 (TEM)

图 3.3 为 550℃焙烧样品的 TEM 照片。由图可知，粉晶为大小和形状较为一致的一类球形颗粒，且分散均匀，无团聚现象。观察其平均粒径约为 9nm，与 Scherer 公式计算的粒径大小 (8.2nm) 有很好的—致性。

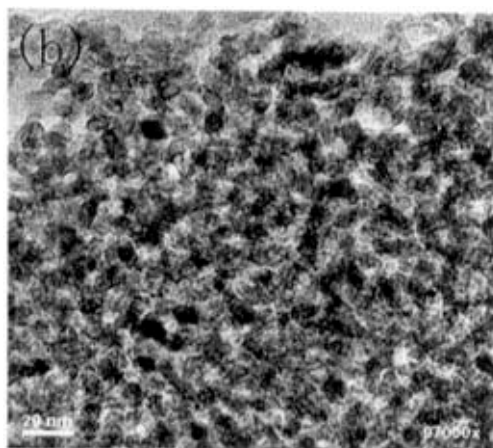


图 3.3. 550℃焙烧样品的 TEM 照片  
Fig.3.3 TEM micrograph of  $\text{TiO}_2$  powder calcined at 550°C.

### 3. 2. 3 光致发光光谱分析 (PL)

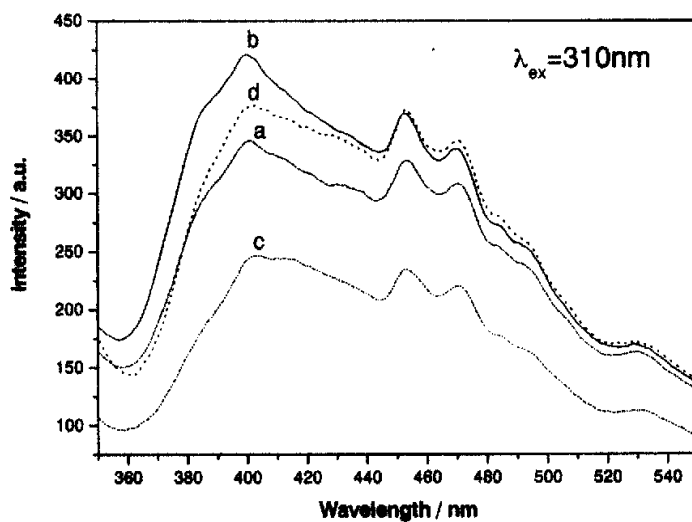


图 3.4.  $\lambda_{\text{ex}}=310\text{nm}$  激发下不同粒径大小的锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  的 PL 光谱图  
(a)4.1nm (b)8.2 (c)18.1nm (d)26.2nm

Fig.3.4 PL spectra of anatase nano- $\text{TiO}_2$  with different grain sizes excited at 310nm.  
(a)4.1nm (b)8.2 (c)18.1nm (d)26.2nm

图 3.4 显示了不同粒径的锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  样品，在室温下，激发波长为

310nm 的 PL 光谱图, 在 370nm 到 550nm 范围内呈现出宽的 PL 发光带, 发光峰分别位于 405、453、471 和 530nm 处。特别值得注意的是发光带在 385nm 处还存在一肩峰, 锐钛矿相二氧化钛的禁带宽度为 3.2eV (387nm), 对于纳米  $\text{TiO}_2$ , 有效带隙能量有所增加。当用大于  $\text{TiO}_2$  带隙能量的激发光 (310nm) 激发时, 会引起导带与价带间的复合发光, 故分析在 385nm 处的肩峰应该与导带和价带间的电子跃迁有关<sup>[47]</sup>。

由于一般半导体中激子结合能很低, 且辐射寿命短, 在室温下就会自动离解, 因此, 在室温下, 采用普通光源很难观察到激子的发光峰。李旦振等<sup>[47]</sup>制备的锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  在 4.8K 下, 观察到与自由和束缚激子相关的 PL 峰, 分别位于 420 和 461nm 处, 温度上升到 12K 时, 这些发光峰消失。因此, 本文在室温 405、453、471 和 530nm 处观察到的发光峰主要是由表面态引起的。

表面态是由表面结构造成的, 是影响发射的主要原因<sup>[48]</sup>。Berger 等报道了在 QDS 表面的化合物减弱了表面能, 因此改变了表面态的能级<sup>[49]</sup>,  $\text{TiO}_2$  超细微粒的表面包覆硬脂酸引起了 540nm 的发射峰<sup>[50]</sup>, Zhang.W.F 等在 564nm 处观察到与纳米  $\text{TiO}_2$  晶体表面不饱和原子相关的发射峰<sup>[51]</sup>, Zhu Y C 等报道了与  $\text{TiOH}$  和  $\text{TiOC}_2\text{H}_5$  基团相关的发射带, 其发光中心在 475nm<sup>[52]</sup>。显然, 不同的表面结构造成了不同的表面态, 从而形成了不同的发光峰。另外, 样品同样是锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$ , Zhang.W.F 和 Zhu Y C 分别在 564 和 475nm 处观察到与表面态相关的发射峰。根据以上分析, 我们认为对纳米  $\text{TiO}_2$  来说, 实验试剂 (如纯度)、制备工艺过程 (手法差别)、以及采用设备 (如搅拌器) 的差异, 都会不同程度的使制备的纳米  $\text{TiO}_2$  样品的性质有所不同, 特别是样品的表面态会有很大的差异, 进而造成发光峰峰型及峰位的不同。经 3 个月后, 我们又对该样品进行了同样的测试, 仍然得到图 3.4 的结果, 因而以上可见光区的发射峰是客观存在的, 而且是由表面态引起的。同时观察到 405nm 处的发光峰几乎盖过了 385nm 处的带间跃迁的发光峰, 这说明在纳米  $\text{TiO}_2$  表面存在大量的表面态, 从而造成了表面态的发光强度较高。

另外, 从图中还可以清晰地看出, 发光峰的强度与晶粒尺寸即焙烧温度呈现无规则的变化。这是因为, 一方面随着焙烧温度的升高, 晶粒尺寸增加, 使表面原子占整个晶粒原子的比例相对下降, 同时, 也使表面态的数目减少, 因此, 对

应表面态跃迁的发光峰的强度也应随之减弱；另一方面，随着焙烧温度的升高，晶粒内部的缺陷会向晶粒表面区域移动，这在一定程度上又增加了表面态的数量<sup>[51]</sup>，同时，焙烧处理也会使晶粒内部缺陷的数目减少，而内部缺陷是形成非辐射复合通道、影响载流子光复合跃迁的主要因素<sup>[52]</sup>。这样随着晶粒内部缺陷数目的减少，可能使电子和空穴在体内无辐射复合的几率相对减少，从而参与表面态复合发光的电子和空穴相对增加，使发光强度增强。所以同时考虑这两方面的因素，可能造成图 3.4 中 PL 峰强度与热处理温度的无规则变化。

### 3.3 本章小结

- (1) XRD 分析表明，随处理温度的升高，样品结晶越好，而粒径尺寸逐渐增大，从 450℃ 的 4.1nm 长到 850℃ 的 40.5nm。当温度升高到 750℃ 时，二氧化钛样品仍为单一的锐钛矿相，当温度达到 850℃ 时，样品出现了金红石相，且根据定量分析公式计算样品中金红石相所占的百分比为 52%。
- (2) TEM 分析表明，经 550℃ 处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶呈类球形颗粒，且分散性好，观察其平均粒径约为 9nm，与 Scherer 公式计算的粒径大小（8.2nm）有很好的 consistency。
- (3) PL 光谱分析表明，室温下，用高于带隙的能量激发，锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米晶在 385nm 和可见光区的发射分别对应于价带和导带间的电子跃迁以及表面态的发光；另外，发射峰强度与粒径尺寸呈现出无规则的变化，分析可能与样品的表面态和晶粒内部缺陷的数目有关。



## 第4章 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Tb X-射线发光粉的表征及发光性质研究

### 4.1 X-射线激发发光的理论探讨

#### 4.1.1 X-射线的产生及性质<sup>[43, 85]</sup>

快速运动的电子与物质相碰时发生两种形式的相互作用。一种是高速电子轰击出物质原子深处靠近核的束缚得很紧的内层电子，原子被电离，外层的一个电子便会跃入空位，而发射出该原子的特征X射线，所发射的特征X射线与靶的材料有关。这种X射线的产生过程是一个量子过程，它与光学光谱的起源相似。另一种作用是高速电子在穿过靠近某原子核的强电势时被减速，电子所减少的能量 $\Delta E$ 作为一个X射线光子而出现，这也是一个量子过程，其频率 $\gamma$ 由爱因斯坦方程给出：

$$\Delta E = h\gamma \quad (4.1)$$

式中 $h$ 为普朗克常数，它给出波长连续变化的谱带。其短波极限为轰击电子能量的函数，即：

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (4.2)$$

式中， $V$ 为电子的加速电压，以伏特为单位； $c$ 为光速。

X-射线的本质与可见光、红外线、紫外线以及宇宙射线完全相同，均属电磁波或电磁辐射，同时具有波动性和粒子性的特征。X-射线的波段范围是：

$$0.01 < \lambda < 100 \text{ \AA}.$$

X-射线按波长可分为硬X-射线和软X-射线，即波长较短（能量较高）的X-射线叫硬X-射线；波长较长（能量较低）的X-射线叫软X-射线。

X-射线尽管穿透能力很强，但是，当它穿过某物质的时候也存在吸收。吸收作用包括散射和真吸收。（1）真吸收：真吸收是由于光电子效应引起的。散射为相干散射和非相干散射。（2）相干散射：相干散射波长不变，产生于物质内层电子的散射效应对X-射线的激发的发光过程没有积极意义，应尽可能避免。（3）非相干散射又称为康普顿散射，是物质吸收X-射线辐射能的一种主要方式。

假设强度为 $I_0$ 的X射线，穿过厚度为 $l$ 的物质后强度变为 $I$ ，两者存在如下

关系:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_i l} \quad (4.3)$$

式中,  $\mu_i$  是物质的线吸收系数, 它的意义是在 X-射线的传播方向上, 单位长度的 X 射线强度的衰减程度,  $\mu_i$  与物质的种类、密度以及 X 射线的波长有关。如果吸收 X 射线的物质的密度为  $\rho$ , 则有:

$$I = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{\mu_i}{\rho}\right)\rho l} = I_0 \cdot e^{-\mu_m \rho l} \quad (4.4)$$

式中, 式子  $\mu_m = \mu_i / \rho$  称为物质的质量吸收系数, 它的物理意义是单位重量物质对 X-射线的衰减量。 $\mu_m$  与物质的密度  $\rho$  和物质的状态无关, 而与 X 射线波长和物质的原子序数有关。X 射线的波长越短, 则  $\mu_m$  越小;  $\mu_m$  与原子序数的四次方成正比。故随着原子序数的增大, 吸收系数会显著增大。因此, 为了增大材料的吸收系数, 要求 X 射线荧光粉中应有重元素化合物。此外, 制备高密度的材料也是提高吸收系数的方法之一。

#### 4.1.2 X-射线激发发光机理<sup>[36,43]</sup>

X-射线荧光粉的发光机理与光致发光材料不同, 而与阴极射线荧光粉相似。当 X-射线荧光粉受到 X-射线激发时, 基质晶格中会产生大量的次级电子, 它们直接或间接的激发发光中心而发光, 同时这些次级电子也可能进一步产生 X-射线 (即上面所述与物质相碰时发生第二种形式的相互作用而产生 X 射线), 这些射线又可以继续被材料所吸收。也就是说使发光材料发光的不是 X-射线直接轰击发光材料产生的, 而是因 X-射线轰击发光材料时, 使发光材料产生了大量的次级电子, 这些次级电子再进一步产生 X-射线, 虽然同为 X-射线, 但其 X-射线的波长是不同的, 所以是这些次级电子及后产生的波长与原始 X-射线管所产生的 X-射线不同的二次 X 射线共同激发发光材料, 从而产生发光。

由于 X-射线的穿透性强, 激发密度大, 所以作为激发源它所发出的射线的光子能量非常大, 而且激发效率随发光基质材料对 X-射线吸收系数的增大而提高。根据 X-射线晶体学基本原理可知, 元素的原子序数越大, 则它对 X-射线的吸收显著增加, 这一事实对制备 X-光荧光材料是十分重要的。

## 4.2 乳状液膜法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ X-射线发光粉的表征及发光性质研究

### 4.2.1 X-射线衍射分析(XRD)

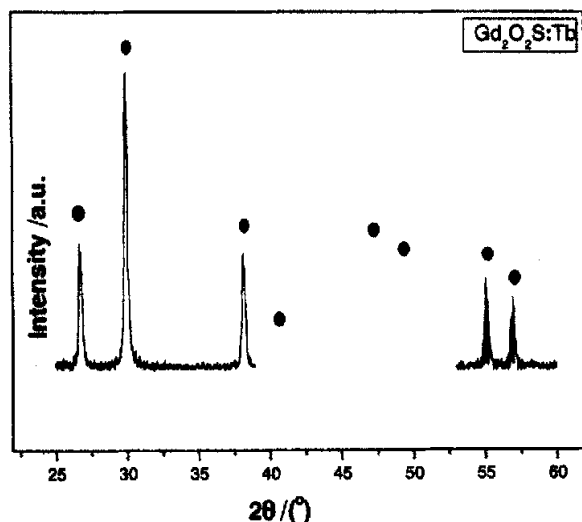


图 4.1. ELM 体系制备  $900^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  粒子的 XRD 谱。

Fig.4.1. XRD pattern of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  particles obtained in the ELM system calcined at  $900^\circ\text{C}$

图 4.1 为 ELM 体系制备  $900^\circ\text{C}$  硫气气氛下焙烧后样品的 XRD 谱。将谱峰与粉末衍射卡 (PDF) NO.26-1422  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  的数据相对比, 确定焙烧后的粒子显示了六角结构的硫氧化钆相, 且没有其它杂相, 说明 ELM 体系中制备的草酸盐粒子在  $900^\circ\text{C}$  下即可分解得到  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  微粒, 与传统固相法相比, 有效降低了焙烧温度。由谱线的半高峰宽, 利用 Scherer 公式<sup>[45]</sup>  $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ , 计算 ELM 体系制备的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  粒子的一次粒径约为 29nm。

### 4.2.2 扫描电子显微镜分析(SEM)

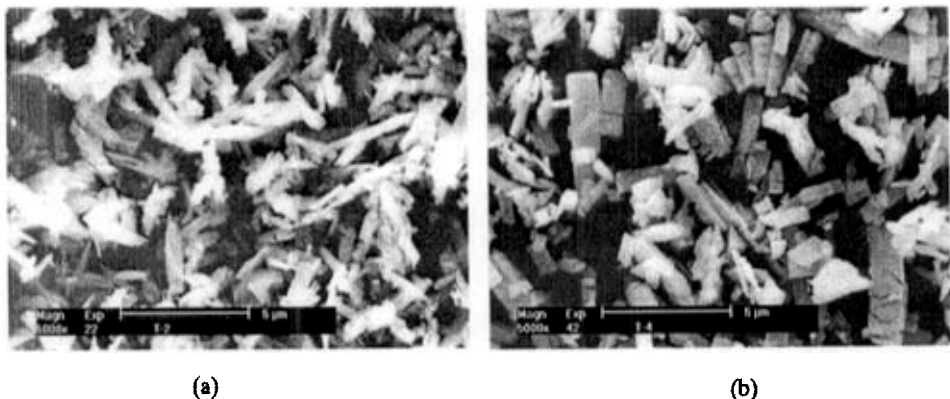


图 4.2. 草酸 Gd-Tb 盐粒子的 SEM 照片 (a)ELM 体系; (b)HOM 体系

Fig.4.2 SEM images of the composite Gd-Tb oxalate particles obtained (a) in the ELM and (b) HOM system.

如图 4.2(a)所示, 在 ELM 体系中制备的草酸 Gd-Tb 盐粒子, 形状呈细长的针状, 粒度较细, 宽度约为 300nm, 且颗粒大小均匀, 未出现团聚现象。而在 HOM 体系中制备的草酸 Gd-Tb 盐粒子显示了平的长方片状, 粒度较粗, 宽度在 500nm~1.5μm 之间, 有少量粒子团聚, 如图 4.2(b)所示。在乳状液膜体系中, 由于结晶是在有限空间的乳状液膜 (W/O) 内水相中形成, 所以制备的微粒具有高均匀度和细粒度的特点。一般采用乳状液膜法制备微粒的形貌为球形<sup>[53]</sup>, 本实验未得到球形颗粒, 可能是由于迁移过程中搅拌速度过快, 产生的剪切力太大, 造成 W/O 微型液滴变形或者破裂, 而形成针状粒子。另外, 表面活性剂加入量的多少同样影响颗粒的形状控制。本文首次采用乳状液膜法制备 X 射线发光粉, 实验工艺有待于进一步改进, 若改进后能得到球形颗粒, 将对涂屏和提高成像系统分辨率具有积极意义。

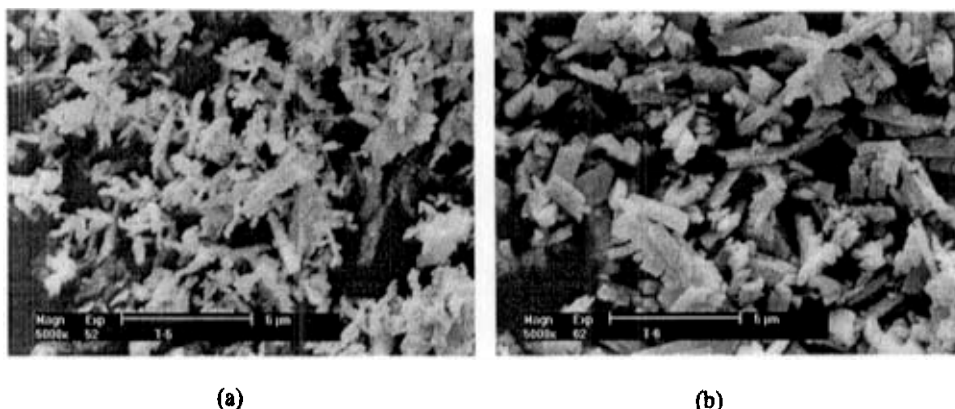


图 4.3. 1150℃焙烧的  $Gd_2O_2S:Tb$  粒子的 SEM 照片(a) ELM 体系; (b)HOM 体系

Fig.4.3 SEM images of the  $Gd_2O_2S:Tb$  particles calcined at 1150℃  
(a) in the ELM system (b) in the HOM system.

图 4.3 (a)和(b)分别为 ELM 体系和 HOM 体系制备的草酸 Gd-Tb 盐粒子, 在硫气气氛 1150℃焙烧 90min 后, 得到的  $Gd_2O_2S:Tb$  粒子的 SEM 照片。由于焙烧过程中, 升温速度过快, 稀土草酸盐虽已分解成  $Gd_2O_2S:Tb$  微粒, 但产物仍保持着前驱体的形貌。图中粒子还显示出团聚性, 相比之下, ELM 体系比 HOM 体系制备的  $Gd_2O_2S:Tb$  微粒的尺寸小, 团聚尺寸约为  $1\sim3\mu m$ 。故 ELM 体系能有效地降低颗粒尺寸, 对提高成像系统的空间分辨率具有重要意义。

#### 4.2.3 光致发光光谱分析(PL)

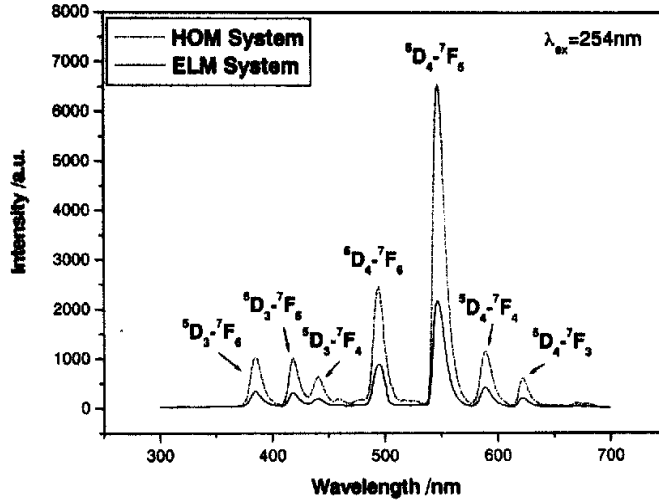


图 4.4. ELM 和 HOM 体系制备的 1150℃焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  PL 光谱 ( $\lambda_{\text{ex}}=254 \text{ nm}$ )

Fig.4.4 The PL spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  particles calcined at 1150℃  
(a) in the ELM system (b) in the HOM system.

图 4.4 为 ELM 和 HOM 体系制备 1150℃焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  样品，在室温 254 nm 紫外光激发下的 PL 光谱。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  基质中  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发射峰分别起源于  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$  能级到基态  $\text{F}_j$  ( $j=0,1,\dots,6$ ) 能级的跃迁，光谱由两组谱线组成。其中 370—480 nm 短波段内的弱发射锐峰对应于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6,5,4$ ) 跃迁，峰位分别在 385、418、441nm 处。480—630 nm 长波段内的强发射锐峰分别对应于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6,5,4,3$ ) 跃迁，峰位分别在 496、547、589、622nm 处，主峰为 547nm，即  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁，故试样发射出明亮的绿色荧光。一般在室温下， $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ， $^7\text{F}_2$  跃迁难以观察到。虽然图中两种体系制备的样品都显示了  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征发射，但峰的强度相差很大，造成的原因将在后面作详细的讨论。

#### 4.2.4 X-射线激发发光光谱的分析(XL)

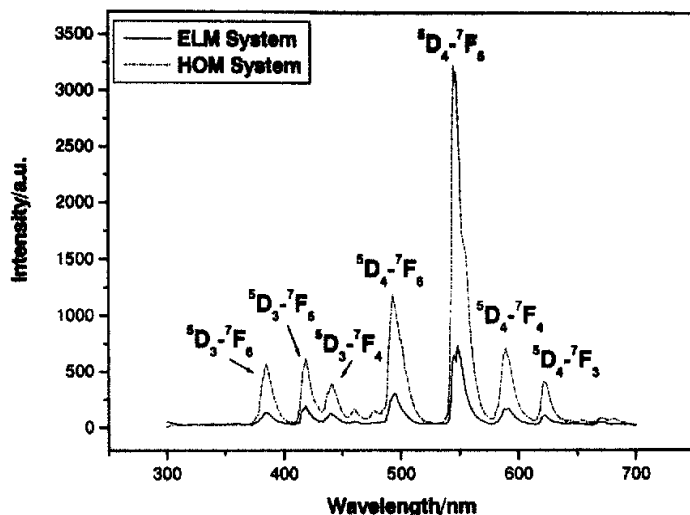


图 4.5 ELM 和 HOM 体系制备 1150℃焙烧的  $Gd_2O_2S:Tb$  样品的 XL 谱

Fig.4.5 The XL spectra of  $Gd_2O_2S:Tb$  particles calcined at 1150℃

(a) in the ELM system (b) in the HOM system.

图 4.5 为 ELM 和 HOM 体系制备 1150℃焙烧的  $Gd_2O_2S:Tb$  样品的 XL 光谱。可以看出，两种体系制备的样品在 X 射线激发下，其发射光谱与 PL 光谱十分相似，都显示出  $Tb^{3+}$  离子的特征发射峰，从而说明这些发光峰同样起源于  $^5D_3$  和  $^5D_4$  能级到基态  $^7F_J$  ( $J=0-6$ ) 能级的跃迁。但与 PL 光谱相比，其峰位和半高宽略有差别，该现象可能与紫外线和 X 射线激发对荧光粉粉末作用方式的差异有关。紫外激发过程是紫外线能量直接与荧光粉粉末的激活离子  $Tb^{3+}$  相作用；而 X 射线激发过程则是 X 射线能量先与基质材料产生的电子和空穴作用，产生大量的二级电子，然后再直接或间接地与激活剂  $Tb^{3+}$  离子作用。

#### 4.2.5 红外光谱的分析与讨论 (FT-IR)

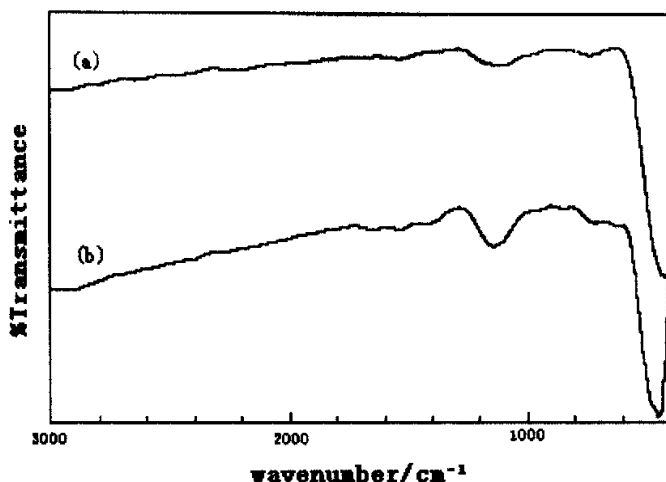


图 4.6 1150℃焙烧的  $Gd_2O_2S:Tb$  样品的红外吸收光谱(a)HOM 和(b)ELM

Fig.4.6 The FT-IR spectra of  $Gd_2O_2S:Tb$  particles calcined at 1150℃  
(a) in the HOM system (b) in the ELM system.

从以上的光谱图可以看出,在 254nm 紫外光和 X-射线激发下,在 ELM 体系中制备 1150℃焙烧的样品的峰强度大约分别是 HOM 体系的 30%和 24%。分析造成发光亮度低的原因是多方面的,一是由于在 ELM 体系样品的制备过程中,引入了大量的有机物,即使在较高的焙烧温度下,部分有机基团仍残留在样品表面,这点在红外光谱图中得到证明。

如图 4.6 所示,两种体系制备的  $Gd_2O_2S:Tb$  样品的红外吸收光谱在  $700\sim300cm^{-1}$  都显示出强的吸收,这个吸收峰对应于 Gd-O 和 Gd-S 的振动<sup>[54]</sup>。HOM 体系制备的样品在  $1200\sim1050cm^{-1}$  出现弱的吸收带(图 4.6(a)), 归属于羧酸及其盐类的 C-O-C 伸缩振动。而 ELM 体系在同样位置也出现了吸收谱带,但吸收强度却明显增强(图 4.6(b)), 由于两种制备方法的草酸用量是相同的,所以此处必然还对应着其它基团的振动。综合分析峰型、峰位和所使用的反应物,我们认为这个强而宽的吸收带可能归属于醚类的 C-O-C 键的收缩振动以及磷化合物的 P=O 和 P-O 键的伸缩振动,因为 ELM 体系在制备过程中使用了大量的有机物,如 Span80 和 P507 (磷酸二(2-乙基己)酯), 部分有机物残留在样品中,经高温脱水后就会生成含有醚键和 P=O 和 P-O 键的物质,这些键的特征吸收峰都在



1200~1050  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 因此会造成各个峰互相重叠, 形成了图 b 中强而宽的吸收带。

正是由于这些残留在样品表面的有机基团杂质, 在发光过程中容易成为猝灭中心, 使吸收的部分激发光能量转变为热而不发射光子, 致使 ELM 体系样品的发光效率降低。同时, 即使在较高的温度下焙烧, 由于有保护气体, 样品中残留的有机物部分炭化后仍会滞留在样品表面, 致使样品的颜色发灰, 这也是 ELM 体系样品发光亮度低的重要原因之一。

另外, 两种体系制备样品的颗粒尺寸的不同也会影响发光效率。由 SEM 照片表明, ELM 体系比 HOM 体系制备的样品的颗粒尺寸小, 且颗粒尺寸小于  $3\mu\text{m}$ 。对于 PL 光谱, 根据 Butler 等人的研究指出,  $3\mu\text{m}$  以下的颗粒对 254nmUV 线散射增大, 有效吸收减小, 从而引起发光效率下降<sup>[55]</sup>。而 XL 光谱, 虽然激发机理与光致发光的不同, 但其发光亮度也与颗粒度有关, 即粒度越小, 发光亮度越低<sup>[56]</sup>。

值得一提的是, X-射线发光粉的小的粒径尺寸对提高屏的分辨率非常有利。因此, 在样品的后续处理中, 如何通过减少有机物在样品表面的残留, 来提高 ELM 体系制备样品的发光效率, 将是进一步优化实验的主要研究内容。

#### 4.2.6 小结

- (1) XRD 分析表明, 900℃下焙烧后的粒子显示了单一的六角结构的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  晶相, 估算一次粒径为 29nm。
- (2) SEM 分析表明, 粒子具有一定的团聚性, 相比之下, ELM 体系更能有效地降低颗粒尺寸, 同时, 在进一步优化实验中, 若能得到球形颗粒, 这两点将对涂层和提高成像系统分辨率具有积极的意义。
- (3) PL 和 XL 光谱分析表明,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  荧光粉都显示出  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征发射峰, 且 ELM 比 HOM 体系制备的微粒的发射峰强度弱。
- (4) FT-IR 光谱分析表明, 造成发光亮度低的原因可能是 ELM 体系中有有机基团在样品表面的残留和炭化以及样品小的颗粒尺寸。

### 4.3 复合沉淀法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Tb}$ X-射线发光粉的表征及发光性质研究

#### 4.3.1 红外光谱的分析与讨论 (FT-IR)

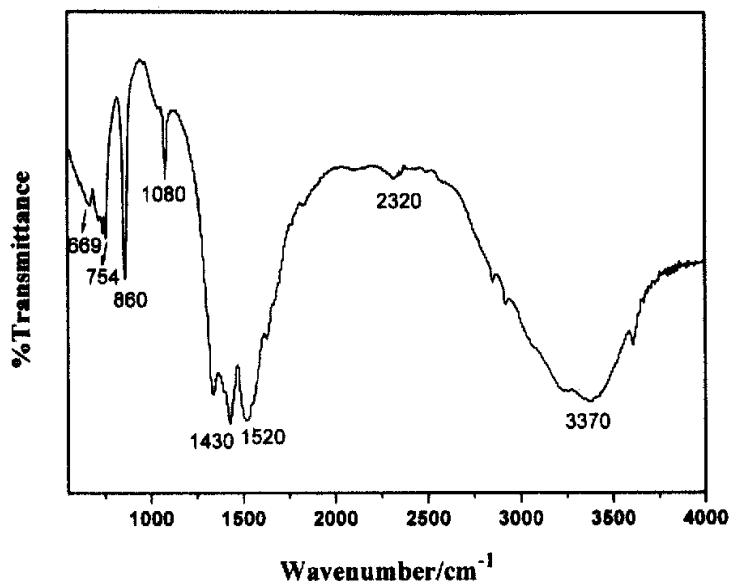


图 4.7 沉淀产物的 FT-IR 光谱  
Fig.4.7 The FT-IR spectra of the resultant precipitate

为验证复合沉淀法制备的沉淀物的组成,图 4.7 给出了干燥后沉淀物的 FT-IR 光谱。峰值在  $3370\text{cm}^{-1}$  附近的宽的吸收带对应于沉淀中 O-H 键的收缩振动,  $1520$  和  $1430\text{cm}^{-1}$  附近的强吸收峰归属于  $\text{CO}_3^{2-}$  中 C-O 反对称伸缩振动,  $1080\text{cm}^{-1}$  处的吸收则是由  $\text{CO}_3^{2-}$  中 C-O 的对称伸缩振动引起的,  $860$  和  $669\text{cm}^{-1}$  处的峰对应于 C-O 的弯曲振动,  $754\text{cm}^{-1}$  是 O-H 的弯曲振动峰<sup>[42]</sup>。因此,沉淀物的组成应为碱式碳酸盐  $\text{Re}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ , 证实了第二章对实验原理的分析。另外,在  $2320\text{cm}^{-1}$  附近还出现了较弱的  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  的振动峰,我们认为这可能是由于样品放置在空气中,吸附了空气中的  $\text{CO}_2$  所致。

4.3.2 X-射线衍射分析(XRD)

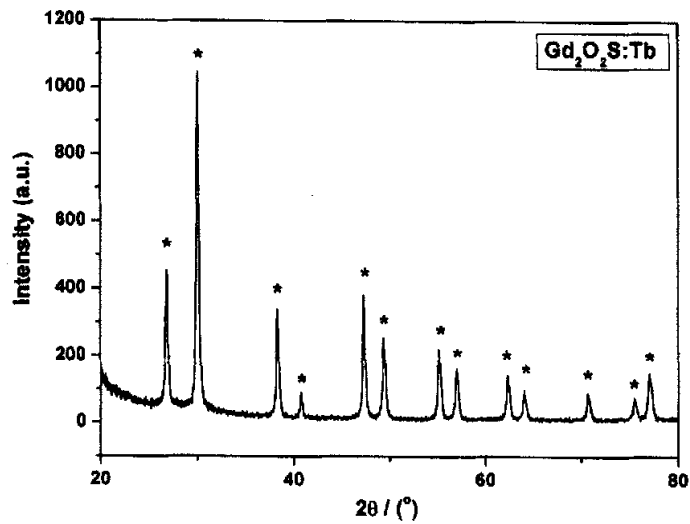


图 4.8 前驱体在 900℃硫气气氛下焙烧后样品的 XRD 谱。

Fig.4.8. XRD pattern of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb particles calcined at 900℃ (stars\* denote characteristic peaks corresponding to Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S).

图 4.8 为前驱体在 900℃硫蒸气气氛下焙烧后样品的 XRD 谱。将谱峰与粉末衍射卡 (PDFNO.26-1422 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) 的数据相对比, 峰位和相对强度有很好的 consistency, 确定焙烧后的粒子为六角结构的硫氧化钆相, 而且没有其它杂相。这说明, 采用复合沉淀法制备的前驱体于 900℃下通入氮气和硫蒸气就可以彻底实现硫化过程, 并可得到纯 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 微粒。与传统固相法硫化温度 1150℃相比, 将硫化温度降低了 250℃。

由谱线的半高峰宽, 利用 Scherer 公式<sup>[45]</sup>  $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ , 计算 900℃下焙烧的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 粒子的晶粒尺寸约为 29nm。

#### 4.3.3 扫描与透射电子显微镜分析 (SEM, TEM)

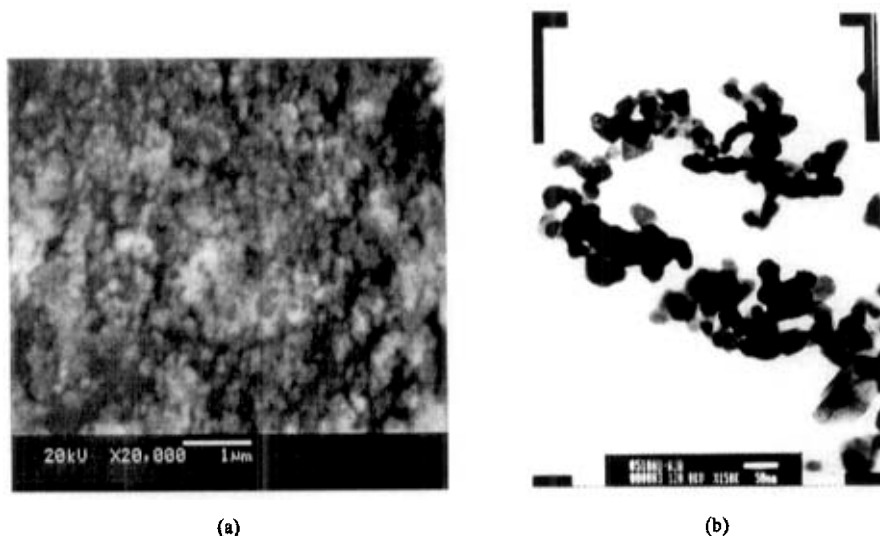


图 4.9. 900℃下焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X-射线发光粉的 (a) SEM 和 (b)TEM 照片。  
Fig.4.9. (a) SEM and (b) TEM images of the  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  particles following calcination at 900℃

图 4.9 (a)为  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X-射线发光粉在 900℃下焙烧后的 SEM 照片,可以看到 X-射线发光粉粉体的分散性较好,没有大的团聚体。由于样品的粒子很细,在 SEM 下观察成絮状。为进一步观察颗粒的形貌,我们对样品做了 TEM 的测试,如图 4.9(b)所示,从 TEM 照片可以看到,样品呈类球形颗粒,颗粒之间存在一定的团聚性,但团聚较轻。观察颗粒尺寸约为 30~50nm,与 XRD 的计算结果有很好的 consistency。

#### 4.3.4 光致发光光谱分析(PL)

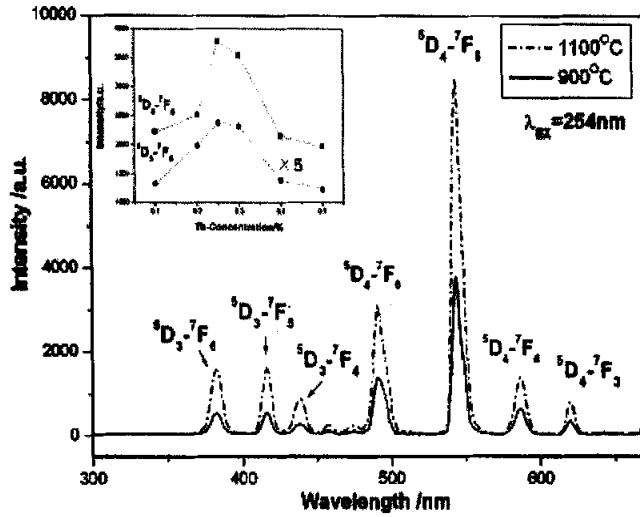


图 4.10. 不同温度焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  的 PL 光谱( $\text{Tb}\%=0.25\%$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=254\text{ nm}$ ); 插图为 900℃ 处理样品的  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度与绿光 (514nm) 及蓝光 (416nm) 发射强度的关系曲线 (蓝光发射强度放大 5 倍)。

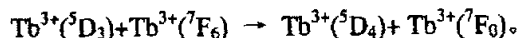
Fig.4.10. PL spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  particles calcined at different temperature ( $\text{Tb}\%=0.25\%$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=254\text{ nm}$ ). The inset is the curve of Relationships between the  $\text{Tb}^{3+}$  concentrations and green (514nm) and blue (416nm) light intensities of the samples calcined at 900℃ (the intensities of the blue emission being enlarged five times).

图 4.10 为室温 254 nm 紫外光激发下, 经不同温度处理的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  样品的 PL 光谱, 其中  $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂浓度为 0.25%。图中的发射峰是由两组谱线组成的, 分别起源于  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$  能级到基态  $^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,\dots,6$ ) 能级的跃迁。其中 370~480nm 短波段内的弱发射锐峰对应于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=6,5,4$ ) 跃迁, 480~630nm 长波段内的强发射锐峰对应于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=6,5,4,3$ ) 跃迁, 主峰位于 545nm 处, 起源于  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的跃迁。 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^7\text{F}_2$  跃迁我们未观察到, 因为这个跃迁在室温下通常是不出现的。从图中可以看出, 起源于  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的发射峰强度较弱, 与  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的发射峰相比, 前者的强度约是后者的 15%, 因此样品在 254nm 激发下, 在白天用肉眼即能观察到明亮的绿色发光。

图 4.10 中的虚线所显示的发光谱线是样品经 1100℃ 热处理的结果, 我们看到其 PL 峰的强度得到了大幅度的提高, 与 900℃ 热处理样品相比, 峰的强度约提高

了一倍。可见焙烧温度对样品发光强度的影响是很大的，这可能是由于：一方面随着温度的升高，纳米晶晶粒尺寸增大，结晶趋于完好，表面缺陷态的数量减少，当样品被激发时，发光中心的能量共振传递由于边界面而被局限在单个纳米晶内，从而使发光强度得到提高<sup>[57]</sup>。另一方面，颗粒尺寸随温度的升高而增大，而颗粒尺寸对发光亮度也有影响。因为根据 Butler 等人<sup>[58]</sup>的研究，颗粒尺寸小于 3 μm 时，对 254nmUV 线散射增大，有效吸收减小，引起发光强度的下降。因此，相对大的颗粒对 UV 散射能力较弱，有利于提高荧光粉的发光强度。

在许多 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 荧光粉的文献中<sup>[59, 60]</sup>，当 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度较低时，主要发射蓝光，且随着 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的逐步提高，起源于 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的蓝光发射相对减弱，而起源于 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的绿光发射相对增强，即猝灭 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 发光的同时增加了 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级的粒子数，发生了如下的交叉弛豫能量传递过程：



但在本实验 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 荧光粉的发射光谱中，却没有观察到这种现象。如图 4.10 中插图所示，即使 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度降低到 0.1% 时，主峰仍为 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 的绿光发射。而且随着 Tb<sup>3+</sup>离子浓度的增加，起源于 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 和 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的发光峰强度都是先增强后减弱，当 Tb<sup>3+</sup>掺杂浓度为 0.25% 时，谱峰同时达到最强，并未观察到 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 的能量传递过程。

借助于 H.Ratinen<sup>[61]</sup>的基质电荷迁移态 (CTS) 能级的观点，我们认为这与不同基质中电荷迁移态能级的高低位置有关。虽然一般认为 CTS 能级的位置较高，但在有些基质中，如 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 LaOCl 等<sup>[62]</sup>，它们的 Frank-Condon 位移的最小值却在很低的位置上，所以在 CTS 底附近容易发生 5D 激发态与 CTS 的能量传输。H.Ratinen 报道了晶体中 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 电荷迁移态能级底与 Tb<sup>3+</sup>离子的 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能级很接近，Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 电荷迁移态能级最高，而 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 电荷迁移态能级在 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 和 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 电荷迁移态能级之间。所以在 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 晶体中，由于基质电荷迁移态能级较高，Tb<sup>3+</sup>离子的 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能级上的电子很难热激发到基质晶格的电荷迁移态。而随着 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能级上的粒子数的增加，发生了从 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能级到较低 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级的非辐射弛豫，即猝灭 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 发光的同时增加了 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级的粒子数。然而，在 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 基质中，<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能级与电荷迁移态能级底的位置比较接近，在热激发下，<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 上的电子很大一部分都跃迁到了基质晶格的电荷迁移态，在室温下很容易发生温度猝灭，因此 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub>

能量传递的几率大大减小。另外，室温下， $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  基质中  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  发光被完全猝灭<sup>[63]</sup>，而  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  发光粉的  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁的发射峰虽然存在，但是强度明显比  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的弱，这也进一步说明了基质晶格的电荷迁移态对  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁的猝灭作用。

#### 4.3.5 X-射线激发发光光谱分析 (XL)

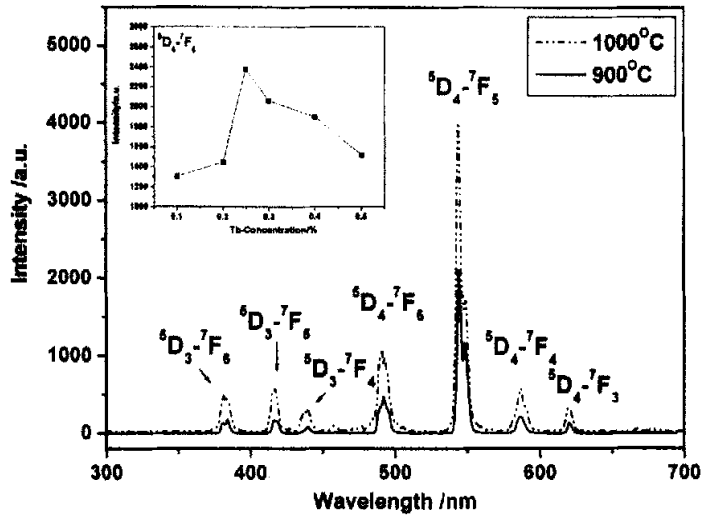


图 4.11.不同温度下焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  的 XEL 谱 ( $\text{Tb}\%=0.25\%$ )。插图为 900℃ 处理样品的  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度与绿光 (514nm) 发射强度的关系曲线。

Fig.4.11. XL spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  particles calcined at different temperature ( $\text{Tb}\%=0.25\%$ ). The inset is the curve of Relationship between the  $\text{Tb}^{3+}$  concentrations and green light (514nm) intensities of the samples calcined at 900℃

图 4.11 为分别在 900 和 1100℃ 下焙烧的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  样品的 XEL 光谱 (XEL 光谱本应与 PL 光谱的测试条件相同，但由于狭缝 5nm 时 1100℃ 焙烧样品的发光峰强度超出了仪器测量范围，因此将狭缝降为 2.5nm)。图中可以看出，在 X 射线激发下， $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  的发射光谱与 PL 光谱十分相似，都显示出  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征发射峰，从而说明这些发光峰同样起源于  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$  能级到基态  $^7\text{F}_j$  ( $j=0-6$ ) 能级的跃迁。但与 PL 光谱相比，两种光谱的峰型和半高宽略有差别，该现象可能与紫外线和 X 射线激发对荧光粉粉末作用方式的差异有关。紫外激发过程是紫外线能量直接与荧光粉粉末的激活  $\text{Tb}^{3+}$  离子相作用；而 X 射线激发过程则是 X

射线能量先与基质材料产生的电子和空穴作用,产生大量的次级电子,然后再直接或间接地与激活剂  $\text{Tb}^{3+}$  离子作用<sup>[64]</sup>。另外, X 射线发光峰的强度同样依赖于激活剂离子  $\text{Tb}^{3+}$  的浓度,如图 4.11 插图所示,当掺杂浓度为 0.25mol%时,发光峰强度最强。与 PL 光谱峰强度随  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的变化关系一致,表明本实验激活剂  $\text{Tb}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度是 0.25mol%。

#### 4.3.6 小结

- (1) XRD 分析表明,以氨水和碳酸氢铵的混合溶液为复合沉淀剂,制备了单一的六角结构  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  纳米 X 射线发光粉,与传统固相法相比,将硫化温度成功的降低了 250℃。
- (2) SEM 和 TEM 分析表明,样品呈类球形颗粒,团聚较轻,估算的初级粒径为 29nm,颗粒尺寸约为 30~50nm。值得一提的是, X 射线发光粉的初级粒径和颗粒尺寸均达到了纳米级,可以有效提高屏的空间分辨率,而且类球形颗粒将对涂屏工艺非常有利。
- (1) PL 和 XL 光谱分析表明,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  X 射线荧光粉都显示了  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征发射峰,而且,在电流 1.6mA X-射线激发下,白天用肉眼即可观察到很强的绿色发光。从 PL 光谱分析中没有发现  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  的能量传递过程,其原因可能是  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  基质的 CTS 能级底与  $^5\text{D}_3$  能级比较接近,它们之间更容易发生能量传输,从而使  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  能量传递的几率大大减小。



第 5 章  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$  上转换发光粉的表征及发光性质研究

5.1 上转换发光的理论探讨

5.1.1 上转换发光的基本原理

F.Auzel 教授<sup>[37]</sup>于 1960s 年首次发现了上转换发光现象并对上转换发光机理作了进一步研究。

所谓上转换<sup>[36]</sup>，就是用长波长（低能量）的光照射某种材料而辐射短波长（高能量）光的过程，所吸收的光子能量低于发射的光子能量，这种过程被称为 Anti-Stokes（反斯托克斯）过程，即所谓多光子吸收过程。所以，上转换的发光机理是基于双光子或多光子过程。发光中心相继吸收两个以上的低能光子，再经过无辐射弛豫达到发光能级（稳态能级），由此跃迁到基态放出一个可见高能光子，从而实现双光子或多光子效应。这个过程中，通常要求要求作为发光中心的稀土离子要有亚稳态能级，亚稳态能级一般有较长的寿命。稀土离子能级之间的跃迁属于禁戒的 f-f 跃迁，因此有长的能级寿命，符合此条件。迄今为止，所有上转换材料只限于稀土化合物。

实际上，稀土离子的上转换发光过程存在很多种类型，下面采用 Auzel 提出的处理方法，给出了这些不同类型上转换过程的能级图，并从左到右对各图所表示的上转换过程进行了说明<sup>[43, 66]</sup>。

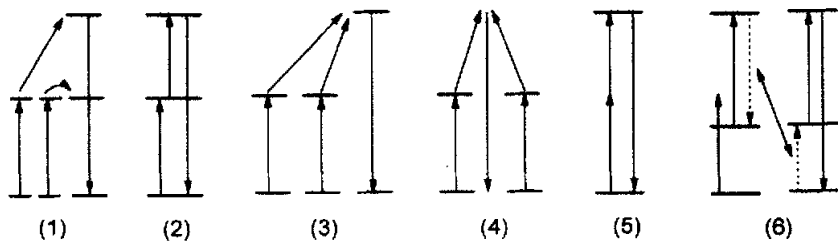


图 5.1 上转换发光机理：(1) 能量传递 (2) 两步吸收 (3) 协同敏化 (4) 协同发光  
(5) 双光子吸收激发 (6) 光子雪崩

Fig.5.1 mechanisms of the upconversion luminescence: (1) APTE effect (2) 2-step absorption  
(3) Cooperative sensitization (4) Cooperative luminescence  
(5) 2-photon excitation (6) Photon avalanche

(1) 能量传递机理, 有时称作APTE作用 (addition de photon par transferts d'énergie), 此过程一般发生在不同类型的离子之间。处于激发态的A离子与处于基态的C离子满足能量匹配的要求而发生相互作用, A离子将能量传递给C离子而使其跃迁至激发态能级, 本身则通过无辐射弛豫的方式返回基态。位于激发态能级上的C离子还可能第二次通过能量传递而跃迁至更高的激发态能级。它是(1)–(5)这几个过程中可获得上转换效率最高的一种途径。

(2) 两步吸收机理 (2-step Absorbtion), 同一个离子从基态吸收一个光子跃迁到中间激发态后, 再吸收一个激发光子跃迁到更高的激发态而发射短波光子, 这个过程是上转换发光的最基本过程。

(3) 协同敏化机理 (Cooperative Sensitization), 两个处于激发态的 A 离子同时将它们的激发能量传递给 C 离子, 由 C 离子的激发能级产生发射。它与(1)的不同之处在于在 A 的激发能级位置上 C 离子没有能级。

(4) 协同发光机理 (Cooperative Luminescence), 两个处于激发态的离子不通过第三个离子的参与而直接发光。它的一个明显特征是不存在与发射光子能量相匹配的能级。

(5) 双光子吸收激发 (2-photon Excitation), 在完全不借用任何中间能级的情况下, 双光子同时被吸收, 然后光子从其激发能级产生发射。

(6) 光子雪崩 (Photon Avalanche), “光子雪崩”过程是激发态吸收和能量传输相结合的过程。与正常的激发态吸收波长相差较大, 即不存在纯粹的基态电偶极吸收跃迁, 但存在较强的激发态吸收, 并且稀土离子间存在较大的交叉弛豫几率, 上转换输出与激发功率密度关系存在阈值行为, 并且雪崩的建立需要较长的时间。利用光子吸收雪崩上转换技术的意义在于它为上转换的实现拓宽了激发途径, 同时它可实现的效率能与APTE过程相比。

稀土离子的上转换发光都是多光子过程, 在多光子过程中, 上转换发射光强度与激发光功率的  $n$  次方成正比, 关系式为:

$$I_{\text{vis}} \propto (I_{\text{in}})^n \quad (5.1)$$

其中  $I_{\text{vis}}$  表示上转换发光强度,  $I_{\text{in}}$  表示激发光的功率, 在双对数坐标下, 上转换发光强度与激发光功率的关系曲线为一直线, 其斜率即为上转换过程所需的光子数  $n$ , 这个关系是确定上转换过程是几光子过程的有效方法。在多数情况下,

$n$  并不恰好等于整数，这是因为发光中心离子被激发到发光能级上不是共振过程，一般需要声子的参与，并且发光中心的各激发态都存在无辐射跃迁。

5.1.2 稀土离子的能量传递机理<sup>[64]</sup>

能量传递是相当普遍而重要的物理现象，它发生在吸收和发射不在同一中心的体系中。首先，被直接激发的离子称为敏化剂（S）；接收传递的能量并发射出光子的离子称为激活剂（A）。同稀土离子的直接吸收相比，能量传递能使激活剂离子激发态上的电子数增加两个到三个数量级，从而提高了上转换效率。能量传递一般分为辐射能量传递和无辐射能量传递两种形式，前者是敏化剂离子的辐射被激活剂离子吸收的过程，要求发射的能量谱带与吸收谱带相重叠。在稀土离子中，由于f-f跃迁较弱，无论吸收与发射都不太强，因而这种方式不是主要的。起主要作用的是多极矩作用下的无辐射传递过程，这种传递过程主要分为三类：（1）共振无辐射能量传递；（2）声子辅助无辐射能量传递；（3）交叉弛豫，这三种能量传递过程的示意图如图5.2所示。

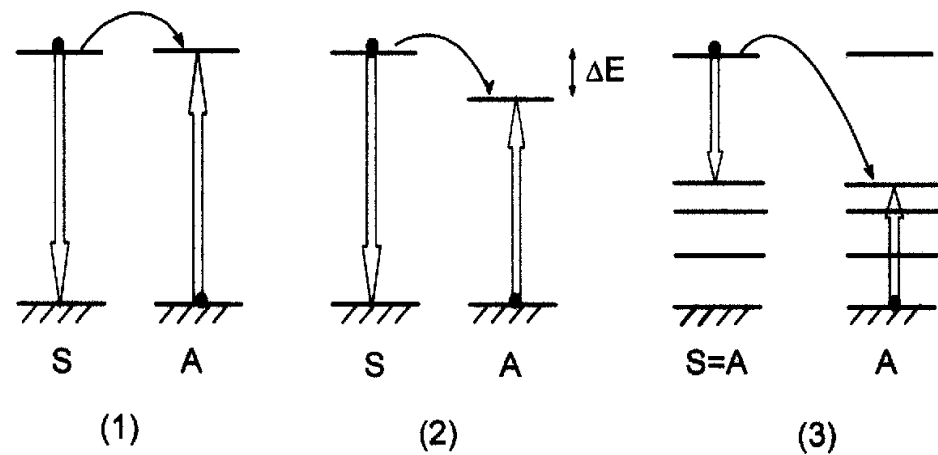


图5.2 离子之间的无辐射能量传递过程 (1)共振无辐射能量传递；(2)声子辅助无辐射能量传递， $\Delta E$ 是能量失配；(3)交叉弛豫

Fig.5.2 Nonradiative energy transfer processes between two ions (1) resonant nonradiative transfer; (2) phonon-assisted nonradiative transfer,  $\Delta E$  is energy mismatch; (3) cross relaxation

(1) 共振无辐射能量传递 (resonant nonradiative transfer)

当敏化中心（S）和激活中心（A）的激发态和基态之间的能量差几乎相同而

且两者之间距离足够近时, 通过两中心的电磁相互作用, 二者之间就可发生共振能量传递。S离子的电子从激发态跃迁到基态, 这部分能量传递给A, 又使A离子的电子从基态跃迁到激发态, 当A电子向基态跃迁时就发射了光子, 如图5.2(1)所示。其能量传输几率 $P_{SA}$ 为:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{h} \left| \langle S^* A^0 | H_{SA} | S^0 A^* \rangle \right|^2 \rho_E \quad (5.2)$$

式中 $H_{SA}$ 为相互作用哈密顿算符;  $\rho_E$ 为态密度; S、A分别为敏化中心和激活中心; E、O分别代表激发态和基态。对于电磁相互作用, 能量传输几率 $P_{SA}$ 可表示为:

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_s} \left( \frac{R_0}{R} \right)^i \quad (5.3)$$

式中,  $i = 6$ , 为电偶极-电偶极相互作用;

$i = 8$ , 为电偶极-电四极相互作用;

$i = 10$ , 为电四极-电四极相互作用。

$R_0$ 为两者发生能量传输的临界距离,  $R$ 为S和A距离,  $\tau_s$ 为敏化中心激发态寿命。当 $R > R_0$ 时, 能量传递几率迅速下降。

### (2) 声子辅助无辐射能量传递 (phonon-assisted nonradiative transfer)

当S和A的激发态与基态间的能量差不同时, 即存在能量失配时, 两种中心间就不能发生共振能量传递, 但S和A可以通过产生声子或吸收声子来协助完成能量传递, 即声子辅助无辐射能量传递, 如图3 (b)。其能量传输几率可表示为

$$W_{nr} = W_0 \exp(-\Delta E / h\omega) \quad (5.4)$$

式中:  $W_0$ 是两离子能量失配为零时的传递几率;  $\Delta E$ 为能量失配;  $h\omega$ 为基质的声子能量。若敏化剂和激活剂能级间的能量失配达几千个波数时, 那么就必须考虑多声子辅助能量传输。

### (3) 交叉弛豫 (cross relaxation, 简称CR)

交叉弛豫术语通常是指发生在全同离子间的所有类型的下转换能量传递。在这种情况下, 同一种离子既是敏化剂又是激活剂。即CR可以发生在相同或不同类型的离子之间, 但要求两个离子间具有能量相匹配的能级, 这样一个离子将能量传递给另一个离子, 使其跃迁至更高能级, 而本身则无辐射弛豫至能量更低的能级。交叉弛豫的产生几率 $P$ 有如下关系式:

$$P \propto N_0 N_1 \quad (5.5)$$

这里， $N_0$ ,  $N_1$ 分别为两个相关能级的粒子数，此关系式说明交叉弛豫的产生几率 $P$ 与两个相关能级的粒子数 $N_0$ ,  $N_1$ 成正比。另外，当相关的能级相同时，交叉弛豫可能会引起敏化剂离子间的扩散过程，此过程没有能量损失；而当相关的能级不同时，交叉弛豫则可能会引起自猝灭，此过程伴随能量损失或者伴随发射光子的能量变化。

## 5.2 结果与讨论

### 5.2.1 X-射线衍射分析 (XRD)

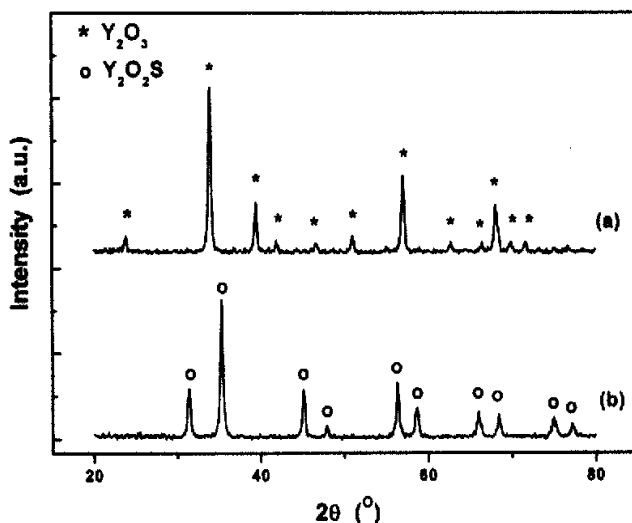


图 5.3. 前驱体分别在空气和硫蒸气气氛 900°C 焙烧后的 XRD 谱 (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb, Er}$   
(b)  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb, Er}$  (\* 和  $\circ$  分别对应于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  的特征峰)

Fig.5.3 XRD patterns of (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb, Er}$  and (b)  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb, Er}$  nanocrystals calcined at 900°C

图 5.3 为前驱体分别在空气和硫蒸气气氛下 900°C 焙烧后样品的 XRD 谱，其中  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子的掺杂浓度都为 8 和 0.8%。结果表明，在空气中焙烧后的样品显示了单一的体心立方结构的氧化钇相，而在硫蒸气气氛中焙烧的样品则显示了纯的六角结构的硫氧化钇相，都没有出现其它杂相。这说明  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子的掺杂对晶体结构并未产生明显的影响，而且采用通入氮气和硫蒸气的方法在

900℃下就可以彻底实现硫化过程，得到纯  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb, Er}$  微粒。

由谱线的半高峰宽，利用 Scherer 公式<sup>[45]</sup>  $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ ，估算 900℃下焙烧的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb, Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb, Er}$  纳米粒子的平均晶粒尺寸分别为 26 和 29nm，说明采用复合沉淀法制备的前驱体于不同气氛下焙烧都可以得到纳米晶样品。

### 5.2.2 透射电子显微镜分析 (TEM)

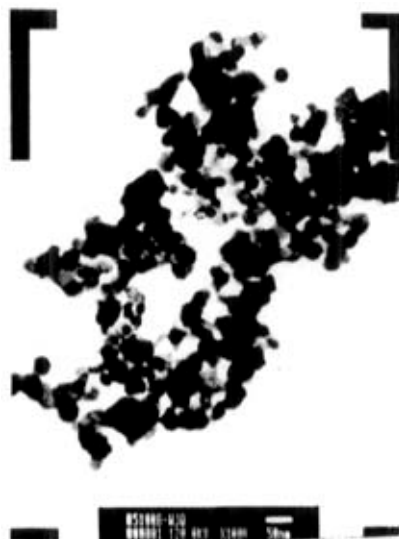


图 5.4.  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$  粒子 900℃焙烧后的 TEM 照片

Fig.5.4 TEM image of the  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$  particles following calcination at 900℃.

图 5.4 为  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$  上转换发光粉在 900℃下焙烧后的 TEM 照片，可以看到粉体样品基本呈类球形颗粒，颗粒之间存在一定的团聚性，但团聚较轻。观察颗粒尺寸约为 30nm，与 XRD 的计算结果有很好的一致性。

### 5.2.3 上转换发光光谱分析(PL)

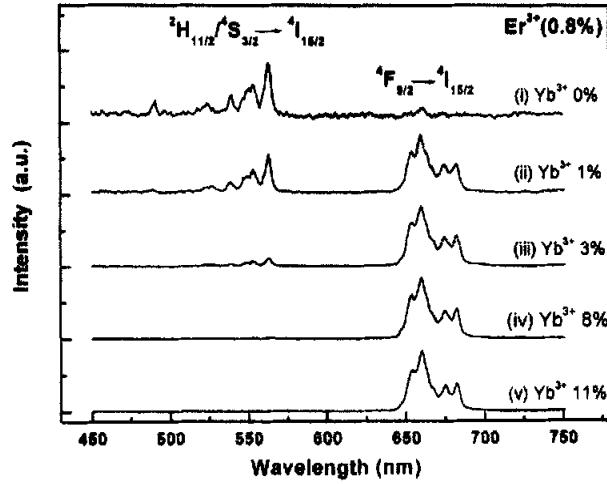


图 5.5 980nm LD 激发下 900℃ 焙烧的  $\text{Er}^{3+}$  (0.8mol%),  $\text{Yb}^{3+}$  (0~11mol%) 共掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  样品的上转换发光光谱。(所有的光谱按同一强度归一化)

Fig.5.5 Up-conversion spectra of  $\text{Er}^{3+}$ (0.8mol%),  $\text{Yb}^{3+}$ (0-11mol%) co-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  samples calcined at 900℃ when excited by 980nm LD. (All of the spectra were normalized on the same basis on intensity.)

图 5.5 为 980nm LD 激发下, 0.8mol%  $\text{Er}^{3+}$  和不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶的上转换光谱。图中绿光和红光的发射带的中心位置约在 563 和 660nm 处, 分别对应于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。

上转换发光通常是由基态吸收 (ground state absorption, GSA), 激发态吸收 (excited state absorption, ESA), 能量传递 (energy transfer, ET), 多声子弛豫 (multi-phonon relaxation), 交叉弛豫 (cross relaxation), 辐射跃迁 (radiative transition) 等过程组成<sup>[67]</sup>。  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  (0.8mol%) 样品在 980nmLD 激发下的上转换光谱如图 3(i)所示。激发波长与  $\text{Er}^{3+}$  离子的基态  $^4\text{I}_{15/2}$  和激发态  $^4\text{I}_{11/2}$  之间的吸收跃迁相匹配。第一步激发后, 可能发生如下两种上转换机制<sup>[68]</sup>, 一种是简单的 ESA, 处于激发态  $^4\text{I}_{11/2}$  的  $\text{Er}^{3+}$  离子再吸收相同波长的泵浦光子进一步跃迁到  $^4\text{F}_{7/2}$  能级。另一种是 ETU (energy transfer upconversion), 两个处于激发态上的  $\text{Er}^{3+}$  离子之间发生相互作用, 结果使其中一个离子去激发回到  $^4\text{I}_{15/2}$ , 另一个则激发到

$^4F_{7/2}$  能级。这两种上转换机制增加了  $^4F_{7/2}$  能级的粒子数，随后经无辐射弛豫至  $^2H_{11/2}$  /  $^4S_{3/2}$  和  $^4F_{9/2}$  态，分别发射绿光和红光。因为  $Y_2O_3:Er^{3+}$  样品中， $Er^{3+}$  离子的掺杂浓度较低，因此认为发生第一种 ESA 上转换机制的几率大于两个  $Er^{3+}$  离子之间的 ETU 机<sup>[69]</sup>。

图 5.5(ii)-(v) 为  $Yb^{3+}$ 、 $Er^{3+}$  共掺  $Y_2O_3$  纳米晶样品在 980nm LD 激发下的光谱图。图中显示，随  $Yb^{3+}$  离子浓度的增加，比值  $I_r/I_g$  ( $I_r$  和  $I_g$  分别代表红光和绿光的上转换发射强度) 迅速增加，可见这里  $Yb^{3+}$  离子起着重要的作用。由于在 980nm 处  $Yb^{3+}$  离子吸收截面远大于  $Er^{3+}$  离子的吸收截面<sup>[70]</sup>，所以随  $Yb^{3+}$  离子浓度的增加， $Er^{3+}$  离子对激发态能级的粒子数布居逐渐起次要作用。

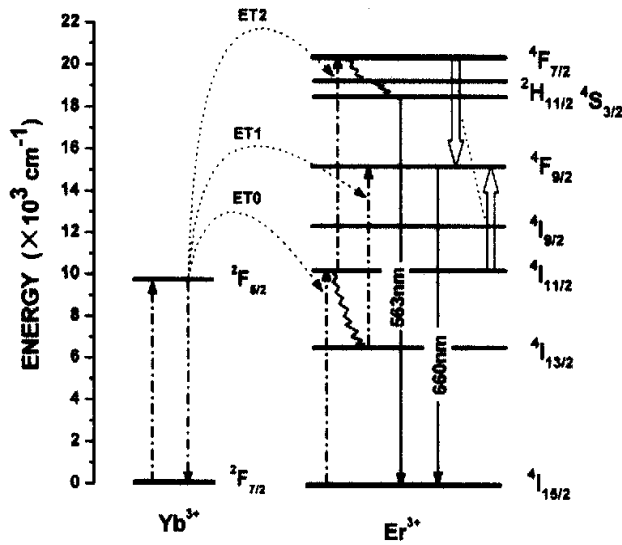
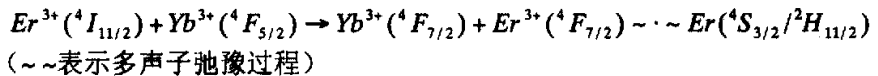
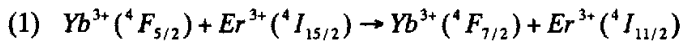


图 5.6 980nm 红外激发下 Yb 和 Er 离子的能级和上转换过程示意图

Fig5.6. Schematic energy level diagram for Yb and Er ions under 980nm infrared excitation

参照能级图 (图 5.6)，分析了  $Y_2O_3:Yb, Er$  样品的绿光和红光的上转换机制。

绿光的上转换通道 (1):





经过通道（1）的两步能量传递，实现了  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的粒子数布居，然后经无辐射跃迁弛豫到  $^4\text{S}_{3/2}/^4\text{H}_{11/2}$  能级，返回到基态发出上转换绿色荧光。

红光的上转换通道（2），（3）和（4）：

（2）经通道（1）到达  $^4\text{S}_{3/2}$  能级后，发生  $\text{Er}(^4\text{S}_{3/2}) \sim \sim \text{Er}(^4\text{F}_{9/2})$

（3） $\text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow 2\text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2})$

（4） $\text{Yb}^{3+}(^4\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^4\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2}) \sim \sim \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2})$

$\text{Yb}^{3+}(^4\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^4\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2})$

可见  $\text{Er}^{3+}$  离子激发态  $^4\text{F}_{9/2}$  的粒子数布局来源于三个通道，即  $^4\text{S}_{3/2}$  能级的多声子弛豫， $\text{Er}^{3+}$  离子之间的交叉弛豫过程以及经过 ET1 过程，多声子弛豫至  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  离子再次吸收激发态  $\text{Yb}^{3+}$  的能量，进一步激发至  $^4\text{F}_{9/2}$  能级。

众所周知， $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加会显著提高从  $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$  到  $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2})$  的能量传递<sup>[71]</sup>。因此，通过 ET0 过程会由更多的  $\text{Er}^{3+}$  被激发到  $^4\text{I}_{11/2}$  能级，相应的，通过 ET2 过程， $^4\text{F}_{7/2}$  能级的粒子数布居也随之增加。由关系式 (5.5)<sup>[72]</sup>：

$$P \propto N_0 N_1 \quad (5.5)$$

交叉弛豫的产生几率  $P$  正比于两个相关能级的粒子数  $N_0, N_1$ 。因此， $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  与  $^4\text{F}_{7/2}$  能级发生交叉弛豫的几率随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加而迅速增加，进而大幅度提高了  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的粒子数布居。同时， $^4\text{I}_{11/2}$  粒子数的增加也促使衰减到  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  离子增加， $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2})$  和  $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$  离子数的增加则使 ET1 过程加强，结果也使  $^4\text{F}_{9/2}$  态的粒子数有所增加。也就是说，通道（3）和（4）的发生几率都随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的增加而增加，从而提高了  $^4\text{F}_{9/2}$  态的粒子数布居。正如图 5.5 所示，随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度从 0 增加到 11%，红绿光的荧光分支比  $I_r/I_g$  逐渐增大。

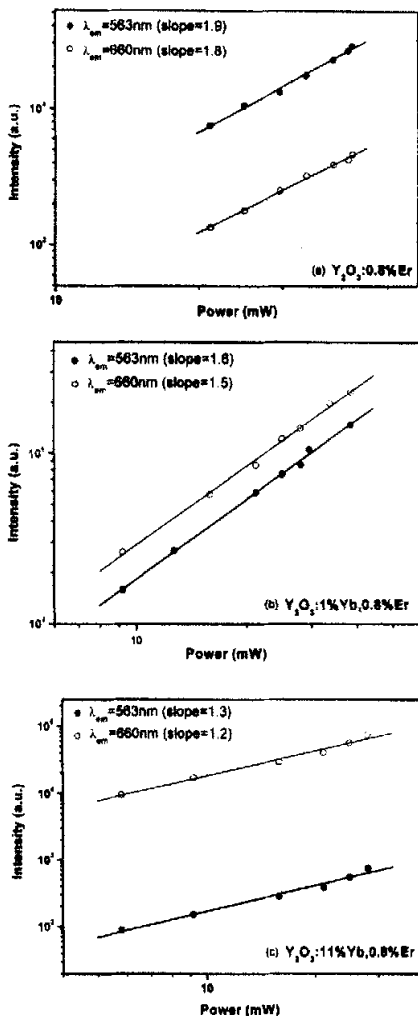


图 5.7 980nm 激光激发下绿色和红色发光强度与激发功率的双对数曲线  
(a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.8\%\text{Er}$  (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$  (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:11\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$ .

Fig.5.7 the up-conversion emission intensity measured as a function of pump power in the three samples

泵浦机制可以由发射强度与泵浦功率的关系确定<sup>[73]</sup>,

$$I_{\text{vis}} \propto (I_{\text{in}})^n \quad (5.6)$$

$I_{\text{vis}}$  表示上转换发光强度,  $I_{\text{in}}$  表示泵浦功率,  $n$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。因此, 为进一步证明所发生的上转换机制, 图 5.7 分别给出了  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.8\%\text{Er}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3:11\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$  样品的绿光 (563nm) 和红光 (660nm) 发射强度与泵浦功率的关系曲线。对于  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  样品, 得出线的斜率约为 2, 这个功率关系说明  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的产生主要归因于  $\text{Er}^{3+}$  离子的双光子吸收。D.Matsuura<sup>[68]</sup> 测得  $\text{Y}_2\text{O}_3:10\text{mol}\%\text{Er}^{3+}$  样品的绿、红光发射强度与泵浦功率的关系曲线的斜率约为 1.6, 认为主要源于双光子吸收, 但包括一些  $\text{Er}^{3+}$  离子之间的 ET 过程。对于  $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$  纳米晶样品, 斜率略小于 2, 说明上转换机制主要为双光子过程, 并包括一些交叉弛豫及从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  的 ET 过程。对于  $\text{Y}_2\text{O}_3:11\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$  样品, 斜率比  $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Yb},0.8\%\text{Er}$  的还要小, 这说明

该样品的上转换机制中包含了更多的交叉弛豫过程以及从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Er}^{3+}$  ET 过程。这一结果也进一步证实了前述对上转换机制的分析。

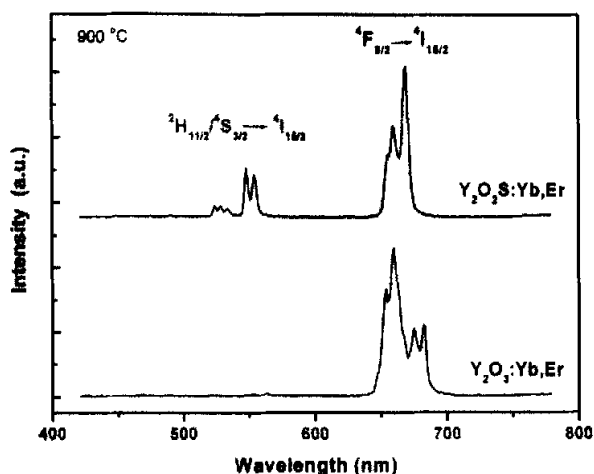


图 5.8  $\text{Er}^{3+}$ (0.8mol%) 和  $\text{Yb}^{3+}$ (8mol%)共掺  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  样品在 980nmLD 激发下的上转换光谱

Fig.5.8 The Up-conversion spectra of  $\text{Er}^{3+}$ (0.8mol%),  $\text{Yb}^{3+}$ (8mol%) co-doped  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  samples under 980nm LD excitation.

图 5.8 为在 980nm LD 激发下, 900℃焙烧的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb, Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb, Er}$  纳米晶样品的上转换光谱, 其中两样品的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  离子的掺杂浓度相同, 都为 8% 和 0.8%。从图中可以看到, 虽然两种样品的主峰都是起源于  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的红光发射, 但是光谱之间却存在一定的差别。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb, Er}$  样品的红光发射峰的峰值位于 660nm 处, 而且绿光与红光强度相比, 几乎被完全猝灭。在几 mW 的 LD 激发下, 白天用肉眼即可观察到上转换红光。而硫化后的  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb, Er}$  样品的光谱, 与未硫化的样品相比, 其红光发射峰的峰值 (668nm) 向长波方向移动了 8nm, 且绿光发射强度也有一定的提高。同样在几 mW 的 LD 激发下, 也可观察到上转换发光, 但肉眼视为黄色发光。

由于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  样品出于同一个前驱体  $\text{Re}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ , 且处理温度, 掺杂浓度以及光谱的测试条件都相同, 因此我们认为绿光发射峰在两种样品光谱中的明显差别可能与基质的不同有关。由于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  基质的固有声子能量分别为 597 和 520 $\text{cm}^{-1}$ [73,74], 显然  $\text{Y}_2\text{O}_3$  具有更高的声子能量。而  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{S}_{3/2}$  与  ${}^4\text{F}_{7/2}$  以及  ${}^4\text{I}_{11/2}$  与  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能级间的能量差约为 2800 $\text{cm}^{-1}$ , 因此在  $\text{Y}_2\text{O}_3$  基质中, 5 个

固有声子的能量即可与这两组能级间的能量差  $2800\text{cm}^{-1}$  相当, 而在  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  基质中, 则至少需要 6 个声子的协同作用才能发生该能级间的无辐射弛豫。相比之下, 在  $\text{Y}_2\text{O}_3$  基质中, 需要声子参与的  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  和  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  无辐射弛豫的几率更大, 能更有效地旁路或猝灭绿光发射态, 如图 5.8 所示。

与纯氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 相比之, 在  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$  样品中, 主峰值的红移现象是由被硫化的硫氧化物体系中电子云重排效应造成的<sup>[75,76]</sup>。这是因为在硫氧化物中的  $\text{Er}^{3+}$  离子同时也被 S 所环绕着, 增加了体系的共价相互作用, 从而使硫氧化物的跃迁向低能方向发生了位移。A.M.Pires 在掺  $\text{Eu}^{3+}$  的体系中也观察到了这种现象, 发现  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁发射峰在硫氧化物中比在氧化物中红移了 14nm。另外, 发射峰峰形的变化可能与基质的晶体结构相关。从  $\text{Y}_2\text{O}_3$  到  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ , 晶体结构由体心立方结构转为六角晶型结构,  $\text{Er}^{3+}$  离子所处的晶场环境的变化, 可能会引起发射峰的峰宽及劈裂方式的不同。

### 5.3 本章小结

- (1) XRD 分析表明, 以氨水和碳酸氢铵的混合溶液作为复合沉淀剂, 制备了粒径分别为 26 和 29nm 的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$  纳米级上转换发光粉, 且两样品分别显示了纯的体心立方结构和六角形结构。
- (2) TEM 分析表明,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$  上转换发光粉在  $900^\circ\text{C}$  下焙烧后, 基本呈类球形颗粒, 团聚较轻, 观察颗粒尺寸约为 30nm。
- (3) PL 光谱分析表明, 对于  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$  样品, 当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度 (0.8mol%) 不变时, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度从 0 增加到 11mol%, 比值  $I_7/I_8$  迅速增加, 这可能与稀土离子之间的能量传递和交叉弛豫过程有关。另外, 硫化前后两种样品的上转换光谱的区别被认为是与不同基质的晶体结构及固有性质有关。
- (4) 在 5mW 的 LD 激发下, 白天用肉眼即可观察到  $\text{Y}_2\text{O}_3:8\%\text{Yb}, 0.8\%\text{Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}8\%, 0.8\%\text{Er}$  纳米样品的上转换发光。因此, 采用复合沉淀法制备的这些具有良好的上转换发光性质的纳米粒子将有望成为有前途的生物分子荧光探针、商标激光防伪和图象显示屏材料。

## 结 论

本论文的主要工作是研究了半导体  $\text{TiO}_2$  纳米晶和稀土化合物  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb:Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Yb:Er}$  纳米晶的合成及发光性质。研究的主要结果总结如下:

1. 采用沉淀法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米晶呈类球形颗粒且分散性好, 平均粒径最小约为 4nm, 热处理温度升高到 750℃ 时, 样品仍为单一的锐钛矿相。在室温下, 用 310nm 激发锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米晶时, 在 385nm 和可见光区的发射峰分别对应于价带和导带间的电子跃迁以及表面态的发光。另外发现随焙烧温度升高, 粒径增大的同时, 表面态的发光峰强度呈无规则变化, 初步认为是与晶粒内部缺陷向表面区的移动及表面态的数目有关。

2. 利用乳液膜体系: 内水相为草酸水溶液; 膜相为 70% 煤油 + 25%P507+5%Span80; 外水相为稀土硝酸盐溶液, 制备了颗粒均匀的草酸  $\text{Gd-Tb}$  盐微粒, 然后在硫气氛下于 900℃ 焙烧, 得到了纯的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X 射线发光粉, 与传统固相法的 1150℃ 相比, 有效降低了 250℃。样品的晶粒尺寸约为 29nm, 颗粒显示了一定的团聚性, 但团聚尺寸  $< 5\mu\text{m}$ , 为超细 X 射线发光粉。因此, 与 HOM 体系相比, ELM 体系更能有效地降低颗粒尺寸。在 254nm 紫外光和 X 射线激发下,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  荧光粉都显示出  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征发射峰, 且 ELM 比 HOM 体系制备的微粒的发射峰强度弱。通过分析红外光谱, 详细讨论了造成发光亮度低的原因是 ELM 体系中有有机基团在样品表面的残留和炭化以及样品小的颗粒尺寸。

3. 以氨水和碳酸氢铵的混合溶液作为复合沉淀剂, 通过局部的均相成核过程, 成功制备了纳米级的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X 射线发光粉, 样品呈类球形颗粒, 并且实现了纳米化, 晶粒尺寸为 29nm, 团聚较轻, 颗粒尺寸约为 30~50nm。值得一提的是, X 射线发光粉的初级粒径和颗粒尺寸均达到了纳米级, 对提高屏的空间分辨率具有极其重要的意义, 而且类球形颗粒对涂屏工艺也非常有利。在 254nm 紫外光和 X 射线激发下,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  X 射线荧光粉都显示了  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征发射峰, 而且, 在电流 1.6mA X-射线激发下, 白天用肉眼即可观察到很强的绿色发光。另外, 从 PL 光谱分析中没有发现  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  的能量传递过程, 其原因可能是  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  基质的 CTS 能级底与  $^5\text{D}_3$  能级比较接近, 它们之间更容易发生能量传输, 从而使  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  能量传递的几率大大减小。

4. 同样采用复合沉淀法, 成功制备了粒径分别为 26 和 29nm 的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$  纳米级上转换发光粉, 且两样品分别显示了纯的体心立方结构和六角形结构。对于  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}, \text{Er}$  样品, 当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度 (0.8mol%) 不变时, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度从 0 增加到 11mol%, 比值  $I_7/I_8$  迅速增加, 这是由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{I}_{11/2}$  与  $^4\text{F}_{7/2}$  能级发生交叉弛豫的几率随  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加而迅速增加, 进而大幅度提高了  $^4\text{F}_{9/2}$  能级的粒子数布居。同时,  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) 和  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{5/2}$ ) 离子数的增加使 ET1 过程加强, 结果也使  $^4\text{F}_{9/2}$  态的粒子数有所增加。硫化前后两种样品的上转换光谱的区别则是与不同基质的晶体结构及固有性质有关。另外, 值得一提的是, 仅在功率为 5mW 的 LD 激发下, 白天用肉眼即可观察到  $\text{Y}_2\text{O}_3:8\%\text{Yb}, 0.8\%\text{Er}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}8\%, 0.8\%\text{Er}$  纳米样品的上转换发光。因此, 这些具有良好上转换发光性质的纳米粒子将有望成为有前途的生物分子荧光探针、商标防伪和图象显示屏材料。

## 参考文献

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社. 2001.
- [2] 高谦, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社. 2003.
- [3] 翟永青, 纳米无机非金属材料合成、表征及性质研究:(博士论文), 河北大学, 2003
- [4] Halperin W P. Quantum size effects in metal particles. *Rev of Modern Phys.*1986,58(3): 532-606
- [5] 张立德. 跨世纪的新领域: 纳米材料科学. *科学*, 1993, 45(1): 13-17
- [6] Ball P, and Garwin. L. Science at the atomic scale. *Nature*, 1992, 355(27): 761-766
- [7] R.Kubc. *J.Phys.Soc.Jpn.*1962,17:975-979
- [8] Seidel J, Claussen N, Rodel J et al. *Journal of the European Ceramic Society.*1995, 15:395-404.
- [9] 张立德, 牟季美. 开拓原子和物质的中间领域——纳米微粒与纳米固体. *物理*, 1992, 21 (3): 167-173
- [10] Feldhein D L, Keating C D. Self-assembly of single electron transistors and related devices. *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27(1):1-12.
- [11] 马多多, 刘行仁.  $Gd_2O_3:Eu$  纳米荧光体的晶体结构和相变. *发光学报*. 1998, 19(3):224
- [12] 彭英才, 何宇亮. 纳米硅薄膜研究的最新进展. *稀有金属*. 1999, 23(1): 42
- [13] 邱关明, 耿秀娟, 陈永杰等. 纳米稀土发光材料的光学特性及软化学制备, *中国稀土学报*, 2003,21:109-114
- [14] Bharagava R N, Gallagher D, Hong X, et al. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(3):416
- [15] 关柏欧. *光电子.激光*, 1998, 9(3):260
- [16] 于江波, 袁曦明, 陈敬中. 纳米发光材料的研究现状及进展 *材料导报*, 2001, 15(1):30-32
- [17] Sputtering. *J.Appl.Phys*, 1990, 87(2):1113-1115
- [18] 李玮捷.  $Y_2O_3:Eu$  荧光粉的制备方法及其性质研究进展, *稀土*, 2000,21(5):60.
- [19] Jungsik B, Mostafa A, Billie A, Paul H. H. Combustion synthesis of Eu-, Tb- and Tm-doped  $Ln_2O_2S(Ln=Y, La, Gd)$  phosphors, *Journal of Luminescence* 2004, 106:177-185
- [20] 林元华, 张中太, 黄淑兰, 李晋林. 纳米金红石型  $TiO_2$  粉体的制备及其表征, *无机材料学报*, 1999,14:853-860
- [21] Feng Liangrong, Xie Weiguo, Lv Shaojie, Qiu Fali. Influence of crystallite structure of nanometer  $TiO_2$  catalysts on photocatalyst reaction, *Science in China (Series B)*, 2002, 45:60-67
- [22] 冯良荣, 谢卫国, 吕绍结, 邱发礼.  $TiO_2$  制备方法对光催化分解十二烷基苯磺酸钠的影响化学研究与应用, 2001, 13:653-656
- [23] 赵谔玲, 徐征, 侯延冰等. 温度对  $YLiF:Er^{3+}$  上转换发光的影响, *中国稀土学报*, 2002, 20 (6): 637
- [24] Meyssmy H, Riwotzki K, Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials: particles

- and fibers of  $\text{LaPO}_4$ : Eu,  $\text{LaPO}_4$ : Ce and  $\text{LaPO}_4$ : Ce, Tb, J. Adv. Mater, 1996, 11(10): 840
- [25] 由芳田, 王颖霞, 林建华等.  $\text{NaGdF}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  的结构和 VUV 荧光性质, 无机化学学报, 2001, 17 (1): 27
- [26] 陈文君, 李干佐等. 作为微反应器的微乳液体系研究进展, 日用化学工业, 2002, 32(2): 57
- [27] Lee M H, S G, Yi S C, et al. Characterization of  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles prepared in nonionic reverse microemulsions in relation to their application for field emission display, J. Electrochem. Soc, 2000, 147(8): 3139.
- [28] Takayuki Hirai and Takuya Orikoshi. Preparation of yttrium oxysulfide phosphor nanoparticles with infrared-to-green and -blue upconversion emission using an emulsion liquid membrane system. Journal of Colloid and Interface Science 2004, 273: 470–477
- [29] Takayuki Hirai, Takashi Hirano, and Isao Komazawa. Preparation of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  Phosphor Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 253: 62–69
- [30] Takayuki Hirai, Takuya Orikoshi, and Isao Komazawa, Preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Yb, Er Infrared-to-Visible Conversion Phosphor Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System. Chem. Mater. 2002, 14: 3576–3583
- [31] 林君, 苏锵. 溶胶-凝胶法及其在稀土发光材料合成中的应用. 稀土, 1994, 15(1): 42.
- [32] 夏犬, 曹望和, 周立新, 田莹, 付姚.  $\text{TiO}_2$  纳米晶和薄膜的制备及微观性质研究, 精细化工, 2004, 21: 75–78.
- [33] 张巍巍, 谢平波, 张慰萍, 等. 稀土正硼酸盐  $\text{Ln}_{1-x}\text{BO}_3$ :  $\text{Eu}_x$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) 的结构与发光特性. 无机材料学报, 2001, 16(1): 9.
- [34] Zhang W, Yan K, Yan K, et al. Luminescent properties and concentration quenching of nanocrystalline  $\text{Y}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}_x$ . Chin. J. Lumin., 1999, 20 (2): 97.
- [35] 李洁, 张哲夫. 稀土发光材料研究与发展方向, 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(2): 37–40.
- [36] 中科院长春物理研究所固体发光编写组. 固体发光. 1976.
- [37] AUZEL F, J. Comt. Rend, 263B: 8192821(1966).
- [38] 武汉大学主编. 分析化学. 北京: 北京高等教育出版社. 2000.
- [39] 华东理工大学技术物理研究所编. 超细颗粒制备科学与技术. 上海: 华东理工大学出版社, 1996: 113–115
- [40] 郑忠. 胶体科学导论. 北京: 高等教育出版社. 1989.
- [41] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学. 北京: 化学工业出版社. 1996
- [42] 陈积阳, 施鹰, 施剑林. 复合沉淀法制备纳米粉体极其发光性能. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1260–1266.
- [43] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料. 北京: 化学工业出版社. 2003.
- [44] Ding X Z, Liu X H, He Y Z. J. Mater. Sci. Lett., 1996, 15: 1789



- [45] Spurr R A, Myers H. Anal. Chem., 1957, 29: 760
- [46] 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 北京: 科学出版社. 2002
- [47] 李旦振, 郑宜, 付贤智. 纳米二氧化钛的光致发光. 材料研究学报, 2000,14:639
- [48] Zhu Y C, Ding C X. Investigation on the Surface State of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Particles by Luminescence. J. Solid State Chem, 1999, 145: 711
- [49] S. Berger, L. Schachter, and S. Tamir, Nanostruct.Mater. 1997, 8:231
- [50] B. S. Zou, L. Z. Xiao, T. J. Li, J. L. Zhao, Z. Y. Lai, and S. W. Gu, Appl.Phys. Lett. 1991,59:1826.
- [51] Zhang W F, Zhang M S, Yin Z, et al. Photoluminescence in anatase titaniumdioxide nanocrystals. Appl.Phys. 2000, B70: 261
- [52] 刘渝珍, 石万全, 陈志坚等. 注氮硅中光致发光现象及其机制的研究. 半导体学报. 1998, (19): 667
- [53] Hirai T, Hirano T, and Komasaawa I. Preparation of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> and Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> Phosphor Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System. Journal of Colloid and Interface Science. 2002, 253: 62–69.
- [54] Takayuki Hirai and Takuya Orikoshi. Preparation of yttrium oxysulfide phosphor nanoparticles with infrared-to-green and -blue upconversion emission using an emulsion liquid membrane system. Journal of Colloid and Interface Science. 2004, 273: 470–477.
- [55] 裴轶慧, 刘行仁. 超细 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 荧光粉的阴极射线发光和光致发光. 发光学报. 1996,17(1): 5-9.
- [56] Wang Fuzhi, He Xiqing, Cao Weihua, et al. A design and the properties of a phosphor transform screen for flash X-ray high speed photography. Acta Photonica Sinica. 1995, 24:268-272.
- [57] 谢平波, 段昌奎, 张慰萍. 纳米晶Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu的浓度猝灭研究. 发光学报. 1998,19(1): 19-23.
- [58] Bulter K H, Homer H H. Engng, 1960,55(7):396.
- [59] Fangping Ouyang, Bo Tang. 2003, 32(7): 522-525.
- [60] 李丹, 吕少哲, 王海宇等. Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 纳米晶中Tb<sup>3+</sup> 发光的浓度猝灭. 发光学报. 2001,22(3): 227-231.
- [61] H.Ratinen, Phys.stat.sol.(a)12, 1972,447:447-451.
- [62] W.H.Fonger and C.W.Struck, Journal of Chemical Physics, 1970, 52(12): 6364-6372.
- [63] Haykawa T, J Lu min, 1997,72-74:925-926.
- [64] D. Cavouras, I.kandarakis, G. S. Panayiotakis,et al. An Investigation of the Imaging Characteristics of the Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> Phosphor for Application in X-ray Detectors of Digital Mammography. 1998, 49(8): 931-937.
- [65] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社.
- [66] Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. Chem. Rev. 2004,

(104): 139-173

- [67] Li Jiacheng, Hu Hefang, Li Shunguang, Gan Fuxi, J.Chinese Ceramic Society, 2003,31:1003.
- [68] Daisuke M, Hideshi H, and Atsushi T. Upconversion Luminescence Properties of Y2O3 Nanocrystals Doped with Trivalent Rare-Earth Ions. J.Elecchem Soc. 2005,152: H39.
- [69] Fiorenzo V, John-Christopher B, John A. C. Significance of Yb<sup>3+</sup> concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y2O3:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals. J. Appl. Phys.2004,196: 661.
- [70] D.Matsuura. Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y2O3 nanocrystals. Appl Phys Lett. 2002, 81: 4526.
- [71] 阳效良, 刘政威, 肖思国. Er<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>共掺杂氟氧混合物玻璃的上转换发光研究. 光谱学与光谱分析. 2002, (122):357
- [72] F.E. Auzel, Proc. IEEE 1973,61:758.
- [73] G. F. J. Garlick, C. L. Richards. J. Lumin. 1974, 9:432.
- [74] J.A.Capobianco, F.Vetrone, T.D'Alesio, et al, Chem.Phys, 2000,2:3203.
- [75] A.M.Pires, M.R.Davolos, E.B.Stucchi. Eu<sup>3+</sup> as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine q particle gadolinium compounds. International Journal of Inorganic Materials. 2002, 3: 785.
- [76] L.van Pieterse, M.Heeroma, E.de Heer, et al. Charge transfer luminescence of Yb<sup>3+</sup>. Journal of Luminescence. 2000, 91: 177-193.
- [77] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社. 2000 年.

## 攻读学位期间发表的论文

1. 田 莹, 曹望和, 罗昔贤, 夏 天, 付姚. 乳状液膜法制备硫氧化物超细 X 射线发光粉. 中国稀土学报, 2005, Vol. 23, No.3, pp: 271—276.
2. Ying TIAN, Wang-he Cao, Tian XIA, Li-xin Zhou, Yao Fu. The preparation and photoluminescence study of titania nanocrystals. Journal of Functional Materials, 2005, Vol. 36, No.9, pp: 1447—1450. (EI 检索)
3. Ying TIAN and Wang-he CAO. Luminescence Properties and Mechanisms of  $Y_2O_3:Yb$ , Er and  $Y_2O_3S:Yb$ , Er Up-conversion phosphor nano-particles Prepared by Complex precipitation. Journal of Applied Physics, submitted.
4. Ying TIAN, Wang-he CAO, Xi-xian LUO, Yao Fu. Preparation and Luminescence Property of  $Gd_2O_3S:Tb$  X-ray phosphor nano-particles by Complex precipitation. Journal of Alloys and compounds, submitted.
5. Tian XIA, Wang-he CAO, Xi-xian LUO, Ying TIAN. Combustion Synthesis and Spectra Characteristic of  $Gd_2O_3S:Tb^{3+}$  and  $La_2O_3S:Eu^{3+}$  X-ray Phosphors. Journal of Materials Research, 2005, Vol. 20, No. 9, pp: 2274—2278. (SCI 检索)
6. Xixian Luo, Wanghe Cao, Ying TIAN. Characteristic and Synthesis mechanism of  $Gd_2O_3S:Tb$  Phosphors Prepared by Cold Isostatic Press Pretreatment. Optical materials, accepted. (SCI 检索)
7. 夏 天, 曹望和, 田 莹, 付 姚, 周立新. 锐钛矿相  $TiO_2$  纳米薄膜的制备及光致发光研究. 功能材料, 2005, Vol. 36, No.1, pp: 100—106. (EI 检索)
8. 夏 天, 曹望和, 罗昔贤, 田 莹.  $Gd_2O_3S:Tb^{3+}$  X-射线纳米荧光粉燃烧法合成. 材料科学与工程学报, 2005, Vol. 23, No. 5, pp:573—575. (EI 检索)
9. 夏 天, 曹望和, 田 莹, 付 姚, 周立新.  $Eu^{3+}$  掺杂  $TiO_2$  纳米晶的制备和光致发光特性研究. 稀有金属, 2004, Vol. 28, No. 6, pp: 992—995.
10. 罗昔贤, 曹望和, 夏 天, 田 莹. 高压预处理对合成硫氧化物 X 射线荧光材料的影响研究. 稀有金属, 2005, Vol. 29, No. 2, pp:177-180.

11. 夏天, 曹望和, 罗昔贤, 田 莹. 燃烧法合成  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Re}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{La}$ ;  $\text{Re}=\text{Tb}, \text{Eu}$ ) X-射线硫化物荧光粉及发光性能. 发光学报, 2005, Vol. 26, No. 2, pp:194—198.
12. 夏 天, 曹望和, 付 姚, 田 莹, 周立新. 板钛矿相对纳米  $\text{TiO}_2$  相转变的影响研究. 材料科学与工程学报, 2005, Vol. 23, No. 1, pp: 105—108.
13. 夏 天, 曹望和, 周立新, 田 莹, 付 姚.  $\text{TiO}_2$  纳米晶和薄膜的制备及微观性质研究. 精细化工, Supplement, 2004, Vol. 21, pp:75—78.

## 致 谢

本论文是在导师曹望和教授的悉心指导下完成的，从论文题目的选定、资料的收集、实验过程、结果的分析讨论以及论文的最后成稿无不凝聚着恩师的心血。曹老师渊博的知识，丰富的科学经验，以及对科研问题敏锐的思维使我受益终身，尤其是他那严谨的科学态度和忘我的科研精神将是我毕生学习的榜样。另外，这三年来曹老师在生活上也给予了我很多真诚、无私的关怀和帮助。在此，我谨向曹老师表示最诚挚的感谢和深深的敬意。

感谢罗昔贤，夏天师兄和新梅师姐在学习上给予我的指导和帮助，那些有意义的讨论给了我很多启迪，也使我少走了不少弯路。

感谢付姚、周立新、邢明、王晓乐、姜涛、唐晓宇、孟闯、郑会龙、张健、庞涛、任晓光等同学和师弟们对我的帮助，与他们融洽的学习和相处使我愉快地度过了在海大的学习和生活。

感谢我的父母多年来对我含辛茹苦的培养和关爱，无论在物质上还是精神上，他们永远是我求学路上的坚实后盾。感谢我亲爱的姐姐，姐夫和佟帅等亲人对我学业的支持和生活的关心，使我能安心学习，顺利地完成学业。

最后，致谢国家自然科学基金项目（60274040）和（10374011）的大力资助。

## 研 究 生 履 历

姓 名	田莹
性 别	女
出生日期	1980 年 05 月 17 日
获学士学位专业及门类	物理学教育
获学士学位单位	辽宁师范大学
获硕士学位专业及门类	载运工具运用工程
获硕士学位单位	大连海事大学
通信地址	辽宁省大连市凌海路 1 号
邮政编码	116026
电子邮箱	tianyueren2005@163.com