

银掺杂 SiO₂ 薄膜的制备 及对荧光粉发光增强效应的研究

尹乃强

(商丘师范学院电子电气工程学院, 商丘 476000)

摘 要 以硝酸银为银源、正硅酸四乙酯为 SiO₂ 源,采用溶胶-凝胶法制备了银掺杂 SiO₂ 薄膜,考察退火温度对银掺杂 SiO₂ 薄膜形貌及吸收特性的影响。结果表明:银掺杂 SiO₂ 薄膜的形貌由退火温度调控,不同退火温度制备的薄膜具有不同的光学消光特性,退火温度为 600℃时,薄膜的荧光增强效应最强。荧光粉通过旋涂方式连接到银掺杂 SiO₂ 薄膜表面,基于银薄膜的局域表面等离子体共振特性实现了对荧光粉发光强度的增强。

关键词 薄膜,二氧化硅,荧光粉,局域表面等离子体

Preparation of Ag-doped SiO₂ film and its enhancement effect for phosphor

Yin Naiqiang

(School of Electronic and Electrical Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000)

Abstract Ag-doped silica film was prepared by sol-gel method with silver nitrate as silver source and tetraethyl orthosilicate as silicon dioxide source. The effect of annealing temperature on the morphology and absorption properties of film was investigated. The results showed that the morphology of film was controlled by annealing temperature, and the film prepared at different annealing temperatures had different optical extinction properties. When the annealing temperature was 600℃, the fluorescence enhancement effect was strongest. Fluorescent powder were attached to the surface of film by rotating coating, and the enhancement of luminous intensity of fluorescent powder was realized by the local surface plasma resonance characteristic of silver film.

Key words thin film, silicon dioxide, phosphor, local surface plasma

金属材料在尺寸减小到纳米量级时会表现出独特的光学和电学性能,在材料科学、临床医学、生命科学等领域具有潜在的应用价值^[1-4],特别是其光学特性有望在光信号存储和超快数据通信等方面获得重要应用^[5-10]。贵金属纳米粒子的内部电子在特征频率的光作用下进行协同振荡,可激发金属的表面等离子体共振,并由此产生诸多光学现象,其中因金属纳米粒子表面等离子体共振而导致的周围电磁场的增强是研究的热点。基于纳米金属对电磁场的表面增强效应发展起来的表面增强拉曼光谱技术已被应用于许多领域^[11-13]。作为一种重要的现代光谱技术,荧光技术因灵敏度高和方法多样等优点,广泛用于各种分析表征过程。然而,在实际应用中,由于样品的特殊性,荧光技术仍然不能满足测定的需要。

因此,提高荧光检测的灵敏度使其应用范围更广具有重要意义。

近年来,人们开始研究利用金属纳米粒子对荧光的增强效应来提高荧光分子的荧光强度^[14-16],并增强检测的灵敏度。然而,这项研究面临着严重挑战,主要原因是荧光分子一旦与金属直接接触或键合可导致分子与金属间的非辐射能量转移,而使分子荧光完全淬灭^[6]。若使分子与金属相隔一定距离,则可消除能量转移,而分子依然可接收到被金属纳米粒子增强的电磁场,从而实现分子荧光的表面增强^[5]。金属纳米粒子对荧光的增强效应不仅可以提高荧光分子的荧光强度,而且还可提高发光二极管(LED)的外量子效率^[17-19],从而用于制备增强型LED。

基金项目:国家自然科学基金青年项目(11704237)

作者简介:尹乃强(1987-),男,博士,讲师,主要研究方向为纳米功能材料。

据报道一些纳米金属颗粒(如 Au, Ag, Cu, Al 等金属,其介电常数实数部分较大,虚数部分较小)具有很强的表面等离子体进场增强效应,这是一种非线性进场光学效应^[20-22]。当沉积在介质表面的金属颗粒分布状态或金属颗粒的形状、大小,以及周围介质发生变化时,都会影响入射光的增强幅度和局域电场分布。

制备银纳米颗粒薄膜的传统方法是,先将硝酸银中的银离子还原成银,再将其旋涂在衬底上制成银纳米薄膜。这种方法制备的薄膜含银量少,而且制作程序较繁琐,制作周期较长。本研究利用溶胶-凝胶法制备了银掺杂 SiO_2 薄膜,考察退火温度对银掺杂 SiO_2 薄膜结构和光学特性的影响,并研究薄膜对荧光粉的荧光增强效应。

1 实验部分

1.1 试剂及设备

正硅酸四乙酯(TEOS)、硝酸银、去离子水、乙二醇乙醚、荧光粉($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$)、硝酸均为分析纯,均购自国药集团。

真空快速退火炉(RTP-100 型),德国尤尼坦;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500 型),日本电子公司;紫外-分光光度计(UV-2450 型),日本岛津公司。

1.2 银掺杂 SiO_2 薄膜的制备

TEOS、硝酸银、去离子水、乙二醇乙醚物质的量比为 1:0.24:3.75:2.2。将 22.26mL TEOS、21.32mL 乙二醇乙醚和 6.75mL 去离子水在室温下混合,加入硝酸作为水解催化剂,将溶液 pH 控制在 3。在溶液中加入低蒸发比乙二醇乙醚是为了保证涂层有充足的干燥时间以使薄膜的厚度均匀。溶液在室温下搅拌 4h 后,加入硝酸银继续搅拌 2h。在溶胶凝胶准备好之后,用提拉法进行涂抹。为保证薄膜厚度均匀,提拉速度控制在 16.7cm/min。镀膜的玻璃衬底在 100℃ 条件下干燥 30min,得到无裂缝、透明完整的薄膜。之后再进行退火处理,退火温度控制在 200~800℃。退火过程结束后,得到呈黄色或黑色的薄膜。

1.3 荧光薄膜的制备

实验所用荧光粉为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。将 0.05g 荧光粉与 0.20g 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和 5mL 氯苯混合,在室温下用磁力搅拌器搅拌 1h 左右,使 PMMA 充分溶解在氯苯中。由于荧光粉颗粒较大,不能溶解在氯苯中只能形成悬浊液,因此每次使用前都要进行搅拌使之均匀分散在溶液中。

用提拉法(提拉速度 16.7cm/min)将荧光粉溶液均匀地镀在含银纳米颗粒的薄膜表面,然后测试薄膜荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对银掺杂 SiO_2 薄膜形貌的影响

硝酸银经高温处理银离子发生分解还原成银,为此实验选用硝酸银作为银源,选用 SiO_2 作为银元素的分散介质。为了提高薄膜的均匀性和连续性,采用提拉法将硝酸银和 TEOS 提拉至硅片上,使荧光粉通过旋涂方式连接到银掺杂 SiO_2 薄膜表面,然后对薄膜进行快速热退火处理。在退火温度 200℃, 400℃, 600℃, 800℃ 条件下,考察退火温度对银掺杂 SiO_2 薄膜形貌的影响。用扫描电子显微镜观察退火 30min 后样品形貌,观察不同退火温度条件下银纳米颗粒的尺寸、形状及排列方式。从图 1(a)可以看出,退火温度为 200℃ 时,银纳米颗粒刚开始形成,薄膜中的银纳米颗粒不多且团聚在一起呈无规则形状,同时薄膜表面比较平整,薄膜很少出现破裂。从图 1(b)看出,退火温度为 400℃ 时,薄膜表面开始形成一些形状较规则的细小颗粒,同时薄膜表面出现一些孔洞,但薄膜整体上还保持连续性。从图 1(c)看出,退火温度为 600℃ 时,薄膜中银纳米颗粒粒径比 400℃ 的银纳米颗粒粒径有所增大,且颗粒形状为三角形,直径约为 500~600nm,薄膜整体上保持了连续性。图 1(d)为退火温度 800℃ 得到的样品,可以看出样品膜表面的银纳米颗粒消失,薄膜呈断裂状,类似于反欧泊结构。

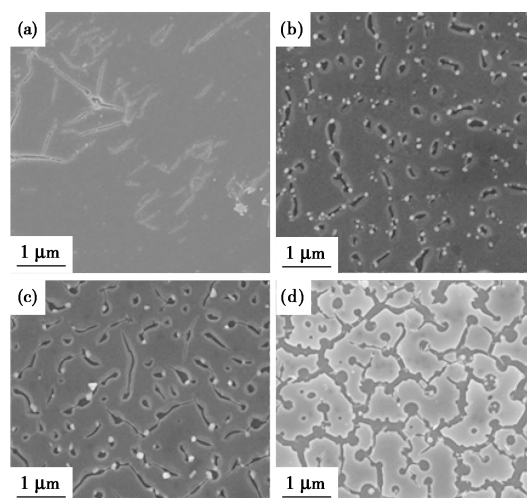


图 1 不同退火温度条件下银掺杂 SiO_2 薄膜 SEM 图
[(a)200℃;(b)400℃;(c)600℃;(d)800℃]

2.2 退火温度对银掺杂 SiO₂ 薄膜吸收特性的影响

利用银纳米颗粒优良的局域表面等立体共振特性,可以实现对其周围发光物质的发光增强。利用紫外-分光光度计分析了银掺杂 SiO₂ 薄膜的吸收特性,如图 2 所示。从图可以看出:退火温度为 200℃ 时,薄膜的吸收强度较弱,表明此时形成的银纳米颗粒较少;吸峰值较小,表明此时形成的银纳米颗粒尺寸较小。随着退火温度的升高,在 400℃ 和 600℃ 时薄膜吸峰值均有所增强,表明形成的银纳米颗粒增加;退火温度为 600℃ 时,薄膜吸峰值最大,其吸峰值为 200℃ 样品的 1.2 倍,与此同时吸峰值发生了红移,表明银纳米颗粒尺寸在逐渐增加。当退火温度达到 800℃ 时,薄膜吸峰值进一步红移,表明银纳米颗粒尺寸进一步增加;薄膜吸峰值出现展宽现象且峰值强度有所减弱,表明 800℃ 形成的银纳米颗粒的尺寸分布不均匀。此种现象与 SEM 表征结果(图 1)一致。

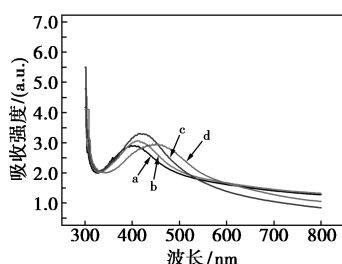


图 2 不同退火温度条件下银掺杂 SiO₂ 薄膜吸收特性曲线图

[(a)200℃;(b)400℃;(c)600℃;(d)800℃]

2.3 银掺杂 SiO₂ 薄膜对荧光粉增强效应的影响

为了更好地考察银纳米颗粒薄膜的荧光增强效应,制备了不退火的空白样品作为对照进行比较。从图 3 可以看出,随着退火温度的增加,银掺杂 SiO₂ 薄膜对荧光粉的增强效应逐渐提高,这是由于高退火温度有利于形成更多的银纳米颗粒,此时的薄膜具有更强的局域表面等离子体共振特性,因此可以实现对荧光粉更大的荧光增强效应。当退火温度达到 600℃ 时,荧光增强效应最强。随着退火温度进一步提高,荧光粉的增强效应开始减弱,这是因为超高的退火温度会导致薄膜表面细小银纳米颗粒的消失,从而削弱了薄膜的局域表面等离子体共振特性,降低了对荧光粉的增强效应。退火温度为 600℃ 时,可以最大程度地增强荧光粉的发光强度,薄膜荧光峰值强度是空白样品(纯荧光粉)的 3.3 倍。荧光强度提高是因为薄膜此时的吸峰值与荧光

粉 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ 的激发波长比较接近,当吸收波长与激发波长较接近时,银纳米颗粒表面等离子体共振效应最明显,因此荧光增强效果最好。

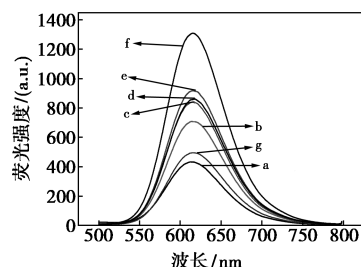


图 3 不同退火温度条件下银掺杂 SiO₂ 薄膜对荧光粉增强效应的影响

[(a)空白样品;(b)200℃;(c)300℃;(d)400℃;(e)500℃;(f)600℃;(g)700℃]

3 结论

(1)银掺杂 SiO₂ 薄膜的形貌与退火温度有直接关系,低温退火利于形成平整、连续的薄膜,高温退火利于形成孤立的银纳米颗粒,薄膜呈开裂状。

(2)退火温度对银掺杂 SiO₂ 薄膜的吸收特性产生直接影响,不同退火温度制备的薄膜具有不同的最大吸收波长。随着退火温度的提高,薄膜的最大吸收波长向长波方向移动,退火温度为 600℃ 时,最大吸收波长达到最大值,其吸峰值是 200℃ 样品的 1.2 倍。

(3)利用银掺杂 SiO₂ 薄膜,实现了对荧光粉的荧光增强效应,退火温度为 600℃ 时,达到最大荧光增强效应,其荧光峰值强度是空白样品的 3.3 倍。

参考文献

- [1] Li Z B, Yu X F. Recent advances in cell-mediated nanomaterial delivery systems for photothermal therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(9): 1296-1311.
- [2] Janetanakit W, Wang L P. Gold-embedded hollow silica nanogolf balls for imaging and photothermal therapy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(33): 27533-27543.
- [3] Mao B G, Tao T, Yu J. One-pot synthesis of MoSe₂ hetero-dimensional hybrid self-assembled by nanodots and nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution and photothermal therapy[J]. Nano Research, 2017, 10(8): 2667-2682.
- [4] Bijesh M M, Shakh P K, Arunkarthick S. Confocal imaging of single BaTiO₃ nanoparticles by two-photon photothermal microscopy[J]. Scientific Reports, 2017(7): 1643.
- [5] Song J, Wang J, Lin X Y. Black phosphorus/TiO₂ composite photoanode with enhanced photoelectrical performance[J].

- Chemelectrochem, 2017, 4(9): 2373-2377.
- [6] Golovynskiy S L, Seravalli L. Photoelectric properties of the metamorphic InAs/InGaAs quantum dot structure at room temperature[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(21): 214312.
- [7] Singh N, Salam Z. Development of porous TiO₂ nanofibers by solvsonication process for high performance quantum dot sensitized solar cell[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2018(179): 417-426.
- [8] Yost A J, Pimachev A. Effects of Mn dopant locations on the electronic bandgap of PbS quantum dots[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(23): 233101.
- [9] Hua X W, Bao Y W, Chen Z, et al. Carbon quantum dots with intrinsic mitochondrial targeting ability for mitochondria-based theranostics[J]. Nanoscale, 2017, 9(30): 10948-10960.
- [10] Hua X W, Bao Y W. Bacteria-derived fluorescent carbon dots for microbial live/dead differentiation[J]. Nanoscale, 2017, 9(6): 2150-2161.
- [11] Hu J, Wang Z Y. Advances in single quantum dot-based nanosensors[J]. Chemical Communications, 2017, 53(100): 13284-13295.
- [12] Demir H V, Seker U O S. Spatially selective assembly of quantum dot light emitters in an LED using engineered peptides[J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 2735-2741.
- [13] Moon J W, Kim J S. Optical characteristics and longevity of quantum dot-coated white LED[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(10): 2174-2181.
- [14] Lee J W, Jung H. Gold nanostar-mediated neural activity control using plasmonic photothermal effects[J]. Biomaterials, 2018(153): 59-69.
- [15] Li X, Xing L X. Formation of gold nanostar-coated hollow mesoporous silica for tumor multimodality imaging and photothermal therapy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(7): 5817-5827.
- [16] Kulakovich O, Strekal N. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids[J]. Nano Letters, 2002, 2(12): 1449-1452.
- [17] Kim J K, Jang D J. Metal-enhanced fluorescence of gold nanoclusters adsorbed onto Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(24): 6037-6046.
- [18] Pan J Y, Chen J. Surface plasmon-enhanced quantum dot lightemitting diodes by incorporating gold nanoparticles[J]. Optics Express, 2016, 24(2): 33-43.
- [19] Yin N Q, Liu Y S. Fluorescence enhancement of Ru(bpy)₃2+ by core-shell Ag@SiO₂ nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013(581): 6-10.
- [20] Jiang T T, Shao W J. Enhanced photoluminescence of CdSe quantum dots by the coupling of Ag nanocube and Ag film[J]. Chinese Physics B, 2014, 23(8): 086102.
- [21] Yin N Q, Jiang T T. Study of gold nanostar@SiO₂@CdTeS quantum dots@SiO₂ with enhanced-fluorescence and photothermal therapy multifunctional cell nanoprobe[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(3): 2306.
- [22] Kim M, Kim K B. Effects of rapid thermal annealing for E-beam evaporated Ag films on stainless steel substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2015(278): 18-24.
- 收稿日期: 2018-05-13
修稿日期: 2018-07-03

=====

(上接第 101 页)

- [8] Hong Xiaoting, Wang Zhengpeng, Cai Weimin, et al. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(6): 1548-1552.
- [9] Wu P Y, Jiang Y P, Zhang Q Y, et al. Comparative study on arsenate removal mechanism of MgO and MgO/TiO₂ composites: FT-IR and XPS analysis[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(3): 2878-2885.
- [10] 黄涛, 张国亮, 王玲, 等. 以尿素为氮源制备氮改性二氧化钛及其改性机理[J]. 催化学报, 2011, 32(3): 508-512.
- [11] Chen Y, Dionysiou D D. Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 80(1): 147-155.
- [12] Wist J, Sanabria J, Dierolf C, et al. Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking-water production[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2002, 147(3): 241-246.
- [13] Peng T, Zhao D, Dai K, et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(11): 4947-4952.
- [14] 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2002. 收稿日期: 2017-10-09
修稿日期: 2018-04-23