

文章编号: 1003-7837(2006)01-0012-04

红色长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 光谱性能的研究

李许波^{1,2}, 倪海勇², 丁建红^{1,2}

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510651)

摘要:对高温固相法制备的新型长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$, 通过分析其激发光谱和发射光谱发现, 主要是由 $\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 的掺杂引起激发波峰加强并红移, 产生了纯正的红色长余辉. 该发光材料适合紫外光和可见光激发, 具有广泛的应用前景.

关键词:长余辉; 红色; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$; 发光材料

中图分类号: TF123.2 **文献标识码:** A

长余辉发光材料是一种光致发光材料, 可以把吸收的紫外光、自然光或人工可见光转换成能量储存起来, 再以光的形式把能量放出. 其发光颜色丰富, 有蓝色、黄绿色、橙黄色和红色; 持续时间从几秒钟到几十个小时, 可以广泛应用到消防标牌、紧急指示等领域^[1], 是一种节能、可循环利用的新型环保材料^[2]. 目前, 蓝绿色和黄绿色的余辉都可以达到 12 h 以上^[3], 红色长余辉一般只有几个小时. 由于目前市场上占主导地位的红色长余辉材料是碱土硫化物系列, 其发光亮度不高, 余辉时间短, 化学稳定性差, 因此急需开发一种新型的红色长余辉发光材料. 1999 年 Murazaki 通过掺杂 Mg 和 Ti , 使传统的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 发光材料产生了红色长余辉. 因为 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 具有较好的物理和化学性能, 所以近年来许多学者进行在硫氧化物中掺杂的研究, 取得了较大的进步.

对所制备的红色长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$, 文中研究了 Eu^{3+} 对材料晶体结构、激发光谱和发射光谱等的影响.

1 试验方法

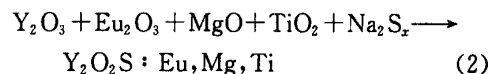
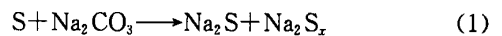
1.1 原料

Y_2O_3 (纯度 99.99%), Eu_2O_3 (纯度 99.99%),

MgO (分析纯), TiO_2 (分析纯), S (分析纯), Na_2CO_3 (分析纯).

1.2 试验方法

采用高温固相法制备样品. 将原料按一定比例混合, 球磨 8 h, 在 1200℃ 下烧结 2 h, 最后把所得产物用去离子水洗至中性, 烘干, 可制得 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 红色长余辉发光材料. 其反应方程式如下:



1.3 性能测定

用日本理学 D/MAX-1200X 射线衍射仪进行物相分析, 用 SPEX 荧光光谱仪进行光谱分析, 用 ST-900PM 型微弱光光度计进行余辉分析, 用 JL-1166 型激光粒度分布测试仪进行粒度分析.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 长余辉发光材料的晶体结构分析

图 1 为所制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 样品的 X 射线衍射光谱. 将所得的衍射峰数据与标准的 JCP-

收稿日期: 2005-01-12

作者简介: 李许波(1979-), 男, 山西平陆人, 工程师, 在读硕士研究生.

DS 卡片(卡片号 24-1424)对比发现, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 属于六方晶系^[4], 晶格常数为 $a=0.3783\text{ nm}$, $c=0.6593\text{ nm}$. 这说明掺杂少量的 Eu, Mg 和 Ti 不会改变 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 的晶体结构, 能与 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 很好地固溶, 基质中的阳离子 Y^{3+} 晶格位被 Eu, Mg 和 Ti 取代.

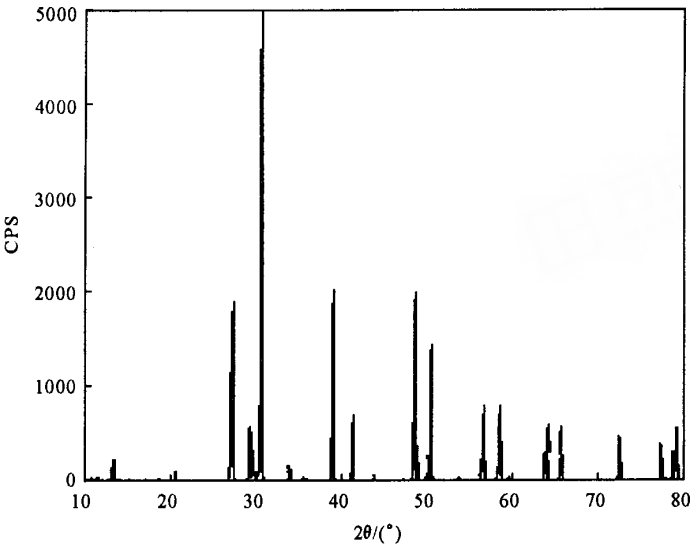


图 1 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectra of the phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$

2.2 Eu 含量对 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ 光谱的影响

图 2 是 Eu 含量不同的发光体的激发光谱, 监控波长为 626 nm. 主要的激发波长在 200~400 nm 范围的宽带, 主峰位于 345 nm, 并在 260 nm 和 390 nm

有弱峰. 从图 2 可明显看出, 在没有 Eu 时, 260 nm 的激发峰和 330 nm 的激发峰强度相差不多; 随着 Eu 的加入, 260 nm 的激发峰减弱, 同时 330 nm 的激发峰迅速增加, 并有明显的红移.

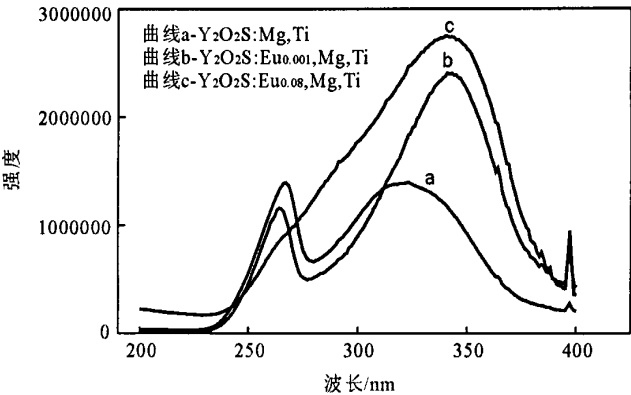


图 2 发光体的激发光谱
Fig.2 Excitation spectra of phosphors

激发峰红移, 是由于 Eu^{3+} 在配体场的作用下, $4f$ 轨道具有一定的伸展扩大, 与相反宇称的 $5d$ 轨道混合而参与成键, 具有一定的共价性, 电子云的扩

大效应, 使电子间的互斥减小及能量差降低, 从而产生谱线向长波位移.

表 1 主要跃迁对应谱线^[5]

Table 1 Mainly spectra corresponding transition

跃迁	谱线/nm
$^5D_2 \rightarrow ^7F_{(0-4)}$	467.5~544
$^5D_1 \rightarrow ^7F_{(0-4)}$	529~623
$^5D_0 \rightarrow ^7F_{(0-4)}$	583~697

图 3 是 Eu^{3+} 含量不同的发射光谱. 表 1 是不同能级跃迁对应的发射谱线. 从图 3 和表 1 可以看出, 发射光谱线主要是由 Eu^{3+} 的 $^5D_J (J=0, 1, 2) \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 跃迁引起的. 一般 Eu^{3+} 的发射能级主要是蓝绿波段的 5D_2 、黄绿波段的 5D_1 和橙红波段的 5D_0 . 在 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 体系中, Eu 的浓度对色度具有决定性的影响, 主要是因为随着 Eu^{3+} 浓度的提高, 5D_2 和 5D_1 发射能级发生浓度淬灭, 5D_0 (626 nm) 能级发射的特征峰增加. 浓度淬灭就是部分高能级的电子跃迁到低能级上, 这样高能级激发态电子的减少导致低激发态能级电子的增多, 从而导致单色性增强, 颜色的色度红移. 在发射谱线上的表现就是短波发射强度降低, 长波发射峰加强.

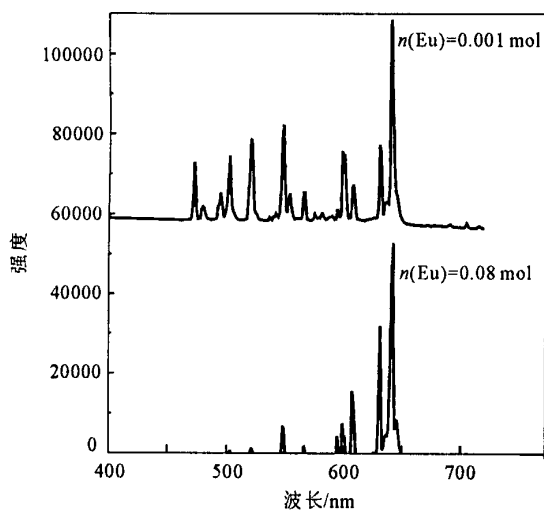


图 3 发射光谱

Fig. 3 Emission spectra

2.3 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 余辉性能

发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的余辉特性如图 4 所示. 在 2000 lux 照度下激发 20 min, 然后关灯测试样品的余辉. 一般 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 几乎没有余辉, 但加入 Mg 和 Ti 后, 产生了较长的余辉. 这是由于 Mg 和 Ti 共掺杂后产生了能级陷阱. 关于余辉机制, 尤其是 Mg 和 Ti 的复合作用及其可能产生的电子陷

阱和空穴陷阱对余辉的影响等相关的工作正在进行中.

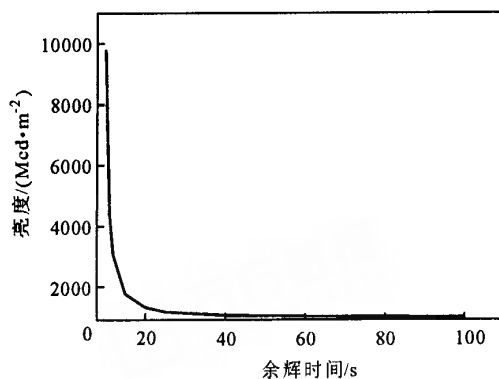


图 4 发光体余辉曲线

Fig. 4 The afterglow curve of the phosphor

目前, 关于余辉性能测试没有统一的标准, 各个单位所选用的激发光源、光照强度和时间都不统一, 所以在性能的表述上不相一致, 可比性不大.

3 结 论

(1) 制备的新型发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的化学稳定性好、亮度高、余辉时间长, 达到市场应用的要求.

(2) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的能级跃迁丰富, 观察到的发射峰主要是由于 Eu^{3+} 的 $^5D_J (J=0, 1, 2) \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 跃迁, 主发射峰位于 626 nm.

(3) Eu^{3+} 的加入不仅起到发光中心的作用, 而且使 330 nm 和 390 nm 处的激发峰迅速增强, 同时产生激发峰红移, 使得这一材料更容易在紫外光和可见光下激发.

(4) Eu^{3+} 浓度的提高, 产生了浓度淬灭, 使 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 发射峰短波强度降低, 长波强度加强, 产生了纯正的红色长余辉.

(5) 在 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 体系中掺杂 Mg, Ti , 形成了合适的能级陷阱, 从而产生长余辉.

参考文献:

- [1] 唐明道, 许少鸿. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的长余辉发光特性的研究[J]. 发光学报, 1995, 16(1): 51-56.
- [2] 肖志国. 自动发光显示标志膜: 中国, 96239152. 2[P]. 1998-02-25.
- [3] 刘应亮, 丁红. 长余辉发光材料的研究进展[J]. 无机化学学报, 2001, 17(2): 181-187.

- [4] 赵春雷, 胡运生, 畅永峰, 等. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Tb}$ 红色长时发光材料的研究[J]. 中国稀土学报, 2002, 20 (6): 593-596.
- [5] 池元斌, 王立中, 刘慎薪, 等. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 荧光光谱及晶体场计算[J]. 吉林大学自然科学学报, 1994, (2): 44-50.

Research on spectral properties of red long afterglow phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$

LI Xu-bo^{1,2}, NI Hai-yong², DING Jian-hong^{1,2}

(1. Materials Science and Engineering Institution, Central South University; 2. Rare Earth Metallurgy Research Department, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Eu^{3+} -activated $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor co-doped with Mg and Ti ions were synthesized by the high-temperature solid state method. By analyzing excitation curve and emission curve, the performance of the long afterglow was found because the coaction of Eu, Mg, Ti ions. The phosphor can be used in a large area and has a good application.

Key words: long afterglow; red; $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$; luminescent material