

文章编号:1673-9981(2010)04-0355-05

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 的制备与长余辉发光性能研究

谢伟^{1,2}, 邵乐喜^{1,2}, 张军^{1,2}, 邹长伟^{1,2}, 李达^{1,2}, 吴嘉媚³

(1. 广东高校新材料工程技术开发中心 湛江师范学院化学与材料研究中心, 广东 湛江 524048;
2. 湛江师范学院物理科学与技术学院, 广东 湛江 524048; 3. 湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048)

摘要:采用高温固相反应制备稀土掺杂长余辉发光样品. 原料配比按照化学式 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu_{0.01}²⁺, Dy_{0.02}³⁺ 准确称取, 反应温度从 1100℃ 逐渐升至 1400℃, 通过 X 射线衍射 (XRD) 图谱和扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 分析反应温度对产物物相和样品表面微观形貌的影响. 在得到 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 单相发光材料基础上, 研究了不同 Eu²⁺ 掺杂浓度对发光体发射光谱的影响. 通过对不同结构发光体的余辉衰减特性和热释光谱进行分析, 得出不同结构发光体的余辉衰减快慢不同, 是由于其基质中存在的陷阱能级深度不同, 且陷阱能级越深, 余辉时间越长.

关键词:高温固相法; 铝酸锶; 长余辉; 陷阱

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A

随着地球上现有能源的日趋枯竭, 使得对各种新能源、新材料的开发已经成为各国学者的研究热点. 长余辉发光材料是一种新能源材料, 它独具吸光、蓄光、可再生的特点, 一直以来受到研究人员的重视. 早期的硫化物体系, 由于其化学稳定性差及对环境有污染等缺点已经少有研究. 近年来在各国学者的研究下, 稀土掺杂长余辉发光材料得到了广泛的研究与应用^[1-3], 国内外已经实现大规模商业化生产, 目前市场上主要以稀土激活铝酸盐体系和硅酸盐体系为主, 其中铝酸盐体系以其高亮度、余辉时间长、化学性质稳定等优点, 在研究、开发和应用中占主导地位. 铝酸盐体系的典型代表是 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 和 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺, 前者发射光谱峰位于 515 nm 左右, 余辉亮度高, 余辉时间长, 应用最为广泛, 后者的发光峰与人眼暗视觉峰值相接近, 而且具有比 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 更高的量子效率^[4], 从而受到广泛关注和研究. 目前, 上述发光体比较成熟的制备工艺是高温固相烧结法, 而铝酸锶体系中化合物较多, 如 SrAl₂O₄, SrAl₁₂O₁₉, Sr₃Al₂O₆ 和 SrAl₄O₇ 等, 固相反应温度对产物物相

有较大影响. 本文通过高温固相反应制备了 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺, 研究了反应温度对产物物相和样品表面微观形貌的影响, 并通过改变 Eu²⁺ 掺杂浓度, 研究不同浓度 Eu²⁺ 激活的 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 的发光性能, 表征了样品的余辉衰减特性, 结合热释光光谱曲线测试, 分析了样品余辉时间与基质中陷阱能级的关系.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用高温固相法制备磷光体样品. 首先根据 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu_{0.01}²⁺, Dy_{0.02}³⁺ 化学计量比例准确称取原料 SrCO₃ (分析纯)、Al₂O₃ (分析纯)、Eu₂O₃ (纯度为 99.9%) 和 Dy₂O₃ (纯度为 99.9%), 添加少许 H₃BO₃ 作为助熔剂, 然后将上述原料放入玛瑙研钵中充分研磨, 使各原料均匀混合, 再装入刚玉小舟, 放入高温管式炉, 分别于 1100℃, 1200℃, 1300℃ 和 1400℃ 高温下, 置于 10% H₂ 和 90% N₂ 弱还原气氛中保温 4 h, 随炉冷却后取出粉粹即可得到磷光体样

收稿日期:2010-10-20

作者简介:谢伟(1984—),男,安徽合肥人,硕士,助理实验师.

品. 对样品按照温度逐渐增加分别命名为 S1, S2, S3 和 S4.

1.2 样品表征

用 MSAL-XD-2 型 X 射线粉末衍射仪对所得样品进行物相结构分析, 其中 Cu $K_{\alpha 1}$ 辐射 ($\lambda=0.15406$ nm), 管压 36 kV, 管流 20 mA; 用 Philips 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜, 测试样品表面微观形貌; 在 HITACHI F-7000 型荧光光谱仪上, 测试样品的发射光谱及余辉光谱; 用 GSZF-2A 型单光子计数系统测试发光样品的余辉特性, 测试前用紫外灯激发 5 min; 用北京核仪器厂 FJ27A1 型微热释光剂量计对样品进行热释光谱分析, 升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{s}$, 在室温至 300°C 的温度范围内对样品进行热释光检测, 测试前用紫外灯激发 5 min.

2 结果与讨论

2.1 发光粉体的结构分析

图 1 为所制得样品的 X 射线衍射图谱. 经与 JCPDS 标准卡对比发现, 1100°C 固相反应所制得的样品 S1 为 SrAl_2O_4 和 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 共存, S1 中并没有发现 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 相, 表明在 1100°C 时不具备生成 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 物相的条件. 在 1200°C 合成的 S2 样品中发现 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 物相几乎消失, 并且出现了 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 相, 这说明随着温度的升高, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 相结构开始生成, 但 S2 样品中仍存在 SrAl_2O_4 物相, 可能是由于 SrAl_2O_4 成相温度较低所致. S1 和 S2 对比还发现, S2 样品中物相的结晶程度优于 S1, 说明温度升高, 有利于样品的物相生成. 在 1300°C 和 1400°C 固相反应所得样品 S3 和 S4 中, 只发现 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 相结构, 其衍射峰均与 JCPDS 卡片 No. 74-1810 的衍射图谱相吻合, 为正交晶系, 属 Pmma 空间群. S3 和 S4 对比发现, S4 样品衍射峰更强, 说明随着温度的升高, 样品结晶程度更高. 在图 1 中没有发现 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 和硼酸盐对应的衍射峰, 说明在样品制备中掺入的微量 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 及 H_3BO_3 对所得样品晶体结构没有明显影响, 从图 1 还可看出, 温度对样品物相组成有较大影响, 温度较低时会出现 SrAl_2O_4 和 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 结构, 当温度高于 1200°C 时 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 才会生成, 这可能与形成不同结构所需的能量有关.

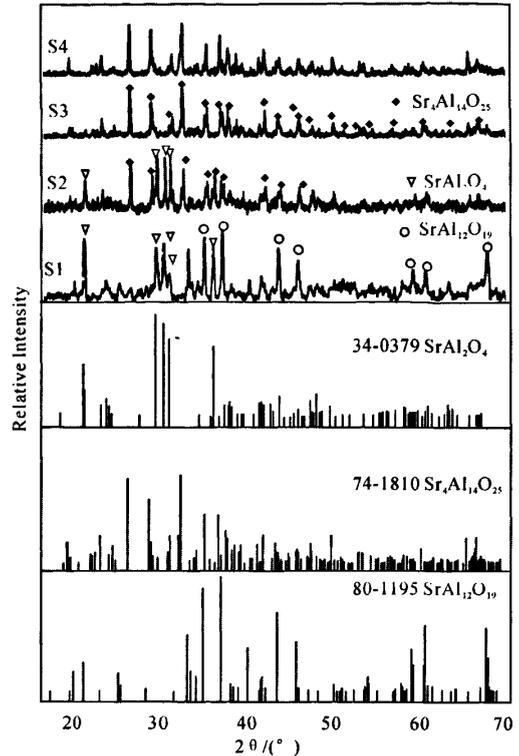


图 1 样品的 XRD 图谱

2.2 发光粉体的表面微观形貌

图 2 为 S2 和 S4 样品在不同温度下的表面微观形貌 SEM 照片. 从图 2 可见, 两样品均呈现不规则形状, S2 样品颗粒尺寸较小, 约为 $15\sim 20\ \mu\text{m}$, 而 S4 样品颗粒较大, 约 $20\sim 50\ \mu\text{m}$, 说明 S4 结晶度较高. 这是由于 S4 样品合成温度较高, 有利于样品的结晶, 与图 1 中 XRD 图谱相符.

2.3 激活离子 Eu^{2+} 含量对 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发射性能的影响

在所得单相 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 样品 S4 的基础上, 保持 Dy^{3+} 摩尔浓度为 2% 不变的情况下, 制备了 Eu^{2+} 摩尔浓度分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 和 3.0% 的样品, 并考察了所得样品的光致发光特性. 对样品采用 360 nm 波长激发光进行激发, 测得室温下的发射光谱如图 3 所示. 从图 3 看出, 尽管 Eu^{2+} 掺杂浓度不同, 但所有样品的发射光谱均为连续宽带谱, 仍以 Eu^{2+} 为发光材料中唯一的发光中心. 图 3 中峰值位于 490 nm 左右, 说明 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 结构中的发光峰位于 490 nm 左右, 发光

颜色为蓝绿色,与 Lin Yuanhua^[5]报道结果相似,是典型 Eu^{2+} 的发光中心电子的 $4f^65d-4f^7$ 跃迁所致. 从图 3 还可知,不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的样品发射峰均

在 490 nm 左右,说明 Eu^{2+} 掺杂浓度对样品发射峰位并没有影响. 但从图 3 明显看出,样品发光强度随 Eu^{2+} 掺杂浓度变化有较大变化.

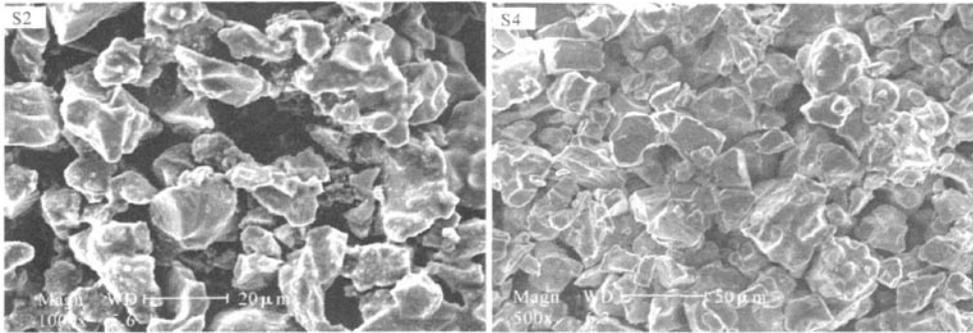


图 2 S2 和 S4 样品的 SEM 照片

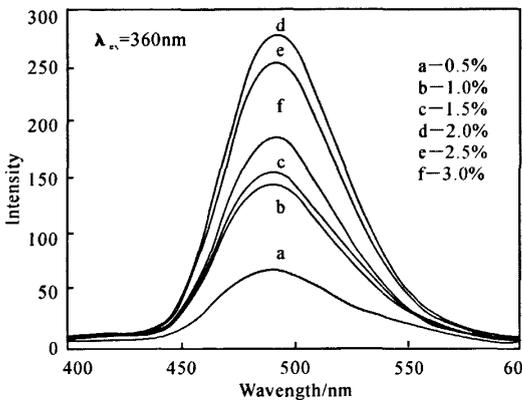


图 3 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度样品的发射光谱

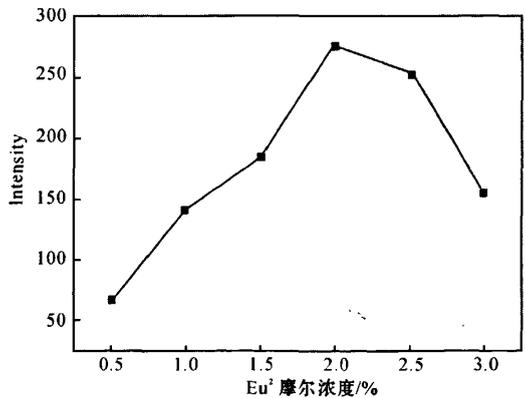


图 4 样品 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 发光强度随 Eu^{2+} 掺杂浓度变化的关系

图 4 为样品在 490 nm 发光峰处发射光谱强度与 Eu^{2+} 掺杂浓度的变化关系. 从图 4 看出,在 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 基质中,当 Eu^{2+} 掺杂浓度低于 2% 时,随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,样品发光强度逐渐增强;当 Eu^{2+} 掺杂浓度达到 2% 时,样品发光强度最大,之后随着 Eu^{2+} 浓度增加,发生浓度淬灭,样品发光强度开始降低. Eu^{2+} 激活的发光材料的发光强度主要决定于基质晶格结构和 Eu^{2+} 的激发截面. 当基质确定后,可以通过提高激活离子的浓度来增大激发截面,但是当激活剂浓度增加到一定值后,发光体的发光强度会随着激活剂浓度增加而下降,这种现象被称为浓度淬灭^[6]. 这是由于此时的激活离子被激发到较高能级,但不发生跃迁发光,而是发生无辐射跃迁,以其他形式进行能量传递^[7].

3.4 不同基质发光粉体的余辉特性

为了比较了不同基质发光体的余辉特性,用单光子计数器测量了 S1 和 S4 样品的余辉衰减特性,余辉衰减曲线如图 5 所示. 两个发光样品的余辉衰减特性明显不同,但都是由初始的快衰减过程和其后的慢衰减过程组成. S1 基质中是 SrAl_2O_4 和 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 共存,但 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 晶格是尖晶石结构,在该结构中掺入稀土元素不会产生余辉现象^[8],故 S1 样品的衰减特性是由 SrAl_2O_4 基质发光体所致. S4 样品是 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 单相结构,其余辉衰减特性由 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 基质发光体导致.

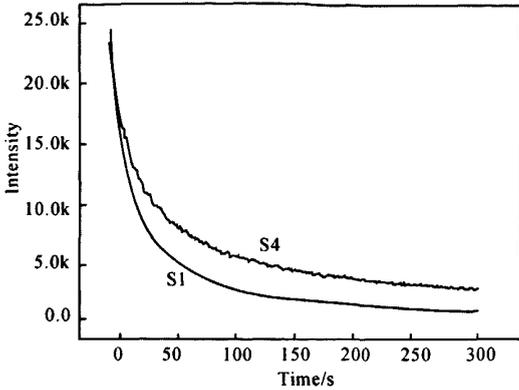


图5 S1和S4样品余辉衰减特性

3.5 不同基质发光粉体的热释光谱分析

铝酸盐长余辉材料的长余辉特性与掺杂的稀土离子所形成的陷阱能级的深度和浓度有很大关系。如果陷阱深度很深,可能会使得室温下陷阱中的空穴难以释放,则很难形成长余辉现象;反之,如果陷阱能级过浅,会使得陷阱中的空穴释放过快,余辉很快结束,也难以出现长余辉发光。所以,材料中存在的陷阱能级的深度对材料余辉特性有很大影响。为了比较S1和S4样品中的陷阱能级,测试了S1和S4样品的热释光谱(图6)。

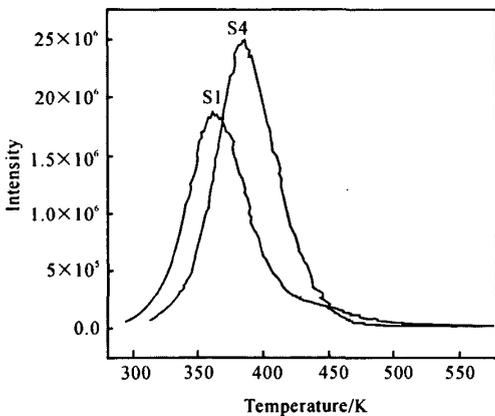


图6 S1和S4样品的热释光谱

陷阱深度可以通过对热释光谱拟合计算得到。热释光强度 $I(T)$ 是温度 T 的函数^[9], 有如下关系,

$$I(T) = s n_0 \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \times \left[\frac{(l-1)s}{\beta} \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) dT + 1 \right]^{-1/(l-1)} \quad (2)$$

式(2)中 s 是逃逸频率因素, n_0 是时间 $t=0$ 时的陷入陷阱的电荷密度, k_B 是波尔兹曼常数, β 是热比率, l 是动力学级数。 E_t 和 n_0 是描述激活中心产生的陷阱的物理特性的重要参量。实际上, 陷阱深度 E_t 对应于相应的热释峰位, 余辉时间对应于陷阱密度 n_0 , 热释光谱峰强度也对应于 n_0 。在忽略 s 对 T_m (热释光谱峰值对应的温度值, 单位 K) 的影响, 并假设电子逃逸陷阱的频率为 $1/s^{-1}$ 的情况下, 热激活能即陷阱深度大小可以用 $E_t = T_m/500$ ^[10] 来计算, 计算单位是 500 K/eV。对样品 S1 和 S4 计算结果列于表 2。

表2 样品热释光峰及陷阱深度计算结果

样品	热释峰 T_m /K	陷阱深度/eV
S1	363	0.726
S4	385	0.770

从表 2 可知, S1 和 S4 样品中陷阱能级的深度分别为 0.726 eV 和 0.770 eV, 即 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 基质发光体中的陷阱能级深度大于 $SrAl_2O_4$ 基质发光体中的陷阱能级深度, 说明 Eu, Dy 共掺杂激活的 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 基质发光体具有比 $SrAl_2O_4$ 基质发光体更优越的余辉特性。这是由于两种基质样品中的陷阱能级深度不同所致, 并且陷阱能级的深浅决定了其余辉时间的长短。热释光谱数据分析结果反映了陷阱能级的深浅与余辉衰减时间长短的关系, 说明在 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 基质和 $SrAl_2O_4$ 基质中, 前者的陷阱深度较深, 其余辉衰减时间更长。

4 结论

(1) 固相反应温度影响的 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 结构的合成。温度高于 1200℃ 时, $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 相结构开始生成, 实验中最佳温度为 1400℃。

(2) Eu^{2+} 掺杂浓度对 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 发光体的发射光谱峰位没有影响, 均为宽带发射谱, 以 Eu^{2+} 为发光中心, 由电子的 $4f^65d-4f^7$ 跃迁所致,

但 Eu^{2+} 掺杂浓度不同对发光强度有较大影响, Eu^{2+} 掺杂浓度为 2% 时, 样品发光强度最大。

(3) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 基质样品和 SrAl_2O_4 基质发光体具有不同的余辉衰减特性。热释光谱分析证实样品余辉衰减时间不同, 是因为其中存在不同深度的陷阱能级, 且陷阱深度越深, 其余辉衰减时间越长。

参考文献:

- [1] 谢伟, 王银海, 胡义华, 等. Ca^{2+} 离子替代对 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 结构和发光性能的影响 [J]. 物理学报, 2010, 59(5): 418.
- [2] 谢伟, 王银海, 胡义华, 等. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}, \text{Dy}$ 的制备与红色长余辉发光性能研究 [J]. 物理学报, 2010, 59(2): 1148.
- [3] WU Haoyi, WANG Yin Hai, HU Yihua. Controllable optical properties by ratio of Sr/Ca in $\text{Sr}_{1-97-x}\text{Ca}_x\text{Mg-Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$ phosphors [J]. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42(6): 1254.
- [4] ZHANG Junying, ZHANG Zhongtai, WANG Tianmin, et al. Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Nd}, \text{Eu}$ [J]. Mater Lett, 2003, 57: 4315.
- [5] LIN Y H, TANG Z L, ZHANG Z T, et al. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphors [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81: 996.
- [6] WANG D, YIN Q, LI Y, et al. Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. J Lumin, 2002, 97: 1.
- [7] POORT S H M, VANKREVAL J M H, BLASSE G. Luminescence of Eu^{2+} in barium and strontium aluminate and gallate [J]. Chem Mater, 1995(7): 1547.
- [8] 戚德玲, 黄可龙, 李朝建. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 紫色荧光粉的制备及光谱特性 [J]. 发光学报, 2007, 28(3): 397.
- [9] GUO Chongfeng, TANG Qiang, ZHANG Chunxiang, et al. Thermoluminescent properties of Eu^{2+} and RE^{3+} co-doped phosphors $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ (RE = Ln, excluding Pm, Eu and Lu) [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(2): 333.
- [10] SHALGAONKAR C S, NARLIKAR A V. A review of the recent methods for determining trap depth from glow curves [J]. Journal of Materials Science, 1972, 7(12): 1465.

Preparation and long-afterglow luminescence research of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

XIE Wei^{1,2}, SHAO Le-xi^{1,2}, ZHANG Jun^{1,2}, ZOU Chang-wei^{1,2}, LI Da^{1,2}, WU Jia-mei³

(1. Development Center for New Materials Engineering & Technology in Universities of Guangdong, Research Center of Chemistry & Materials Science, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. School of Physics, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China; 3. School of Chemistry, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: Rare earth ions doped long persistent materials were prepared by the high temperature solid-state reaction method. The raw materials were according to $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Dy}_{0.02}^{3+}$, and the reaction temperature was raise from 1100 °C to 1400 °C. The phase and the surface morphology of samples were investigated by XRD and SEM. The effect of Eu^{2+} concentration on the $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ was studied by photoluminescence spectra. The decay characteristics showed that that the phosphor samples with different structure have different afterglow time, and the measurement of thermoluminescence reveals that the trap depth of the phosphor samples with different structure is different. The Samples with deeper traps have longer afterglow time.

Key words: solid-state reaction; strontium aluminates; long afterglow; trap