

铝酸锶铕的合成与发光的研究

宋庆梅 黄锦斐 吴茂钧

(复旦大学材料科学研究所)

陈暨跃

(复旦大学物理系)

1990年7月2日收到

摘 要

本文详细报导 $4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 磷光体的合成及激活剂 Eu^{2+} 离子浓度、硼酸、五氧化二磷等对磷光体发光强度, 发射光谱和激发光谱的影响。讨论了不同 Eu^{2+} 离子之间的能量传递, 测量了不同 Eu^{2+} 浓度下磷光体的荧光寿命和长余辉特性。

一、引 言

Eu^{2+} 离子在碱土金属铝酸盐中的发光已经有许多报导^[1-3]。证明它们是一类有效的灯用磷光体。对这类发光材料的研究已日益引起人们的重视。 Eu^{2+} 离子在碱土金属铝酸盐中的发光是 $4f^8 5d \rightarrow 4f^7 ({}^8\text{S}_{7/2})$ 宽带允许跃迁。由于 $5d$ 电子的裸露, $f-d$ 跃迁能量随晶体环境改变而明显改变。通过选择一定的化学组成, 添加适当的阳离子或阴离子, 改变晶体场对发光离子的影响, 可以试制特定波长的新型磷光体, 提高磷光体的发光效率。Verstegen 在 Blasse 和 Brill 工作的基础上, 在 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 中加进了 Eu^{2+} 和 Mg^{2+} 离子, 试制了 $(\text{BaEu})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 和 $(\text{Sr}_5\text{Eu}_{0.5})\text{Mg}_8\text{Al}_{6.5}\text{O}_{9.4}$ 有效磷光体, 实际中得到应用。Van Kemenade^[4] 等报告了 Eu^{2+} 激活的 $4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 新型磷光体, 发射波峰 490nm 。由于发射带峰为 $480-500\text{nm}$ 的磷光体用作高显色性荧光灯材料是引人注目的, 但未查到其详细报导, 所以本文详细报导这种磷光体的合成条件, 并进一步研究了添加硼、磷和激活剂离子对磷光体发光性能的影响。测量了不同 Eu^{2+} 浓度下磷光体的荧光寿命, 发现这种磷光体有很长的余辉, 这对除硫化物系列长余辉材料外, 研究和开拓新的长余辉材料和应用领域是很有意义的。

二、实验方法

1. 磷光体的制备

制备磷光体的试剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (A·R), SrCO_3 (A·R), Eu_2O_3 (99.95%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (A·R), H_3BO_3 (A·R)。 Eu_2O_3 在 800°C 电炉中灼烧一小时, SrCO_3 在 200°C 电炉中烘 2 小时以除去水份。 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 H_3BO_3 预先磨细。

将上述原料按一定的组成配比称取相应的数量, 在玻璃研钵中混匀磨细, 然后装在刚玉坩埚中, 在1400—1600℃的高温电炉中灼烧3小时以上, 冷却后取出, 磨细, 再在1250℃电炉中通约含20% H₂的N₂气流中还原2小时。冷却后取出研细即得磷光体样品。

2. 磷光体的性质测试

相对发光强度的测试: 样品用254nm紫外光激发, 硅光电池接收其荧光, 以直流复射式检流计读数表示相对发光强度。样品的激发光谱用Spex 212荧光分光光度计测量, 发射光谱用日立850分光光度计测量。

荧光寿命的测量装置如前所述^[5]。激发光源采用三倍频YAG激光, 输出波长为355nm, 脉宽8ns。用光敏二极管接收荧光, 荧光衰减曲线用 $I = I_0 e^{-t/\tau}$ 指数曲线拟合, 求出衰减系数 α 和荧光寿命。荧光寿命为最大亮度降到1/e的时间。荧光衰减曲线照片是用Lecroy公司生产的940nm存储示波器拍摄的。

余辉测量: 把装有荧光粉的样品盘, 在365nm紫外光下照射一分钟后, 移至暗盒中, 用硅光电池接收余辉, 积分光度计显示读数表示相对余辉亮度。用秒表计算时间。

三、实验结果和讨论

1. 硼和磷对磷光体发射光谱和发光强度的影响

以碱土金属铝酸盐为基质的磷光体其特点之一是合成温度比较高。所以合成中往往添加适量的助熔剂。磷光体4 (Sr, Eu)O·7Al₂O₃·nB₂O₃在1400℃—1600℃温度下合成。实验结果表明, n=0时合成的磷光体, 在290nm紫外光激发下, 发射光谱包含410nm和520nm二个发射带。添加不同量的硼酸后, 随着B₂O₃含量的增加, 520nm发射带向短波方向移动。图1表示磷光体的发射光谱随B₂O₃含量n(摩尔)的变化。n小于0.15时, 发射峰仍为520nm, n在0.15—0.30范围, 发射峰为500nm。经X衍射分析表明, n为0.2摩尔时, 硼并没有进入晶格, 只起了助熔剂的作用。n为0.45时, 发射峰移至480nm, 但发光强度大大降低。B₂O₃含量对发光强度的影响示于图2中。从图中可以看出, 添加一定量硼酸可以提高发射强度, n为0.15—0.20时, 磷光体发光强度最大。但作为实用灯用磷光体, 发射强度还不够强。实验结果表明, 合成中加入少量(NH₄)₂HPO₄, 磷光体的发射大大增强。图3表示P₂O₅含量对发光强度的影响。五氧化二磷加入量为0.025—0.25摩尔范围。浓度为0.075摩尔时, 磷光体发射达到最大, 相对发光强度为没有加磷的150%, 浓度大于0.1时, 发光强度逐渐下降。经X衍射分析表明, 磷进入了晶格。发射带主峰明显地从500nm移至490nm。这种波长蓝移现象和Ce³⁺离子发光的情况一样^[6], 增大阴离子基团电负性, Ce³⁺发射峰向短波移动。磷的电负性(2.1)比铝的电负性(1.5)大, 阴离子基团中加入磷, 更多地与O²⁻离子共用电子, 使整个阴离子基团的相对电负性增大, 它与Eu²⁺离子的共价程度减弱, 从而增加了4f—5d之间的能量差, 使Eu²⁺离子的发射峰向短波移动。

2. 激活剂Eu²⁺离子浓度对磷光体发光性能的影响

(1) Eu²⁺浓度对发光强度的影响

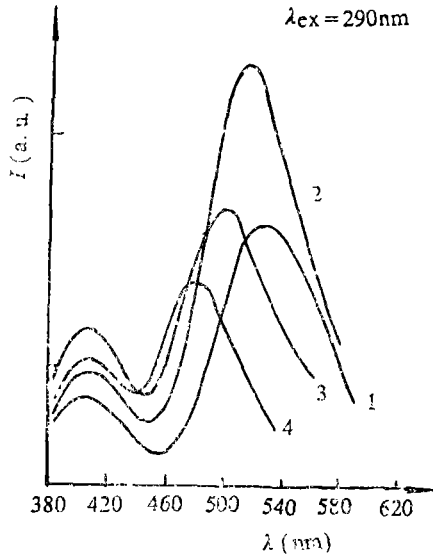


图1 B₂O₃含量对4(Sr_{0.97}Eu_{0.03})O·7Al₂O₃磷光体发射光谱的影响
1. n=0; 2. n=0.15; 3. n=0.30; 4. n=0.45
Fig.1 Influence of B₂O₃ content on emission spectra of 4(Sr_{0.97}Eu_{0.03})O·7Al₂O₃ phosphor.

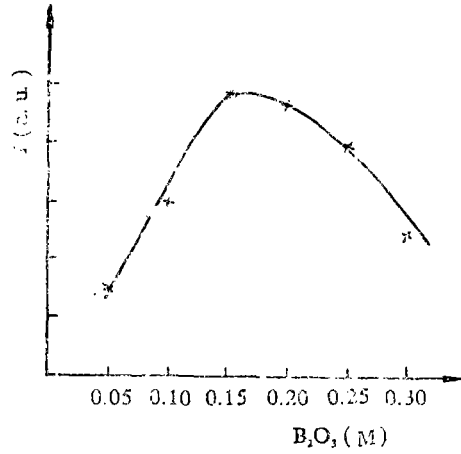


图2 B₂O₃含量对4(Sr_{0.97}Eu_{0.03})O·7Al₂O₃磷光体发光强度的影响
Fig.2 Influence of B₂O₃ content on fluorescence intensity of 4(Sr_{0.97}Eu_{0.03})O·7Al₂O₃ phosphor.

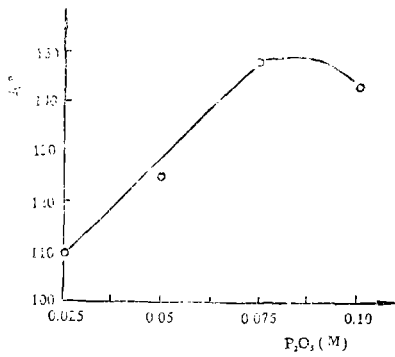


图3 P₂O₅含量对4(Sr_{0.97}Eu_{0.03})O·7Al₂O₃磷光体发光强度的影响
Fig.3 Influence of P₂O₅ content on fluorescence intensity of 4(Sr_{0.97}Eu_{0.03})O·7Al₂O₃ phosphor.

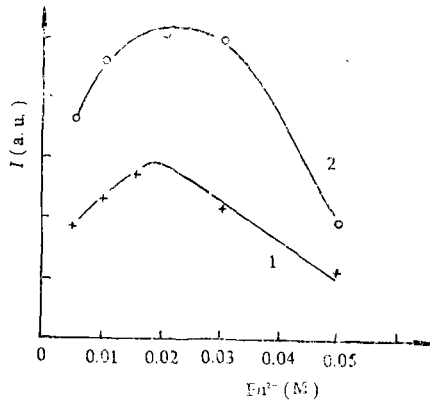


图4 Eu²⁺离子浓度对磷光体发光强度的影响
1. 4(Sr_{1-x}Eu_x)O·7Al₂O₃; 2. 4(Sr_{1-x}Eu_x)O·7Al₂O₃·0.1 P₂O₅.
Fig.4 Influence of Eu²⁺ ion concentration on fluorescence intensity of phosphor.

图4表示4(Sr_{1-x}Eu_x)O·7Al₂O₃和4(Sr_{1-x}Eu_x)O·7Al₂O₃·yP₂O₅磷光体发光强度随Eu²⁺浓度的变化。Eu²⁺浓度为0.005~0.1摩尔范围。结果表明, Eu²⁺浓度在较宽范围里, 磷光体都有很高的发光效率, 掺入Eu²⁺最佳浓度为0.02—0.03。从图中还可以看出, 添加P₂O₅, 在不同Eu²⁺浓度下, 磷光体的发光效率都明显提高。

(2) Eu^{2+} 浓度对激发光谱和发射光谱的影响

图 5 和图 6 表示 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5$ 磷光体的激发光谱。从图中看出二个发射带对应于不同的激发带, 以 410nm 为监控波长的激发带峰是 288nm, 以 490nm 为监控波长的激发峰是 368nm。从图中可以看出, 随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 长波方向的激发明显增强, 相对于 490nm 发射中心的激发带波长已延伸到蓝紫区域。换言之, 蓝紫区的激发光可以被 490nm 发射中心有效吸收, 磷光体的这种特性适宜于作为高显色性荧光灯的荧光材料。

图 7 和图 8 分别示出了上述加磷和没有加磷情况下二种磷光体的发射光谱随 Eu^{2+} 浓

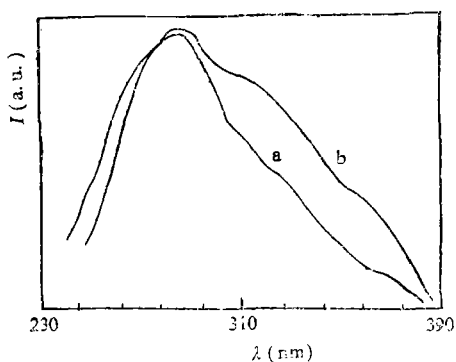


图 5 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 410nm 发射带的激发光谱

a. $x=0.001$ b. $x=0.005$

Fig.5 Excitation spectra of $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in 410 nm band.

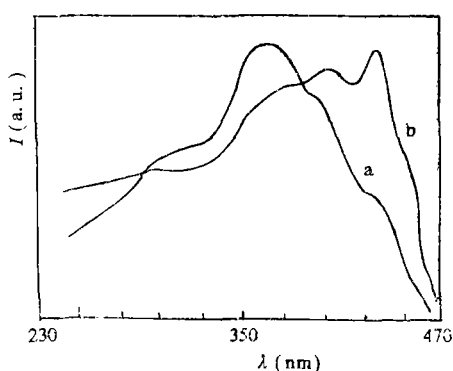


图 6 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 490nm 发射带的激发光谱

a. $x=0.005$ b. $x=0.05$

Fig.6 Excitation spectra of $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in 490nm band.

度 x 的变化。 x 从 0.001 增加到 0.1, 在 290nm 紫外光的激发下, 二个发射带的强度也随之发生变化。实验结果表明, $x=0.001$ 时, Eu^{2+} 浓度较稀, 二个发射带强度相差不大。 $x=0.005$ 时, 410nm 发射峰达到最大; 随后 x 增加, 410nm 发射带逐渐减弱, 而 490nm 发射带强度明显增强。含有磷的磷光体, x 增大到 0.03 时, 410nm 发射带基本消失; 而没有加磷的磷光体, 直至 x 高达 0.1 时, 410nm 发射带才消失, 后者浓度为前者的三倍多。

上述结果可以从 Eu^{2+} 离子本身的性质和它在晶体中所处的位置来认识, Blasse^[7,8] 指出, 稀土离子的发光行为, 本质上取决于占据晶格的离子本身性质, 周围环境只起到干扰作用, 但对 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d$ 组态到基态 $4f^7 (^8S_{7/2})$ 的跃迁, $5d$ 电子处于没有屏蔽的外层裸露状态, 受晶场的影响较为显著。 Eu^{2+} 离子处于不同的结晶学位置上 (称为不同的 Eu^{2+} 离子), 受晶场作用产生的劈裂不同, $f-d$ 跃迁能量也不同。同时从上面看到的二个发射带对应于二个不同的激发带也可以看出, 410nm 和 490nm 二个发射带属于不同位置上 Eu^{2+} 中心发射。所以 Eu^{2+} 浓度较稀时, 不同位置上的 Eu^{2+} 距离较大, 相互作用很小, 发射强度差不多。但随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 比较发射光谱和激发光谱可以看出, 410nm 发射带和监控波长为 490nm 时的激发带光谱重叠增加, 不同的 Eu^{2+} 离子之间产生多极-多极相互作用, 410nm 发射中心能量向 490nm 发射中心有效转移。因此, 在较

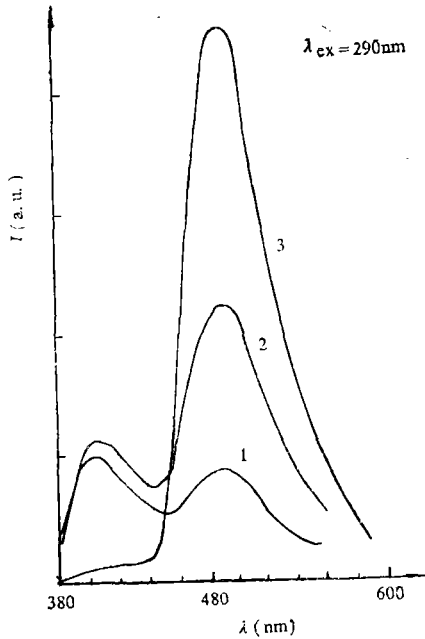


图7 不同 Eu^{2+} 浓度下 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ 的发射光谱

1. $x=0.001$; 2. $x=0.005$; 3. $x=0.03$;
 $y=0.1$

Fig.7 Emission spectra of $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ with different Eu^{2+} concentration.

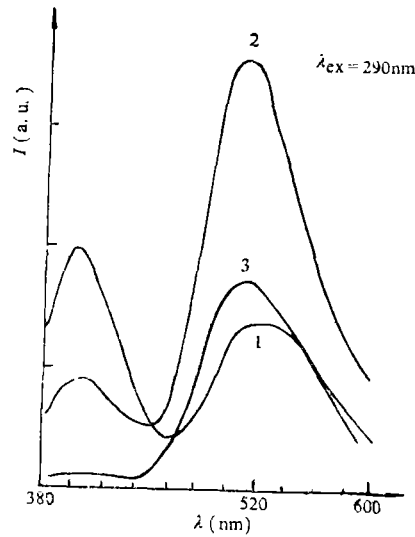


图8 不同浓度下 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的发射光谱

1. $x=0.005$; 2. $x=0.03$; 3. $x=0.1$

Fig.8 Emission spectra of $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ with different Eu^{2+} concentration.

高的 Eu^{2+} 浓度下, 410nm 发射带强度逐渐减小, 直至消失, 把能量转移给 490nm 发射中心。490nm 发射带强度大大增强。添加 P_2O_5 的磷光体发射明显增强, 从光谱可以看出, $x=0.03$ 摩尔时, 也正是 Eu^{2+} 的最佳浓度, 410nm 发射带消失, 能量都有效地传递给 490nm 发射中心, 490nm 发射接近最强。没有加 P_2O_5 的磷光体, $x=0.1$ 摩尔, 410nm 发射带消失, 但 490nm 发射中心已严重产生浓度猝灭, 所以, 可以说添加 P_2O_5 使能量传递更有效。

3. Eu^{2+} 浓度对荧光寿命的影响

$4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种有效的光致发光材料, 尤其是添加少量 P_2O_5 后发光效率更高。同时实验中也发现这种磷光体有长余辉特性。一般说来, Eu^{2+} 激活的磷光体衰减时间比较短, 其寿命在微秒级。我们测量了不同 Eu^{2+} 浓度下 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{P}_2\text{O}_5$ 磷光体荧光衰减时间, 其典型的荧光衰减照片示于图 9 中, 从照片中可以看出, 荧光衰减曲线大致分二部分组成, 首先是激光激发停止后, 有一个快速衰减过程, 这个过程主要是 Eu^{2+} 激发态引起的。用 e 指数曲线拟合, 求出荧光寿命列于表 1 中。

从表中看出, 荧光寿命在 40-50 μs 范围, 因为 Eu^{2+} 离子内部的跃迁衰减约 10-100 μs 范围^[11]。 Eu^{2+} 浓度在 0.005-0.03 范围, 荧光寿命较长, Eu^{2+} 浓度为 0.1 时, 超过临

表 1 $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{P}_2\text{O}_5$

磷光体荧光寿命

Table 1 Fluorescence lifetime of $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{P}_2\text{O}_5$.

Eu ²⁺ 浓度x(M)	0.001	0.005	0.02	0.03	0.1
衰减系数 $\alpha(\times 10^{-3})$	2.2	2.0	2.0	2.0	2.1
寿命(μs)	45.4	50.0	50.0	50.0	46.6

界浓度, 相互作用增强, 引起超速能量转移, 产生浓度猝灭, 所以荧光寿命变短。

在一个初始的迅速衰减后, 余辉仍持续很长时间。肉眼能观察到亮光长达几小时之久。

余辉衰减曲线不是指数型的, 而是缓慢平坦的曲线。表 2 列出光激发停止 t 秒后余辉衰减情况。随着时间的延长, 衰减越来越慢。在不同晶格中 Eu^{2+} 的长余辉现象有资料^[8,10]作过分析。显然, 现在磷光体的这种长余辉现象主要不是 Eu^{2+} 离子激发态能级缓慢弛豫产生的, 可能是某种杂质引起晶格产生缺陷, 它与 Eu^{2+} 离子引入晶格有关, 缺陷具有空穴施主的性质, 空穴能迁移并重新复合或被俘获, 这种电荷形式的重新复合引起了 Eu^{2+} 离子发光。至于长余辉的本质与结构等具体形成原因, 我们尚待进一步研究。

表 2 $4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ 磷光体的余辉随时间变化
Table 2 Variation of fluorescence intensity of afterglow of $4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ phosphor with time

t (秒)	5	15	45	60	75	90	120	170	240	495	810	~1800
相对强度	68	30	17	9	7	6	5	4	3	2	1	1

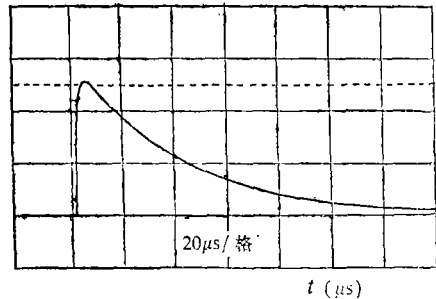


图 9 $4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ 荧光衰减曲线($20\mu\text{s}/\text{格}$)

Fig.9 Fluorescence decay curve of $4(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ ($20\mu\text{s}/\text{div.}$).

参 考 文 献

- [1] G.Blasse et al., *Phil Res.Repts.*, 23, 189(1968).
- [2] G.Blasse et al., *Phil Res.Repts.*, 23, 201(1968).
- [3] J.M.P.J.Verstegen., *J. Electrochem.Soc.Sol-stat Sci and Tech.*, 12, 1623(1975).
- [4] J.T.C.Van Kemenade et al., *Extended Abstract, No.607.E.C.S.Spring Meeting(1983)*.
- [5] 杨佩青等, *发光学报*, 10(3), 230(1989).
- [6] 洪广言等, *发光与显示*, 5(3), 82(1984).
- [7] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, p. 237 Chapter 34, "Chemistry and Physics of R-activated phosphors" by G.Blasse.
- [8] G.Blasse, *J of Solid State Chem.*, 62, 207(1986).
- [9] Victor Abruscato, *J.Electrochem.Soc.Sol stat.Sci.*, 118, 930(1971).
- [10] 李文连等, *发光学报*, 10(4), 311(1989).

STUDY ON SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTY OF EUROPIUM-ACTIVATED STRONTIUM ALUMINATE

Song Qingmei Huang Jinfei Wu Maojun

(Institute of Material Science, Fudan University)

Chen Jiyao

(Physics Department, Fudan University)

Received 2 July 1990

Abstract

The synthesis of $4(\text{SrEu})\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phosphor and the effects of the concentration of activator Eu, contents of B_2O_3 and P_2O_5 on fluorescence property were investigated.

The phosphors were prepared by solid state reaction of $\text{Al}(\text{OH})_3$, SrCO_3 , Eu_2O_3 and H_3BO_3 , firing in air at 1550°C for 3hr followed by flowing in $\text{H}_2\text{-N}_2$ at 1250°C for 3hr.

It was found that B_2O_3 and P_2O_5 influenced the luminescence brightness and emission spectra of the phosphor. The emission peak of phosphor shifted from 520nm to 490nm with adding H_3BO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in raw material. Meanwhile, the emission intensity was remarkably enhanced by adding $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ to starting material.

The results show that adding P_2O_5 to $4(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ leads to more effective energy transfer from 410 emitting center to 490nm one. The two bands might be originated from inequivalent Eu ions (Eu ions on different crystallographic sites)

In addition to the fast decay of phosphor ($\tau\sim 40\text{--}50\mu\text{s}$), the long fluorescence afterglow was also observed to last for a few hours.