

$MA\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 RE^{3+} 长余辉发光性质的研究

张天之 苏 锵 王淑彬

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土化学和物理开放研究室, 长春 130022)

摘要 研究磷石英结构碱土铝酸盐 $MA\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 RE^{3+} ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 的荧光及长余辉发光性质. 其发光由 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁产生. RE^{3+} 作为辅助激活离子, 提供合适的陷阱能级. 即使用 RE^{3+} 的特征波长激发, 在 $MA\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 RE^{3+} 的发光中也观察不到 RE^{3+} 的发光. 基于其荧光, 热释光, X-射线, 红外光谱等实验结果, 分析这一结构对稀土发光的影响, 并总结其发光规律.

关键词 稀土, 荧光, 热释发光, 长余辉, 陷阱

1 引 言

1968年, Palilla 等人^[1] 在研究 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 的发光过程中首次发现了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{em} = 520\text{nm}$) 的长余辉特性. 他认为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 的长余辉包括两个过程: 一是快速衰减过程, 此过程的寿命为 $10\mu\text{sec}$; 一是慢速衰减过程, 寿命为数分钟. 这一类型长余辉材料的发现引起了人们的极大兴趣, 因为这种材料不仅在发光性能和余辉时间上都超过传统的掺放射性物质 ^3H , ^{147}Pm 的长余辉材料—— $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}, \text{Co}$, 而且它避免了放射性物质对人体的危害^[2]. 随着这一类型长余辉材料研究的深入, 人们发现在 Eu^{2+} , Dy^{3+} 共掺杂的 SrAl_2O_4 中, Dy^{3+} 的加入能够有效的延长 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 的余辉寿命^[2-6], 使其寿命在 2000min 以上^[8].

为研究 $MA\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 RE^{3+} ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 的荧光及长余辉发光性质, 从结构角度解释其发光的变化规律, 并对现有的长余辉机理提出质疑, 提出更为合理的可能的机理, 为深入研究这一系列的长余辉材料的发光特性提供理论和实验依据.

2 实验部分

2.1 $MA\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 RE^{3+} 的制备

将原料 SrCO_3 , $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , BaCO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 稀土(Pm 除外)氧化物(99.9% ~ 99.999%)按化学计量比准确称量, 并加入1% ~ 5%的 B_2O_3 作为助熔剂, 于碳粉作为还原剂的气氛中, 1200°C 灼烧5小时. 所得产物经 X-射线粉末晶体衍射, 证明所得物分别为 MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , BaAl_2O_4 .

2.2 性能测试

1. X-ray 衍射实验所用仪器为 Rigaku D/max-B X-ray Diffractometer, 辐射源为 $\text{Cu}, \text{K}\alpha$ 线($\lambda = 0.15405\text{nm}$), 结果与 JCPDS 卡片完全符合.

2. 样品的发射和激发光谱由 Spex Fluorolog-2 Spectrofluorometer 测定, 激发源为 450W Xe 灯.

3. 热释光谱由北京核仪器厂出品的 FJ-427A VG 热释光计量仪测量得到.

预热温度: 20 , 测量温度: 0~250 , 退火温度: 20 , 加热速率: 2 /sec.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

对于碱土金属, 虽然同属于鳞石英结构^[9], 但其晶体结构存在明显差别: $MgAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+} 隶属于立方晶系, $CaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+} 和 $SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+} 隶属于单斜晶系, $BaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+} 隶属于六角晶系. 这使得碱土铝酸盐 $MAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+} 的发光及长余辉特性各不相同.

3.2 发射光谱

图1为碱土铝酸盐 $MAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的发射光谱和激发光谱. 可以看出, 发射光

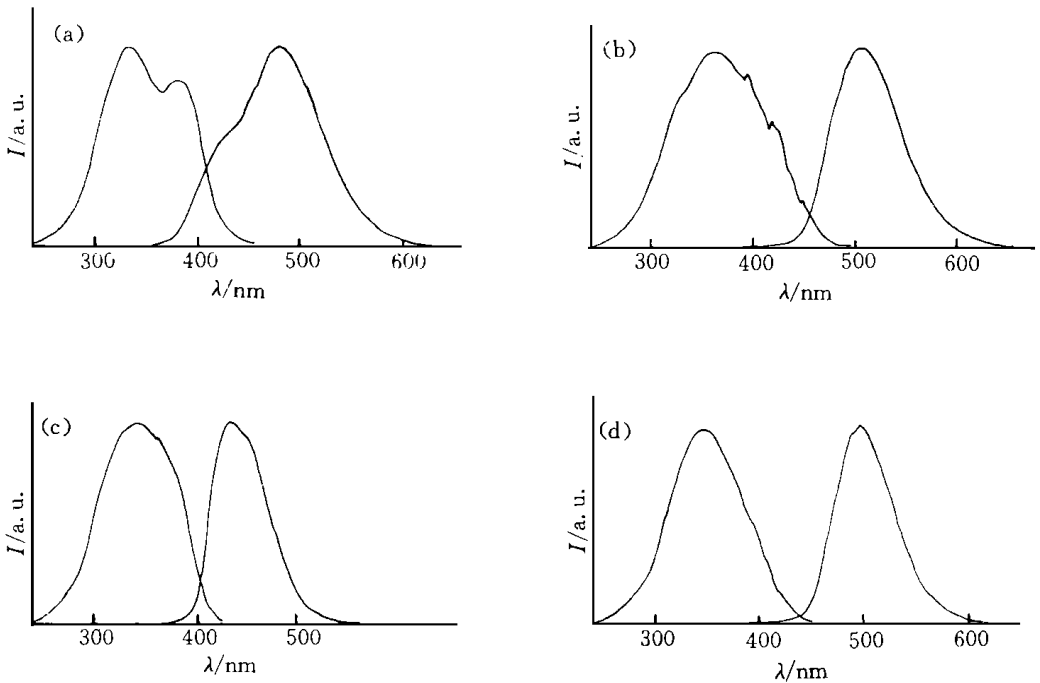


图1 碱土金属铝酸盐 $MAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的发射光谱和激发光谱

Fig. 1 The emission and excitation spectra of alkali-earth aluminates.

谱是 Eu^{2+} 的 4f-5d 宽带跃迁产生的, $MgAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $CaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $BaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的发射波长分别为 480nm, 438nm, 516nm, 500nm; 激发波长分别为: 335nm, 344nm, 355nm, 348nm. 并且不同辅助激活离子 (RE^{3+}) 的加入不会引起其荧光光谱波长的变化. 而且其波长并没有按照碱土金属原子序数 ($Mg < Ca < Sr < Ba$) 的递增而有规律的从短波向长波移动, 即发射波长 $MgAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+} < CaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+} < SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+} < BaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 而是

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+} < \text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+} < \text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+} < \text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} . 这是由于晶体结构影响的结果. 晶体结构不同, Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 等稀土离子取代碱土金属 M^{2+} 后所受的晶体场的作用力就不同. Sr^{2+} 与 Eu^{2+} 的半径相近, 价态相同, 所以当 Eu^{2+} 取代 Sr^{2+} 时, 对其晶体结构的影响不大. 而当 Eu^{2+} 分别取代 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 时, 半径的影响使其结构发生畸变, 则 Eu^{2+} 所受的作用力随之发生变化: $R_{\text{Eu}^{2+}} > R_{\text{Mg}^{2+}}$, Eu^{2+} 进入立方体的中心后, 导致晶格的膨胀, 而膨胀的结果使其在结构不改变的基础上, 减小了相互排斥力, 使发射波长相对向长波移动; $R_{\text{Eu}^{2+}} < R_{\text{Ba}^{2+}}$, Eu^{2+} 进入六角结构的中心后, 导致晶格的收缩, 缓解了引力的作用, 使发射波长相对向短波移动.

材料的发光效率与 Stocks 位移密切相关, Stocks 位移小, 发光效率高. 利用各种化合物的发射波长和激发波长计算, $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的 Stock 位移分别为 Mg: 9017.4cm^{-1} , Ca: 6238.7cm^{-1} , Sr: 8789.2cm^{-1} , Ba: 8735.6cm^{-1} , 发光强度的顺序应为: $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+} > \text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+} > \text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , 实验结果与计算值完全相符.

3.3 余辉机理讨论

目前解释 $\text{MAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 RE^{3+} 的热释光及余辉寿命的机理存在许多弊病:

(1) 认为 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 的加入提供合适的空穴陷阱, 且这个陷阱是由 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 的 $4f-5d$ 能级提供的^[3], 但是 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 的 $4f-5d$ 能级与 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 能级相去甚远, 根本谈不上两组能级之间的相互作用和能量传递.

(2) 认为稀土离子的加入是与 Eu^{2+} 发生相互作用, 在长余辉的过程中发生了价态的改变: $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^+$ 、 $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{4+}$ ^[1], 虽然 Pr, Nd, Dy 均存在四价态, 但是 Eu^+ 和 Ho^{4+} 、 Er^{4+} 目前还没有发现, 所以它们是否存在还是个问题.

(3) 认为陷阱能级的产生是由于 Dy^{3+} 取代 Sr^{2+} 的过程, 由于这种不等价取代产生了空穴陷阱, 空穴对 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁的电子的俘获速率是影响余辉长短的主要原因. Dy^{3+} 产生的空穴与 Eu^{2+} 的从高能级跃迁回低能级的电子在 Eu^{2+} 的基态能级发生复合 (即空穴俘获电子), 导致长余辉现象的产生^[7]. 但大家都知道, 发光是跃迁产生的, 既然 Eu^{2+} 的电子已经从高能级跃迁回低能级, 发光现象已经产生, 那么, 电子在低能级的行为 (即电子在低能级是否与空穴复合) 则与 Eu^{2+} 的发光行为没有关系.

(4) 认为 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 之所以能够延长 $\text{MAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 的余辉寿命, 是因为它们具有相近并且合适的电离能和 $f-d$ 能级差^[3]. 但是从大量的实验结果可以看出, Pr^{3+} 同样可以使余辉寿命延长, 仅这一点就足以反驳这种论证方法的片面性.

在此基础上, 我们认为解释长余辉现象的可能机理, 如图2所示. RE^{3+} 作为辅助激活离子, 它的加入改变了晶格的形状 (即使晶格发生畸变——由于 Eu^{2+} 的离子半径与 Sr^{2+} 的离子半径相近, 所以 Eu^{2+} 的加入对晶格的形状影响不大), 从而产生杂质能级 (缺陷能级) (C), 由于这种杂质能级主要是由固定离子 (RE^{3+}) 的加入产生的 (合成条件的影响所产生的杂质能级相对较少), 并且 RE^{3+} 取代 Sr^{2+} 导致空穴的生成, 所以缺陷能级为相对均匀的由空穴产生的施主能级. 这一能级位于 Eu^{2+} 的激发态能级 (B) 与基态能级

(A)之间. 当电子受激发从基态到激发态后(1), 一部分电子跃迁回低能级产生发光(2), 另一部分电子通过弛豫过程储存在缺陷能级中(3), 当缺陷能级中的电子吸收能量时, 重新受激回到激发态能级(B), 跃迁回基态能级(A)而发光. 长余辉时间的长短与储存在杂质能级(C)中的电子的数量及吸收的能量(热能)有关: 杂质能级中的电子的数量多, 余辉时间长; 吸收的能量多, 使电子容易克服陷阱能级与激发态能级之间的能量间隔(E_T), 从而产生持续发光的现象. 但并不是吸收能量的持续增加就会使余辉时间延长, 若足够的能量使杂质能级中的电子全部一次性返回激发态能级, 并不会有助于余辉时间的延长; 反之, 吸收的能量很小, 不足以使电子返回激发态能级, 也观察不到长余辉现象; 因此, 长余辉时间的长短取决于杂质能级中的电子的数量和其返回激发态能级速率, 长余辉的强度则取决于杂质能级中的电子在单位时间内返回激发态能级速率.

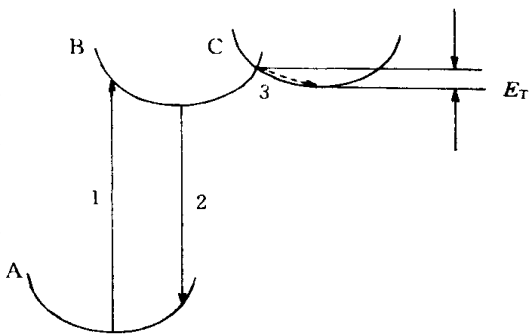


图2 热释光可能机理模型

Fig. 2 The possible mechanism model of thermoluminescence.

这一机理对解释不同稀土离子对余辉的影响同样可行: ① 不同稀土离子由于其原子序数, 电负性, 电离能等等在精细结构上的微小差别, 使它们取代 Sr^{2+} 的离子后, 产生的杂质能级的位置及有效性都是不同的, 所以在相同条件下, 它们的余辉时间也各不相同. ② 由于 Eu^{2+} 与 RE^{3+} 之间发生有效的能量传递, RE^{3+} 能级中的电子通过弛豫过程传递到 Eu^{2+} 的能级中, 从而导致 Eu^{2+} 的发射, 所以看不到 RE^{3+} 的发光.

3.4 热释光谱

图3给出了 $MgAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $CaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $BaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的热释光谱, 谱峰均已归一化. 可以看出, 四种物质都具备一定的陷阱能级, 得到能量后将陷阱能级中的电子重新激发到 Eu^{2+} 的激发态能级, 电子跃迁回低能级产生发光, 导致了长余辉现象. 但是四种物质的峰值温度各不相同, Mg: 59, Ca: 40, Sr: 46, Ba: 38. 理论上, 产生长余辉现象需要具备合适的陷阱能级, 能级太浅, 陷阱能级中的电子容易受激回到激发态能级, 导致余辉寿命短; 能级太深, 陷阱能级中的电子受激回到激发态能级需要较高的能量, 导致电子只能储存在陷阱能级中, 而不能返回 Eu^{2+} 的激发态能级. 所以在具备长余辉的能级范围内, 峰值温度越高, 激发所需的能量越高, 电子重新激发而产生发射的速率越慢, 则余辉时间越长. 但是对于 $MgAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 来说, 一是其发光很弱, 二是可能由于其陷阱较深, 电子不易跃迁回 Eu^{2+} 的激发态能级而产生发光, 所以肉眼观察不到显著的长余辉现象. $CaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $SrAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $BaAl_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的长余辉发光则满足理论的变化规律: $Sr > Ca \gg Ba$ (余辉时间).

3.5 长余辉特性

图4是 $MA_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的荧光衰减曲线. 通过曲线计算了在初始相对快速的衰

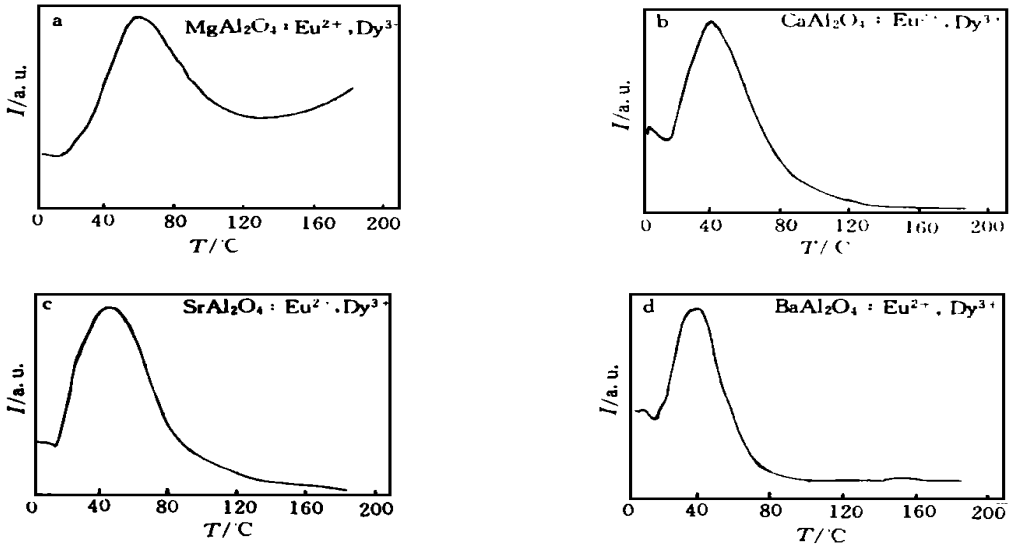


图3 碱土金属铝酸盐的热释光谱

Fig. 3 The thermoluminescence spectra of alkali-earth aluminate.

减阶段的余辉寿命, 得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} , $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} 的寿命分别为 0.956s, 0.588s, 0.941s, 0.576s。此结果从另一个角度解释了室温下可见余辉寿命不同的原因。应当指出, Eu^{2+} 激活的 MAl_2O_4 的发光虽然在发光强度和余辉时间上显著不同, 但是碱土磷石英结构铝酸盐都是有效的长余辉磷光体, 证明在它们的结构中都存在缺陷能级。

另外, RE^{3+} (Eu , Pm 除外) 作为辅助激活离子可以有效的延长 $\text{MAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$ 的寿命。其中以 Pr , Nd , Dy , Ho , Er 的作用显著, 余辉时间可达数小时。

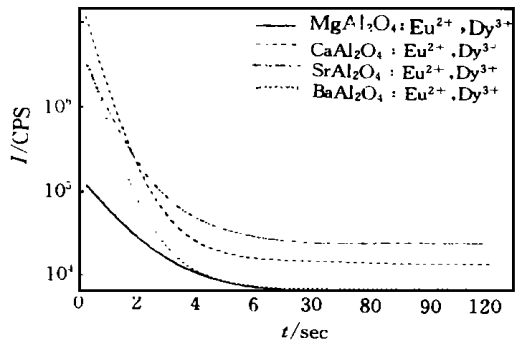


图4 碱土金属铝酸盐的荧光衰减曲线

Fig. 4 The after-glow curves of alkali-earth aluminate.

参 考 文 献

- [1] Palilla F C, Luvine A K, Tomkus M R. J. Electrochem. Soc., 1968, **115**(6): 642.
- [2] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N *et al*, J. Electrochem. Soc., 1996, **143**(8): 2670.
- [3] Tang Mingdao, Li Changkuan, Gao Zhiwu *et al*, Chin. J. Lumin., **16**(1): 51 (in Chinese).
- [4] Nakazawa E, Mochida T. J. Lumin., 1997, **72-74**: 236.
- [5] Yamamoto H, Matsuzawa T. J. Lumin., 1997, **72-74**: 287.

- [6] Abbruscato V. J. *Electrochem. Soc.*, 1971, **118**(6): 930.
[7] Ia Weiyi, Yuan Huabiao, Lu Lizhu *et al.*, *J. Lumin.*, 1998, **76&77**: 424.
[8] Ding Lanfang, Jiang Xueyin, Zhang Zhilin *et al.*, *Chin. J. Lumin.*, 1989, **10**(3): 264.
[9] Glasser F P, Dent Glasser L S. *J. American Ceramic Soc.*, 1963, **46**(8): 377.

LUMINESCENT PROPERTIES OF $MA_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+}

Zhang Tianzhi Su Qiang Wang Shubin

(*Laboratory of Rare-Earth Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022*)

Abstract

The luminescent and long phosphorescent properties of $MA_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ 、 RE^{3+} ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$; $RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) with distorted stuffed tridymite were researched. The luminescence attributed to the $4f-5d$ transition of Eu^{2+} . The incorporation of RE^{3+} ion into the $MA_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ system was as the auxiliary activator which provided the proper trapping levels. We could not see the luminescence of RE^{3+} though excited with the characteristic excitation wavelength of RE^{3+} . We analysed the luminescent and long phosphorescent properties of this type of host codoped with rare-earths, and made the conclusion that Pr, Nd, Dy, Ho, Er could effectively prolong the life-time of $MA_2O_4 \cdot Eu^{2+}$ system. The long phosphorescent rule is $Sr > Ca \gg Ba$.

Key words rare-earth, phosphorescence, thermoluminescence, long phosphorescence, traps