Jun., 2009

文章编号: 1000-7032(2009)03-0399-06

Sr_{1-x} Ba_x Al₂ O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 磷光体的 制备及其发光特性

廖峰,王银海*,胡义华,柳成,陈雪花 (广东工业大学物理与光电工程学院,广东广州 510006)

关键词:固相法;光致发光;铝酸锶;长余辉

中图分类号: 0482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

随着现代社会经济高速发展的同时,人们对环保的意识愈来愈重视,因而环保、节能的绿色材料也越来越受到人们的关注。而长余辉发光材料就是一种储能、节能的光致发光"绿色"光源材料,能把吸收的自然光等储存起来,在较暗的环境中呈现出明亮的可见光,具有指示照明和装饰照明的作用,有非常广泛的应用前景。

早在 1968 年, Palilla 等^[1] 报道了 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 长余辉特性,进入20 世纪 90 年代,唐明道^[2] 和肖志国^[3] 等又对 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 进行了详细研究并发现了 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 为代表的多种稀土离子共掺杂的碱土铝酸盐发光材料。目前,以Eu²⁺ 为激活剂的碱土铝酸盐以发光效率高,余辉时间长,化学性质稳定,无放射性污染等优点占据着长余辉材料研究的主流地位。在制备材料技术方面,长余辉材料的制备方法有很多,目前主要的制备方法有高温固相法、化学沉淀法、水热合成法、燃烧合成法、微波法、溶胶-凝胶法等。其中高

温固相法是工业上使用的较成熟的合成方法,该方法工艺简单,成本较低,适合大规模生产。

在材料性能研究方法方面,元素替代是一种研究材料性能随替代元素发生变化的常用方法,而且钡与锶属于同族元素,外层电子结构基本相同,因此本实验用 Ba^{2+} 掺杂,逐渐替代 Sr^{2+} 离子,采用高温固相法,在制备的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 磷光体的实验条件基础上,制备 Sr_{1-x} $Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x=0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0)样品。同时对样品分别进行了 X 射线衍射、光致发光、热释光谱等测试分析,讨论了其晶体结构、发射光谱、余辉时间随着元素替代所产生的变化。

2 实 验

2.1 磷光体的制备

将原料 $SrCO_3$ (分析纯), $BaCO_3$ (分析纯), Al_2O_3 (分析纯), Eu_2O_3 (99.9%), Dy_2O_3 (99.9%), H_3BO_3 (99.9%)按化学计量比准确称量,添加适量的 H_3BO_3 作为助熔剂,在玛瑙研钵中充分研磨混合后,装入刚玉小舟中。放入高温管式炉,在

收稿日期: 2008-08-16; 修订日期: 2008-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(20671022,20871033)资助项目

作者简介:廖峰(1981-),男,湖北黄冈人,主要从事长余辉发光材料的研究。

E-mail: ciac_liaofeng@ yahoo. com. cn

*:通讯联系人; E-mail: yhwang@gdut.edu.cn, Tel: (020)39322260

7 ℃/min左右的升温速率下于 N_2 气氛中加热到 1 200 ℃并保温 1 h。然后缓慢升至 1 350 ℃并在 弱还原气氛中(10% H_2 和 90% N_2)保温 4 h,随炉 冷却后粉粹即可得到磷光体(其名义组分为 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x=0,0.2,0.4,0.6, 0.8,1.0)的样品。

2.2 磷光体结构和性能测试

用 MSAL-XD-3 型号 X 射线衍射仪对样品进行物相结构测定,其测试条件是辐射源为 Cu K α 线(λ = 0.154 06 nm),管压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描速度 4°/min,2 θ 测试范围从 10°~80°。用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪测量样品的激发和发射光谱。用北京核仪器厂 FJ27A1 型微机热释光剂量计对样品进行热释光谱分析,采用 1 $^{\circ}$ C/s的升温速率,在 27~300 $^{\circ}$ C 的温度范围内对样品进行热释光检测。并用此设备在室温 27 $^{\circ}$ 测试该系列样品的余辉衰减,是在样品经普通的日光灯激发 2 min 之后进行测量。

3 结果与讨论

3.1 发光粉体的晶体结构

为了研究样品的晶体结构,我们分别对不同 钡掺杂量的样品做了 X 射线衍射测试,结果如图 1 所示。

从图 1 中我们可以看出,当 x=0 时,样品的 XRD 衍射结果与 JCPDS 标准卡片(34-0379)完全 吻合,其晶体结构为单斜晶系 $SrAl_2O_4$,属 $P2_1$ 空间群,晶格常数为 a=0.844 2 nm, b=0.882 2 nm,c=0.516 0 nm, $\beta=93.415$ °。在样品中我们掺入了约 1%的 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 稀土元素, X 射线衍

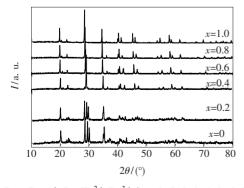


图 1 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x = 0, 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8, 1, 0)样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Sr_{1-x} Ba_x Al_2 O_4$: Eu^{2+} , $Dy^{3+} (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)$

射结果说明少量 Eu2+和 Dy3+存在对样品晶体结 构没有影响,也没有发现其它相存在。当x = 0.2时,其 XRD 图的衍射峰与 x=0 时的衍射峰完全 一致, 材料仍然为 SrAl, O4 单斜晶系结构, 但峰 位有稍微向低角方向移动。当x = 0.4, 0.6, 0.8,1.0 时,这四个样品的 XRD 图基本相同,但它们 并不是SrAl₂O₄结构的衍射特征峰,我们把其中 钡含量x=1的样品与标准卡片比较,发现该样品 的特征衍射峰与 JCPDS 标准卡片(17-0306)完全 吻合,其晶体结构为BaAl,O4 六角形结构,晶格常 数 a = b = 1.044 nm, c = 0.8794 nm, 但随 Ba 含量 的不同衍射峰的位置发生了一定的移动。因此, 当钡掺量为x=0~1.0,所得样品分两类结构,其 中钡掺量 x = 0, 0.2 的样品晶体结构是 $SrAl_2O_4$ 单斜结构,钡掺量 x = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 的样品是 BaAl,O4六角结构。

前面我们说到,在钡掺杂量 x 在 0~1 整个变化的过程中,每类结构的 XRD 图所对应的衍射峰位并不是固定不变,而是都向 2θ 角减小方向略有偏移,这说明随着钡离子的掺入,每个衍射峰位所对应的晶面间距发生变化。我们以 BaAl₂O₄ 结构中的(202)晶面为例,根据布拉格方程^[3]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

(其中, λ 为入射 X 射线的波长, θ 为相应衍射峰 所对应的衍射角,d 为对应的晶面的面间距),通过计算得出(202)晶面的面间距与钡掺量 x 的关系如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,随着钡离子掺量的增加,晶面的面间距 d 也逐渐增大。我们知道 Ba^{2+} 离子半径大约为 0.134 nm, m Sr^{2+} 离子半径为 0.112 nm [4,5],

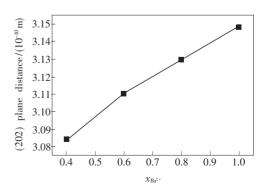


图 2 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 样品中钡含量 x 与(202) 面间距之间的关系

Fig. 2 Relation between (202) plane distance and the content of Ba^{2+}

因而 Ba²⁺离子进入晶格替代 Sr²⁺离子后,会导致 晶格膨胀,从而导致晶面间距的增加。实验结果 也有力地说明在我们的高温反应中,Ba²⁺作为一种替代离子进入了晶格中。

从 X 射线衍射图中我们还可以看出,随着钡对锶的取代,相应的材料的晶体结构从铝酸锶的单斜结构转变到铝酸钡的六角结构,没有出现这两种结构同时存在的的状况。这显示在离子替代过程中相结构变化的不连续性。由于钡的离子半径比锶的离子半径大,少量钡替代锶的时候材料仍然保持原来的晶体结构,但当替代量达到一定程度时(如在我们的实验中为 x = 0.4),材料转变为高对称性的铝酸钡六方结构。

3.2 发光粉体的光致发光特性

为了分析样品最佳激发波长我们选择钡掺量 x = 0,0.2 的样品测量了该样品的激发光谱。在 发射波长为 510 nm 的条件下的激发光谱如图 3 所示。

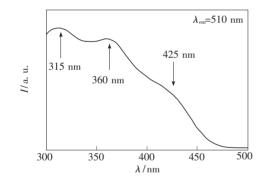


图 3 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x=0, 0.2) 样品的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x = 0, 0.2)

从激发光谱中我们可以发现,激发谱为从300~450 nm 范围内的一个宽的激发带,在315,360,425 nm 处各有一个激发峰。结果说明样品最有效的激发波长为315 nm 或360 nm 的紫外光,但在300~450 nm 范围的光都能有效激发材料发光,所以该材料可以在太阳光或者日光灯下得到有效的激发。

图 4 是钡含量 x = 0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 的样品在激发波长 360 nm 条件下的发射光谱。

钡掺杂量 x = 0 的样品的发射光谱峰值位于 515 nm 处的宽带光谱,这是典型的 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁的宽带发射[5,6]。随着 Ba^{2+} 离子掺量的增

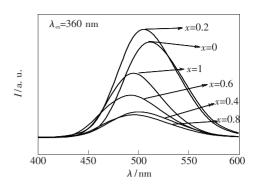


图 4 $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ba}_{x}\operatorname{Al}_{2}\operatorname{O}_{4}$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x=0,0.2,0.4,0.6, 0.8,1.0) 的样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x=0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0)

加,所得样品的发射光谱峰位有所偏移。

图 5 显示发射谱的波长随钡离子含量的变化 关系。x = 0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 对应的发射 峰位分别为 515,509,505,500,497,494 nm。当样 品晶体结构为 $SrAl_2O_4$ 单斜晶系,即 x < 0.4 时,随 着 x 值增大,样品发射波长从 515 nm 逐渐减小。 当 x 从 0.4 增大到 1.0,样品晶体结构为 BaAl₂O₄ 六角形结构时,样品发射波长仍旧逐渐减小至 494 nm, 因此, 随着 Ba 离子掺量 x 在 0~1.0 整个 变化过程中,样品的发射波长是从515 nm 向494 nm 的短波方向偏移。发生这种蓝移现象可能是 由于 Sr²⁺ 离子半径(0.112 nm) 小于 Ba²⁺ 离子半 径(0.134 nm),在我们的 BaAl₂O₄ 六角形结构样 品中有一部分 Sr2+ 离子替代 Ba2+ 离子进入晶格, 则会导致晶格收缩,因而可能导致发射波长向短 波方向偏移, Ryu 等[7]在研究时也观测到类似的 结果。

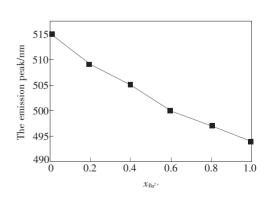


图 5 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x = 0, 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8, 1, 0)样品的发射波长峰位的偏移

Fig. 5 The shift of the emission peak of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dv^{3+} (x = 0, 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8, 1, 0)

3.3 热释光谱与余辉衰减分析

为了研究两种晶格结构中的陷阱能级深度与 余辉时间的关系,我们对样品做了热释光谱测试, 在测试前对每个样品用普通日光灯激发2 min,其 热释发光光谱如图6 所示。

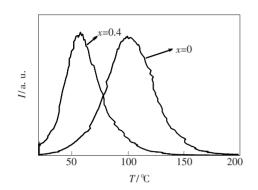


图 6 $\operatorname{Sr}_{1-x}\operatorname{Ba}_x\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x=0,0,4) 的样品的热释光谱

Fig. 6 Thermolumine scence spectra of the $\rm Sr_{1-x}\,Ba_xAl_2\,O_4$: $\rm Eu^{2+}$, Dy $^{3+}$ (x=0 , 0.4)

图 6 显示了 x = 0 的铝酸锶结构样品和 x = 0.4的铝酸钡结构样品的热释光谱。从图中我们 可以发现对干铝酸锶结构样品热释光峰对应温度 大约在101 ℃,而铝酸钡结构的样品热释光谱的 峰位大约在56℃。我们知道热释光是用来测量 样品中被陷阱能级捕获的电子或空穴在释放过程 中的发光现象,热释光峰在一定程度反应了陷阱 能级深度。结果说明 SrAl₂O₄ 结构中的陷阱能级 深度比 BaAl, O, 结构中的陷阱能级深度要深[8], 而陷阱能级深度又决定着长余辉材料的余辉寿 命。因为从理论上讲,产生长余辉需要具备合适 深度的陷阱能级,能级太深,陷阱中电子需要较高 能量激发才能回到激发态,能级太浅,陷阱能级中 电子容易受激回到激发态,两种情况都会导致余 辉时间短[8~10]。为了比较到底哪种结构中的陷 阱能级深度更加有助于长余辉材料的余辉寿命, 我们把样品在目光灯照射 2 min 后放在暗室测量 其余辉特性。图7是室温27℃测量的两种不同 结构样品的余辉衰减曲线。

从图 7 的余辉衰减曲线可以看出,样品的衰减过程均是由开始的快衰减过程和其后的慢衰减过程组成,这与文献中报道的结果一致[11]。当钡掺杂量 x=0 时的样品的初始亮度最高,余辉时间最长,随着钡掺杂量 x 值的增加,样品初始亮度开

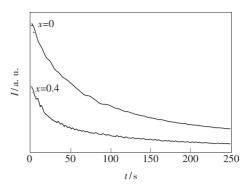


图 7 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} (x = 0, 0, 4) 样品的余辉 衰减曲线

Fig. 7 Afterglow decay curves of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dv^{3+} (x=0,0.4)

始降低,余辉时间也开始变短。当x=0.4时,此时样品晶体结构已经发生改变,由之前的 SrAl₂O₄结构开始变为六角晶系 BaAl₂O₄结构,余辉时间和亮度也开始急剧减弱。产生这种现象的原因除了 BaAl₂O₄结构中样品的陷阱能级深度相对 SrAl₂O₄结构的较浅以外,还有一个原因可能是由于 Eu²⁺离子半径(0.109 nm)与 Sr²⁺半径(0.112 nm)相当但小于 Ba²⁺离子半径(0.134 nm),那么在相同条件下,Eu²⁺离子相对较难进入 BaAl₂O₄晶格中替代 Ba²⁺离子,因此在 BaAl₂O₄晶格中,Eu²⁺离子形成的发光中心数目相对较少,从而导致余辉时间相对 SrAl₂O₄结构变短,亮度也相对变弱。

4 结 论

研究了长余辉发光材料 Sr_{1-x} $Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 的晶体结构和发光性能,探索了材料的结构和性能随 x 的变化。主要结论有:(1)随着 Ba^{2+} 离子掺杂量 x 从 0 增大到 1, Ba^{2+} 离子逐渐替代了 Sr^{2+} 离子,在 x=0.4 时,样品晶体结构由 $SrAl_2O_4$ 单斜晶系转变为 $BaAl_2O_4$ 六角晶系,而且随着钡对锶的取代,两种晶体结构的晶格常数都发生了一定的膨胀;(2)当 Ba^{2+} 掺量 x 从 0 增大到 1 时,对应的样品的发射波长从 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 的 515 nm 逐渐蓝移到 $BaAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 的 515 nm 逐渐蓝移到 $BaAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 的 494nm;(3)通过余辉衰减和热释光谱分析, $SrAl_2O_4$ 结构的样品的热释峰对应温度比 $BaAl_2O_4$ 结构的

余辉性能也比 BaAl, O4 结构的优异。

参考文献:

- [1] Palilla F C, Levine A K, Tamkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MA1₂O₄ activated by divalent europium [J]. J. Electrochem. Soc., 1968, 115(6):642-644.
- [2] Tang Mingdao, Xu Shaohong. The study on long persistence of SrAl₂O₄: Eu²⁺[J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1995, **16**(1):51-56 (in Chinese).
- [3] Xiao Zhiguo. Long Persistence Luminescence Materials and Products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005, 99-188 (in Chinese).
- [4] Lu Xingdong, Shu Wangen, Huang Kelong. Effect of SrO/A₁₂O₃ ratio on phosphorescence of SrA1₂O₄: Eu, Dy [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(6):673-678 (in Chinese).
- [5] Zhang Tianzhi, Su Qiang, Wang Shubin. Luminescent properties of MAl_2O_4 : Eu²⁺, Dy³⁺[J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 1999, **20**(2):170-175 (in Chinese).
- [6] Li Jianyu. Rare Earth Luminescent Material and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:101-139 (in Chinese).
- [7] Ryu H, Singh B K, Bartwal K S. Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺[J]. *Physica* B, 2008, **403**(1):126-130.
- [8] Sun Jiayue, Du Haiyan. Solid Luminscence Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 418-422 (in Chinese).
- [9] Chang Chengkang, Yuan Zhaoxin, Mao Dali. Eu²⁺ activated long persistent strontium aluminate nanoscaled phosphor prepared by precipitation method [J]. J. Alloys and Compounds, 2006, 415(1-2):220-224.
- [10] Sato K, Komuro S, Morikawa T, et al. Long afterglow characteristics of thin film phosphor fabricated by laser ablation [J]. J. Crystal Growth, 2005, 275(1-2):e1137-e1141.
- [11] Liu Cheng, Wang Yinhai, Hu Yihua, et al. Synthesis and luminescence properties of Sr_xCa_{1-x}Al₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺[J]. J. Functional Materials (功能材料), 2007, **38**(A01):124-127 (in Chinese).

Preparation and Luminescence Properties of $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+}

LIAO Feng, WANG Yin-hai, HU Yi-hua, LIU Cheng, CHEN Xue-hua (School of Physics and Optoelectronic Engineering, GuangDong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The long afterglow photoluminescence materials have the particular properties storing light energy and glowing slowly at dark circumstances. That is, the materials can absorb the visible lights, store the energy, and then release the energy as the visible lights. Particularly, alkaline earth aluminates doped with rare earth ions have excellent luminescence properties such as high brightness, no radiation, safety, long duration, and environmental capability, resulting in its wide applications in many fields.

In this paper, $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$: Eu^2 , Dy^3 (x=0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0) phosphors were synthesized in a reducing atmosphere by high temperature solid state method at 1 350 °C with H_3BO_3 as flux. The phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that crystal structure of the phosphors is the monoclinic phase of $SrAl_2O_4$ when x < 0.4 and the hexagonal phase of the $BaAl_2O_4$ when $x \ge 0.4$. The lattice plane distances of the phosphors increase with the content of Ba^{2+} , which could be explained that Ba^{2+} ion radius is bigger than that of Sr^{2+} ion. The crystal lattice expands with barium ion substitution for strontium ion.

Photoluminescence experiments were carried out to study luminescence properties of the phosphors under the excitation of UV. The results showed that the peak of the emission spectra shifts from 515 nm to 494 nm with the x changing from 0 to 1.0. The blue shift phenomenon could be explained by the crystal field effect, which is affected by different coulomb attractive forces due to Ba^{2+} ion doping in the host lattice. Long afterglow properties were investigated by thermoluminescence. Thermoluminescence measurements showed that trap energy level of the $\mathrm{SrAl_2O_4}$ crystal structure is deeper than that of $\mathrm{BaAl_2O_4}$. The afterglow decay measuring showed that the phosphors of $\mathrm{SrAl_2O_4}$ crystal structure have the more superior afterglow performance than that of $\mathrm{BaAl_2O_4}$.

Key words: solid state method; photoluminescence; strontium aluminate; long afterglow

CLC number: 0482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2008-08-16

欢迎订阅 欢迎投稿 《光学 精密工程》(月刊)

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版 社出版。由国内外著名科学家任顾问,陈星旦院士任编委会主任,国家科技部副部长曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位,集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和创新技术。本刊自2007年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

本刊获奖:

中国精品科技期刊

中国科学技术协会择优支持期刊

中国百种杰出学术期刊

第一届北方优秀期刊

吉林省双十佳期刊

国内检索源:

中国科技论文统计源期刊

中国学术期刊(光盘版)

万方数据系统数字化期刊

台湾华艺中文电子期刊网

中国科学引文数据库

中国物理文献数据库

中国期刊网

地址:长春市东南湖大路3888号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176855

传 真: (0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ ciomp. ac. cn

gxjmgc@ sina. com

http://www.eope.net

国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compendex)

《美国化学文摘》(CA)

《英国 INSPEC》(SA)

《俄罗斯文摘杂志》(PЖ)

《美国剑桥科学文摘》(CSA)

中文核心期刊要目总览(北大)

中国学术期刊综合评价数据库

中国光学与应用光学文摘

中国科学期刊全文数据库

中国光学文献数据库

中国学术期刊文摘

中国物理文摘

国内邮发代号: 12-166

国外发行代号: 4803BM

定 价: 50.00 元/期

帐 户: 中国科学院长春光学

精密机械与物理研究所

银 行:中行吉林省分行营业部

帐 号: 220801471908091001