

文章编号: 1000-7032(2009)04-0554-05

温度对长余辉发光玻璃发光性能的影响

吕 昊¹, 刘爱梅¹, 熊平凡¹, 易熙农¹, 张希艳²

(1. 孝感学院 物理系, 湖北 孝感 432000; 2. 长春理工大学 材料系, 吉林 长春 130022)

摘要: 在还原气氛下, 制备了稀土 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 掺杂的铝硅酸盐长余辉发光玻璃。分析了不同温度对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy 发光玻璃的余辉发光的影响, 比较了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 发光玻璃的余辉发光的时间积分强度。结果表明: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 长余辉发光玻璃的发射光谱存在 455, 515 nm 两个发射峰值, 并且其余辉衰减正比于 $t^{-0.8}$ 。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 长余辉发光玻璃余辉发光时间积分强度在 150 K 附近开始增加, 并在 275 K 达到最大; Dy^{3+} 离子是造成空穴陷阱的主要原因。

关键词: 长余辉发光玻璃; 时间积分强度; 余辉衰减

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.-m

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

铝酸盐长余辉发光是由 Palilla 等^[1] 和 Abbruscato^[2] 首先观察到的, 这种材料近年来发展迅速, 引起了人们相当的重视。 Eu^{2+} 激活的尖晶石型碱土金属铝酸盐由于亮度高、余辉长、不含放射性元素, 而被广泛应用^[3~11]。然而, 晶体材料很难以单晶形式制成足够大的平板, 实际上, 长余辉发光晶体材料通常以多晶块状或粉末形式存在, 由于颗粒的形状和大小不均匀, 所以它们的应用领域就受到限制。玻璃由于均匀、透明, 并且易于加工成各种形状, 例如纤维和大尺寸平板, 而且玻璃中可以掺杂较高浓度的稀土激活离子, 所以玻璃就成为长余辉发光材料的良好基质材料, 长余辉发光玻璃可以用于激光、光学放大器、光通讯、储能和显示等领域^[12~14]。

虽然国内外对长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 进行了大量的研究, 但是关于其物理机制问题的研究目前还是比较少。由于光载流子在材料中以空穴形式存在, 因此很多研究主要致力于 Dy^{3+} 和空穴陷阱关系上。 Matsuzaw 等^[15] 和 Ohta 等^[16] 对长余辉材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 的发光机制提出了两种假设: 一是, Dy^{3+} 捕获材料中的空穴; 二是, 由于电荷补偿, Dy^{3+} 诱导形成空穴陷阱与

Sr^{2+} 的空位相关。但是, 到目前为止没有直接的实验证据来证明这两种假设的正确性, 因此很难表明空穴陷阱是否和长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 有关。

本文通过对不同温度下的长余辉发光玻璃 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 性能分析, 从而说明温度对长余辉发光玻璃 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 余辉发光时间积分强度的影响, 并且初步讨论了 Dy^{3+} 与空穴陷阱之间的关系。

2 实 验

2.1 稀土掺杂长余辉发光玻璃样品组成的确定

稀土铈、镨掺杂的铝酸锶 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$) 发光粉具有很好的长余辉发光性能, 因此实验选择铝酸盐玻璃体系作为基质组成。为了获得较高的发光性能, 应使玻璃的组成与铝酸盐尽量接近。 Al_2O_3 是玻璃中间体氧化物, SrO 和 CaO 都是网络修饰体氧化物, 因此, 与铝酸锶接近的组成在通常条件下很难形成玻璃。为获得透明稳定的玻璃, 需在玻璃中引入一定量玻璃形成体氧化物 SiO_2 , 提高玻璃的形成能力。然而这样的玻璃组成其熔点会相当高, 为了降低玻璃的熔融温度, 添加助熔剂氧化物如 BaO , ZnO 和 Na_2O 等, 降低玻璃的高温粘度和熔融温度。玻璃的组成如表 1 所示。

收稿日期: 2008-04-14; 修订日期: 2009-02-17

基金项目: 湖北省教育厅科研项目(Q200726002)资助

作者简介: 吕昊(1976-), 男, 江苏徐州人, 主要从事光学材料的研究。

E-mail: kuerlvhao@yahoo.com.cn, Tel: (0712)2345441

表1 玻璃的组成

Table 1 The components of glass %

组成	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	BaO	ZnO	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
No. 1	30	30	27	5	2	5	1	-
No. 2	30	30	25	5	2	5	1	2

2.2 试样制备

实验所用原料 SiO₂, Al₂O₃, ZnO, H₃BO₃, CaCO₃, SrCO₃ 和 Na₂CO₃ 均为分析纯试剂, 稀土氧化物为 Eu₂O₃ 和 Dy₂O₃ (99.99%)。按表1精确称量原料。将称好的配合料进行充分混合后装入铂金坩埚中。由于在空气气氛下制备的玻璃均不具备发光性能, 但是经过还原气氛处理后, 具有发光现象^[17], 其激发光谱和发光光谱均是 Eu³⁺ 的 D_i (i = 0, 1) → F_j (j = 0 ~ 4) 跃迁的典型光谱。因此, 将配合料在 1 200 ~ 1 400 °C 的高温下于还原气氛中熔化 2 h, 熔化好的玻璃用铂金搅拌器搅拌, 浇注出炉。并在 700 °C 下退火以便消除应力。所有样品经研磨和抛光后用于性能表征。

为了探测长余辉发光, 我们采用紫外光(氘灯, 波长 200 ~ 600 nm)对样品 No. 1 和 No. 2 进行照射 30 min 后, 然后每间断 1 min 再照射 10 min, 采用硅光电二极管和带通滤波器接收来自样品的长余辉发光和热释光, 最后通过 CCD 探测器获得余辉发光光谱。

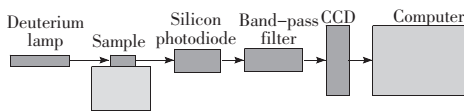


图1 样品余辉发光光谱测试示意图

Fig. 1 Testing schematic diagram of afterglow luminescence spectra of the samples

3 结果与讨论

图2为样品 No. 2 在 20 ~ 320 K 不同温度的余辉光谱。从图中可以看出, 样品的发光带的峰值大约在 455, 515 nm (激发波长为 400 nm) 处, 在 515 nm 发光带主要是由于 Eu²⁺ 的 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 的电偶极跃迁造成的^[18]。450, 520 nm 发光带的产生主要是处于不同结构铝酸盐中 Eu 离子的发射^[19]。在 450 nm 发光带处, 主要是由于氧离子到 Eu³⁺ 的电荷转移造成的^[20]。

图3为样品 No. 2 在不同温度下的余辉延迟特性, 从图中可以看出, 随着温度的降低, 样品的

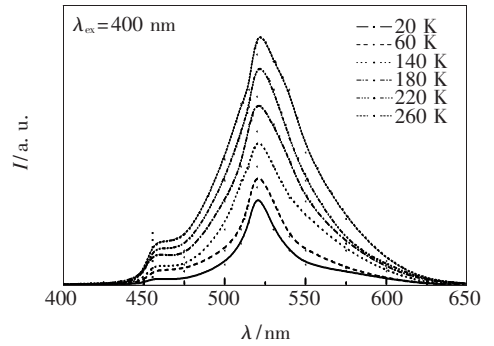


图2 不同温度下 SrAl₂O₄: Eu, Dy 的余辉光谱
Fig. 2 Afterglow spectra of SrAl₂O₄: Eu, Dy at different temperatures

余辉强度减弱, 这说明样品的余辉强度和温度是密切相关的。另一方面, 余辉延迟特性曲线表明该特性并不能够采用单一指数函数方程来表示, 但是我们可以利用光强衰减公式 $I(t) = I_0 t^{-n}$ ^[21] (其中, I₀ 是初始光强, I(t) 为任意时间 t 时刻的光强, n 为指数) 来说明余辉延迟特性。对于相同的 n, 光强随着时间的增加而减弱; 对于相同的时间, 光强随着 n 的增加而减弱, 这个结果表明余辉特性主要是由于样品中空穴缺陷和捕获电子对的隧道复合而引起的。在实验中, 我们发现温度在 20 ~ 320 K 时, n 的值大约为 0.8。

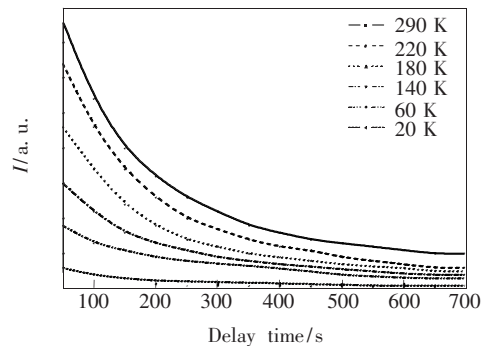


图3 不同温度下 SrAl₂O₄: Eu, Dy 的余辉延迟特性
Fig. 3 Afterglow decay profiles of SrAl₂O₄: Eu, Dy at different temperatures

图4给出了样品 No. 2 在不同温度下 SrAl₂O₄: Eu, Dy 发光玻璃的余辉发光的时间积分强度(曲线3)和荧光强度(曲线1), 其中曲线2为发光玻璃的热释发光曲线, 主要用来与曲线1及曲线3进行对比。从曲线3中可以看出, 在温度为 10 ~ 100 K 范围内, 随着温度升高, 余辉发光的时间积分强度降低; 当温度高于 100 K, 余辉发光的时间积分强度开始逐渐上升, 大约在 275 K 附近达到

最大。但是对于荧光强度而言,随着温度的升高而逐渐降低。因此,可以看出,温度对余辉时间积分强度和荧光强度的影响是不同的。一方面,余辉衰减是正比于 $t^{-0.8}$,并且在 275 K 附近出现最大峰,这主要是因为 Eu^{2+} 作为激活剂,其发光 $4f^65d$ 状态到 $^8S_{7/2}$ 的跃迁所致,三价的 Dy^{3+} 离子起空穴陷阱的作用,而发光的长余辉现象正是由于这些空穴陷阱的存在。另一方面,当紫外光照停止后,空穴再次被热激发,并释放在价带中。空穴迁移到被激发的 Eu^{1+} 上,并被捕获,从而再次产生余辉。

图 5 给出了样品 No. 1 和样品 No. 2 在不同温度下 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (实线) 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ (虚线) 发光玻璃余辉发光的时间积分强度曲线的比较图。从图中可以看出,在 275 K 时,样品 No. 2 余辉发光的时间积分强度要高于样品 No. 1,这主要是由于 Dy^{3+} 掺杂引起的。由于 Dy^{3+} 的掺杂,在 275 K 附近增加了空穴陷阱数,从而导致了余辉

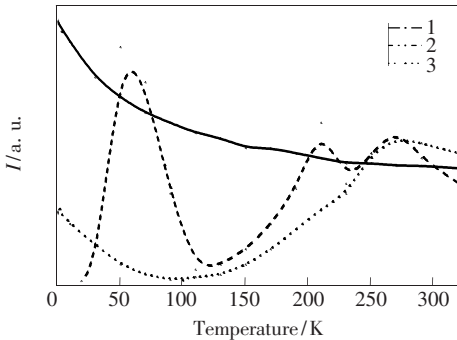


图 4 不同温度下 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 发光玻璃的余辉发光的时间积分强度(曲线 3)和荧光强度(曲线 1)

Fig. 4 The time-integrated intensity of afterglow (Curve 3) and the fluorescence intensity (Curve 1) of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ afterglow glass at different temperatures

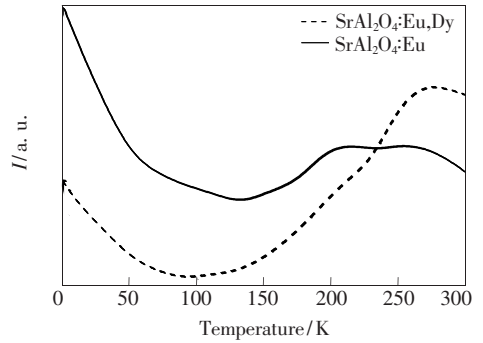


图 5 不同温度下 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 发光玻璃的余辉发光的时间积分强度曲线

Fig. 5 Curves of the time-integrated intensity and the fluorescence intensity of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ afterglow glass at different temperatures

发光的时间积分强度的增大。

4 结 论

在还原气氛下,制备了稀土 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 掺杂的铝硅酸盐长余辉发光玻璃。并分析了不同温度对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 发光玻璃的余辉发光的影响,比较了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 发光玻璃的余辉发光的时间积分强度。对于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 发光玻璃而言,其发光带大约在 455, 515 nm 处,在 515 nm 发光带主要是由于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 的电偶极跃迁造成的。450 ~ 520 nm 发光带的产生主要是处于不同结构铝酸盐中 Eu^{2+} 离子的发射。在 450 nm 发光带处,主要是由于氧离子到 Eu^{3+} 的电荷转移造成的,并且其余辉衰减是正比于 $t^{-0.8}$ 。通过比较 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 发光玻璃的余辉发光的时间积分强度,由于 Dy^{3+} 的掺杂,从而增加了空穴陷阱数,导致了余辉发光的时间积分强度的增大。

参 考 文 献:

- [1] Pallila F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAl_2O_4 activated by divalent europium [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**(6):642-644.
- [2] Abbruscato V. Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**(8):930-934.
- [3] Zhang Xiyun, Mi Xiaoyun, Xiao Zhiyi, et al. Study on rare earth doped long luminescence glass [J]. *Spectroscopy Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2005, **25**(11):1756-1759 (in Chinese).
- [4] Liu Ming, Ma Jian, Zhang Baogang. Preparation and properties of rare-earth doped luminescent glass [J]. *J. Mater. Engin.* (材料工程), 2007, **5**:48-52 (in Chinese).
- [5] Tang Z L, Zhang F, Zhang Z T, et al. Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ material prepared by gel method [J]. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(12):2129-2132.

- [6] Zhang Junying, Zhang Lin, Chen Qingming, *et al.* Synthesis and luminescent properties of long afterglow glass [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2003, **21**(2):151-154 (in Chinese).
- [7] Nakazawa E, Mochida T. Traps in SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor with rare earth ion doping [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72-74**:236-237.
- [8] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ and CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ [J]. *J. Lumin.*, 1997, **76-77**:287-289.
- [9] Lu Xiaojun, Xiao Zhiyi, Zhang Xiyan, *et al.* Eu,Dy co-doped long-lasting luminescence glass [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(6):819-822 (in Chinese).
- [10] Zhao Jianjun, Li Chengyu, Wang Shubin, *et al.* Long lasting phosphorescence of Tb³⁺-doped alkaline earth borosilicate glasses [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(6):655-660 (in Chinese).
- [11] Yuan B. Photoconductivity and thermoluminescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy—A study of persistent phosphors with delocalization processes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(4):633-640 (in English).
- [12] Qiu J Y, Kawasaki M, Tanaka K, *et al.* Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu²⁺ doped aluminosilicate glasses [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59**(9):1521-1525.
- [13] Qiu J Y, Hirao K. Long lasting phosphorescence in Eu²⁺-doped calcium aluminoborate glasses [J]. *Solid State Commun.*, 1998, **106**(12):795-798.
- [14] Kinoshita T, Hosono H. Materials design and example of long lasting phosphorescent glasses utilizing electron trapped centers [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 2000, **274**(1):257-263.
- [15] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(8):2670-2673.
- [16] Ohta M, Maruyama M, Hayakawa T, *et al.* Role of dopant on long-lasting phosphor of strontium aluminate [J]. *J. Ceram. Soc. Japan.*, 2000, **108**(3):284-289.
- [17] Zhang Xiyan, Jiang Weiwei, Lu Liping, *et al.* Preparation and characterization of long-lasting phosphorescence SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ nanoparticles [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2004, **12**(20):1397-1401 (in Chinese).
- [18] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MA₂O₄ activated by divalent europium [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**:642-646.
- [19] Kowatari M, Koyama D, Satoh Y, *et al.* The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2002, **480**(2-3):431-439.
- [20] Yen W M, Jia W, Lu L, *et al.* Compiler: US, 828402 [P/OL]. <http://www.patentstorm.us/patents/6267911.html>.
- [21] Zhang Xiyan, Lu Liping. *Rare Earth Luminescence Material* [M]. Beijing: Defense Industry Press, 2005, 119.

Temperature Impact on Luminescence Performances of Long-lasting Afterglow Glass

LU Hao¹, LIU Ai-mei¹, XIONG Ping-fan¹, YI Xi-nong¹, ZHANG Xi-yan²

(1. Department of Physics, Xiaogan University, Xiaogan 432000, China;

2. Department of Material, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: A series of luminosilicate glass samples doped with Eu²⁺ and Dy³⁺ were prepared under reducing atmosphere. The impacts of temperatures on luminescence performances of long-lasting afterglow glass were analyzed. The time-integrated intensities of afterglow in SrAl₂O₄:Eu and SrAl₂O₄:Eu, Dy long-lasting afterglow glasses were compared. Results showed the emission spectra have two broad bands peaked at 455 and 515 nm and the afterglow decay is in proportion to $t^{-0.8}$. The time-integrated intensity of afterglow increases at around the temperature of 150 K, and reaches the maximum at around 275 K. The hole traps originate from

Dy³⁺ ions.

Key words: long-lasting afterglow glass; time-integrated intensity; afterglow decay

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.-m

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2008-04-14

LASER2009'Beijing 第十九届全国激光学术会议征文通知

由中国光学学会和中国电子学会联合主办,中国电子科技集团公司第十一研究所和固体激光技术国家级重点实验室承办,LASER2009'Beijing 第十九届全国激光学术会议将于 2009 年 10 月中旬在满载奥运风姿、魅力金秋的北京召开。

本次大会将邀请我国激光光电子领域的院士、知名专家、技术带头人作专题报告,大会将共同探讨国内外激光与光电子领域新思想、新概念、新技术等热点问题。大会热诚欢迎从事激光与光电子技术研究及其相关领域的专家学者、工程技术人员踊跃投稿。

一、会议主题/征稿范围

1. 激光物理(激光器动力学、激光等离子体物理、X 光激光、激光光谱等)
2. 非线性光学与量子光学
3. 全固态激光器及新型激光器
4. 激光信息及处理技术
5. 激光生物与激光医学
6. 工业激光及其应用
7. 激光材料、薄膜及元器件
8. 光束传输、控制及光束特性

二、应征论文作者请于 2009 年 6 月 30 日前将 500 ~ 800 字的论文摘要(用于审稿)和 300 字提要(用于出版)各一份,以电子邮件附件的形式发送至:laser2009@ncrteo.com.cn,并请作者在文章左上角注明征稿范围的第几类,来稿时请附第一作者的详细通讯地址、工作单位、联系电话、邮政编码及职务、职称等。

三、经审稿录用或参加会议交流的论文,将推荐给相关核心期刊出版。

四、参加会议请咨询:李燕兰,电话:010-84321070,13681086430,传真:010-64362779,电子邮箱:kjc@ncrteo.com.cn;

投稿请咨询:林晓明、柴欣,联系电话:010-84321112,传真:010-64387667。

中国光学学会激光专业委员会
中国电子学会量子电子学与光电子学分会
中国电子科技集团公司第十一研究所
固体激光技术国家级重点实验室
二〇〇九年三月二十五日