

文章编号: 1000-7032(2010)01-0059-05

红色长余辉材料 $Y_2O_3S:Eu,Si,M$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) 的制备及发光性能

周新木¹, 曾慧慧²

(1. 南昌大学 化学系, 江西 南昌 330031; 2. 萍乡高等专科学校, 江西 萍乡 337055)

摘要: 采用高温固相法合成了红色长余辉材料 $Y_2O_3S:Eu,Si,M$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), 利用 X 晶体衍射、发光光谱、热释光测量等对材料的性能进行了表征。结果分析表明: $Y_2O_3S:Eu,Si,M$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) 长余辉材料的最大荧光发射和余辉发射峰完全一致都位于 627 nm, 产生红光发射, 是典型的 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁。激发停止后, 能够产生较好的余辉性能。碱土金属离子能够增强其荧光发射峰强度并对余辉性能有一定促进作用, 其中以 Mg^{2+} 最好, 其次是 Ba^{2+} 。

关键词: 红色长余辉材料; $Y_2O_3S:Eu,Si,M$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$); 固相合成

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

稀土发光材料在彩色电视、X 光增感屏、上转换、高压荧光灯及三基色灯等方面已有许多研究, 并获得广泛应用。稀土长余辉材料是一种余辉时间从几分钟到数十个小时的稀土掺杂发光材料, 具有广泛的用途。 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 材料的出现, 由于其具有良好的发光性能和耐候性, 大大拓宽了长余辉发光材料的应用领域, 目前已在消防、交通、军事、街路标牌等方面获得了广泛的使用^[1-3]。但以铝酸盐为基质的长余辉材料, 发光颜色仅限于黄绿和蓝绿色, 寻找具有良好性能的红色长余辉发光材料, 具有重要意义。

$Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 磷光体因为具有较高的发光效率和色饱和度而广泛应用于阴极射线管(CRT), 但不具备余辉特性。在 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 中引入 Mg^{2+}, Ti^{4+} 离子后, 材料的余辉时间明显延长了, 从而受到越来越多的重视^[4,5]。本文分析了碱土金属离子 M ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) 和 Si^{4+} 的掺杂对 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 热释光曲线和余辉特性影响, 验证了 M^{2+}, Si^{4+} 的掺杂对 $Y_2O_3S:Eu^{3+}, M^{2+}, Si^{4+}$ 长余辉材料的作用。

2 实 验

2.1 实验化学试剂

Y_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), SiO_2 (A R), MCO_3 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) (A R), S (99.999%) 和 Na_2CO_3 (A R)。

2.2 实验仪器

X 射线衍射仪(英国 Bede D1 system 多功能高分辨 X 射线衍射仪)、快速升温节能箱式电炉(SSJ-14B, 洛阳神佳窑业有限公司)、荧光分光光度计(F-4500, 日立 Hitachi)、微机热释光剂量计(FJ427A1 北京核仪器厂)。

2.3 样品的测试和表征

X 射线衍射分析: Cu 靶 $K\alpha$ 线, 石墨单色器, 衍射仪功率为 40 kV \times 30 mA, 采用阶梯扫描方式, 步进取点 $0.020\ 000^\circ$, 每步计数时间为 2 s。

发光光谱测定: 150 W 氙灯光源, 激发狭缝带宽为 2.5 nm 或 1.0 nm, 检测狭缝带宽为 1.0 nm, 光电倍增管高压 700 V 或 400 V, 扫描速度为 240 nm \cdot min⁻¹。

余辉衰减曲线和热释光曲线测定。余辉衰减曲线是把样品压片(直径 5 mm, 厚度 0.5 mm), 在

收稿日期: 2009-04-01; 修订日期: 2009-09-09

基金项目: 教育部创新团队基金(IRI0730)资助项目

作者简介: 周新木(1952-), 男, 江西瑞昌人, 教授, 主要从事稀土材料、无机材料的研究。

E-mail: xnzhou52@163.com, Tel: (0791)8305740

10 W 紫外灯下 10 cm 处由 254 nm 辐照 5 min (因考虑在太阳光照射时间较长和光线不均不便测试), 然后置于暗箱中 5 min 后再在室温下测量。热释光曲线是在 303 ~ 573 K 范围内以 1 K/s 的速率测量。

3 结果与讨论

3.1 样品的晶型结构

样品 $Y_2O_3S: Eu_{0.082}, Si_{0.06}, M_{0.06}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) 的 XRD 谱如图 1 所示。从图中可知, 与标准 Y_2O_3S 的 (卡片号为 No. 24-1424) XRD 相比较, 所有样品的 XRD 图与 Y_2O_3S 相似, 都具有六角晶型结构^[6]。这就说明了 $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ 离子的掺杂并没有引起基质晶型的变化。

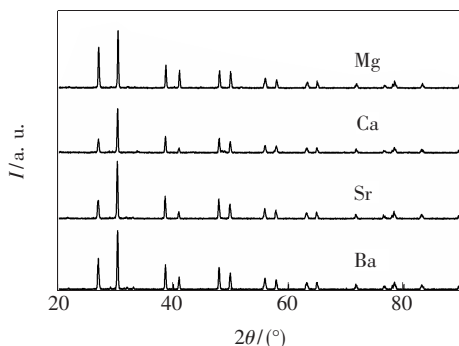


图 1 不同碱土离子掺杂样品的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $Y_2O_3S: Eu^{3+}, Si^{4+}, M^{2+}$

另外, 从图 1 中我们可以比较一下掺杂 $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ 四种离子样品的 XRD。其中掺 Mg^{2+} 离子样品的 XRD 强度最强, 其次为掺 Ba^{2+} 离子样品, 再次为掺 Sr^{2+} 离子样品, 掺 Ca^{2+} 离子的样品的 XRD 强度最弱, 这可能与它们的离子半径有关, Ba^{2+} 离子半径约为 Mg^{2+} 离子半径 2 倍。主峰右侧的次峰同样也有所增强, 但掺 Ba^{2+} 样品强于掺 Mg^{2+} 样品, 与主峰出现不同的强度差异, 其原因还有待进一步探讨。

3.2 发光体发光发射和余辉发射光谱

发光体 $Y_2O_3S: Eu_{0.082}, Si_{0.06}, M_{0.06}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) 的发光发射和余辉发射光谱图分别示于图 2、图 3。图 2 为样品的发射光谱, 激发波长为 260 nm。经 254 nm 紫外灯照射 5 min 后, 图 3 为 $Y_2O_3S: Eu_{0.082}, Si_{0.06}, Mg_{0.06}$ 样品的余辉发射光谱。由图 3 可见, 其最大发射和余辉发射峰值位置完全一致, 都位于 627 nm, 这是典型的 Eu^{3+} 离

子的 $^5D_0 - ^7F_2$ 跃迁^[7]。从图中亦可以看到, 所有样品的发射光谱峰都没有移动。而余辉光谱与发射光谱相比较, 峰形一致。

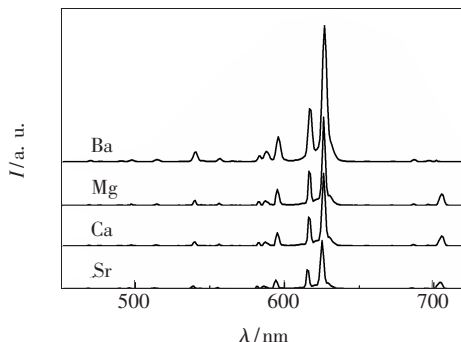


图 2 不同碱土离子掺杂样品 $Y_2O_3S: Eu^{3+}, Si^{4+}, M^{2+}$ 的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of $Y_2O_3S: Eu^{3+}, Si^{4+}, M^{2+}$

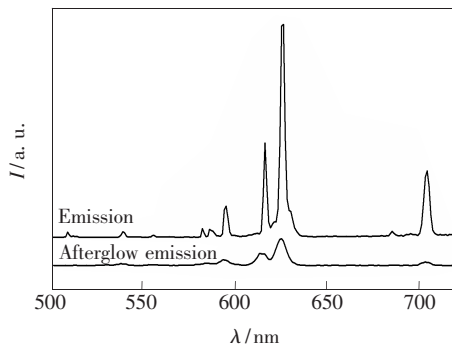


图 3 掺杂 Mg^{2+} 离子样品 $Y_2O_3S: Eu^{3+}, Si^{4+}, Mg^{2+}$ 的余辉发射光谱

Fig. 3 Afterglow emission spectra of $Y_2O_3S: Eu^{3+}, Si^{4+}, Mg^{2+}$

3.3 发光体的余辉特性

图 4 是掺杂浓度为 6% 的碱土金属离子 $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ 的 $Y_2O_3S: Eu_{0.082}, Si_{0.06}, M_{0.06}$ 发光体的余辉衰减曲线。样品先用波长为 254 nm 的紫外灯激发 30 min, 激发停止 5 min 后, 再用热

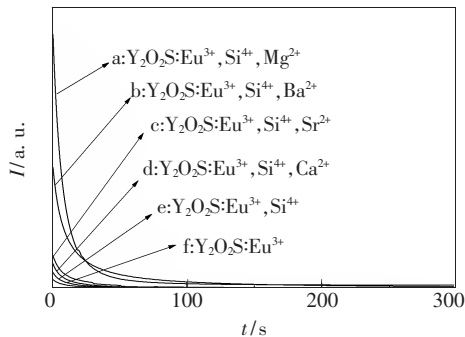


图 4 不同碱土离子掺杂样品的余辉衰减曲线

Fig. 4 Decay curves of sample doped with M^{2+}

释光计量仪测量得到的余辉衰减曲线。由图可见,杂质离子的引入延缓了发光体 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 的余辉衰减,其余辉衰减过程由一个快过程和一个极慢的过程组成;碱土金属离子掺杂的发光体的衰减趋势明显不同,其衰减趋势由慢到快依次为 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 。其中,发光体 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 、 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 用短波紫外灯(254 nm)激发 10 min,于黑暗中肉眼观察较长时间的红色余辉。

为了更好的研究所得样品的余辉衰减过程,我们引入了三指数衰减函数。通过三指数衰减函数与实验所得的衰减曲线拟合。拟合结果如表 1 所示,其中掺杂碱土金属 Mg^{2+} 的样品的拟合常数为 $R_2=0.999\ 98$,这说明了它的余辉衰减过程由一个快过程和一个极慢的过程所构成,正是这一极慢的衰减过程的存在,才使其具有较长的余辉

表 1 余辉曲线与三指数衰减函数拟合结果

Table 1 Fitting results of decay curve and three-index function fitting results

$Y_2O_3S:Eu, Si, M$	τ_1	τ_2	τ_3	A_1	A_2	A_3	R_2
Mg^{2+}	16.140 4	4.451 48	72.917 2	89 278.36	59 692.89	69 960.95	0.999 98
Ba^{2+}	15.263 1	5.167 44	62.142 0	95 716.22	59 683.46	67 999.17	0.999 96
Sr^{2+}	4.179 49	22.001 3	3.852 38	18 860.98	18 757.73	1 244.41	0.999 27
Ca^{2+}	4.191 09	13.746 2	2.980 33	2 225.23	17 117.67	11 200.56	0.997 75

长余辉材料中或者是构成陷阱能级,或者起敏化作用,可以使材料的发光性能得到改善,而其本身并不发光。图 4 的余辉衰减曲线显示:掺杂 Si^{4+} 后,材料的余辉性能得到提高,但幅度不大。因此,可能制备的材料中只有部分 Si^{4+} 起到了敏化发光和引入陷阱的作用,这是其初始亮度较弱和余辉性能较差的原因之一。为了改善其余辉性能,我们引入碱土金属离子 $M(M=Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$ 作为第二种共激活剂,发现其余辉性能有一定的提高,其中掺杂 Mg^{2+} 离子样品的余辉效果最好。其原因可能是由碱土金属离子半径不同所致。 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 半径较 Mg^{2+} 半径都大得多,不容易进入基质晶格,同时离子半径较小的 Mg^{2+} 还能起到电荷补偿作用。相对于掺杂 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 离子样品来说,掺杂 Ba^{2+} 离子样品的余辉性能更好,这可能是 2 个 Mg^{2+} 离子的半径之和与 1 个 Ba^{2+} 离子的半径相近所致。

3.4 热释光谱

图 5 是掺杂摩尔分数为 6% 的碱土金属离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的 $Y_2O_3S:Eu_{0.082}, Si_{0.06}, M_{0.06}$

发光特性。这一过程符合下列方程^[8]:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3),$$

式中 I 是发光强度, t 是发光时间, A_x ($x=1, 2, 3$) 是常数, τ_x ($x=1, 2, 3$) 是衰减时间常数。 τ_3 常数越大,余辉衰减的慢过程时间越长。袁双龙等^[9]认为在 $Y_2O_3S:Eu_{0.04}, M_{0.02}$ ($M=Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) 长余辉磷光体中 τ_3 常数是按 $Mg^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ 顺序递增。在 $Y_2O_3S:Eu_{0.082}, Si_{0.06}, M_{0.06}$ ($M=Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) 系列磷光体中,我们对它们的余辉衰减曲线拟合得到的结果如表 1 所示,数据表明:其 τ_3 常数与 $Y_2O_3S:Eu_{0.04}, M_{0.02}$ ($M=Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) 材料中的 τ_3 常数保持一致。

一般情况下,作为辅助激活剂的掺杂离子在

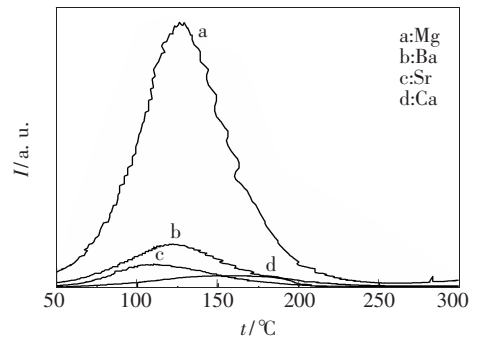


图 5 不同碱土离子掺杂样品的热释光谱

Fig. 5 Thermo-luminescent spectra of $Y_2O_3S:Eu^{3+}, Si^{4+}, M^{2+}$

磷光体的热释光曲线,其加热速度为 $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。从图中可以看出,不同碱土金属元素的掺杂明显改变材料的热释光谱。其中掺杂 Mg^{2+} 的磷光体材料的热释光谱峰比较集中,而且其曲线所包络的面积也最大。这说明在陷阱中俘获的载流子数目较其它两种样品的多,这是该样品余辉性能最好的内部原因。一般说来,低温端的热释峰所对应陷阱能级都较浅,它们在俘获载流子后,在室温条

件下,载流子受到热扰动会很快从陷阱中逸出与复合中心复合发光。这可能形成材料余辉的初始亮度。而在深能级中的电子在低温下很难通过热扰动返回导带,但是一旦受到热激发,它们跳出陷阱的几率增加,发光随之增强,形成了热释发光。热释光谱峰对应温度值越高,材料中的陷阱越深,电子从中获释的概率越小,复合发光所需时间越长,发光维持的时间也越长,宏观上材料的余辉衰减时间也越长^[10]。合适的陷阱深度是材料长余辉特性的关键,陷阱太浅,载流子容易迅速从中逸出,达不到长余辉的效果;陷阱太深,载流子不易在室温的热扰动下逸出而发光。从文献[11~13]报道来看,热释光曲线中峰值位置对应于 50~110 °C 之间的陷阱较适于长余辉的产生。利用半峰

宽法我们可以计算出其陷阱深度。从计算结果可以看出,381 K 附近的热释峰所对应的陷阱应是材料有长余辉特性的决定因素,此温度对应的陷阱能级为 0.56 eV,这正是掺杂 Mg^{2+} 的磷光体材料余辉性能最佳的原因。

4 结 论

1. 本文合成了掺杂碱土金属离子系列 $Y_2O_2S:Eu_{0.082},Si_{0.06},M_{0.06}$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) 长余辉发光材料。

2. 发光光谱和余辉衰减等结果显示掺杂碱土金属离子系列长余辉发光材料的发光性能按 $Mg^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ 顺序递减。其中 Mg^{2+} 掺杂的长余辉材料余辉性能最好。

参 考 文 献:

- [1] Li Jin, Yuan Liangjie, Sun Jutang, *et al.* New red emitting Eu^{2+} doped strontium aluminium composite oxysulfide phosphorescent materials [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2002, **20**(6):597-600 (in Chinese).
- [2] Jung K Y, Lee D Y, Kang Y C. Improved photoluminescence of $BaMgAl_{10}O_{17}$ blue phosphor prepared by spray pyrolysis [J]. *J. Lumin.*, 2003, **105**(2-4):127-133.
- [3] Ravichandran D, Shikik T, Johnson, *et al.* Crystal chemistry and luminescence of the Eu^{2+} -activated alkaline earth aluminate phosphors [J]. *Displays*, 1999, **19**(4):197-203.
- [4] Yang Zhiping, Guo Zhi, Wang Wenjie, *et al.* Synthesis of $Y_2O_2S:Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}$ red phosphor by flux fusion method and its characteristic [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(2):183-187 (in Chinese).
- [5] Liu Ying, Ding Hong. Research developments of long lasting phosphorescent materials [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2001, **17**(2):182-185 (in Chinese).
- [6] Lo Chunglun, Jenqong Duh, Bishiou Chiou, *et al.* Synthesis of Eu^{3+} -activated yttrium oxysulfide red phosphor by flux fusion method [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **71**(2):179-189.
- [7] Zhang T, Su Q, Wang S. Luminescent properties of $MAI_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1999, **20**(2):170-173 (in Chinese).
- [8] Bihari B, Eilers H, Tissu B M. Spectra and dynamics Eu_2O_3 and $Eu^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 1997, **75**(1):1-10.
- [9] Yuan Shuanglong, Yang Yunxia, Fang Bin, *et al.* Effects of doping ions on afterglow properties of $Y_2O_2S:Eu$ phosphors [J]. *Opti. Mater.*, 2007, **30**(4):535-538.
- [10] Geng Jie, Wu Zhaoping, Chen Wei, *et al.* Properties of long afterglow $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphor [J]. *J. Inorg. Material* (无机材料学报), 2003, **18**(2):480-484 (in Chinese).
- [11] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* New long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(8):2670-2673.
- [12] Li Xiaojuan, Chen Baojiu, Lin Hai. Deposition and effective red emission of Eu^{3+} -doped $Y_xTi_xO_{0.5x}$ crystal phosphor film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):89-93 (in Chinese).
- [13] Zhou Liang, Zhou Yonghui, Zheng Youxuan, *et al.* Long lasting phosphorescent properties of $\beta-Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}, B^{3+}$ materials [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):1008-1012 (in Chinese).

Synthesis and Characterization of New Long Lasting Red Phosphors $Y_2O_2S:Eu, Si, M(M = Mg, Ca, Sr, Ba)$

ZHOU Xin-mu¹, ZENG Hui-hui²

(1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Pingxiang College, Pingxiang 337055, China)

Abstract: $Y_2O_2S:Eu, Si, M(M = Mg, Ca, Sr, Ba)$ long lasting red luminescence phosphors were synthesized by solid state reaction and analyzed by means of XRD, photoluminescence (PL), thermo luminescence, etc. The results indicate that the strongest emission of both emission spectrum and afterglow spectrum peaks at around 627.0 nm, which is assigned to electric dipole $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition of Eu^{3+} , which behaves excellent afterglow property. The doping of alkaline earth ions improves the PL intensity and the afterglow property of the $Y_2O_2S:Eu, Si, M(M = Mg, Ca, Sr, Ba)$ phosphors. Of all, the Mg-doped sample shows the best property, the next one is the Ba-doped material.

Key words: red long afterglow phosphors; $Y_2O_2S:Eu^{3+}, Si^{4+}, M^{2+}(M = Mg, Ca, Sr, Ba)$; solid-state reaction

CLC number: O482.31 **PACS:** 78.55.Hx **PACC:** 3250F; 7855 **Document code:** A

Received date: 2009-04-01

《中国光学与应用光学》征稿启事

经国家新闻出版总署批准,《中国光学与应用光学》于2008年10月创刊,该刊为国家级正式出版物,双月刊,A4开本,国内外公开发行,刊号:ISSN 1674-2915/CN22-1389/04。

《中国光学与应用光学》报道如下内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

《中国光学与应用光学》诚征学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。根据期刊定位,编辑部将优先发表内容新颖、可读性强的综述性论文和用英文发表的学术性论文。

《中国光学与应用光学》热忱欢迎广大读者、作者关心和支持本刊的发展,并积极订阅、踊跃赐稿,来稿请发送到 gxyyqx2007@126.com。

编辑部地址:吉林省长春市东南湖大路3888号 邮编:130033

电邮:gxyyqx2007@126.com

电话:0431-86176852,0431-84627061

传真:0431-84695881