

文章编号: 1000-7032(2010)05-0728-04

Eu^{2+} , Cr^{3+} 共掺杂 SrAl_2O_9 发光体的发光性质及能量传递

钟瑞霞¹, 张家骅^{2*}, 郝振东², 张 霞²,
刘自然³, 齐西伟¹, 李明亚¹, 韩秀梅¹

(1. 东北大学秦皇岛分校 材料科学与工程系, 河北 秦皇岛 066004)

(2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

(3. 东北大学秦皇岛分校 自动化系, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用高温固相法制备了 Eu^{2+} , Cr^{3+} 单掺杂及共掺杂的 SrAl_2O_9 发光体, 研究了它的发光性质和能量传递动力学过程。 Eu^{2+} 的 $5d^1 4f$ 发射峰位于 400 nm, 与 Cr^{3+} 位于 350~450 nm 波长范围的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 的吸收带有显著的光谱重叠, 有利于 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递发生, 从而将来自于 Eu^{2+} 离子的紫光转换为 Cr^{3+} 的深红光发射。在共掺杂的样品中, 当激发 Eu^{2+} 时观察到 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 红色线谱发射。当监测该红色线谱发射时, 激发光谱中包含有 Eu^{2+} 的吸收, 证明了在 SrAl_2O_9 体系中 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 能量传递的存在。能量传递导致 Eu^{2+} 的荧光寿命随 Cr^{3+} 浓度的增加而缩短, 计算表明能量传递效率随 Cr^{3+} 浓度增加而提高, 当 Cr^{3+} 浓度为 5% 时能量传递效率可达到 50%。

关 键 词: 红色发光粉; 能量传递; Eu^{2+} ; Cr^{3+}

中图分类号: O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

随着三基色照明和显示的发展, 蓝色和绿色发光粉性能较好, 基本满足实用需求。然而红色发光粉相对于蓝色和绿色发光粉性能较差。因此, 寻找和开发红色发光粉已经成为三基色照明与显示的一项迫切任务。目前, 红色发光粉的激活剂主要是三价稀土离子, 例如: Eu^{3+} [1]、 Pr^{3+} [2~4]、 Sm^{3+} [5] 和过渡金属离子, 例如: Mn^{2+} [6~7]。而 Cr^{3+} 也是一种应用广泛的固体发光材料和激光材料的激活剂 [8,9]。同时, 碱土铝酸盐由于其具有高量子效率及较好热稳定性越来越受到人们的关注。特别是 $\text{SrAl}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$, 其量子效率高达 90%。但是由于其发射位于紫光区, 没有很高的实用价值。我们以前曾报道, 在 $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 中实现了 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 有效的能量传递 [10,11], 因此, 可在 $\text{SrAl}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 体系中实现红光发射。

为此, 本文对 Eu^{2+} , Cr^{3+} 单掺杂及共掺杂的

SrAl_2O_9 的荧光光谱以及与 Cr^{3+} 浓度的关系进行了研究。结果表明: Eu^{2+} 的 $5d^1 4f$ 跃迁发射峰与 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 吸收带有显著的光谱重叠, 因此将有可能导致 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。本文对此进行研究, 发现在 SrAl_2O_9 中 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 有效能量传递的存在。

2 实 验

样品采用高温固相法合成, 按一定的物质的量的比称取以下原料: SrCO_3 (分析纯)、 Al_2O_3 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Cr_2O_3 (光谱纯) 和 H_3BO_3 (分析纯), 将原料在玛瑙研钵中研磨均匀, 装入刚玉坩埚中, 置于高温炉中, 在碳的还原气氛下, 在 1300~1400 °C 下烧结 4 h, 所得产物为白色多晶粉末。

晶体结构采用日本 D/m ax-rA 型转靶 X 射线衍射仪测定, 所用阳极金属为 Cu 靶, X 射线波长为 0.154178 nm, 阳极电压为 40 kV。激发和发射光谱用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测定, 用

收稿日期: 2009-10-19 修订日期: 2009-12-02

基金项目: 河北省青年基金 (A2010001379); 吉林省科技发展规划 (20090134-20090524) 资助项目

作者简介: 钟瑞霞 (1980-), 女, 内蒙古包头人, 博士生, 主要从事荧光粉材料及发光性质的研究。

E-mail: zhongruixialia@yahoo.com.cn

*: 通讯联系人; E-mail: zhangj@cimpc.ac.cn Tel: (0431) 86176317

Xe灯作为激发光源。发光寿命测试以四倍频 Nd:YAG (266 nm) 脉冲激光为光源, 型号为 Tektronic TDS 3052 数字示波器进行信号测试。

3 结果与讨论

图 1 是实验所得样品及标准卡片的 X 射线粉末衍射图。从图中可以看出, 实验所得样品的 XRD 衍射峰与标准卡片 (JCPDS No. 26-0976) 的值吻合, 表明少量激活剂离子 Eu^{2+} , Cr^{3+} 的加入没有改变基质 SrAl_2O_9 的晶体结构。样品为单相产物, 属六方晶系。

图 2 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Cr}^{3+}$ 中 Eu^{2+} 的激发光谱 (发射波长为 400 nm)、发射光谱 (激发波长为 272 nm) 和 Cr^{3+} 的激发光谱 (监测波长为 688 nm) 以及在 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Cr}^{3+}$ 中 Cr^{3+} 的激发光谱 (监测波长为 688 nm)。光谱中出现的 Eu^{2+} 的带状发射峰峰值位于 400 nm, 是由 Eu^{2+} 的激发态 $4f5d$ 向基态 $8S_{7/2}$ 的能级跃迁。在光谱中未出现 Eu^{3+} 的 $4f4f$ 的锐线发射, 所以我们认为 Eu^{3+} 已经全部被还原成 Eu^{2+} 。 Eu^{2+} 的激发光谱是峰值位于 272 nm 的宽带激发谱, 属于 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$

的吸收跃迁。从 Cr^{3+} 在 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Cr}^{3+}$ 中的激发光谱 (监测波长为 688 nm) 可以看出, 其主要由三个带组成: 位于紫外区的微弱电荷迁移带, 峰值位于 427 nm 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 的吸收带以及峰值位于 588 nm 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的吸收带。其中 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 的吸收带与 Eu^{2+} 的发射光谱有很大的交叠, 说明极有可能存在 Eu^{2+} 向 Cr^{3+} 的能量传递。因此, 在 Eu^{2+} 、 Cr^{3+} 共掺杂的 SrAl_2O_9 中观察到了 Eu^{2+} 的激发光谱 (监测波长为 688 nm)。与 Cr^{3+} 单掺杂的样品中的激发光谱明显不同的是, 该激发光谱在紫外区出现了一个相对较强的 Eu^{2+} 的宽带吸收。因此, 我们认为在 SrAl_2O_9 的基质中存在着 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递。

图 3 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 1, 2, 3, 4, 5$) 在 300 nm 波长激发下的发射光谱 (光谱以 400 nm 处的发射归一)。 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的发射位于 400 nm, 与 Eu^{2+} 单掺杂的样品的发射光谱相同。 Cr^{3+} 的发射是位于 688 nm 的锐线, 来自于 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的跃迁发射。从图 2 中可以看出, 300 nm 只能激发 Eu^{2+} 离子而对 Cr^{3+} 离子激发是无效的。尽管如此, 从图 3 中我们可以看到, 随着 Cr^{3+} 的浓度的增加, Cr^{3+} 的发射强度逐渐增强。也就是说, 在 Eu^{2+} 离子浓度不变的情况下, 激发 Eu^{2+} 离子时, Cr^{3+} 离子的发射强度随 Cr^{3+} 离子浓度的增加而增强。因此, 进一步证明了在 SrAl_2O_9 的基质中存在着 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递, 而且随着 Cr^{3+} 离子的增加, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 的能量传递更有效。这是因为能量传递与 Eu^{2+} 离子和 Cr^{3+} 离子之间的距离有关。随着 Cr^{3+} 离子浓度的增加, Eu^{2+} 与 Cr^{3+} 之间的距离

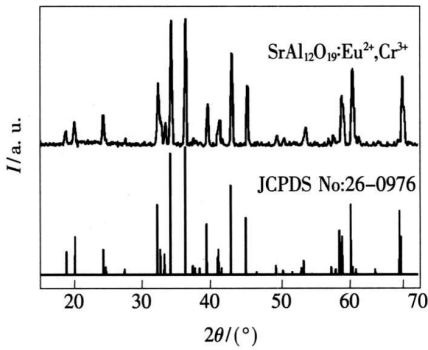


图 1 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{SrAl}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$

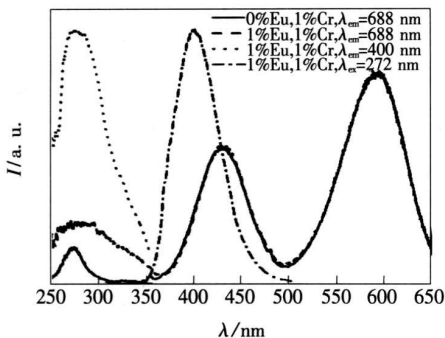


图 2 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 的激发和发射光谱
Fig. 2 Emission and excitation spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$.

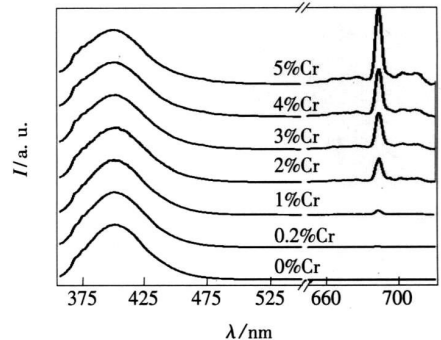


图 3 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 1, 2, 3, 4, 5$) 的发射光谱 (激发波长为 300 nm)
Fig. 3 Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 1, 2, 3, 4, 5$), $\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$)

减小, Eu^{2+} 向 Cr^{3+} 更容易传递能量, 所以能量传递效率提高。

为了分析能量传递效率随 Cr^{3+} 浓度的关系, 在 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: 1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的体系中测试并得到了 Eu^{2+} 离子 400 nm 处的荧光衰减曲线。由于在该体系中 Eu-Eu 之间的能量扩散速度远远高于 Eu-Cr 之间的能量扩散速度, 因此所有的荧光衰减曲线被认为是以单指数形式衰减的。图 4 所示的是测量得到的 Eu^{2+} 离子的荧光寿命 τ_{Eu} 随 Cr^{3+} 离子浓度的变化关系。从图中可以看出, 随 Cr^{3+} 浓度的增加, Eu^{2+} 的寿命减小, 说明 Eu^{2+} 向 Cr^{3+} 有能量传递, Cr^{3+} 离子浓度越高, 能量传递越有效。根据 Paulose 等人给出的能量传递效率的定义, 能量传递效率 η_T 可以表示为

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{\text{Eu}}}{\tau_{\text{Eu}_0}} \quad (1)$$

其中 τ_{Eu_0} 为 Eu^{2+} 在 SrAl_2O_9 基质中的本征寿命, 即为不掺 Cr^{3+} 时的 Eu^{2+} 的寿命。根据公式 (1) 及

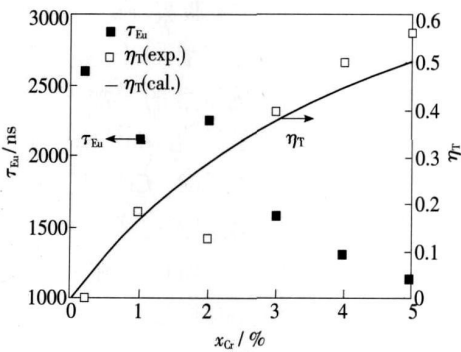


图 4 Eu^{2+} 的寿命 (τ_{Eu}) 和能量传递效率 (η_T) 与 Cr^{3+} 浓度的关系

Fig 4 Dependence of the lifetime of Eu^{2+} and the energy transfer efficiency on the Cr^{3+} concentration

测量得到的寿命 τ_{Eu} , 计算了能量传递效率 η_T 。将能量传递效率 η_T 与 Cr^{3+} 离子浓度的关系表示在图 4 中。我们知道, 能量传递速率可以表示为 $W_{\text{ErCr}} = 1/\tau_{\text{Eu}} - 1/\tau_{\text{Eu}_0}$ 。在 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 体系中, Eu^{2+} 的荧光衰减被认为是单指数形式, 因此能量传递速率与 Cr^{3+} 离子的浓度成线性关系: $W_{\text{ErCr}} = aC_{\text{Cr}}$, 其中 C_{Cr} 为 Cr^{3+} 离子的浓度, a 为能量传递速率参数。根据能量传递速率与能量传递效率的关系, 可以得到能量传递效率与 Cr^{3+} 浓度关系的表达式:

$$\eta_T = 1 - \frac{1}{a\tau_{\text{Eu}_0}C_{\text{Cr}} + 1} \quad (2)$$

根据方程 (2), 得到的能量传递效率 η_T 与 Cr^{3+} 离子浓度的关系曲线也表示在图 4 中。拟合的曲线与实验点符合得较好。由图 4 可以看出, 能量传递效率是随 Cr^{3+} 离子浓度的增加而提高的。当 Cr^{3+} 浓度为 5% 时, 能量传递效率可达到 50%。

4 结 论

采用高温固相法合成了 $\text{SrAl}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 样品。在此样品的发射光谱中观察到 Eu^{2+} 的 $5d-4f$ 的跃迁发射, 峰值位于 400 nm 的宽带以及 Cr^{3+} 的 ${}^2\text{E}^4\text{A}_2$ 的跃迁发射, 峰值位于 688 nm 的锐线发射。在该基质中存在着 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 有效的能量传递。主要表现在以下几个方面: (1) 对于 $\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 共掺杂体系, 在 Cr^{3+} 激发光谱 (监测波长为 688 nm) 的紫外区出现了较强的 Eu^{2+} 的吸收带; (2) 直接激发 Eu^{2+} 离子得到的 Cr^{3+} 的发射强度随 Cr^{3+} 的浓度增加而增强。因此, 在 $\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ 共掺的 SrAl_2O_9 体系中, 基于 $\text{Eu}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ 之间的有效的能量传递, 可以将 Eu^{2+} 发射的紫光有效地转化为深红色的 Cr^{3+} 的发光, 从而得到一种新型的具有红光发射的发光粉。

参 考 文 献:

- [1] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x: \text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **387**(1-3): 2-6
- [2] Yen W M, Weber M (Eds.). *Inorganic Phosphors* [M]. Baton Rouge: CRC Press, 2004.
- [3] Diallo P T, Jeanbuis K, Boutinaud P, et al. Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in CaF_2O_3 [J]. *J. Alloys Comp.*, 2001, **323-324**(12): 218-222
- [4] Aumuller G C, Kostler W, Galmair B C, et al. Luminescence properties of Pr^{3+} in cubic rare earth oxides [J]. *J. Phys. Chem. Solid*, 1994, **55**(8): 767-772
- [5] Lei B F, Liu Y L, Tang G B, et al. Spectra and long-lasting properties of Sm^{3+} -doped yttrium oxysulfide phosphor [J].

Mater. Chem. and Phys., 2004, **87**(1): 227-232

- [6] Wang X J, Jia D D, Yen W M. Mn^{2+} activated green, yellow, and red long persistent phosphors [J]. *J. Lum in.*, 2003, **102-103**: 34-37.
- [7] Yang W J, Luo L Y, Chen T M, *et al*. Luminescence and energy transfer of Eu^{2+} and Mn^{2+} coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a potential phosphor for white light UVLED [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(15): 3883-3888.
- [8] Geusic JE, Marcos H M, Van Uitert LG. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(10): 182-184.
- [9] Basse G, Bril A. Fluorescence of Eu^{2+} activated alkaline earth aluminates [J]. *Philips Res. Rep.*, 1968, **23**: 201-206.
- [10] Zhong R X, Zhang JH, Zhang X, *et al*. Energy transfer and red phosphorescence in strontium aluminates co-doped with Cr^{3+} , Eu^{2+} and Dy^{3+} [J]. *J. Lum in.*, 2006, **119-120**: 327-331.
- [11] Zhong R X, Zhang JH, Zhang X, *et al*. Red phosphorescence in $\text{SrAl}_4\text{O}_{25}$: Cr^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} through persistent energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(20): 201916-1-3.

Luminescent Properties and Energy Transfer in SrAl_2O_9 : Eu^{2+} , Cr^{3+}

ZHONG Rui-xia¹, ZHANG Jia-hua², HAO Zhen-dong², ZHANG Xia²,
LU Zi-ran³, QIXIWEI¹, LIMING-YA¹, HAN Xiumei¹

(1 Department of Materials Science and Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China;

2 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3 Department of Automation, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract There exists an increasing demand for red emitting phosphors to be used in color display and illumination. SrAl_2O_9 : Eu^{2+} has attracted much attention for its excellent properties such as high quantum efficiency and good stability. However, the emission of SrAl_2O_9 : Eu^{2+} peaks at 400 nm, which is hard to be used in display and illumination. As we know, Cr^{3+} with red emission lines is one of the most used activators for solid state laser and other luminescent materials. Therefore, we have studied the emission and excitation spectra as well as energy transfer in SrAl_2O_9 : Eu^{2+} , Cr^{3+} . The Cr^{3+} , Eu^{2+} singly doped and co-doped samples were synthesized by solid-state reaction at 1400 °C. The emission band of Eu^{2+} peaked at 400 nm is originating from the 5d-4f transition, which has large spectral overlaps with the ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ absorption band of Cr^{3+} covering between 350 nm and 450 nm in the ultraviolet-blue region. It means the possibility of energy transfer from Eu^{2+} to Cr^{3+} . The conversion of violet-blue emission to the red may be obtained by the energy transfer. In the co-doped samples, the emission band of Eu^{2+} appears in the range of excitation spectra of Cr^{3+} emission, which indicates the occurrence of energy transfer from Eu^{2+} to Cr^{3+} . In order to explain energy transfer further, the lifetime of Eu^{2+} emission in SrAl_2O_9 : $x\% \text{Eu}^{2+}$, $x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0$) has been measured. It shows that the lifetime of Eu^{2+} reduces following increasing Cr^{3+} concentration due to the energy transfer from Eu^{2+} to Cr^{3+} . The energy transfer efficiency as a function of Cr^{3+} concentration has been calculated using the measured fluorescent lifetimes of Eu^{2+} , indicating the transfer efficiency increases with increasing Cr^{3+} concentration and may reach 50% as Cr^{3+} concentration is 0.05.

Key words red phosphor; energy transfer; Eu^{2+} ; Cr^{3+}

CLC number O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC 3250F, 7855

Document code A