

文章编号: 1000-7032(2012)12-1315-04

长余辉发光材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ 的制备和发光性能研究

邓家桃¹, 冯文林^{1,2*}, 曾超¹, 张盈¹, 金叶¹

(1. 重庆理工大学 光电信息学院, 重庆 400054;

2. 中国科学院 国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:采用高温固相法制备了 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ 长余辉发光材料。利用 X 射线衍射(XRD)和荧光光谱测试等手段对所制备的样品进行结构表征和发光性能的分析, 探究 Eu^{2+} 摩尔分数为 3.5%, 硼酸质量分数为 0.5%, Gd^{3+} 摩尔分数分别为 2%, 3%, 4%, 5% 时样品的发光性能。研究结果表明: 实验成功地合成了 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ 粉晶, 并且 Eu^{2+} 和 Gd^{3+} 的引入并未引起 CaAl_2O_4 晶体结构的改变。样品的激发光谱和发射光谱均为宽带谱, 且发射光谱的最大峰值位于 444 nm 左右, 属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁, 所发光为蓝光。蓝色荧光粉 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, 3\% \text{Gd}^{3+}$ 的发光强度最好。

关 键 词: 高温固相法; 发光材料; $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123312.1315

Synthesis and Luminescent Properties of Afterglow Materials $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$

DENG Jia-tao¹, FENG Wen-lin^{1,2*}, ZENG Cao¹, ZHANG Ying¹, JIN Ye¹

(1. School of Optoelectronic Information, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

* Corresponding Author, E-mail: wenlinfeng@126.com

Abstract: The afterglow materials $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ were synthesized by high-temperature solid-phase method. The structure and luminescent properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and fluorescence spectra at room temperature. The effects of luminescent properties for 3.5% Eu^{2+} (mole fraction) and 0.5% boric acid (mass fraction) doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ with different mole fraction of Gd^{3+} (2%, 3%, 4%, 5%) were investigated in detail. The results showed that $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ were successfully synthesized and the structure was not changed even introducing Eu^{2+} and Gd^{3+} into the samples. The photoluminescence excitation and emission spectra were both broad bands. The dominated emission band centre located at about 444 nm which was the blue emission of the transition of $4f^65d \rightarrow 4f^7$. The luminescence intensity of blue phosphors $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, 3\% \text{Gd}^{3+}$ is the best among all samples.

Key words: high-temperature solid-phase method; luminescent materials; $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$

收稿日期: 2012-08-14; 修订日期: 2012-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(11104366); 教育部重点项目(212139); 重庆市科委项目(cstc2011 jjA50015); 重庆理工大学大学生拔尖人才培养资助项目

作者简介: 邓家桃(1990-), 男, 四川内江人, 主要从事光电功能材料方面的研究。

E-mail: 1615291396@qq.com

1 引言

长余辉发光材料是指经紫外或可见光等光源的短时间照射,去除外光源后能持续发光的材料^[1-3]。长余辉发光材料在显示器背景灯、仪表显示盘、紧急照明设施、安全逃生标识、交通运输标识、军事隐蔽照明等方面均有广泛用途,近年来又逐渐拓展到信息存储、高能射线探测等应用领域,自上世纪以来一直是人们研究的热点^[4-7]。

传统的长余辉发光粉为金属硫化物系列材料,遇水易分解,在紫外光的照射下易变黑而失去发光性能,有时还须添加放射性物质来提高发光亮度和延长余辉时间,存在污染环境、危害人体健康等问题,所以其应用一直受到很大限制^[8-10]。与金属硫化物相比,铕离子激活的碱土铝酸盐具有量子效率高、稳定性好、激发带宽、余辉时间长等特点,是一类稳定高效的新型长余辉发光材料。碱土铝酸盐长余辉发光材料中发黄绿光的SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺最为成熟,目前已实现工业化生产。近年来,人们对其他颜色的铝酸盐长余辉发光材料研究较多,期望合成出可与SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺发光性能相媲美的其他颜色长余辉发光材料,这对实现夜光显示的多色化具有重要意义^[3,4,11]。化学性质稳定的CaAl₂O₄体系是一种性能优异的基质材料^[12-13]。杨应国等^[12]采用沉淀法制备了单掺杂的CaAl₂O₄:Eu²⁺蓝粉,并分析了其在PDP中的应用前景。杨志平等^[13]则研究了Sr²⁺掺入对CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺,La³⁺陷阱分布和余辉性能的影响。

目前,CaAl₂O₄:Eu²⁺,Gd³⁺系列的蓝色荧光粉尚鲜见报道。本文通过高温固相法制备出CaAl₂O₄:Eu²⁺,Gd³⁺系列的蓝色荧光粉,并研究了它的发光性能。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法制备CaAl₂O₄:Eu²⁺,Gd³⁺荧光粉样品。首先将原料CaCO₃(分析纯)、Al₂O₃(分析纯)、Eu₂O₃(99.99%)、Gd₂O₃(99.99%)和质量分数为0.5%的助熔剂H₃BO₃(分析纯)按一定的化学计量比准确称量后放入玛瑙研钵,均匀研磨混料1.5 h。将研磨后的混料装入小坩埚中,再取大坩埚,里面放上适量活性炭,将小坩埚置于

大坩埚中,盖好后一起放入高温电阻炉中,在400℃下预煅烧2 h。待材料自然冷却后,取出研磨1 h,再放入高温电阻炉,升温至1 300 ℃且恒温3 h,冷却后取出研磨2 h,对其进行干燥,即得到CaAl₂O₄:Eu²⁺,Gd³⁺荧光粉样品。

2.2 样品测试

采用XRD-6000型X射线衍射仪对所合成发光粉体的物相进行测试分析。用日本岛津RF5301荧光分光光度计测量样品的激发光谱和发射光谱,激发源为150 W的氘灯,测定范围为220~750 nm。

3 结果与讨论

3.1 样品的XRD检测

将XRD的测试图谱与标准X射线衍射卡片(JCPDS No. 53-0191)所列数据进行对比,其中Gd³⁺的摩尔分数分别为2%,3%,4%和5%。结果表明,测试样品的图谱与标准图谱相吻合,说明实验成功地在高温下合成了CaAl₂O₄单斜晶系的磷石英结构,并且衍射峰强度基本一致。在磷石英结构中,Ca²⁺占据9个O²⁻包围的区域,由于Eu²⁺的离子半径为0.109 nm,Gd³⁺的离子半径为0.093 8 nm,与Ca²⁺的离子半径0.099 nm较为接近,而与Al³⁺的离子半径0.051 nm差距较大^[14],因此Eu²⁺与Gd³⁺进入基质晶格后取代Ca²⁺的位置而非Al³⁺的位置。从XRD图谱可知,稀土离子Eu²⁺和Gd³⁺的掺入并未引起CaAl₂O₄晶体结构的改变。

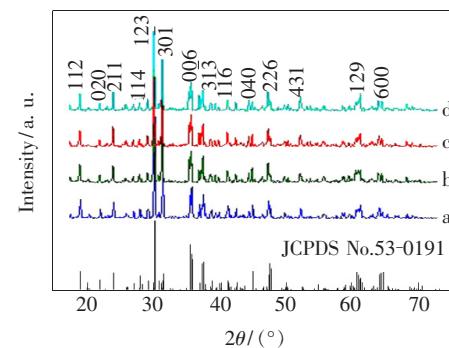


图1 CaAl₂O₄:3.5% Eu²⁺,xGd³⁺的XRD图谱和标准图谱。(a)x=2%;(b)x=3%;(c)x=4%;(d)x=5%。

Fig. 1 XRD patterns with the standard pattern of CaAl₂O₄:3.5% Eu²⁺,xGd³⁺. (a)x=2%,(b)x=3%,(c)x=4%, and (d)x=5%.

3.2 样品的光谱分析

3.2.1 样品的激发光谱分析

图 2 为 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ ($x = 2\%, 3\%, 4\%, 5\%$) 4 组样品的激发光谱, 监测波长为 446 nm。从图中可以看出, 它是由波长为 300 ~ 440 nm 的宽激发带组成, 4 个样品激发光谱的宽峰中心位于 378 nm 附近, 为 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁。其中, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, 3\% \text{Gd}^{3+}$ 样品的相对强度为 307, 发光强度最大且明显优于其他 3 组。从整个光谱来看, 有效激发带主要分布在近紫外区和紫光区, 激发形式为紫外激发。自然光中一般都含有这些成分, 所以这种材料不需要特殊光源即可被激发产生余辉发光。

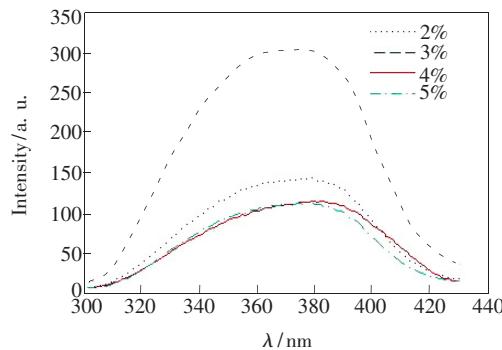


图 2 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 446 \text{ nm}$)

Fig. 2 The excited spectra of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 446 \text{ nm}$)

3.2.2 样品的发射光谱分析

图 3 为 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ ($x = 2\%, 3\%, 4\%, 5\%$) 4 组样品的发射光谱, 监测波长为 378 nm。从图中可以看出, 它是由波长为 400 ~ 500 nm 的宽发射带组成, 4 个样品发射光谱的宽峰中心位于 444 nm 附近, 为 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁。其中, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, 3\% \text{Gd}^{3+}$ 样品的相对强度为 307, 发光强度最大且明显优于其他 3 组。从整个光谱来看, 有效发射带主要分布在近紫外区和紫光区, 自然光中一般都含有这些成分, 所以这种材料不需要特殊光源即可被激发产生余辉发光。发射光谱为中心位于 444 nm 附近的宽带, 主要发射峰位于蓝光区, 其发光是由 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁引起的。在掺杂不同摩尔分数 Gd^{3+} 的样品中, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, 3\% \text{Gd}^{3+}$ 的发光强度最大。但是, 目前样品的余辉性能较差, 发光亮度较低, 余辉时间约为 40 min。

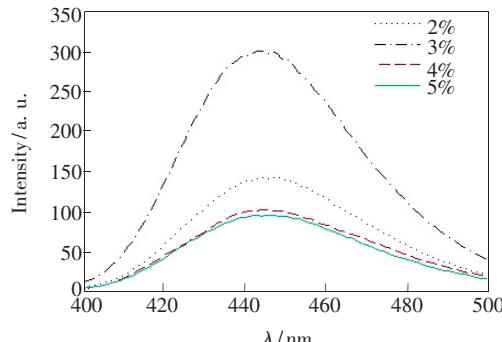


图 3 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$)

Fig. 3 The emission spectra of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$)

3%, 4%, 5%) 4 组样品的发射光谱。样品的发射光谱与激发光谱的峰形较为相似, 均为宽带谱, 发射光谱的发光范围为 400 ~ 520 nm。采用 378 nm 的近紫外光激发样品, 得到的发射峰的中心位于 444 nm 附近, 属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁, 所发光为蓝光, 掺 3% Gd^{3+} 的发光最强, 相对强度达到 300。这一宽带发射光谱来自于 Eu^{2+} , 实验中没有检测到来自 Gd^{3+} 的发光。 Gd^{3+} 只是作为敏化剂吸收激发辐射, 然后把能量传给激活剂 Eu^{2+} , 促进它发光。

3.2.3 样品的余辉性能分析

采用观察法观察样品的余辉性能, 发现样品具有长余辉发光特性。将样品在 75 W 氙灯下照射 20 min 后移入暗箱进行观察, 结果发现 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, x\text{Gd}^{3+}$ ($x = 2\%, 3\%, 4\%, 5\%$) 4 组样品均有淡蓝色长余辉现象, 但样品的发光亮度低, 余辉时间短。粉晶的发光亮度和余辉时间按 Gd^{3+} 的摩尔分数 $x = 2\%, 3\%, 4\%, 5\%$ 的顺序降低和缩短。当 Gd^{3+} 的摩尔分数为 3% 时, 所得粉晶的余辉性能最好, 发光亮度较大, 余辉时间较长, 余辉时间约为 40 min。引入 Gd^{3+} 的作用在于形成陷阱能级以俘获电子, 在激发停止后将能量传递给 Eu^{2+} , 发出蓝色余辉。

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ 荧光粉样品, XRD 测试所得的衍射图与标准图谱一致。掺杂后, 稀土离子 Eu^{2+} 和 Gd^{3+} 取代 Ca^{2+} 的位置, 并且 Eu^{2+} 和 Gd^{3+} 的引入并未引起 CaAl_2O_4 晶体结构的改变。 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ 的激发光谱是中心位于 378 nm 的宽带, 有效激发带主要分布在近紫外区和紫光区, 自然光中一般都含有这些成分, 所以不需要特殊光源即可被激发产生余辉发光。发射光谱为中心位于 444 nm 附近的宽带, 主要发射峰位于蓝光区, 其发光是由 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁引起的。在掺杂不同摩尔分数 Gd^{3+} 的样品中, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:3.5\% \text{Eu}^{2+}, 3\% \text{Gd}^{3+}$ 的发光强度最大。但是, 目前样品的余辉性能较差, 发光亮度较低, 余辉时间约为 40 min。

参 考 文 献:

- [1] Wang L S, Li M, Lai H S, et al. Synthesis and characterization of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long afterglow luminescence materials by spray pyrolysis process [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):766-772 (in Chinese).
- [2] Hao H C, Chen B, Zhu J, et al. Long-persistent luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ doped with Yb^{3+} and Er^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):319-324 (in Chinese).
- [3] Yang Q, Liu Y L, Sha L, et al. Surface treatment of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors by combustion method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):864-868 (in Chinese).
- [4] Mu Z F, Hu Y H, Wang Y H, et al. The structure and luminescence properties of long afterglow phosphor $\text{Y}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(4):676-681.
- [5] Feng W L, Zhao M F, Xue J Y, et al. Photoluminescence properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ red synthesized by the coprecipitation/calcination method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 521:146-149.
- [6] Li X J, Liang Y J, Yang F, et al. Effect of fluxes on morphology and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ green phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(8):808-811 (in Chinese).
- [7] Yang X X, Lv S C, Qu X R, et al. Hydrothermal preparation of $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor and its luminescent properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(8):851-856 (in Chinese).
- [8] Yang Y L, Li X M, Feng W L, et al. Effect of surfactants on morphology and luminescent properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509(3):845-848.
- [9] Ji T K, Jiang H Y. Thermal stability of red afterglow phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu, Mg, Ti, Gd}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(2):122-126 (in Chinese).
- [10] Zhou X M, Zeng H H. Synthesis and characterization of new long lasting red phosphors $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu, Si, } M (M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba})$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):59-63 (in Chinese).
- [11] Wang R Q. Effects of excitation wavelength and the Eu^{2+} -doped content on phosphorescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):686-690 (in Chinese).
- [12] Yang Y G, Yuan X M, Wang Y Q, et al. Preparation and research of nano-scale blue-emitting phosphor $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Chin. J. Liq. Crys. Disp.* (液晶与显示), 2005, 20(3):220-224 (in Chinese).
- [13] Yang Z P, Wang W J, Guo Z, et al. Effect of Sr^{2+} doping on distribution of traps and characteristic of afterglow for $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 2004, 32(2):118-121 (in Chinese).
- [14] Weast R C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1989:F-187.