

高亮度蓝绿色长余辉材料 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Pr^{3+} 的发光性能及其余辉机理研究*

王鹏久 徐旭辉 邱建备[†] 周大成 刘雪娥 程帅

(云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2013年10月22日收到; 2014年1月3日收到修改稿)

通过高温固相法在还原气体保护下合成 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Pr^{3+} 样品及一系列参比样品. 分别利用两种模式测得光致发光与余辉光谱. 结果显示: 光致发光与余辉的发光中心均是 Eu^{2+} 离子; 共掺 Pr^{3+} 在基质中引入新的俘获载流子的缺陷. 热释光与余辉衰减测试表明, 与单掺 Eu^{2+} 所形成的陷阱深度相比, 共掺 Pr^{3+} 导致余辉强度增强是归因于: 在浅陷阱区 (T1 区) 的陷阱深度变得更浅. 而余辉时间增长是归因于: 在深陷阱区 (T2 区) 深陷阱密度大幅度减少. 同时发现在不同激发波长下激发, 余辉机理中的激发路径归结于以下两种过程. 其一: 268 nm 激发时, 是基质中的电子被直接激发至陷阱. 其二: 330 nm 或 365 nm 激发时, 电子从 Eu^{2+} 基态激发至激发态. 随后部分电子通过导电传输被陷阱中心所俘获. 因此, 余辉强度的不同归结为以上两种载流子俘获路径的不同.

关键词: 长余辉, Eu^{2+} 发光中心, Eu^{2+} 和 Pr^{3+} 共掺, 长余辉机理

PACS: 78.60.Kn, 87.15.mq, 78.55.-m, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.63.077804

1 引言

余辉材料被定义为: 通过外界光源激发后可以实现持续发光的材料. 通常外界光源有: 可见光、紫外线、电子束、等离子体、甚至是 X 射线与 β 射线的激发, 都有可能实现余辉现象的发生^[1]. 随着对该材料研究的不断深入, 不同基质材料被报道, 有硫化物(代表性基质: ZnS)、碱土金属铝酸盐(代表性基质: SrAl_2O_4)、碱土金属硅酸盐、以及其他氧化物半导体基质材料^[2,3]. 其中 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$, Co^{2+} 余辉材料在 20 世纪末期成为主要的商业余辉材料^[4,5], 广泛应用于安全指示、紧急照明、航空和汽车仪表显示器等领域. 随后到 1996 年, Matsuzawa 等报道关于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉材料, 使得余辉强度与余辉时间明显提高^[6], Takasaki 等人对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉材料中共掺入稀土离子 Dy^{3+} 来进行改性, 成为现今成熟的商业长余辉材

料^[7]. 但是碱土铝酸盐长余辉材料也有自身的缺陷, 合成温度较高, 基质本身化学结构不稳定、易水解、不耐潮解、在酸碱极端条件下不稳定.

因此对碱土硅酸盐余辉材料进行充分的研究其中包括: $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (M 为碱土金属, 余辉颜色: 蓝色)^[8], $M_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (由蓝到绿)^[9], $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (蓝色)^[10], $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (蓝色)^[11], $\text{MgSiO}_3:(\text{Eu}^{2+}$ 或 $\text{Mn}^{2+})$, Dy^{3+} (红色)^[12], $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ (橙色)^[13], 和 $\text{CdSiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ (粉红色)^[14]. 碱土硅酸盐余辉材料化学稳定性、热稳定性、抗水解性、耐酸碱性都比铝酸盐的上述性能要好^[15]. 因此, 我们选择以硅酸盐为基质的长余辉材料: $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Pr^{3+} . Gong 等合成出了 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 长余辉材料, 尽管该材料余辉持续时间达到 24 h, 但是它的余辉强度非常的低(仅稍大于 0.32 mcd/m^2)^[16]. Yang

* 国家自然科学基金(批准号: 61265004, 51272097, 11204113)和云南省自然科学基金教育基金(批准号: 2011C13211708)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: qiu@kmust.edu.cn

等合成出的 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Ho^{3+} 长余辉材料, 其余辉强度在 $3 \text{ cd}/\text{m}^2$ 左右^[17]. 我们所合成出 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$, Pr^{3+} 长余辉材料的余辉强度得到优化, 使其初始亮度明显提高. 通过热释光测试分析, 对材料的陷阱结构进行表征, 进而对余辉机理进行详细讨论.

2 实验

实验采用传统的高温固相法制备 $\text{Ba}_{3.98}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$, 0.09Pr^{3+} , $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$, 0.09Er^{3+} . 按化学计量比准确称量 $\text{BaCO}_3(\text{AR})$, $\text{SiO}_2(\text{AR})$, $\text{Eu}_2\text{O}_3(99.99\%)$, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}(99.99\%)$, $\text{Er}_2\text{O}_3(99.99\%)$, 分别在各样品中加入总质量 1% 的 H_3BO_3 以充当助溶剂. 并配于适量的酒精在玛瑙研钵中充分研磨, 使原料充分混合. 在还原气氛 ($95\%\text{N}_2+5\%\text{H}_2$) 中以 1300°C 烧结样品.

所有物相分析均采用德国 BRUKER 公司所生产的 D₈ ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 辐射源为 CuK_α 射线 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$), 工作电压为 45 kV , 工作电流为 60 mA , 扫描步进为 0.02° , 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ-80^\circ$. 荧光光谱仪采用日本日立 (HIACHI) 公司所生产的 F-7000 型, 以稳态 Xe 灯作为光源. 在两种测试模式 (luminescence 和 phosphorescence) 下, 测得光致发光与余辉的激发与发射图谱. 通过采用日本日立 (HIACHI) 公司生产的 U-4100 型紫外-可见-近红外分光光度计, 测得样品的漫反射与吸收光谱. 利用浙大三色仪器有限公司生产 PR305 型长余辉荧光粉余辉测试系统, 测得余辉衰减时间曲线. 采用北京核仪器厂生产的 TJ427A1 型微机热释光剂量仪测试样品的热释光性能, 及进一步确定陷阱的深度.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 依次由上到下为: $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 标准卡片 (JDPDS No.83-1442), $\text{Ba}_{3.62}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}+0.36\text{Pr}^{3+}$, $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}+0.09\text{Pr}^{3+}$, $\text{Ba}_{3.91}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.09\text{Pr}^{3+}$, $\text{Ba}_{3.98}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ 样品的 XRD 图谱. 通过对样品衍射峰比对没有发现杂质峰的出现, 说明利用高温固相法合成出的材料是以 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 为主相的. 同时说明 Eu^{2+} ,

Pr^{3+} 的单掺与共掺并没明显改变 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 的单相结构.

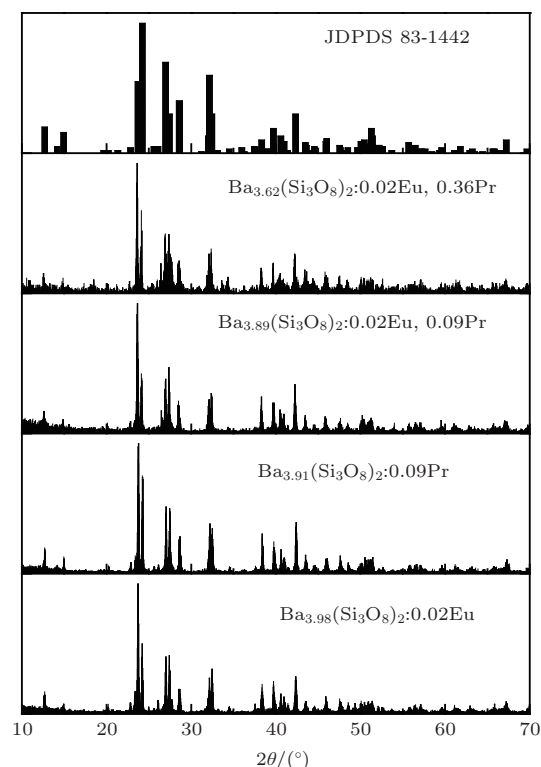


图 1 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 标准卡片 (JDPDS No. 83-1442); $\text{Ba}_{3.62}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}; 0.36\text{Pr}^{3+}$; $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}; 0.09\text{Pr}^{3+}$; $\text{Ba}_{3.91}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.09\text{Pr}^{3+}$; $\text{Ba}_{3.98}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ 样品的 XRD 图谱

3.2 $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.09\text{Pr}^{3+}$ 发光性能

通过光致发光模式测试 $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.09\text{Pr}^{3+}$, $\text{Ba}_{3.98}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{3.91}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.09\text{Pr}^{3+}$ 样品, 其光致发光过程的激发与发射光谱分别为图 2 (a) 与 (b). 由发射图谱 2 (b) 中显示: 以 365 nm 分别激发 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 基质中单掺 Eu^{2+} 与 $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 共掺的样品时, 得到的发射光谱峰值最高点均在 498 nm . 同时分别对单掺 Eu^{2+} 与 $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 共掺样品在 498 nm 处监控, 所得到激发光谱峰形非常相似, 且最佳激发波长均在 367 nm 处, 见激发光谱图 2 (a). 说明无论是在单掺样品还是共掺样品中, 其发光中心是相同且惟一的, 即 Eu^{2+} 离子. 图 2 (b) 中蓝色点线所示, 在可见光波段范围内单掺 Pr^{3+} 样品并没有观察到任何发射现象, 说明 Pr^{3+} 掺入在整个体系中不充当发光中心的角色, 而在红色余辉材料 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr 离子作为发光中心^[18]. 比较单掺 Eu^{2+} 与 $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 共掺样品的发射峰形, 单掺

Eu²⁺ 样品只在 498 nm 处存在单一宽带发射峰; 而 Eu²⁺, Pr³⁺ 共掺样品发射峰则是由多峰曲线组成, 分别位于 480 nm, 470 nm, 443 nm 处. 为归属多种峰形的属性, 对单掺 Pr³⁺ 样品进行吸收光谱测试. 如图 2(b) 中插图所示: 吸收峰分别位于在 480 nm, 470 nm, 443 nm 处, 正是共掺 Pr³⁺ 样品发射峰的凹谷处. 其结果说明 Eu²⁺, Pr³⁺ 共掺样品多峰型

发射是由 Pr³⁺ 在本基质中的吸收所致. 此外, 对比单掺 Eu²⁺ 与 Eu²⁺, Pr³⁺ 共掺样品的发射强度时, 发现共掺 Pr³⁺ 要比单掺 Eu²⁺ 的特征发射强度表现出一定程度的降低, 说明 Pr³⁺ 在 Ba₄(Si₃O₈)₂ 基质中可能引入某种缺陷; 该缺陷俘获受激电子, 无法及时将其释放出来, 而影响其光致发光强度.

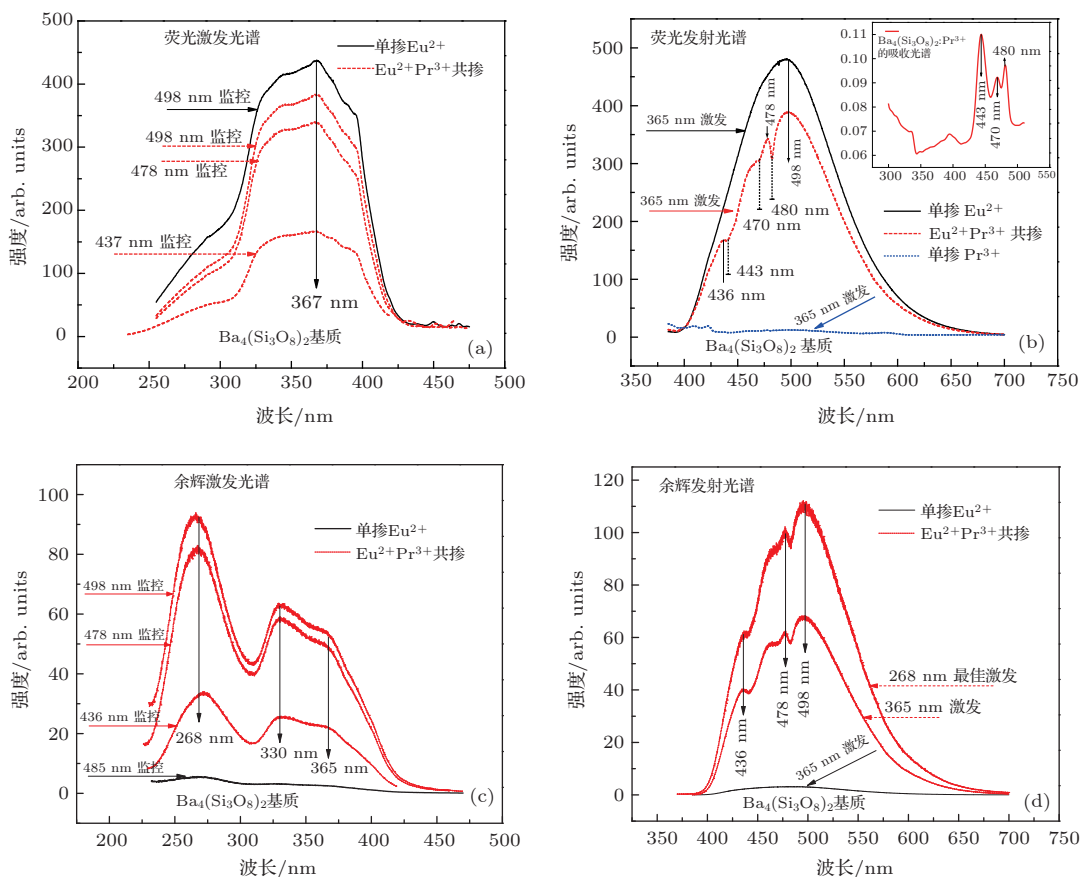


图 2 (网刊彩色) (a) 与 (b) 分别为在光致发光测试模式下的激发与发射图谱 (Ba_{3.98}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺ (黑色实线), Ba_{3.89}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.09Pr³⁺ (红色虚线), Ba_{3.91}(Si₃O₈)₂:0.09Pr³⁺ (蓝色点线)); (b) 中插图图 Ba_{3.91}(Si₃O₈)₂:0.09Pr³⁺ 的吸收光谱; (c) 与 (d) 分别为余辉测试模式下的激发与发射图谱 (Ba_{3.98}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺ (黑色实线), Ba_{3.89}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.09Pr³⁺ (红色虚线))

图 2(c) 与 (d) 分别为 Ba_{3.89}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.09Pr³⁺, Ba_{3.98}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺ 样品的余辉响应激发与发射光谱图. 以 365 nm 激发后, 余辉发射光谱图 2(d) 与光致发光的发射光谱图 2(b) 峰形基本相同, 说明余辉过程中的发光中心同样来自于 Eu²⁺ 离子. 由单掺 Eu²⁺ 与 Eu²⁺, Pr³⁺ 共掺样品在余辉光谱中对比, Pr³⁺ 共掺入大幅度的提高了样品的余辉发射强度近 30 倍. 同时考虑 Pr³⁺ 共掺并没有充当发光中心, 而是有可能引入了某种缺陷. 基于以上结论可得, Pr³⁺ 的掺入引入了大量缺陷充当陷阱中心, 在整个余辉过程中起到了至关重要的作用. 此外, 对比光致发光的激发光谱图 2(a)

与余辉激发光谱图 2(c), 两者的激发光谱曲线形状是截然不同的. 特别需要注意的是, 在图 2(a) 中光致发光最佳激发是 367 nm, 而图 2(c) 中余辉最佳激发是 268 nm, 而不是 367 nm. 说明光致发光与余辉达到最高强度发射时, 其激发路径可能是不同的 (将在余辉机理部分详细阐述).

3.3 热释光及余辉衰减测试分析

样品 Ba_{3.98}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, Ba_{3.89}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.09Pr³⁺, Ba_{3.62}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.36Pr³⁺ 进行热释光测试. 如图 3(a), 在浅陷阱区

域(T1区)有三个不同陷阱深度的峰值(T_{a1} , T_{b1} , T_{c1}),单掺Eu²⁺样品的阱深最深(在 $T_{a1} = 333.6$ K处),而两种共掺不同Pr³⁺浓度的样品阱深相对较浅(分别在 $T_{b1} = 309.8$ K与 $T_{c1} = 320.9$ K处).说明相比于单掺Eu²⁺样品,共掺Pr³⁺离子样品确实形成了新的缺陷.其中共掺Pr³⁺离子浓度为0.09 mol时,其阱深最浅,因此解释了Eu²⁺, Pr³⁺共掺时余辉初始亮度明显增强的原因,因为俘获载流子的陷阱深度很浅.仅在室温下的热扰动,浅陷阱中的载流子就可以很容易地突破能量势垒从陷阱中逃脱出来,经由导带返回到发光中心再复合,而产生余辉.

生余辉.

为了更加准确的评估陷阱能级的性能,通过半高宽法计算出陷阱参数(T_{low} , T_m , T_{high} , τ , δ , ω 并计算出 μ_g).如热释光图3(a)中, T_{low} 为主峰半高宽处的最低温度, T_{high} 为主峰半高宽处的最高温度, T_m 为主峰峰值最高点的温度(即 T_{a1} , T_{b1} , T_{c1}), $\tau = T_m - T_{low}$, $\delta = T_{high} - T_m$, $\omega = T_{high} - T_{low}$,而 μ_g 为峰的几何对称因子 $\mu_g = \delta/\omega$.再通过Chen等的方法计算出 E_τ , E_δ , E_ω 并求出阱深平均值 $E_{meanvalue}$ [19,20].

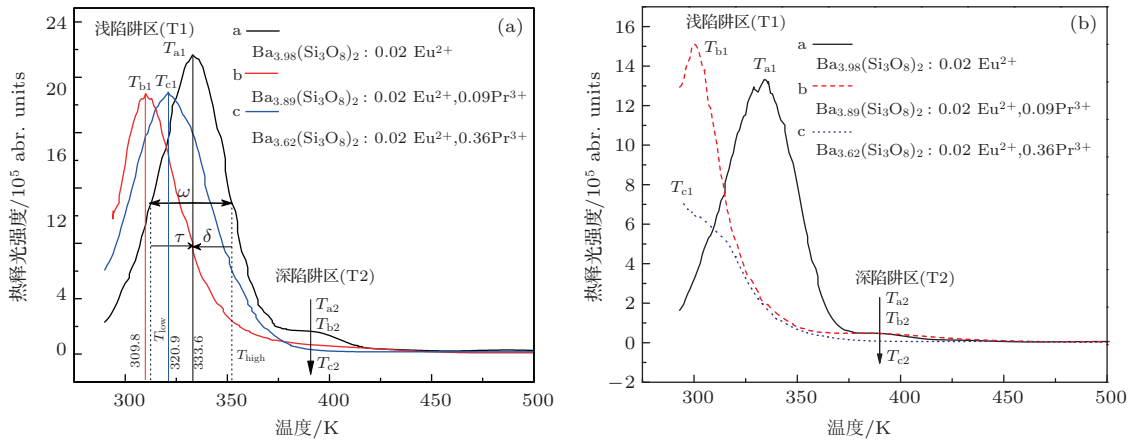


图3 (网刊彩色) (a)与(b)均为系列样品的热释光谱图 (a) 365 nm充分激发20 min后,所得到的热释光谱图; (b) 365 nm短时间激发10 s后,所得到的热释光谱图

表1 Ba_{3.98}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, Ba_{3.89}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.09Pr³⁺, Ba_{3.62}(Si₃O₈)₂:0.02Eu²⁺, 0.36Pr³⁺ 三种样品的陷阱参数及陷阱平均深度

	T_{low}/K	T_m/K	T_{high}/K	τ/K	δ/K	ω/K	μ_g	E_τ/eV	E_δ/eV	E_ω/eV	$E_{meanvalue}/eV$
T_{a1}	321.0	333.6	353.6	21.6	20.0	41.6	0.481	0.646	0.682	0.667	0.665
T_{b1}	284.5	309.8	330.4	25.3	20.6	45.9	0.448	0.549	0.474	0.517	0.529
T_{c1}	298.1	320.9	345.0	345.0	24.1	46.9	0.514	0.588	0.612	0.603	0.601

通过图3(a)热释光谱图观察发现:在深陷阱区域(T2区),随着Pr³⁺离子掺杂浓度的提高,在T2区深陷阱密度逐渐减少;在Pr³⁺掺杂浓度达到0.36 mol时,深陷阱 T_{c2} 基本消失,进一步说明共掺Pr³⁺离子确实使得陷阱深度向浅陷阱方向移动.图4为3种样品的余辉衰减时间曲线.样品被充分激发后,随着时间的延长余辉强度逐渐降低,直到低于0.00032 cd/m²(裸视可分辨的最低余辉亮度)测试停止;而这段测试时间就是余辉时间.如图4.单掺Eu²⁺样品的余辉时间为30 min左右;Eu²⁺, Pr³⁺共掺样品的余辉时间可达到1.5 h左右.此外,图4中插图为0—150 s内的余辉衰减曲线,以便进行余辉衰减的对比.正如插图所示:Eu²⁺, Pr³⁺共

掺样品要比单掺Eu²⁺样品的余辉衰减速度要慢.并且在Eu²⁺, Pr³⁺共掺样品中,Pr³⁺共掺浓度较高的样品余辉衰减速度要慢.正如上述结论一样,Pr³⁺共掺入改变了缺陷能级,从而使得余辉衰减变慢.同时结合图3(a)分析可知:T2区深陷阱密度的减少更利于余辉衰减时间的延长.因此认为深陷阱(T2)与浅陷阱(T1)之间存在相互竞争载流子的关系.当被激发后,深陷阱会直接捕捉载流子,或者从浅陷阱中所释放的载流子再次被深陷阱捕捉.而在室温下的热扰动能量不是很高,所以深陷阱中的载流子不会被释放出来,即不能返回到发光中心再复合,从而有效降低了余辉衰减时间.

此外,由图3(b)以365 nm短时间(10 s)激发

后,从热释光谱图可以看出:在浅陷阱区域(T1区)处,阱深浅的样品(T_{b1})更容易在短时间激发下将陷阱填满,所以这样的陷阱中心更适合作为快速充放极端条件下的余辉发光材料.

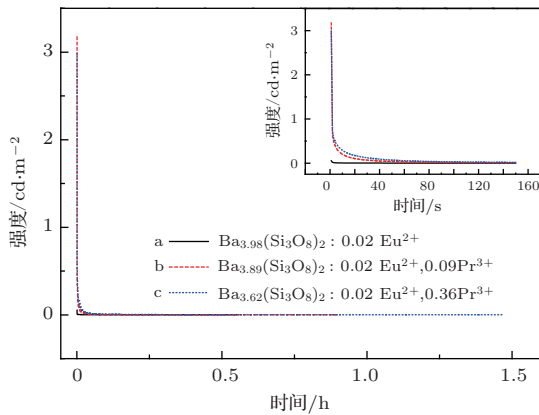


图4 (网刊彩色)为 $Ba_{3.98}(Si_3O_8)_2:0.02Eu^{2+}$, $Ba_{3.89}(Si_3O_8)_2:0.02Eu^{2+}$, $0.09Pr^{3+}$ 和 $Ba_{3.62}(Si_3O_8)_2:0.02Eu^{2+}$, $0.36Pr^{3+}$ 的余辉衰减时间曲线(其中插图是衰减时间在0—150 s的余辉衰减曲线)

3.4 余辉机理

上述已经确定了 Eu^{2+} 离子为发光中心,并且 Pr^{3+} 离子的共掺入形成某种缺陷来俘获载流子.为了进一步讨论余辉机理,对 Eu^{2+} , Pr^{3+} 共掺样品进行吸收光谱测试,并计算该样品的禁带宽度为 $E_g = 4.66$ eV.图5从左到右的组峰分别代表:基质、发光中心 Eu^{2+} 及共掺离子 Pr^{3+} 的吸收.

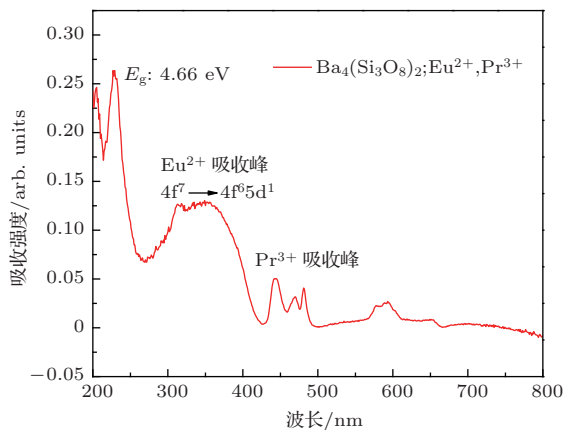


图5 样品 $Ba_{3.89}(Si_3O_8)_2:0.02Eu^{2+}$, $0.09Pr^{3+}$ 的吸收光谱图

3.4.1 以 268 nm 激发时余辉机理的路径

如图2(a)所示,以 268 nm 激发 Eu^{2+} , Pr^{3+} 共掺样品的发射强度较弱.在 3.2 小结可知,余辉激发光谱中的最佳激发是 268 nm,其次是 330 nm,而不

是光致发光中最佳激发 367 nm.所以在图2(d)中可观察到,以 268nm 激发 Eu^{2+} , Pr^{3+} 共掺样品后,其余辉发射光谱图出现最强发射光谱曲线,其最高强度是以 365 nm 激发所得最高峰点强度的 2 倍,即余辉强度明显增强.考虑到 268 nm 激发波长对应其激发能量 $E_{ex} = 4.64$ eV,这个能量值已经非常接近禁带宽度 $E_g = 4.66$ eV.而 Eu^{2+} , Pr^{3+} 共掺样品的陷阱深度为 $E_{trap} = 0.601$ eV,所以 $E_{trap} + E_{ex} = 5.241$ eV 大于禁带宽度 $E_g = 4.66$ eV.因此认为在 268 nm 激发下,是基质中的电子被激发至导带底部,并直接被陷阱中心所俘获(图6蓝线).在热扰动下,电子被释放出来,再经过导带落入 Eu^{2+} 的高能级激发态(图6红线),并发生非辐射跃迁至低能级激发态(图6橙色波浪线).随后电子从激发态以辐射跃迁方式落入 Eu^{2+} 的基态与空穴复合,并伴有 2.49 eV 的光子发射(图6蓝绿线),此时表现出蓝绿色余辉.为验证以上结论,同时合成 $Ba_{3.89}(Si_3O_8)_2:0.02Eu^{2+}$, $0.09Er^{3+}$ 样品并得到该样品的余辉激发与发射光谱,如图7所示:在其余辉激发光谱图中,最佳余辉激发同样位于 268 nm 处,即以 268 nm 激发得到最强余辉发射曲线.此结果进一步确定:在 $Ba_4(Si_3O_8)_2$ 基质中,以 268 nm 激发后,被激发的电子来源于基质中的电子,随后被激发电子被陷阱中心直接俘获.

3.4.2 以 330 nm, 365 nm 激发时余辉机理的路径

尽管在余辉发射光谱中以 268 nm 激发可以得到最强的余辉发射强度,但是以 330 nm 或 365 nm 激发时,得到强度较弱的蓝绿色余辉发射.如图2(d)中所示:说明 365 nm 激发后,同样存在电子被陷阱俘获、释放及在发光中心复合的过程.并由于 367 nm 是最佳光致发光的激发波长,因此以 365 nm 激发,既可以得到高强度的光致发光又可以得到强度相对较弱的余辉发射.说明此时被激发出的电子是来源于 Eu^{2+} 发光中心,而不是来源于基质中的电子.而 330 nm 激发更有可能将 Eu^{2+} 的电子激发至导带,因为 330 nm 激发能 (3.75 eV) 高于 365 nm 激发能 (3.4 eV).电子被激发到导带底部的高能级激发态的发生概率增加,则电子通过导带被陷阱俘获的发生概率增加,所以捕捉到电子的陷阱密度增加.在热扰动作用下,单位时间内所释放出的电子数越多,余辉强度增加,所以 330 nm 激发余辉强度会高于 365 nm 激发.因此,以 330 nm

激发后, 将一部分 Eu^{2+} 中的电子激发至导带; 而另一部分的电子被激发至高能级激发态后, 随后以非辐射跃迁方式到低能级激发态而形成光致发光. 而激发至导带的电子将可能会被陷阱所俘获 (图6亮绿色线). 在热扰动作用下, 电子被释放出来 (图6红线) 返回到高能级激发态, 再通过非辐射跃迁方式下降至低能级激发态. 最后以辐射跃迁方式到 Eu^{2+} 的基态与空穴复合并产生蓝绿色余辉. 基于上述分析, 因此将 330 nm 与 365 nm 激发时, 余辉激发路径归结于发光中心 Eu^{2+} 基态被激发.

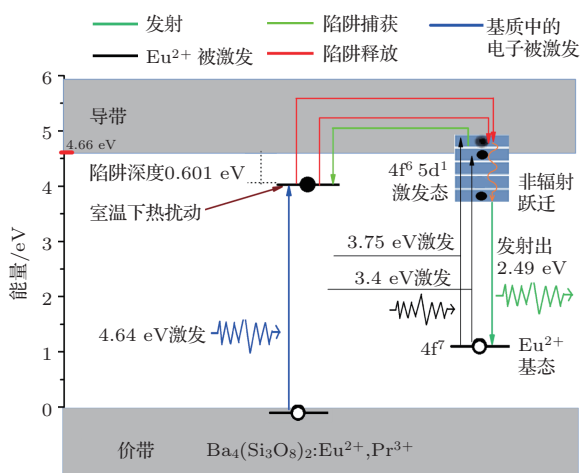


图6 (网刊彩色) $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 共掺样品在两种不同激发条件下的余辉机理路径示意图

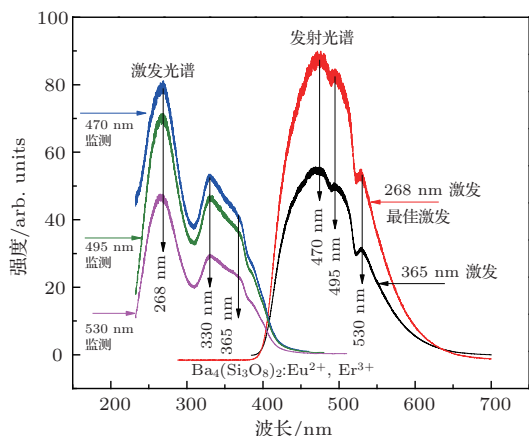


图7 样品 $\text{Ba}_{3.89}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.09\text{Er}^{3+}$ 的余辉激发与发射光谱

4 结 论

利用高温固相法合成一种高亮度蓝绿色长余辉材料 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$. 结果表明: 光致发光及余辉过程中均以 Eu^{2+} 为发光中心. 共掺 Pr^{3+} 离子并不充当发光中心角色, 而是在基质中

形成了缺陷; 而这些缺陷可以有效捕获载流子, 从而实现余辉发射. 热释光测试结果显示, 初始亮度的提高归因于: 更浅的陷阱在 T1 区域的出现; 即使是在室温条件下的热扰动, 单位时间内释放出更多载流子, 从而使得余辉强度明显提高. 余辉衰减时间延长归因于: 随 Pr^{3+} 离子共掺浓度的提高, 在 T2 区域深陷阱的密度降低; 因为 T1 区的浅陷阱与 T2 区的深陷阱存在竞争载流子的关系. 当竞争发生概率降低时, 载流子几乎都被浅陷阱所俘获, 在热扰动的作用下, 电子被逐步的释放, 导致余辉衰减时间延长. 此外, 结果分析表明此余辉过程包括以下两种不同激发路径: 在 268 nm 激发下, 基质中的电子被直接激发至陷阱能级, 并被陷阱中心俘获. 而在 330 nm, 365 nm 激发下, 发光中心 Eu^{2+} 基态电子被激发至激发态, 部分电子通过导带运输至陷阱能级并俘获, 随后在室温的热扰动下, 缓慢释放并与发光中心复合实现其特征发射.

参考文献

- [1] McKeever S 1988 *Thermoluminescence of solids* (Cambridge: Cambridge Press University)
- [2] Chen Z Y, Fan Y W, Ba W Z, Guo Q, Lu W, Tang X Q, Liu Y P, Du Y Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3156
- [3] Mu Z F, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y, Xie W, Fu C J, Liao C X, Mu Z F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 013201 [牟中飞, 王银海, 胡义华, 吴浩怡, 邓柳咏, 谢伟, 符楚君, 廖臣兴 2011 物理学报 **60** 013201]
- [4] Hoogenstraaten W, Klasens H A 1953 *J. Electrochem. Soc.* **100** 366
- [5] Yen W M, Shionoya S, Yamamoto H 2007 *Phosphor handbook* (2nd edit) (USA FL: CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton)
- [6] Abbruscato V 1971 *J. Electrochem. Soc.* **118** 930
- [7] Takasaki H, Tanabe S, Hanada T 1996 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **104** 322
- [8] Lin Y, Tang Z, Zhang Z, Nan C 2003 *J. Alloys Compd.* **348** 76
- [9] Lin Y, Nan C, Zhou X, Wu J, Wang H, Chen D, Xu S 2003 *Mater. Chem. Phys.* **82** 860
- [10] Jiang L, Chang C, Mao D 2003 *J. Alloys Compd.* **360** 193
- [11] Jiang L, Chang C, Mao D, Zhang B 2004 *Mater. Lett.* **58** 1825
- [12] Wang X, Jia D, Yen W 2003 *J. Lumin.* **102** 34
- [13] Lei B, Liu Y, Ye Z, Shi C 2004 *J. Lumin.* **109** 215
- [14] Lei B, Liu Y, Liu J, Ye Z, Shi C 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 1333
- [15] Barry T L 1968 *J. Electrochem. Soc.* **115** 1181
- [16] Gong Y, Wang Y H, Li Y Q, Xu X H, Zeng W 2011 *Opt. Express.* **5** 4310

- [17] Yang Z F, Hu Y H, Chen L, Wang X 2013 *J. Opt. Mater.* **1** 40 027801
[18] Jiang Z Q, Wang Y H, Gong Y 2010 *Chin. Phys. B* **19**
[19] Chen R 1969 *J. Electrochem. Soc.* **116** 1254
[20] Chen R 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 570

Bluish-green high-brightness long persistent luminescence materials $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}\text{Pr}^{3+}$, and the afterglow mechanism*

Wang Peng-Jiu Xu Xu-Hui Qiu Jian-Bei[†] Zhou Da-Cheng Liu Xue-E Cheng Shuai

(Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 22 October 2013; revised manuscript received 3 January 2014)

Abstract

A bluish-green long persistent luminescence material $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$, was synthesized by traditional solid state method in a reductive atmosphere. According to the photoluminescence and afterglow spectra measurement, the emission center is the cation Eu^{2+} in the photoluminescence and afterglow procedure. The Pr^{3+} co-doped sample forms new defects which could capture current carriers after excitation. On the basis of thermoluminescence and afterglow decay measurement, the afterglow intensity of Pr^{3+} co-doped sample sharply enhances as compared with Eu^{2+} doped one, the reason is that the lower depth traps are generated in the shallow trap areas (T1 region). At the same time, the Pr^{3+} co-doped sample have longer afterglow decay than that doped with only Eu^{2+} ; the reason is that the deep traps concentration decreases in the deep trap areas (T2 region). The afterglow mechanism of Pr^{3+} co-doped sample have two of different excitation paths, path 1: the electron of the host is directly projected to traps at 268 nm excitation; path 2: the electron of the Eu^{2+} corresponds to the transitions from the ground state to the 5d excited state at 330 nm excitation. Then the different afterglow mechanism of phosphor was produced.

Keywords: long persistent luminescence, emission center of Eu^{2+} , Pr^{3+} co-doped material, afterglow mechanism

PACS: 78.60.Kn, 87.15.mq, 78.55.-m, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.63.077804

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272097, 61265004, 11204113) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No.2011C13211708).

[†] Corresponding author. E-mail: qiu@kmust.edu.cn