

Dy 含量对红色长余辉发光材料 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 性能的影响*

崔彩娥 王 森 黄 平†

(太原理工大学理学院, 太原 030024)

(2008 年 9 月 11 日收到, 2008 年 11 月 21 日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 红色长余辉发光材料, 利用 X 射线衍射仪对材料的物相进行了分析, 结果表明, 1200°C 下制备的样品的物相为 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 少量的 Eu 和 Dy 掺杂没有影响样品的相组成. 采用荧光分光光度计、照度计测定了样品的发光特性. 结果表明 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱均为激发峰位于 473 nm 的宽带谱. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}$ 的发射峰位于 530.1 nm, 对应于 Dy^{3+} 代替 Sr^{2+} 位置后基质中形成的施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}}-V''_{\text{Sr}}$ 的重新组合. $\text{Sr}_{3-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ ($0 < y \leq 0.03$) 的发射峰位于 612 nm, 对应于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 的跃迁. $\text{Sr}_{3-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ ($0.03 < y \leq 0.06$) 的发射光谱中多了 530 nm 的发射峰, 且随着 Dy 掺杂量的增加, 发射峰强度逐渐降低. 余辉测试表明, 当 $y = 0.03$ 时 $\text{Sr}_{3-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 的余辉时间最长, 可达 540 s ($\geq 1 \text{ mcd/m}^2$), Dy 在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 中起到了辅助激活剂的作用.

关键词: 红色长余辉, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 溶胶凝胶法

PACC: 7855

1. 引 言

近年来, 铝酸锶长余辉发光材料因其发光效率高、余辉性能好、稳定性好被人们广泛研究^[1,2], 商用铝酸锶长余辉发光材料通常采用高温固相法制备, 高温固相法高的合成温度通常导致样品成分不均匀和较大的晶粒尺寸, 在实际应用时通常需要研磨, 导致发光性能的降低^[3]. 随着材料合成工艺的发展, 人们逐渐采用各种湿化学法, 如化学沉淀法^[4]、燃烧法^[5]、溶胶凝胶法^[6]等来制备铝酸锶长余辉发光材料, 其中, 溶胶凝胶法制备出的样品分布均匀, 晶粒尺寸小, 而且反应温度低, 在制备多功能光学材料方面显示了巨大的潜力^[6].

在各种铝酸锶长余辉发光材料中, 黄绿色长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和蓝绿色长余辉发光材料 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 已经达到了工业化生产的标准, 与之相匹配的红色铝酸锶 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 长余

辉发光材料相对欠缺.

1998 年 Tooru Katsuzawa 等人发现在基质 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 中共掺杂 Eu 和 Dy 后合成发光材料的发射主峰位于 580 nm^[7]. 随后, 人们在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 中又分别单掺或共掺杂 Eu, Dy 后得到发射主峰为 612/613 nm 的红色发光材料^[8,9]. 我们曾利用高温固相法合成了硫掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料, 发射主峰为 595 nm^[10]. 然而目前人们对 Dy 在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 发光材料中所起的作用以及红色发光中心的归属还没有统一的解释, Tooru Katsuzawa 等人认为 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发射光谱中 580 nm, 620 nm 和 700 nm 的发射峰对应于 Dy^{3+} 的特征发射, 480 nm 和 520 nm 的发射峰对应于 Eu^{2+} 的特征发射^[7]. Pallavi Page 等人认为 613 nm 的发射峰是 Eu^{3+} 所致, Zhang 等人认为 612 nm 的发射峰是由 Eu^{2+} 所致, 二者均认为 Dy 在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 中不发光^[8,9]. Morito Akiyama 等人发现 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发射出 510 nm 的绿色光, 对应于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁, 未发现 Dy^{3+} 的 f-f 跃迁

* 山西省科技攻关项目(批准号: 2007031141), 山西省自然科学基金(批准号: 2007011061), 山西省高等学校科技项目(批准号: 20080012)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: huangpinghuangka@163.com

发射^[11].

本文利用溶胶凝胶法制备了 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 发光材料,研究了 Dy 含量对 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 发光材料性能的影响,讨论了 Dy 在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 发光材料中所起的作用;讨论了 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 发光材料红色发光的机理.

2. 实 验

实验所用原料为 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (A. R.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), Eu_2O_3 (99.99%), Dy_2O_3 (99.9%), H_3BO_3 (A. R.), HNO_3 (A. R.), 柠檬酸 (A. R.) 和无水乙醇 (A. R.), 按照名义组分 $\text{Sr}_{3-x-y}\text{Al}_2\text{O}_6:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ ($x=0, 0.02$; $y=0-0.06$) 称量各物质的质量. H_3BO_3 的加入量为 Al 离子摩尔数的 0.2 倍, 柠檬酸的添加量为总金属离子摩尔数的 2 倍, HNO_3 的用量以完全溶解稀土氧化物为准, 乙醇的用量以在制备溶胶时能使溶液从棕色变为无色为准. 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸溶于适量的去离子水并置于恒温磁力搅拌机上搅拌, 同时将 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 溶入 HNO_3 中, 待 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 完全溶解后将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液缓慢倒入其他溶液中一起搅拌. 两小时后加入适量无水乙醇形成溶胶, 再过一小时形成凝胶. 将凝胶在 600°C 下燃烧后再在 900°C 下恒温 2 h 得到前驱体, 将前驱体于 1200°C 在炭粉的还原气氛下煅烧 2 h 得到样品.

采用 Rigaku D/Max 2500v/pc X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的物相 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda = 1.5405$ nm, 管电压 40 kV; 管电流 100 mA; 测量步长为 0.05° , 扫描范围 $5^\circ-85^\circ$). 采用 RF-540 荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱, 采用 ST-86LA 照度计测定了样品的初始亮度和余辉时间.

3. 结果和讨论

3.1. XRD 分析

图 1 是 $\text{Sr}_{3-x-y}\text{Al}_2\text{O}_6:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ ($x=0, 0.02$; $y=0, 0.03$) 1200°C 保温 2 h 下制备的样品的 XRD 图谱. 四个样品的 XRD 图谱在衍射峰上同 JCPDS-ICDD 卡片中的 No. 24-1187 完全符合, 四个样品的物相均为 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 未发现 Eu, Dy 化合物的物相, 说明少量

的 Eu 和 Dy 掺杂没有影响样品的相组成.

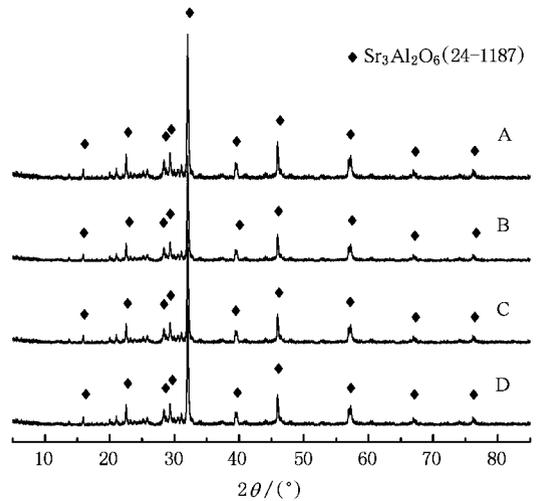


图 1 不同 Eu, Dy 摩尔浓度下合成样品的 XRD 图谱 (A: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; B: $\text{Sr}_{2.98}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}$; C: $\text{Sr}_{2.97}\text{Al}_2\text{O}_6:0.03\text{Dy}^{3+}$; D: $\text{Sr}_{2.95}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}:0.03\text{Dy}^{3+}$)

因 Eu^{2+} 半径 (0.118 nm) 和 Dy^{3+} 半径 (0.103 nm) 接近于 Sr^{2+} 半径 (0.117 nm) 而远远大于 Al^{3+} 半径 (0.054 nm), 当 Eu^{2+} , Dy^{3+} 进入晶格时将占据 Sr^{2+} 的晶格位置. 对于多晶铝酸锶长余辉发光粉体, 掺杂的 Eu 离子和 Dy 离子除进入晶格外, 还可能位于晶界中. 掺杂原子迁移到晶格中的方式有表面扩散和晶界扩散两种方式, 其中晶界扩散系数 D_s ($\sim 10^{-7}$ cm^2/s) 远大于表面扩散系数 D_b ($\sim 10^{-10}$ cm^2/s). 正是由于在多晶材料中有大量晶界相的存在, 离子在多晶材料的扩散速率比在没有晶界相的单晶材料中快很多, 晶界相通常是原子扩散到晶格中的快速通道^[12]. 众所周知, 在铝酸锶长余辉发光材料制备过程中, 一般均要加入助熔剂 H_3BO_3 (或 B_2O_3), 掺杂硼在铝酸锶体系长余辉材料中不仅起到了助熔作用, 而且对材料的发光性能和余辉特性也有很大的影响. 这是由于在相对较低的温度下, 当铝酸锶晶粒通过固相反应形成后, 在晶粒边界, B_2O_3 同 SrO 或者 Al_2O_3 反应形成无定形晶界相, 此时仅有少量的 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 扩散到铝酸锶的晶格中, 大部分分散在晶界相中, 起不到增强材料的发光性能和余辉特性的作用. 但在烧结后期, 大量分散于晶界的 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 通过迁移速度较大的晶界扩散进入晶格中, 使晶格中发光中心离子和陷阱的密度增加, 使材料的发光性能和余辉特性有很大的提高. 因此可以认为少量的 Eu 和 Dy 掺杂没有影响样品的相组成的原

因是由于在掺入 H_3BO_3 时,大部分 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 通过晶界扩散进入晶格中取代 Sr^{2+} 位导致的.此时虽然尚有少部分 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 位于晶界中,但由于晶界为非晶相,因此在 XRD 曲线上并未反映出来.

3.2. 发射与激发光谱分析

未掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 样品不发光.图 2 曲线 C 是 $\text{Sr}_{2.97}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.03\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱,为 450—600 nm 的宽带谱,峰值为 530.1 nm,对应于 Dy^{3+} 代替 Sr^{2+} 后基质中形成的施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\cdot}-V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}$ 的重组.

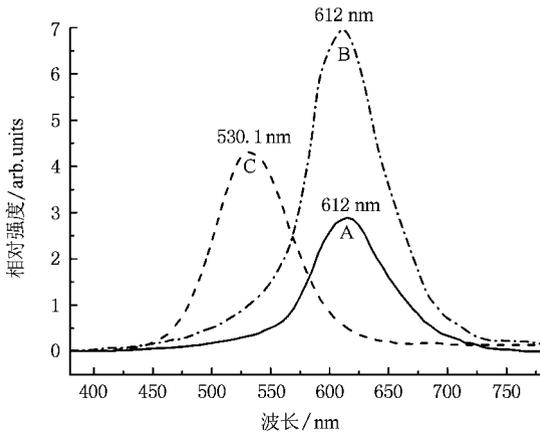
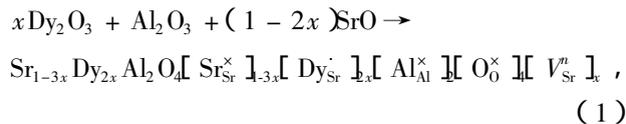
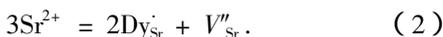


图 2 样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) A: $\text{Sr}_{2.98}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$; B: $\text{Sr}_{2.95}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+} \cdot 0.03\text{Dy}^{3+}$; C: $\text{Sr}_{2.97}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.03\text{Dy}^{3+}$

在基质中掺入 Dy^{3+} 离子生成固熔体的反应方程式为^[13]



Dy^{3+} 掺入晶格是一种异价取代过程,为了保持电荷平衡,每两个 Dy^{3+} 掺入晶格就会产生一个锶离子空位,导致两种点缺陷的产生: $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\cdot}$ 和锶离子空位 $V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}$,两种点缺陷产生的过程可以表示为



由于 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\cdot}$ 带有正电荷,具有俘获电子的能力,因而可作为电子陷阱,锶离子空位 $V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}$ 带有负电荷,能俘获空穴,可作为空穴陷阱,重新组合的施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\cdot}-V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}$ 引起了发光现象.从图 2 曲线 C 中未发现 Dy^{3+} 的特征跃迁发射^[14],所以 530.1 nm 的发射峰不是由 Dy^{3+} 的 f-f 跃迁所致,而是由于 Dy^{3+} 代替 Sr^{2+} 位置后基质中形成的施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\cdot}-V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}$ 的重新组合引起的.

图 2 曲线 A 是 $\text{Sr}_{2.98}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$ 样品的发射光谱,是 550—700 nm 的宽带谱,峰值为 612 nm($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$),对应于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁.图 3 曲线 A 是其激发光谱,为 400—575 nm 的宽带谱,峰值为 473 nm($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$),对应于 Eu^{2+} 在 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 的特征激发.

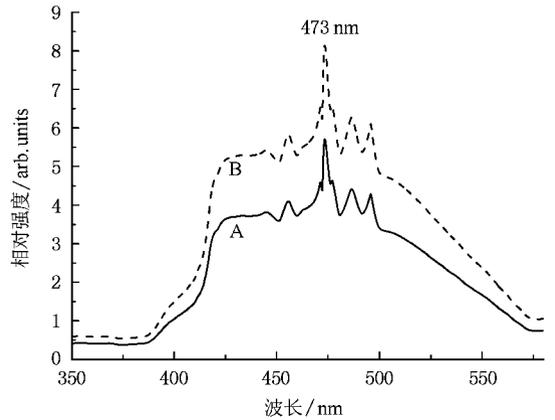


图 3 样品的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$) A: $\text{Sr}_{2.98}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$; B: $\text{Sr}_{2.95}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+} \cdot 0.03\text{Dy}^{3+}$

图 2 和图 3 中的曲线 B 分别是 $\text{Sr}_{2.95}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+} \cdot 0.03\text{Dy}^{3+}$ 的发射、激发光谱,在光谱的形状上同 $\text{Sr}_{2.98}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$ 的发射、激发光谱一样,只是相对强度较大,对应于 Eu^{2+} 在 $4f^6 5d^1$ 和 $4f^7$ 间的跃迁.

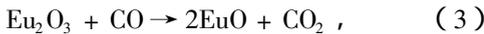
众所周知, Eu^{2+} 的发射光谱是具有 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁特征的宽带谱,而 Eu^{3+} 的发射光谱是发射波长在 570—700 nm 范围内的线状谱,归属于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 1, 2, 3, 4)$ 跃迁,因此,通常从发射光谱上能判别出 Eu 离子在材料中的价态.在图 2 曲线 B 中,宽带激发和发射光谱应归属于 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{Eu}^{2+} \cdot \text{Dy}^{3+}$,未发现 Eu^{3+} 的特征激发和发射光谱^[15],由此可见,材料中的 Eu^{3+} 的离子被完全还原成了 Eu^{2+} 离子.同时,也未发现 Dy^{3+} 的特征激发和发射^[14],这是由于在 $\text{Sr}_{2.95}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+} \cdot 0.03\text{Dy}^{3+}$ 中 Dy^{3+} 所起的作用为陷阱中心,使得铝酸锶发光材料的余辉性能有很大的提高,所以在此 Dy^{3+} 起到了辅助激活剂的作用.

在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 材料中, Eu 离子的价态是 +2 价还是 +3 价与制备工艺过程有关.一般来说,在空气气氛中合成的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 材料中 Eu 离子是 +3 价^[16].在还原气氛下合成的铝酸锶,合成温度较低(1000℃)

的情况下 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 材料中的 Eu 离子是 +3 价^[8] , 如果合成温度较高 (1200℃) , 则 Eu 离子是 +2 价^[9] . 制备样品时 Eu 离子和 Dy 离子是以 +3 价掺入形式引入的 , 而在弱还原气氛下 , Eu^{3+} 能被还原成 Eu^{2+} , Dy^{3+} 却不能被还原成 Dy^{2+} , 原因如下 :

首先 , 由于 Eu^{3+} 的光学电负性为 $1.74 \text{ eV}^{[17]}$, Dy^{3+} 的光学电负性为 $1.37 \text{ eV}^{[18]}$, 从光学电负性的值来看 , Eu^{3+} 较易被还原成 Eu^{2+} , 而 Dy^{3+} 不易被还原成 Dy^{2+} .

其次 , 在 C 还原气氛下 , 稀土氧化物同 CO 可能发生如下反应 :



化学反应前后体系的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K, \quad (5)$$

其中 ΔG 为吉布斯自由能变化 , ΔG° 为标准吉布斯自由能 , R 是气体常数 , $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, T 是绝对温度 , 平衡常数 $K_{\text{Eu}1200^\circ\text{C}} = 2.16 \times 10^{-8}$, $K_{\text{Dy}1200^\circ\text{C}} \cong 0$.

根据 (5) 式 Dy^{3+} 不可能被还原成 Dy^{2+} , 而 Eu^{2+} 的平衡常数不为零 , 反应中有 Eu^{2+} 存在的可能性 . 因此在 C 所提供的弱还原气氛下 , Eu 离子可被还原成 +2 价 , Dy 离子不能被还原成 +2 价 , 所以在所制得的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 长余辉发光材料中 , Eu 离

子的价态为 +2 价 , Dy 离子的价态为 +3 价 .

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$, Dy 与目前已商业化的铝酸锶长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, Dy 和 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$, Dy 相比有很大的不同 . 首先从晶体结构上来说 , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 属于正交晶系 , $Pmma$ 空间群 , 晶格常数为 $a = 24.7850 \text{ \AA}$, $b = 8.4870 \text{ \AA}$, $c = 4.8860 \text{ \AA}$; SrAl_2O_4 属于单斜晶系 , $P1211$ 空间群 , 晶格常数为 $a = 8.4424 \text{ \AA}$, $b = 8.822 \text{ \AA}$, $c = 5.1607 \text{ \AA}$; $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 属于立方晶系 , $Pa3$ 空间群 , 晶格常数为 $a = b = c = 15.8440 \text{ \AA}$. 这种结构的不同导致此三种材料 X 衍射曲线有很大的区别 , 如 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (PDF No. 74-1810) 三强峰的衍射角 (2θ) 位于 7.1° , 25.5° , 35.8° ; SrAl_2O_4 (PDF No. 34-379) 三强峰的衍射角位于 28.4° , 29.3° , 29.9° ; $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF No. 24-1187) 三强峰的衍射角位于 32° , 45.7° , 56.9° . 其次 , 在三种材料中 , $\text{Sr}-\text{O}$ 的平均键距有一定的区别 , 根据 Schulze^[19] , Chakoumakos^[20] 和 Wang^[21] 等人得到的晶体结构数据进行计算 , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, SrAl_2O_4 和 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 材料中的 $\text{Sr}-\text{O}$ 的平均键距分别为 2.6598 \AA , 2.6166 \AA , 2.5598 \AA . 这种不同导致了三种材料发射光谱峰值的不同 , 表现为与 SrAl_2O_4 相比 , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 发射光谱的蓝移和 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 发射光谱的红移 .

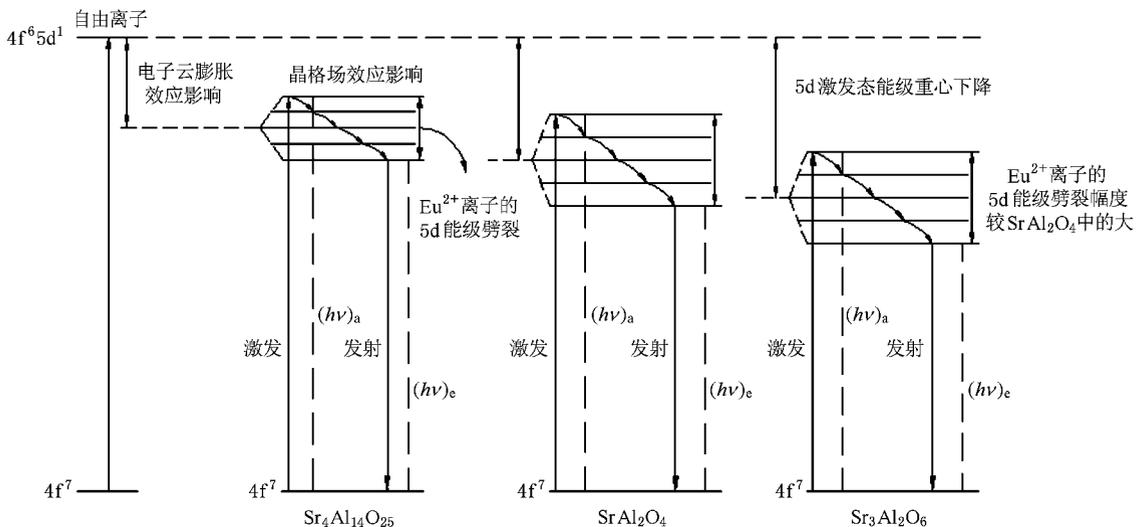


图 4 电子云膨胀效应和晶格场效应对 Eu^{2+} 离子 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁影响示意图

由于 $5d$ 壳层电子的屏蔽作用 , Eu^{2+} 离子 $4f$ 壳层电子对发光基质晶体场不敏感 , 而裸露在外层的 $5d$ 壳层电子受基质晶体场影响强烈 , 再加上基质晶格的局部振动 , 使 $4f^6 5d^1$ 能级不再是分立的能级而

成为连续的能带 , 其发射和激发光谱也呈现出宽带特征 . 因为部分保留了 $5d$ 能级的特征 , 所以 $4f^6 5d^1$ 能级劈裂幅度必然在很大程度上依赖于晶格环境 , 导致 Eu^{2+} 离子跃迁发射峰位置在不同的晶格环境

中发生较大的改变. 图 4 可以合理地说明电子云膨胀效应和晶格场效应对 Eu^{2+} 离子的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁的影响. 相对于 SrAl_2O_4 中 Sr—O 的平均键距来说, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的 Sr—O 平均键距较小, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 的 Sr—O 平均键距较大. 当 Eu^{2+} 占据 Sr^{2+} 的晶格位置时, 由于 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 中的 Eu—O 键距较短, 一方面, Eu^{2+} 的外层电子受到的静电引力(晶体场力)较大, $4f^6 5d^1$ 能级发生劈裂的幅度较大, 使 $4f^6 5d^1$ 能带的底部向较低的能位移动; 另一方面, 因 Eu—O 键的共价性较强使得 $4f^6 5d^1$ 能带重心下降, 整个能带向较低的能位平移(电子云膨胀效应). 因此导致 $4f^6 5d^1$ 能带的底部与基态能级的距离更近, 从而 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 激发时吸收的能量($h\nu_a$)和辐射跃迁时放出的能量($h\nu_e$)低于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, 表现为 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 激发光谱向长波方向延伸, 发射光谱红移, 产生红色发射. 而由于 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 中的 Eu—O 键距较长, 使得 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 激发时吸收的能量($h\nu_a$)和辐射跃迁时放出的能量($h\nu_e$)高于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, 表现为 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 激发光谱向短波方向延伸, 发射光谱蓝移, 产生蓝色发射.

3.3. Dy 含量对 $\text{Sr}_{3-0.02y}\text{Al}_2\text{O}_6 : 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响

图 5 是在 1200°C 下合成样品 $\text{Sr}_{3-0.02y}\text{Al}_2\text{O}_6 : 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ ($y = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) 的发射光谱图. 当 y 在不超过 0.03 的范围内增大时, 样品的发射光谱形状相同, 均为从 550—700 nm 的宽带谱, 只有一个位于 612 nm 的发射峰, 且发射峰强度逐渐增大, 当 $y = 0.03$ 时相对强度最大. 当 y 值继续增大时, 发射光谱中出现了另一个峰值位于 530 nm 的发射峰, 相对强度远低于主峰, 对应于基质中施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}} - V_{\text{Sr}}'$ 的重组. 随着 y 值的增大, 612 nm 和 530 nm 两个发射峰相对强度逐渐减小, 前者下降很快, 而后者变化不大. 这和掺入晶格的 Dy^{3+} 与 Eu^{2+} 之间的距离有关, 掺入晶格的 Dy^{3+} 与 Eu^{2+} 之间要有相互作用, 二者必须相隔很近^[13]. 晶格中 Dy^{3+} 浓度太低时, Dy^{3+} 与 Eu^{2+} 之间的距离太远, 二者之间的相互作用力太弱, 以致 Dy^{3+} 的存在对 Eu^{2+} 外层电子能级结构影响很小. 随着 Dy^{3+} 掺杂量的进一步增加, 与 Dy^{3+} 接近的 Eu^{2+} 增多, 相互之间的作用力增强, 发射峰强度也逐渐增大. 当 Dy^{3+} 作为辅助激活剂达到饱和后再增加其掺杂量, Dy^{3+} 与 Eu^{2+} 之间的距离过近, 会影响 Eu^{2+} 发光中心浓

度, 产生浓度猝灭, 使其发射强度下降, 这表现在 y 值超过 0.03 时, 随着 y 值的继续增大, 样品位于 612 nm 的发射峰强度下降很快. 同时, 多余的 Dy^{3+} 又能促使基质中施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}} - V_{\text{Sr}}'$ 的重组而发射出 530 nm 的发射峰, 但 Dy 掺杂量过量时也会使其发光受到影响致使相对强度稍有下降. 以上结论可从 Dy^{3+} 的掺杂量与样品余辉衰减特性的关系得到进一步验证.

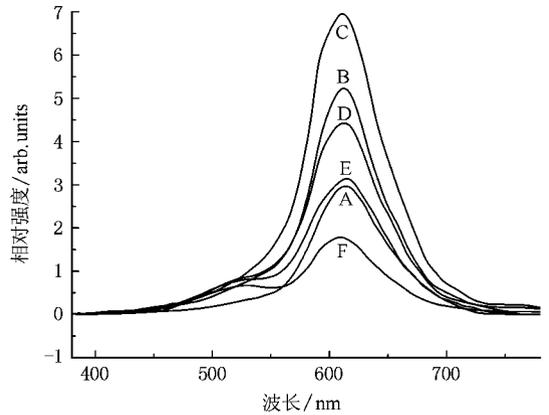


图 5 不同 y 值的样品发射光谱(A: 0.01; B: 0.02; C: 0.03; D: 0.04; E: 0.05; F: 0.06)

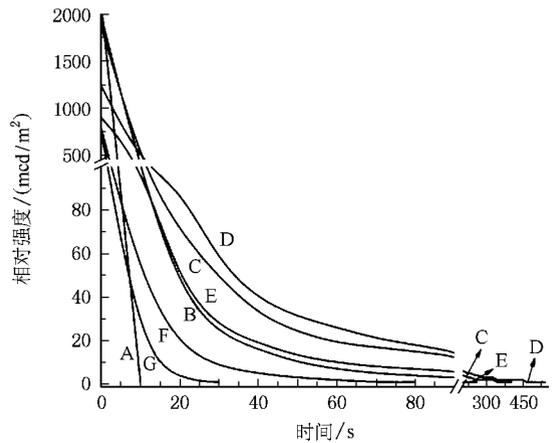


图 6 随 y 值增大的样品余辉曲线(A: 0; B: 0.01; C: 0.02; D: 0.03; E: 0.04; F: 0.05; G: 0.06)

图 6 为随 y 值增大的 $\text{Sr}_{3-0.02y}\text{Al}_2\text{O}_6 : 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 样品的余辉曲线, 样品的余辉过程分为快衰减和慢衰减两个过程. 图 7 为 $\text{Sr}_{3-0.02y}\text{Al}_2\text{O}_6 : 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 余辉时间、初始亮度随 y 值变化的曲线图. 对于铝酸锶掺杂 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 体系发光材料, 余辉的出现与被陷阱俘获的电子与空穴的复合有关, 余辉亮度的高低以及余辉寿命的长短决定于

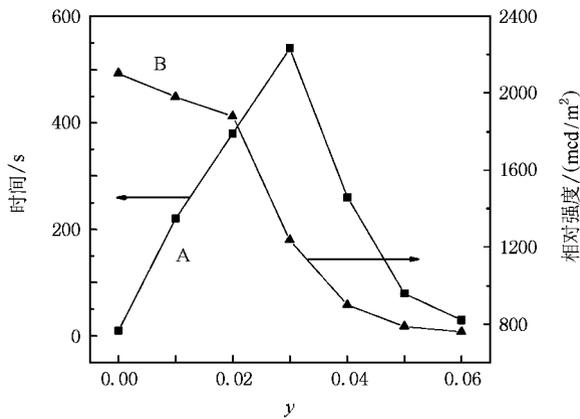


图7 样品余辉时间(A)和初始亮度(B)随 y 值增大的变化曲线

陷阱的深度与密度^[22-23].当 $y = 0$ 时,样品的余辉时间很短,仅为 $10 \text{ } (\geq 1 \text{ mcd/m}^2)$,初始亮度最高.这是因为当 Dy 的掺杂量为 0 时, Eu^{2+} 在基质中形成的能级陷阱较浅,被激发的电子在较短的时间内全部返回基态与空穴复合发光,其初始亮度相对较高,而余辉时间较短.随着 Dy 掺杂量的增加,电子陷阱的深度加大,密度加深,俘获在陷阱能级中的电子就越多,在热扰动的作用下空穴完全被释放出来需要的时间就越长,因此当 y 值在 0.01—0.03 内增加时,样品的初始亮度逐渐下降,余辉时间则逐渐增加,当 $y = 0.03$ 时,余辉时间最长为 540 s.继续增大 y 值,初始亮度继续下降,余辉时间也开始变短.这主要是因为随着掺入的 Dy^{3+} 离子浓度的增加,陷阱的深度

过深,密度过大,从而会束缚电子与空穴复合,致使初始亮度下降、余辉时间变短.

4. 结 论

本文在 1200°C 下制备出一系列不同 Eu , Dy 掺杂量的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料.

1. Dy 单独掺入 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 时 Dy^{3+} 代替 Sr^{2+} 使得基质中形成施主-受主对 $\text{Dy}_{\text{Sr}}-V''_{\text{Sr}}$ 进行重组,形成峰值位于 530.1 nm 的宽带发射谱.

2. 当 $0 < y \leq 0.03$ 时, $\text{Sr}_{3.0-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 样品的发射光谱是 $550\text{—}700 \text{ nm}$ 范围内峰值为 612 nm 的宽带谱,发射峰强度随 Dy 掺杂量的增大而增强;当 $0.03 < y \leq 0.06$ 时, $\text{Sr}_{3.0-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱中出现了另一个峰值为 530 nm 发射峰,相对强度远低于主峰,且随 Dy 掺杂量的增大发射峰相对强度逐渐减小.

3. 随着 Dy 掺杂量的增加, $\text{Sr}_{3.0-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 样品的余辉时间先增大后减小,当 $y = 0.03$ 时样品的余辉时间最长,为 $540 \text{ } (\geq 1 \text{ mcd/m}^2)$,初始亮度则一直下降.

4. 与 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 两种长余辉发光材料相比, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料发射光谱的红移是由于电子云膨胀效应和晶格场效应共同作用的结果.

[1] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R et al 1968 *J. Electrochem. Soc.* **115** 642
 [2] Jia D D, Wu B Q, Jing Z 200 *Chin. Phys.* **9** 69
 [3] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N et al 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 2670
 [4] Tan C, Wang T J, Jing Y 2002 *Acta Phys. -Chim. Sinica* **18** 884
 [5] Qiu Z F, Zhou Y Y, Lü M K et al 2008 *J. Solid State Sci.* **10** 629
 [6] Purificación E, Mónica M, María L S et al 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 1978
 [7] Katsuzawa T, Sasajima K, Nabaie T et al 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **81** 413
 [8] Page P, Ghildiyal R, Murthy K V 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 1854
 [9] Zhang P, Xu M X, Zheng Z T et al 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **136** 159
 [10] Zhao X L, Huang P, Hao H Z et al 2008 *Chin. J. Rare. Earths.* **26** 217 (in Chinese) [赵晓玲、黄平、郝虎等在 2008 中国稀土学报 **26** 218]

[11] Akiyama M, Xu C N, Nonaka K et al 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3046
 [12] Luo X X, Cao W H, Xiao Z H 2006 *J. Alloys Compd.* **416** 250
 [13] Lü X D, Shu W G 2007 *Rare. Met.* **26** 305
 [14] Choi H, Kim C H, Pyun C H et al 1999 *J. Lumin.* **82** 25
 [15] Yu X B, Xu X L, Zhou C L et al 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 1578
 [16] Song Y K, Choi S K, Moon H S et al 1997 *Mater. Res. Bull.* **32** 337
 [17] Yang H C, Li C Y, Tao Y et al 2007 *J. Lumin.* **126** 196
 [18] Su Q, Liang H B, Li C Y et al 2007 *J. Lumin.* **122-123** 927
 [19] Schulze A R, Mueller-Buschbaum H 1981 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** 205
 [20] Chakoumakos, Lager G A, Fernandez-Baca J A 1992 *Acta. Cryst.* **48** 414
 [21] Wang D, Wang M Q, Lu G G 1999 *J. Mater. Sci. Lett.* **34** 4959
 [22] Aitasalo, Deren P, Holsä J et al 2003 *J. Solid State Chem.* **171** 114
 [23] Hajime Y, Takashi 1997 *J. Lumin.* **72-74** 287

Effect of Dy on properties of red long-afterglow phosphor $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ *

Cui Cai-E Wang Sen Huang Ping[†]

(College of Science , Taiyuan University of Technology , Taiyuan 030024 , China)

(Received 11 September 2008 ; revised manuscript received 21 November 2008)

Abstract

The red long afterglow phosphor $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ was prepared by sol-gel method. The crystal structure was characterized by X-ray diffraction. The results reveal that the samples are composed of single $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phase at 1200°C , and the small amount of doped rare earth ions (Eu^{2+} and Dy^{3+}) has no effect on the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phase composition. The excitation, emission and afterglow spectra were investigated by fluorescence spectrophotometer technique. The broad excitation spectra in the range of 400—550 nm were found in the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors. The broad band spectrum is associated with defects and vacancies of host material and the peak at 530.1 nm can be assigned to the recombination of donor-acceptor pairs of $\text{Dy}_{\text{Sr}}' - V''_{\text{Sr}}$ from dysprosium doping in the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. With the increasing concentration of Dy below 0.03, the emission intensity of $\text{Sr}_{3-0.02-y}\text{Al}_2\text{O}_6 : 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ phosphors increases, and the samples exhibit the red light emission spectra with the main emission peak at 612 nm under an excitation of 473 nm. The red emission has a broad-band feature, belonging to the emission of the $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ of Eu^{2+} ions. With the increasing concentration of Dy within the range of 0.03—0.06, there was a new emission peak in the green region, and the emission intensities of the two peaks at 530 nm and 612 nm decrease. The afterglow time of the $\text{Sr}_{2.95}\text{Al}_2\text{O}_6 : 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Dy}^{3+}$ phosphors lasts 540 s ($\geq 1 \text{ mcd/m}^2$) after removal of excitation. The Dy^{3+} ions are auxiliary activator in the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors.

Keywords : red luminescence , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, sol-gel method

PACC : 7855

* Project supported by the Key Research Project of Science and Technology of Shanxi (Grant No. 2007031141), and Natural Science Foundation of Shanxi Province (Grant No. 2007011061), and Scientific Research Foundation of the Education Department of Shanxi Province (Grant No. 20080012).

[†] Corresponding author. E-mail : huangpinghuangka@163.com