

文章编号: 1000-324X(2003)02-0480-05

## SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 发光粉体的长余辉特性研究

耿 杰, 吴召平, 陈 玮, 罗 澜

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用高温固相合成法制得了 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 长余辉发光材料. X 射线衍射分析 (XRD) 结果表明: 该磷光体为 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体结构, 属单斜晶系. 其晶格常数为:  $a=8.4424\text{\AA}$ ,  $b=8.822\text{\AA}$ ,  $c=5.1607\text{\AA}$ ,  $\beta=93.415^\circ$ . SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 发光材料的激发光谱和发射光谱均为宽带谱, 激发谱峰位在 300~450nm, 发射光谱的峰值波长在 518nm 处. 这一结果表明该材料的发光是由 Eu<sup>2+</sup> 的  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  宽带跃迁产生的. 其余辉衰减由初始的快衰减和其后的慢衰减所组成. 通过热释光谱对材料中的陷阱能级进行了分析, 该材料中存在两个较深的陷阱能级, 其深度分别为 0.38 和 1.34eV.

**关 键 词:** 长余辉; 光谱; 热释发光; 陷阱能级

**中图分类号:** O 482 **文献标识码:** A

### 1 引言

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 是一种新型的长余辉发光材料, 具有量子效率高、余辉时间长、不含有害物质以及化学稳定性好等优点<sup>[1~4]</sup>. 在不同衰减时间内的余辉发光强度比传统的以硫化物为基底的发光材料要高 5~10 倍以上, 衰减时间在 2000min 以上时, 发光亮度仍可达到人眼辨认的水平<sup>[5]</sup>. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 长余辉发光材料的这些优良特性, 使其在特殊指示、夜间显示、红外转换等领域有着广泛的应用前景. 但是, 该发光材料的应用至今未取得重大突破, 因而系统的研究这种材料的发光性能及其长余辉机理, 对于制备合成该发光材料, 提高其发光强度和延长其余辉是十分重要的.

本研究采用高温固相反应法合成了 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 长余辉发光粉体, 系统的研究了其光谱、余辉及热释光特性, 并对其长余辉机理进行了探讨, 为进一步研究和应用这种新型长余辉发光材料提供新的理论和实验依据.

### 2 实验部分

#### 2.1 发光粉体的制备

将原料 SrCO<sub>3</sub>(分析纯), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(分析纯), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%) 和 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%) 按化学计量比准确称量, 并加入一定量的硼酸作为助熔剂, 在行星磨上球磨 8h, 烘干, 过 200 目筛, 950℃ 预烧 2h. 粉碎后再过筛, 在 1250~1400℃ 还原气氛 (4%H<sub>2</sub>-96%N<sub>2</sub>) 下烧结 2~12h, 制得

收稿日期: 2002-01-11, 收到修改稿日期: 2002-03-20

作者简介: 耿 杰 (1978-), 男, 硕士. E-mail: michaelgeng@yahoo.com.cn

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉体.

## 2.2 发光粉体的结构及性能测试

采用 MDI/JADE5 型 X 射线衍射仪测定发光粉体的 X 射线衍射谱 (XRD). 发光粉体的激发光谱、发射光谱和衰减曲线均在 PERKIN ELMER LS-50 型荧光分光光度仪上进行测试. 利用 FJ-427A 热释光计量仪测量发光粉体的热释光谱, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 发光粉体的晶体结构

图 1 示出了制得的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的 XRD 曲线. 将所测数据与 JCPDS 卡片进行对比, 结果表明制得的发光材料为  $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ , 该材料属单斜晶系, 其晶格常数为:  $a=8.4424\text{\AA}$ ,  $b=8.822\text{\AA}$ ,  $c=5.1607\text{\AA}$ ,  $\beta=93.415^\circ$ .

$\text{SrAl}_2\text{O}_4$  有两种晶体结构: 一种是高温下的六方晶系 ( $\beta$  相); 一种是低温下的单斜晶系 ( $\alpha$  相)<sup>[6]</sup>. XRD 结果表明实验中所制得的发光材料为  $\alpha$  相结构.

由 XRD 结果可以看出, 少量稀土离子 ( $\text{Eu}^{2+}:0.2\text{mol}\%$ ,  $\text{Dy}^{3+}:0.2\text{mol}\%$ ) 的掺杂对  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  母相的晶体结构基本上没有影响.

### 3.2 发光粉体的光谱特性

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的激发光谱和发射光谱测试结果如图 2 所示.

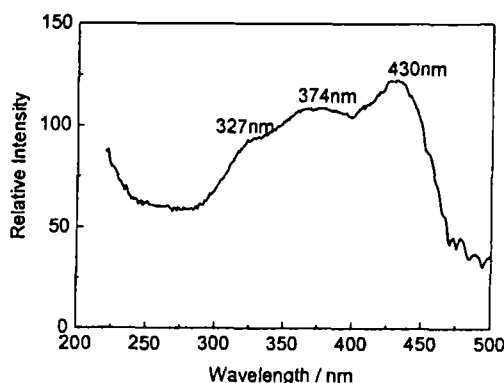


图 2  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的激发光谱 (发射波长  $\lambda_{\text{em}}=518\text{nm}$ )

Fig. 2 Excitation spectra of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor ( $\lambda_{\text{em}}=518\text{nm}$ )

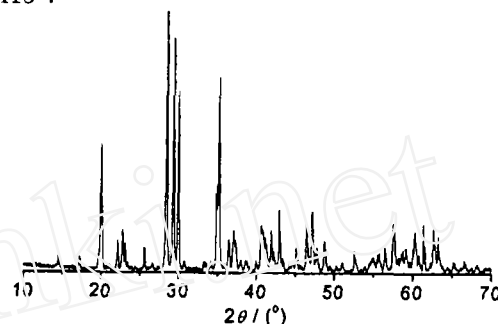


图 1  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor

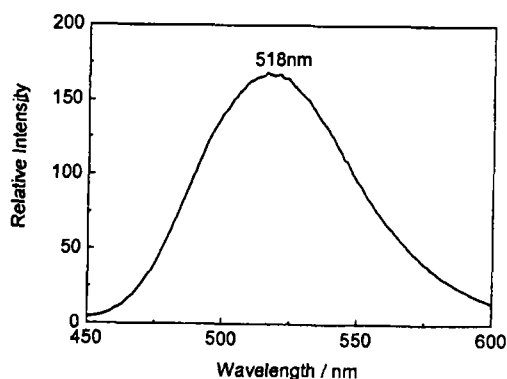


图 3  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的发射光谱 (激发波长  $\lambda_{\text{ex}}=430\text{nm}$ )

Fig. 3 Emission spectra of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor ( $\lambda_{\text{ex}}=430\text{nm}$ )

从图 2、3 中可以看出,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的发射光谱为一宽带谱, 其峰值位于  $518\text{nm}$  处, 光谱半宽度为  $68\text{nm}$ ; 激发光谱的主峰位于  $327$ 、 $374$  和  $430\text{nm}$  处,

呈一连续的宽带谱,说明从紫外到可见光区均能有效的激发该发光材料.

以上实验结果表明,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的发光是由  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  跃迁所引起的,而不是  $4f^7(^6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  跃迁. 由于  $5d$  电子处于没有屏蔽的外层裸露状态,其能级的劈裂会受到外在晶体场的强烈影响,因而  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  跃迁表现为有一定带宽的吸收峰. 这就是  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的光谱中呈现出宽带激发和发射的原因.

### 3.3 发光粉体的长余辉发光特性

图 4 中所示为在激发停止后 720s 内  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的余辉衰减曲线.

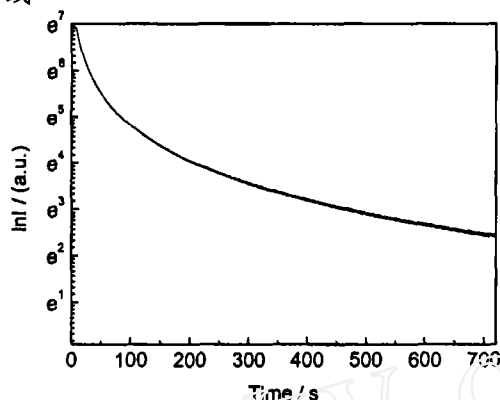


图 4  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的余辉衰减曲线

Fig. 4 Decay curve of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor

公式 (1) 中  $I$  表示荧光强度,  $I_{01}$  和  $I_{02}$  为常数,  $t$  表示时间,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别表示两个过程的衰减时间.

根据所测得的余辉衰减曲线以及公式 1 计算出两个过程的衰减时间分别为  $\tau_1 = 5.26\text{s}$  (快过程),  $\tau_2 = 377.35\text{s}$  (慢过程).

由于  $5d \rightarrow 4f$  的电子跃迁是容许的电偶极跃迁,所以发光的衰减很快,通常在  $\mu\text{s}$  数量级,  $\text{Eu}^{2+}$  离子内部的跃迁衰减约在  $10 \sim 100\mu\text{s}$ <sup>[8]</sup>. 从图 4 中可以看出,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的发光尽管也是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁,但衰减却能持续很长时间. 结合图 5 中的热释曲线,认为  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的长余辉特性是由于掺杂  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  离子后在晶体中产生的陷阱能级所致. 快过程是由浅陷阱中电子获释后进入到  $\text{Eu}^{2+}$  发光中心引起的发光;而慢过程则是对应着较深的陷阱能级.

### 3.4 发光粉体的热释光谱

热释光现象与材料中的电子陷阱密切相关,利用热释光方法可以研究发光材料中的陷阱,因此热释光谱被广泛的应用在长余辉发光材料的研究中.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉体在  $0 \sim 200^\circ\text{C}$  范围内的热释光谱如图 5 所示.

从图 4 中可以看出,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的余辉衰减曲线有两部分组成:一是激发停止后的快速衰减过程;一是随后的慢速衰减过程. 随着时间的延长,衰减越来越慢. 需指出的是,由于受测试仪器的灵敏度和精度的限制,慢速衰减过程只测试到 720s. 但实际上在黑暗环境中经过 16h 之后,仍然可以用肉眼观察到  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的余辉发光.

发光材料的衰减过程一般具有指数形式,可以用下式表示<sup>[7]</sup>,

$$I = I_{01}\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_{02}\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

从图 5 中可以看出,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉体有两个热释光峰, 其峰值对应的温度分别为 120 和 168°C. 这表明所制得的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉体在室温以上存在两个不同深度的陷阱能级.

对于  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉体, 可认为其释光为双分子过程, 即二次动力学过程. 其陷阱能级的深度可以由半宽法公式计算:

$$E = \frac{2kT_m^2}{T_2 - T_m}$$

式中,  $k$  为波尔兹曼常数,  $T_m$  为热释曲线峰值所对应的温度,  $T_2$  为沿热释曲线下边相应于峰值强度一半处所对应的温度. 经计算,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉体中两个陷阱能级的深度分别为 0.38 和 1.34eV.

掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  离子后导致材料的晶格发生畸变, 从而产生陷阱能级. 在光照激发下,  $\text{Eu}^{2+}$  离子发生  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  跃迁, 电子进入导带, 一部分电子直接与空穴复合产生发光, 一部分则在扩散或深移过程中被深浅不同的陷阱能级俘获. 在激发停止后, 陷阱中的电子在热扰动的作用下缓慢地释放到导带, 随后与空穴复合放出能量, 引起荧光即长余辉过程. 电子落入陷阱后, 基本上不能直接与空穴复合, 它们必须首先被激发到导带, 然后再通过发光中心复合发光, 其间可能发生多次俘获. 同从导带直接与发光中心复合的平均时间相比较, 陷阱中的电子被激发到导带所需的平均时间要长的多, 甚至会持续很长时间. 可见, 余辉的形成与长短和材料中的陷阱能级密切相关.

## 4 结论

1.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的激发光谱和发射光谱均为宽带谱, 激发光谱的峰值为 300~450nm, 发射光谱的峰值波长在 518nm 处.

2.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的发光是由  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  跃迁所引起的.

3.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的余辉衰减由初始的快衰减和其后的慢衰减所组成. 这两个过程的出现是由于材料中存在的两个深度不同的陷阱能级所引起的. 快过程对应着较浅的电子陷阱 (0.38eV); 慢过程则对应着较深的电子陷阱 (1.34eV).

4.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料的热释光曲线有两个热释光峰, 峰值温度分别在 120 和 168°C. 该发光材料的长余辉特性与这两个较深的陷阱能级密切相关.

## 参考文献

- [1] Mstuzawa T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(8): 2670-2673.

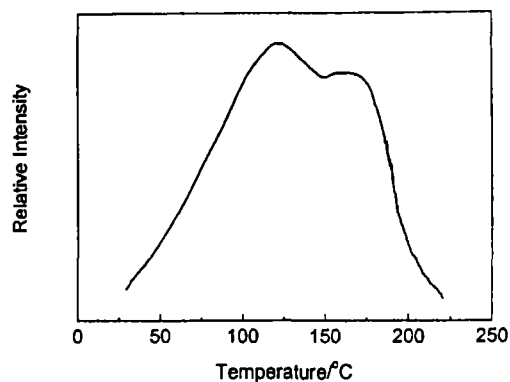


图 5  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉体的热释光谱

Fig. 5 Thermoluminescence spectra of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor

- [2] Murayama, *et al.* *U.S.Pat.* No. 5686022, 1997.
- [3] Verstegen J M P J, Sommerdijk J L, Bril A. *J. Luminescence*, 1974, **9**: 420-423.
- [4] Jia W Y, Yuan H B, Yen W M. *J. Luminescence*, 1998, **76**: 424-427.
- [5] 松尺隆嗣等. 日本第 248 回荧光体同学会讲演予稿, 1993.
- [6] Ito S, Banno S, Suzuki K, *et al.* *Zeits. Physik. Chem.*, 1977, **105**: 173-178.
- [7] Katsumata T, Nabae T, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: L243-L245.
- [8] Blasse G, *et al.* *Philips Res. Repts.*, 1968, **23**: 189-201.

## Properties of Long Afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ Phosphor

GENG Jie, WU Zhao-Ping, CHEN Wei, LUO Lan

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:**  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  powder phosphors were synthesized by solid-state reaction process. Based on the XRD peaks, the powder phosphors were identified as  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phase, which is monoclinic ( $a=8.4428\text{\AA}$ ,  $b=8.822\text{\AA}$ ,  $c=5.1607\text{\AA}$ ,  $\beta=93.415^\circ$ ). These phosphors exhibited broadband peaks in both the excitation and emission spectra. The excitation peaks lied between 300nm and 450nm, and the main emission peaks lied around 518nm. The results indicate that the luminescence of these phosphors are due to  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$ . And its luminescence decay consists of the initial fast process and the later extremely slow process. The trap level of phosphors was analyzed through thermoluminescent spectra, which consists two peaks. This means that there are two electron traps in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , which can cause the long afterglow of the phosphors. The trap depths measured are 0.38eV and 1.34eV respectively.

**Key words** long afterglow; spectrum; thermoluminescence; trap level