

# Eu<sup>2+</sup>和 Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度对 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料的荧光和长余辉性能的影响

毛启楠, 李 鹤, 季振国, 席俊华, 张 峻, 孔 哲

(杭州电子科技大学 材料与环境工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用高温固相法制备得到 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>和 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>发光粉, 并详细研究了 Eu<sup>2+</sup>和 Dy<sup>3+</sup>的掺杂浓度对 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料的荧光和长余辉性能的影响。所有样品都在 470 nm 附近呈现较宽的发光峰, 这可归因于 Eu<sup>2+</sup>离子的 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> 电子能级跃迁。当 Eu<sup>2+</sup>掺杂浓度超过淬灭浓度, 其浓度淬灭效应导致发光粉的荧光强度下降和余辉时间减短。同时, 发射峰的峰位随 Eu<sup>2+</sup>浓度的增加而发生红移, 这主要由于晶体场分裂能和斯托克斯位移变化造成的, 而电子云扩大效应变化所产生的影响相对较弱。Dy<sup>3+</sup>离子会抑制荧光, 但有助于延长余辉时间。当其掺杂浓度超过 10mol%时, Eu<sup>2+</sup>\Dy<sup>3+</sup>离子通过隧道复合机制发生浓度淬灭, 从而使材料的长余辉寿命减少。

**关 键 词:** 硅酸镁锶; 发光性能; 掺杂; 浓度淬灭

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Influence of Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> Concentrations on Fluorescence and Phosphorescence of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Phosphors

MAO Qi-Nan, LI He, JI Zhen-Guo, XI Jun-Hua, ZHANG Jun, KONG Zhe

(College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Eu<sup>2+</sup>-doped Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> codoped Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors were synthesized by conventional solid-state reaction. Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> concentration effects on the fluorescence and phosphorescence of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors were studied. All the samples show a broad emission band centered at about 470 nm, which are ascribed to 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> transition of Eu<sup>2+</sup> ions. Concentration quenching is found to be the dominant factor decreasing emission intensity and afterglow duration time when Eu<sup>2+</sup> doping level exceeds the critical concentration. Redshift of the emission bands is also observed as the Eu<sup>2+</sup> concentration increasing. In order to explain the redshift of the emission bands, the centroid position of 5d level of Eu<sup>2+</sup>, crystal-field splitting energy and Stokes shift are estimated from excitation and emission spectra. Based on the calculation, the redshift of the emission bands mainly results from the variations of crystal-field splitting energy and Stokes shift, but is less influenced by the nephelauxetic effect. The Dy<sup>3+</sup> ions suppress the fluorescence but enhance the phosphorescence lifetime. When the Dy<sup>3+</sup> concentration is over 10mol%, the phosphorescence lifetime is shortened, because of concentration quenching of the Eu<sup>2+</sup>\Dy<sup>3+</sup> ions by the mechanism of tunneling recombination.

**Key words:** Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; luminescent property; doping; concentration quenching

收稿日期: 2015-12-14; 收到修改稿日期: 2016-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(61372025); 浙江省自然科学基金(LY15E030009); 浙江省科技计划项目(2014C33220, 2015C37037)  
National Natural Science Foundation of China (61372025); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY15E030009); Science and Technology Project of Zhejiang Province (2014C33220, 2015C37037)

作者简介: 毛启楠(1983-), 男, 博士. E-mail: maoqinan@hdu.edu.cn

通讯作者: 季振国, 教授. E-mail: jizg@hdu.edu.cn

长余辉发光粉是一种在激发停止后仍可继续发光的材料。从科学角度描述长余辉发光现象虽然可追溯到 1602 年<sup>[1]</sup>, 但长余辉发光材料的研究一直未获得较大的突破, 直至发现了 Eu 和 Dy 共掺  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  长余辉材料<sup>[2]</sup>。其后, 稀土掺杂的铝酸盐材料以其高亮度、长余辉时间等优点<sup>[3-5]</sup>, 受到广泛关注和研究。然而, 铝酸盐的发光性能易受水或湿气的影响而产生衰减, 从而限制其在某些特定环境中的应用<sup>[6-7]</sup>。与之相比, 硅酸盐基长余辉材料具有较好的化学稳定性并显示出同等的长余辉性能<sup>[1, 8]</sup>。因此, 硅酸盐已成为一类重要的长余辉发光材料, 可广泛应用于安全标识、信息显示、应力探测和生物成像等领域<sup>[9-11]</sup>。

在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  发光粉中, 掺杂离子  $\text{Eu}^{2+}$  通常作为发光中心<sup>[12]</sup>, 而掺杂离子  $\text{Re}^{3+}$  ( $\text{Re}=\text{Dy}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Er}$  等) 则起到载流子陷阱的作用, 可以延长余辉时间<sup>[6, 13-14]</sup>。稀土元素的掺杂浓度是影响荧光粉发光及长余辉性能的一个重要因素。增大  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度有利于提高  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  光致发光性能。但受浓度淬灭效应的影响, 掺入过多  $\text{Eu}^{2+}$  反而会降低其发光强度<sup>[15]</sup>。 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  长余辉性能的影响也有报道<sup>[13-14, 16-18]</sup>, 研究主要侧重于未掺和掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  的发光粉长余辉性能的对比以及  $\text{Dy}^{3+}$  在基质中的陷阱深度。尽管如此,  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  的发光性能影响仍存有一些疑问。 $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  长余辉性能的影响几乎未有报道。另外,  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度与  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  光致发光性能的关系也存有不一致的看法, 一些研究认为  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂会使其发光强度减弱<sup>[13-14, 19]</sup>, 而另一些研究则显示少量的  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂能够提高发光强度<sup>[20]</sup>。因此, 有必要对  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  发光粉的掺杂浓度效应进行系统性研究。

本工作采用高温固相法合成  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  粉体。在较大的掺杂浓度范围内, 详细研究了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  材料的荧光和长余辉性能的影响, 并对相关结果进行了讨论。

## 1 实验方法

采用高温固相法合成  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x^{2+}$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.10$ )、 $\text{Sr}_{1.98-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x^{2+}$ ,  $\text{Dy}_{0.02}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.10$ ) 和  $\text{Sr}_{1.98-y}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}$ ,  $\text{Dy}_y^{3+}$  ( $y=0.01, 0.02, 0.04,$

$0.06, 0.10, 0.20$ ) 发光材料。按设计的化学计量比称取  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  粉末作为起始反应物, 并添加反应物总摩尔量的 10% 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为助熔剂。在玛瑙研钵中, 加入少量乙醇, 将粉末充分混合研磨 2 h, 再放入烘箱中干燥 1 h。然后, 将干燥后的粉末转移至刚玉坩埚, 在  $1250^\circ\text{C}$  高温下置于马弗炉烧结 3 h。烧结过程中, 活性炭也被置于马弗炉内, 用于产生还原性气氛。最后, 合成的发光粉随炉温冷却至室温后, 研磨并筛选成尺寸为  $74\ \mu\text{m}$  的粉体样品。为方便起见, 下文中采用 SMS:  $\text{Eu}_x$ 、SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$  和 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}$ ,  $\text{Dy}_y$  分别表示  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{1.98-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x^{2+}$ ,  $\text{Dy}_{0.02}^{3+}$  和  $\text{Sr}_{1.98-y}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}^{2+}$ ,  $\text{Dy}_y^{3+}$  样品。

采用丹东通达 TD3500 型 X 射线衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.15406\ \text{nm}$ ) 进行样品的晶体结构分析。采用日本岛津 RF-5301PC 型荧光光谱仪 (配备 150 W 氙灯) 分析荧光光谱和长余辉性能。所有测试都在室温下进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 晶体结构

图 1 是 SMS:  $\text{Eu}_x$ 、SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$  和 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}$ ,  $\text{Dy}_y$  发光粉的 XRD 图谱。对比 PDF 标准卡片 (JCPDF 75-1736), 所有样品都为四方相的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。图谱中没有发现其它杂相, 说明 Eu 和 Dy 的掺杂不会对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的晶格结构产生影响。

### 2.2 荧光特性

图 2 是不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x$  激发谱和发射谱。SMS:  $\text{Eu}_x$  发光粉在 275~450 nm 宽带范围内都能得到有效的激发, 其激发峰分别位于 318、380 和 428 nm 附近。随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度增加, SMS:  $\text{Eu}_x$  的激发谱向长波方向移动, 图谱中可观察到 428 nm 附近激发峰的红移现象。在 380 nm 激发下, SMS:  $\text{Eu}_x$  的发射光谱在 470 nm 附近呈现出一个宽带峰, 这是由  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  能级跃迁引起的。发射光谱中没有出现  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射峰, 表明  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子已被还原成为  $\text{Eu}^{2+}$  离子。随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度增加, 发射峰也发生红移, 峰位从 470 nm 移至 473 nm。同时, 发射峰强度也随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度而变化。当  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度从 1 mol% 增大至 3 mol% 时, 发光强度随之增强; 当  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度超过 3 mol% 时, 发光强度又则逐渐减弱。在不同激发光波长下, SMS:  $\text{Eu}_x$  的发射光谱如图 2 中插图所示, 其发射峰峰形和位置不随激发波长的改变而发生变化, 这说明  $\text{Eu}^{2+}$  离子占据了等同的  $\text{Sr}^{2+}$  格位。

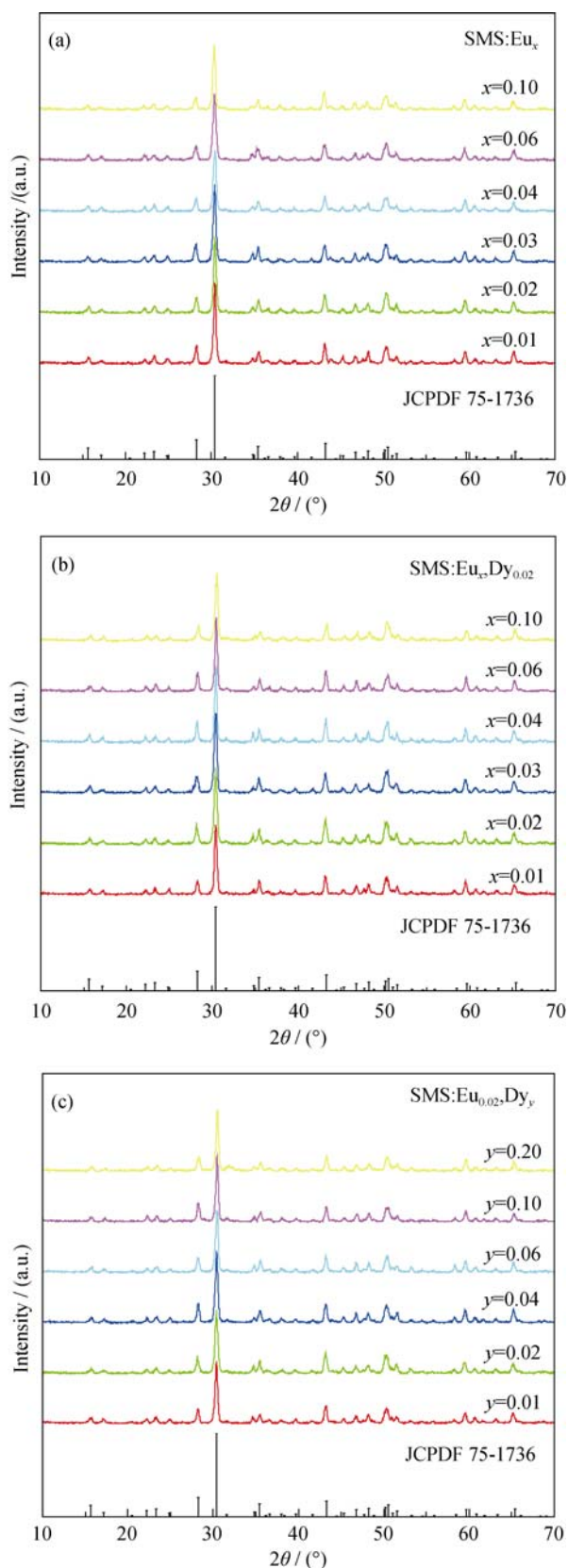


图 1 (a) SMS:  $\text{Eu}_x$ 、(b) SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  和 (c) SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  发光粉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) SMS:  $\text{Eu}_x$ , (b) SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  and (c) SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  phosphors

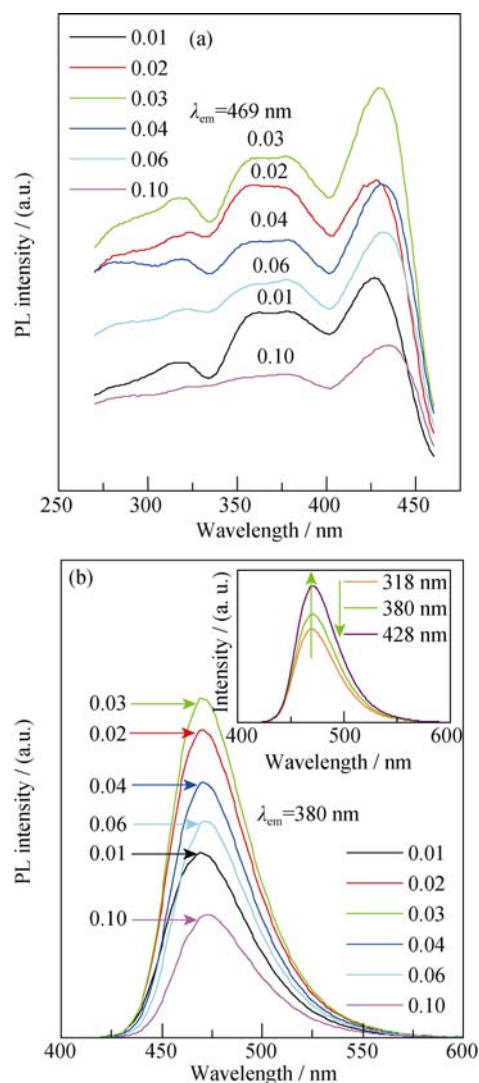


图 2 不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x$  激发谱和发射谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of SMS:  $\text{Eu}_x$  with various  $\text{Eu}^{2+}$  concentrations

The inset in Fig. 2 is the emission spectra of SMS:  $\text{Eu}_{0.03}$  under different excitation wavelengths

图 3 是不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  激发谱和发射谱, 图谱中激发峰和发射峰的强度和位置随  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的变化规律与 SMS:  $\text{Eu}_x$  的一致。与相同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x$  相比, SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  的发射峰位置未发生改变, 但强度相对较低, 如表 1 所示。

SMS:  $\text{Eu}_x$  和 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  的激发谱和发射谱显示  $\text{Eu}^{2+}$  离子在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  中起发光中心的作用。当  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度为 3mol% 时, SMS:  $\text{Eu}_x$  和 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  的荧光强度都达到最大值。当  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度超过 3mol% 时, 荧光强度又减弱, 这是由于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的浓度淬灭造成的。浓度淬灭现象可归因

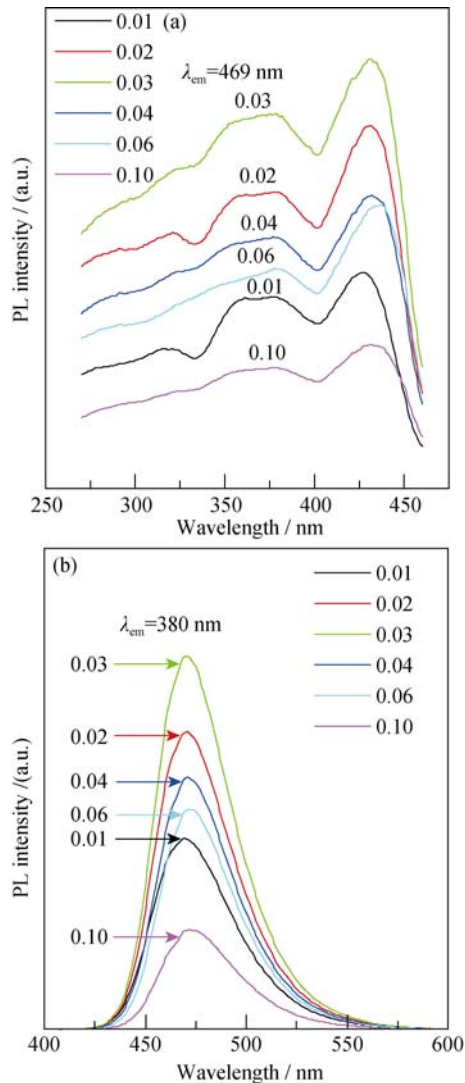


图 3 不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$  激发谱和发射谱  
Fig. 3 Excitation and emission spectra of SMS:  $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$  with various  $\text{Eu}^{2+}$  concentrations

于  $\text{Eu}^{2+}$  离子间的非辐射能量传递, 而非辐射能量传递可能通过交换作用、再吸收或多极子相互作用实现。交换作用与禁戒跃迁的能量传递相关, 以这种方式进行的能量传递不可能发生在由  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow 4\text{f}^7$  允许跃迁引起的发光过程中。以再吸收方式的能量传递同样可以排除, 这是由于图 2 和图 3 中的激发谱和发射谱的重叠区域较小。所以,  $\text{Eu}^{2+}$

离子间的非辐射能量传递主要通过多极子相互作用实现的。根据 Dexters 定理<sup>[21]</sup>, 如果能量传递发生在同种激活剂之间, 那么发光强度( $I$ )和激活剂浓度( $x$ )间的关系可以通过下式表示:

$$\frac{I}{x} = K[1 + \beta(x)^{Q/3}]^{-1} \quad (1)$$

其中, 对于一种给定的基质晶格, 相同激发条件下的  $K$  和  $\beta$  为常数;  $Q$  的数值可以为 6、8 或 10, 分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电四极或电四极-电四极相互作用。

为了确定能量传递中多极子相互作用的具体类型, 图 4 给出了 SMS:  $\text{Eu}_x$  ( $x \geq 0.03$ , 淬灭浓度)的  $\lg(I/x) \sim \lg x$  曲线。通过线性拟合, 所得的直线斜率为 -1.83, 由此可得  $Q$  的数值为 5.49。这一数值接近于 6, 表明  $\text{Eu}^{2+}$  离子间的非辐射能量传递是通过电偶极-电偶极相互作用实现的。

对于电偶极-电偶极相互作用, 两个离子能量传递的距离通常为 2 nm 左右<sup>[22]</sup>。而在淬灭浓度下,  $\text{Eu}^{2+}$  离子的临界距离( $R_c$ )可通过下式估算<sup>[15]</sup>:

$$R_c = 2 \left[ \frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3} \quad (2)$$

其中,  $V$  为晶胞体积,  $x_c$  为激活剂的淬灭浓度,  $N$  为单位晶胞中  $\text{Sr}^{2+}$  离子个数。对于 SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $N=4$ ,  $x_c=0.03$  以及  $V=0.33080 \text{ nm}^3$ , 则临界距离( $R_c$ )为 1.7 nm, 符合电偶极-电偶极相互作用的距离范围<sup>[22]</sup>。随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度超过淬灭浓度,  $\text{Eu}^{2+}$  离子间的距离变短, 能量传递的机率相应增加。因此,  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光强度减弱。

$\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度不仅影响 SMS:  $\text{Eu}_x$  和 SMS:  $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$  的发光强度, 而且影响发光峰的峰位。对于  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基发光材料, 这一现象几乎未见报道。 $\text{Eu}^{2+}$  离子的发射光谱位置主要依赖以下三个因素: 电子云扩大效应、晶体场分裂和斯托克斯位移<sup>[23]</sup>。由于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的 5d 轨道电子处在没有屏蔽作用的外层裸露状态, 因此,  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光对其周围的化学环境十分敏感。电子云扩大效应会使  $\text{Eu}^{2+}$  离子 5d 轨道重心向低能量方向移动, 而移动的程度取决

表 1 不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x$  和 SMS:  $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$  的发射峰强度和位置对比

Table 1 Emission intensity and wavelength of SMS:  $\text{Eu}_x$  and SMS:  $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$  with varied  $\text{Eu}^{2+}$  concentrations

Concentration ( $x$ )		0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.10
Intensity/(a.u.)	SMS: $\text{Eu}_x$	387	645	710	536	453	257
	SMS: $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$	317	494	621	419	365	165
Wavelength /nm	SMS: $\text{Eu}_x$	470	470	471	471	472	473
	SMS: $\text{Eu}_x\text{Dy}_{0.02}$	470	470	471	471	472	473



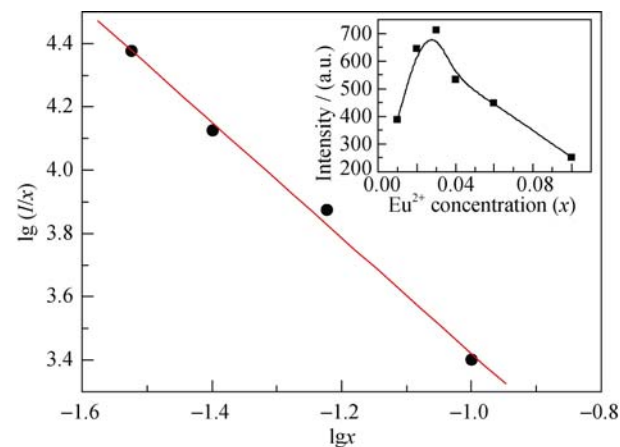


图 4 SMS:  $\text{Eu}_x$  ( $x \geq 0.03$ , 淬灭浓度) 的  $\lg(I/x) \sim \lg x$  曲线  
Fig. 4 Plots of  $\lg(I/x)$  versus  $\lg x$  for SMS:  $\text{Eu}_x$  ( $x \geq 0.03$ )  
Inset shows the emission intensity of SMS:  $\text{Eu}_x$  as a function of  $\text{Eu}^{2+}$  concentration

于  $\text{Eu}^{2+}$  离子与其配位阴离子之间的共价性; 晶体场会造成 5d 轨道的分裂。电子云扩大效应和晶体场分裂的作用导致  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Eu}^{2+}$  在 275~450 nm 宽带范围内都存在有效的吸收。通过对激发谱进一步分析, 可以得到 5d 轨道能级重心位置和晶体场分裂能。如图 5 所示, 通过对激发谱进行多峰拟合,  $\text{Eu}^{2+}$  离子 5d 能级被分裂为 5 个晶体场组分。5d 轨道能级重心位置可通过 5 个拟合峰叠加的重心位置估算, 晶体分裂能可通过 5d 轨道的最高与最低分裂能级之差进行估算。而激发谱中的第一吸收带与发射谱的能量差则反映了  $\text{Eu}^{2+}$  离子在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基质中的斯托克斯位移。在这里, 斯托克斯位移则通过取两倍的零声子线与发射峰间的能量差进行估算<sup>[24]</sup>。表 2 列出了计算得到的 5d 轨道能级重心位置、晶体场分裂能和斯托克斯位移随  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的变化情况, 从表中可以看到, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加, 5d 轨道能级重心位置在一定范围内小幅波动, 晶体场分裂能增大, 而斯托克斯位移减小。晶体场分裂能的变化与发射谱红移的趋势相一致, 斯托克斯位移的变化与发射谱红移的趋势相反, 而 5d 轨道能级重心位置的变化与激发谱红移的趋势相关性较

体场分裂能和斯托克斯位移共同变化所致, 受电子云扩大效应变化的影响相对较小。这一结果与  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  发射谱随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度增大而发生红移的原因相一致<sup>[24]</sup>。文献[25]也有报道: 随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加, 离子间能量传递机率的增加会造成吸收峰的红移现象。但对于此原因造成的红移,  $\text{Eu}^{2+}$  的斯托克斯位移是随其浓度的增加而增大的, 这一规律与我们的计算结果不符。所以, 在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  中, 可排除  $\text{Eu}^{2+}$  离子间能量传递对发光峰位置的影响。

图 6 是不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}$ ,  $\text{Dy}_y$  激发谱和发射谱。发射峰强度随  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的增加而单调下降, 表明  $\text{Dy}^{3+}$  离子会减弱  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  共掺  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的荧光。这一结果与 Song 等<sup>[26]</sup>的报道一致。但有文献[20, 27-28]报道在一些  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  共掺长余辉材料中, 发射峰强度随  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的增加而先增大后减小。在长余辉材料中, 普遍认为  $\text{Dy}^{3+}$  离子起到载流子陷阱的作用。对于  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  共掺  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  材料,  $\text{Dy}^{3+}$  离子可能具有非常高的俘获效率, 即使在很低掺杂浓度下, 也可以俘获来自于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的激发态电子, 最终抑制  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

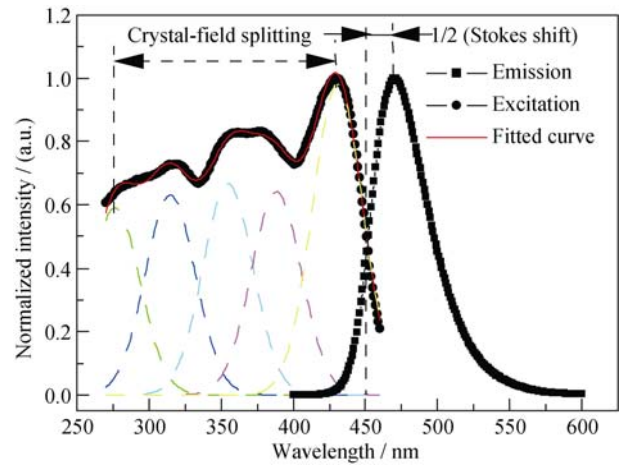


图 5 通过 SMS:  $\text{Eu}_{0.03}$  的激发谱和发射谱估算晶体场分裂能和斯托克斯位移  
Fig. 5 Crystal-field splitting and Stokes shift estimation from the excitation and emission spectra of SMS:  $\text{Eu}_{0.03}$  phosphor

表 2 SMS: $\text{Eu}_x$ 中的 $\text{Eu}^{2+}$ 离子 5d 轨道能级重心位置、晶体场分裂能和斯托克斯位移						
Table 2 Centroid of 5d level of $\text{Eu}^{2+}$ , crystal-field splitting and Stokes shift in SMS: $\text{Eu}_x$ phosphors						
Concentration (x)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.10
Centroid / $\text{cm}^{-1}$	29550	30190	30130	30150	30140	30130
Crystal-field splitting / $\text{cm}^{-1}$	12820	12950	12960	13080	13120	13200
Stokes shift / $\text{cm}^{-1}$	1900	1790	1790	1690	1680	1670

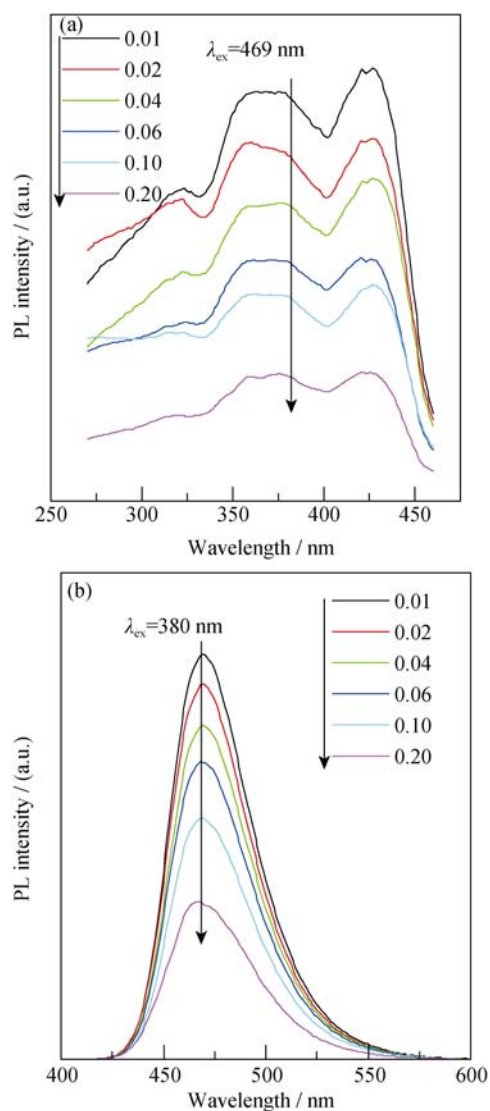


图 6 不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  激发谱和发射谱  
Fig. 6 Excitation and emission spectra of SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  with various  $\text{Dy}^{3+}$  concentrations

弱。根据以上分析,  $\text{Eu}^{2+}$  离子发射谱的红移主要由晶的发光。如表 1 所示, 对相同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x$  和 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  进行比较, 6 个对比组中的 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  的发光强度都较低, 再次说明  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂不利于 SMS:  $\text{Eu}_x$  荧光性能的提高。而  $\text{Dy}^{3+}$  离子不会改变发光峰的位置, SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  激发带和发射带位置都不随  $\text{Dy}^{3+}$  离子的掺杂浓度变化而变化。

### 2.3 长余辉特性

余辉衰减过程通常由快衰减和慢衰减两个过程组成, 可以用双指数函数进行描述, 如下式所示<sup>[29]</sup>:

$$I = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3)$$

其中,  $I$  为余辉强度,  $I_0$ 、 $I_1$  和  $I_2$  为常数,  $t$  为时间,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  为时间衰减常数, 分别对应于快衰减和慢衰减过程。图 7 为 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  和 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  的余辉衰减曲线。采用式(3)对衰减曲线进行拟合,

可得到 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  和 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  的时间衰减常数  $\tau_1$  和  $\tau_2$ , 分别列于表 3 和表 4 中。

对于 SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  来说, 其时间衰减常数  $\tau_1$  和  $\tau_2$  随  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的变化趋势与发射峰强度变化一致, 如图 8 所示。这表明  $\text{Eu}^{2+}$  离子间的浓度淬灭效应同样在余辉衰减过程中产生一定的影响。在  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  共掺  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  发光粉中, 荧光发光过程和余辉发光过程在本质上是相同的, 唯一的区别是激发态电子的来源。在荧光发光过程中, 电子是通过紫外光的激发从  $\text{Eu}^{2+}$  离子的基态跃迁至激发态; 而在余辉发光过程中, 电子通过热激发的方式从电子陷阱中被释放至导带, 再通过导带回到  $\text{Eu}^{2+}$  离子

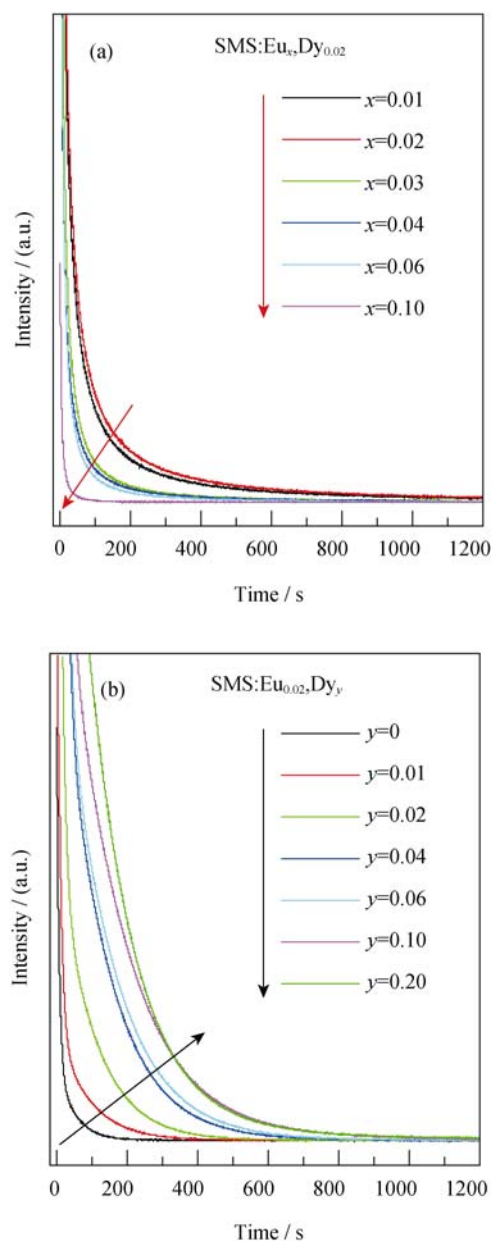


图 7 (a) SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  和 (b) SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$  的余辉衰减曲线  
Fig. 7 Afterglow decay curves of (a) SMS:  $\text{Eu}_x, \text{Dy}_{0.02}$  and (b) SMS:  $\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_y$

表 3 不同  $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$  的时间衰减常数  $\tau_1$  和  $\tau_2$

Table 3 Variations of decay constants,  $\tau_1$  and  $\tau_2$ , with  $\text{Eu}^{2+}$  concentration in SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$

Concentration (x)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.10
$\tau_1$ /s	10.7	11.4	4.5	5.1	3.6	3.1
$\tau_2$ /s	90.6	98.4	41.9	49.3	33.6	19.1

表 4 不同  $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂浓度的 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}$ ,  $\text{Dy}_y$  的时间衰减常数  $\tau_1$  和  $\tau_2$

Table 4 Variations of decay constants,  $\tau_1$  and  $\tau_2$ , with  $\text{Dy}^{3+}$  concentration in SMS:  $\text{Eu}_{0.02}$ ,  $\text{Dy}_y$

Concentration (y)	0	0.01	0.02	0.04	0.06	0.10	0.20
$\tau_1$ /s	6.4	10.3	11.4	13.3	13.8	13.7	12.5
$\tau_2$ /s	48.3	94.1	98.4	129.7	141.1	164.5	138.4

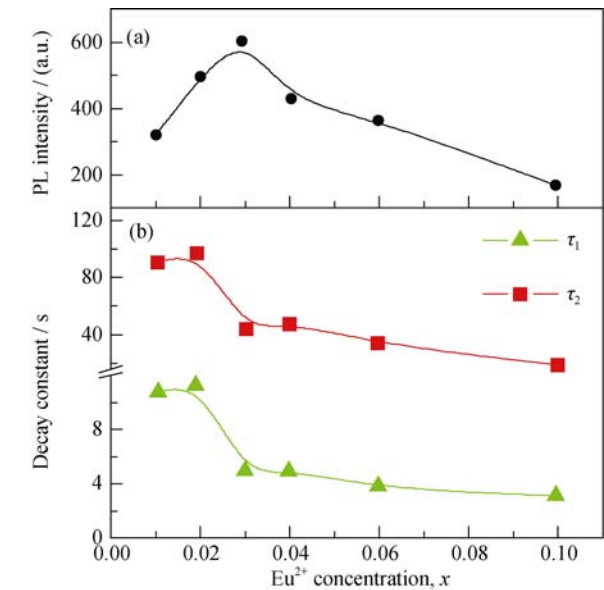


图 8 SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$  的(a)发光强度和(b)时间衰减常数随  $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂浓度的变化情况

Fig. 8 (a) PL emission intensity and (b) decay constants  $\tau_1$  and  $\tau_2$  variations as a function of  $\text{Eu}^{2+}$  concentration in SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$

的激发态上。除此之外, 荧光发光和余辉发光都是由电子从  $\text{Eu}^{2+}$ 离子的激发态返回基态的结果, 准确来说, 可归结为  $\text{Eu}^{2+}$ 离子  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  电子跃迁。因此, 当  $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂浓度较高时,  $\text{Eu}^{2+}$ 离子间的非辐射能量传递在余辉过程中也表现得较为明显, 从而使得余辉时间减少。

对于 SMS:  $\text{Eu}_{0.02}$ ,  $\text{Dy}_y$  来说,  $\tau_1$  对  $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂浓度的相关性不强, 而  $\tau_2$  则随  $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂浓度的增加而增大。由于  $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂会在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  中引入深能级陷阱, 它往往影响余辉过程中的慢衰减过程。随着  $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂浓度的增加,  $\text{Dy}^{3+}$ 陷阱的数量和深度增加<sup>[30]</sup>。相应地, 余辉时间也随之延长。当  $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂浓度大于 10mol%时,  $\tau_2$  的数值有所减小, 这可能是  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子间通过隧穿复合方式产生浓度淬灭的

结果<sup>[31]</sup>。

### 3 结论

采用高温固相法合成了  $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 共掺  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  发光材料, 研究了  $\text{Eu}^{2+}$ 和  $\text{Dy}^{3+}$ 的掺杂浓度对  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  材料的荧光和长余辉性能的影响。所有样品都在 470 nm 左右呈现宽带发光。当  $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂浓度为 3mol%时, SMS:  $\text{Eu}_x$  和 SMS:  $\text{Eu}_x$ ,  $\text{Dy}_{0.02}$  荧光强度达到最大值。随着  $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂浓度进一步增大,  $\text{Eu}^{2+}$ 离子间产生非辐射能量转移, 导致荧光强度的下降, 这一能量转移过程是通过电偶极-电偶极相互作用的方式实现的。 $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂浓度的增加还导致发射峰向长波方向移动, 这主要是晶体场分裂能和斯托克斯位移共同变化作用的结果, 电子云扩大效应变化的影响相对较小。 $\text{Dy}^{3+}$ 离子的掺杂会抑制  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ 的荧光, 但不影响其荧光峰的位置。在余辉过程中,  $\text{Dy}^{3+}$ 离子在延长余辉时间方面起主要作用。当  $\text{Eu}^{2+}$ 或  $\text{Dy}^{3+}$ 离子掺杂浓度超过一定水平后, 浓度淬灭效应逐渐显现, 导致材料的余辉时间缩短。

### 参考文献:

- [1] VAN DEN ECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped compounds: a review. *Materials*, 2010, **3**(4): 2536–2566.
- [2] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, **143**(8): 2670–2673.
- [3] KATSUMATA T, NABAE T, SASAJIMA K, *et al.* Effects of composition on the long phosphorescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phosphor crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(9): L243–L245.
- [4] QIU TAO, JI ZHEN-GUO, KONG ZHE, *et al.* Preparation and optimization of long persistent luminescent  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ : ( $\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$ ) phosphor materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(12): 1341–1344.

- [5] JI ZHENGUO, TIAN SHUN, CHEN WANKE, *et al.* Enhanced long lasting persistent luminescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy ceramics prepared by electron beam bombardment. *Radiation Measurement*, 2013, **59**(59): 210–213.
- [6] WU HAOYI, HU YIHUA, CHEN LI, *et al.* Enhancement on the afterglow properties of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  by  $\text{Er}^{3+}$  codoping. *Materials Letters*, 2011, **65**(17): 2676–2679.
- [7] YU SHENG-FEI, PI PI-HUI, WEN XIU-FANG *et al.* Coordination encapsulation on  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phosphor and its characterization. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(4): 642–646.
- [8] PUNG S Y, TAN C H, FAUZI M N A, *et al.* Luminescence of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  phosphor prepared by solid state reaction. *Advanced Materials Research*, 2014, **1024**: 344–347.
- [9] SAKAI M, SHIRAIISHI S, ZUKAWA T, *et al.* Phosphor, Light-emitting Device, and Plasma Display Panel. US Patent, 7902756, 2011.3.8.
- [10] SHRIVASTAVA R, KAUR J. Characterisation and mechanoluminescence studies of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2015, **8**(2): 201–207.
- [11] ZHANG Y, WEI W, DAS G K, *et al.* Engineering lanthanide-based materials for nanomedicine. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2014, **20**(9): 71–96.
- [12] POORT S H M, REIJNHOUTD H M, VAN DER KUIP H O T, *et al.* Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, **241**(1/2): 75–81.
- [13] LIN YUANHUA, TANG ZILONG, ZHANG ZHONGTAI, *et al.* Preparation of a new long afterglow blue-emitting  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, **20**(16): 1505–1506.
- [14] WU HAOYI, HU YIHUA, WANG YINHAI, *et al.* Influence on luminescent properties of the  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  by  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  co-doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **486**(1): 549–553.
- [15] ZHANG XINGUO, TANG XUEPING, ZHANG JILIN, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  as blue phosphor for NUV light-emitting diodes. *Powder Technology*, 2010, **204**(2): 263–267.
- [16] ALVANI A A S, MOZTARZADEH F, SARABI A A. Preparation and properties of long afterglow in alkaline earth silicate phosphors co-doped by  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . *Journal of Luminescence*, 2005, **115**(3): 147–150.
- [17] SHI CHAOSHU, FU YIBING, LIU BO, *et al.* The roles of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in the blue long-lasting phosphor  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . *Journal of Luminescence*, 2007, **122–123**: 11–13.
- [18] SAHU I P, BISEN D P, TAMRAKAR R K, *et al.* Enhancement of the photoluminescence and long afterglow properties of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor by  $\text{Dy}^{3+}$  co-doping. *Luminescence*, 2015, **30**(8): 1318–1325.
- [19] WU HAOYI, HU YIHUA, WANG YINHAI, *et al.* Influence on the luminescence properties of the lattice defects in  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ , M (M =  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  or  $\text{Na}^{1+}$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **497**(1): 330–335.
- [20] ZHU YANAN, CHEN ZHI, GE MINGQIAO. Preparation of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  nanofiber by electrospinning assisted solid-state reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, **25**(12): 5512–5517.
- [21] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**(5): 836–850.
- [22] JIANG LING, CHANG CHENGKANG, MAO DALI, *et al.* Concentration quenching of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **103**(3): 271–275.
- [23] BLASSE G, GRABMAIER B C. Luminescent Materials, 1st edition. Berlin: Springer, 1994: 10–32.
- [24] ZHANG MEI, HE XIN, LUO JIANYI, *et al.* Dependence of optical properties on the composition of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_y)\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  phosphors for white light emitting diodes. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **147**(3): 968–973.
- [25] SONG X F, FU R L, AGATHOPOULOS S, *et al.* Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated  $\text{CaSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$ : redshift and concentration quenching. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(3): 033103.
- [26] SONG FENGLAN, CHEN DONGHUA, YUAN YUHONG. Synthesis of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ : Eu, Dy and  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ : Eu, Dy, Nd by a modified solid-state reaction and their luminescent properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **458**(1): 564–568.
- [27] ROH H S, CHO I S, AN J S, *et al.* Enhanced photoluminescence property of  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  green phosphors. *Ceramics International*, 2012, **38**(1): 443–447.
- [28] SHIN H, ULLAH S, CHUNG K. Effect of nominal substitution of  $\text{Dy}^{3+}$  for host cations in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor on phase evolution and long afterglow luminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **544**: 181–187.
- [29] HARANATH D, SHARMA P, CHANDER H. Optimization of boric acid content in developing efficient blue emitting, long persistent phosphor. *Journal of Physics D*, 2005, **38**(3): 371–375.
- [30] GUPTA B K, KUMAR A, KUMAR P, *et al.* Probing on green long persistent  $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_3\text{SiAl}_4\text{O}_{11}$  emerging phosphor for security applications. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(24): 243104.
- [31] JU GIUFANG, HU YIHUA, CHEN LI, *et al.* Concentration quenching of persistent luminescence. *Physica B*, 2013, **415**: 1–4.