

SrAl₂O₄ : Eu²⁺的长余辉发光特性的研究*

唐明道 李长宽 高志武

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

许少鸿 蒋雪茵 蔡 锐

(上海科学技术大学, 上海 201800)

摘 要

本文研究了 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 材料的发光及长余辉特性. 首次得到了这一材料的发光衰减由初始的快衰减和后期的慢衰减过程所组成, 以及热释发光光谱出现两个热释发光峰值的实验结果. 对所得结果进行了分析讨论, 提出了这一材料的发光衰减是由两个足够深的电子陷阱所引起.

关键词 SrAl₂O₄:Eu²⁺, 发光衰减, 热释发光光谱, 电子陷阱

1 引 言

Eu²⁺激活的铝酸盐、焦磷酸盐、卤磷酸盐等体系是一类已得到广泛应用的高效稀土发光材料^[1,2]. 这些材料中 Eu²⁺的发光是由 5d-4f 跃迁所引起, 除了其发光光谱呈带状, 发光峰值随基质变化大, 量子效率高特点外, 另一重要特性是发光衰减快、余辉时间短(在 μs 量级)、符合指数式衰减规律. 但近十几年来, 人们在研究 Eu²⁺激活材料的发光余辉工作中, 不断发现了 Eu²⁺发光的长余辉特性. 1975年, Ю. С. Бланк 等^[3]首先报导了 MeAl₂O₄:Eu²⁺ (Me: Ca, Sr, Ba)的长余辉特性, 并指出其长余辉特性接近传统的 ZnS 型长余辉材料. 1989年丁兰芳等^[4]发表了 ZnS:Eu²⁺的余辉时间长达 20 多分钟, 发光衰减符合 $I = ct^{-n}$ ($n=1.24$) 公式的研究结果. 1993年松沢隆嗣等^[5]较详细研究了 SrAl₂O₄:Eu²⁺的长余辉和应用特性, 得出了这一材料的发光衰减符合 $I = ct^{-n}$ ($n=1.10$) 公式, 不同衰减时间内的发光亮度比 ZnS:Cu 要高 5-10 倍以上, 衰减时间在 2000 分以上时, 发光亮度仍可达到人眼辨认的水平等主要结果.

1990年我们开始对 SrAl₂O₄:Eu²⁺型长余辉材料的合成和发光余辉特性进行了系统研究, 在研究这一材料的发光余辉的工作中, 首次得到了文献中尚未见诸报导的有关发光衰减过程和热释发光特性的若干新的实验结果, 为深入开展这一材料的长余辉特性以及发光机理的研究提供了新的实验依据.

* 国家自然科学基金资助项目

1994年7月12日收到

2 实验工作

2.1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料的制备

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 由原料 SrCO_3 (分析纯)、 Al_2O_3 (分析纯) 和 Eu_2O_3 (99.9%) 按规定量称量, 并加入一定量助熔剂充分混匀, 在还原气氛中, 1200—1400℃ 烧制 2—4 小时, 经粉碎、过筛即得到所需的长余辉发光材料。

2.2 性能测试

2.2.1 晶体结构测试

用日本理学电机公司的 D/max-rA X 射线衍射仪 (Cu 靶、40kV、100mA) 测定。

2.2.2 光谱测试

发光和激发光谱均在配有微机装置的日立 MPF-4 型荧光分光光度计上进行测试。

2.2.3 余辉特性测试

样品的余辉是用 SL-801 型亮度计 (由硅光电池和“KENTHLEY 617 programmable electrometer”组成) 自动定时记录光电流, 并校正成发光亮度。

2.2.4 热释发光光谱测试

样品经紫外灯充分激发后, 以 20℃/分速度对样品加热, 用铜—康铜热电偶测量被加热样品的温度, 光讯号由 EMI 9818 KB 光电倍增管接收, 用 Gould 60000 XY 记录仪测出样品的热释发光光谱。

3 实验结果和讨论

3.1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 晶体结构的测量和确定

制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 样品的 X 射线衍射数据和 SrAl_2O_4 的 X 射线衍射卡片所列数据^[6]进行了对比, 详细结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 我们制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 和 SrAl_2O_4 的 X 射线衍射数据相符合, 说明合成的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 是 SrAl_2O_4 晶体结构。这一材料为单斜晶系, 其晶格常数: $a = 8.4424 \text{ \AA}$, $b = 8.822 \text{ \AA}$, $c = 5.1607 \text{ \AA}$ 。

表 1 SrAl_2O_4 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射数据

Table 1 X-ray diffraction data of SrAl_2O_4 and $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$.

SrAl_2O_4			$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$		SrAl_2O_4			$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$	
$d(\text{Å})$	I	hkl	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	hkl	$d(\text{Å})$	I
6.094	9	110	6.077	7	2.3214	4	311	2.311	4
5.153	5	001	5.138	5	2.2577	4	$\bar{2}02$	2.252	5
4.447	52	011	4.434	52	2.2241	15	022	2.218	16

续表 1

SrAl_2O_4			$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$		SrAl_2O_4			$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$	
$d(\text{\AA})$	I	hkl	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	hkl	$d(\text{\AA})$	I
4.413	27	020	4.410	26	2.2130	16	$\bar{2}31$	2.205	17
4.019	13	$\bar{1}11$	4.006	12	2.2062	14	040	2.186	12
3.907	19	120	3.895	17	2.1957	13	$\bar{3}21$	2.177	11
3.852	12	111	3.841	11	2.1563	14	231	2.151	14
3.802	4	210	3.790	4	2.1415	7	202	2.135	7
3.351	3	021	3.341	5	2.1068	21	400	2.102	21
3.142	100	$\bar{2}11$	3.132	100	2.0307	5	330	2.025	5
3.048	91	220	3.039	83	2.0102	9	$\bar{2}22$	2.005	10
2.984	76	211	2.976	66	1.9541	17	240	1.950	20
2.675	3	310	2.668	3	1.9261	23	222	1.922	21
2.575	33	002	2.568	32	1.9111	6	$\bar{3}12$	1.907	6
2.5536	69	031	2.546	66	1.9014	7	420	1.897	8
2.5057	2	$\bar{1}02$	2.498	3	1.8676	12	411	1.864	12
2.4633	13	$\bar{1}31$	2.460	12	1.6293	8	$\bar{3}32$	1.626	8
2.4324	12	$\bar{3}11$	2.422	15	1.6021	11	432	1.600	13
2.4246	16	131	2.416	16	1.5975	10	$\bar{2}13$	1.594	11
2.4093	11	$\bar{1}12$	2.401	12	1.5343	12	213	1.532	14
2.3685	4	320	2.364	5	1.4825	13	521	1.479	14
2.3366	4	112	2.330	4	1.4706	9	060	1.467	10

3.2 发光光谱和激发光谱

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 在 254nm 紫外光激发下的发光光谱和监测波长为 520nm 的激发光谱分列在图 1 和图 2. 由图 1 可以看出, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光光谱为一宽带谱, λ_{max} 为 520nm, 半宽度为 80nm, 和作为灯用发光材料的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光光谱数据相同^[7]. 这一结果表明, 我们制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 长余辉发光材料是典型的 Eu^{2+} 的 5d-4f 跃迁所引起的发光.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱是一峰值在 248、316、360、408nm 的宽带所组成的连续宽带谱, 这也是 Eu^{2+} 所具有的特征激发光谱. 由图 2 可知, 在 240—450nm 波长范围内

的紫外光、蓝光都能有效的激发 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料发光.

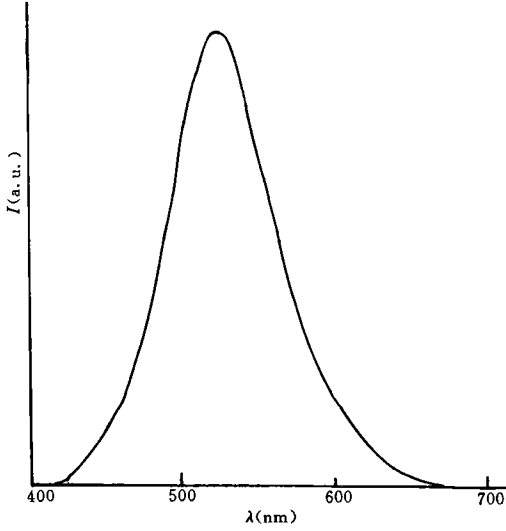


图 1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 254\text{nm}$)

Fig. 1 Luminescence spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 254\text{nm}$).

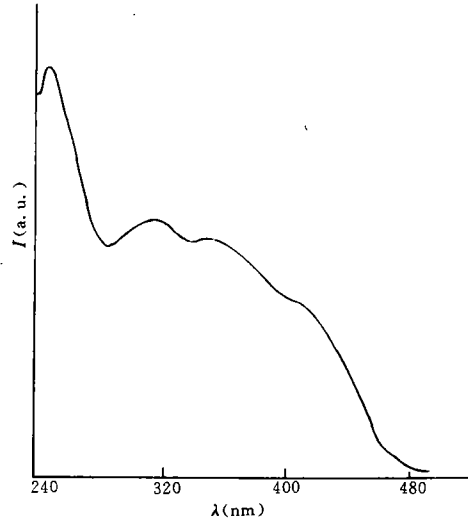


图 2 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 520\text{nm}$)

Fig. 2 Excitation spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 520\text{nm}$).

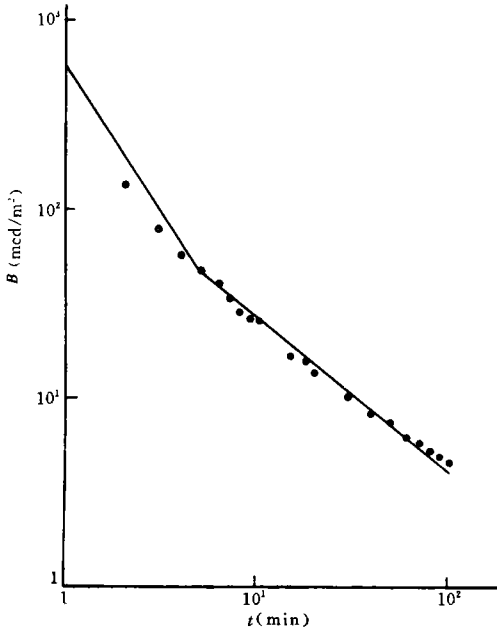


图 3 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的长余辉特性 (1—100 分)

Fig. 3 Long persistence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (1—100min).

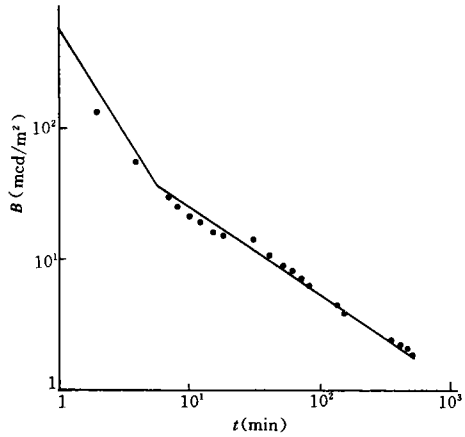


图 4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的长余辉特性 (1—500 分)

Fig. 4 Long persistence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (1—500min).

3.3 长余辉特性

图 3 和图 4 分别列出 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料的发光衰减为 1—100 分和 1—500 分的余辉特性. 由图 3、图 4 可知, 衰减时间无论是 1—100 分还是 1—500 分, 这一材料的发光衰减均有 1—5 分期间的快过程和 5 分之后的慢过程组成. 两种衰减过程均符合 $I = ct^{-n}$ 规律, 1—100 分的发光衰减快过程的

$n=1.60$, 慢衰减过程的 $n=0.8$. 1—500 分的快过程的 $n=1.60$, 慢衰减过程的 $n=0.66$. 这一结果说明 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 长余辉材料的发光衰减时间愈长, 发光亮度的下降就愈慢.

对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料的长余辉特性的研究, 目前仅有松沢隆嗣等给出了较详细的实验结果. 同他们给出的实验数据相比较, 虽然这一材料发光的衰减都符合 $I=ct^{-n}$ 的规律, 但我们却得到了新的实验结果, 即 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光衰减不是单一的过程, 而是由初始阶段(1—5 分)的快衰减和此后的慢衰减过程所组成.

这里需要指出的是由于测试仪器的灵敏度和精度所限, 慢衰减只测到 500 分, 但实际上在 500 分之后直到 3000 分以上的极长时间内, 在暗视场的环境下, 人眼仍可辨认到这一材料的长余辉发光. 而人眼可辨认发光的亮度为 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$. 这说明 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光衰减是一个极为漫长的过程.

我们知道, 长余辉光致发光材料的发光衰减, 实际上是一多种衰减过程的总合, 而 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光衰减如此明显的由一个快过程和一个极慢过程所组成, 不能不说明这一长余辉发光材料的长余辉特性, 同传统的 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 相比, 更具有特殊性和复杂性. 尤其是衰减时间在 5 分以后发光衰减的极慢过程, 无论是对于探索其发光衰减机制的研究, 还是在开拓其应用上, 都具有重要的意义.

3.4 热释发光光谱

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 在 $20-200^\circ\text{C}$ 范围内的热释发光光谱如图 5 所示.

同松沢隆嗣等给出的实验结果相比, 我们测出的热释发光光谱有两个明显的不同. 一是他们只得到一个热发光峰, 而我们获得两个热发光峰. 二是他们测出的热发光峰值温度约 80°C , 而我们测得的两个热发光峰值对应的温度均高于 80°C , 它们分别为 117°C 和 155°C .

两个热发光峰的出现, 极大可能表明所制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料的能带中存在两个电子陷阱. 至于这两个电子陷阱的能级结构、性质以及是否和上述的两个不同衰减过程相对应等问题, 尚待进一步深入研究和探讨.

由热释发光峰值对应的温度如此之高这一实验结果, 则可确切的解释我们制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料为何有极长的余辉特性. 显然热释发光峰值温度高达 155°C , 说明这一材料的电子陷阱很深, 从而引起 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 材料的极长余辉特性.

4 结 论

通过对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 发光光谱、长余辉特性和热释发光光谱的研究和分析, 得到

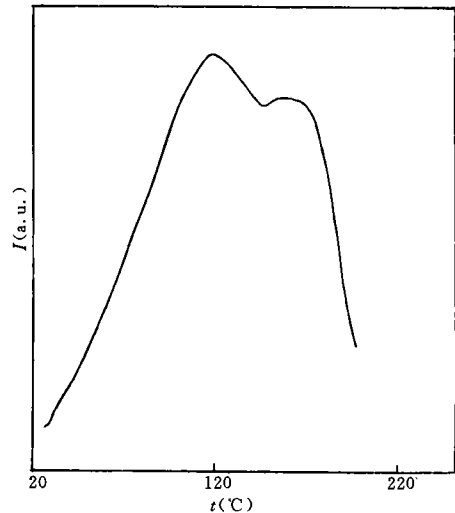


图 5 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的热释发光光谱

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

如下结论

1. 具有极长余辉特性的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光峰值、半宽度和用于灯用发光材料的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 完全一致, 说明这一材料中的 Eu^{2+} 发光是由 5d-4f 跃迁所引起.
2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光衰减符合 $I=ct^{-n}$ 规律, 并由初始的快过程和 5 分之后的极慢过程所组成.
3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的热释发光光谱由两个热发光峰组成, 峰值温度高达 117°C 和 155°C , 表明这一材料的电子陷阱很深, 使得这一材料具有极长余辉特性.

参 考 文 献

- [1] 唐明道. 材料导报, 1993, 3:3.
 [2] 神谷茂. 第六届国际电光源科技讨论会译文集〈灯与照明〉杂志编辑部, 1992:13.
 [3] Ю. С. Бланк под Ж ирчик сиеквр, 1975, Т22(В2), 263.
 [4] 丁兰芳, 蒋雪茵, 张志霖, 许少鸿. 发光学报, 1989, 10(3):263.
 [5] 松 沢隆嗣等. 日本第 248 回萤光体同学会讲演予稿 1993, 1.
 [6] JCPDS 34-379.
 [7] 岩间光昭 他. National Tech Rep, 1987, 33(3):44.

THE STUDY ON LONG PERSISTENCE OF $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$

Tang Mingdao Li Changkuan Gao Zhiwu

(Changchun Institute of Physics Academy of Sciences, Changchun 130021)

Xu Shaohong Jiang Xueyin Cai Kun

(Shanghai University of Sciences and Technology, Shanghai 201800)

Abstract

Luminescence and long persistence property of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ are investigated in the paper. It is analyzed by emission spectra that the Eu^{2+} luminescence in the above phosphor is caused by 5d-4f transition. Its luminescence decay follows $I=ct^{-n}$, which consists of the initial fast process and the later extremely slow process after 5 minutes. The thermoluminescent spectra of this phosphor consist two peaks. The temperatures of peak value are 117°C and 155°C respectively, this means the electron traps of phosphors are very deep, which can cause the extremely long persistence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$.

Key words $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, luminescence decay, thermoluminescent spectra, electron trap