

沉淀法合成蓝色长余辉发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

陈小博 李毅东 艾鹏飞 谭宁会 刘应亮*
(暨南大学化学系, 纳米化学研究所, 广州 510632)

摘要: 采用沉淀法制备了高亮度的长余辉发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 。通过 XRD、荧光光谱和热释光谱对其进行表征。XRD 测试表明所制备的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 为单相, 四方晶。荧光光谱测试表明, 用 $\lambda_{\text{em}}=467 \text{ nm}$ 作为监控波长, 在 275~450 nm 之间有宽的激发光谱, 峰值位于 399 nm。用 $\lambda_{\text{ex}}=399 \text{ nm}$ 激发样品, 其发射光谱为一宽带, 峰值位于 467 nm。1050 °C 煅烧前躯体所制备的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光性能最好。热释光谱峰值位于 357 K, 适合长余辉现象的产生。对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光机理进行了讨论。

关键词: 共沉淀法; 长余辉发光; 硅酸镁镨; 稀土离子

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)01-0079-05

Synthesis of Blue Long-Lasting Phosphorescent Material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by Coprecipitation Method

CHEN Xiao-Bo LI Yi-Dong AI Peng-Fei TAN Ning-Hui LIU Ying-Liang*
(Department of Chemistry and Nanochemistry Institute, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Blue long-lasting phosphorescent materials with high brightness, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, were prepared by coprecipitation method. The products were characterized by XRD, phosphorescent spectra and thermoluminescence spectra. The results of XRD indicated that $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ possessed pure phase, tetragonal crystal structure. The excitation spectrum ($\lambda_{\text{em}}=467 \text{ nm}$) and emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}}=399 \text{ nm}$) of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ were broad band spectra, and the main excitation peaked at 399 nm, the main emission at 467 nm. The luminescent properties were the best for the as-precipitated precursor powders calcined at 1050 °C. The thermoluminescence spectra peaked at 357 K, which is suitable for the generation of long-lasting phosphorescence. The long-lasting phosphorescence mechanism of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ is discussed.

Key words: coprecipitation method; long-lasting phosphorescence; strontium magnesium disilicate; rare earth ions

0 引言

长余辉发光材料, 是指经太阳光或紫外光等光源照射后, 撤去光源仍能在很长一段时间内持续发光的材料。稀土离子激活的碱土硅酸盐发光材料是近年来发展起来的一类具有发光亮度高、余辉时间长、耐水性能好、颜色多样、不含放射性元素等优点

的长余辉发光材料。此类材料可广泛地应用于光电设备、显示材料、逃生路线和各种指示标志等方面^[1]。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (SMS-ED)是发光性能最好的硅酸盐蓝色长余辉发光材料之一。目前, 高温固相法^[2-5]是制备 SMS-ED 最常用的方法, 设备简单、工艺成熟、产物结晶好、发光亮度高, 缺点是灼烧温度高、产物晶粒粗大且硬度大、实际应用中往往需要将其

收稿日期: 2009-08-12。收修改稿日期: 2009-10-10。

国家自然科学基金(No.20671042, 50872045); 广东省自然科学基金(No.05200555, 7005918)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn; 会员登记号: S060017521P。

第一作者: 陈小博, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境材料与纳米材料。

研细,从而导致其发光亮度和余辉性能下降。溶胶-凝胶法^[6-9]也是广泛采用的制备 SMS-ED 的方法,合成温度低,产品颗粒均匀,纯净,粒径小,缺点是生产周期过长,原料成本高。此外,Xu 等^[10]采用超声分散技术,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,用燃烧法制备了粒径在 20 nm 左右的 SMS-ED,这种方法具有省时节能、制得的产品不易团聚、粒度分布均匀等优点,但产品的纯度和发光性能还不够优越,有待提高。2008 年,Pan 等^[11]用共沉淀法制备了 SMS-ED,该法以氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)与乙醇的混合溶液做沉淀剂制备前驱体,APTES 的另一个作用是提供硅源,制备的产品与相应的商用材料相比,在发光性质和余辉性能方面均表现出显著的优势。但 APTES 价格昂贵,使其在实际应用中受到一定的限制。

本工作以价格相对低廉的 TEOS 为硅源,碳酸铵为沉淀剂,硼酸为助溶剂,活性炭产生还原气氛,采用沉淀法在不同的温度下煅烧沉淀前驱体制得了 SMS-ED。为了证明该法制备的 SMD-ED 在发光性能、余辉性能等方面的优越性,通过荧光光谱、余辉光谱和热释光谱与商用材料进行了对比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, A.R., 天津市福晨化学试剂厂),硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R., 天津市福晨化学试剂厂),正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, A.R., 天津市福晨化学试剂厂),氧化铕(Eu_2O_3 , 99.999%, 湖南稀土金属研究所),氧化镝(Dy_2O_3 , 99.999%, 湖南稀土金属研究所),硼酸(H_3BO_3 , A.R., 广州化学试剂厂),浓硝酸(HNO_3 , A.R., 广东光华化学试剂厂),碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, A.R. 天津市大茂化学试剂厂),无水乙醇(CH_3COOH , A.R., 天津市大茂化学试剂厂)。

仪器:智控程序升温炉,MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$, X 射线管压 36 kV,管流 20 mA,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$),Hitachi F-4500 荧光光谱仪(150 W Xe 灯),北京中核核仪器厂 FJ427A1 型微机热释光剂量计,升温速率为 $2^\circ \text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。除热释光谱外,所有测试均在室温进行。

1.2 实验过程

按照 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}, \text{B}_{0.3}$ 的化学计量比称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , 溶入少量去离子水中。然后,称取 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 , 用 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

硝酸溶解,将两种溶液混合均匀后,量取 TEOS(考虑到它的挥发性,要过量 5wt%)倒入分液漏斗,往其中加适量(与 TEOS 体积比 2:1)无水乙醇,滴加到混合溶液中,边滴加边磁力搅拌 2 h,然后逐滴加入过量 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液,使 $\text{pH}=9$,得到沉淀前驱体,过滤,洗涤, 105°C 干燥 12 h。双层配置坩埚,中间填充活性炭,在箱式炉中不同温度下煅烧 4 h 即可得到 SMS-ED。为了比较发光性质和余辉性能,本工作选用大连路明发光科技有限公司的商用材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}(\text{SB})$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为沉淀法制得的前驱体在不同温度下煅烧所获得的样品的 X 射线衍射图。950、1050、1150 $^\circ \text{C}$ 所制得的样品,它们的衍射峰与 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 标准卡片(PDF No.75-1736)吻合得很好。计算它们的晶胞参数与标准卡片报道的 $a=7.9957\text{ nm}$, $c=5.1521\text{ nm}$ 接近,表明合成的样品均为单相,少量 Eu^{2+} , Dy^{3+} 的加入并未对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的晶体结构造成影响。

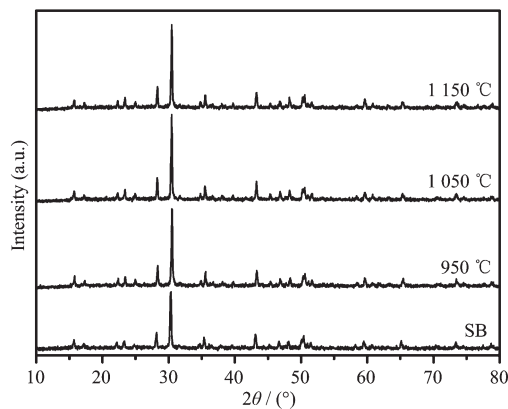


图 1 不同温度下煅烧沉淀前驱体所得样品和商用材料 SB 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the as-precipitated precursor powders calcined at different temperatures and commercial phosphors(SB)

2.2 荧光光谱

图 2 为不同温度煅烧沉淀前驱体所得样品和商用材料 SB 的激发光谱图。从图中可以看出,以 $\lambda_{\text{em}}=467\text{ nm}$ 为监测波长,激发光谱是一个连续带状谱,在紫外和可见光的范围内都能得到较好的激发,峰值位于 399 nm。其中,1050 $^\circ \text{C}$ 煅烧沉淀前驱体所得样品的激发峰强度最高。

图 3 为不同温度煅烧沉淀前驱体所得样品和商

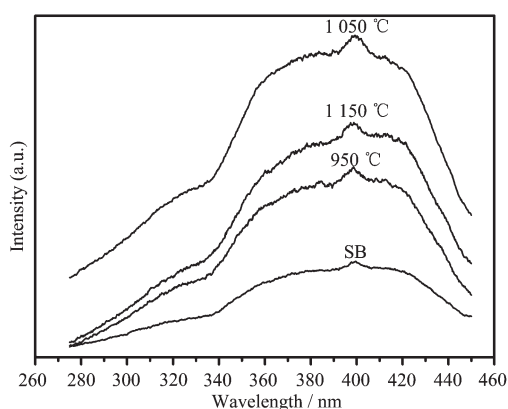


图 2 不同温度下煅烧沉淀前驱体所得样品和商用材料 SB 的激发光谱图, $\lambda_{\text{em}}=467 \text{ nm}$

Fig.2 Excitation spectra of the as-precipitated precursor powders calcined at different temperatures and commercial phosphor(SB)monitored at 467 nm

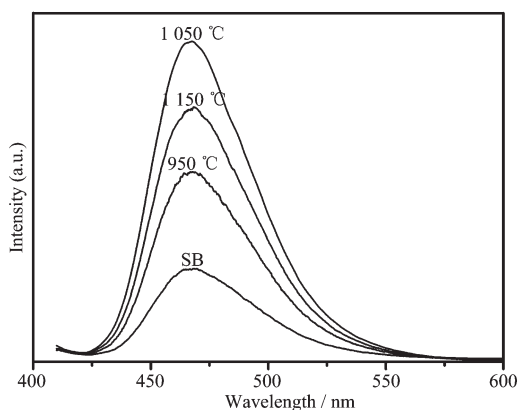


图 3 不同温度下煅烧沉淀前驱体所得样品和商用材料 SB 的发射光谱图, $\lambda_{\text{ex}}=399 \text{ nm}$

Fig.3 Emission spectra of the as-precipitated precursor powders calcined at different temperatures and commercial phosphor(SB) monitored at 399 nm

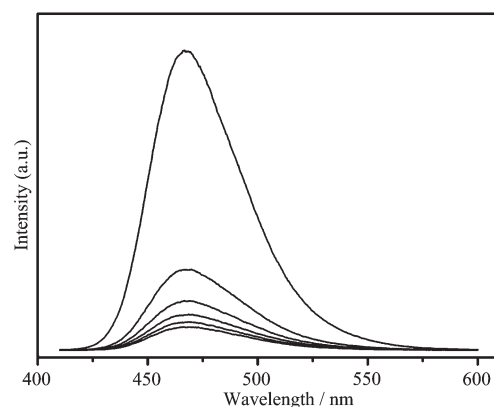
用材料 SB 的发射光谱图。从图中可以看出,固定激发波长在 $\lambda_{\text{ex}}=399 \text{ nm}$,发射光谱为一宽带,最大发射峰位于 467 nm 。其中,在 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧制得的样品发射峰强度最高。在图中并没有看到 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征发射,说明共掺杂的 Dy^{3+} 并不是发光中心,并且 Eu^{3+} 完全被还原为 Eu^{2+} 。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的晶体结构对 Eu^{2+} 光谱性能有着很大的影响,因为 Eu^{2+} 的 $4f$ 电子受外层电子的屏蔽作用,晶体场的变化对其影响较小, $5d$ 电子由于裸露在外层,未完全屏蔽,受晶体场影响强烈,容易与晶格发生强烈的耦合。相应地, $4f/5d$ 杂化能级受晶体场的影响发生劈裂,并强烈地与晶格声子耦合,并且 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1$ 激发态底部能

级低于 $4f^7$ 组态中的最低激发态能级,因此在 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基质中, Eu^{2+} 离子发光是 $4f^65d^1 \rightarrow 8S_{7/2}$ 的 $d \rightarrow f$ 跃迁(宽带谱峰),而不是 $f \rightarrow f$ 跃迁(线状谱峰)。

$1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧沉淀前驱体所得的样品与 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧所得的样品相比,其激发峰和发射峰强度都较低,可能的原因是在用硼酸做助溶剂的情况下,温度过高,导致过度烧结,烧结产物收缩严重、硬结,难以破碎,内部余辉较弱,发光性能下降。

2.3 余辉光谱及余辉衰减曲线

图 4 为 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧前驱体所得样品的余辉光谱图,用 399 nm 波长激发 2 min 后测得。余辉光谱峰值位于 467 nm 左右,并且随着时间的延长,峰的强度逐渐减弱,但峰形基本保持不变,与发射光谱峰形相同。因此,我们认为,SMS-ED 的余辉产生与其发射光谱具有相同的跃迁机制,均归结为 Eu^{2+} 离子 $4f^65d^1 \rightarrow 8S_{7/2}$ 的 $d \rightarrow f$ 跃迁。



$\lambda_{\text{ex}}=399 \text{ nm}$, Light exciting of 2 min , measure interval of 1 min

图 4 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧沉淀前驱体所得样品激发停止后的余辉发光光谱

Fig.4 Afterglow intensity of the as-precipitated precursor powders calcined at $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ after excitation

图 5 为 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧前驱体所得样品和商用材料 SB 在 $\lambda_{\text{ex}}=399 \text{ nm}$ 的光照射 10 min 后所测得的余辉衰减曲线图,从图中可以看出,无论是从初始发光亮度还是余辉时间,前者都比后者优异。对硅酸盐长余辉发光材料来说,当光激发停止后,磷光体的发光随着时间的延续都按一定规律衰减。对衰减曲线进行拟合,发现多指数方程能够很好地与其拟合。余辉衰减过程由多个子衰减过程组成,每个子过程对应其相应的指数方程。当指数方程 $A \cdot \exp(-\frac{t}{\tau}) \rightarrow 0$ 时,可以认为该衰减过程已经结束,因而每个子衰减过程持续的时间和 τ 值的大小密切相关。通常,可以使

用下面的方程^[11]来分析:

$$I=A_1\exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)+A_2\exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)+A_3\exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right)$$

其中, I 是发光强度, A_1 、 A_2 、 A_3 是常数, t 是时间, τ_1 、 τ_2 、 τ_3 是对应的指数部分的衰减时间, 对余辉衰减曲线进行线性拟合后, 可以获得 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 的数

值, 列表如下:

从表 1 也可以看出, 用 $\lambda_{\text{ex}}=399$ nm 的光照射 10 min 后, 前者的初始余辉亮度比较高, 在快、中、慢衰减的 3 个阶段, 前者的衰减时间均远远大于后者, 显示了它优越的余辉性能, 这个结果与激发光谱和发射光谱图是一致的。

表 1 磷光体指数部分的衰减时间

Table 1 Decay times for the exponential components of phosphors

	Initial intensity / (mcd·m ⁻²)	τ_1 / s	τ_2 / s	τ_3 / s
Coprecipitation Method, 1050 °C	7494	4.46	41.35	457.37
Commercial phosphor, SB	2997	1.72	28.63	352.10

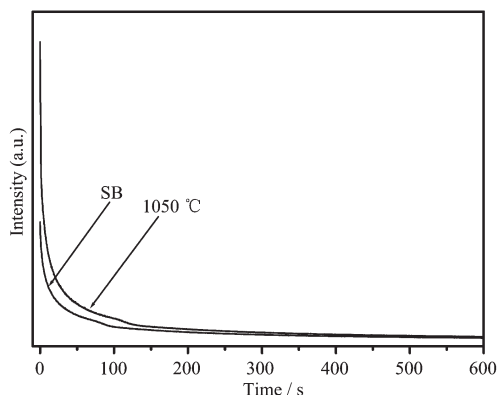


图 5 沉淀法 1050 °C 的样品和商用材料 SB 的余辉衰减曲线图

Fig.5 Decay curves of the phosphor powders: co-precipitation method, 1050 °C and commercial phosphor(SB)

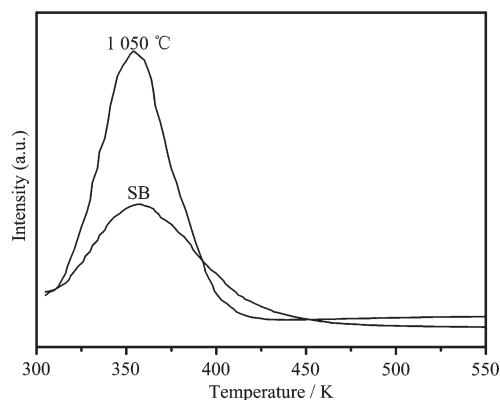


图 6 沉淀法 1050 °C 的样品和商用材料 SB 的热释光谱图

Fig.6 Thermoluminescence of the phosphor powders: co-precipitation method, 1050 °C and commercial phosphor(SB)

2.4 热释光谱

图 6 为沉淀法 1050 °C 的样品和商用材料 SB 的热释光谱图。长余辉磷光体被激发后, 能长时间持续发光, 关键在于有适当深度的储能陷阱能级。利用热激活可将陷阱中的电子或空穴释放并产生复合发光, 即为热释光。据文献^[12-13]报道, 热释峰在 323~383 K, 缺陷能级位于 0.20~0.70 eV 之间的材料较适合长余辉现象的产生。从图中可以看出, 2 个样品的热释光谱都是 1 个宽带, 跨度较大, 从室温一直延续到 425 和 450 K。两者峰值都在 357 K, 由半宽法^[14] $E=2\kappa T_m^2/(T_2-T_1)$ 计算其电子陷阱能级深度。式中, κ 为玻尔兹曼常数, T_m 为峰值温度(K), T_1 和 T_2 分别对应曲线上升阶段和下降阶段半高处所对应的温度(K)。经计算, 沉淀法 1050 °C 的样品和商用材料 SB 的能级分别为 0.63 和 0.39 eV, 说明前者更适合长余辉现象的产生^[18]。一般来说, 能级太浅, 电子在室

温时较易从陷阱中热致逃逸, 从而导致余辉时间过短或观察不到长余辉; 能级太深, 则室温下从陷阱中逃逸出的电子数量较少或不存在, 同样不利于长余辉现象的产生。同时, 材料中的陷阱密度对长余辉发光材料的发光性能也十分重要, 陷阱密度太小, 其可存储的能量不足以产生高亮度的长余辉发光; 密度过大, 它们之间的距离变小使得能量猝灭效应增大, 从而降低长余辉发光的效率。沉淀法 1050 °C 的样品半峰宽较窄, 峰的强度较大, 说明它的电子陷阱能级较深, 陷阱密度较大, 有利于长余辉现象的产生。

2.5 SMS-ED 的长余辉发光机理

自 1981 年 Avouris^[15]用隧穿模型解释了低温下 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的余辉现象以来, 人们又提出了“空穴转移模型^[11,16]”、“复合发光模型^[17]”等模型来解释硅酸盐长余辉发光材料的发光机理。由于其机理的复杂性, 不同的模型只能部分解释长余辉发光现象的一

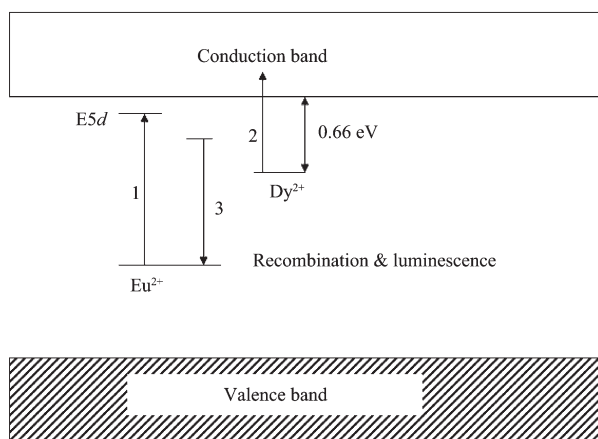


图7 SMS-ED 的长余辉发光机理图

Fig.7 Schematic graph of the long-lasting phosphorescence mechanism of SMS-ED

面,具有一定的局限性。根据文献^[18-21]的研究成果, SMS-ED 的长余辉发光机理可以解释如下(图 7):(1) 在紫外光或者可见光激发下, Eu^{2+} 吸收一个光子跃迁到 $4f^65d$ 能级, 然后自动发生光电离, 产生一个 Eu^{3+} 和一个自由电子。该电子通过导带被 Dy^{3+} 俘获, Dy^{3+} 变成 Dy^{2+} , 它位于导带下 0.66 eV 处。(2) 在热激励下, 电子从 Dy^{2+} 释放到导带, Dy^{2+} 重新变为 Dy^{3+} , 电子经过一个非辐射跃迁过程。(3) 随后与 Eu^{3+} 复合, 从而产生波长为 467 nm 的 $5d-4f$ 发射。但是否存在 Dy^{2+} 还有待实验的进一步验证。

3 结 论

采用沉淀法合成了发光性能和余辉性能都优于商用材料的 SMS-ED。该法原料价格相对低廉, 可以使反应达到分子水平上的高度均匀性, 有利于稀土离子进入基质晶格而形成有效的发光中心, 产物物相纯度高, 设备简单, 易于操作。

合成的 SMS-ED 为单相, 四方晶, 激发光谱是一宽带, 峰值位于 399 nm, 发射光谱峰值位于 467 nm。1050 °C 煅烧前躯体所制备的 SMS-ED 发光性能最好。余辉光谱和发射光谱峰形相同, 它们具有相同的跃迁机制, 均归结为 Eu^{2+} 离子 $4f^65d^1 \rightarrow 8S_{7/2}$ 的 $d \rightarrow f$ 跃迁。热释光谱峰值位于 357 K, 电子陷阱能级为 0.63 eV, 适合长余辉现象的产生。

参考文献:

- [1] XIAO Zhi-Guo(肖志国). *Long-Lasting Phosphorescent Material and Its Products* (蓄光型发光材料及其制品). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**, 198-218
- [2] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, **20**(16):1505-1506
- [3] Sabbagh Alvani A A, Moztaazadeh F, Sarabi A A. *J. Lumin.*, **2005**, **115**(3/4):147-150
- [4] Fei Q, Chang C K, Mao D L. *J. Alloys Compd.*, **2005**, **390**(1/2):133-137
- [5] JIANG Hong-Yi(姜洪义), XU Bo(徐 博). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(9):1154-1157
- [6] JIANG Hong-Yi(姜洪义), WAN Hong-Feng(万红峰), CHEN Wei (陈 伟). *J. Wuhan Univ. Technol. (Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2005**, **27**(7):17-19
- [7] MAO Da-Li(毛大立), ZHAO Li(赵 莉), CHANG Cheng-Kang(常程康), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**, **20**(1):220-224
- [8] Shirakura S, Toda K, Imanari Y, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2005**, **113**(7):484-487
- [9] Ji H M, Xie G J, Lü Y, et al. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2007**, **44**(2):133-137
- [10] Xu Y C, Chen D H. *Ceram. Int.*, **2008**, **34**(8):2117-2120
- [11] Pan W, Ning G L, Zhang X, et al. *J. Lumin.*, **2008**, **128**(12): 1975-1979
- [12] Ihara M, Igarashi T, Kusunoki T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(3):H72-H75
- [13] Wang J, Wang S B, Su Q. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(16): 2569-2574
- [14] SONG Qing-Mei(宋庆梅), CHEN Ji-Yao(陈暨耀), WU Zhong-Ya(吴中亚). *J. Fudan Univ. (Fudan Xuebao)*, **1995**, **34**(1):103-106
- [15] Avouris P, Morgan T N. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**(8):4347-4355
- [16] WANG Xiao-Xin(王晓欣), LIN Yuan-Hua(林元华), ZHANG Zhong-Tai (张中太). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2002**, **30**(2):216-219
- [17] Lei B F, Liu Y L, Liu J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**(4/5):1333-1337
- [18] Dorenbos P. *Phys. Status Solidi B*, **2005**, **242**(1):R7-R9
- [19] Qi Z M, Shi C S, Liu M, et al. *Phys. Status Solidi A*, **2004**, **201**(14):3109-3112
- [20] Zhang G B, Qi Z M, Zhou H J, et al. *J. Electron Spectrosc.*, **2005**, **144-147**:861-863
- [21] Setlur A A, Srivastava A M, Pham H L, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **103**(5):053513/1-053513/6