

稀土长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 的 制备及性能研究

王红梅, 庞明, 张继红, 王永钱, 胡小华, 杨应国, 袁曦明

中国地质大学纳米科技中心, 湖北武汉 430074

摘要: 采用溶胶-凝胶法在低温、还原气氛下制备了长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 。用 X 射线粉晶衍射对其进行了物相鉴定, 表明在 1 050 °C 已经得到纯相的 SrAl_2O_4 产物, 1 150 ~ 1 400 °C 物相没有改变, 仍是 SrAl_2O_4 相。研究了灼烧工艺、铕和镝的比值、硼酸的加入量、激活剂铕和镝的比值、基质元素铝和铕的比值等条件对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 长余辉发光材料的相对发光强度的影响。结果表明: 采用 H_2 作还原气氛, 灼烧温度为 1 200 °C, 恒温 2 h, 然后随炉自然降温的生产工艺, 可制备出发光性能优良的长余辉发光材料。

关键词: 溶胶-凝胶法; 稀土; 长余辉发光; 发光性能。

中图分类号: TQ050.4

文章编号: 1000-2383(2004)01-0050-05

收稿日期: 2002-06-15

Study on Preparation of Rare Earth Metal Long Phosphorescence and Its Properties

WANG Hong-mei, PANG Ming, ZHANG Ji-hong, WANG Yong-qian, HU Xiao-hua,
YANG Ying-guo, YUAN Xi-ming

Nanotechnology Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Sol-gel synthesis technique (SST) has been used to prepare $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . The XRD shows that the production prepared at 1 050 °C is pure-phase $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , and the phase will not change subjected to the temperature of 1 150 °C - 1 400 °C. Effects of such factors as the temperature in the sintering process, different proportions of Eu/Sr, different additions of boracic acid, different proportions of Eu/Dy and different proportions of Al/Sr on the relative luminescent height have been studied. The research shows that under the condition of taking hydrogen as reductant, taking 1 200 °C as sintering temperature, keeping constant temperature for 2 hours and naturally lowering the temperature, high-quality phosphor products can be produced.

Key words: sol-gel; rare-earth; long afterglow material; luminescent properties.

0 引言

长余辉发光材料是光致发光材料的一个重要分支, 有着广泛的用途(马秀芳, 2000), 可制成发光涂料、发光油墨、发光水泥、发光塑料、发光纸、发光陶瓷、工艺美术品、夜光钟表和夜光仪表等, 在建筑装饰、铁路船舶交通、军事制品、轻化工制品、应急照明、防伪标志、民用品等领域有重要的用途。过去常

用的长余辉发光材料主要是硫化物系列(Randall and Wilkins, 1945; Hoogenstraaten, 1958; 李光大, 1990), 其余辉时间一般为 0.5 ~ 3 h, 余辉亮度低, 化学稳定性差, 高温高湿性能欠佳, 且易发生红外淬灭, 极大地限制了其使用范围。若想彻夜可见, 须采用对环境有污染的放射性物质或材料包膜等手段来克服这些缺点; 但放射性元素的加入对人身健康和环境都造成了危害, 因此材料的使用受到极大的限

基金项目: 湖北省科技攻关计划重大项目(No. 2001AA102A03)。

作者简介: 王红梅(1977-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为稀土发光材料。

制. 而以铝酸盐为基质, 二价钕离子为激活剂, 三价镧离子为共激活剂的碱土铝酸盐磷光体经过一段时间的开发研究, 具有发光强度高, 余辉时间长, 不含放射性元素等优点 (Takasaki *et al.*, 1996), 因此成为发光材料领域中备受关注的焦点之一.

用高温固相反应法制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的研究已有一些报道 (Matsuzaki *et al.*, 1996; Yamamoto and Matsuzaki, 1997; 林元华等, 2001). 但如此制备的产品烧结温度高、硬度大, 要经过粉碎磨细后才能应用, 而且磨细后的粉末与原块状产品相比, 发光亮度衰减很多, 采用这种方法既耗能又费时. 溶胶-凝胶法制备的产品化学均匀性好, 无需机械过程, 且溶剂在处理过程中易被除去, 产品纯度高, 烧结温度也比高温固相法低 (袁曦明等, 2002). 因此本文采用溶胶-凝胶法制备了粒度小且尺寸均匀的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉, 并对影响其发光性能的因素作了分析, 从而优化了工艺条件, 制得发光亮度高且性能优良的长余辉发光材料. 这对推广发光材料的生产应用及深入研究发光材料的合成机理提供了新的试验依据.

1 实验

(1) 试剂. SrNO_3 (A. R.), 柠檬酸 (A. R.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), HNO_3 (A. R.), Eu_2O_3 (99.99%), Dy_2O_3 (99.99%), H_3BO_3 (A. R.).

(2) 仪器. 用日本产理学 D/MAX IIB 粉晶衍射仪 (Cu 靶, $K_{\text{Cu}}=1.540598$, 30 kV/mA) 对样品进行物相分析; 用岛津 F-4500 型荧光分光光度计进行激发光谱和发射光谱测定.

(3) 合成方法. ①按化学计量比称取所需的稀土氧化物和基质硝酸盐, 将稀土氧化物溶于适量的 HNO_3 中, 制备成硝酸盐溶液, 控制加水量, 然后将其他基质元素的硝酸盐溶于水, 混合成硝酸盐溶液. ②称取适量的柠檬酸溶于水中, 制成柠檬酸溶液. ③将①中含金属离子的硝酸盐溶液倒入②中的柠檬酸溶液中, 用搅拌机搅拌, 氨水调节溶液的 pH 值, 然后放入 70°C 的恒温水浴锅中. ④水浴锅中蒸发一段时间, 待溶液形成溶胶进而转变为粘滞不动的稠状凝胶时, 将凝胶在干燥箱中恒温干燥, 蒸发 20 h 左右变成淡黄色的干凝胶. ⑤将干凝胶于 700°C 预烧 4 h 后, 再在 1200°C 还原气氛中焙烧得到长余辉发

光材料.

2 材料发光强度的影响因素

2.1 灼烧工艺对材料发光强度的影响

图 1 为不同温度烧结后所得发光体的 XRD 粉晶衍射图. 根据 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相变信息选择合适的烧结温度对发光体能否形成和发光性能的优劣起着关键作用. 如果用高温固相法直接烧结, 要想得到单相组分 SrAl_2O_4 , 必须按化学计量比配料, 然后加热到 1790°C 以上成为液相, 然后逐渐冷却形成单相 SrAl_2O_4 晶体. 但采用溶胶-凝胶法, 其烧结温度明显降低. 从图 1 可以看出, 随着烧结温度增高, $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系由富锶相向富铝相转变, 在 960°C 即开始形成 SrAl_2O_4 , 1050°C 已基本上为 SrAl_2O_4 相, $1150\sim 1400^\circ\text{C}$ 间没有改变, 仍是 SrAl_2O_4 相. 当烧结温度达到 1400°C 时, 发现样品表面已经玻璃化, 并且样品粘在坩埚上难以取下, 这给材料加工带来了不利.

对烧结温度分别为 $1050, 1150, 1200, 1250, 1300^\circ\text{C}$ 的样品, 采用 F-4500 荧光分光光度计对其发光性能进行测定, 结果如图 2 和图 3 所示. 当烧结温度在 1200°C 时, 该材料的发光强度最大.

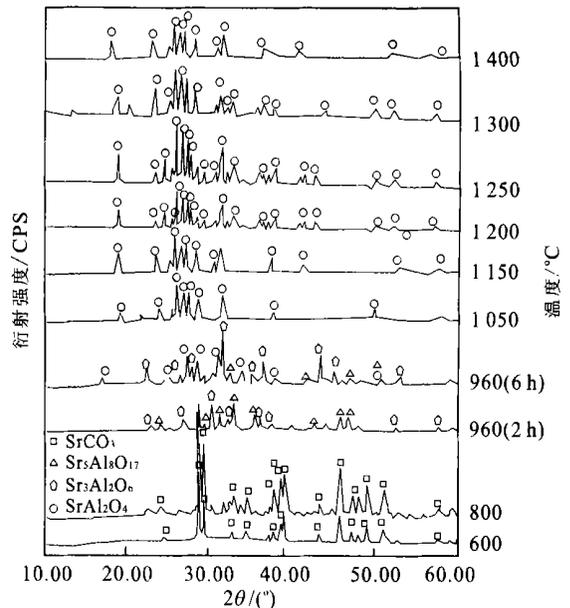


图 1 不同温度烧结后所得发光体的粉晶衍射图

Fig. 1 XRD patterns of phosphors sintered at different temperatures

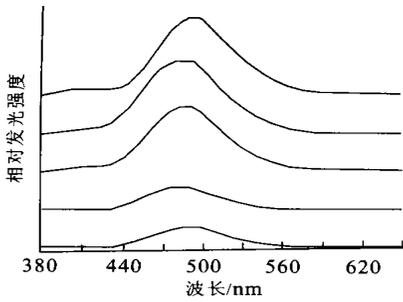
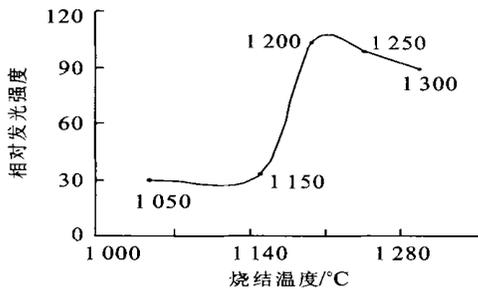
图 2 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱Fig. 2 Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 

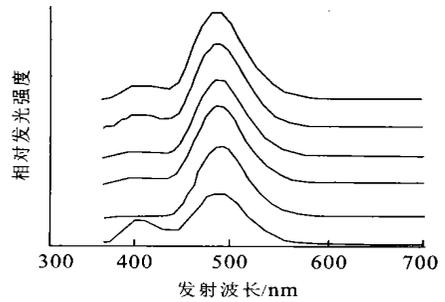
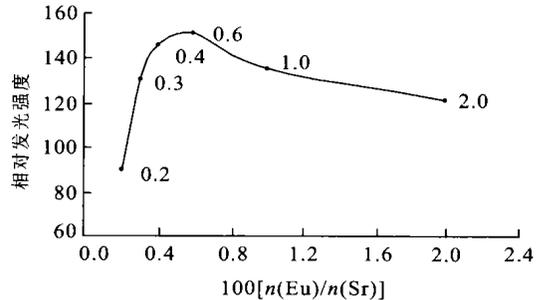
图 3 烧结温度对相对发光强度的影响

Fig. 3 Effect of temperature of sintering on relative luminescent intensity

为与溶胶—凝胶法相比,用高温固相法合成制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料.发现直到 1200°C 烧结后才会有发光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的出现,到 1300°C 时才表现为纯 SrAl_2O_4 相, 1400°C 下长余辉发光性能达到最强.由此可见,溶胶—凝胶法制备纯相高效长余辉发光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的温度与高温固相法相比降低了 200°C .

2.2 铕和铈的比值对材料发光强度的影响

采用溶胶—凝胶法合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料时,改变铕和铈的比值,可得到相对荧光强度不同的样品的发射谱线,如图 4 所示.所合成的 6 个试样的铕和铈的比值分别为 0.002, 0.003, 0.004, 0.006, 0.010, 0.020.结果表明,当铕和铈的比值在 0.002~0.02 的范围内,所得产物在吸收能量后都能发光;反应物中铕和铈的比值在 0.004~0.006 时,由溶胶—凝胶法合成的产物的发光强度最大,而当铕和铈的比值不在 0.004~0.006 时,对材料的发光强度不利.因此,在我们的实验条件下,取铕和铈的比值在 0.004~0.006 的范围内比较适宜,此时由溶胶—凝胶法合成的材料发光强度最大,如图 5 所示.

图 4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱Fig. 4 Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 图 5 Eu/Sr 对相对荧光强度的影响Fig. 5 Effect of proportion of Eu/Sr on relative luminescent intensity

2.3 助熔剂(H_3BO_3)对材料发光强度的影响

硼酸作为助熔剂,有助于产物晶体的生成.温度一定,保持其他原料量配比不变,只改变硼酸的量进行实验.采用溶胶—凝胶法合成铝酸铈铕长余辉材料时,在反应物中添加了 H_3BO_3 ,它在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 时脱水生成偏硼酸, $150\sim 160^\circ\text{C}$ 时生成焦硼酸, 300°C 时生成 B_2O_3 .在进行溶胶—凝胶法合成实验时,配制了 5 个 H_3BO_3 含量不同的试样.这 5 个试样的 H_3BO_3 质量分数分别为 0%, 5%, 8%, 10%, 15%,由溶胶—凝胶法在相同炉温等条件下合成发光材料,它们的发射谱线却有差异,如图 6 所示.一般认为, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的发光主要是由于 Eu^{2+} 离子 $4f-5d$ 跃迁引起的,晶体场环境的变化,会导致发光性能的变化.因此, H_3BO_3 的加入量不同, BO_3^- 与 AlO_4^- 阴离子基团共用电子对方式不同,从而使整个阴离子基团的相对电负性不同, BO_3^- 与 Eu^{2+} 离子的共价程度不同,引起了晶格环境的变化,因而造成了 Eu^{2+} 离子 $4f-5d$ 能级之间的能量差,使得 Eu^{2+} 离子的发射谱线不同.实验结果是:在反应物中不加硼酸时,生成的产物为红褐色,吸收能量后不发光.随着 H_3BO_3 量的增加,产物

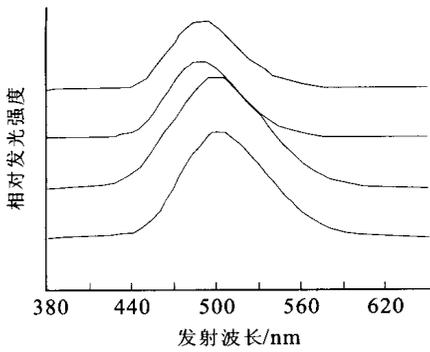


图 6 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

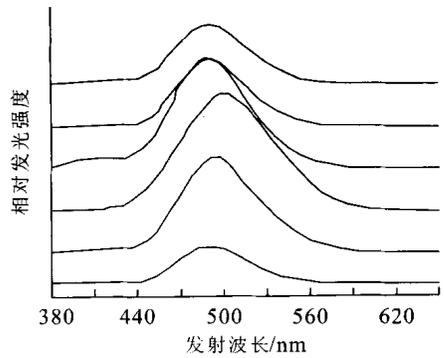


图 8 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

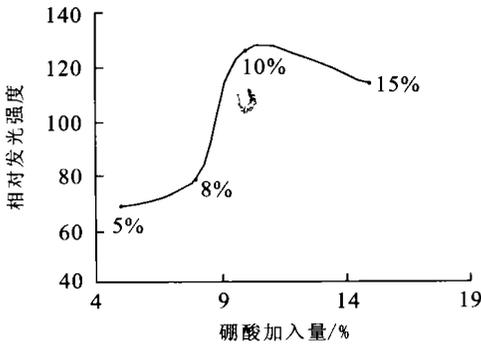


图 7 硼酸加入量对相对发光强度的影响

Fig. 7 Effect of addition of boric acid on relative luminescent intensity

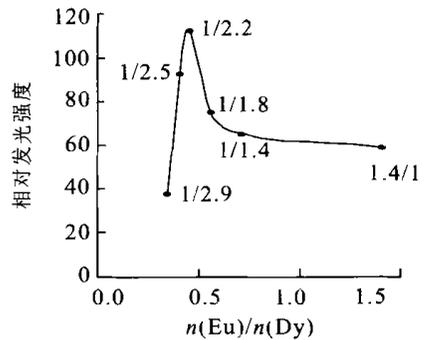


图 9 Eu/Dy 对相对发光强度的影响

Fig. 9 Effect of proportion of Eu/Dy on relative luminescent intensity

硬度增加. 当 H_3BO_3 的质量分数为 10% 时, 产物的性能比较好, 如图 7 所示.

2.4 激活剂铕和镝的比值对材料发光强度的影响

由溶胶-凝胶法合成铝酸锶铕镝长余辉材料时, 当激活剂铕和镝的比值不同时, 制备的样品的发射谱线有差异, 如图 8 所示. 因此可通过改变铕和镝的比值来提高铝酸锶铕镝长余辉材料的亮度, 从而制备出光学性能较好的磷光体. 在进行溶胶-凝胶法合成试验时, 采取同一配方, 仅是铕和镝的比值不同, 共配制 6 个样, 其值分别为 1.4/1, 1/1.4, 1/1.8, 1/2.2, 1/2.5, 1/2.9, 然后均在加入相同质量百分比硼酸条件下合成铝酸锶铕镝长余辉材料. 试验结果表明: 当铕和镝的比值为 1/2.2 时, 由溶胶-凝胶法合成产物的发光强度最大, 而当铕和镝的比值不等于 1/2.2 时均会对合成的磷光体发光强度产生不利的影响; 尤其铕和镝的比值大于 1/2.9 时, 合成产物的发光强度减小较快, 甚至观察不到光激发后的发光现象. 可能是因为稀土离子掺杂量过多时, 在基质晶格中形成的缺陷中心也过多, 从而会使发光性能在一定程度上下降(王晓欣等, 2002). 因此,

在相同的实验条件下, 铕和镝的比值为 1/2.2 时比较适宜, 此时由溶胶-凝胶法合成的磷光体发光强度最大, 如图 9 所示.

2.5 铝和锶的比值对材料发光强度的影响

固定其他条件, 改变 Al 和 Sr 的比, 做一系列实验. 产物的 $n(\text{Al}) : n(\text{Sr})$ 分别为 4.0 : 1.0, 3.0 : 1.0, 2.0 : 1.0, 1.5 : 1.0, 1.0 : 1.0. 依据生成的基质产物 SrAl_2O_4 的化学式, 理论上 $n(\text{Al}) : n(\text{Sr})$ 为 2.0 : 1.0 最合适, 实验结果也证实了这一点. 在 Al 稍过量时, 产物同样会发光, 但强度不好, 而且生成产物的强度大, Sr 过量, 所得产物的可发光部分很少, 亮度很差.

3 结论

(1) 在制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的实验研究中, 确定最佳烧结温度在 1 200 ~ 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 可得到相对发光强度较理想的单相长余辉发光样品. (2) 产物的制备方法对其性能有着重要的影响, 采用高

温固相法合成材料时,产物的合成温度高,且单相化合物难以得到.而用溶胶—凝胶法合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 体系长余辉发光材料的温度与高温固相法相比降低了 $200\text{ }^\circ\text{C}$. (3)发光材料的灼烧工艺、铕和铈的比值、硼酸的加入量、激活剂铕和铈的比值以及基质元素铝和铈的比值等因素均对长余辉发光材料的发光性能有很大影响. (4)采用 H_2 作还原气氛,灼烧温度为 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 2 h ,然后随炉自然降温的生产工艺,制得了光学性能优良的发光材料. (5)用溶胶—凝胶法合成制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 体系长余辉发光材料,发射光谱出现明显蓝移现象,随着烧结温度增加,发射光谱出现了小范围的“红移”现象,其光谱频移机理还需进一步深入的研究.

References

Hoogenstraaten, W., 1958. Electron traps in zinc-sulfide phosphors. *Philips Res. Repts.*, 13; 515—693.

Li G. D., 1990. A kind of long persistence luminescent phosphors. CN 1039259A (in Chinese).

Lin, Y. H., Tang, Z. L., Zhang Z. T., et al., 2001. Influence of different additives on luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor materials. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 29(3); 218—220 (in Chinese with English abstract).

Ma, X. F., 2000. Development and application of rare-earth long afterglow phosphors and their improvement techniques. *Chinese Journal of Rare Metals*, 24(4); 305—308 (in Chinese with English abstract).

Matsuzawa, W. T., Aoki, Y., Takeuchi, N., et al., 1996. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electron Chem. Soc.*, 143(8):

2670—2673.

Randall J. T., Wilkins M. H. F., 1945. Phosphorescence and electron traps. *Proc. R. Soc. London Ser., A*, 184; 366—407.

Takasaki, H., Tanabe, S., Hanada, T., 1996. Long-lasting afterglow characteristics of Eu, Dy codoped $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ phosphor. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104; 322—326.

Wang X. X., Lin, Y. H., Zhang Z. T., 2002. Eu and Dy codoped $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based long afterglow photoluminescent materials. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 30(2): 216—219 (in Chinese with English abstract).

Yamamoto, H., Matsuzawa, W. T., 1997. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *J. Lumin.*, 72—74; 287—289.

Yuan, X. M., Xu, Y. S., Yu, J. B., et al., 2002. Sol-gel synthesis used to prepare nano fluorescent powder $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 27(4); 409—412 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

李光大, 1990. 一种夜光粉. CN 1039259A.

林元华, 唐子龙, 张中太, 等. 2001. 不同添加剂对 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}, \text{Dy}$ 长余辉光致发光性能的影响. *硅酸盐学报*, 29(3): 218—220.

马秀芳, 2000. 稀土长余辉发光材料的开发应用与改性处理. *稀有金属*, 24(4): 305—308.

王晓欣, 林元华, 张中太, 2002. Eu, Dy 共添加的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基长余辉发光材料. *硅酸盐学报*, 30(2): 216—219.

袁曦明, 许永胜, 于江波, 等. 2002. 溶胶—凝胶法制备纳米荧光粉 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$ 的初步研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 27(4): 409—412.

《地球科学——中国地质大学学报》 2004 年 第 29 卷 第 2 期 要目预告

非饱和土中溶质迁移参数反演的 HISR 方法	崔凯等
库车褶皱冲断带克拉苏三角带的位移转换构造	杨明慧等
杂多阴离子柱撑类水滑石的合成、表征及催化研究	郑建华等
植物地境及物种地境稳定层	徐恒力等
二元气体等温吸附实验及其对煤层甲烷开发的意义	唐书恒等
中国岩石风化作用所致的碳汇能力估算	邱冬生等
印度尼西亚多岛海末次冰期最盛期以来的穿越流活动	丁旋等