

## 微波法合成红色长余辉发光材料 $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$ 及其发光特性

翟永清, 刘元红, 孟 媛, 张少阳

河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002

**摘要** 用微波辐射法首次合成了  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$  红色磷光化合物, 用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、荧光分光光度计等对合成产物进行了分析和表征。结果表明: 材料的晶体结构为六方晶系, 与  $Gd_2O_2S$  的相同。颗粒的形貌为类球形, 分散性较好, 尺寸在  $1 \sim 2 \mu m$  之间。 $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$  的激发光谱呈带状, 激发光谱主峰位于  $360 nm$ , 另外在  $400, 422, 472 nm$  等处也有激发峰存在; 发射光谱为线状光谱, 归属于  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_J (J=0, 1, 2)$  到  ${}^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$  的跃迁。随着  $Eu$  浓度的增加, 位于蓝绿区的  $586, 557, 541, 513, 498, 471, 468 nm$  处的发射峰逐渐减弱, 而主峰位于  $627 nm$  处的红光发射明显增强。当  $Eu$  浓度为  $6 mol\%$  时, 红光发射最强。 $Mg, Ti$  共掺杂可显著改善其余辉性质。

**关键词**  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$ ; 微波法; 激发光谱; 发射光谱; 长余辉

**中图分类号:** O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)04-0634-05

### 引言

长余辉发光材料, 是一类储光功能材料, 它可以吸收紫外光、自然光、或人工可见光并将光能储存起来, 撤去光源后有较长时间的发光。作为美化和清洁光源在发光陶瓷、交通安全标志、紧急突发事件的照明设施、工艺美术涂料等众多领域得到越来越广泛的应用, 引起了人们的重视。目前, 非放射性长余辉磷光粉中, 绿色和蓝色长余辉磷光粉的制备工艺已逐渐趋向成熟, 使人们把重点放在了非放射性红色长余辉磷光粉的合成及其性能的研究上。研究较多的红色长余辉发光材料有钨激活的碱土金属硫化物 ( $MS : Eu^{2+}$ )<sup>[1-3]</sup>, 但是其化学性质不稳定。苏锵研究组<sup>[4]</sup>报道了碱金属及碱土金属离子掺杂荧光体  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的余辉现象, 但仅限于紫外激发, 而且余辉时间短, 仅  $4 min$ 。雷炳富等<sup>[5]</sup>报道了  $Sm^{3+}$  激活的硫氧化钇橙红色长余辉材料。1999年 Murazaki 等<sup>[6]</sup>在传统的红色光材料  $Y_2O_2S$  中加入  $Mg, Ti$  获得了红色长余辉发光材料, 近年来虽然人们对该体系进行了一些研究<sup>[7, 8]</sup>, 但样品的制备均为高温固相法。这种合成方法过程复杂、焙烧温度高、反应时间长(一般需要若干个小时), 且制备的发光粉粒子尺寸较大, 需进行研磨, 在研磨过程中会使晶粒受到破坏, 降低其发光强度, 因而使其应用受到了一定限制。

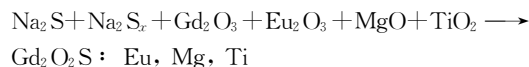
微波法作为一种新的合成方法, 正以比人们预料要快得多的速度步入许多化学领域。张迈生等<sup>[9]</sup>用该法合成了稀土离子激活的碱土金属硫化物荧光体, 李沅英<sup>[10]</sup>用该法合成了  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  红色荧光体, 本文首次用微波法合成了一种新型红色长余辉发光材料  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$ , 并研究了不同  $Eu$  浓度对其光谱的影响, 及  $Mg, Ti$  的掺杂对其余辉性质的影响。

### 1 试验部分

#### 1.1 样品的制备

主要原料是:  $Gd_2O_3, Eu_2O_3, S, Na_2CO_3, Li_2CO_3$  等, 以上试剂均为分析纯;  $TiO_2$  (锐态型, 自制)。微波吸收剂采用活性炭(化学纯)。

具体制备方法: 按一定比例称取  $Gd_2O_3, S, Li_2CO_3$  和  $Na_2CO_3$ , 加入一定量  $Eu_2O_3$  作为激活剂, 及适量的  $MgO$  和  $TiO_2$  作为掺杂剂。在研钵中充分研混, 装入小刚玉坩埚, 压实, 盖严后放入另一大坩埚, 夹层填充碳粒, 置于格兰仕 WD700(L23)微波炉加热一定时间。将所得产物用热的稀盐酸浸泡一定时间后, 用蒸馏水洗至中性, 过滤, 烘干, 即得样品。反应机理如下。



收稿日期: 2005-12-14, 修订日期: 2006-06-28

基金项目: 河北省教育厅博士基金项目(B2004205)和河北大学研究基金项目(y2004024)资助

作者简介: 翟永清, 女, 1970年生, 河北大学化学与环境科学学院教授

e-mail: zhaiyongqinghbu@163.com

## 1.2 分析测试

用 Y2000 型全自动 X 射线衍射仪 (CuK $\alpha$ ) 测定样品的物相结构, 测试条件为:  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 178$  nm, 电压 30 kV, 电流 20 mA; 用 KYKY-2800B 型 SEM 扫描电镜观察样品的形貌和粒度; 用 RF-540 荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相结构分析

样品的 X 射线粉末衍射图如图 1 所示, 从中可以看出, 所得样品与 Gd $_2$ O $_3$  的 JCPDS 标准衍射卡片 (卡片号: 26-1422) 的衍射数据基本一致, 说明所得样品 Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 的晶体结构与 Gd $_2$ O $_3$  相同属于六角晶系, 具有  $3D_{3d}^3(P3m)$  空间群。经计算得出晶胞参数为  $a_0 = 0.385\ 04$  nm,  $c_0 = 0.666\ 71$  nm, 与 Gd $_2$ O $_3$  卡片中的晶胞参数  $a_0 = 0.385\ 22$  nm,  $c_0 = 0.666\ 72$  nm 非常相似。在图 1 中没有 Eu, Mg, Ti 的化合物的衍射峰出现, 说明少量的 Eu, Mg, Ti 掺杂并未对 Gd $_2$ O $_3$  的晶体结构造成太大的影响。这是因为微波法受热均匀, 副反应减少, 产物相对单纯。本实验在极短的时间内生成如此完美的晶相是高温固相、溶胶-凝胶、水热等合成方法所不能比拟的。

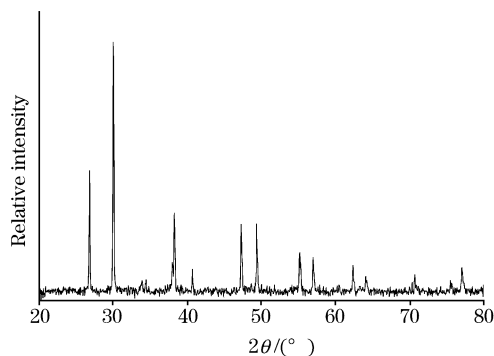


Fig. 1 XRD pattern of Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti

### 2.2 形貌粒度分析

图 2 为反应 20 min 所得样品的 SEM 照片。从中可以看出, 样品颗粒的形貌为类球形, 分散性较好, 尺寸在 1~2  $\mu$ m 之间。这是因为: 在微波法制备样品的过程中产生的大量气体, 如 SO $_x$ , CO $_2$  等, 有效阻碍了颗粒之间的团聚。并且由于微波加热速度快, 避免了材料合成过程中晶粒的异常长大, 能够在短时间内 (20 min) 合成出纯度高、结晶较好、晶形发育较完整、粒度细、分布均匀的材料。与固相法相比, 微波法合成出来的产品不用研磨即可直接应用, 有效避免了研磨过程中晶粒的破坏, 发光强度的降低。从图 2 也可看到只有极少量大颗粒存在, 这可能是由于反应物研磨不充分引起的。

### 2.3 Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 的发光性质

#### 2.3.1 Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 的激发光谱

当 Eu 含量为 6 mol% 时, Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 的激发光谱如图 3 所示。由图 3 可见, 在 627 nm 监测下, Gd $_2$ O $_3$ :

Eu, Mg, Ti 的激发光谱主要是位于 200~450 nm 范围内的宽带。其主峰位于 360 nm, 在 400, 422 nm 处也有激发峰。这些激发峰来源于 Eu $^{3+}$  的电荷转移态的吸收跃迁 (Eu $^{3+}$ —O $^{2-}$ , Eu $^{3+}$ —S $^{2-}$ )。因为发光并不是激发的逆过程, 而是电子从电荷迁移态返回四周离子时将激发能交给 Eu $^{3+}$ , 使 Eu $^{3+}$  跃迁到  $^5D$  态, 然后发光, 这是跃迁选择定则所允许的, 因此强度高<sup>[11]</sup>。Wang<sup>[12]</sup> 等报道了 Y $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 体系的主峰在 310 nm, 弱峰为 263 nm。我们用微波法合成的 Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 体系与之相比, 激发峰向长波方向发生了明显的移动, 而且在 472 nm 处也存在着尖锐的吸收峰, 该激发峰对应了发射谱中 Eu $^{3+}$  的 ( $^7F_4 \rightarrow ^5D_2$ ) 跃迁, 因此可以断定该线状激发峰属于 Eu $^{3+}$  的  $4f \rightarrow 4f$  跃迁吸收<sup>[7]</sup>。此区域已属于可见光区, 因此在太阳光和日光灯的激发下, 也可出现红色长余辉发光现象。

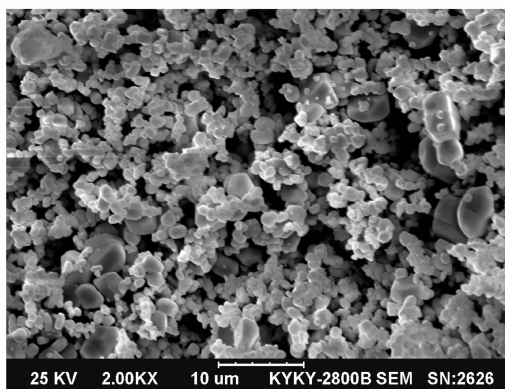


Fig. 2 SEM photograph of Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti

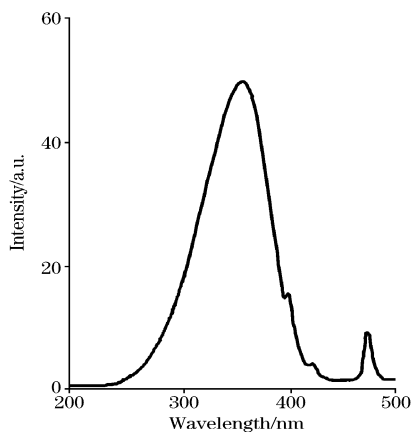


Fig. 3 Excitation spectrum of Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti

#### 2.3.2 Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 的发射光谱

当 Eu 含量为 6 mol% 时, 在 360 nm 激发下, Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 的发射光谱如图 4 所示。从中可见, Gd $_2$ O $_3$ : Eu, Mg, Ti 体系发射光谱由 627, 617, 597, 586, 557, 541, 513, 498, 468 nm 的窄带发射峰组成。这是因为 Eu $^{3+}$  ( $4f^6 5s^2 5p^6$ ) 离子中处于亚稳态的电子由于在 5s, 5p 电子层的保护和屏蔽下进行跃迁, 受周围电场的干扰影响较小, 因此在形变时, 能级分裂成宽度较窄的副能级, 所以发出的荧

光光谱较窄, 并且彼此分离, 该窄带发射成为  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射光谱<sup>[13]</sup>。其中最强的发射峰位于 627, 617 nm, 归属于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁; 627 nm 处的发射峰明显强于 617 nm 处的发射峰, 因而显示出纯正的红色发光。其他发射峰的归属为: 597 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 586 nm ( $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ ), 557 nm ( $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ ), 541 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_4$ ), 513 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$ ), 498 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$ ), 471 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_1$ ), 468 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ )。

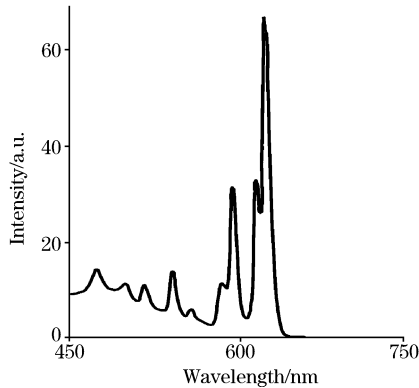


Fig. 4 Emission spectrum of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$

### 2.3.3 微波时间对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 发光强度的影响

由图 5 可见随着反应时间的加长样品的发光强度逐渐增强, 在一定时间内达到最高值。当超过特定时间后发光强度出现下降的趋势。这可能是因为短时间内反应不完全, 但是反应时间过长对反应也不利。其原因可能是长时间加热的损失, 还有可能是高温下产物的分解。因此, 反应时间在 20 min 为宜。

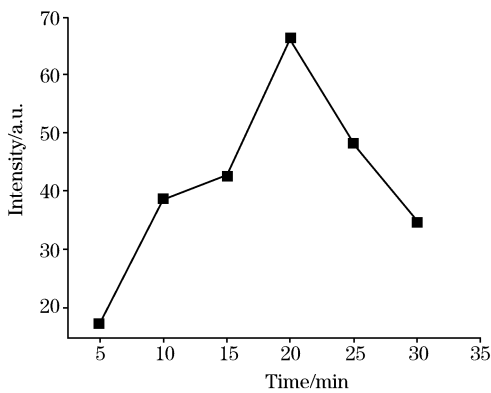


Fig. 5 The effect of different microwave time on luminescence intensity

### 2.3.4 Eu 的含量对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 发光性质的影响

从紫外灯下观察发现, Eu 的含量为 2 mol% 时, 样品呈现淡粉色。由图 6 可以看出, 当 Eu 含量为 2 mol% 时, 不仅 617, 627 nm 处(红色区)发射较强, 450~560 nm 处(蓝绿区域)发射也很强, 因而淡粉色是复合后的颜色。随着 Eu 含量的增加, 450~560 nm 处的发射越来越弱, 而 617, 627 nm 处的发射显著增强。因此样品的红色比越来越大。在 Eu 的含量为 6 mol% 时已呈现纯正的红色, 且发光强度最大。蓝

绿区域处的发射随着 Eu 含量的增加而减弱的原因可能是所谓的激活剂饱和效应<sup>[7, 14]</sup>, 当激活剂  $\text{Eu}^{3+}$  的摩尔浓度增加到一定程度时,  $\text{Eu}^{3+}$  位置相互靠近, 处于激发态的激活剂离子间发生相互作用, 从而增加了新的能量损耗机制。例如: 由于相互作用, 两个处于激发态的激活剂离子中的一个被强迫释放能量而无辐射跃迁回基态, 另一个同时被激发到一个较高的激发态, 这实际上意味着发光跃迁概率的降低。很明显, 处于较高激发态的离子间更容易发生相互作用, 即激活剂浓度的饱和效应首先在  $^5D_2$  态和  $^5D_1$  态上展现, 导致与之相关的谱线强度明显降低。

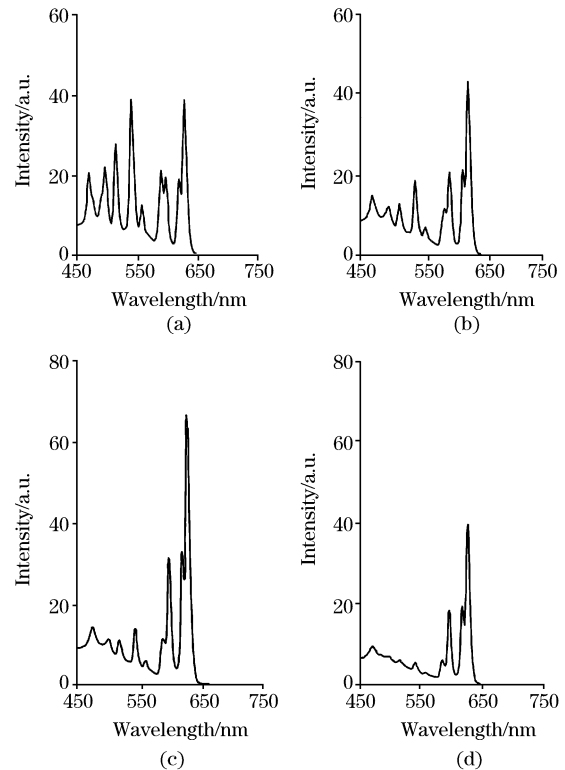


Fig. 6 Emission spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}_x, \text{Mg}_{0.02}, \text{Ti}_{0.02}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ )

(a):  $x = 2 \text{ mol}\%$ ; (b):  $x = 4 \text{ mol}\%$ ;  
(c):  $x = 6 \text{ mol}\%$ , (d):  $x = 8 \text{ mol}\%$

由图 6 还可以看出, 当  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度过大, 超过 6 mol% 时, 627 nm 处的相对发光强度明显下降, 即出现浓度猝灭现象。这主要是由于激活剂浓度达到一定值以后, 它们之间的相互作用增强, 增大了无辐射跃迁概率, 从而使发光效率下降。

### 2.3.5 Mg, Ti 的掺杂对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 余辉的影响

通过肉眼观察  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  基本没有余辉, 而 Mg, Ti 共掺杂可显著改善其余辉性质。从图 7 可以看出, 当只掺入 2 mol% 的 Mg 时, 余辉时间仅为 123 s; 只掺 2 mol% 的 Ti 时, 余辉时间为 286 s; 当 Mg, Ti 共掺杂时, 余辉时间明显延长。其原因可认为是异价阳离子取代后, 形成杂质能级所造成的。Ti<sup>4+</sup> 取代 Gd<sup>3+</sup> 格位后由于价态的不同和离子半径的差异造成了较大的晶格畸变, 在晶体禁带中产生相应的施

主能级,受紫外光或可见光激发时晶体中出现电子和空穴的离解,电子被  $Ti^{4+}$  形成的陷阱能级所捕获,  $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ , 形成电子心,当电子和空穴重新复合时,即出现长时发光现象<sup>[8]</sup>。通过共掺杂半径和  $Ti^{4+}$  (半径为 68 pm)相近的  $Mg^{2+}$

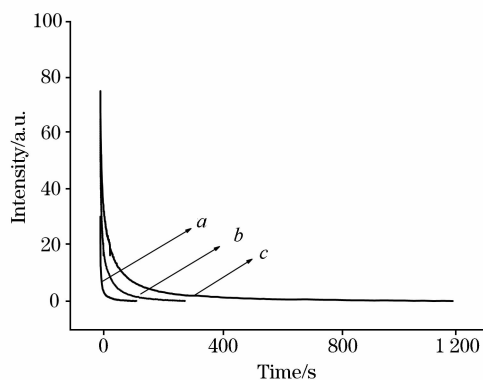


Fig. 7 Decay curves of the samples

a: Eu 6 mol%, Mg 2 mol%; b: Eu 6 mol%, Ti 2 mol%;  
c: Eu 6 mol%, Mg 2 mol%, Ti 2 mol%

(半径为 65 pm), 形成替代离子,在晶体中形成相应的负电中心,以补偿  $Ti^{4+}$  取代  $Gd^{3+}$  时产生的多余正电荷。从而使施主能级和受主能级更易于生成,造成更长的发光现象<sup>[15]</sup>。

### 3 结 论

综上所述,得出以下几点结论。

(1)首次用微波法合成一种新型红色长余辉发光材料  $Gd_2O_2S:Eu, Mg, Ti$ , 该方法操作简单,升温速度快,工作环境清洁。具有节能、高效、优质的特点。

(2) $Gd_2O_2S:Eu, Mg, Ti$  样品的激发峰与  $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$  相比,向长波方向发生了明显的移动,经紫外光、太阳光及日光灯激发后均有纯正的红色长时发光现象。样品具有化学性质稳定,红色纯正的特点。

(3) $Gd_2O_2S:Eu, Mg, Ti$  的发射光谱受 Eu 的浓度影响较大,由于激活剂饱和效应随 Eu 的浓度增加发射光谱中蓝绿区域发光强度降低,红色比越来越大,在 6% 时达到最大。但 Eu 的浓度过大会产生浓度猝灭,发光强度反而降低。

(4) $Mg, Ti$  共掺杂可显著延长  $Gd_2O_2S:Eu, Mg, Ti$  的余辉时间。

### 参 考 文 献

- [1] Sun X L, Hong G Y, Zhang G L, et al. Journal of Luminescence, 2001, 92(4): 307.
- [2] Wu J P, Newman D, Viney Ian V F, et al. Journal of Luminescence, 2002, 99(3): 237.
- [3] Cho A, Kim S Y, Lee M Y, et al. Journal of Luminescence, 2000, 91(3-4): 215.
- [4] WANG Jing, SU Qiang, WANG Shu-bin(王 静, 苏 锵, 王淑彬). Journal of Functional Materials(功能材料), 2002, 33(5): 558.
- [5] LEI Bing-fu, LIU Ying-liang, TANG Gong-ben, et al(雷炳富, 刘应亮, 唐功本, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(2): 208.
- [6] Murazaki Y, Arai K, Ichinomiya. Jpn. Rare Earth(in Jpn), 1999, 35: 41.
- [7] YANG Zhi-ping, GUO Zhi, ZHU Sheng-chao, et al(杨志平, 郭 智, 朱胜超, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1506.
- [8] CHANG Yong-feng, ZHAO Chun-lei, TONG Ming-wei, et al(畅永锋, 赵春雷, 童明伟, 等). Journal of Rare Earth(中国稀土学报), 2004, 22(1): 66.
- [9] ZHANG Mai-sheng, LI Jun-jun, YAN Chun-hua(张迈生, 李君君, 严纯华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 304.
- [10] LI Yuan-ying, DAI De-chang, CAI Shao-hua, et al(李沅英, 戴德昌, 蔡少华, 等). Journal of Rare Earth(中国稀土学报), 1996, 14(1): 16.
- [11] FANG Rong-chuan(方容川). Solid State Spectroscopy(固体光谱学). Hefei: The Publishing Company of China University of Science and Technology(合肥: 中国科学技术大学出版社), 2001. 135.
- [12] Wang X X, Zhang Z T, Tang Z L, et al. Material Chemistry and Physics, 2003, 80: 1.
- [13] YU Xian-en(余宪恩). Practical Luminescent Material and Mechanism of Photoluminescence(实用发光材料与光致发光机理). Beijing: Chinese Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 1997. 147.
- [14] Kottaisamy M, Jagannathan R, Rao R P, et al. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(9): 3208.
- [15] Mikami M, Oshiyama A. Phys. Rev. B, 1999, 60(3): 1707.

# Synthesis of the Red Long Afterglow Phosphor $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$ by Microwave Radiation Method and Its Luminescent Properties

ZHAI Yong-qing, LIU Yuan-hong, MENG Yuan, ZHANG Shao-yang

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

**Abstract**  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$ , a novel red long afterglow phosphor, was synthesized in microwave field. The synthesized phosphors were investigated respectively by XRD, SEM and fluorescence spectrophotometer. The results show that  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$  phosphors possess hexagonal crystal structure, which is similar to that of  $Gd_2O_2S$ . The particles of  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$  phosphors are basically spherical in shape, with good dispersing. The mean particle size is 1-2  $\mu m$ . The excitation spectrum is a broad band and the main peak is at 360 nm. Moreover, excitation peaks at 400, 422 and 472 nm were found in the excitation spectrum. The emission spectrum shows that  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$  has narrow emission peaks. The emission peaks are ascribed to  $Eu^{3+}$  ions transition from  $^5D_J (J=0, 1, 2)$  to  $^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ . With the increase in  $Eu^{3+}$  molar ratio, the emission peaks at 586, 557, 541, 513, 498, 471 and 468 nm in the blue and green region weaken gradually relative to the main emission peak at 627 nm. Therefore the red emitting at 627 nm becomes strong gradually. When the molar ratio is 6%, the red emitting becomes the strongest. The Ti and Mg co-doping can obviously improve its long-afterglow property.

**Keywords**  $Gd_2O_2S : Eu, Mg, Ti$ ; Microwave method; Excitation spectrum; Emission spectrum; Long afterglow

(Received Dec. 14, 2005; accepted Jun. 28, 2006)

## 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,英文摘要应与中文摘要一致,且不加评论和补充解释。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。英语词数以 150 至 200 个为宜,不能太短;也不要太长。用计算机单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。