

# 硼酸掺量对 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 长余辉发光材料的发光性能影响

王光辉<sup>1</sup>, 梁小平<sup>1\*</sup>, 顾玉芬<sup>2</sup>

1. 天津工业大学改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160

2. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050

**摘要** 用燃烧法制备了 Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 共掺杂 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 长余辉发光材料, 研究了不同硼酸掺量对 Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 共掺杂 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 长余辉发光材料发光性能的影响。为了分析 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在材料制备中的作用, 用 XRD 对所合成材料进行物相分析, 用荧光光谱仪记录其发射光谱, 并在暗室里拍摄紫外激发下的发光照片。结果表明: 硼酸掺量为 0.8 的样品的发光光谱, 其发射峰峰值位于 518 nm, 是典型的 Eu<sup>2+</sup> 的 4f5d→4f 的特征发射, 为一宽谱带发光光谱。硼酸掺量为 2 的样品的发光光谱, 其在 518 nm 位置的峰十分弱, 而在 487 nm 处同时出现了一个弱峰, 整个谱线呈一斜坡状。随着硼酸加入量的不同, Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 共掺杂铝酸锶的发光效果、形貌特征均不同。在某一范围内, 随着硼酸添加量的增加, 合成了发光主晶相, 烧结温度有所降低, 材料的发光性能和发光亮度均有所提高。

**关键词** SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 长余辉发光材料; 硼酸; 掺量; 发光性能

**中图分类号:** TQ422 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)05-1020-03

## 引言

长余辉发光材料(简称长余辉材料)尤其是稀土激活的碱土铝酸盐长余辉材料的余辉时间可达 12 h 以上, 具有白昼蓄光、夜间发光的长期循环蓄光、发光的特点, 有着广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。燃烧法合成长余辉发光材料是一种新型制备方法<sup>[4,5]</sup>, 具有省时和节能双重优点。燃烧法不需要复杂的外部加热设备, 生产过程简便、反应迅速、产品纯度高、发光亮度不易受破坏, 是一种较有前途的制备发光材料的方法。研究<sup>[6,7]</sup>表明在燃烧法制备长余辉发光材料中的助熔剂 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 或 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对发光材料的颜色、晶形及发光性质有一定的影响。本文采用燃烧法合成 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 长余辉发光材料, 主要考察了硼酸掺量对其发光性能的影响。

## 1 实验

按 Sr/Al=1:1 的比例准确称量 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub> 放入 100 mL 的烧杯中(其中每一组中硼酸 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的量分别为 Sr 的 0, 0.1, 0.4, 0.8, 2), 把称量好的各组料分别加入一定量的蒸馏水配制成溶液, 然后加入配制好的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 搅拌

使其混合均匀。将混合均匀的溶液装入刚玉坩埚后放入预先设定好温度的箱式电阻炉中, 进行燃烧法制备, 保温后取出。所得样品的形貌不同, 其中硼酸加入量为 0, 0.1, 0.4 的 3 个样品均为絮状疏松物, 加入量为 0.8 和 2 的 2 个样品熔融痕迹明显, 呈烧结熔融团块儿状。将所得样品研磨, 以备分析测试。

采用德国布鲁克公司生产的 D8-ADVANCE 型多晶 X 射线衍射仪进行晶相分析, 用 CuK $\alpha$  辐射, 接收狭缝宽度为 0.1 nm, 管压 40 kV, 管电流 40 mA。扫描角度范围为 10°~70°。采用 PerkinElmer 公司生产的 LS-55 型荧光/磷光分光光度仪测试激发光谱和发射光谱。光源为 150 W Xe 灯, 单色器狭缝宽度为 0.5 mm, 扫描步长为 1 nm。开始采集前样品在样品室放置 1 min, 以消除长余辉导致的测量误差。用数码相机在暗室里拍摄荧光照片, 对比其荧光效果。暴光时间为 8 s, 本实验选择在紫外激发下拍摄一张, 在停止激发后立即拍摄, 并每隔 8 s 拍摄一张, 直至不能拍摄。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析结果

对硼酸掺量分别为 Sr 的 0, 0.1, 0.4, 0.8 所得样品进

收稿日期: 2006-12-12, 修订日期: 2007-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20574051), 天津市科技发展计划项目(06TXTJJC14400)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060058001)资助

作者简介: 王光辉, 1984 年生, 天津工业大学改性与功能纤维天津市重点实验室在读研究生 \* 通讯联系人 e-mail: tjpulxp@tjpu.edu.cn

行物相分析,其 XRD 图如图 1 所示。不加硼酸的样品其主晶相是  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , 次生相为  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 。随着硼酸掺量增至 0.1,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  的量不断增加,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  的量逐渐减少。到硼酸掺量为 0.4 时,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  已成为主晶相,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  相已完全消失, 出现了杂质相  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ 。可能是因为,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  与  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  相比, 由于  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$  的 Sr/Al 比  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  的 Sr/Al 小, Sr 出现富余, 且此时硼酸进入晶格与之发生反应, 生成了  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ 。当硼酸的量继续增多到 0.8 时, 主晶相仍然是  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , 但出现了玻璃相。硼酸掺量为 2 时, 完全为玻璃相(图 2), 这主要是因为硼酸增加到一定量后, 出现了足够量的液相, 使固相反应充分进行, 生成晶格相对完整的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , 但由于液相量多, 在冷却过程中, 液相粘度大, 冷却速度快, 从而形成玻璃相。这说明加入硼酸掺量过多不利于晶相的合成。

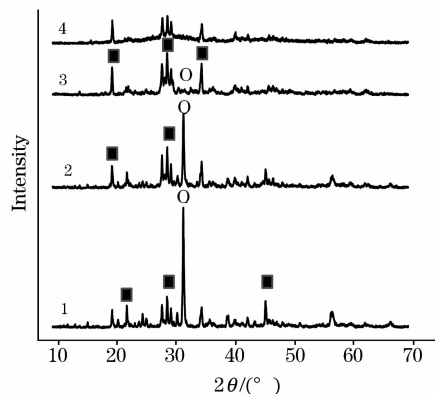


Fig. 1 XRD patterns of different boric acid content

1:  $\text{H}_3\text{BO}_3=0$ ; 2:  $\text{H}_3\text{BO}_3=0.1$ ; 3:  $\text{H}_3\text{BO}_3=0.4$ ; 4:  $\text{H}_3\text{BO}_3=0.8$   
○:  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ; ■:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$

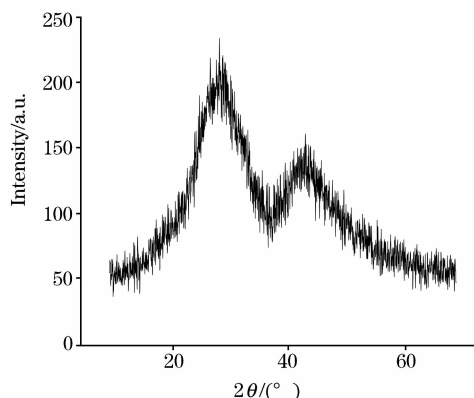


Fig. 2 XRD patterns of  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=2$

## 2.2 光谱分析结果

燃烧法制备出的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光材料的发射光谱如图 3 所示。其中曲线  $L_1$  是硼酸掺量为 0.8 的样品的发光光谱, 其发射峰峰值位于 518 nm, 是典型的  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f5d \rightarrow 4f$  的特征发射, 为一宽谱带发光光谱。曲线  $L_2$  是硼酸掺量为 2 的样品的发光光谱, 其在 518 nm 位置的峰十分弱, 而在 487 nm 处同时出现了一个弱峰, 整个谱线呈一斜

坡状。这可能是因为合成过程是在熔融状态下进行的, 随着硼酸掺量的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  在这种状态下很容易进入晶粒内部, 这就使得材料表面的  $\text{Eu}^{2+}$  量相对减少很多, 也就造成了 518 nm 处的峰很弱, 进入晶格内部的  $\text{Eu}^{2+}$  由于其周围晶体场的影响, 使其发射峰位发生偏移(487 nm), 又由于硼酸的加入导致晶粒尺寸变大,  $\text{Eu}^{2+}$  进入晶粒内部, 紫外光无法将其激发, 故发射峰也很弱。 $L_1$  的峰强比  $L_2$  的峰强大, 说明硼酸的掺量有一范围, 超出这一范围, 就会对发光性能产生不利影响。

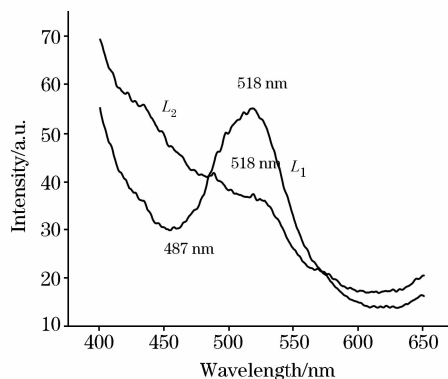


Fig. 3 Emission spectra of luminescence materials prepared by combustion method

$L_1$ :  $\text{H}_3\text{BO}_3=0.8$ ;  $L_2$ :  $\text{H}_3\text{BO}_3=2$

## 2.3 荧光照片分析结果

图 4 为燃烧法制备荧光材料的发光照片。图 4(a)为在 UV 灯下激发 10 min 后拍摄的发光照片, 图 4(b)为在 UV 灯停止激发后立即拍摄的荧光照片。图中从左至右, 依次为: 硼酸掺量为 0, 0.1, 0.4, 0.8, 2 的样品。从图中可以看到, 没有加入硼酸的样品在停止激发后没有余辉。这说明硼酸有延长余辉的作用, 原因可能有二: 首先, 硼酸的加入有利于

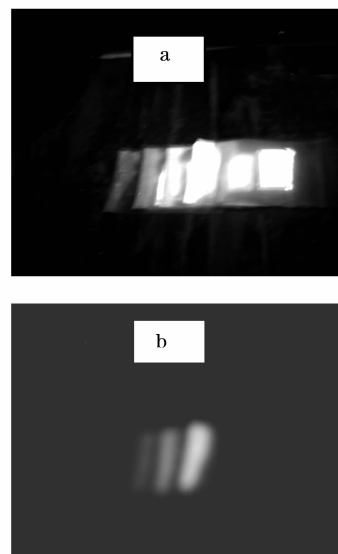


Fig. 4 Fluorescence picture of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  luminescence materials

$\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  进入晶格, 形成发光中心和陷阱中心, 从而提高长余辉; 其次加入硼酸后, 由于 B 离子的扩散可能在铝酸锶基质表面形成一层很薄的硼酸锶, 因为硼酸根的特殊三维网络结构有稳定  $\text{Eu}^{2+}$  的作用, 使发光亮度提高。

### 3 结 论

采用燃烧法制备了  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光材料。所

制成的发光材料的发射主峰位为 520 nm 左右, 是典型的  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f5d \rightarrow 4f$  的特征发射。硼酸的加入有利于延长余辉时间。适量掺量的硼酸可以促进反应进行, 合成发光主晶相, 具有生成晶相、稳定晶相的作用; 随着硼酸添掺量的增加, 发光材料的余辉性能、发光亮度逐渐增强, 样品有熔融烧结痕迹, 硼酸具有降低烧结温度的作用。但当硼酸掺量过多时, 发光材料的余辉性能和发光亮度便会下降, 硼酸的最佳掺量为 0.4。

### 参 考 文 献

- [1] SUN Jia-yue, DU Hai-yan, HU Wen-xiang(孙家跃, 杜海燕, 胡文祥). Solid Phosphorescence(固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002.
- [2] LI Jian-yu(李建宇). Rare Earth Luminescent Materials and Its Application(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industrial Press(北京: 化学工业出版社), 2003.
- [3] REN Xin-guang, MENG Ji-wu(任新光, 孟继武). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 268.
- [4] CHEN Zhong-lin, WAN Ti-zhi, ZHANG Yu-qi(陈仲林, 万体智, 张玉奇, 等). Chinese Lighting(中国照明电器), 1999, (6): 5.
- [5] WANG Hui-qin, ZHANG Lei, MA Lin, et al(王惠琴, 张磊, 马林, 等). Journal of Fudan University (Natural Science)(复旦学报·自然科学版), 1997, 36(1): 65.
- [6] Chander H, Haranath D, Shanker V, et al. Journal of Crystal Growth, 2004, 271: 307.
- [7] Nag A, Kutty T R N. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 354: 221.

## The Influence of Boric Acid Content on Luminescent Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4$

WANG Guang-hui<sup>1</sup>, LIANG Xiao-ping<sup>1\*</sup>, GU Yu-fen<sup>2</sup>

1. Tianjin Municipal Key Lab of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China
2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

**Abstract** Long persistence phosphor powder of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  were prepared by combustion method. The influence of boric acid with different contents on the luminescent properties of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped alkaline earth aluminates were studied. To analyze the role of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , phase identification was carried out by X-ray powder diffraction, emission spectra were recorded using a luminescence spectrometer, and luminescence photos were taken in a dark room after being excited by UV. The results indicated that the  $\lambda_{\text{em}}$  of the sample with content of 0.8 is 518 nm, which is the typical emission of  $\text{Eu}^{2+}$   $4f5d \rightarrow 4f$  and is a wide emission spectrum. There are two peaks in the emission spectra of the sample with content of 2, one is at 518 nm, and the other is at 487 nm, both of which are weak. The whole spectral line is a declining line. With the increase in boric acid content, the luminescence property and appearance character of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped strontium aluminates long persistence phosphor were different. In some range, with the increase in boric acid content, luminescence property and luminescence intensity were increased, and the sintering temperature was lowered.

**Keywords**  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ; Long persistence phosphor; Boric acid; Content; Luminescent properties

(Received Dec. 12, 2006; accepted Mar. 18, 2007)

\* Corresponding author