

# SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu, Dy 纳米材料与体材料的光电特性研究

段晓霞, 黄世华\*, 滕 枫, 徐 征, 董力强

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

**摘 要** 用溶胶-凝胶自燃烧法和高温固相法分别制备了纳米和体相 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu, Dy 长余辉磷光体。用 X 射线衍射对晶体结构进行了表征, 用 Keithley 2410 对材料在有光照条件下的电流-电压特性进行了分析, 同时还测量了样品的真空紫外激发光谱。光照使材料的电流增强, 说明至少有部分电子经光照后被激发到导带; 纳米材料真空紫外激发光谱发生蓝移, 说明纳米材料的禁带宽度要大于体材料的禁带宽度, 相同电压下纳米材料的电流小于体材料的电流。

**关键词** 光电特性; 纳米; 禁带宽度; 真空紫外

**中图分类号:** O472 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3220-03

## 引 言

长余辉磷光体可以吸收太阳光, 而在暗处将能量以光子的形式释放出来, 作为一种环境友好型材料, 长余辉具有很高的应用价值和理论研究价值<sup>[1-5]</sup>。与硫化物相比, 因其具有良好的物理与化学稳定性, 亮度比其他长余辉磷光体高很多, 而且其余辉时间可以达到 24 h 以上, 引起越来越多的研究者致力于碱土铝酸盐长余辉磷光体的研究<sup>[6-8]</sup>。然而, 长余辉的发光机理仍旧不清楚, 而且现有的理论之间还存在一些矛盾的方面, 所以长余辉的很多方面还有待于进一步研究<sup>[9, 10]</sup>。近年来, 很多研究者越来越重视纳米磷光体的深入研究, 这是因为纳米磷光体有很多不同于体材料的性质<sup>[11-14]</sup>。本文深入地分析了纳米与体相 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu, Dy 长余辉磷光体的电特性, 这对于我们深入分析和探索长余辉的发光机理有很大的帮助。

## 1 实验部分

选用 Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O (99.99%), Dy(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O (99.99%), 分析纯 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 和柠檬酸为原材料, 用去离子水作溶剂, 通过溶胶-凝胶自燃烧法制备了纳米 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu, Dy 长余辉磷光体, 实验过程中均使用氨水调节 pH 值, 具体流程参照文献<sup>[15]</sup>。同时, 采用高温固相法制备了体相 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu,

Dy 磷光体。

使用 Rigaku D/max-2000 型转靶 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 选用 0.154 05 nm Cu K $\alpha$  作靶源, 扫描步长为 0.02°。样品的尺寸和形貌用 JEM-2000FX 型透射电子显微镜进行表征。用压片机在相同压强和相同作用时间下将粉末样品压成片。样品在用 360 nm 单色光照射一定时间(10 min 以上)和未经照射的情况下, 用 Keithley 2410 对片状样品的电流-电压特性进行表征。用真空紫外光谱仪测量样品在真空紫外区域的激发光谱。

## 2 结果与讨论

图 1 为所制备的纳米和体相 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu, Dy 长余辉磷光体的 XRD 图, 其中纳米材料是在 1 000 °C 下还原灼烧前驱物制得, 体材料是在 1 350 °C 下用高温固相法制得。两种材料的结晶学数据都与 JCPDS 标准卡片 34-0379 吻合, 均属于 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的单斜晶系, 这表明 Eu<sup>2+</sup> 和 Dy<sup>3+</sup> 成功地取代了 Sr<sup>2+</sup> 离子的位置, 体系并没有因为掺杂的稀土离子的引入而引起晶体结构的任何变化。纳米材料在 1 000 °C 下结晶完好, 这说明了长余辉材料确实可以在较低的温度下制得。由谢乐公式  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$  计算得到纳米颗粒的平均尺寸为 26 nm, 从图中可以看到, 纳米颗粒的 XRD 图谱相对于体相材料的 XRD 图有明显的宽化现象。

图 2 和图 3 为纳米材料和体材料在无光照及有光照( $\lambda = 360$  nm)时的电流-电压特性, 其中每幅图中的多条曲线对应

收稿日期: 2008-11-18, 修订日期: 2009-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(10434030, 10774012), 北京交通大学基金项目(2006XM038, 2007XM048)资助

作者简介: 段晓霞, 女, 1977 年生, 北京交通大学光电子技术研究所在读博士研究生 e-mail: duanxiaxia@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: shhuang@bjtu.edu.cn

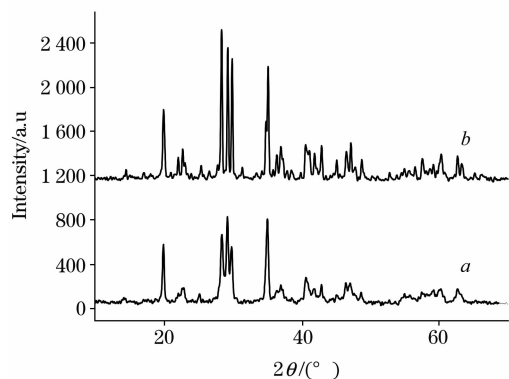


Fig. 1 X-ray diffraction spectra of nanoscale *a* and bulk *b*  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{2+}$  phosphors

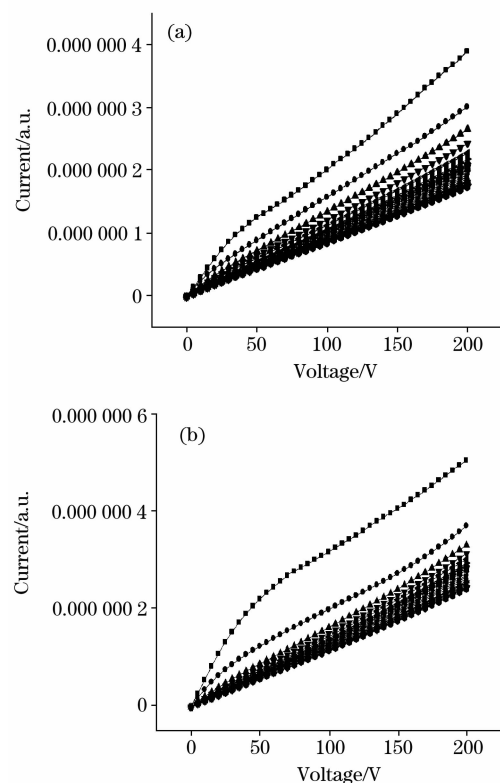


Fig. 2 I—V curve of bulk  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$  in dark (a) or in light (b)

的是连续多次在 0~200 V 的电压范围内测量所得的结果。从图中可以看出随着测量次数的增加电流依次减小,这是因为在材料内部的某些粒子在电场作用下发生极化,使正负电荷的重心不再重合,这样在电路两端产生一个附加电势(即内建电势),内建电势产生的电场与外加电场方向相反,而且极化趋势越来越强,所以多次测量时电流将不断减小,直到达到某一稳定值,在 I—V 曲线中表现为每两次测量所得的曲线之间的距离越来越远。这样看来内建电势对测量值会造成很大影响,我们在对比有无光照时的电流-电压特性时,为了消除内建电势的影响,无光照与有光照的两个状态之间

的时间间隔超过 12 h,以保证内建电势能够消失而不影响两种状态的差值。同时我们对实验的次序进行了分析,如果先测有光照时的电流电压特性,则在这个过程中产生的内建电势可能会对后面的测量造成影响,即无光照时的电流减小并不单单是因为没有光照,还有可能因为前面测量过程中产生的内建电势造成的影响,因为我们没有合适的手段去验证内建电势是不是确实消失了,这样在无光照时即使电流比有光照时小也不能保证只是因为没有了光照而产生的结果,所以为了进一步避开内建电势对电流测量造成影响,我们采取先测量无光照时的电流-电压特性[图 2(a)],这样即使使先前的内建电势附加到后面的测量中,但是如果光照使得电流增大大幅度足够大,增幅超过内建电势所造成的影响就足以说明光照确实使电流加大,即电子被激发到了导带。

图 2(a)和(b)分别为无光照和有光照时体相  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{2+}$  磷光体的电流-电压特性,从图中可以看出有光照时的电流大于没有光照时的电流。这说明光照使部分电子上升到了基质的导带,从而使得材料的电导特性增强。对比纳米材料和体材料的电流-电压特性(图 2,图 3),两种材料的最终线形呈现出不同,体材料的 I—V 曲线最终接近直线型,斜率基本不随电压改变而发生变化,这说明内建电势基本不再随电压改变而改变;而对于纳米材料,最终 I—V 曲线的斜率随电压增大而增大,这说明内建电势增大大幅度在减小。这种现象的不同可能是因为纳米材料巨大的比表面积造成的。

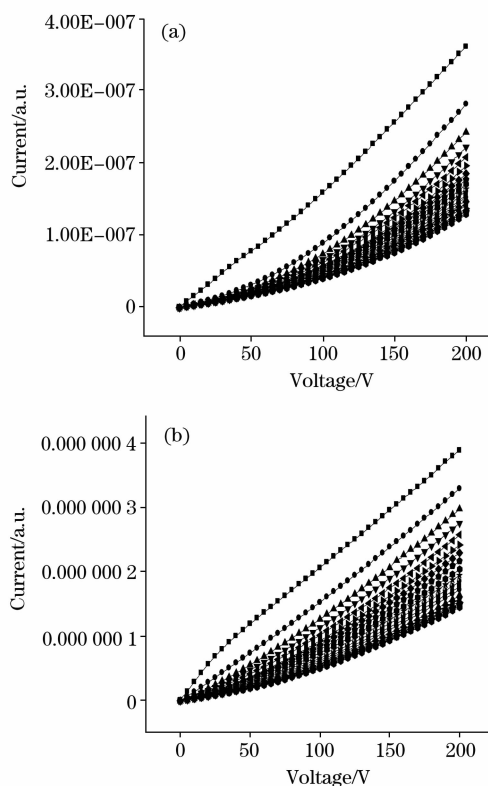
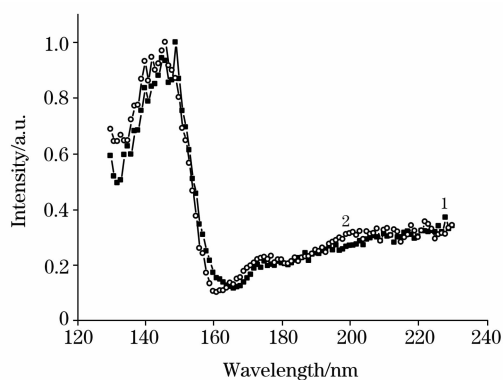


Fig. 3 I—V curve of nanoscale  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$  in dark (a) or in light (b)

图 4 为纳米材料与体材料的真空紫外激发光谱图, 监测



**Fig. 4 VUV excitation spectra of nanoscale and bulk  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{2+}$  phosphors**  
1; Bulk; 2; Nanoscale

波长为 520 nm。从图中可以看出纳米材料的吸收带边与体材料相比发生了明显的蓝移, 这是因为量子尺寸效应使得纳米材料具有较大的禁带宽度<sup>[16]</sup>, 电子到达禁带宽度小的样品的导带要比到达禁带宽度大的样品的导带要容易, 所以无论是在有光照的条件下还是在无光照的条件下, 在相同电压下都有体材料的电流大于纳米材料的电流。

### 3 结 论

长余辉磷光体发光首先是电子被激发到导带, 光照可以增强体系的导电性; 因极化产生的内建电势有使电流减小的趋势, 连续多次测量电流电压特性时, 使曲线斜率减小; 纳米  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{2+}$  的真空紫外激发光谱发生蓝移, 纳米材料具有较大的禁带宽度, 所以在相同的电压下纳米材料的电流小于体材料的电流。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] WANG Guang-hui, LIANG Xiao-ping, GU Yu-fen(王光辉, 梁小平, 顾玉芬). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(5): 1020.
- [ 2 ] CHANG Cheng-kang, MAO Da-li. Thin Solid Film, 2004, 460(1-2): 48.
- [ 3 ] LÜ Xingdong. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(2-3): 526.
- [ 4 ] Nag A, Kuttly T R N. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 354(1-2): 221.
- [ 5 ] JIA Dongdong. Optical Materials, 2003, 22(1): 65.
- [ 6 ] Escribano P, Marchal M, Sanjuán M L, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(6): 1978.
- [ 7 ] CHANG Chengkang, YUAN Zhaoxin, MAO Dali. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 415(1-2): 220.
- [ 8 ] Holsa Jorma, Jungner Hogne, Lastusaari Mika, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323-324: 326.
- [ 9 ] Arellano-Tánorr O, Meléndrez R, Pedroza-Montero M, et al. Journal of Luminescence, 2008, 128(1): 173.
- [ 10 ] PENG Tianyou, LIU Huajun, YANG Huanping, et al. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85(1): 68.
- [ 11 ] PENG Tianyou, YANG Huanping, PU Xuli, et al. Materials Letters, 2004, 58(3-4): 352.
- [ 12 ] TANG Zilong, ZHANG Feng, ZHANG Zhongtai, et al. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(12): 2129.
- [ 13 ] Sophya K R Preethi, Lu Chung-Hsin, Thirumalai J, et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37: 2664.
- [ 14 ] CHANG Chengkang, XU Jie, JIANG Ling, et al. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(2-3): 509.
- [ 15 ] ZHANG Xi-yan, LU Li-ping, WANG Xiao-chun(张希艳, 卢利平, 王晓春). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2003, 31(3): 268.
- [ 16 ] FU Zuoling, ZHOU Shihong, PAN Tianqi, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(1): 230.

## Electrooptical Properties of Nanoscale and Bulk $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$

DUAN Xiao-xia, HUANG Shi-hua\*, TENG Feng, XU Zheng, DONG Li-qiang

Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, and Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** Nanoscale and bulk  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  were prepared respectively by auto-combustion of citrate gelatin and high temperature solid state method. The crystalline structure was examined by X-ray diffraction (XRD). The current-voltage characteristic was measured with a Keithley source meter 2 410. The VUV spectra were carried out with VUV spectrometer. The result showed that light irradiation increased the current, which indicates that some electrons are excited to the conduction band of host lattice. VUV excitation spectrum of nanoscale  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  shifts to the shorter wavelength relative to bulk material because it has narrower bandgap. As a result, the current of nanoscale material is weaker than that of the bulk one.

**Keywords** Electrooptical properties; Nanoscale; Bandgap; VUV

\* Corresponding author

(Received Nov. 18, 2008; accepted Feb. 22, 2009)