

长余辉发光粉 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ 的发光特性及光谱分析

李少霞, 何大伟*, 成正维, 刘端阳, 刘春棠, 王春生

北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044

摘要 采用高温固相法制备了长余辉发光粉 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Nd^{3+}$), 测量了其发射光谱、激发光谱、余辉衰减光谱和热释光谱, 分析了其发光特性。在紫外线的激发下样品的发射波长随着 x 的变化而变化, x 从 0 到 0.6 的范围变化时, 发射波长相应地从 498 nm 减小到 440 nm, 当 x 大于 0.6 以后, 波长保持 440 nm 不再变化。通过 XRD 光谱对其结构进行了分析, 得出 Ca 离子在 $BaAl_2O_4$ 基质中有极限溶解度 $x_0 = 0.4$, 当 x 大于 0.4 时, 基质结构中出现杂相。通过热释光谱, 对基质中的陷阱情况进行了分析, 解释了由于 x 值的不同而造成的余辉时间长短的差异。

主题词 荧光; $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$; 长余辉; 陷阱; XRD 光谱

中图分类号: O641.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)05-0665-04

引言

近几年来, 随着长余辉材料的应用日益广泛, 其优良的光谱特性和特有的长余辉特性受到人们更加广泛的关注和研究。 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}, CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ ^[1-5] 和 $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ^[6] 等铝酸盐为基质的发光粉是近年来研究较多, 并被认为是发光性能优良的长余辉发光粉, 但是, 一般的研究中涉及的基质都比较单一, 本文研究了以 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4$ 为基质的长余辉发光粉 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Nd^{3+}$) 的发光特性, 并对其结构进行了分析。

稀土离子的发光受基质晶格结构的影响很大, Eu^{2+} 的发光在不同的基质结构的影响下, 可以发出从紫外到红光范围内的各波段的光。我们知道长余辉材料的发光本质是复合发光, 是在热释的情况下, 陷阱中的离子和发光中心离子的复合发光, 本研究中对应的是 Eu^{2+} 的发光。 $CaAl_2O_4$ 为单斜晶系结构, 而 $BaAl_2O_4$ 具有致密六角晶系结构, 因此, $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ 的晶格结构随着 x 的值的而变化, 相应地, Eu^{2+} 发光波长也在改变。

制备了长余辉发光粉 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Nd^{3+}$), 通过荧光光谱研究了其发光特性, 从结构角度解释了其发光的变化规律, 给出了 Ca 在 $BaAl_2O_4$ 基质中的极限溶解度。

1 实验部分

用高温固相法制备了长余辉发光粉 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, RE^{3+}$ ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Nd^{3+}$) ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$)。将原料 $CaCO_3, BaCO_3, Al_2O_3, Eu_2O_3, Dy_2O_3, Nd_2O_3$, 按化学计量比准确称量, 并加入 2 mol% 的 B_2O_3 作为助溶剂, 于碳粉作为还原剂的气氛中, 1350~1380 °C 灼烧 4 h 即得样品, 所有的原材料纯度均为 99.99%。

样品的发射、激发光谱和衰减光谱由 Fluorolog Spectrometer 测定, X-ray 衍射实验所用仪器为日本理学公司 (Rigaku) Dmax-RB 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪, 辐射源为 CuK_{α} 线 ($\lambda = 0.15406$ nm), 结果分析是与 JCPDS 卡片对比进行的。

2 结果与讨论

2.1 发射和激发光谱

2.1.1 稀土离子 RE^{3+} (Dy^{3+}, Nd^{3+}) 加入的影响

图 1 和图 2 分别为 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$), 的激发光谱和发射光谱。发射和激发光谱的波形和带宽表明发光对应 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁。发光粉 $Ba_{1-x}Ca_xAl_2O_4:Eu^{2+}$ 不具有长余辉特性^[7], 在我们的研究中, 共激活稀土离子 RE^{3+} ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Nd^{3+}$) 的加入大大延长了余辉时间, 这可能有两方面

收稿日期: 2003-12-25, 修订日期: 2004-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(59982001)和北京市自然科学基金(2052019)资助项目

作者简介: 李少霞, 女, 1978 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人

的原因,其一,稀土离子的加入,可能会传递能量给 Eu^{2+} ;其二,稀土离子 Dy^{3+} , Nd^{3+} 在基质中形成适于常温下热释发光的陷阱。激发光谱表明所有的发射峰都是 Eu^{2+} 的发射(图 1),说明共激活稀土离子 RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$, Nd^{3+}) 的加入对 Eu^{2+} 周围的晶格结构影响很小。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 的发射和激发光谱与 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 的类似,它们都具有长余辉特性,发光都对应于 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁。

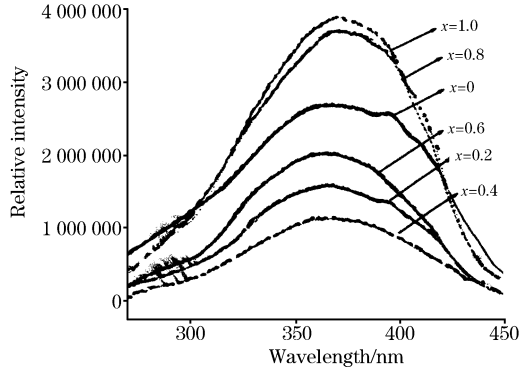


Fig. 1 The excitation spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}

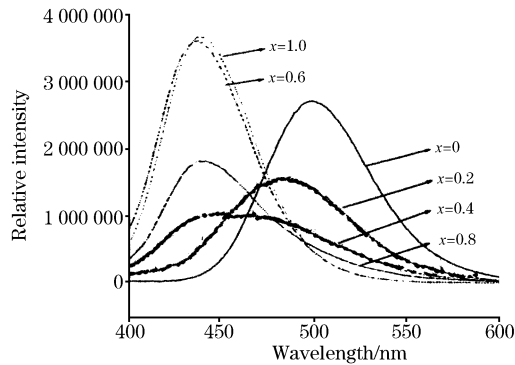


Fig. 2 The emission spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}

2.1.2 发光峰值的移动

Eu^{2+} 的发光对基质晶格结构的变化非常敏感,而在本研究中基质的晶格结构随着 x 的变化而变化,因此 Eu^{2+} 的发光随 x 值的不同而不同。图 2 表明,随着 Ca 离子的摩尔含量在基质中的增加,发射波峰向短波方向移动。从图 3 中可以清晰地看到随着 x 的增加,波长从 498 nm 移动到 440 nm,当 $x=0.6$ 时发射波长为 440 nm。发射光谱表现为典型的 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 的波形(见图 2), x 继续增大时,发射波长保持 440 nm 不变,但是其强度大大下降。因此,此发光粉的可调节波长的范围为 498~440 nm,而这两个波长分别对应于 $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} [6] 和 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} [8] 的发光。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 的发光波峰也有类似的移动,范围也在 498~440 nm 之间,可见,共激活离子对波峰的移动几乎没有影响,这种移动主要是由于基质中阳离子的变化而引起的。这种波峰的移动和出现在 $x=0.6$ 时发光的转折点,

促使我们进一步研究了该发光粉的 XRD 光谱,对发光变化的内部原因进行了分析。

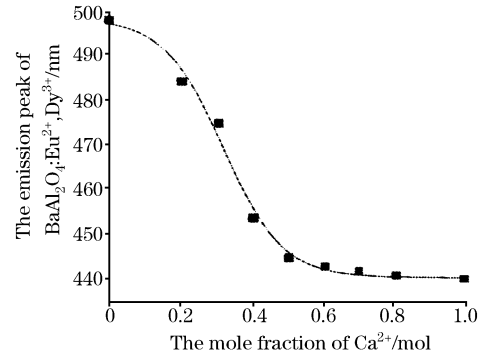


Fig. 3 The shift of the emission peak of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}

2.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$, Nd^{3+}) 的结构分析

为了研究长余辉发光粉 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$, Nd^{3+}) 发光波峰的移动原因,我们测量了 XRD 光谱。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ($x=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$) 的 XRD 光谱如图 4 所示,当 x 值为 0.4 时,对应于 CaAl_2O_4 晶格结构的相面(123)出现,并且随着 Ca 离子在基质中含量的增加,对应于 BaAl_2O_4 晶格结构的相面 $\{(200)(202)(220)(222)(402)\}$ 的强度减小,而对应于 CaAl_2O_4 晶格结构的相面 $\{(122)(123)(131)(226)\}$ 的强度增大,这种现象说明 CaAl_2O_4 在 BaAl_2O_4 基质中有溶解度极限,在发光粉 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 中,这个极限为 $x_0=0.4$,在 x 大于 0.4 以后基质结构开始出现杂相。当 $x=0.6$ 时,基质结构中有 CaAl_2O_4 和 BaAl_2O_4 的主要衍射峰,当 x 大于 0.6 时,对应于 BaAl_2O_4 晶格结构的主相面(202)消失。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} 的 XRD 光谱(见图 5)与

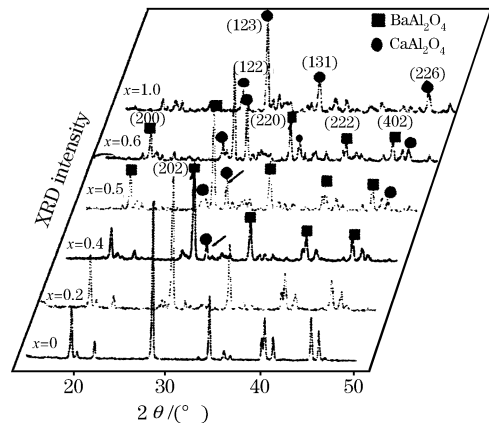


Fig. 4 X-ray diffraction curves of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ($x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$)

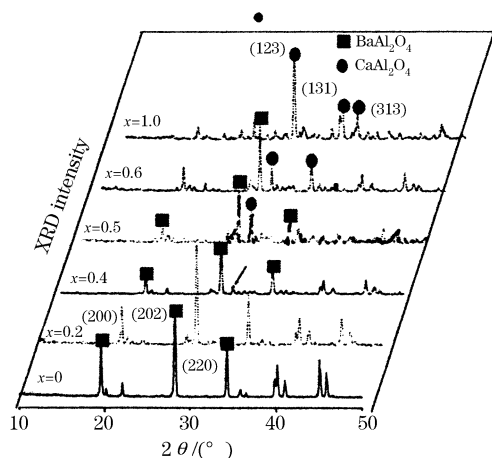


Fig. 5 X-ray diffraction curves of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0$)

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的类似, 从而证实了晶格结构的变化主要取决于基质中阳离子的变化, 与共激活离子的种类没有关系。

2.3 长余辉特性

图 6 表明 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 的衰减光谱都包括一个快速衰减过程和一个慢速衰减过程, 即它们都具有长余辉特性。当 $x=1.0$ 时, 余辉时间最长, $0 < x < 1$ 时, 材料的余辉衰减情况类似, 余辉衰减速度介于 $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的衰减速度之间, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 的衰减光谱 (见图 7) 与 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的也类似, 它们的衰减过程也是包括快速和慢速两个过程, 它们都具有长余辉特性。

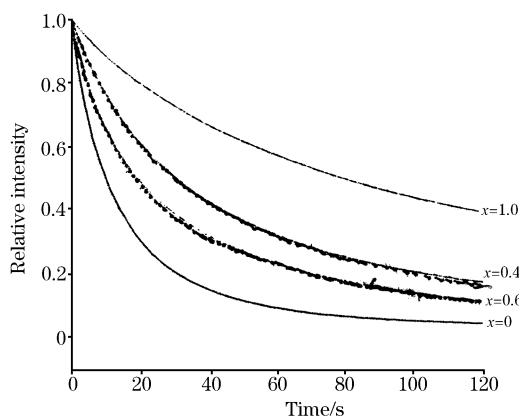


Fig. 6 The delay curves of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

2.4 热释光谱

为了解释余辉衰减速度随 x 值的变化, 我们通过测试热释光谱对 Dy^{3+} 的加入在材料中形成的陷阱情况进行了分析 (见图 8)。在测试前样品在紫外线 (365 nm) 下激发 10 min, 图 8 表明, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 在 20 和 90 °C 有两个峰, 说明在有两个对应的陷阱, 这就解释了为什么 $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉有较高的初始亮度和较长的余辉时间。空

穴从陷阱里跃迁到基质的导带所需激发能 E_T 与 kT_m 成正比关系, T_m 即对应于热释光谱的峰值^[8]。因此, 从热释光谱的各峰值可以看出, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 为基质的样品中的陷阱深度比 CaAl_2O_4 基质中的浅, 从而可知 $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉时间最长, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉时间比 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 短的结论, 而这个结论是与实验符合的。对于样品 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 有相似的结果。

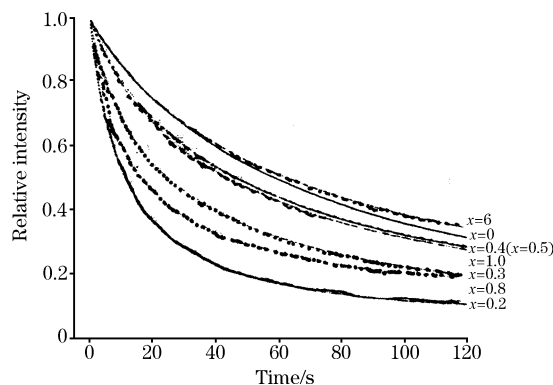


Fig. 7 The delay curves of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$

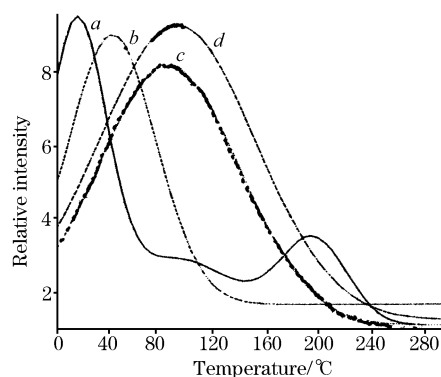


Fig. 8 Thermoluminescence glow curves of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor
a, $x=0$; b, $x=0.3$; c, $x=0.6$; d, $x=1.0$

3 结论

制备了长余辉发光粉 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$)。发射光谱表明随着 Ca 离子的含量从 0 增加到 0.6, 发射光波长相应地从 498 nm 蓝移到 440 nm。当 $x=0.6$ 时材料的发光特性与 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ 相似。XRD 光谱表明对应于 CaAl_2O_4 晶格结构的相面 (123) 在 $x=0.4$ 时开始出现, 即 Ca 离子在 BaAl_2O_4 中的固溶极限为 $x=0.4$ 。余辉衰减光谱表明 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 具有长余辉特性。通过热释光谱对样品的陷阱情况进行了分析, 从而解释了样品余辉时间的变化原因。本文还参考了文献^[9, 10]。

参 考 文 献

- [1] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(8): 2670.
- [2] Aitasalo T, Hols! J, Jungner H. *Journal of Luminescence*, 2001, 94-95: 59.
- [3] Aitasalo T, Deren P, Hols! J. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171: 114.
- [4] Katsumata T, Nabae T, Sasajima K. *J. Crystal Growth*, 1998, 183(3): 361.
- [5] Yuanhua L, Zilong T, Zhongtai Z. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2003, 23: 175.
- [6] Katsumata T, Sakai R, Komuro S. *J. Crystal Growth*, 1999, 198-199: 869.
- [7] Ju S H, Oh U S, Choi J C. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35: 1831.
- [8] Yuanhua L, Zhongtai Z, Zilong T. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 70: 156.
- [9] ZHANG Yu-qi, HUANG Jia-mu, LI Zhi-xia(张玉奇, 黄佳木, 李治霞). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(6): 898.
- [10] ZHANG Shi-ying, WEI Kun(张世英, 魏 坤). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(4): 407.

Luminescence Properties and Spectral Analysis of Long Phosphorescent Phosphors: $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$

LI Shao-xia, HE Da-wei*, CHENG Zheng-wei, LIU Duan-yang, LIU Chun-tang, WANG Chun-sheng
Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract New long phosphorescent phosphors $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) with tunable color emission have been prepared by solid state reaction. The luminescence properties of the samples are discussed and analyzed. The emission spectra show that the tuning range of the color emission of the phosphors is between 498 and 440 nm, which is determined by x , under the excitation of UV. The wavelength of afterglow increases with increasing x until x equals 0.6, and when x equals 0.6, the luminescence property of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) is similar to that of $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$. The XRD measurements were performed to investigate the single phase states of the samples, and it was found that the single phase limit in the phosphors is below an x value of 0.4. The thermoluminescence curves imply that the traps in the hosts are different with different x value, which well explains the varying delay time of the samples.

Keywords Fluorescence; $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$; Afterglow; Trap; XRD curves

(Received Dec. 25, 2003; accepted May 10, 2004)