

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米长余辉发光材料的制备与表征

张希艳* 姜薇薇 卢利平 刘全生 柏朝晖 王晓春 曹志峰

(长春理工大学材料与化工学院, 长春 130022)

采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米长余辉发光材料, 研究了 pH 值、反应温度和络合剂等对溶胶-凝胶形成的影响, 研究了灼烧温度对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 晶相、颗粒尺度和发光性能的影响。利用 XRD, SEM, 光谱分析等手段对产物进行了结构和性能分析。实验结果表明, 在 800 °C 时 SrAl_2O_4 晶相开始形成但没有发光, 而在 1 100 °C 烧结的样品则具有很好的发光性能。样品平均晶粒尺寸随灼烧温度升高而增加, 平均晶粒尺寸为 20~40 nm。样品的激发光谱是峰值在 240, 330, 378 和 425 nm 的连续宽带谱, 发光光谱是峰值在 523 nm 的宽带谱, 与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粗晶材料相比, 发光光谱发生了“红移”现象。样品的热释光峰值位于 157 °C, 与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粗晶材料相比, 峰值向低温移动了 13 °C。

关键词: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米粉体 溶胶-凝胶法 长余辉发光
分类号: O614.23*2 O614.3*1 O614.33*8 O614.342

0 引言

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 是上世纪 90 年代发展起来的新型长余辉发光材料, 其发光亮度和余辉时间均比传统的 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Co}$ 高 5~10 倍, 而且不含放射性, 在建筑、交通和国防等领域有广阔的应用前景。近年来, 国内外对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的合成及发光机理进行了广泛的研究^[1-3]。纳米材料具有独特的物理化学性质, 如量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 使纳米材料具有不同于常规固体的性能特点, 因而对纳米材料的合成和性质研究已经成为材料科学、物理学以及化学学科的前沿, 对纳米发光材料的研究也取得了一定成果^[4]。但到目前为止关于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米长余辉发光材料的研究还少有报道^[5,6]。本工作采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米粉体, 着重对溶胶-凝胶法合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的凝胶化过程进行研究, 分析合成条件对材料性能的影响, 在较低温度下制备了尺度均匀的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料, 利用 XRD, SEM, 光谱分析等手段对材料的制备过程和产物结构进行了分析。

1 实验部分

1.1 样品合成

实验所用稀土氧化物原料 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 纯度为 99.99%(质量分数)。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸均为分析纯。称取 0.0176 g Eu_2O_3 和 0.0373 g Dy_2O_3 , 用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3(\text{G.R.})$ 溶解。按 SrAl_2O_4 化学计量比称取 2.1270 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 7.5784 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 加去离子水直到溶解完全, 再加入物质的量是金属离子 2 倍的配体。将混合溶液置于磁力搅拌器上加热搅拌 6 h, 用氨水调节 pH 值分别为 1~2, 2~3, 3~4, 4~5, 6~7 和 $\text{pH} > 7$ 。然后分别于 80 °C 水浴中缓慢蒸发 6~10 h 逐渐形成溶胶, 溶胶有很大的粘度, 呈透明的黄色, 伴有大量的气体逸出。继续蒸发形成深黄色凝胶, 将凝胶放入低温干燥箱中在 120 °C 下恒温干燥 72 h, 得到质地疏松的深褐色粉料, 将深褐色粉料放入陶瓷坩埚, 在 600 °C 预烧 4 h, 再分别在 700, 800, 900, 1000, 1 100, 1 200 和 1 300 °C 于碳粉还原气氛中灼烧 4 h, 得到不同温度灼烧的样品。

1.2 样品结构和性能分析

采用日本理学 D/max-II B 型的 X 射线衍射仪对样品进行物相和结构分析, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射 ($\lambda =$

收稿日期:2004-03-22。收修改稿日期:2004-08-28。

吉林省自然科学基金资助项目(No.20000516);兵器预研支撑基金项目(No.YJ0267047)。

* 通讯联系人。E-mail:xiyazhang@126.com

第一作者:张希艳,女,47岁,教授,博士;研究方向:光电功能材料。

0.154 06 nm),管压 40 kV,电流 20 mA。用日立 S-4200 场发射扫描电镜观察分析样品颗粒的大小和形貌,电压 5 kV,电流 30 mA。采用日立 MPF-4 型分光光度计测定样品的激发光谱和发光光谱,激发源为 175 W 氙灯。用美国 1980A 表面亮度计测定 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料的发光亮度值。采用 FJ-427A VG 热释光谱仪测量样品的热释光谱,测量温度范围 20~250 $^{\circ}\text{C}$,加热速率 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 影响凝胶过程的主要因素

2.1.1 配体的影响

配体的选择和用量,直接影响到溶胶-凝胶过程的成胶质量和成胶时间。实验中我们选择柠檬酸作为有机配体。一般认为,柠檬酸对金属离子的配位作用首先是由于其羧酸基团对于铵根离子的稳定作用,然后再通过 N 原子给出电子形成共用电子对,同金属离子发生配位作用。由于柠檬酸的配位作用,可以形成稳定的柠檬酸锶铝溶液,从而使得 Sr 和 Al 以离子尺度进行混合,化学均匀性高。实验发现,当柠檬酸的物质的量与金属无机化合物中金属离子的总物质的量之比为 2:1 时,能够形成稳定的溶胶和凝胶。

2.1.2 溶液 pH 值的影响

溶液的 pH 值对配位反应的效果有很大的影响。实验发现,用氨水调节 pH 值,当控制溶液为中性和碱性时,不能成胶,而是生成白色乳浊液;当溶液的 pH 值控制在酸性范围内时才能够形成透明的溶胶。实验数据见表 1。

2.2 样品的 XRD 谱

为了研究 SrAl_2O_4 晶体形成过程中,物相的变化以及 SrAl_2O_4 的最低合成温度,测定了样品在还原气氛于不同温度下灼烧 4 h 的样品 X 射线衍射图,结果如图 1 所示。从图 1 中可知:700 $^{\circ}\text{C}$ 时,没有任何 SrAl_2O_4 晶体衍射峰出现,而是干凝胶分解后的产物;800 $^{\circ}\text{C}$, SrAl_2O_4 晶相开始形成;1 200 $^{\circ}\text{C}$, SrAl_2O_4 晶型较为明显;1 300 $^{\circ}\text{C}$, SrAl_2O_4 晶型发育完善。

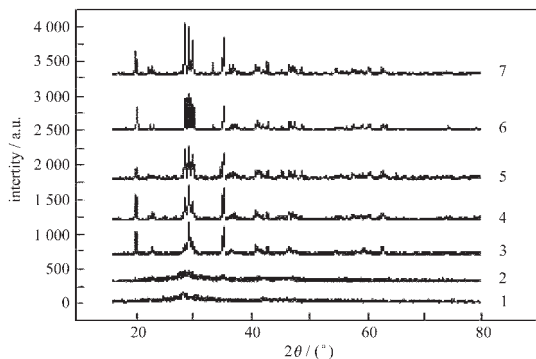


图 1 不同温度灼烧 4 h 的样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples calcined at various temperatures

1: 700 $^{\circ}\text{C}$, 2: 750 $^{\circ}\text{C}$, 3: 800 $^{\circ}\text{C}$, 4: 900 $^{\circ}\text{C}$,
5: 1 100 $^{\circ}\text{C}$, 6: 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 7: 1 300 $^{\circ}\text{C}$

XRD 衍射峰 D 值与 JCPDS 卡片 No.34-379 相符合, $a=0.844\ 24\ \text{nm}$, $b=0.882\ 20\ \text{nm}$, $c=0.516\ 07\ \text{nm}$ 。表明所制备的样品为 SrAl_2O_4 单斜晶系的磷石英晶体结构。 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的掺入量很少,对 SrAl_2O_4 晶体结构的影响不大,没有观察到 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的化合物存在。根据 Scherrer 公式: $D_{hkl}=K\cdot\lambda/(\beta\cdot\cos\theta)$,计算于不同温度灼烧的发光样品垂直于(211)晶面的平均粒径 D (211)。式中 λ 为 X 射线波长; $\lambda=0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$; θ 为衍射角; β 为半峰宽(单位为弧度);常数 $K=0.89$ 。计算结果如下:1 100 $^{\circ}\text{C}$, $D(211)=27\ \text{nm}$;1 200 $^{\circ}\text{C}$, $D(211)=30\ \text{nm}$;1 300 $^{\circ}\text{C}$, $D(211)=37\ \text{nm}$ 。可见,随着灼烧温度的升高,晶型趋于更完善,即晶格畸变率减少,衍射强度增大。

将不同温度灼烧的样品进行扫描电镜分析,观察粒子的大小和形貌。测试发现,随着灼烧温度的升高,平均晶粒度也增大。图 2 是不同温度灼烧的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶体的 SEM 照片。由图可见,样品颗粒基本呈球形,粒度均匀,粒径约在 20~40 nm 之间,且随温度的升高而略有增大。

2.3 样品的发光亮度

对不同温度下灼烧样品的初始发光亮度和十分钟后发光亮度进行了测量,发现低于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品没有观察到发光现象,在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上焙烧

表 1 pH 值对 sol-gel 过程的影响

Table 1 Effect of pH on the sol-gel Process

pH	>7	6~7	4~5	3~4	2~3	1~2
product	white emulsion	white emulsion	sol unstable	transparent pale-yellow sol	transparent pale-yellow sol	transparent pale-yellow sol

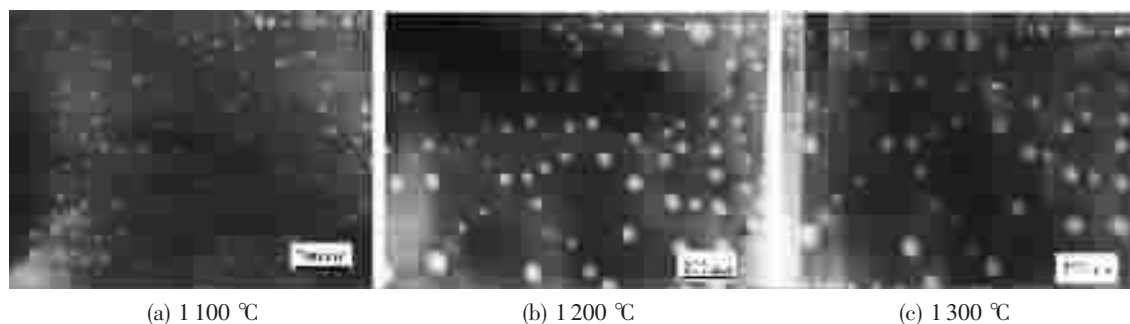


图 2 还原气氛下不同温度灼烧 4 h 的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米晶体的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the nano-particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor calcined at various temperatures for 4 h in reduced atmosphere

的样品均观察到了长余辉发光, 发光亮度随温度升高呈上升趋势。图 3 是分别在 1100、1200 和 1300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧样品的初始发光亮度和光源撤除 10 min 后的发光亮度。在 800、900 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品没有观察到发光现象, 这是因为温度较低, 虽然形成了 SrAl_2O_4 晶相, 但晶格发育不完善, Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 没有进入晶格形成很好的发光中心。在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 以上焙烧的样品均观察到了长余辉发光, 发光亮度随温度升高呈上升趋势, 说明在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 就已经形成了发育完好的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 晶相, 铝离子很小, 仅为 0.050 nm; 锶离子与钕离子大小相接近, 钕离子半径为 0.113 nm 到 0.112 nm。因此可以认为引入的钕离子取代了锶离子在晶格中的位置, 形成发光中心^[6]。由此可见, 用溶胶-凝胶法制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料, 比传统的高温反应法降低 200 $^{\circ}\text{C}$ ^[7]。

2.4 样品的发光光谱

图 4 是 1100 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧样品的激发光谱(a)和发光光谱(b)。由图 4(a)可见, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料的激发光谱是峰值位于 240, 330, 378 和 425 nm

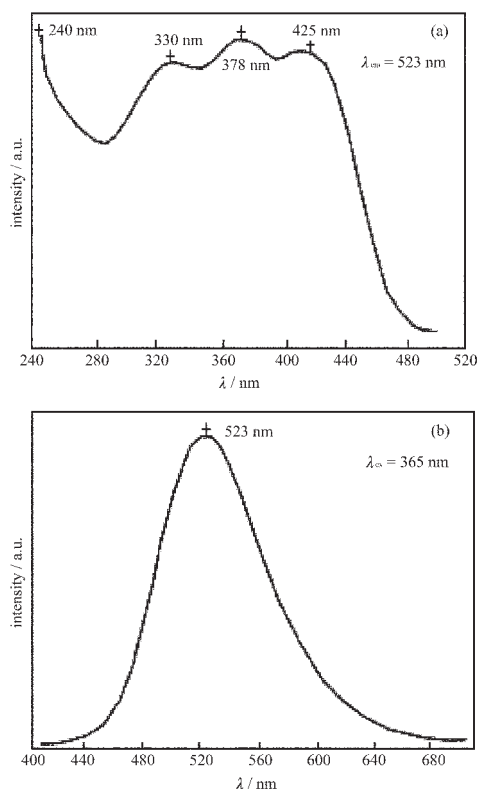


图 4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料的激发光谱(a)和发光光谱(b)

Fig.4 Excitation (a) and emission (b) spectra of the nano-particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor

的宽带谱, 与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粗晶材料相比, 第一个激发峰发生“蓝移”, 后三个激发峰发生“红移”。由图 4(b)可见样品的发光光谱峰值位于 523 nm, 这是 Eu^{2+} 的 $5d-4f$ 跃迁所引起的, 与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粗晶材料的发光光谱峰值(520 nm)相比, 也发生了“红移”现象。激发光谱的 240 nm 谱峰发生“蓝移”现象是因为随着粒径的减小, 已被电子占据分子轨道能级与未被占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)增

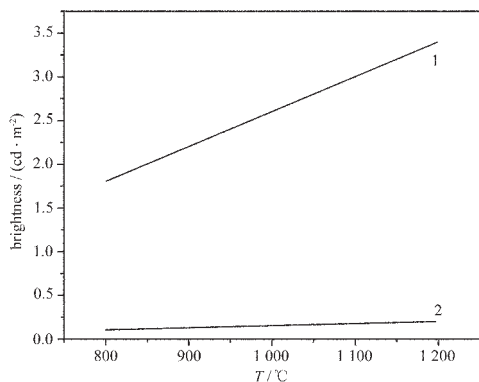


图 3 不同烧结温度样品的发光亮度

Fig.3 Phosphorescence brightness for samples calcined at various temperatures

1: initial brightness; 2: brightness after 10 min

大,故纳米粒子的量子尺寸效应会导致光谱峰值“蓝移”;但是粒径减小的同时,颗粒内部的内应力(内应力 $p=2\gamma/r$, r 为粒子半径, γ 为表面张力) 会增加,这种压应力的增加会导致能带结构的变化,电子波函数重叠加大,结果带隙、能级间距变窄,这就导致纳米粒子的激发光谱后三个谱峰和发光光谱发生了“红移”现象^[8]。关于光谱移动现象的机理还有待于进一步的研究。

2.5 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光粉的热释发光光谱

图 5 给出 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光粉的热释发光光谱。与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉的热释光谱比较可知,两者均有一个发光峰,峰值温度略有差别。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光粉的热释光发光峰值位于 157°C ,比粗晶 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉的 170°C 低 13°C ^[9]。根据公式 $E=2kT_m^2/(T_2-T_m)$,其陷阱能级深度 $E=0.568\text{ eV}$ 。这说明 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉由微米级变为纳米级时,陷阱能级变浅。从理论上讲,产生长余辉现象需要具备合适深浅的陷阱能级,能级太浅,陷阱能级中的电子容易受激回到激发态能级,导致余辉时间短。陷阱能级太深,陷阱中的电子受激回到激发态能级需要较高的能量,导致电子只能存储在陷阱能级中,而不能返回 Eu^{2+} 的激发态能级。在具备长余辉的能级范围内,峰值温度越高,激发所需的

能量越高,电子重新激发而产生发射的速率越慢,则余辉时间越长。

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法可在较低温度下制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料,比传统的高温固相法低 200°C 左右。

(2) 采用柠檬酸作为配体,用量为金属离子总物质的量的 2 倍,溶液控制在酸性范围内成胶质量较好。

(3) 制备出的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料粒度均匀,粒径约在 $20\sim 40\text{ nm}$ 之间。

(4) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料的激发光谱、发光光谱和热释光谱与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 常规材料相比,发生了光谱移动现象。

参 考 文 献

- [1] Nakazawa E., Mochida T. J. *Lumin.*, **1997**, **72**~**74**, 236.
- [2] Jia W. Y., Yuan H. B., Lu L. Z. et al. *J. Lumin.*, **1998**, **76**~**77**, 424.
- [3] Bhargava R. N., Gallagher D., Hong X. et al. *Phy. Rev. Lett.*, **1994**, **72**, 416.
- [4] ZHANG Xi-Yan(张希艳), LU Li-Ping(卢利平), WANG Xiao-Chun(王晓春) *Guishuanyan Xuebao(J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2003**, **31**(3), 268.
- [5] XIONG Yi-Hong(熊煜虹), WANG Dong(王 东), LU Yi-Qing(陆毅青) et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2003**, **18**(2), 451.
- [6] Katsumata T., Nabae T., Sasajima K. et al. *J. of the Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(9), 243.
- [7] Matsuzawa T., Aoki Y., Takeuch N. I. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(8), 2670.
- [8] YU Jiang-Bo(于江波), YUAN Xi-Ming(袁曦明), CHEN Jing-Zhong(陈敬中) *Cailiao Daobao(Chinese J. Mater. Rev.)*, **2001**, **15**(1), 30.
- [9] ZHANG Xi-Yang(张希艳) *Thesis for the Doctorate of Changchun University of Science and Technongy*(长春理工大学博士论文), **2003**.

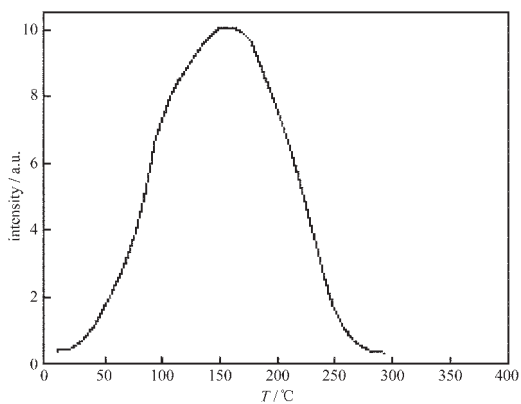


图 5 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光粉的热释光谱

Fig.5 Thermal-luminescence spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nano-particle phosphor

Preparation and Characterization of Long-lasting Phosphorescence $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Nanoparticles

ZHANG Xi-Yan* JIANG Wei-Wei LU Li-Ping LIU Quan-Sheng

BAI Zhao-Hui WANG Xiao-Chun CAO Zhi-Feng

(School of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Long persistent phosphorescence $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanoparticles were synthesized through Sol-Gel method under a reducing atmosphere at lower temperature. The influences of pH value, reaction temperature and complexing agents, *etc.* on Sol-Gel process were studied. Effects of calcination temperatures on the crystalline phases, size and phosphorescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ were also studied. The structure and properties of products were analyzed by XRD, SEM, Excitation spectrum, Emission spectrum and thermal-luminescence spectroscopy. The SrAl_2O_4 crystalline phase was initially formed at 800 °C. The $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanoparticles with bright phosphorescence property were formed at 1100 °C. The particles size was about 20~40 nm. Both the peaks of the excitation spectrum at 240, 330, 378, 425 nm and the peak of emission spectrum at 523 nm were shift to red wavelength compared with the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ coarse crystals.

Keywords: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanoparticle sol-gel method long lasting phosphorescence