



$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 红色发光纳米晶的新型形貌与发光性能的研究

张平^{*,1} 李玲霞¹ 徐明霞²

(¹ 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(² 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

关键词: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; 花状形貌; 纳米晶体; 微波干燥; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编码: 1001-4861(2007)09-1679-04

A Red Luminescence Nanocrystallite of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$: New Morphology and Luminescence Properties

ZHANG Ping^{*,1} LI Ling-Xia¹ XU Ming-Xia²

(¹ School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: A red luminescent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ nanocrystallites with new morphology were synthesized by sol-gel route assisted by microwave irradiation. The phosphor powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectroscopy. The results reveal that the calcination temperature of the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor crystallites greatly affects its morphology. With temperature increasing, the phosphor crystallites morphology showed primarily from nanorod-like, mixture of nanorod and flower-like to homogeneous flower-like morphology. The effects of new morphology on luminescent properties of phosphors were investigated. Uniformly dispersed flower-like $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor powders showed the strongest luminescent intensity and the longest afterglow time.

Key words: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; flower-like morphology; nanocrystallite; microwave drying; sol-gel method

对于稀土发光纳米晶来讲, 产品颗粒尺寸与形貌不仅对发光性能有影响, 而且直接影响其应用^[1,2]。如颗粒尺寸在 1~10 μm 之间且形貌接近于球形的发光微米晶在涂屏时发光效率是最高的, 而具有新型微观结构与形貌的稀土发光纳米晶, 如纳米线、纳米棒及具有自组装特性的花晶等纳米结构材料由于在纳米发光器件方面有着潜在的应用价值, 已成为当今纳米科学的研究焦点。近年来, 人们采用各种软化学方法合成发光纳米晶, 工作主要集中于纳米材料合成方法的应用、比较新型纳米发光材料与常规

发光材料的优缺点、颗粒大小对发光性能的影响等, 而关于发光纳米晶的微观结构和形貌对发光性能的影响的研究较少, 这主要是由于具有新型微观结构和形貌的发光纳米晶体难以合成。

稀土掺杂的铝酸锶系长余辉发光晶体因其具有发光亮度高、余辉时间长、化学性质稳定和无放射性污染等许多优点而日益受到各国研究者的重视^[3,4]。Song 等^[5]报道, 铝酸锶体系易发生相变, 在烧成温度为 1250℃ 时, 从 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 变为 SrAl_2O_4 , 在低温下合成了纯的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相。Xu 等^[6]用柠檬酸盐前驱体合

收稿日期: 2007-07-02。收修改稿日期: 2007-08-06。

天津市自然科学基金(No.05YFJMJC09300)资助项目, 新世纪优秀人才支持计划和中国博士后基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zptai@163.com; Tel: 13702194791

第一作者: 张平, 女, 39岁, 博士后; 研究方向: 功能陶瓷材料。

成了粒径为 50~70 nm 的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 粒状晶体。Page 等^[7]分别研究了不同掺杂量的 Eu^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 共掺杂 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 红色发光粉体的光谱特性。Zhang 等^[8]分别用微波法与高温固相法合成了粒状和针状的 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 红色长余辉发光晶体。另外, 采用燃烧法^[9]、共沉淀法^[10]、溶胶-凝胶法^[11~14]合成的铝酸锶系发光晶体一般呈粒状形貌, 且容易团聚。

本工作用溶胶-凝胶微波辅助干燥法合成了形貌各异的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体。并研究 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体微观结构和形貌对发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 粉体制备

先将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以 1:0.66 的物质的量的比溶于少量去离子水中, 配成混合溶液, 再将 Eu_2O_3 (99.9%) 与 1:1 (V/V) 的硝酸配制成 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 混合液中加入 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($n_{\text{Eu}(\text{NO}_3)_3} : n_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} = 0.04:1$), 加入与金属离子总和等物质的量的乙二醇为添加剂, 充分搅拌配制成透明的前驱体溶液。在 80~90 °C 的温度下不断加热搅拌并滴加氨水以控制溶液的 pH 值为 5~6, 3 h 后溶液变成具有一定粘度的透明溶胶。将制得的溶胶放于微波炉中进行干燥, 得到干凝胶。将干凝胶放入电炉中在还原气氛(活性炭)下 1 100~1 200 °C 煅烧 2 h, 冷却后即得到 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 不同形貌的红色发光纳米晶。

1.2 测试

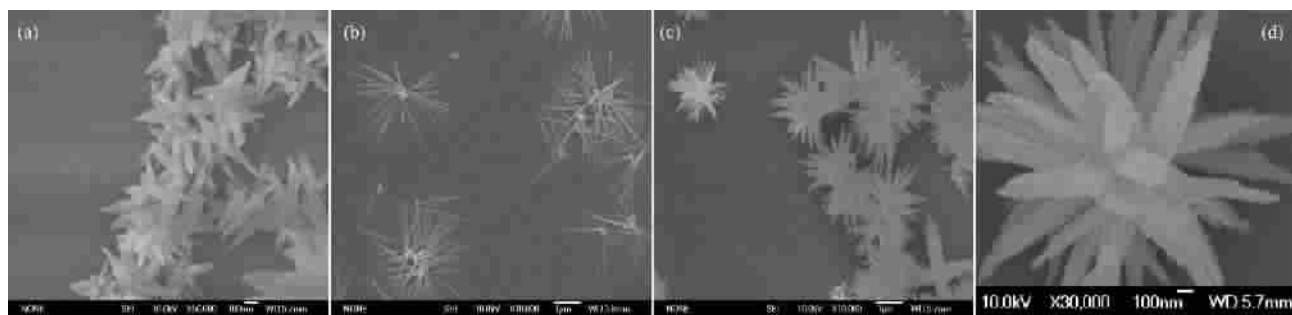
采用日本 Rigaku D/max 2500v/pc 型多晶 X 射线衍射仪对粉末的晶相组成进行分析。具体条件:

Cu 靶, 用 Cu $K\alpha$ 辐射, 衍射光束经过 Ni 单色器滤波 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 管压 40 kV, 管流 20 mA。采用日本 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察发光晶体表面形态。采用天津市港东科技发展有限公司生产的 WGY-10 型荧光分光光度计于室温下测试发光晶体的激发光谱和发射光谱。采用北京师大光电仪器厂生产的 ST-86LA 型屏幕亮度计测试发光晶体样品余辉亮度, 结合秒表, 测量其余辉随时间的衰减过程。发光晶体样品用 7 W 日光灯照射 10 min, 光源撤除后不同时间的发光亮度, 得到其发光亮度的衰减曲线。

2 结果与讨论

2.1 形貌各异的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 发光晶体的制备

图 1 为微波干燥制备的干凝胶置于电炉中分别在 1 100、1 150 和 1 200 °C 煅烧 2 h, 所得 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体的 SEM 照片。从图中可以看出, 1 100 °C 煅烧的发光晶体呈现纳米棒状形貌 (如图 1(a)); 1 150 °C 煅烧的发光晶体具有纳米棒和花状的混合形貌, 从图中可以清晰的看到由纳米棒自组装成纳米花的过程, 有的棒单独分散, 有的棒在尖端靠近自组装成了花朵 (如图 1(b)); 1 200 °C 煅烧的发光晶体具有均匀的花状形貌 (如图 1(c)), 从 1 200 °C 煅烧的发光晶体单个花状颗粒的放大 (30 000 倍) 照片可以看到, 花状晶体的花瓣是由棒组成的, 而棒是由纳米晶须组成的 (如图 1(d))。总之, 随着煅烧温度的升高, 发光晶体的形貌随之首先由纳米棒、纳米棒与花状的混合状变成单一形貌的花状, 从不规则变的较为规则, 发光晶体的颗粒大小也变得更加均匀。



(a) 1 100 °C; (b) 1 150 °C; (c) 1 200 °C (10 000× magnification); (d) 1 200 °C (30 000× magnification)

图 1 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 的 SEM 图

Fig.1 SEM micrographs of the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ calcined at different temperatures for 2 h

2.2 不同形貌发光晶体对发光性能的影响

发光晶体的颗粒形貌、颗粒的尺寸、表面缺陷和结晶度等都会对其发光性能产生影响, 所以选择合

适的条件以控制其形貌和尺寸对得到性能良好的发光晶体具有重要的意义。研究发现, 由于表面缺陷的影响, 规则的花状形貌发光晶体有望比纳米晶须、纳

米棒或者不规则的纳米花的发光晶体具有更好的发光强度。因此,当煅烧温度改变时,合成出了不同形貌的发光晶体,不同形貌的发光晶体也相应的显示出不同的发光特性。

图2和图3分别是棒状、棒状与花状的混合、形貌单一的花状3种不同形貌的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体在监测波长为 612 nm 的激发光谱和在 472 nm 激发下的发射光谱图。从图中可以看出,不同形貌的发光晶体的激发光谱中的形状和峰位基本相似,而发光强度则发生较为显著的变化。样品的激发光谱均是由峰值为 400~550 nm 之间的激发带组成的连续宽带谱,最强峰在 472 nm 附近。在 472 nm 激发下,样品的发射光谱是由主峰为 612 nm, 峰值为 550~700 nm 之间的发射带组成的红色宽带谱。这是由于在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 基质中的 Eu^{2+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁引起的。随着发光晶体的形貌由棒状、棒状与花状的混合状变到花状,从不规则变的较为规则,发光晶体的颗粒大小也变得更加均匀,其激发峰和发射峰的强度逐渐增强,因此均匀分散的单一花状形貌的发光晶体具有更好的发光强度,这主要是由于发光晶体的发光强度与发光晶体颗粒形貌、结晶度和颗粒的尺寸有很大的关系。一般情况,颗粒具有均匀分散的形貌、高的结晶度和小的比表面积有利提高发光性能^[15]。颗粒结晶度不同引起发光强度的不同,图4为不同形貌的发光晶体的 XRD 图,从图中看到,形貌单一的花状发光晶体 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相的 X 衍射峰的强度最强,说明其结晶程度最高,此发光晶体的发光强度也最强(见图 3(c))。另外“花状晶体”是由结晶相对

单一的纳米“棒”组成的,整体结晶程度高,使得材料蓄能能力强,这对提高发光材料的发光强度是有利,因为在发光材料中,适当减少晶粒中的缺陷正是实现高效率发光的必备条件之一;对相似形貌的发光晶体来说,均匀分布的颗粒有利于发光性能的提高,这是因为颗粒缺陷层少^[16,17];对于不同形貌的发光晶体,实验证明,花状形貌的发光晶体的发光强度比棒状形貌的发光强度高,这是因为花状形貌的晶体具有较小的比表面积,花状晶体比表面积比棒状小,缺陷少,电子从激发态到基态的无辐射跃迁少,因而导致发光强度的提高。

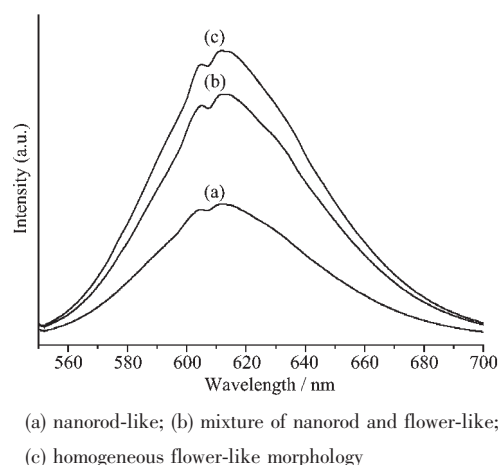


图3 不同形貌的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体的发射光谱图
Fig.3 Emission spectra of the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ with different morphologies (under 472 nm excitation)

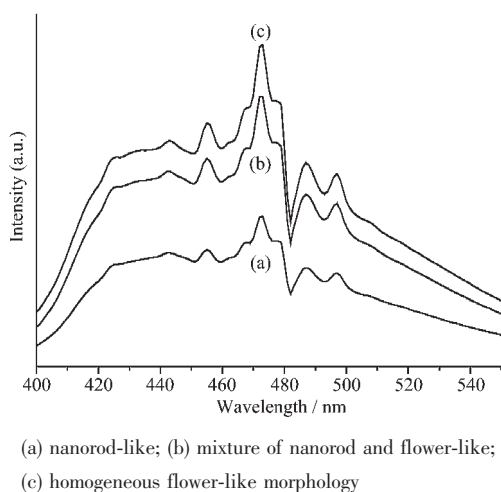


图2 不同形貌的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体的激发光谱图
Fig.2 Excitation spectra of the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ with different morphologies (monitored at 612 nm)

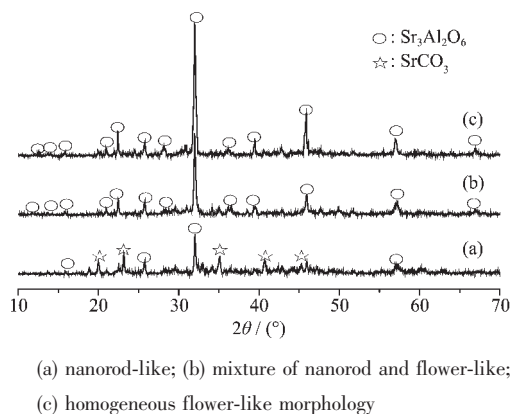
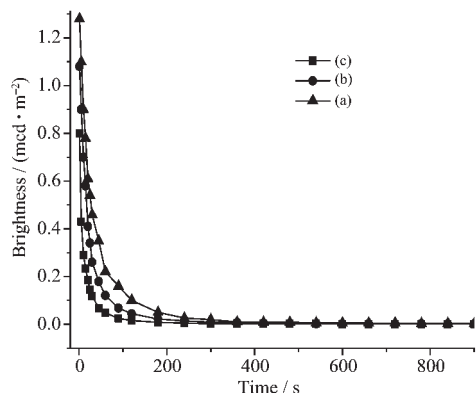


图4 不同形貌的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ with different morphologies

图5为不同形貌的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体的余辉衰减曲线。从图中可以看到,花状形貌的发光晶体能提高发光晶体的余辉亮度,减缓衰减速度,延长余辉时间。形貌单一的花状的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体余

辉性能最好,余辉时间可达 20 min。可见花状形貌的发光晶体对提高发光性能是有利的。



(a) nanorod-like; (b) mixture of nanorod and flower-like;
(c) homogeneous flower-like morphology

图 5 不同形貌的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体的余辉衰减曲线

Fig. 5 Decay curves of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ with different morphologies

3 结 论

用溶胶-凝胶微波辅助干燥法制备了不同形貌的发光晶体,煅烧温度的改变对发光晶体的形貌有很大影响。随着煅烧温度的升高,发光晶体的形貌随之首先由棒状、棒状与花状的混合状变成形貌单一的花状。不同形貌的发光晶体对发光强度有很大影响,形貌单一的花状发光晶体由于具有良好的均匀分散的花状形貌、高结晶度和小的比表面积,使其具有良好的发光性能。说明均匀分散的花状 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 发光晶体对于提高发光强度和余辉时间是有利的。

参考文献:

- [1] Sooklal K, Cullum B S, Angel S M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:4551~4555
- [2] Yin M, Zhang W, Xia S, et al. *J. Lumin.*, **1996**,**68**:335~339
- [3] Abbruscato V. *Electrochem. Soc.*, **1971**,**118**(6):930~934
- [4] Matsuzawa T, Aoki Y, Takuchi N, et al. *Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:2670~2673
- [5] Song Y K, Choi S K, Moon H S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1997**, **32**(3):337~340
- [6] Xu Yebin, He Yanyan, Yuan Xiao. *Powder Technology*, **2007**, **172**:99~102
- [7] Page P, Ghildiyal R, Murthy K V, et al. *Materials Research Bulletin*, **2006**,**4**:1854~1860
- [8] ZHANG Ping, XU Ming-Xia, ZHENG Zhen-tai, et al. *Materials Science and Engineering: B*, **2007**,**136**(2~3):159~164
- [9] LI Xiao-Yun(李晓云), LU Chang-Tian(陆长天). *Nanjing Huagong Daxue Xuebao (Journal of Nanjing University of Chemical Technology)*, **2001**,**2**:32~35
- [10] YU Xi-Ming(袁曦明), TIAN Xi-Ke(田熙科), YU Jiang-Bo(于江波), et al. *Cailiao Kaifa Yu Yingyong (Development and Application of Materials)*, **2002**,**17**(2):26~30
- [11] Helmut Dislich. *J. Non-Cry. Soli.*, **1986**,**80**:115~121
- [12] Chen I-Cherng, Chen Teng-Ming. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**(5): 1293~1300
- [13] TANG Zi-Long, ZHANG Feng, ZHANG Zhong-Tai, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, **2000**,**20**:2129~2132
- [14] ZHANG Ping, XU Ming-Xia, SHEN Yi, et al. *Journal of Rare Earths*, **2005**,**23**:26~29
- [15] Hong G Y, Jeon B S, Yoo Y K, et al. *J. Electro. Soc.*, **2001**, **148**(11):H161~H166
- [16] Kang Y C, Roh H S, Kim E J, et al. *J. Electro. Soc.*, **2003**, **150**(4):H93~H97
- [17] Wu S H, Cheng H C. *J. Electro. Soc.*, **2004**,**151**(7):H159~H163