

共掺 La^{3+} 对 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的余辉增强

沙 磊¹ 刘应亮^{*1} 雷炳富^{*2} 阳 区¹ 余彩霞¹

(¹暨南大学化学系纳米化学研究所, 广州 510632)

(²暨南大学物理系, 广州 510632)

摘要: 研究了以 La^{3+} 离子为辅助激活剂, 对 Sm^{3+} 掺杂的发光材料 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 余辉性能的影响。采用传统的高温固相法合成 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$, La^{3+} 红色长余辉发光材料。利用 X 射线粉末衍射仪、荧光光谱仪、热释光剂量仪等手段对粉末样品进行了表征。分析结果表明, 在 1400 °C 得到了单相 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4, \text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$, La^{3+} 发光粉末有 563, 599 和 646 nm 3 个发射峰, 与 Sm^{3+} 单掺杂的 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 相比, 其光谱发射峰位没有明显变化。余辉亮度衰减曲线表明适量的 La^{3+} 掺杂可以延长 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的余辉时间。通过对热释光光谱的分析, 解释了双掺杂发光粉余辉性能增强的原因, La^{3+} 掺杂增加了更多适宜深度的陷阱 (V_{sr}''), 可以有效存储光能, 增强余辉的时间和强度。

关键词: 发光学; 余辉; Sr_2SnO_4 ; 镧; 钐; 热释光

中图分类号: O614.43²; O614.23²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0523-04

Enhanced Long Persistence of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor by Co-doping with La^{3+}

SHA Lei¹ LIU Ying-Liang^{*1} LEI Bing-Fu^{*2} YANG Qu¹ YU Cai-Xia¹

(¹Nanochemistry Institute and Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(²Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: It is necessary to further improve the afterglow properties of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ red afterglow phosphors in consideration of its potential practical applications. In this work, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ red afterglow phosphors were prepared via the conventional solid-state reaction route and the enhanced properties were observed when La^{3+} ions were co-doped. The as-synthesized $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{La}^{3+}$ phosphors were characterized by using XRD, photoluminescence and thermoluminescence spectroscopy. $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ red afterglow phosphors are pure phase at 1400 °C under atmospheric pressure. The emission spectrum shows that there are at least three peaks located at 563, 599 and 646 nm, and the peaks can be assigned to the $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2$) transitions of Sm^{3+} ion. The presence of La^{3+} ion does not cause any change in the emission spectrum of samarium. The decay patterns of afterglow curves demonstrate that the afterglow time of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ could be extended by the incorporation of La^{3+} . The thermoluminescence glow curve results confirm that the enhanced afterglow properties of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{La}^{3+}$ is comparable to $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$. This implies that the codoping increases more appropriate traps (V_{sr}'') which are in favour of energy storage, higher brightness and longer lasting time.

Key words: optics; long afterglow; Sr_2SnO_4 ; lanthanum; samarium; thermoluminescence

长余辉材料因其储能发光行为, 被广泛应用于紧急照明设施、储能显示材料、光电子信息材料、高

能射线探测等众多领域^[1-6]。长余辉发光材料从最初的硫化物体系已扩展到铝酸盐、硅酸盐、钛酸盐, 硫

收稿日期: 2011-05-28。收修改稿日期: 2011-10-11。

国家自然科学基金(No.50872045, 21071063, 21171071)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuy1@jnu.edu.cn, tleibf@jnu.edu.cn; 会员登记号: S060017521P。

氧化物、氮化物等多个体系,余辉时间有几秒到十多个小时不等。已报道的长余辉荧光粉中,黄光和蓝光荧光粉基本已经满足实际应用的需要,长波段(橙到红)的荧光粉仍不能满足实际应用的需要。因此有必要去寻求一种新的红或橙色长余辉发光材料。

Ropp 等^[7]报道了 SnO_4^{4-} 阴离子可作为基质材料。碱土锡酸盐荧光粉是一类廉价、安全无害、发光性能优良的基质材料,在稀土离子的激活下呈现出不用发光颜色的余辉,如橙红色 $\text{CaSnO}_3\text{:Sm}^{3+}$ ^[3]、白色 $\text{CaSnO}_3\text{:Pr}^{3+}$ ^[3]、绿色 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4\text{:Mn}^{2+}$ ^[8],近年来碱土锡酸盐类荧光粉引起了人们的高度关注。 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 荧光粉是碱土锡酸盐中一种重要的橙红色余辉材料,因其物理化学稳定性好,低成本等优势,具有实际应用的潜力。因此,有必要进一步改善它的长余辉性能。通过共掺其他稀土离子作为敏化剂已经成为改善长余辉性能的一种重要方法,例如 1960 年发现 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 共掺 Dy^{3+} 后^[9],可极大地提高其余辉性能。 La^{3+} 通常作为发光和激光材料的基质^[9],同时也可以作为有效的敏化剂增强磷光体的长余辉性能^[10]。本文报道了共掺 La^{3+} 对 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 的余辉增强,研究了 La^{3+} 的掺杂量对 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$, La^{3+} 荧光粉发光性能的影响,通过热释光谱,进一步解释了余辉增强的原因。

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

SrCO_3 (AR),天津市科密欧化学试剂有限公司; SnO_2 (AR),天津市大茂化学试剂厂; Sm_2O_3 (>99.99%),湖南稀土金属研究所; La_2O_3 (>99.99%),湖南稀土金属研究所;无水乙醇(AR),天津市大茂化学试剂厂。

1.2 样品的制备

样品采用高温固相法合成。原料为 SrCO_3 (AR)、 SnO_2 (AR)、 Sm_2O_3 (>99.99%) 和 La_2O_3 (>99.99%),按照 $\text{Sr}_{1.995-x}\text{La}_x\text{Sm}_{0.005}\text{SnO}_4$ ($x=0\sim0.006$) 的化学计量比称取以上原料,以无水乙醇为分散剂,在研钵中把原料充分研磨并混合均匀烘干,置于刚玉坩埚内,放入炉体恒温区,烧结温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$,在空气气氛下反应 5 h,冷却后得到最终产物。

1.3 样品的表征

样品的晶体结构采用 MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪测量(与 PDF 标准卡片对比),操作电压为 36 kV ,电流为 20 mA ,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 $0.02^\circ(2\theta)$,辐射源为 $\lambda=0.15418\text{ nm}$ 的 Cu 靶

$K\alpha$ 射线;室温下样品的激发光谱和发射光谱采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪检测,激发光源为 1500 W 的 Xe 灯光源,分辨率为 0.2 nm ;余辉发光强度衰减曲线采用 Hitachi F-4500 测量;样品绝对余辉亮度及衰减曲线以浙江大学三色 PR-305 型长余辉荧光粉测试仪测定;热释光谱采用北京中核核仪器厂 FJ427A1 型微机热释光剂量计,升温速率为 $2\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 。除热释光谱外,所有测试均在室温进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Sr_2SnO_4 的晶体结构属于 K_2NiF_4 结构类型, $[\text{SnO}_6]$ 八面体彼此共顶点,形成二维结构。通过 XRD 表征,制得的所有样品均为单相。图 1 显示了 $\text{Sr}_{1.995-x}\text{La}_x\text{Sm}_{0.005}\text{SnO}_4$ ($x=0\sim0.006$) 的 XRD 图。由 XRD 图可见,所有的衍射峰与标准卡片(PDF No.89-0374)吻合良好,为正交晶系的 Sr_2SnO_4 纯相,所属空间群为 $I4/mmm$ 。图中未观察到明显的 XRD 杂峰,因为 Sm^{3+} 和 La^{3+} 掺杂的量少,且 Sm^{3+} (0.096 nm) 和 La^{3+} (0.103 nm) 离子半径比 Sr^{2+} (0.113 nm) 略小,能够占据 Sr^{2+} 的格位进入 Sr_2SnO_4 基质中,故对 Sr_2SnO_4 的晶体结构几乎没有影响。

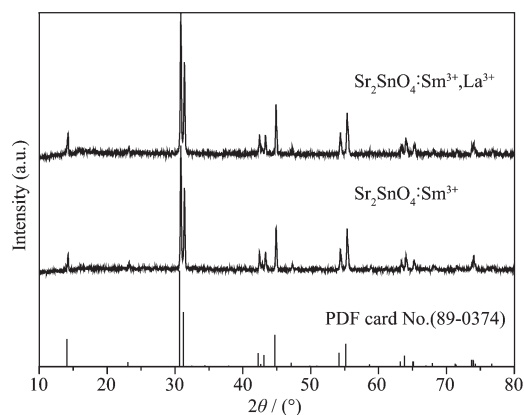


图 1 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$, La^{3+} 和标准卡片 PDF(89-0374)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$, La^{3+} and PDF Card No.(89-0374)

2.2 荧光分析

图 2 为 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=599\text{ nm}$)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=408\text{ nm}$),从图中可以看到样品的激发光谱($320\sim560\text{ nm}$)为宽带,各激发峰归属于 Sm^{3+} 的 $f-f$ 跃迁,为 Sm^{3+} 的基态到激发态的跃迁,其主要激发峰在 $348, 365, 380, 408, 472, 550\text{ nm}$ 附近,最强的激发峰为 408 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4L_{13/2}$)。发射光谱由

564, 599, 646 nm 处的 3 个发射峰组成, 是 Sm³⁺ 离子的特征发射峰, 分别对应 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 能级跃迁^[11], 599 nm 处的发射强度最大, 由于光谱的复合, 结果使样品发橙红色光。图 3 为不同浓度 La³⁺ 掺杂的发射峰, 由图可见, La 的掺入并不影响发射峰的峰位和峰形, 但影响其发光强度, Sr_{1.995-x}La_xSm_{0.005}SnO₄ 的发光强度开始随着 La³⁺ 离子摩尔分数的增加而逐渐增强, 直到 $x=0.002$ 时, 发光强度达到最大, 当 $x>0.002$ 时, 发光强度又逐渐减弱, 阻碍 Sm³⁺ 离子与 Sr²⁺ 离子进行不等价取代, 从而降低了 Sm³⁺ 的浓度, 降低 Sm³⁺ 离子的荧光强度而出现浓度猝灭。

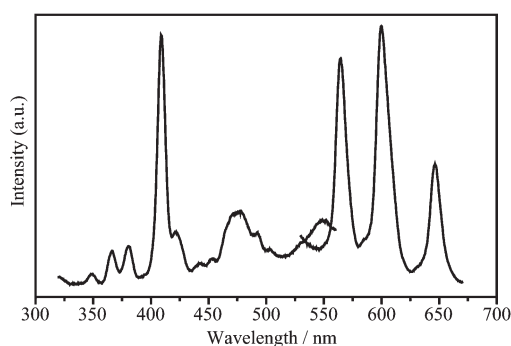


图 2 Sr₂SnO₄:Sm³⁺ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=599$ nm)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=408$ nm)

Fig.2 Emission ($\lambda_{\text{ex}}=408$ nm) and excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=599$ nm) of Sr₂SnO₄:Sm³⁺

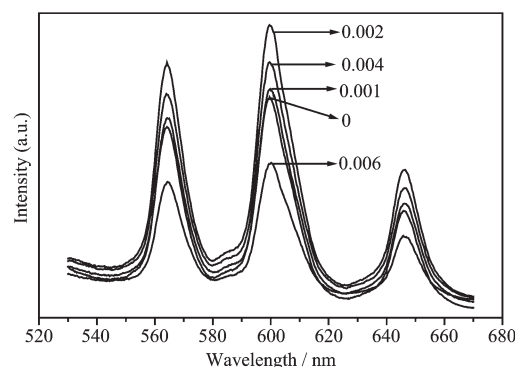


图 3 Sr_{1.995-x}La_xSm_{0.005}SnO₄ ($x=0\sim0.006$) 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=408$ nm)

Fig.3 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=408$ nm) of Sr_{1.995-x}La_xSm_{0.005}SnO₄ ($x=0\sim0.006$)

2.3 余辉分析

图 4 为随 x 值增大的样品 Sr_{1.995-x}La_xSm_{0.005}SnO₄ 的余辉衰减曲线, 样品的余辉过程分为快衰竭和慢衰竭两个过程, 说明存在不同深度的陷阱。余辉的出现与被陷阱俘获的电子与空穴的复合有关, 余辉寿命的长短决定于陷阱的密度^[12-13]。随着 La 掺杂量

的增加, 样品的余辉衰减速度先增大后减小, 当 $x=0.002$ 时, 样品的余辉衰减速度最小, 相对于没有掺杂 La, 余辉衰减有明显的改善, 继续增大 x 值, 余辉衰减速度变大。这主要是因为随着 La 掺杂量的增加, 电子陷阱的深度加大, 密度加深, 俘获在陷阱能级中的电子就越多, 在热扰动的作用下空穴完全被释放出来需要的时间就越长, 衰减速率越小。当掺入的 La³⁺ 离子浓度过大时, 陷阱密度过大会束缚电子与空穴复合, 导致衰减速率变大。图 5 为 Sr₂SnO₄:Sm³⁺ 和 Sr₂SnO₄:Sm³⁺, La³⁺ 的余辉亮度衰减曲线, 可以看到双掺 La, 余辉时间得到明显的增强, Sr₂SnO₄:Sm³⁺ 的余辉时间为 59 s, 掺杂适量 La 后, 余辉时间提高到 84 s, 为单掺 Sm 的 1.4 倍。说明 La 的共掺产生了更多合适的陷阱(V_{Sr}'')。由于 La³⁺ 离子不等价取代 Sr²⁺ 离子, 产生更多的空穴陷阱 Sr(V_{Sr}''), V_{Sr}'' 陷阱捕获的空穴容易在室温下通过热扰动释放出来。 V_{Sr}'' 越多, 被捕获的电子与空穴复合就会释放出更

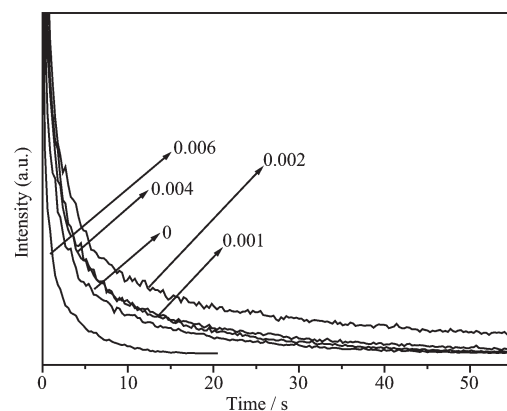


图 4 Sr_{1.995-x}La_xSm_{0.005}SnO₄ ($x=0\sim0.006$) 的余辉衰减曲线

Fig.4 Afterglow decay curves of Sr_{1.995-x}La_xSm_{0.005}SnO₄ ($x=0\sim0.006$)

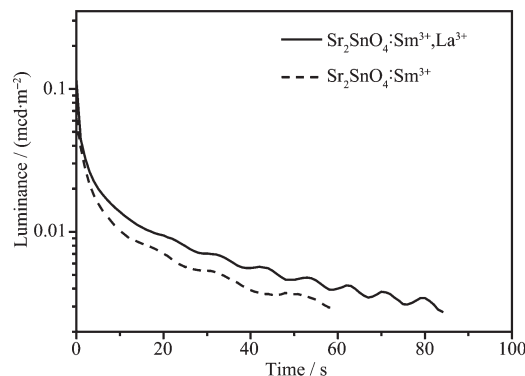


图 5 Sr_{1.995}Sm_{0.005}SnO₄ 和 Sr_{1.993}La_{0.002}Sm_{0.005}SnO₄ 的余辉亮度衰减曲线

Fig.5 Afterglow luminescence decay curves of Sr_{1.995}Sm_{0.005}SnO₄ and Sr_{1.993}La_{0.002}Sm_{0.005}SnO₄

多的能量转移到 Sm^{3+} , 从而导致余辉的增强。说明适量 La 的掺杂能够增强 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的余辉性能, 且最佳掺杂离子物质的量分数为 0.002。

2.4 热释光谱分析

热释光现象与材料中的电子陷阱密度密切相关, 利用热释光谱可以研究发光材料中的陷阱。从文献报道来看, 热释光曲线中峰值位置对应于 20~110 $^{\circ}\text{C}$ 之间的陷阱较适于长余辉的产生^[4]。图 6、图 7 分别为 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{La}^{3+}$ 的热释光谱图, 以 $2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升温速率从室温升到 300 $^{\circ}\text{C}$ 对样品进行监测, 从图 6 可以看出, 热释光谱为一宽带谱且有两个肩峰, 说明 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 存在多种不同的陷阱并非单一能级。对热释光谱图进行高斯拟合, 出现 3 个拟合峰, 峰的位置分别为 $T_1=61^{\circ}\text{C}$ 、 $T_2=122^{\circ}\text{C}$ 、 $T_3=178^{\circ}\text{C}$ 。峰的位置与陷阱能级的深度有关, T_1 、 T_2 和 T_3 分别代表 3 种不同的陷阱深度, T_1 处陷阱能级深度最浅, 空穴在室温时较易从陷阱中热致逃

逸, 是 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 产生长余辉的最重要的原因, T_2 和 T_3 出现在相对室温更高的位置, 在室温下从陷阱中逃逸出的空穴数量较少或不存在。从图 7 可以看出, 掺杂 La 改变了热释曲线的形状, 通过高斯拟合得到 3 个拟合峰, 对比图 6, 可以看出 T_1 峰的强度得到了增强, 陷阱密度增大。1996 年 Mat Suzawa 等^[1]提出了空穴转移模型解释 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Re}^{3+}$ ($\text{Re}=\text{Dy}, \text{Nd}$) 的长余辉机理, 认为 Re^{3+} 作为辅助激活剂提供了具有适宜能级深度的空穴陷阱, 通过对自由空穴的俘获延缓了电子空穴对的复合并因此产生了持续的余辉。这一发光模型被广泛用来解释三价稀土离子的余辉增强作用并沿用至今。 La^{3+} 离子共掺使 T_1 峰半峰宽变窄, 峰的强度增大, 增加了电子陷阱能级深度, 产生了更多能捕获空穴的合适陷阱 (V''_{Sr}), 有利于余辉的增强。

参考文献:

- [1] Matsuzawa T, Aoki Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(8):2670-2673
- [2] Tanaka K, Mikami A, Ogura T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, **48**(25):1730-1732
- [3] Lei B, Li B, Zhang H, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**:1491-1494
- [4] Xu X H, Wang Y H, Gong Y, et al. *Opt. Exp.*, **2010**, **18**(16):16989-16994
- [5] Qiu J, Miura K, Inouye H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**:1763-1765
- [6] Kang C, Liu R, Chang J, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**(21):3966-3968
- [7] Ropp R C. *Luminescence and the Solid State*. Amsterdam: Elsevier, **1991**:147-151
- [8] Lei B, Li B, Wang X, et al. *J. Lumin.*, **2006**, **118**(2):173-178
- [9] Shimada Y, Kiyama H, Tokura Y. *Phys. Rev. B*, **2007**, **75**:245125-1-6
- [10] Qiu Z F, Zhou Y Y, et al. *Acta Materialia*, **2007**, **55**(8):2615-2620
- [11] Lei B F, Liu Y L, Ye Z R, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **87**(1):227-232
- [12] Aitasalo T, Dere P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **171**(1/2):114-122
- [13] Yamamoto H, Matsuzawa T. *J. Lumin.*, **1997**, **72-73**:287-289
- [14] Ihara M, Igarashi T, Kusunoki I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(3):H72-H75

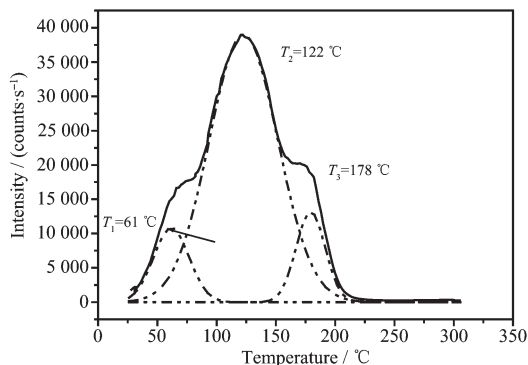


图 6 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.005\text{Sm}^{3+}$ 的热释光谱图

Fig.6 Thermoluminescence glow curves of the $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.005 \text{ Sm}^{3+}$ phosphors

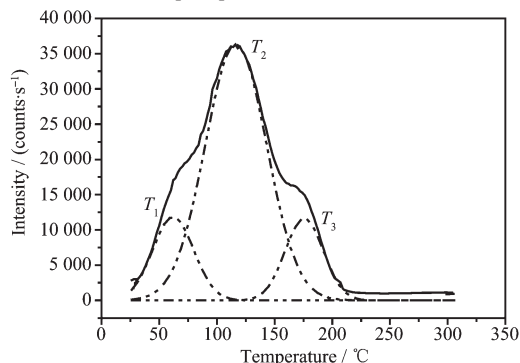


图 7 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.005\text{Sm}^{3+}, 0.002\text{La}^{3+}$ 的热释光谱图

Fig.7 Thermoluminescence glow curves of the $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.005\text{Sm}^{3+}, 0.002\text{La}^{3+}$ phosphors