

化学化工、动力工程

文章编号: 1000-8608(2007)03-0329-04

铁杂质在 Eu^{2+} , Dy^{3+} 激活的铝酸锶发光粉中发光猝灭研究

杨雪峰¹, 宁桂玲^{*1,2}, 李艳凤¹, 于晶杰¹, 潘文¹, 刘红宇¹

(1.大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;
2.大连理工大学 辽宁省微纳米技术及系统重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 利用纳米包覆技术制备了掺杂不同含铁量的发光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$, 通过 X 射线衍射、发射光谱和余辉曲线等测试手段研究了铁杂质对发光粉的晶体结构以及发光性能的影响. 结果表明微量铁的存在没有引起发光粉的晶相结构变化, 但降低了发光强度. 随着铁含量从 0.001 mol 增加到 0.01 mol, 余辉平均发光强度下降了 50%, 这种变化是由于 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 中心将一部分能量传递到红外区域引起的, 同时首次发现了铁在铝酸锶晶体中的红外发光现象.

关键词: 纳米包覆; 铝酸锶; 铁; 猝灭
中图分类号: TQ132 **文献标识码:** A

0 引言

稀土激活的铝酸盐长余辉发光粉是近年来投入工业生产的新一代高效长余辉发光材料, 应用市场不断扩大^[1]. 这类发光粉具有余辉时间长、余辉亮度强、化学稳定性好、不含放射性物质、可重复使用等优点^[2~5]. 现阶段的研究主要集中在合成新方法和发光机理上, 包括: 基质配比、基质碱土种类、激活剂种类与浓度、助熔剂种类和用量等^[6~8]. 相比之下, 关于原料中杂质对光猝灭作用的研究却被忽视, 研究者们尽管注意到原料纯度的影响, 但很少考虑到产地或制备工艺不同对试剂中微量杂质造成的区别, 实际上, 这些杂质对材料的发光性能影响极大, 对其更广泛的应用带来了挑战. 作者在前期实验中发现, 铁是其中一种极其灵敏的猝灭杂质, 不易去除, 即使含量很少也会大幅度地降低发光材料的性能, 因此研究铁杂质对发光体的猝灭作用, 将有利于提高发光材料性能, 为实现对其他杂质的定向控制提供理论依据. 目前, 关于这方面的研究未见报道.

本文利用纳米包覆技术, 掺加 Fe_2O_3 合成一系列 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ 发光粉^[9], 对比分析各个样品的发光性能, 研究铁对发光粉的猝灭作用, 并讨论铁的猝灭机理.

1 实验部分

1.1 实验试剂

SrCO_3 (分析纯), Eu_2O_3 (优级纯), Dy_2O_3 (优级纯), Fe_2O_3 (分析纯), H_3BO_3 (分析纯), $\text{Al}(\text{PrO})_3$ (由铝和异丙醇反应制得). 全部实验用水为去离子水.

1.2 实验设备

磁力搅拌器 (巩义), DL-204 型电热恒温干燥箱 (天津), SK2-2.5-13 型双管高温定碳炉 (沈阳).

1.3 实验过程

(1) 按物质的量比 ($\text{Sr}_{0.96-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.02}$) 准确称取 SrCO_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Fe_2O_3 和 H_3BO_3 等无机粉末, 倒入按体积比为

1: 1配成的异丙醇铝(自制)和异丙醇的混合溶剂中,磁力搅拌 1 h. 用去离子水逐滴加入到混合溶液中并搅拌,直至异丙醇铝全部水解,最后生成的氧化铝纳米粒子包覆在碳酸锶颗粒上形成一个核-壳结构发光体前驱物. 将此前驱物经 110℃ 烘干 4 h后,在弱还原气氛(95% N₂-5% H₂) 1 200℃ 灼烧 4 h,然后取出产品进行球磨和筛分,取 6~8 μm 的发光粉进行表征分析.

(2) 按物质的量比 (Sr_{0.95}Fe_{0.05}Al₂O₄) 准确称取 SrCO₃, Fe₂O₃完全按照 (1) 的过程和条件制备 SrAl₂O₄: Fe粉体.

1.4 样品测试

采用 Rigaku D/M AX-2400型 X射线衍射仪进行样品的晶相分析;采用 JASCO FP-6300荧光分光光度计进行发射光谱和余辉性能的测量. 实验的制备和测量均在室温下进行.

2 实验结果与讨论

2.1 XRD分析

因为材料中含铁量在 10⁻⁶ 量级很难测量,且容易造成误差,所以本文选择了在材料中掺加 0.001~0.01 mol Fe₂O₃ 来研究铁在发光材料中的猝灭影响. 图 1是掺加不同含铁量的发光粉的 XRD图,衍射峰 *d*值与 JCPDS卡片 No. 34-0379 相符合, *a* = 0.844 24 nm, *b* = 0.882 2 nm, *c* = 0.516 07 nm,表明所制备的样品为 SrAl₂O₄ 单斜晶系的磷石英结构. 从图中还可以看出,随着铁

含量的增加,衍射峰的位置和尖锐程度都没有发生根本变化,说明微量铁对发光粉的晶相结构没有产生影响.

2.2 发射光谱

对于发光材料,人们最感兴趣的是它的发光特性,光谱分析是对发光材料的发光特性进行研究的有效方法. 图 2是在 1 200℃ 制备的不同铁含量的 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 磷光体的发射光谱图,从图中可以看出有一个从 460 nm到 620 nm 波长的宽带发射,发射峰位置在 516 nm. 这比 Ravichandran 等利用微波法制备的 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 磷光体的 512 nm略长一点^[10]. 通常认为, Eu²⁺ 在光照作用下发生 4f-5d跃迁,在 4f基态产生的空穴通过热激发释放到价带,光照停止后 5d激发态的电子跃迁回基态并与空穴复合导致发光^[7]. 4个样品铁含量从 0.001 mol变化到 0.01 mol,测量得到的发射光谱形状、位置和峰宽都没有改变,只是发射光强度随着铁含量增加而降低. 这说明在此发光粉中,引起发光的依然是 Eu²⁺ 发光中心,微量铁的存在并没有改变 Eu²⁺ 发光中心的环境^[11].

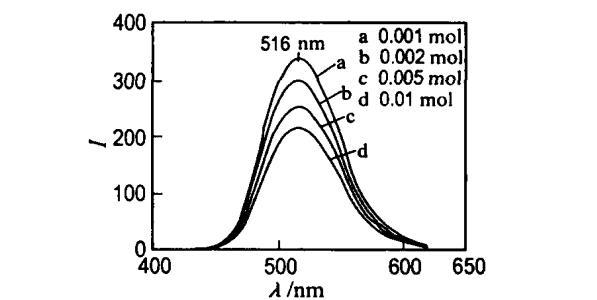


图 2 在 1 200℃ 制备的 Sr_{0.96-x}Fe_xAl₂O₄: Eu_{0.02}Dy_{0.02} 发光粉的发射光谱 (360 nm 激发)

Fig. 2 The emission spectra of Sr_{0.96-x}Fe_xAl₂O₄: Eu_{0.02}Dy_{0.02} phosphors excited with 360 nm at 1 200℃

2.3 余辉曲线

图 3是在 1 200℃ 制备的不同铁含量的发光粉的余辉曲线图,从图中可以明显看出随着铁含量的增加,发光粉的起始发光强度下降很快. 而随着铁含量从 0.001 mol增加到 0.01 mol,平均发光强度下降了 50% 左右,这说明铁对发光粉产

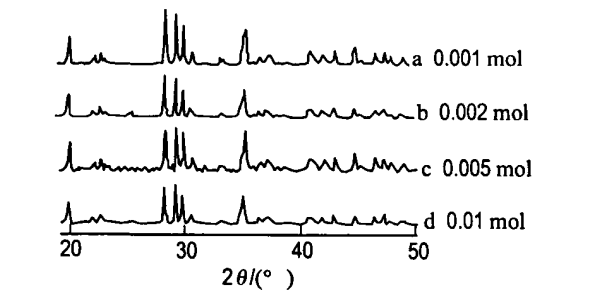


图 1 在 1 200℃ 下烧结得到的 Sr_{0.96-x}Fe_xAl₂O₄: Eu_{0.02}Dy_{0.02} 发光粉的 XRD图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the Sr_{0.96-x}Fe_xAl₂O₄: Eu_{0.02}Dy_{0.02} phosphors at 1 200℃

生了极强的猝灭作用。

在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 晶格体系中, 碱土铝酸盐 SrAl_2O_4 是由 $[\text{AlO}_4]$ 四面体以共顶的方式构成, 每个氧原子与两个 Al 原子相连, 使得每个 $[\text{AlO}_4]$ 四面体带有一个单位的负电荷, 电荷的平衡通过大的二价阳离子 Sr^{2+} 占据四面体间隙来实现, 因此在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 晶格中, Al 处在四面体区域, 而 Sr 则处在八面体区域。在弱还原气氛下还原 Fe^{3+} 时发现, 只有部分 Fe^{3+} 被全部还原为 Fe^{2+} , 因此判断没有被还原的 Fe^{3+} 取代 Sr^{2+} 的位置进入晶格形成 $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电子中心, 与 Eu^{2+} 发光中心竞争能量, 并且在红外区域产生发光, 同时降低了 Eu^{2+} 中心的发光性能和余辉性能, Fe^{3+} 八面体区域在其他材料中发光的现象也已经被证实^[12-14]。但是 Fe^{3+} 产生的红外光强度很弱, 在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发光谱图中不易观察。

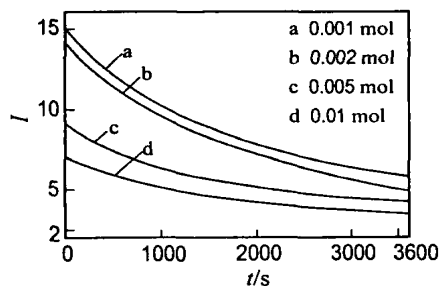


图 3 在 1200°C 制备的 $\text{Sr}_{0.96}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.02}$ 发光粉的余辉曲线

Fig. 3 The afterglow curves of $\text{Sr}_{0.96}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.02}$ phosphor at 1200°C

2.4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Fe}$ 的发射和激发光谱

图 4 是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Fe}$ 粉体激发光谱和发射光谱图。从图中可以看出, 318 nm 的激发峰是 Fe^{3+} 的 $^4\text{T}_1(^4\text{G}) - ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 电子跃迁引起的^[12], 用 318 nm 作激发光源得到了 Fe^{3+} 在近红外区 710 nm 的发射峰。 Fe^{3+} 存在 d^5 电子态, $d-d$ 电子偶级跃迁产生劈裂并且被部分禁止, 但是由于 $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 共价键的存在, Fe^{3+} 能级和 O^{2-} 能级混合, 结果使 Fe^{3+} 的 $d-d$ 禁阻跃迁变成允许跃迁, 产生了红外发光现象。从而证实了以上的铁发生能量传递过程对 Eu^{2+} 发光产生猝灭的机理。

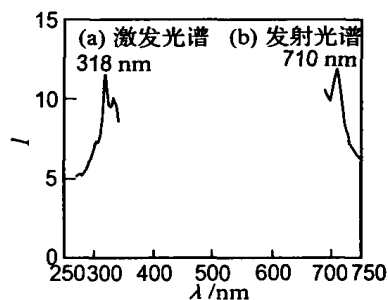


图 4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Fe}$ 的发光性能

Fig. 4 The luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Fe}$

3 结 语

碱土铝酸盐发光粉在节能方面是一类最具应用价值和前景的磷光材料, 目前, 本实验室开发的纳米包覆技术制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 磷光粉已经进行工业生产, 但是原料中的铁杂质等对发光性能的影响仍然阻碍了发光粉的更广泛的应用。本文通过对比分析掺加不同铁含量, 来研究 Fe^{3+} 对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响, 发现 $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 键将能量传递到红外区域, 对 Eu^{2+} 发光产生了猝灭作用。掌握了铁猝灭的猝灭机制, 减少铁猝灭影响的研究必将具有更广阔的工业应用前景。

参考文献:

- [1] 肖志国. 蓄光型发光材料及制品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [2] 宋庆梅, 陈耀. 掺镁的铝酸锶磷光体的发光特性 [J]. 发光学报, 1991, 12(2): 144-149
- [3] BLASSE G, GRABMAIER B C. **Luminescent Materials** [M]. Berlin Springer, 1994
- [4] POORT S H M, VAN KREVEL J W H, STOMPHORST R, *et al.* Luminescence of Eu^{2+} in host lattices with three alkaline earth ions in a row [J]. **J Solid State Chem**, 1996, 122(2): 432-435
- [5] JIA Wei-yi, YU AN Hua-biao, LU Li-zhu, *et al.* Phosphorescent dynamics in $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ single crystal fibers [J]. **J Lumin**, 1998, 76-77: 424-428
- [6] AKIYAMA Morito, XU Chao-nan, LIU Yun, *et al.*

Influence of $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ co-doped strontium aluminate.

- composition on mechanoluminescence intensity [J]. **J Lumin**, 2002, **97**: 13–18
- [7] NAKAZAWA E, MOCHIDA T. Traps in SrAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphor with rare-earth ion doping [J]. **J Lumin**, 1997, **72–74**: 236–237
- [8] NIITTYKOSKI J, AITASALO T, HÖLSÄ J, *et al*. Effect of boron substitution on the preparation and luminescence of Eu^{2+} doped strontium aluminates [J]. **J Alloys Compd**, 2004, **374**: 108–111
- [9] 朱维波, 宁桂玲, 林源, 等. Sol-Gel 纳米包覆技术合成 SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} 磷光体研究 [J]. 大连理工大学学报, 2004, **44**(1): 48–50
(ZHU Wei-bo, NING Gui-ling, LIN Yuan, *et al*. Study of synthesis of high-quality SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphor by Sol-Gel coating method [J]. **J Dalian Univ Technol**, 2004, **44**(1): 48–50)
- [10] RAVICHANDRAN D, JOHNSON S T, ERDEI S, *et al*. Crystal chemistry and luminescence of the Eu^{2+} -activated alkaline earth aluminate phosphors [J]. **Displays**, 1999, **19**(4): 197–203
- [11] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, *et al*. New long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} [J]. **J Electrochem Soc**, 1996, **143**(8): 2670–2673
- [12] SOSMAN L P, ABRITTA T, AMARAL M R, *et al*. Optical properties of LiGaTiO_4 : Fe^{3+} [J]. **Solid State Commun**, 1998, **105**(2): 135–138
- [13] SURIYAMURTHY N, PANIGRAHI B S, NATARAJAN A. Luminescence study of iron doped lithium aluminate phosphor [J]. **Mater Sci Eng A**, 2005, **403**: 182–185
- [14] KUTTY T R N, NAYAK M. Cation coordination and Fe^{3+} luminescence in LiAlO_2 polymorphs prepared by a hydrothermal method [J]. **Mater Res Bull**, 1999, **34**(2): 249–262

Luminescence quenching by iron impurity in Eu^{2+} , Dy^{3+} doped strontium aluminates

YANG Xue-feng¹, NING Gui-ling^{* 1,2}, LI Yan-feng¹,
YU Jing-jie¹, PAN Wen¹, LIU Hong-yu¹

(¹State Key Lab. of Fine Chem., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China;

²Key Lab. for Micro Nano Technol. and Syst. of Liaoning Prov., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China)

Abstract The long afterglow phosphors SrAl_2O_4 : Eu, Dy with different iron content have been prepared by nano-alumina coating process. The effect of crystal structure and luminescence properties of the phosphors by iron is investigated by XRD, luminescence spectra and afterglow curve. It is found that its crystal structure has no change, but luminescence properties have been quenched due to the existence of iron. By changing the iron content from 0.001 mol to 0.01 mol, the average luminescence intensity is decreased by 50%, which may be due to the $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ energy transfer to infrared site. Simultaneously, the infrared luminescence in strontium aluminates by iron is observed for the first time.

Key words nano-coating; strontium aluminate; iron; quenching