

掺杂离子对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 磷光体结构和发光性能的影响

王 飞^{1,2,3}, 刘大春^{1,2,3}, 杨 斌^{1,2}, 刘利军³, 戴永年^{1,2,3}

- (1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650093;
3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用高温固相反应法制备出新型红色长余辉发光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, X^{n+} (X 为 Mg 、 Si 、 Ti 中的一种或两种), 研究掺杂离子对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 磷光体的晶体结构、形貌粒度和发光性能的影响。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和分光光度计等对合成产物进行分析与表征。结果表明: 掺杂离子没有改变 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 磷光体的晶体结构, 颗粒的形貌为类球形, 分散性良好。同时, 掺杂离子显著地延长发光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的余辉时间, 并显示纯正的红色发光。

关键词: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$; 磷光体; 掺杂离子; 光谱

中图分类号: O614.33

文献标志码: A

Influence of doped ions on crystal structure and luminescent properties of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor

WANG Fei^{1,2,3}, LIU Da-chun^{1,2,3}, YANG Bin^{1,2}, LIU Li-jun³, DAI Yong-nian^{1,2,3}

- (1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Nonferrous Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Faculty of Metallurgical and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstracts: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, X^{n+} (X is Mg , Si or Ti), as a novel red long afterglow phosphor, was synthesized by high-temperature solid-state reaction method. And the effects of the doped ions on the crystal structure, particle size distribution, luminescent properties and afterglow properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor were studied. The synthesized phosphors were investigated, respectively, by XRD, SEM and fluorescence spectrophotometer. The results show that the doped ions do not change the crystal structure of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, which is hexagonal crystal structure and similar to that of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ matrix. The particles of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, X^{n+} (X is Mg , Si or Ti) are basically spherical in shape, with good dispersion. There is red shift of its main excitation peak which is also broadened and strengthened on the excitation spectrum by doping Mg^{2+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , etc. And the enhancement of luminescent properties including brightness and long-afterglow property is also confirmed due to incorporations of doped ions.

Key words: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$; phosphor; dopant; spectrum

长余辉发光材料可以将吸收的紫外光、自然光或人工可见光转换成能量储存起来, 光源撤去以后, 在

较长的一段时间内再以可见光的形式将能量释放出来。作为一种节能、可循环利用的新型环保材料, 在

发光陶瓷、交通安全标志、紧急突发事件的照明设施得到广泛的应用^[1], 引起了人们的重视。目前, 稀土离子掺杂的碱土铝(硅)酸盐绿色长余辉和蓝色长余辉已进入了实用阶段, 已知的性能最好的绿色长余辉发光材料是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, 蓝色长余辉发光材料是 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$, 而红色长余辉材料一直处于研发阶段, 主要是其余辉时间及亮度等性能指标与蓝色和黄绿色材料存在较大差距, 无法达到实际应用的要求^[2-4]。因此, 研制性能优异的红色长余辉材料已成为当前长余辉材料的研究热点。目前市场上占有主导地位的红色长余辉发光材料是碱土硫化物系列, 这类材料容易被氧化或容易水解, 同时余辉时间和强度都有限, 在实际应用中受到极大的限制^[5-6]。

近年来, 人们发现了稀土元素激活的铝酸盐^[7-8]和稀土元素激活的硫氧化物^[9-11]红色发光材料, 在稳定性上有了较大的改善, 但是发光性能仍不够理想。自从 1999 年 MURAZAKI 等^[12]通过掺杂 Mg 和 Ti, 使 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料产生了红色长余辉, 使红色长余辉发光材料扩展到硫氧化物体系。由于 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 作为发光基质, 其化学稳定性好, 不溶于水, 熔点高达 2 000~2 200 $^{\circ}\text{C}$, 且抗氧化性强以及发光效率较高。因此, 本文作者采用高温固相反应法制备出新型红色长余辉发光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{X}^{n+}$ (X 为 Mg、Si、Ti 中的一种或两种), 并系统研究掺杂离子对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的晶体结构、形貌粒度和发光特性的影响, 以期获得发光亮度更高、余辉时间更长的红色长余辉发光材料。

1 实验

本研究采用高纯氧化钆(Gd_2O_3 , >99.99%)、高纯氧化铕(Eu_2O_3 , >99.99%)、硫磺(S)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化镁(MgO)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)为主要原料, 具体方法为将 Gd_2O_3 与 Eu_2O_3 与 S、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 等按照一定的比例混合, 压片, 置于马弗炉内高温焙烧, 经水洗后可得样品。选取激活剂 Eu^{3+} 及掺杂离子相同的摩尔浓度, 分别占整个配合料的 5%(摩尔分数)。

采用梅特勒-托利多热 TGA/DSC 同步热分析仪对制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的配合料进行差热差重分析(Ar 气为保护气氛, 升温速率 20 K/min), 采用 Rigaku D/Max 2200 型全自动 X 射线衍射仪测量样品的 X 射线衍射谱($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$), 研究样品的物相结构; 用 XL30ESEM-TMPG-TMP 型扫描电子显微镜观察样品的形貌与粒度; 用 F-7000 FL 型分光光度计测试样品的激发光谱在 $\lambda_{\text{Em}}=627 \text{ nm}$ 下测得、发射光谱以及余辉时间衰减曲线在 $\lambda_{\text{Ex}}=365 \text{ nm}$ 下测得, 研究其发光特性。

2 结果与分析

对 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 、S、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 的混合物经研磨并充分混合均匀后进行差热-差重分析, 如图 1

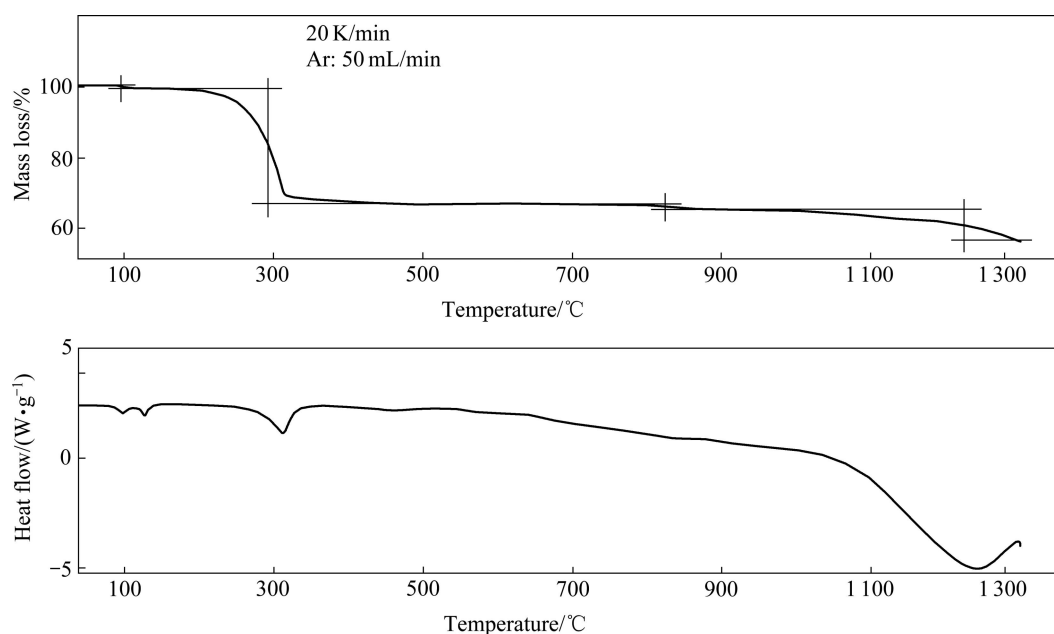
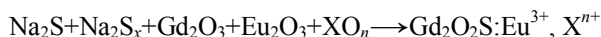


图 1 配合料的 DSC—TG 曲线

Fig. 1 DSC—TG curves of mixture of raw materials

所示。前两个吸热峰分别表示物理吸附水和化学吸附水的失去, 而 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的吸热峰则分别可能发生如下反应, 即反应机理如下所示:



实验中制备的样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 的 XRD 谱如图 2 所示。与掺杂其他离子的样品的 XRD 谱相类似, 在此不一一赘述。从图 2 中可以看出, 所有的衍射峰数据与 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 标准的 JCPDS 衍射卡片(卡片号: 26-1422)的衍射数据基本保持一致, 说明激活剂 Eu^{3+} 离子以及掺杂离子 Si^{4+} 和 Ti^{4+} 等的掺杂并没有改变 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 的晶体结构, 只是以取代的方式占据了 Gd^{3+} 的晶格位, 并未对基质 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 的晶体结构造成太大的影响, 能与基质 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 很好地固溶。但是由于离子半径的不一致, 导致晶格发生了畸变, 使得样品衍射峰的相对强度发生变化。

图 3 所示为制备的样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 的 SEM 像。从图 3 中可以看出, 掺杂之后得到样品的晶体结构完好, 尺寸在 $2\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 分散性良好, 但颗粒的粒

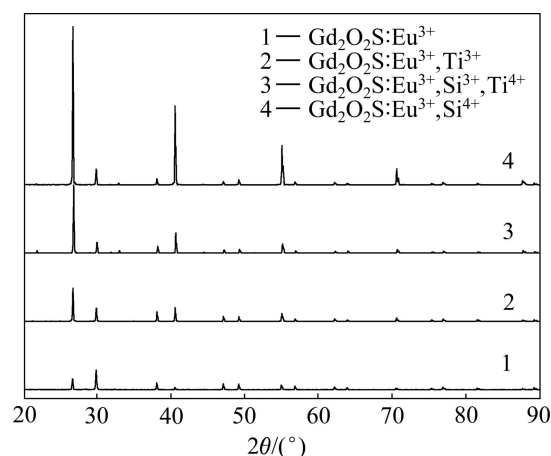


图 2 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{X}^{n+}$ 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{X}^{n+}$

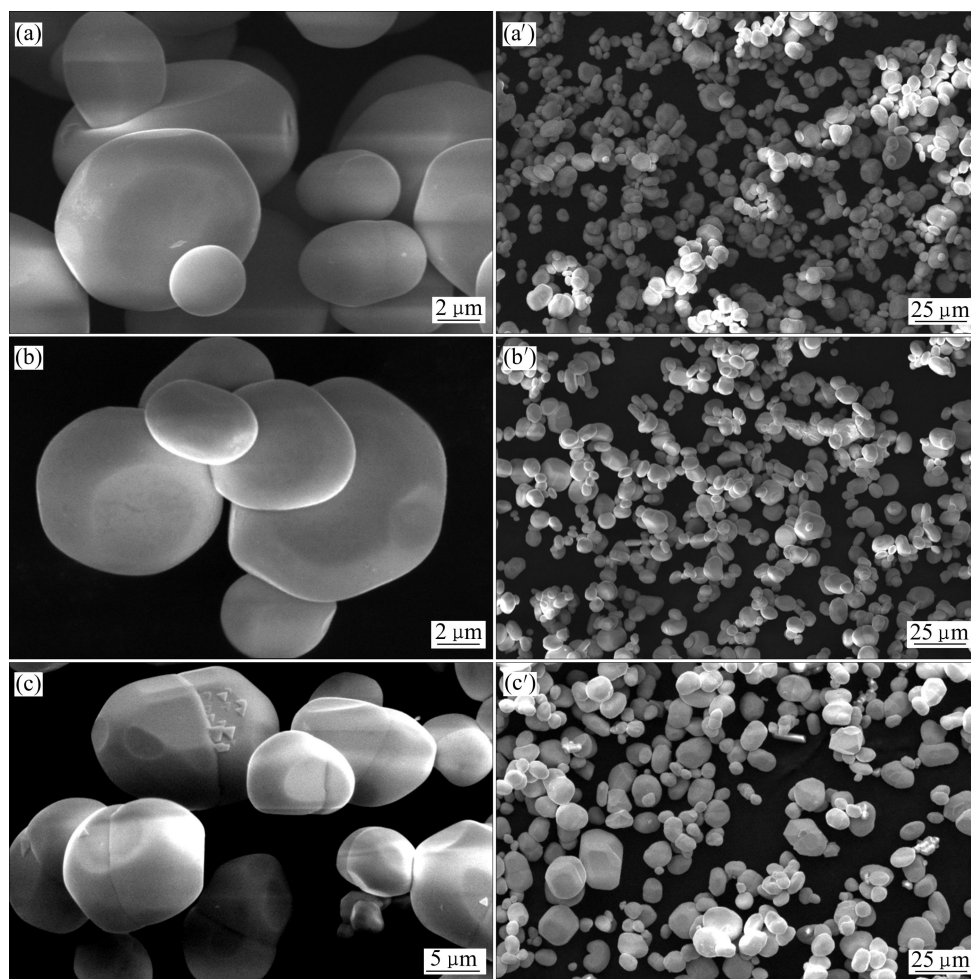


图 3 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ ((a), (a')), $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ((b), (b')) and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ ((c), (c'))

度稍不均匀。这是由于在制备样品的过程中产生了大量的气体,如 CO_2 ,在一定程度上有效地阻碍颗粒之间的团聚现象;另一方面,助熔剂在反应时产生了黏度较低的液相,流动性较好,液相能够均匀地分布在晶体颗粒之间,有效地改善粉末颗粒之间的接触状态,降低了分子扩散的传质阻力,促进了界面扩散过程的进行,从而减少了颗粒之间的团聚现象,得到粒度较小的发光材料样品。

掺杂 Si^{4+} 和 Ti^{4+} 的样品颗粒为类球形,晶体结构完好,颗粒尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右。而共掺杂 Si^{4+} 和 Ti^{4+} 得到的样品发生了团聚且粒度稍不均匀,对于高温固相反应,根据双球模型,由于颗粒尺寸较小,随着物质质点由颗粒接触中心向颈部迁移,颗粒中心的距离越来越近,从而晶粒逐渐长大,使得颗粒尺寸不均匀。且晶体表面缺陷增加,这是由于共掺杂离子浓度的提高,使其在晶体生长过程中取向性增强,由于界面间的界面自由能不同,使得形状为具有最大界面自由能和最低界面自由能的多面体。另外,比较图 1 的 XRD 谱也可以看出,单独掺杂 SiO_2 样品的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} 的衍射峰强度极强,说明其结晶完好,晶体结构最完整,这与其 SEM 的结果是一致的。相比其他掺杂离子而言,单独掺杂 SiO_2 的样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} 的晶体结构最完整,经光照以及紫外荧光灯 365 nm 波长激发后,撤掉光源, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} 的发光亮度最强。

图 4 所示为制得样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} , Ti^{4+} 的激发光谱,监控波长为 627 nm 。从图 4 中可以看出, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱由峰值为 315 nm 的激发峰组成,而且该激发峰很窄。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} , Ti^{4+} 的激发光谱主要落在 $250\sim 400\text{ nm}$ 范围内的宽带,此宽带峰激发来源于 Eu^{3+} 的电荷转移态的吸收跃迁。 Eu^{3+} 在复合氧化物中与近邻的 $\text{O}^{2-}(\text{S}^{2-})$ 和次近邻的 Gd 形成 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}(\text{S}^{2-})-\text{Gd}$, $\text{O}^{2-}(\text{S}^{2-})$ 的电子从它的充满的 $2\text{p}(3\text{p})$ 轨道跃迁至 Eu^{3+} 的部分填充 4f^6 壳层中而产生的电荷迁移。掺杂 Si^{4+} , Ti^{4+} 之后,样品的激发光谱在 $250\sim 400\text{ nm}$ 范围内激发谱线强度明显变强,主峰位置约为 365 nm ,在 312 、 395 、 469 、 539 nm 处也有激发峰。 Eu^{3+} 离子的电荷迁移带激发可以有效地转移到 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_j$ 荧光发射。其中,在 469 nm 处激发峰对应了发射谱中的 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_2\rightarrow{}^7\text{F}_0$ 跃迁, 539 nm 处激发峰对应了发射谱中的 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_1\rightarrow{}^7\text{F}_1$ 跃迁,因此可以断定这两线状的激发峰属于 Eu^{3+} 的 $\text{f}\rightarrow\text{f}$ 跃迁吸收。掺杂离子使 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱向长波方向发生明显的移动,且较之宽化和强化。这是由于 5d 电子和 4f 电子不同,它是外层电子,受晶体的环境影响很大^[13]。掺杂了过渡金属离子后,影响到稀土离子和配

位体形成的最高占据轨道和最低未占据轨道的位置。电荷迁移能是有价带的最高占据轨道到二价镧系离子的基态能级的能量差,由于不同晶体中二价镧系离子的基态能级基本是不变的,而 5d 电子能级则因为与配体化学键性质的差异^[14-16],因此, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} , Ti^{4+} 中的 Eu^{3+} 的 5d 电子能级重心下移,从而导致 Eu^{3+} 离子电子迁移能减小,其相对应的电荷迁移带向长波方向移动。

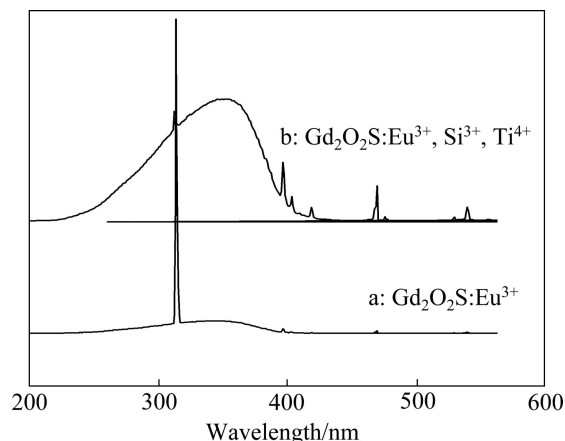


图 4 样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} , Ti^{4+} 的激发光谱
Fig. 4 Excitation spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} , Ti^{4+} (b) ($\lambda_{\text{Em}}=627\text{ nm}$)

在 Eu^{3+} 的发射过程中,电荷转移能带并未起作用,这是因为激发的离子先从电荷转移带弛豫到 4f 能级,然后再进行荧光辐射跃迁至基态。在 365 nm 紫外光激发下,制得样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Si^{4+} , Ti^{4+} 的发射光谱如图 5 所示。从图 5 中可见,该样品的发射峰均由 540 、 583 、 595 、 617 、 627 、 706 nm 的窄带发射峰组成,为 Eu^{3+} 的特征发射峰,分别属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_j(J=0,1)\rightarrow{}^7\text{F}_j(J=0,1,2,4, J \text{ 为角动量量子数})$ 跃迁。其中最强的发射峰为 627 nm 和 617 nm ,均属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 跃迁, ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 跃迁产生发射劈裂,这可能是由于弱晶场作用造成 ${}^7\text{F}_2$ 能级的劈裂引起的,使 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁允许,因而显示纯正的红色发光。其它发射峰归属为: $540\text{ nm}({}^5\text{D}_1\rightarrow{}^7\text{F}_1)$, $583\text{ nm}({}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_0)$, $595\text{ nm}({}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1)$, $706\text{ nm}({}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_4)$ 。掺杂其他离子得到的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{X}^{n+}$ 的光谱与图 4 和 5 中的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Si}^{4+},\text{Ti}^{4+}$ 所示的激发光谱和发射光谱基本一致,因此,选择 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Si}^{4+},\text{Ti}^{4+}$ 为研究对象进行分析,且其发射峰均属于 Eu^{3+} 的特征发射,对周围的环境影响较小,因此,掺杂离子没有改变 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射峰的位置,只是使晶格发生畸变以及产生陷阱,俘获由于过渡金属离子掺杂而产生的空

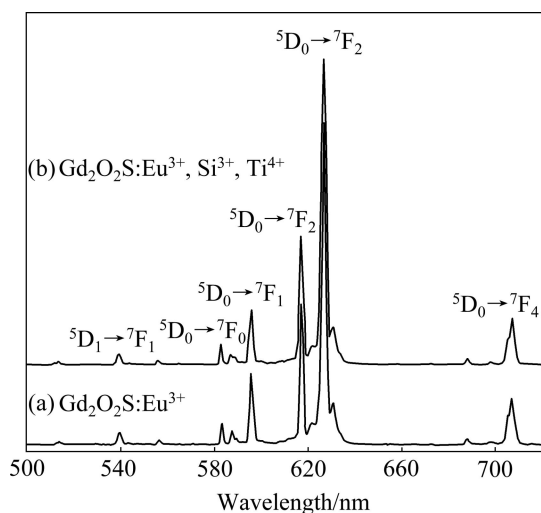


图5 样品 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 的发射光谱
Fig. 5 Emission spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ (b) ($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$)

穴, 使发光可以持续一定的时间, 其余辉衰减曲线却有所差别, 如图6所示。

图6所示分别为实验制得的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 样品的余辉衰减曲线。可以看出, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 几乎没有余辉, 而通过掺杂离子的作用, 可以显著地延长 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的余辉时间, 这是由于异价阳离子在基质的晶格中占据一定晶格位置, 由于离子价态不同或离子半径不同致使晶格发生畸变, 从而产生陷阱能级, 而余辉时间长短则取决于储存在陷阱能级中电子数量及吸收能量有关。如图5所示, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ 的余辉时间分别为150、300和450 s。可见在单独掺杂条件下, 掺杂离子对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的余辉特性的影响由强到弱依次为 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 。因此, 在 Ti^{4+} 掺杂的基础上共掺杂 Mg^{2+} 及 Si^{4+} , 发现在365 nm紫外光及可见光激发下, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 的相对亮度最高, 但其余辉时间却有所减少, 而 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 则达到了850 s。其原因可认为是 $\text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 占据了 Gd^{3+} 的晶格位, 由于价态及离子半径的差异造成了较大的晶格畸变, 在晶体禁带中产生相应的施主能级, 受紫外光或可见光激发时晶体中出现电子和空穴的离解, 电子被掺杂离子取代形成的陷阱能级捕获, Eu作为发光中心, 接受被捕获的电子和空穴重新复合后释放出的能量, 产生特征辐射, 从而形成红色长时发光现象。而共掺杂 Mg^{2+} 之后, 可以补偿 $\text{Ti}^{4+}(\text{Si}^{4+})$ 取代 Gd^{3+} 时产生的多余正电荷, 从而使施

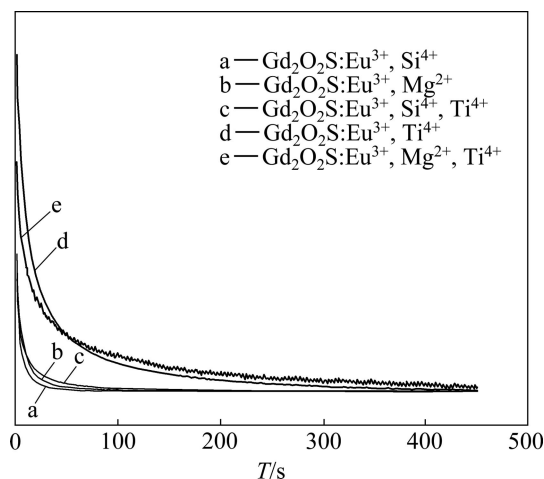


图6 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{X}^{n+}$ 样品余辉衰减曲线

Fig. 6 Afterglow decay curves of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{X}^{n+}$ phosphor

主能级和受主能级更易于生成, 造成更长的发光现象^[17]。

3 结论

1) 掺杂离子以取代的方式进入晶格位, 并没有改变 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的晶体结构, 其晶体结构完整, 为类球形颗粒, 尺寸分布在2~7 μm 之间。

2) Si^{4+} 的添加可显著改善晶体结构, 其相应的发光亮度也高。 Ti^{4+} 的掺杂可以显著延长余辉时间。而 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ 的余辉时间低于 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 的余辉时间, 这主要归因于 Mg^{2+} 的电荷补偿作用。

3) 掺杂离子使 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱向长波方向发生明显移动, 并且较之宽化和强化, 这是由于 Eu^{3+} 的5d电子能级重心下移, 从而导致 Eu^{3+} 离子电子迁移能减小, 因此, 其电荷迁移带向长波方向移动。

4) 发射光谱中的发射峰为 Eu^{3+} 的特征发射峰。其中, 627 nm 和 617 nm 处发射峰最强, 均属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁, 显示纯正的红色发光。

REFERENCE

- [1] 唐明道, 许少鸿. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的长余辉发光特性的研究[J]. 发光学报, 1995, 16(1): 51-56.
TANG Ming-dao, XU Shao-hong. The study on long persistence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. Journal of Luminescence, 1995, 16(1): 51-56.

- [2] 杨志平, 郭智, 朱胜超, 王文杰. Eu^{3+} 摩尔浓度对 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 红色长余辉材料光谱的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1506–1510.
YANG Zhi-ping, GUO Zhi, ZHU Sheng-chao, WANG Wen-jie. Effect of Eu^{3+} molar ratio on the spectra of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ and Ti^{4+} red phosphor[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(12): 1506–1510.
- [3] 廖亮, 张玉奇, 李治霞, 李兴旺. 新型红色长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 的燃烧合成和性能表征[J]. 稀土, 2006, 27(2): 26–28.
LIAO Liang, ZHANG Yu-qi, LI Zhi-xia, LI Xing-wang. Combustion synthesis and characterization of the red long after glow phosphorescent material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ [J]. Rare Earth, 2006, 27(2): 26–28.
- [4] 刘应亮, 雷炳富, 邝金勇, 石春山, 孟建新, 等. 长余辉发光材料研究进展[J]. 无机化学学报, 2009, 25: 1323–1329.
LIU Ying-Liang, LEI Bing-Fu, KUANG Jin-Yong, SHI Chun-Shan, MENG Jian-Xin, et al. Advances in long lasting phosphorescent materials[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25: 1323–1329.
- [5] 袁曦明, 许永胜, 于江波, 王永钱. 红色长余辉发光材料 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 的制备研究[J]. 材料开发与应用, 2002, 17(3): 21–24.
YUAN Xi-ming, XU Yong-sheng, YU Hong-bo, WANG Yong-qian. Preparation of a long-lag luminescent material $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ [J]. Materials Development and Application, 2002, 17(3): 21–24.
- [6] SUN Xiao-lin, HONG Guang-yan, DONG Xin-yong, XIAO Dong, ZHANG Gui-lan, TANG Guo-qing, CHEN Wen-ju. Study of energy transfer between rare earth ions in CaS host by photoluminescence spectra[J]. Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62: 807–810.
- [7] XIAO Zhi-guo. The new photoluminescence material and dope[J]. Dalian Science Committee, 1993, 1: 18.
- [8] TENG Xiao-ming, ZHUANG Wei-dong, ZHAO Chun-lei. Study on purple long persistence aluminate phosphor[J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(3): 374–374.
- [9] 宋春燕, 雷炳富, 刘应亮, 石春山, 张静娴, 黄浪欢, 袁定胜. Eu^{3+} 在 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 中的长余辉发光[J]. 无机化学学报, 2004(1): 89–93.
SONG Chun-yan, LEI Bing-fu, LIU Ying-hang, SHI Chun-shan, ZHANG Jing-xian, HUANG Lang-huan, YUAN Ding-shen. The long after glow of Eu^{3+} -activated $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2004(1): 89–93.
- [10] 宋春燕, 王晓华, 刘应亮, 石春山, 黄浪欢, 张静娴, 雷炳富. 新型橙红色长余辉发光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$ 的合成[J]. 化学通报, 2004, 5: 373–376.
SONG Chun-yan, WANG Xiao-hua, LIU Ying-liang, SHI Chun-shan, HUANG Lang-huan, ZHANG Jing-xian, LEI Bing-fu. Preparation of new orange-red long-lasting phosphor material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$ [J]. Chemistry Online, 2004, 5: 373–376.
- [11] LO C L, DUH J G, CHIOU B S, PENG C C. Synthesis of Eu^{3+} -activated yttrium oxysulfide red phosphor by flux fusion method[J]. Chemistry and Physics, 2001, 71: 179–189.
- [12] MURAZAKI Y, ARAK K, LCHINOMIYA K. A new long persistence red phosphor[J]. Rare Earths Jpn, 1999, 35: 41–45.
- [13] 张思远. 稀土离子的光谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 5.
ZHANG Si-yuan. Spectroscopy of rare earth ions[M]. Beijing: Science Press, 2008: 5.
- [14] 苏锵, 梁宏斌, 陶冶, 王淑彬. 稀土离子的高能光谱[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(12): 481–486.
SU Qiang, LIANG Hong-bin, TAO Ye, WANG Shu-bi. High energy spectroscopy of rare earth ions[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19(12): 481–486.
- [15] DORENBOS P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds[J]. Journal of Luminescence, 2005, 111(1/2): 89–104.
- [16] DORENBOS P. Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(2): 568–573.
- [17] 翟永清, 刘元红, 孟媛, 张少阳. 微波法合成红色长余辉发光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 及其发光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 634–638.
ZHAI Yong-qing, LIU Yuan-hong, MENG Yuan, ZHANG Shao-yang. Synthesis of the red long afterglow phosphor $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Mg}, \text{Ti}$ by microwave radiation method and its luminescent properties[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(4): 634–638.

(编辑 李艳红)