

γ 射线辐照处理 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的长余辉性能

杨 芳, 傅仁利, 汤 晔, 顾席光, 刘 超, 蔡君德

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016

摘要 采用 γ 射线对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光材料进行辐照处理, 研究样品经辐照后的长余辉性能。用 $^{60}\text{Co}\sim\gamma$ 射线源照射固相合成的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光材料样品, 累积辐照剂量为 100 kGy。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼光谱仪、紫外可见分光光度计、荧光分光光度计及热释光 (TL) 光谱仪对辐照前后样品的晶体结构、光吸收特性、余辉及热释光特性进行了研究。结果表明: 辐照后样品的晶胞体积减小, 氧空位的浓度增加; 由于辐照使样品中引入更多的缺陷, 其吸收光谱的强度提高。辐照后样品的余辉寿命延长, 余辉光谱强度增加; 热释光强度增加, 且光谱向高温方向偏移, 经计算得到辐照后样品中陷阱能级深度增加 0.0039 eV, 表明辐照影响了样品中陷阱能级分布且增加了样品中的深能级陷阱数目。

关键词 材料; 长余辉发光材料; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉; γ 射线辐照; 缺陷陷阱; 氧空位

中图分类号 TQ050.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0116001

Long Afterglow Characteristics of γ -Ray Irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor

Yang Fang, Fu Renli, Tang Ye, Gu Xiguang, Liu Chao, Cai Junde

College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract To investigate the long afterglow properties of the samples, long persistence phosphors of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ are successfully synthesized and the samples are irradiated by irradiation, which is from the $^{60}\text{Co}\sim\gamma$ source and whose dose is accumulated to 100 kGy. The influence of irradiation on the properties of these two kinds of phosphors is studied by comparing crystal structure, optical adsorption properties, decay curve and thermoluminescence (TL) characteristics of unirradiated and irradiated samples. X-ray diffraction (XRD), Raman spectrometer, ultraviolet visible spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer and thermoluminescence spectrometer are used to investigate these properties. Conclusions from the present work can be briefly summarized as follows. In irradiated samples, the unit cell volume decreases and the concentration of oxygen vacancies increases after irradiation. The absorption intensity of irradiated samples rises because of more irradiation-induced defects introduced. The decay time is prolonged and the initial brightness is promoted after irradiation. Thermoluminescence studies reveal that thermoluminescence glow peak of irradiated sample shifts towards higher temperature and its intensity is improved greatly. It is calculated that the depth of traps increases 0.0039 eV after irradiation, which demonstrates that the irradiation not only affects the traps' distribution but also increases the number of deeper traps.

Key words materials; long afterglow materials; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor; γ -ray irradiation; trap level; oxygen vacancies

收稿日期: 2016-07-05; **收到修改稿日期:** 2016-08-15

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程、江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CXZZ12-0147)、中央高校基本科研业务费专项

作者简介: 杨 芳 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事白光 LED 用新型荧光材料方面的研究。

E-mail: 1250787782@qq.com

导师简介: 傅仁利 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事微电子封装基板与封装技术、白光 LED 荧光发光材料及 LED 封装技术、功率电子器件封装基板及封装工艺等方面的研究。E-mail: renlifufu@nuaa.edu.cn (通信联系人)

1 引 言

长余辉材料被广泛应用于显示器、警示信号灯、温度传感器及辐射吸收测定器等各个领域^[1-2]。传统的长余辉材料硫化物因发光强度不够、化学稳定性差、耐光性差等缺点,其应用范围受到限制。而新型的铝酸盐长余辉材料以其发光强度高、余辉寿命长、化学稳定性好、安全环保等优点而越来越受到人们的青睐^[3-4]。Palilla 等^[5]在研究 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的过程中,首次观察到该体系荧光材料具有长余辉特性。Poort 等^[6]进一步深入研究了 $\text{MeAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 体系的长余辉性能,并比较了不同 A 位离子 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 对长余辉材料性能的影响,研究发现 $\text{MeAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系长余辉材料比传统商用 ZnS 型长余辉材料具有更好的余辉特性。随后 Matsuzawa 等^[3]通过 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的发光性能在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 基础上提升了十倍。自此 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 迅速取代 $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ 成为新型商用绿色长余辉材料,并引起研究者广泛的关注和研究兴趣。

采用溶胶凝胶和共沉淀法制备的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 材料,与传统的高温固相反应法制备的样品相比,其颗粒尺寸减小,余辉光谱发生蓝移^[7-8]。加入 B_2O_3 作为助熔剂可使 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 余辉强度提高两倍以上^[8-9]。在 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 共掺的基础上加入第三种稀土元素 ($\text{Re}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) 可有效地提升 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光亮度并延长余辉时间^[10-11]。

一般认为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉余辉的产生是由于发光中心 Eu^{2+} 4f 能级上的电子跃迁至 5d 能级,部分电子移动到基质导带中变成自由电子,并被导带附近的缺陷能级捕获,被捕获的载流子被释放后重新回到基质导带并跃迁回 4f 能级从而产生余辉现象^[12]。近期,Qu 等^[13]的理论研究结果表明, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉材料的余辉性能与 Eu^{2+} 的电子能级结构、 CaAl_2O_4 晶体场中氧离子空位和钙离子空位以及掺杂的稀土 Nd 离子等密切相关,稳定存在的氧空位和合适的缺陷能级分布是获得高性能长余辉材料的关键。有研究表明,高能粒子辐照通常会引起长余辉材料基质中缺陷陷阱的分布,进而影响其余辉性能^[14]。 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料经 γ 射线辐照后,余辉性能得到明显提高^[15]。Bedyal 等^[16]的研究也表明, γ 射线辐照不仅使 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉基质晶格中引入缺陷陷阱,而且能够影响陷阱的分布。相对于稀土离子掺杂对长余辉材料余辉性能的改性,采用辐照的方法易于在晶体材料中引入缺陷,并且可以通过控制辐照的剂量来实现缺陷浓度的控制,进而控制晶体材料中的缺陷能级的分布和数量。但至今并无 γ 射线辐照后的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉性能研究报道。因此本文采用 $^{60}\text{Co} \sim \gamma$ 射线对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品进行辐照,累积辐照剂量为 100 kGy,研究了辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的物相和光学性能,探讨了 γ 射线辐照对样品的缺陷能级的影响机制以及缺陷能级的产生和分布与余辉性能之间的关系。

2 实验过程

2.1 样品的制备

按照 $\text{Sr}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Dy}^{3+}$ 化学计量比,用分析天平分别称取相应质量的 SrCO_3 (AR, 国药), Al_2O_3 (AR, 中诺新材), Eu_2O_3 (纯度 99.99%, 中诺新材), Dy_2O_3 (纯度 99.95%, 中诺新材), 将称量好的粉料装入尼龙球磨罐中,按照粉料:球:酒精 = 1:3:2 的质量比加入适量的玛瑙球和无水乙醇,在行星式球磨机中经 300 r/min 的球磨混料 4 h 后放入 80 °C 烘箱中进行干燥。干燥后的样品装入刚玉坩埚并置于管式烧结炉中,在还原气氛 ($\text{N}_2:\text{H}_2 = 10:1$) 下升温至 1350 °C 并保温 3 h 进行合成。合成样品置于玛瑙研钵中研磨得到最终样品。将最终样品分成两份,即对照组 A 和实验组 B,将 B 组样品在南京航空航天大学辐照中心用活度为 1.48×10^{16} Bq 的 $^{60}\text{Co} \sim \gamma$ 射线源对其进行辐照,辐照剂量率为 0.89 kGy/h,并用重铬酸银剂量计监测总吸收剂量,使累积剂量为 100 kGy。对 A、B 组样品分别进行 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱、余辉性能和热释光 (TL) 光谱测试。

2.2 样品结构表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪 (Bruker AXS D8-Advance, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15456 \text{ nm}$) 对辐照前后的样品进行物相分析;样品的吸收谱用紫外可见分光光度计 (UV-3600, Shimadzu) 进行测定,用 150 W 氙灯作为激发光源;用拉曼光谱仪 (InVia, Renishaw) 测定样品的拉曼光谱,测试光源为波长 532 nm 的 Nd:YAG 激光;先用氙灯 (CEL-HXF300, 北京中教金源科技有限公司) 在距样品 30 cm 处对其垂直照射 20 min,撤去光源后,采用荧光分光光度计 (F-4600, Hitachi) 对样品余辉的衰减过程进行测定。采用微机热释光剂量计 [FJ427A1 型, 中核(北京)核仪器厂] 对样品进行热释光测试,测试条件为以 $2 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的升温速率从室温加热至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 实验结果分析与讨论

3.1 辐照对晶体结构的影响

3.1.1 XRD 分析

图 1 为 γ 射线辐照前后的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的 XRD 分析结果。从图 1(a) 中可以看出测试样品辐照前和辐照后的衍射峰与 SrAl_2O_4 的标准 PDF 卡片 (JCPDS 34-0379) 完全一致,辐照对样品的晶体结构并无改变 ($P6_322$)。如图 1(b) 中 A 样品的 (221) 晶面衍射峰所示,由于 Eu^{2+} (配位原子个数 CN 为 7, $R_i = 0.120 \text{ nm}$) 和 Dy^{3+} (CN 为 7, $R_i = 0.108 \text{ nm}$) 的离子半径比 Sr^{2+} (CN 为 7, $R_i = 0.121 \text{ nm}$) 小^[17],掺杂后会引入晶胞体积的收缩,从而使衍射峰 2θ 角向大角度方向偏移。然而图 1(b) 中显示, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品经 γ 射线辐照后 (221) 晶面衍射峰向更大角度方向偏移,表明样品经辐照后晶胞尺寸减小,这是由于 γ 射线辐照后在晶体中产生缺陷,促使晶胞尺寸减小,这与田军等^[18]的研究结论一致。

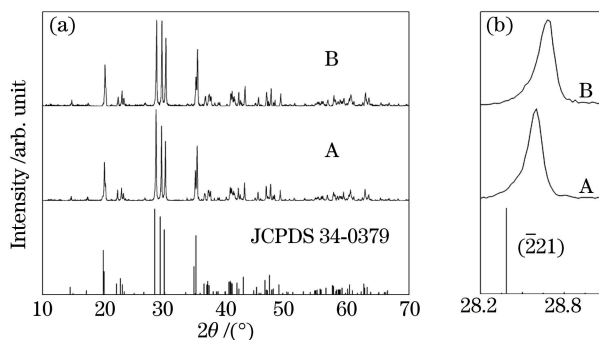


图 1 辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉 A、B 样品的 (a) XRD 图谱和 (b) 局部放大图

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) partial enlarged drawing of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor samples A and B before and after irradiation

3.1.2 拉曼光谱测试与分析

图 2 为辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的激光拉曼光谱,由图 2 可知,辐照前后样品的拉曼光谱的峰位基本不变,其最强振动峰均在 465 cm^{-1} 处,该振动峰是源于 SrAl_2O_4 晶体结构中 $[\text{AlO}_4]$ 四面体

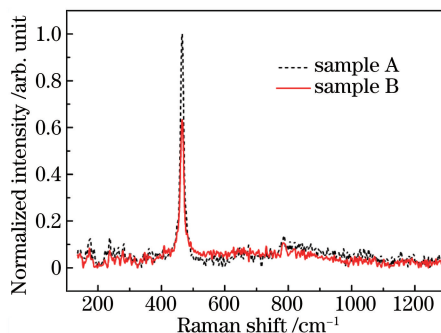


图 2 辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的拉曼散射光谱

Fig. 2 Raman scattering spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ samples before and after irradiation

中氧原子相对于面内 Al—O—Al 键的垂直运动,高于 600 cm^{-1} 的高频振动峰源于 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中 Al—O 键的伸缩振动,低于 150 cm^{-1} 的狭窄低频振动峰源于 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的振动或者倾斜^[19]。最强振动峰的峰位和强度的变化反映了 SrAl_2O_4 晶体结构中 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的取向变化及振动的氧原子数目的变化^[20]。Umesh等^[21]的研究也表明拉曼峰值的强弱直接反映了晶体结构中氧浓度的变化,峰强度越弱其氧浓度越低,在一定程度上反映其氧空位浓度也就越高。辐照后样品 B 在 465 cm^{-1} 处拉曼峰强度明显低于样品 A,说明样品 B 中相对于面内 Al—O—Al 键的垂直运动的氧原子的数目减少,据此推测辐照后样品 B 可能具有更高的氧空位浓度,即辐照可能使样品中引入了更多的氧空位缺陷。

3.2 辐照对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 吸收光谱的影响

如图 3 所示,辐照前后的样品在 $200\sim 450\text{ nm}$ 内均有较强的吸收,这是源自于基质中 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$ (268 nm) 的电荷传递以及 Eu^{2+} 的 $4f^7\rightarrow 4f^65d^1$ (342 nm) 跃迁^[22]。辐照后样品的吸收谱峰位无明显变化,但样品的吸收强度提高。这是由于经 γ 射线辐照后的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 样品可能具有更多的氧空位缺陷,在其基质晶体带隙中产生了较多的缺陷能级,为光子能量的吸收提供更多的可能性。

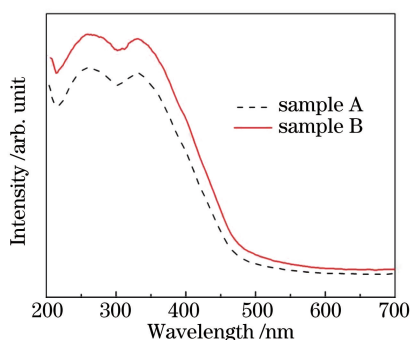


图 3 辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor samples before and after irradiation

3.3 辐照对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 余辉性能的影响

长余辉材料的余辉衰减曲线通常采用二指数或三指数拟合^[23],图 4 为不同方法拟合得到的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的余辉衰减曲线。从图 4 中可以看出, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的余辉衰减曲线能够更好地满足三指数衰减拟合公式^[24]:

$$I = A_1 \exp(t/\tau_1) + A_2 \exp(t/\tau_2) + A_3 \exp(t/\tau_3), \quad (1)$$

式中 I 为发光强度; A_1, A_2 和 A_3 为发光强度常数; t 为时间; τ_1, τ_2 和 τ_3 为时间衰减常数;根据(1)式得到辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的余辉衰减曲线如图 5 所示,其拟合参数如表 1 所示。

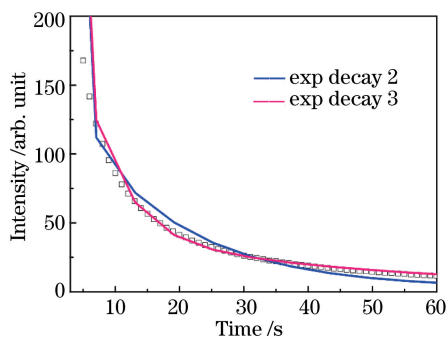


图 4 不同方法拟合的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的余辉衰减曲线

Fig. 4 Afterglow decay curves of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ samples with different fitting methods

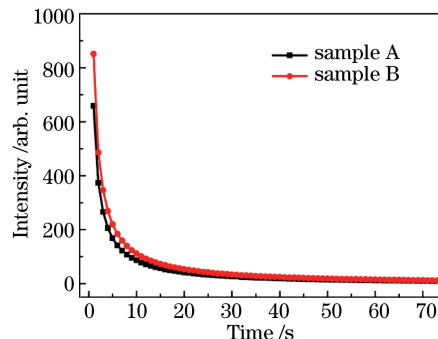


图 5 辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的余辉衰减曲线

Fig. 5 Afterglow decay curves of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ samples before and after irradiation

表 1 辐照前后 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 荧光粉样品的指数衰减时间

Table 1 Exponential decay time of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor samples before and after irradiation

Sample	Initial brightness /arb. unit	τ_1/s	τ_2/s	τ_3/s
A	659	0.97646	5.71529	41.22666
B	851	0.98016	5.89319	42.21479

从表 1 可以看出辐照后的 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 荧光粉样品初始亮度明显提高,且余辉衰减时间延长。长余辉材料的余辉性能与电子陷阱的浓度和深度有关,在 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 材料中,电子陷阱主要是基质固有的氧空位(V_o[•])缺陷,失去电子的 Eu²⁺ 取代 Sr²⁺ 形成的 Eu_{sr}' 电子陷阱和 Dy_{sr}'。其缺陷反应式分别为}}



SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 样品余辉曲线的快衰减项(A₁, τ₁)来自于 V_o[•]中的电子释放,两个慢衰减项(A₂, τ₂), (A₃, τ₃)分别来自于 Eu_{sr}' 和 Dy_{sr}' 电子陷阱。在长余辉发光材料中,电子陷阱能级的深度太深或太浅都不利于余辉发光^[25],根据 Qu 等^[13]最新的理论研究, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 材料优异的余辉特性与 V_o[•]和 Dy_{sr}' 密切相关, V_o[•]位于基质导带附近,很容易捕获 Eu²⁺ 中被激发到 5d 能级后弛豫到基质导带的电子,它的数目的增加可以有效地提高余辉的初始亮度并延长余辉时间。Dy_{sr}' 不仅是电子陷阱,更是电子供体,在紫外激发下,基质中 Dy 的 4f 能级电子被激发到基质导带中成为电子载体,有效地提高了余辉强度。失去电子的 Dy 的 4f 能级可以作为有效的电子陷阱,由于其陷阱能级深度比 V_o[•]能级更深,离基质导带较远,被捕获的载流子并不能直接跃迁回基质导带,而是通过浅陷阱的 4f 能级或 V_o[•]返回到基质导带中,从而有效地延长余辉时间。V_o[•]数量的增加为 Dy 的 4f 能级捕获的电子的释放提供了更多的途径。在 Dy 分立的 4f 能级中,紫外激发通常很难使位于最低 4f 能级上的电子跃迁至导带,而 γ 射线辐照能够提供足够的能量使最低 4f 能级上的电子跃迁至导带,从而创造了更多更深的电子陷阱。一定范围内电子陷阱数目和能级深度的增加都有助于余辉性能的提高^[12],如上述拉曼光谱推测,辐照后的 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 样品中的氧空位浓度增加,一方面增加了基质中电子陷阱的数目,另一方面为 Dy 中 4f 能级捕获的电子弛豫至基质导带提供了更多的途径。因此,基质 V_o[•]中电子浓度增大,使辐照后样品 B 的初始发光强度提高 29%,并有效地延长了余辉时间,如表 1 所示。同时 γ 射线辐照为 Dy 中最低 4f 能级电子跃迁至基质导带提供足够的能量,有效地增加了基质导带中电子载流子及基质电子陷阱的数量,创造了更多更深的深能级电子陷阱,有效地提高了其余辉性能。}}}}

3.4 辐照对 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 热释光性能的影响

实验测得辐照前后 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 样品 A、B 的热释光谱如图 6 所示,从图 6 中可以看到,辐照后样品 B 的热释光强度明显高于样品 A,且峰位向高温方向偏移。运用半宽法对样品的热释光谱进行解析,研究动力学级数及陷阱能级深度^[26]。该方法主要基于热释光最强峰对应的温度 T_m,热释光峰强度为最强峰一半时所对应的较低温度 T₁ 和较高温度 T₂。动力学级数通过下式由热释光谱对称性因子 μ 估算得到^[27]。

$$\mu = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1}. \quad (4)$$

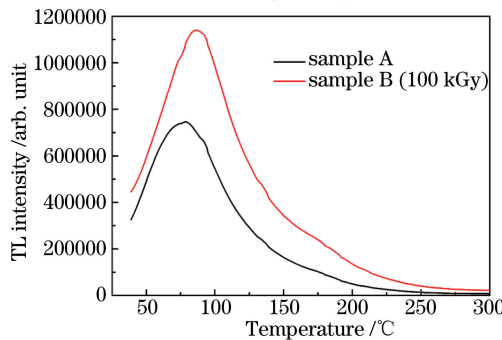


图 6 辐照前后 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 荧光粉样品的热释光谱

Fig. 6 TL spectra of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor samples before and after irradiation

μ 值通常为 0.42~0.52, 当其值接近 0.42 时, 热释光峰遵循一级动力学原理; 其值接近 0.52 时, 热释光峰遵循二级动力学原理^[28-29]。计算所得辐照前后样品 A、B 的 μ 值分别为 0.50 和 0.51, 表明 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的热释光谱遵循二级动力学原理。

陷阱能级深度为

$$E_{\gamma} = c_{\gamma} \left(\frac{kT_m}{\gamma} \right) - b_{\gamma} (2kT_m), \quad (5)$$

式中 k 表示波尔曼常数; $\gamma = \tau, \delta, \omega$; $\tau = T_m - T_1$; $\delta = T_2 - T_m$; $\omega = T_2 - T_1$; $c_{\tau} = 1.51 + 3.0(\mu - 0.42)$; $c_{\delta} = 0.976 + 7.3(\mu - 0.42)$; $c_{\omega} = 2.52 + 10.2(\mu - 0.42)$; $b_{\tau} = 1.58 + 4.2(\mu - 0.42)$; $b_{\delta} = 0$; $b_{\omega} = 1$, 结果如表 2 所示。

表 2 辐照前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的形状因子和陷阱深度的计算

Table 2 Calculation of shape factors and trap depth of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor samples before and after irradiation

Sample	$T_1/\text{°C}$	$T_m/\text{°C}$	$T_2/\text{°C}$	τ	δ	ω	$\mu = \delta/\omega$	Activation energy /eV
A	42.6	78.4	114.8	35.8	36.4	72.2	0.50	0.4309
B	47.4	84.7	123.6	37.3	38.9	76.2	0.51	0.4348

由表 2 可以看到, 辐照后的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的陷阱能级深度增加了 0.0039 eV, 结合余辉衰减曲线分析可知, 这是因为辐照可能使 Dy 的最低 4f 能级电子跃迁至基质导带中, 基质禁带中产生了新的更深的陷阱能级, 从而导致热释光谱峰位向高温方向偏移。

4 结 论

采用高温固相法合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉材料, 经 100 kGy 剂量的 γ 射线辐照后的样品中产生缺陷, 使晶胞尺寸减小但晶体结构并无改变。从光谱性能研究得到 γ 射线辐照能有效地提高 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的余辉初始发光亮度, 延长余辉时间, 并使热释光谱峰位向高温方向偏移。采用半宽法对热释光谱进行分析计算得出, γ 射线辐照后样品陷阱能级深度增加了 0.0039 eV。根据 Qu 等^[13] 的理论并结合拉曼光谱分析推测 γ 射线辐照可能会使基质晶体中氧空位和电子陷阱浓度增加, 伴随着载流子数量增多, 电子陷阱能级数量和深度增大。因此, 一定剂量的 γ 射线辐照能够有效地改善 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光粉的余辉性能。

参 考 文 献

- [1] Murayama Y, Takeuchi N, Aoki Y, *et al.* Phosphorescent phosphor: US 5424006 [P]. 1995-06-13.
- [2] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [J]. *J Lumin*, 1997, 72: 287-289.
- [3] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [4] Lin Y H, Zhang Z T, Zhang F, *et al.* Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ needle-like phosphor and its optical properties [J]. *Mater Chem Phys*, 2000, 65(1): 103-106.
- [5] Palilla F C, Levine A K, Tamkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAl_2O_4 activated by divalent europium [J]. *J Electrochem Soc*, 1968, 115(6): 642-644.
- [6] Poort S H M, Blokpoel W P, Blasse G. Luminescence of Eu^{2+} in barium and strontium aluminate and gallate [J]. *Chem Mater*, 1995, 7(8): 1547-1551.
- [7] Tang Z L, Zhang F, Zhang Z T, *et al.* Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ material prepared by the gel method [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(12): 2129-2132.
- [8] Chen I C, Chen T M. Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *J Mater Res*, 2001, 16(3): 644-651.
- [9] Chen J T, Gu F, Li C Z. Influence of precalcination and boron-doping on the initial photoluminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphors [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(9): 3175-3179.
- [10] Song H J, Chen D H. Combustion synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *Luminescence*, 2007, 22(6): 554-558.
- [11] Song H J, Chen D H, Tang W J, *et al.* Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ phosphor by combustion method and

- its phosphorescence properties[J]. *Displays*, 2008, 29(1): 41-44.
- [12] Clabau F, Rocquefelte X, Jobic S, *et al.* Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(15): 3904-3912.
- [13] Qu B Y, Zhang B, Wang L, *et al.* Mechanistic study of the persistent luminescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Nd}$ [J]. *Chem Mater*, 2015, 27(6): 2195-2202.
- [14] Pathak P K, Kurchania R. Thermoluminescence and kinetic parameters of synthesised BaAl_2O_4 (Dy) phosphor irradiated with gamma and mega-voltage radiation[J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2016, 127(3): 1272-1276.
- [15] Bedyal A K, Kumar V, Singh V K, *et al.* Thermo-luminescence kinetic parameters of γ -irradiated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *Radiat Eff Defect S*, 2013, 168(11-12): 1022-1029.
- [16] Bedyal A K, Kumar V, Lochab S P, *et al.* Thermoluminescence response of gamma irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanophosphor [C]. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 2013, 22: 365-373.
- [17] Ayvacikli M, Ege A, Yerci S, *et al.* Synthesis and optical properties of Er^{3+} and Eu^{3+} doped SrAl_2O_4 phosphor ceramic [J]. *J Lumin*, 2011, 131(11): 2432-2439.
- [18] Tian Jun, Qi Shangkui, Yang Xiaou, *et al.* Preliminary discussion the influence of Gamma rays on the luminescence performance of $\text{La}_{0.96}\text{Tb}_{0.01}\text{Dy}_{0.03}\text{BO}_3$ phosphor [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Technology*, 2000, 18(1): 52-56.
田 军, 齐尚奎, 杨晓鸿, 等. γ 射线对 $\text{La}_{0.96}\text{Tb}_{0.01}\text{Dy}_{0.03}\text{BO}_3$ 荧光粉发光性能影响的初步探讨 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2000, 18(1): 52-56.
- [19] Escribano P, Marchal M, Sanjuán M L, *et al.* Low-temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(6): 1978-1987.
- [20] Ayvacikli M, Ege A, Yerci S, *et al.* Synthesis and optical properties of Er^{3+} and Eu^{3+} doped SrAl_2O_4 phosphor ceramic [J]. *J Lumin*, 2011, 131(11): 2432-2439.
- [21] Umesh B, Nagabhushana H, Sharma S C, *et al.* $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Gd}^{3+}$ nanocrystalline phosphor: γ -Induced thermoluminescence, EPR and structural properties [J]. *J Alloy Compd*, 2014, 591: 286-292.
- [22] Nazarov M, Brik M G, Spassky D, *et al.* Structural and electronic properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ from density functional theory calculations [J]. *J Alloy Compd*, 2013, 573: 6-10.
- [23] Katsumata T, Nabae T, Sasajima K, *et al.* Effects of composition on the long phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor crystals [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(9): L243-L245.
- [24] Chang C K, Yuan Z X, Mao D L. Eu^{2+} activated long persistent strontium aluminate nano scaled phosphor prepared by precipitation method [J]. *J Alloy Compd*, 2006, 415(1): 220-224.
- [25] Yuan Z X, Chang C K, Mao D L, *et al.* Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *J Alloy Compd*, 2004, 377(1): 268-271.
- [26] Chen R, Kirsh Y. The analysis of thermally stimulated processes [M]. Oxford: Pergamon Press, 2013.
- [27] Chen W, Yang B, Jia S. Study on the thermoluminescence properties of $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$ [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2001, 30(1): 79-84.
- [28] Bahl S, Pandey A, Lochab S P, *et al.* Synthesis and thermoluminescence characteristics of Gamma and proton irradiated nanocrystalline $\text{MgB}_4\text{O}_7 : \text{Dy}, \text{Na}$ [J]. *J Lumin*, 2013, 134: 691-698.
- [29] Kore B P, Dhoble N S, Dhoble S J. Study of anomalous emission and irradiation effect on the thermoluminescence properties of barium aluminate [J]. *J Lumin*, 2014, 150: 59-67.