

doi:10.3788/gzxb20174610.1016001

二价与三价铕共掺杂的硫酸锶荧光特性

李筠申, 翟保改, 刘大庆, 杨龙, 黄远明

(常州大学 数理学院, 江苏 常州 213164)

摘 要:以三价铕离子为单一铕源,采用化学共沉淀法制备了二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 荧光粉体材料.通过 X 射线衍射仪、扫描电镜、光致发光谱仪对该荧光粉的晶体结构、形貌、光致发光特性进行分析.研究发现:所合成的 SrSO_4 粉体材料为二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 微晶,其大小在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间.在 $325\ \text{nm}$ 的紫外光激发下该微晶能发射很强的绛红色荧光,其光致光谱由一个位于 $379\ \text{nm}$ 的宽发光带和位于 $575\ \text{nm}$ 、 $591\ \text{nm}$ 和 $612\ \text{nm}$ 的三个窄发光带组成.基于局域密度近似的密度泛函理论,计算了 SrSO_4 的能带结构及其氧缺陷能级,然后以能带结构为基础讨论了二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 的发光机理.峰位于 $379\ \text{nm}$ 的宽发光带可归因于 SrSO_4 微晶中二价铕离子发光中心的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 的电子跃迁,而三个红色窄发光峰分别来自三价铕离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电子跃迁.实验表明二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 能作为高效的绛红色荧光粉.

关键词: SrSO_4 ; 铕掺杂; 光致发光; 局域密度近似; 密度泛函计算

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)10-1016001-7

Photoluminescence of Bivalent and Trivalent Eu Ions Co-doped SrSO_4 Phosphors

LI Jun-shen, ZHAI Bao-gai, LIU Da-qing, YANG Long, HUANG Yuan-ming

(School of Mathematics and Physics, Changzhou University, Changzhou Jiangsu 213164, China)

Abstract: Bivalent and trivalent Eu ions co-doped SrSO_4 phosphors were synthesized via the precipitation method by using trivalent Eu ions as the sole dopant source. The crystal structure, morphology and photoluminescence of the synthesized SrSO_4 phosphors were investigated by the X-ray diffractometer, scanning electron microscope and spectrophotometer, respectively. It was found that the resultant SrSO_4 microcrystals are co-doped with both the bivalent Eu ions and the trivalent Eu ions. The typical size of the SrSO_4 microcrystals is in the range of $1\sim 10\ \mu\text{m}$. Under the ultraviolet excitation of $325\ \text{nm}$, the synthesized SrSO_4 microcrystals can give off strong purplish pink photoluminescence, which consists of a broad emission band centered at $379\ \text{nm}$ and three narrow emission peaks at 575 , 591 and $612\ \text{nm}$, respectively. The bandstructures and defect level of SrSO_4 are calculated with density functional theory in the framework of local density approximation, and the photoluminescence mechanisms of the bivalent and trivalent Eu co-doped SrSO_4 are discussed in terms of the calculated bandstructures. The broad emission band centered at $379\ \text{nm}$ can be attributed to the transition $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ of the bivalent Eu ions in the SrSO_4 matrix while the three sharp emission peaks at 575 , 591 and $612\ \text{nm}$ can be assigned to the transitions of trivalent Eu ions from its excited state 5D_0 to its ground states 7F_0 , 7F_1 and 7F_2 , respectively. It has demonstrated that bivalent Eu and trivalent Eu co-doped SrSO_4 can be utilized as an efficient purplish pink phosphors.

Key words: SrSO_4 ; Eu dopant; Photoluminescence; Local density approximation; Density functional calculation

OCIS Codes: 160.2540, 160.4760, 160.5690, 250.5230

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos.11574036, 11604028) 资助

第一作者: 李筠申 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光电材料. Email: baogaizhai@126.com

导师 (通讯作者): 黄远明 (1966-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电材料. Email: dongshanisland@126.com

收稿日期: 2017-05-24; 录用日期: 2017-07-10

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

硫酸锶(SrSO_4)是一种典型的 ABO_4 型复合氧化物,在自然界主要以天青石的形式存在.在过去的大半个世纪里,稀土离子掺杂的 SrSO_4 主要作为热释光材料并与放射剂量测定^[1-5].一般而言,放射性同位素发出的 α 、 β 和 γ 射线与 SrSO_4 相互作用,所产生的电子或空穴被 SrSO_4 晶体中的缺陷捕获,在射线激发停止后对其加热,使 SrSO_4 晶体中被缺陷捕获的电子或空穴逐渐释放出来从而产生热释发光.利用 SrSO_4 的这些效应,可以探测放射性的存在、放射性同位素的性质和强度.与做为热释光材料不同,理想的 SrSO_4 在紫外光激发下并不能发出强的可见光,因为 SrSO_4 是一种绝缘体材料,其禁带宽度在 7.6 eV 左右^[6].而含有本征缺陷的 SrSO_4 在室温下的荧光极其微弱,故 SrSO_4 无法作为发光二极管的荧光粉体材料.

稀土离子如 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} 等具有优异的发光性能,它们在受到紫外光激发时在近紫外和可见光区均能发出一系列特征荧光^[7-11].Zhai 等^[12-14]研究了 Dy^{3+} 掺杂铝酸钡和铝酸锶的发光特性,观测到蓝绿色和绿色的磷光.因此,通过在 SrSO_4 中掺杂稀土杂质离子,有望制备出在紫外激发条件下能够发射强可见光的 SrSO_4 荧光材料.Gong 等^[7]研究了 Eu^{3+} 掺杂 SrSO_4 的荧光特性,其发光峰位在 617 nm 左右;Di 等^[15]和 Palan 等^[14]研究了 Eu^{2+} 掺杂 SrSO_4 的荧光特性,其发光峰位在 375 nm 左右;Sun 等^[17]研究了 Sm^{2+} 掺杂 SrSO_4 的荧光特性,其发光峰位在 597 nm 左右;Yamashita 等^[19]研究了 Tb^{3+} 掺杂 SrSO_4 的荧光特性,其发光峰位在 544 nm 左右.已有研究成果主要集中在研究单一稀土离子掺杂 SrSO_4 的荧光特性,而对稀土离子双掺杂 SrSO_4 的荧光特性未见报道.为了满足半导体照明产业对荧光粉日益增长的需要,有必要合成稀土离子双掺杂的 SrSO_4 荧光材料并对其发光特性和发光机理进行深入的研究.

本文制备出二价铈与三价铈共掺杂的 SrSO_4 荧光材料.在紫外光的激发下,该荧光材料同时表现出二价铈离子的近紫外宽发光带和三价铈离子的特有红色尖锐发光峰.基于局域密度近似的密度泛函理论,计算了 SrSO_4 的能带结构,并在能带结构的框架下讨论了二价与三价铈共掺杂 SrSO_4 的荧光发光机理.

1 实验与能带结构计算

实验原材料采用分析纯硝酸锶、硫酸钠和六水合硝酸铈.采用化学共沉淀法制备二价铈与三价铈离子共掺杂的 SrSO_4 ,铈离子的摩尔分数为 5%.用量筒量取 100 mL 去离子水倒入烧杯 A 中,用电子天平称取 0.04 mol 的硫酸钠加入烧杯 A 中,经充分搅拌后静置.再用量筒量取 100 mL 去离子水倒入烧杯 B 中,用电子天平称取 0.04 mol 的硝酸锶和 0.002 mol 的六水硝酸铈加入烧杯 B 中,经充分搅拌后静置.然后将烧杯 B 中的溶液缓慢倒入烧杯 A 中,充分搅拌 30 min 直到白色沉淀物完全生成.经过滤、去离子水冲洗,把所得到的沉淀物转移到 120℃ 的干燥箱内干燥 4 h,得到二价铈与三价铈共掺杂的 SrSO_4 粉末样品.未掺杂的 SrSO_4 样品也可用此方法制备,但无需在烧杯 A 中加入六水硝酸铈.

粉末样品的晶体结构与表面形貌分别用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD, D/max 2500PC, 日本理学)与扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, S-4800, 日本日立)进行表征;样品的光致发光谱通过光谱仪(天津港东有限公司,中国)测量,325nm 氩镉激光线作为激励源.样品的光致发光激发谱(Photoluminescence Excitation, PLE)使用 F-7000 荧光光度计(日本日立)记录.所有的测量均在室温条件下进行.

基于局域密度近似的密度泛函理论,计算了 SrSO_4 的能带结构及其氧缺陷能级在带隙中的位置.所用的密度泛函计算模块为 Quantumwise Atomistix ToolKit 11.8.电子交换关联势采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA).正交晶体 SrSO_4 的晶胞含有 4 个锶原子、4 个硫原子、16 个氧原子,其晶格常数为 $a=0.8359$ nm, $b=0.5351$ nm, $c=0.6869$ nm.基于 SrSO_4 晶胞计算理想 SrSO_4 的能带结构.计算含有氧空位 SrSO_4 的电子结构时,构建 $2 \times 2 \times 1$ 超胞,其中包含 16 个锶原子,16 个硫原子和 63 个氧原子,其中氧缺陷占比约 1%.

2 实验结果与讨论

图 1 为未掺杂的 SrSO_4 和二价铈与三价铈共掺杂的 SrSO_4 荧光粉的 XRD 图谱.由图 1 可知,无论是未

掺杂的 SrSO_4 样品还是二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 样品,它们的 XRD 图谱基本相同,衍射峰分别位于 $20.9^\circ, 23.5^\circ, 25.9^\circ, 27.0^\circ, 28.0^\circ, 30.0^\circ, 32.7^\circ, 33.4^\circ, 34.7^\circ, 37.8^\circ, 39.9^\circ$ 处,分别对应 SrSO_4 晶体的 (011), (111), (002), (210), (102), (211), (112), (020), (301), (212), (220) 晶面的衍射.在这些衍射峰中,来自 (211) 晶面的衍射峰强度明显高于来自其它晶面的衍射.将图 1 中的 XRD 图谱与 SrSO_4 的 JCPDS No. 05-0593 标准谱相比对,发现吻合较好,并没有检测到其它相的存在.故图 1 表明用化学共沉淀法已成功制备出 SrSO_4 晶体,所合成的 SrSO_4 纳米颗粒属于正交晶系结构,空间群为 Pnma,晶胞参数 $a = 0.5352 \text{ nm}, b = 0.8359 \text{ nm}, c = 0.6866 \text{ nm}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.在 SrSO_4 晶体里,硫离子与氧离子形成四面体,而锶离子与氧离子构成多面体.进一步比较图 1 中的两个图谱发现,掺杂少量的二价铕与三价铕离子 (5 mol%) 未能使 SrSO_4 样品的衍射峰位置发生改变,说明少量的二价铕与三价铕离子掺杂对宿主材料 SrSO_4 的晶体结构的影响不大.其主要原因在于铕离子半径比锶离子半径稍小一些,故当铕离子替代锶离子时 SrSO_4 的晶格并无明显变化.

图 2(a) 是二价铕与三价铕离子共掺杂 SrSO_4 荧光粉的 SEM 图.由图 2(a) 可知,所合成 SrSO_4 颗粒的直径在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右,颗粒形状不尽相同,但大部分 SrSO_4 微晶颗粒具有截角八面体的几何结构,即八面体的上下两个顶被截去.这些截角八面体的晶面清晰可见,表明 SrSO_4 微晶的结晶度较好.Sun 等^[17] 利用化学共沉淀法制备了六角磁盘状、棒状和树突状的 SrSO_4 微晶,认为 SrSO_4 微晶的形貌与水溶液里是否含乙醇以及水溶液中锶离子与硫酸根离子之比有关.图 2(b) 是未掺杂 SrSO_4 荧光粉的 SEM 图.对比发现,未掺杂 SrSO_4 微晶的粒径仍然在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右,有些微晶虽然具有截角八面体结构的外形,然而其棱角比较模糊,远逊于图 2(a) 中完美的晶体外形.由此可见,加入 5% 的三价铕盐对 SrSO_4 的晶形有重要影响.

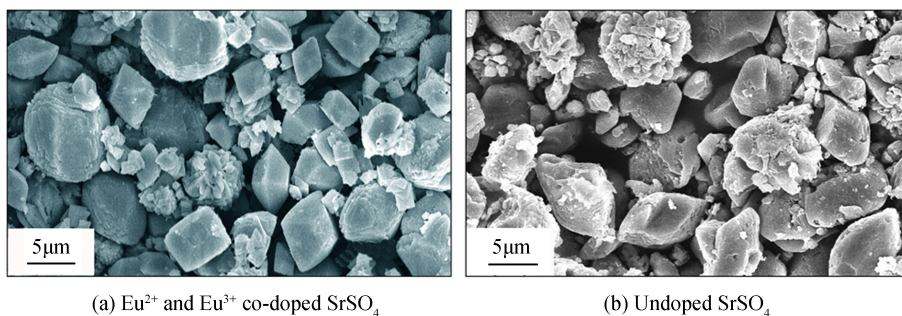


图 2 二价与三价铕共掺杂 SrSO_4 及未掺杂 SrSO_4 的 SEM 图

Fig.1 SEM micrographs of bivalent and trivalent Eu co-doped SrSO_4 and undoped SrSO_4

图 3 为未掺杂的 SrSO_4 与二价铕与三价铕离子共掺杂 SrSO_4 荧光粉的 PL 图谱.从图 3 虚线可以看出,在室温下未掺杂 SrSO_4 的光致发光谱在可见光区域只出现了微弱的小包,其中“ $\times 5$ ”表示光致发光强度放大 5 倍.该微弱的荧光是 SrSO_4 微晶中缺陷引起的.因为 SrSO_4 属于绝缘体材料,其禁带宽度在 7.6 eV 左右^[6],故在 325 nm 紫外光激发下,理想的 SrSO_4 无法发射可见光.含有本征缺陷的 SrSO_4 虽然能发射荧光,但是其荧光极其微弱,故 SrSO_4 无法作为发光二极管的荧光粉体材料.然而,如图 3 实线所示, SrSO_4 在掺杂了 5 mol% 的二价铕与三价铕离子后,其光致发光谱发生了巨大变化.二价铕与三价铕离子共掺杂的 SrSO_4 在 325 nm 激光的照射下出现很强的荧光发射,其荧光谱包含一个峰位位于 379 nm 的宽发光带和三个位于红光区的窄发光带,这三个窄发光的峰位波长分别是 $575, 591$ 和 612 nm .图 3 虚线中的宽发光带与二价铕掺杂 SrSO_4 的荧光谱比较一致^[1,3,5,15,16],故图 3 虚线中峰位位于 379 nm 的宽发光带可以归因于 SrSO_4 微晶

中二价铕离子的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 辐射跃迁.图 3 虚线中的窄发光带与三价铕掺杂 SrSO_4 的荧光谱比较一致 [7], 故图 3 虚线中峰位位于 575,591 和 612 nm 的窄发光带可以归因于 SrSO_4 微晶中三价铕离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2$ 的辐射跃迁.由图 3 虚线可知,在用化学共沉淀法制备的铕掺杂 SrSO_4 荧光粉中,有一部分三价铕在反应过程中被还原成二价铕,该二价铕在近紫外区域发出近紫外荧光,而还有一部分没有被还原的三价铕离子在 325 nm 紫外光的激发下发出红光.与三价铕单掺杂的 SrSO_4 所发出的红光不同,也与二价铕单掺杂的 SrSO_4 所发出的紫光不同,二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 微晶能同时发出红光与紫光,这两种光经混合后产生了绛红色的荧光,如图 3 的嵌图所示.实验中仅使用了三价铕离子做为唯一的铕源,研究表明:在化学共沉淀法生长铕掺杂 SrSO_4 微晶的过程中,有大量的氧空位缺陷形成,由于在形成氧空位缺陷的过程中有自由电子释放出来,该自由电子被三价铕离子捕获后还原成二价铕离子.至于二价铕和三价铕共存的条件,关键是看 SrSO_4 基质中有没有适合二价 Eu 存在的环境,以及在合成 SrSO_4 的过程中还原气氛是否足够强.研究表明,化学共沉淀法能够比较高效地制备二价铕和三价铕共存的 SrSO_4 微晶,而二价铕和三价铕共存的具体条件,还有待于继续研究.为了确定样品中二价铕和三价铕的比例,用 X 射线光电子能谱分析了样品中二价铕 $3d_{5/2}$ 峰的强度,测定结果表明样品中二价铕的含量为 1 at.% 左右.由图 3 中 PL 图谱发现,二价铕三价铕共掺杂 SrSO_4 的光致发光光谱强度远强于未掺杂 SrSO_4 的发光强度, Eu 离子的发光特性表现为 4f 轨道的辐射跃迁,其发光强度不随粒径大小变化,纯净 SrSO_4 的光致发光主要依靠其自身的氧缺陷发光.实验制备的 SrSO_4 样品颗粒直径在 1~10 μm 左右,其中大粒径 SrSO_4 颗粒的比表面积小,本征缺陷较少,因此自身的缺陷发光强度较弱;与之相反,小粒径 SrSO_4 颗粒的比表面积大,本征缺陷较多,其缺陷发光强度较强.所以, SrSO_4 本身缺陷发光随粒径大小的变化较大,粒径越小缺陷发光越强,粒径越大缺陷发光越弱.

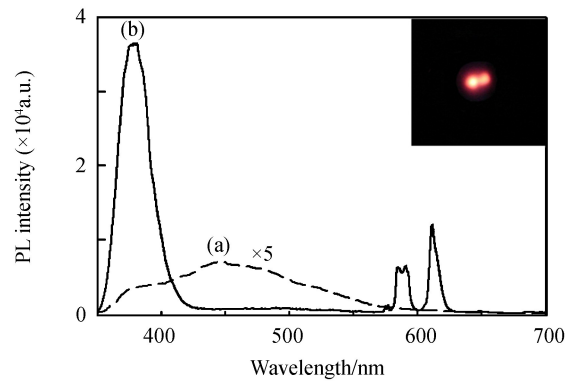


图 3 未掺杂 SrSO_4 和铕掺杂 SrSO_4 的光致发光谱.嵌图:铕掺杂 SrSO_4 的荧光照片
Fig.3 Photoluminescence spectra of undoped SrSO_4 and Eu doped SrSO_4 . Inset: Photograph of the photoluminescence from Eu doped SrSO_4

图 4 为二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 荧光粉在发射波长分别为 375 nm 和 615 nm 条件下测得的光致发光激发谱.由图 4(a)可知,在发射波长选择为 375 nm 时,二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 荧光粉的光致发光激发谱在 220~260 nm 处出现一个较宽的吸收带,其对应于二价铕离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 电子能级跃迁 [15].由图 4(b)可知,二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 荧光粉的光致发光激发谱在 300~500 nm 之间出现了一系列窄的吸收带,它们的峰位分别位于 317,360,380,394,413 和 463 nm.这些窄的吸收峰是由三价铕离子的 $4f \rightarrow 4f$ 轨道电子跃迁引起的,分别对应于三价铕离子的 $^7F_0 \rightarrow ^5H_7, ^7F_0 \rightarrow ^5D_4, ^7F_0 \rightarrow ^5G_7, ^7F_0 \rightarrow ^5L_6, ^7F_0 \rightarrow ^5D_3, ^7F_0 \rightarrow$

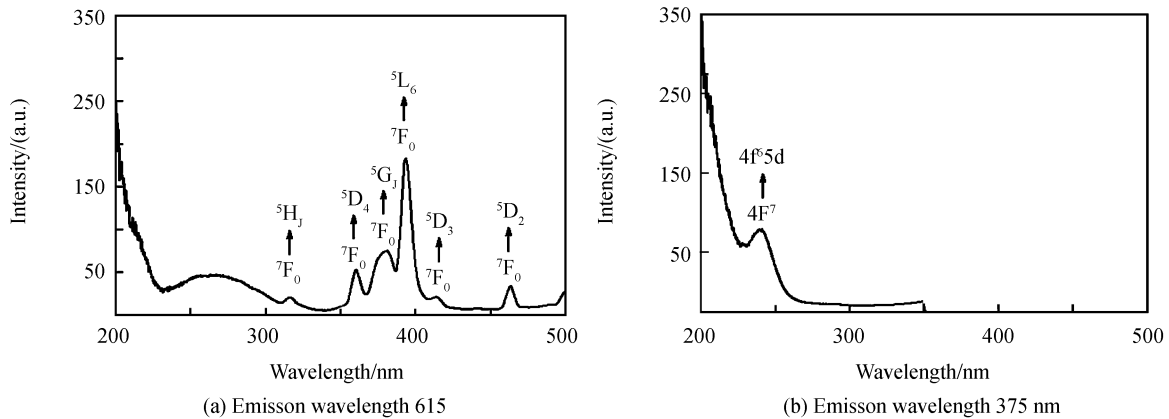


图 4 二价与三价铕共掺杂 SrSO_4 荧光粉的光致发光激发谱
Fig.4 PLE spectra of bivalent and trivalent Eu co-doped SrSO_4 phosphors

5D_2 电子能级跃迁^[20].同时,图4(b)中出现的宽吸收带覆盖了从230~330 nm的较宽范围,其峰值位于260 nm左右.这个宽激发光谱与图4(a)中的宽带位置相比范围更大,都对应于二价铈离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 电子能级跃迁^[15].图4(a)和(b)的结果说明,二价铈与三价铈离子已经进入 $SrSO_4$ 晶格中作为发光中心.

用密度泛函理论计算了 $SrSO_4$ 的能带结构,其中电子与电子之间的关联交换作用采用局域密度近似来描述.图5(a)为用密度泛函理论计算出的理想型 $SrSO_4$ 的能带结构,其晶胞中包含4个Sr原子,4个S原子以及16个O原子,由图5(a)可知, $SrSO_4$ 的价带最高点在 Γ 点,导带最低点在Z点,故 $SrSO_4$ 为间接带隙,其禁带宽度约为6.05 eV,与Amiryran等人通过实验测定 $SrSO_4$ 的禁带宽度(7.6 eV)要小一些^[6].众所周知,基于局域密度近似的密度泛函理论所给出的带隙常常比实验测出的带隙值要小一些.例如,Hu等^[21]用GGA和局域密度近似分别计算了理想 $SrSO_4$ 的能带结构,所得出的禁带宽度分别为6.0和6.4 eV,结果与本文计算得到的禁带宽度十分相近.图5(b)为用密度泛函理论计算出的带有氧缺陷的 $SrSO_4$ 的能带结构,它是 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞,包含16个Sr原子,16个S原子和63个O原子,其中氧缺陷占比约1%,禁带宽度约为6.07 eV,缺陷能级位于 $E_V + 0.18$ eV和 $E_V + 1.56$ eV之间.采用剪刀法,将其能隙大小调整到7.6 eV,与此同时,氧缺陷能级 $E_V + 1.56$ eV调整为 $E_V + 1.95$ eV.当作为电子陷阱的氧空位捕捉到电子后,该电子与价带里的空穴符合,其发射的荧光峰位应该在636 nm左右.与图3(a)中未掺杂 $SrSO_4$ 的荧光峰位(450 nm)相比较,可以看出本文预测的荧光峰位与实测荧光峰位相差较大,其峰位能量值相差0.8 eV.而基于第一性原理的密度泛函计算很难给出准确的带隙值,计算结果与实验值之差往往达到50%.分析得知,本文计算出的氧缺陷发光峰位与实验观测到的峰位大致吻合,因此将未掺杂 $SrSO_4$ 荧光归于 $SrSO_4$ 中的氧缺陷发光.另一方面,从图3(b)中可以看出,在掺杂二价铈与三价铈后 $SrSO_4$ 的荧光强度远强于氧缺陷发光的强度.

基于局域密度近似的密度泛函理论,分别计算了含有铈空位和硫空位 $SrSO_4$ 的能带结构,确定了铈空位和硫空位的缺陷能级.虽然采用密度泛函理论计算的结果与实验结果往往差别较大,但是可以根据计算结果可以初步确定图3(a)中未掺杂 $SrSO_4$ 的荧光谱是由 $SrSO_4$ 中的氧缺陷而引起的发光,并为进一步研究稀土掺杂 $SrSO_4$ 的发光机理提供重要的理论依据,为以后寻找更好的计算方法积累了经验.

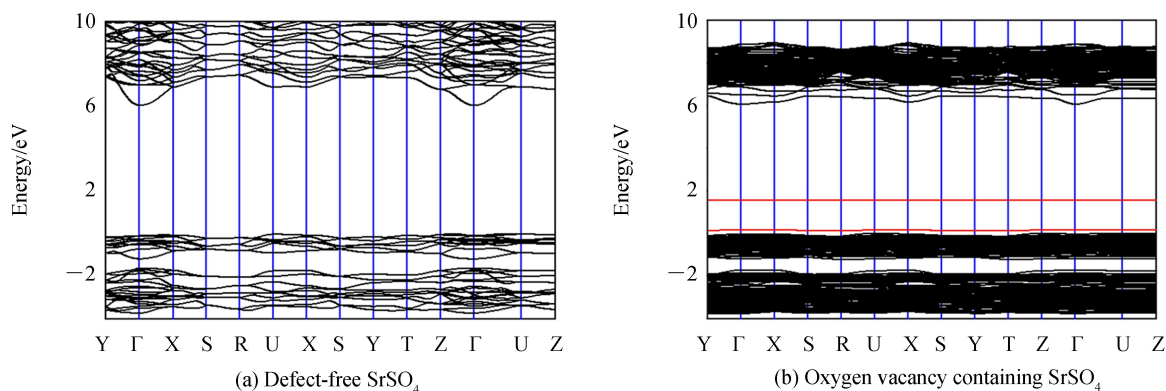


图5 不含缺陷 $SrSO_4$ 的能带结构和含有氧缺陷 $SrSO_4$ 的能带结构

Fig.5 Band structures of perfect $SrSO_4$ and oxygen vacancy containing $SrSO_4$

图6给出了二价铈与三价铈共掺杂 $SrSO_4$ 的发光机理示意图.在用化学共沉淀法制备 $SrSO_4$ 荧光粉中,虽然只用了三价铈离子作为唯一的掺杂剂,但是有部分三价铈得到了氧负离子所给予的电子而在反应过程中被还原成二价铈.由于三价铈离子的半径为94.7 pm,二价铈离子的半径为117 pm,而二价铈离子的半径为118 pm,且六价硫离子的半径为43 pm,故二价铈与三价铈离子仅有可能替代铈离子对 $SrSO_4$ 进行有效地掺杂.一旦二价铈离子和三价铈离子替代了 $SrSO_4$ 晶格中的铈离子,它们就会在 $SrSO_4$ 晶体的带隙中引入各自的杂质能级.如图6所示,二价铈离子在 $SrSO_4$ 晶体中产生杂质能级,其基态的电子组态为 $4f^7$,光谱项为 $^8S_{7/2}$,而激发态的电子组态为 $4f^6 5d^1$.在325 nm紫外光的激发下,含有二价铈离子的宿主材料 $SrSO_4$ 吸收了一部分能量产生激发,使位于基态的电子携带着能量转移到激发态中.由于处于激发态的电子为不稳定状态,位于高能级上的电子通过向辐射跃迁失去能量,并与低能级上的空穴发生复合.故二价铈离子由组态 $4f^6 5d^1$ 到组态 $4f^7$ 的辐射跃迁就产生了峰位在379 nm的荧光发射.对于没有被还原的三价铈离子,电子从激发态 5D_1 到 7F_0 、 7F_1 和 7F_2 的辐射跃迁而与低能级上的空穴发生复合,从而产生峰位于575、591和612 nm的红

光发射,与三价铕离子单掺杂的 SrSO_4 所发出的红光不同,也与二价铕单掺杂的 SrSO_4 所发出的紫光不同,二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 微晶能同时发出红光与紫光,该红光与紫光混合则产生了绛红色的荧光.与 SrSO_4 作为热释光材料相比,实验所用的激发光源不是 α 、 β 和 γ 等高能射线而是紫外光,故二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 可做为半导体照明用的绛红色荧光粉.

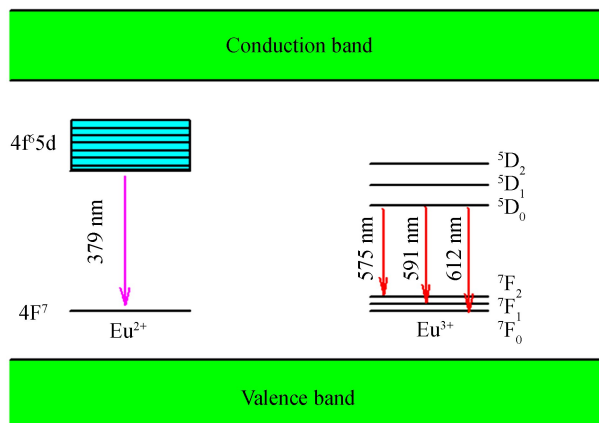


图6 二价与三价铕共掺杂 SrSO_4 荧光粉的发光机理图

Fig.6 Schematic illustrations on the photoluminescent mechanism of bivalent and trivalent Eu co-doped SrSO_4 phosphors

3 结论

通过化学共沉淀法制备了二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 荧光粉体材料,利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对样品进行表征,发现 SrSO_4 荧光粉体材料的晶粒大小在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 左右,晶体生长完好,多呈截角八面体几何结构.对样品的光致发光研究表明:二价与三价铕共掺杂的 SrSO_4 微晶在 $325\ \text{nm}$ 的紫外光激发下能发射很强的绛红色荧光,其光致发光谱由一个位于 $379\ \text{nm}$ 的宽发光带和位于 575 、 591 和 $612\ \text{nm}$ 的三个窄发光带组成.位于 $379\ \text{nm}$ 的宽发光带是由 SrSO_4 微晶中的二价铕发光中心从 $4f^6 5d^1$ 到 $4f_7$ 的跃迁产生的,而三个红色窄发光带分别来自三价铕离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁.基于局域密度近似的密度泛函理论,计算了 SrSO_4 的能带结构及其氧缺陷能级,讨论了二价铕与三价铕共掺杂 SrSO_4 的发光机理.实验表明二价铕与三价铕共掺杂的 SrSO_4 能作为高效的绛红色荧光粉,在半导体照明领域具有广泛的应用前景.

参考文献

- [1] DXON R L, EKSTRAND K E. Thermoluminescence of rare earth activated CdSO_4 , SrSO_4 and BaSO_4 [J]. *Journal of Luminescence*, 1974, **8**(5): 383 - 390.
- [2] ATONE M S, MOHARIL S V, DHOPTA S M, et al. Synthesis and characterization of SrSO_4 : Mo, Tb thermoluminescent phosphor [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 1999, **174**(2): 521 - 526.
- [3] JAYASUDHA S, MADHUKUMAR K, NAIR C M K, et al. Structural characterization, thermoluminescence studies and kinetic parameters of SrSO_4 :Eu nanophosphors under X-ray and gamma excitations [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, **2016**, **155**: 21 - 27.
- [4] SARAEE K R E, KHARIEKY AA, ERFANI M. Synthesis, characterization and TL properties of SrSO_4 : Dy, Tb nanocrystalline phosphor [J]. *Journal of Rare Earth*, 2014, **32**(11): 1003 - 1009.
- [5] TANG QIANG, ZHANG Chun-xiang, LUO Da-ling, et al. Optically stimulated luminescence in SrSO_4 :Eu phosphors [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(1): 64-69.
唐强,张纯祥,梁宝鑫,等. SrSO_4 :Eu 磷光体的光释光特性 [J]. *物理学报*, 2005, **54**(1): 64-69.
- [6] AMIRYAN A M, GURVIEH A M, KATOMINA R V, et al. Recombination processes and emission spectrum of terbium in oxysulfides [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1978, **27** (3): 1159 - 1162.
- [7] XIONG G, WU P F, CHAN W K, et al. Effect of γ -ray irradiation on structures and luminescent properties of nanocrystalline MSO_4 : $x\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**(1): 115 - 121.
- [8] ZHAI B G, MA Q L, HUANG Y M. Instability of the characteristic emissions of dopant Tb in ZnO hexagonal pyramids [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46**(2): 947 - 954.
- [9] ZHAI B G, HUANG Y M. Green photoluminescence and afterglow of Tb doped SrAl_2O_4 [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, **52**(4): 1813 - 1822.

- [10] HU Rong-xuan, WANG Hui-yun, ZHENG Tong, *et al.* Influence of Gd^{3+} doping on the upconversion luminescence properties of $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(1): 20-26.
胡荣璇,王慧云,郑彤,等. Gd^{3+} 掺杂对 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}/Er^{3+}$ 纳米材料上转换荧光性能的影响[J]. 发光学报, 2015, 36(1): 20-26.
- [11] ZHANG Peng, LI Da-guang, LIU Shi-hu, *et al.* UV Upconversion luminescence of Gd^{3+} in Yb/Tm/Gd doped Y_2O_3 microcrystals [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(8): 893-897.
张鹏,李大光,刘世虎,等. Gd^{3+},Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 微晶中 Gd^{3+} 离子的紫外上转换发光及其增强的研究[J]. 发光学报 2015, 36(8): 893-897.
- [12] ZHAI B G, MA Q L, XIONG R, *et al.* Blue-green afterglow of $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$ phosphors[J]. *Material Research Bulletin*, 2016, 75(4): 1 - 6.
- [13] ZHAI BG, YANG L, MA Q L, *et al.* Mechanism of the prolongation of the green afterglow of $SrAl_2O_4:Dy^{3+}$ caused by the use of H_3BO_3 flux[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 181: 78 - 87.
- [14] ZHAI B G, MA Q L, HUANG Y M. Effect of sol-gel combustion temperature on the luminescent properties of trivalentDy doped $SrAl_2O_4$ [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5830 - 5835.
- [15] DI Q, HAN L, XU Q, *et al.* Hydrothermal approach for the shape-selective $SrSO_4:Eu^{2+}$ microcrystals and its luminescence properties[J]. *Applied Physics A*, 2015, 118(3): 961 - 966.
- [16] PALAN C B, BAJAJ N S, OMANWAR S K. Elementary results on the dosimetric properties of $SrSO_4:Eu^{2+}$ phosphor [J]. *Physics and Mathematics*, 2015, 1(4): 410 - 416.
- [17] SUN J Y, SUN G C XUE B, *et al.* Synthesis and formation process of $SrSO_4:Sm^{3+}$ phosphors with hierarchical structures and its electron trapping luminescence properties[J]. *Journal of Alloys And Compounds*, 2013, 574(48): 560 - 564.
- [18] YAMASHITA N, HAMADA T, TAKASA M. *et al.* Photoluminescence and thermoluminescence of $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ and $BaSO_4$ powder phosphors activated with Tb^{3+} [J]. *The Japan Society of Applied Physics*, 2001, 40(12): 6732 - 6736.
- [19] SUN J Y, SUN R D, SUN Z G, *et al.* Facile room temperature morphology-controlled synthesis of $SrSO_4$ microcrystals [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(3): 1111 - 1116.
- [20] GAO Y, SUN Y D, ZHOU H F, *et al.* Effect of Eu^{3+} doping on the structural and photoluminescence properties of cubic $CaCO_3$ [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2015, 203: 52 - 58.
- [21] HU Z W, ZHANG C Y, LI Y, *et al.* First-principles study of structural, electronic, optical and bonding properties of celestine, $SrSO_4$ [J]. *Solid State Communications*, 2013, 158(3): 5 - 8.