

二价铕离子掺杂碱土金属硫代铝酸盐电子 振动耦合参量与发光特性

张东璞, 薛 唯, 喻志农*, 章 婷, 蒋玉蓉, 冷 健, 孔祥君

北京理工大学光电学院, 北京 100081

摘 要 为了获得高效的蓝色和绿色的电致发光材料, 对 Eu^{2+} 掺杂的碱土金属硫代铝酸盐电子振动耦合参量与发光特性的关系进行了深入研究。首先简述了用于 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料发光性能评估的位形坐标模型并引入各评估参量; 其次结合材料的晶体结构对 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料的光致发光和电致发光性能进行了比较和分析; 最后, 通过材料的 PL 光谱曲线计算出材料的特征能量和两个比值因子参量的值, 从而得到对 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 发光材料的量化比较。根据评估结果和其 CIE1931 色坐标的比较, 可以认为 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 较适合于作为蓝色和绿色发光材料。由于可以使发射峰发生移动, 镁、锶的硫代铝酸盐可以作为复合硫代铝酸盐发光材料使用。

关键词 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$; 发光特性; 晶体结构

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0335-05

引 言

二价铕离子掺杂碱土金属硫代铝酸盐 ($\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 是近些年发展起来的新型可见光发光材料^[1]。由于使用二价稀土金属离子 Eu^{2+} 进行掺杂形成有效的可由激发的 $5d$ 能级向 $4f$ 能级转移能量的发光中心, $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光时的量子产额和发光效率得到了有效的提高, 并使其吸收光谱和发射光谱的范围扩大到了可见光波段, 从而使得其在场发射显示器 (FED)、固态照明用波长可转换发光二极管 (LEDs)、特别是无机电致发光显示器件等发光器件和显示器件方面有着非常大的发展潜力和广阔的应用前景。例如, $\text{CaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种很好的绿色发光材料^[2], 而 $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 已经被用于 PC 用 LED 显示器^[3], $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料更是公认的性能最好的蓝色无机电致发光材料^[4,5]。 Eu^{2+} 辐射光谱由对应于 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁的较宽能带组成。由于其辐射谱峰的位置由 Eu^{2+} 的所处环境决定, 因此光辐射的能量实际上是由发光材料主体物质晶体中 M^{II} 元素的种类来决定的。通常情况下, 几乎所有的发光材料在被激发至激发态后均会表现出一定程度的弛豫。而就被掺杂的材料主体物质而言, 掺杂离子

和周围的晶格之间的相互作用是相当大的, 从而导致了相当大的 Stokes 位移的出现。因此, 精确掌握 Stokes 位移的情况对于深入理解发光机理和改善材料的发光特性是非常重要的。同时, 通过对 Stokes 位移以及其他电子振动耦合参量的计算, 可以有效地研究 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光时的发光中心与材料晶格间的电子振动耦合作用, 从而预测发光中心在基态和激发态之间的能量跃迁, 评估发光材料的发光性能。这些, 对于深入研究 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料的发光机理, 改变和提高 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料粉末或薄膜的发光特性是很有帮助的^[6]。

本文首先引入了关于 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料 $4f \rightarrow 5d$ 发光跃迁过程中电子振动耦合作用的位形坐标模型, 以其作为对 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料发光性能进行评估的基础, 并在位形坐标系统下简述了 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料的 $4f \rightarrow 5d$ 发光跃迁过程, 从而得到了基于位形坐标模型和材料发光光谱对 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 发光性能进行评估的各评估参量。其次, 本文对 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 发光材料的发光性能进行了分析, 并结合 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料的晶体结构对 Mg, Ca, Sr, Ba 的硫代铝酸盐的光致发光 (PL) 光谱和电致发光 (EL) 光谱的变化规律进行了深入探讨。最后, 通过分析有关材料的激发和辐射光谱, 本文计算了室温下 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 材料的 Stokes 位移和

收稿日期: 2010-04-15, 修订日期: 2010-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10904002) 和北京市自然科学基金项目 (3063022) 资助

作者简介: 张东璞, 1983 年生, 北京理工大学光电学院博士生 e-mail: zhangdongpu@163.com

* 通讯联系人 e-mail: znyu@bit.edu.cn

其他评估参量的数值,并基于所得的计算结果数据对 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 材料发光性能进行了量化分析和评价。

1 位形坐标模型和评估参量

1.1 位形坐标模型

位形坐标模型通常用于解释局部发光中心的光学特性,以及晶格振动对其光学特性的影响。在该模型中,通常使用发光中心离子以及距离发光中心离子最近邻的相关离子对分析进行简化。对于大多数情况来说,可以认为这些离子相对独立而忽略距离其更远的离子对这些离子的各种影响。因此,大量的晶格振动模式可以用少数几种模式来近似描述,或者用几种特定的简正坐标的组合来描述。这些简正坐标被称为“位形坐标”。基于势能曲线,位形坐标模型解释了局部发光中心的光学性质。每条势能曲线代表了粒子在基态或激发态的总能量。该能量是位形坐标的函数,而总能量是电子和离子能量的总和。

图 1 是位形坐标系示意图。该图描述了包括吸收和辐射在内的粒子跃迁路径。图中的两条抛物线代表了掺入发光材料主体物质中的掺杂元素的电子能量和“主体物质—掺杂元素”系统的晶格振动能量的耦合。在吸收过程中($A \rightarrow B$),电子最初位于其平衡基态,对应于位形坐标 Q_{g0} ,受到对应于一个位形坐标常量的能量而垂直激发到达非平衡激发态,即在整个光学过程中,发光中心近似地位于同一位置。该垂直激发过程符合“Born-Oppenheimer”绝热近似过程。其有时也可以参考“Franck-Condon”原理,该原理认为由于相对于电子,晶格离子的质量要远大于电子质量,故电子跃迁要比晶格振动运动要快的多^[7,8]。因为原子核的质量是电子质量的 $10^3 \sim 10^5$ 倍,可以认为该近似相当合理。在 0 K 下,光学吸收过程产生于基态的平衡位置,如箭头 $A \rightarrow B$ 所示。一个受激电子通过产生晶格振动而失去能量的几率是 $10^{12} \sim 10^{13} s^{-1}$ 。随后,在一个远大于光学吸收所需时间的过程中,处于非平衡激发态的电子通过放热到达代表平衡激发态的位形坐标 Q_{e0} 处($B \rightarrow C$),同时向晶格以热能形式释放弛豫能量 E_r 。

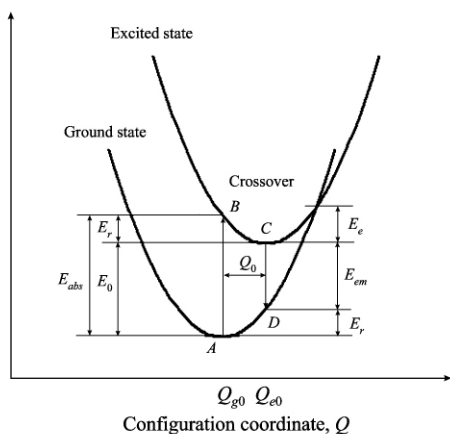


Fig 1 Classical configuration coordinate diagram illustrating phosphor absorption ($A \rightarrow B$) and emission ($C \rightarrow D$) processes between a ground state and an excited state

辐射过程是一个与激发过程相逆的过程,由平衡激发态垂直陷落至非平衡基态($C \rightarrow D$),随即弛豫回到平衡基态位置($D \rightarrow A$),从而完成一个发光周期。

1.2 评估参量

Wager 于 2008 年通过研究获得了一套基于位形坐标模型的适合于电致发光和冷阴极射线发光材料评估的方法^[9]。对于镧系元素离子掺杂的碱土金属硫代铝酸盐发光薄膜,发光通常是基于镧系元素离子的 $4f^n 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁。两个振动峰之间的带隙等于 $4f^7$ 电子基态的平均晶格声子能量。因此,Stokes 能量,弛豫能量,零声子能量和激活能量以及两个比值因子参数 dexter-klick-russel(DKR)因子和发光材料品质因数共同构成了发光材料评估体系。表 1 列出了各评估参量的详细情况。在 Wager 的评估步骤中,辐射能量通常是取辐射光谱的峰值位置所在值。通常情况下,光谱的形状是不规则的,因而获得精确的 E_{em} 数值是不容易的。式(6)可以用于拟合辐射光谱并确定辐射能量 E_{em} ^[6]。

$$W(n) = \frac{e^{-S} S^n}{n!} \left[1 + S^2 \frac{1}{n+1} e^{-\frac{2n}{T}} \right] \quad (6)$$

在该式中, S 是表征跃迁过程中所发射的声子数量的 Huang-Rhys 因子。在温度 $T=0$ K 时,可以得到如下的简化形式

$$W_{n0} = S^n \frac{e^{-S}}{n!} \quad (7)$$

通常,式(6)中的前一部分符合 Poisson 分布,可以考虑用于描述辐射带的形状。因此,式(7)可以用于拟合辐射光谱并确定辐射光谱的辐射能量。

Table 1 Assessment parameters and formulas

评估参量	计算方法及公式
Stokes 能量	$E_{stokes} = E_{abs} - E_{em}$ (1)
零声子能量	激发光谱和拟合后的辐射光谱的交点处的坐标
弛豫能量	$E_r = E_0 - E_{em} = E_{abs} - E_0 = E_{stokes} / 2$ (2)
激活能量	$E_a = (E_0 - E_r) / (4E_r)$ (3)
DKR 因子	$\Delta = E_r / E_{abs}$ (4)
品质因数	$\Phi = 27E_a E_{stokes}^2 / (2E_{abs}^3)$ (5)

2 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 材料的发光特性

掺 Eu^{2+} 的发光层由于 $f \rightarrow d$ 跃迁而展现出宽辐射光谱的性质。 Eu^{2+} 的 $5d$ 轨道与发光材料主体物质发生作用。因此,由 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁产生的辐射谱峰向近紫外或者近红外移动取决于发光材料主体物质。随着其受晶格影响强度的增加,辐射带向长波方向移动。

在 $M^{II} Al_2 S_4$ 化合物中, Eu^{2+} 取代了 M^{II2+} , Eu^{2+} $5d$ 轨道的分裂取决于 M^{II} 和 Al 元素。通常来说, Eu^{2+} $5d$ 轨道的分裂随着 M^{II} 元素原子尺寸的减小而增加。这些规律取决于 Eu^{2+} 和 S^{2-} 之间化学键的类型。离 Eu^{2+} 最近的是 S^{2-} , 其次是 Al^{3+} 。由于 M^{II} 的不同, Eu^{2+} 和 S^{2-} 之间的键长也不同。 M^{II2+} 和 S^{2-} 之间键长的关系是 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ 。因此,随着替代的 M^{II2+} 直径的减小, $Eu^{2+} - S^{2-}$ 之间化学键的离子性变弱。

$M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 的光致发光 (PL) 光谱如图 2 所示^[10, 11]。Ba, Sr, Ca 和 Mg 的硫代铝酸盐的辐射峰值分别是 473, 496, 516 和 500 nm。通常情况下, 所有的 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 的辐射谱由两个辐射峰组成, 分别是高能峰和低能峰。宽带的激发使得辐射峰与不同的能量相对应, 高能量的辐射峰是由发光材料主体(碱土金属硫代铝酸盐)的价带和导带间的跃迁引起的。低能量辐射峰的产生可归因于 Eu^{2+} 离子的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁。除了 $MgAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 以外, 其他 Eu^{2+} 掺杂硫代铝酸盐发光材料的 PL 光谱的峰值波长取决于碱土金属离子的尺寸。因为共价键和电子云重排效果有效地降低了 Eu^{2+} 的 5d 轨道的能带重心, 使得 Eu^{2+} 的辐射峰值展现出按照由 $BaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$, $SrAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 到 $CaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 的顺序变化时辐射波长红移的特征。相同的现象在电致发光特性中也有所体现。表 2 中列出了以上三种材料电致发光的辐射峰值^[12-14]。该结果可归因于受到不同的发光材料主体物质的晶格结构的影响。在 Ca, Sr 和 Ba 的硫代铝酸盐的晶体中, AlS_4 四面体形成组合体结构并由这些组合体结构构成了二维的或三维的 Al—S 环形网络^[4]。 $CaAl_2 S_4$ 和 $SrAl_2 S_4$ 晶体包含多层共顶点或共边的四面体结构^[15, 16]。在 $BaAl_2 S_4$ 晶体中, 三维网状结构是由 6 个或 14 个共顶点四面体组成的环状结构构成^[17]。在碱土金属硫代铝酸盐晶体中, 碱土金属粒子占据了不同的位置。他们在晶体中的坐标分别如下: $CaAl_2 S_4$ 和 $SrAl_2 S_4$ 是 8, 8, 8; $BaAl_2 S_4$ 是 6, 12。然而, $MgAl_2 S_4$ 材料结晶形成橄榄石结构^[18]。其中, 三分之一的阳离子位于四面体的顶点位置, 三分之二在密集的硫八面体结构中。Mg 阳离子在晶体中的坐标只有 6。由于 Mg 和 Al 在元素周期表中是相邻元素, 原子半径较接近, 所以其结构与其他碱土金属硫代铝酸盐有一定区别, 因而形成如上所述的结构, 导致 $MgAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 的发光特性与其他的 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 发光材料有所不同。

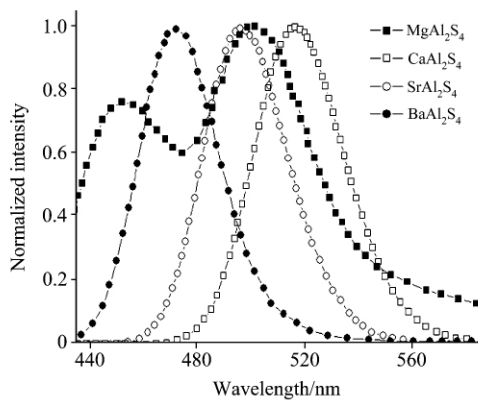


Fig 2 Photoluminescence (PL) spectra of $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$

Table 2 EL emission peaks of $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$

Materials	Peak/nm	Materials	Peak/nm
$MgAl_2 S_4$	499	α - $BaAl_2 S_4$	472
$CaAl_2 S_4$	516	β - $BaAl_2 S_4$	474
$SrAl_2 S_4$	494		

3 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 发光材料的评估

前文分析了 $M^{II} Al_2 S_4$ 材料的晶体结构和发光特性, 给出了 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 材料的典型光致发光和电致发光的数据。以下本文将根据电子振动耦合参量和位形坐标模型结合从前文获得的数据对不同种类的 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 材料的发光性能进行量化的分析。 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 材料发光层的评估过程可以概括如下: ①测量 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 发光材料激发光谱和 PL 辐射光谱; ②寻找两条光谱(辐射和激发光谱)曲线交点的位置, 这个位置对应的值是零声子能量 E_0 ; ③通过式(7)对辐射光谱曲线进行拟合, 拟合后曲线的顶点所对应的能量作为发射能量 E_{em} 。同时, 在式(7)中的参数 s 和 n 作为拟合参量也同时确定; ④由于辐射光谱和激发谱的镜像关系, 辐射光谱的镜像与激发光谱的低能端谱线相吻合。使用辐射谱峰的峰值计算出辐射能带的高能端, 从而通过镜像关系获得激发光谱的低能端, 将其谱峰值记做吸收能量 E_{abs} ; ⑤通过式(1)–(5)依次计算出 E_{Stokes} , E_g , E_r , E_a , Λ , Φ 等参量的数值; ⑥材料的参量 Φ 的数值越接近 1, 说明该种材料发光特性越好。

表 3 所示的是通过以上步骤计算出的有关 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 发光材料各能量的数据。首先观察 Stokes 能量的变化趋势, 性能较好的发光材料的 Stokes 能量较高, 如 $E_{Stokes} \geq 0.7$ eV。表 3 中除 $MgAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 之外, $BaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 和 $CaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 都有较高的 Stokes 能量, 它们的值都大于 0.7 eV。 $SrAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 的 Stokes 能量与 Ba 和 Ca 的 Eu^{2+} 掺杂硫代铝酸盐相比较低。其次, 在 DKR 定则中, 高效的发光材料的 Λ 值通常小于 0.25, 即通过位形坐标图来反映出存在于发光材料中电子振动耦合的强弱。表 3 中的发光材料均满足该定则。此外, 考虑到先前得到的获得最优值的约束条件 $E_{em} = 2/3 E_{abs}$ 或 $E_{em} = 2 E_{Stokes}$, 即 $\Lambda = 1/6$, 因而发光材料中拥有较高的 Λ 值并且同时满足小于 1/6 (约为 16.67×10^{-2}) 条件的是较好的发光材料。因此, 除 $MgAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 外其他的 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 发光材料的发光性能表现为 $BaAl_2 S_4 : Eu^{2+} > CaAl_2 S_4 : Eu^{2+} > SrAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 。品质因数 (Φ) 作为最终评价参量, 表明了最终的评估及比较的结果: $BaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 表现出最佳的发光性能, 发光性能的顺序与 E_{Stokes} 和 Λ 的比较结果顺序相一致。该评估结果可以由 $M^{II} Al_2 S_4 : Eu^{2+}$ 发光材料的 CIE 色坐标比较体现出来。如图 3 所示, $BaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 表现出纯蓝光的发光特性, 其 CIE 色坐标是 ($x = 0.129, y = 0.122$)。作为绿色的发光材料, $CaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 展现出了最佳的色坐标 ($x = 0.158, y = 0.65$)。 $SrAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 表现出色纯度较低的发光特性, 其特征辐射的 CIE 坐标是 ($x = 0.116, y = 0.374$), 位于 CIE1931 色品图的蓝绿色区域。 $MgAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 的特征辐射谱峰有两个, 分别位于 460 和 500 nm 附近。尽管 500 nm 的辐射峰在表 3 中表现出更高的 Λ 和 Φ 的值, 而另一个辐射峰却表现出很差的性能。因此其总体发光性能不如 $BaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 和 $CaAl_2 S_4 : Eu^{2+}$ 两种材料。其 CIE 色坐标 ($x = 0.155, y = 0.27$) 在 CIE1931 色品图中位于蓝绿色的位置, 不在纯蓝或

者纯绿的区域。

Table 3 Phosphor assessment of $M^{II}Al_2S_4 : Eu^{2+}$

$M^{II}Al_2S_4 : Eu^{2+}$	E_{em} /eV	E_{abs} /eV	E_{stokes} /eV	Δ /($\times 10^{-2}$)	Φ /%
$MgAl_2S_4 : Eu^{2+}$	2.486 0	3.405 5	0.919 5	13.50	97.12
$SrAl_2S_4 : Eu^{2+}$	2.486 0	2.702 2	0.216 2	4.00	45.71
$CaAl_2S_4 : Eu^{2+}$	2.408 9	3.146 8	0.737 9	11.72	92.75
$SrAl_2S_4 : Eu^{2+}$	2.506 0	3.146 8	0.640 8	10.18	87.17
$BaAl_2S_4 : Eu^{2+}$	2.627 9				

4 结 论

本文对二价钡离子掺杂的碱土金属硫代铝酸盐进行了深入探讨。通过研究 $M^{II}Al_2S_4 : Eu^{2+}$ 的发光特性, 包括 PL 和 EL 发光特性, 发现除 $MgAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 外, 其他几种材料的发光峰值的波长从高到低的顺序是 $CaAl_2S_4 : Eu^{2+} \rightarrow SrAl_2S_4 : Eu^{2+} \rightarrow BaAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 。由于镁和铝在元素周期表中直接相邻, $MgAl_2S_4$ 的晶体结构和发光性能与其他碱土金属硫代铝酸盐不同, 其辐射谱峰位于 $CaAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 和 $SrAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 谱峰之间。本文还利用 Δ 和 Φ 参量对发光材料的性能进行了研究。根据计算结果, $BaAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 和 $CaAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 的发光性能优于 $SrAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 。用 CIE1931 色品图进行验证分析后得知, $BaAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 和 $CaAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 两种材料是分别拥有较高的蓝色和绿色色纯度的发光材料, 而 $MgAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 和 $SrAl_2S_4 : Eu^{2+}$ 在 CIE1931 色品图中位于蓝绿色的范围内。因此, 镁和锶的硫代铝酸盐可能

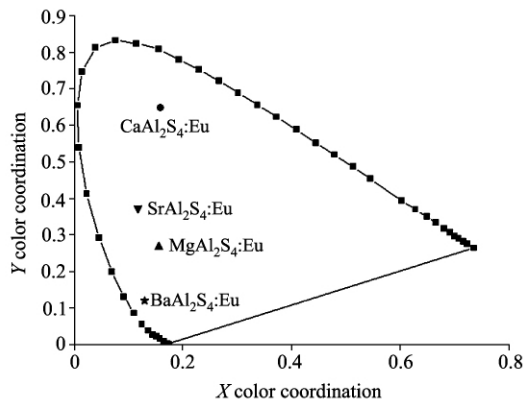


Fig 3 Color coordination of $M^{II}Al_2S_4 : Eu^{2+}$ in CIE1931 chromaticity diagram

不适合单独作为发光材料使用。然而, 镁和锶的硫代铝酸盐具有能够导致发光材料辐射峰值移动的特性, 可以改变复合硫代铝酸盐发光材料, 如 $Mg_xCa_{1-x}Al_2S_4 : Eu^{2+}$, $Ca_xSr_{1-x}Al_2S_4 : Eu^{2+}$, $Mg_xBa_{1-x}Al_2S_4 : Eu^{2+}$ 等材料的部分发光特性。此外, 二价钡离子掺杂的锶的硫化物 ($SrS : Eu$) 在光存储领域也有着广泛的应用^[19]。在接下来的工作中, 将进一步开展对钡掺杂复合硫代铝酸盐发光材料的深入研究, 以获得性能更高的发光材料; 同时, 考虑到 $M^{II}Al_2S_4 : Eu^{2+}$ 材料与稀土金属掺杂的碱土金属硫化物 ($M^{II}S : Eu^{2+}$) 同属于具有较宽带隙的 II—VI 族半导体化合物, 今后将在存储型光响应材料方面进一步对二价钡离子掺杂的碱土金属硫代铝酸盐进行相关研究。

References

- [1] Donohue P C, Hanlon J E. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(1): 137.
- [2] Van Haecke J E, Smet P F, Poelman D. Journal of Luminescence, 2007, 126: 508.
- [3] Yu Rui-jin, Wang Jing, Zhang Xin-min, et al. Chemistry Letters, 2008, 37(4): 410.
- [4] Le Thi K T, Garcia A, Guillen F, et al. Material Science and Engineering B, 1992, 14(4): 393.
- [5] Miura N, Kawanishi M, Matsumoto H, et al. Japanese Journal of Applied Physics Part 2, 1999, 38: 1291.
- [6] Nazarov M, Tsukerblat B, Noh D Y. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 2605.
- [7] Shionoya S, Yen W M. Phosphor Handbook, Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.
- [8] Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Materials, Berlin: Spinger, 1994.
- [9] Wager J F. Journal of Luminescence, 2008, 128: 1851.
- [10] Cheong D, Nakua A, Belluz P D B. 2002 SID International Symposium Digest of Technical Papers. USA, Palisades Convention Management Inc, 2002. 105.
- [11] Yu Rui-jin, Wang Jing, Zhang Mei, et al. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(10): J290.
- [12] ZHANG Dong-pu, YU Zhi-nong, XUE Wei, et al. Journal of Rare Earths, 2010, 28(2): 185.
- [13] Miura N. 2004 SID International Symposium Digest of Technical Papers. USA, Palisades Convention Management Inc, 2004. 1142.
- [14] Liu G, Acchione J. 2006 SID International Symposium Digest of Technical Papers. USA, Palisades Convention Management Inc, 2006. 1308.
- [15] Eisenmann B, Jakowski M, Klee W, et al. Revue de Chimie Minérale, 1983, 20: 255.
- [16] Oh S K, Kim W T, Cho E J, et al. Journal of the Korean Physical Society, 1997, 31: 677.
- [17] Eisenmann B, Jakowski M, Schaefer H. Materials Research Bulletin, 1982, 17: 1169.
- [18] Eisenmann B, Jakowski M, Schaefer H. Materials Research Bulletin, 1984, 19: 77.
- [19] LIU Quan-sheng, ZHANG Xi-yan, BAI Zhao-hui, et al (刘全生, 张希艳, 柏朝晖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2009, 29(3): 769.

Vibronic Coupling Parameters and Luminescent Properties of Bivalent Europium Ion Doped Alkaline Earth Thioaluminates

ZHANG Dong-pu, XUE Wei, YU Zhi-nong*, ZHANG Ting, JIANG Yu-rong, LENG Jian, KONG Xiang-jun
School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract To obtain blue and green electroluminescent phosphor of high efficiency, vibronic coupling parameters and luminescent properties of $M^{II}Al_2S_4:Eu$ materials were researched. Configuration coordinate model, which is the base of assessment, was introduced and assessing parameters were listed firstly. Photoluminescent (PL) and electroluminescent (EL) properties of $M^{II}Al_2S_4:Eu$ were compared and analyzed by the PL and EL spectra. Additionally, performances of $M^{II}Al_2S_4:Eu$ phosphor materials were evaluated with the calculation of characteristic energy and unitless factors by PL spectra. According to the result of assessment and the comparison of CIE1931 color coordinates, it can be concluded that $BaAl_2S_4:Eu$ and $CaAl_2S_4:Eu$ are suitable for blue and green emitting phosphor. Mg and Sr thioaluminates can be used as parts of complex thioaluminate phosphors because they can shift the emission peaks.

Keywords $M^{II}Al_2S_4:Eu$; Luminescence Properties; Crystal structure

(Received Apr. 15, 2010; accepted Jul. 18, 2010)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们,本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来,进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法,决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇,在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

1. 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件,请您不要投稿。

作者在投稿后,将会收到缴纳的审稿费通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在 10 天之内没有收到你的审稿费,被视为自动放弃,本刊不再受理。汇款时,请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息,以便准确寄回发票。

汇款方式(在附言里写明审稿费):

邮局汇款:北京市海淀区学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社(收)

邮政编码:100081 联系电话:010-62181070, 62182998

电子邮箱: chngpaxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日