

文章编号: 1006-7329(2000)04-0092-03

长余辉发光材料特性探讨

19
92-94

万体智, 汤玲
(重庆建筑大学 测试分析中心, 重庆 400045)

TB39
069

摘要: 用燃烧法在 600 C 合成了铝酸铈镨磷光体和掺 Ba²⁺、Dy³⁺ 杂质阳离子的铝酸铈镨磷光体, 实验结果表明, 掺 Dy³⁺ 离子的磷光体具有更长的余辉发光时间, 并对发光材料与长余辉发光材料的发光特性进行了讨论。

关键词: 磷光材料; 长余辉; 磷光体 *发光材料*

中图分类号: O69

文献标识码: A

Eu²⁺ 激活的铝酸盐、焦磷酸盐、卤磷酸盐是一类已得到广泛应用的高效稀土发光材料, 这类发光材料中, 其余辉时间均较短(微秒至数秒), 铝酸铈镨磷光体可吸收阳光和灯光等, 发射出可见光。1993 年松沢隆嗣^[1]等较详细研究了 SrAl₂O₄: Eu 长余辉材料的应用特性, 得出了这一材料的发光衰减符合 $I=ct^{-n}$ ($n=1.10$) 公式, 余辉时间在 2 000 分以上时, 发光亮度仍可达到人眼辨认的水平等主要结果。由于铝酸铈盐作为长余辉材料在发光强度和发光时间上优于传统 ZnS 余辉材料, 这类材料有望应用于电子工业、建筑装饰和标志材料等, 其研究和应用范围不断扩大。

在铝酸铈镨磷光体中, 作为激活剂的二价镨离子(Eu²⁺)的发光是 4f⁶5d-4f⁷(⁸S_{7/2}) 跃迁引起的, 由于 5d 电子处于没有屏蔽的外层裸露状态, 除了其发光光谱呈带状, 发光峰值随晶体场变化大外, 余辉发光时间衰减通常很快, 余辉时间较短。热释光谱实验证明, 磷光体中存在电子陷阱^[2]。一般认为: 磷光体余辉发光机理^[3]是由于磷光体的许多导带中的电子被陷阱能级俘获, 在激发光停止后, 陷阱中的电子在热扰动下缓慢地释放到导带, 然后与空穴复合激发 Eu²⁺, 导致 Eu²⁺ 发出余辉光。

为了提高余辉材料的发光强度和延长余辉时间, 在铝酸铈镨磷光体中掺入杂质离子提高发光强度和余辉时间。本文通过在铝酸铈镨磷光体中分别掺入 Ba²⁺ 离子和 Dy³⁺ 离子, 制备了余辉时间超过 24 h 的铝酸铈镨磷光体长余辉材料, 并对发光材料与长余辉发光材料的一些特性进行了初步探讨。

1 样品制备及光谱测定

Eu₂O₃、Dy₂O₃ 均为“荧光级”试剂、Sr(NO₃)₂、Ba(NO₃)₂、Al(NO₃)₃·9H₂O、尿素、硼酸均为分析纯级试剂。将 Sr(NO₃)₂、Al(NO₃)₃·9H₂O、Ba(NO₃)₂ 和 Eu₂O₃、Dy₂O₃ 的硝酸溶液按一定比例混合, 再加入适量尿素和硼酸, 置于瓷坩锅中, 移入已预先加至 500 °C~900 °C 的马弗炉中, 可观察到作为氧化剂的硝酸盐和作为还原剂的尿素迅速发生反应, 进而发生燃烧, 并逸出大量气体, 得到泡沫状产物, 整个过程仅需几分钟。产物取出后, 冷却磨细, 即得磷光体产品。磷光体的发射光谱、激发光谱用 SPF-500C 荧光光谱仪测定, 磷光体长余辉特性是停止激发光照射后, 用光谱仪测定磷光体最强发射峰位值强度随时间衰减的变化曲线。

* 收稿日期: 1999-10-12

作者简介: 万体智(1963-), 男, 四川合江人, 工程师, 硕士, 主要从事仪器分析研究。

2 实验结果及讨论

图1是等量铝酸铈盐的激发光谱与发射光谱,图中激发光谱是通过改变激发波长,监测520 nm发射强度而测定的。而发射光谱则是用350 nm的近紫外光激发,检测不同发射波长的发光强度而测定的。图1中激发光谱有三个激发峰位,分别是324 nm,347 nm和388 nm,波长超过388 nm后,激发光谱曲线迅速下降,但在可见光区仍有一定吸收,说明一般的自然光,灯光均可以激发磷光体发射可见光。

图1发射光谱曲线可以看出,铝酸铈钨磷光体的发射光谱为宽带谱,其最大发射峰峰值波长为517 nm(绿色光)。比较铝酸铈钨(谱线1,4)铝酸铈钡钨(谱线2,5)及铝酸铈钨(谱线3,6)的激发光谱与发射光谱可知,铝酸铈钨的激发效率大于铝酸铈钡钨,远大于铝酸铈钨,三种磷光体材料均具有相似的激发光谱与发射光谱。

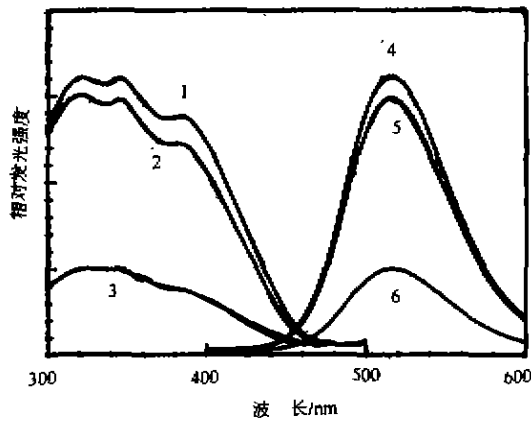


图1 铝酸铈盐的激发与发射光谱

- 1,4—铝酸铈钨激发与发射光谱
2,5—铝酸铈钡钨激发与发射光谱
3,6—铝酸铈钨激发与发射光谱

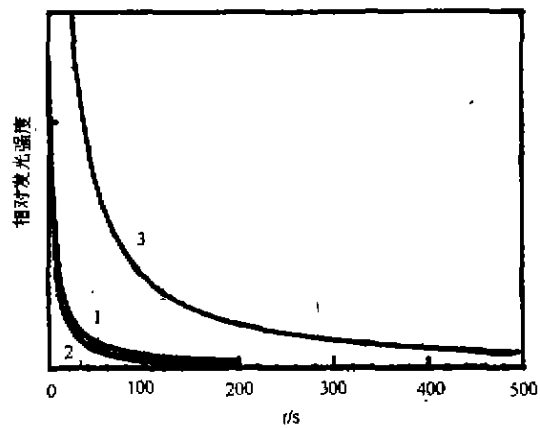


图2 铝酸铈盐的余辉发光曲线

- 1—铝酸铈钨
2—铝酸铈钡钨
3—铝酸铈钨

图2是等量铝酸铈盐的余辉发光曲线。图2表明了磷光体停止激发短时间(数十毫秒)后,三种磷光体的余辉光强度随时间的变化。由于受仪器检测条件所限制,图2仅示出500 s内磷光体的余辉光谱曲线。据作者观察,铝酸铈钨产生的余辉发光在黑暗环境中经过24 h后仍可用肉眼观察到,而铝酸铈钨、铝酸铈钡钨经过数十分钟后,完全“暗淡”无光。所以,铝酸铈钨是一种较铝酸铈钨更好的长余辉发光材料。

以上实验结果表明:

1) 具有极长余辉特性的铝酸铈钨磷光体的发光峰值、半宽度和用于瞬时激发—发光材料的铝酸铈钨及铝酸铈钡钨完全一致,说明这一材料中 Eu^{2+} 发光均是由 $5d-4f$ 跃迁所引起的。

2) 三种磷光体产品均具有一定的余辉性质,很明显,铝酸铈钨的长余辉性最好,而铝酸铈钨较差,而铝酸铈钡钨介于二者之间,但铝酸铈钨其瞬时激发—发光强度大。钡作为杂质掺入基质中,由于与Sr的价电子数相同,故为等电子杂质,按照固体理论,对等电子杂质,只有当杂质原子大小差异较大时,才能造成较大的晶体形变,从而形成杂质陷阱, Ba^{2+} 的离子半径与 Sr^{2+} 的离子半径相差不大,难以形成较大杂质陷阱,导致在发光性、长余辉性质上铝酸铈钨与铝酸铈钡钨的发光无多大差异。钨作为杂质掺入基质中,由于 Dy^{3+} 离子和 Eu^{2+} 离子、 Sr^{2+} 离子均不属于等电子杂质,其影响机理较为复杂,目前尚待进一步探讨。

除了钡、钨外,笔者还在铝酸铈钨中掺过Ca、Mg,其结果与铝酸铈钨中掺钡差别不大。

3) 掺入阳离子杂质后, Eu^{2+} 的激发光电子弛豫回到基态的过程受磷光晶体中电子陷阱能级深

浅的影响,其瞬时激发—发光与长余辉发光具有一定的联系,即电子陷阱能级深,驰豫过程慢,电子陷阱能级浅,则正好相反。铝酸锶铈瞬时激发—发光较强,相应地其余辉时间较短,铝酸锶铈虽然其激发—发光效率低,在激发光停止照射后,陷阱中的电子驰豫回到基态的过程慢,使得其余辉发光得以“细水长流”的方式释放。而铝酸锶钡正好介于二者之间。

3 小结

在铝酸锶铈磷光体材料中掺铈很少有报道。文中制备的铝酸锶铈的余辉发光时间超过 24 h。在发光强度和发光时间方面优于传统 ZnS 余辉材料和铝酸锶铈余辉材料(余辉时间数秒至数小时)。磷光体材料瞬时激发—发光与余辉发光二者往往不能同时兼顾,长余辉性强的发光材料其瞬时激发—发光性不一定强。所以,掺入合适的杂质离子提高发光强度和延长余辉发光是长余辉磷光材料研究的重点方向。

参考文献

- [1] 松沢隆嗣,等. 日本第 248 回萤光体同学会讲演予稿[R],1993
- [2] 浦鸿汀,袁莹,等. 铝酸锶铈类长余辉荧光涂料的研究[J]. 建筑材料学报,1999,2(1):64~68
- [3] 宋庆梅,等. 掺铈的铝酸锶铈磷光体的发光特性[J]. 复旦大学学报(自然科学版),1995,34(1):103~106
- [4] Abbruscato V. Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ [J]. J Electrochem Soc,1971,118(6):930~933

Study on the Luminescence of Long Persistence Phosphor Materials

WAN Ti-zhi, TANG Ling

(Analytical and Testing Center, Chongqing Jianzhu University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Ba doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ and Dy doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ phosphors have been synthesised rapidly at 500~900°C by combustion procedure. The results show that Dy^{+3} doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ phosphor materials have longer persistence phosphorescence than $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ phosphor. The luminescence characteristic of phosphor and long persistence phosphor materials has been discussed.

Keywords: phosphor material; long persistence; phosphors