

掺杂稀土 CaAl_2O_4 基发光材料的制备及其发光机制

Preparation of CaAl_2O_4 -based Long Afterglow Luminescent Material and its Luminescent Mechanism

林元华, 张中太, 唐子龙, 张 枫, 陈清明
(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

LIN Yuan-hua, ZHANG Zhong-tai, TANG Zi-long, ZHANG Feng, CHEN Qing-ming
(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 10084, China)

摘要: 用固相烧结法制备了亮度高、余辉时间长的 CaAl_2O_4 : Eu, RE (RE 为 Nd, Dy) 发光粉体材料, 并对其发光性能进行了研究。发光粉体的发射光谱表明, 其主发射峰均位于 440nm 左右。余辉衰减曲线证明其余辉衰减过程存在快速衰减和慢衰减两个过程。对于长余辉发光机制, 认为 Nd, Dy 的加入起到了陷阱能级作用, 从而延长了发光时间, 增强发光亮度。并且在此基质材料中, Nd 的陷阱深度比 Dy 的更合适, 因而 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 的发光性能要优于 CaAl_2O_4 : Eu, Dy。

关键词: 稀土; 钕; 镝; 长余辉; 发光材料

中图分类号: O614.33; O433.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 08-0029-03

Abstract: The long afterglow and high brightness of CaAl_2O_4 : Eu, RE (RE: Nd, Dy) luminescent materials were prepared by the solid-sintering method. The luminescent properties were studied, the emission spectra showed that both of the main peaks lie in about 440nm, and the decay curve indicated that the decay process contains the rapid-decaying and slow-decaying processes. The long afterglow mechanism is considered to be that the doped Dy^{3+} and Nd^{3+} worked as hole traps, they prolonged the luminescent time and enlarged the brightness. The trap depth of CaAl_2O_4 : Eu, Nd is more suitable than that of CaAl_2O_4 : Eu, Dy, and therefore, the luminescent properties of CaAl_2O_4 : Eu, Nd are superior to that of CaAl_2O_4 : Eu, Dy.

Key words: rare earth; Nd; Dy; long afterglow; luminescent materials

稀土离子具有丰富的能级和电子跃迁特性, 使之成为一类丰富的发光宝库。硫化锌和碱土金属硫化物是非放射性长余辉发光材料基质的典型代表, 但这些材料存在光亮度不够、残余时间较短、在空气中不稳定、遇潮分解变质等重大缺陷^[1]。新近, 人们发现了一种性能十分优良的长余辉发光材料——铝酸盐磷光体, 如以铝酸锶、铝酸钙、铝酸钡为基底, 掺杂一种或几种稀土元素, 合成不同颜色的发光材料。这种掺杂稀土离子的铝酸盐发光材料克服了硫化锌型和碱土金属硫化物型发光材料存在的缺点, 具有非常好的光、热稳定性和化学稳定性、蓄光寿命长、发光亮度高、不含有害物质等特点, 在发光涂料、釉料、装饰材料、防伪材料及儿童玩具用品等方面将有广泛的应用前景^[2-4]。Takasaki 等^[5]将 Dy^{3+} 作为一种辅助的激活剂, 熔入 SrAl_2O_4 : Eu^{2+} 体系中, 制得长余辉高亮度发光材料—— SrAl_2O_4 : Eu, Dy。结果表明, 该发

光材料发黄绿色光, 且亮度高, 余辉时间在人眼可视亮度水平上 ($0.32\text{mcd}/\text{m}^2$) 长达 12h。

本研究以 CaO , Al_2O_3 , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 利用机械混合将原料混合均匀, 干燥, 在还原气氛下焙烧, 结果制得发蓝色光的长余辉磷光体, 其余辉衰减时间在人眼可视亮度水平上可长达 6h。

1 实验

1.1 长余辉光致发光材料的制备

依据化学式 CaAl_2O_4 : Eu, RE (RE 为 Nd, Dy), 以 CaO , Al_2O_3 , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ (以上试剂均为分析纯) 为原料, 固定其掺杂比, 加入少量的酒精, 在球磨机上球磨。取出并在 100℃ 下干燥, 然后将此混合粉体在 1.5% H_2 -98.5% N_2 弱还原气氛下进行焙烧, 即可制得 CaAl_2O_4 : Eu,

RE 长余辉发光材料。

1.2 粉体结构及光学性能的测试

利用 RegakuD/Max IIB 型 X 光衍射仪进行晶相分析。采用 Perkin Elmer 公司 LS50B 型发光光谱仪测试其发射光谱。采用 ST-86LA 型屏幕亮度计测定发光粉体的亮度。采用 ST-86LA 型屏幕亮度计结合自制的数据采集系统测量余辉时间。

2 结果与讨论

2.1 烧成温度对 CaAl_2O_4 系发光材料的影响

针对 CaAl_2O_4 : Eu, RE 体系, 固定 Ca/Al (摩尔比) 配比, 并掺杂一定含量的 Eu, Dy, Nd, 在 1.5%

H_2 -98.5% N_2 弱还原气氛中, 不同的温度下进行焙烧, 制得 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 和 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 样品。

在制备 CaAl_2O_4 系材料过程中, 烧成温度对最终性能产生显著的影响。对于 CaAl_2O_4 系材料, 当烧成温度在 1300 以下时, 由于反应不够充分, 试样不具有长余辉荧光效果。当温度在 1300~1400 时, 荧光效果良好。当烧成温度进一步升至 1440 时, 产物具有明显的分层现象。当烧成温度高于 1450 时, 所有的试样均不具备荧光效果。将 1440 , 1.5% H_2 -98.5% N_2 弱还原气氛下烧成 2h 所得分层试样的心部与外表面进行了 X 射线衍射分析, 其 XRD 结果如图 1 所示。

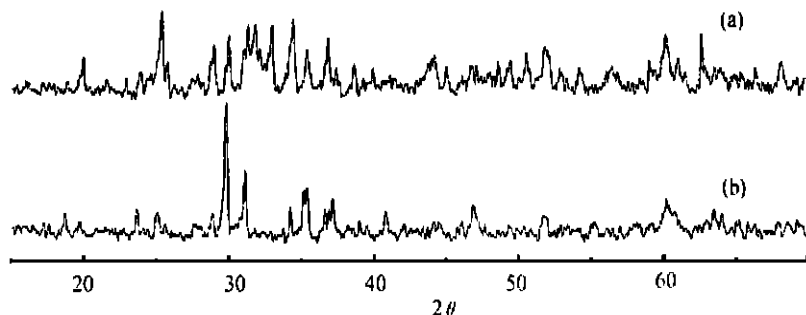


图 1 试样外表面与心部 XRD 结果 (a) 样品外表面; (b) 样品心部

Fig. 1 The XRD results of the surface and core of samples (a) the surface of sample; (b) the core of sample

XRD 分析结果表明, 试样表面的物质为 CaAl_4O_7 , 心部为 CaAl_2O_4 。说明在试样的外表面, Ca 离子数量有所减少。

这是由于碱土金属族元素随着原子量的减小, 熔点降低, 在高温下, 尤其是还原气氛下它们容易发生挥发, 其化学反应式为:

高温



在 1330~1400 , 产物为 CaAl_2O_4 。在 1400~1500 , 产物为 CaAl_4O_7 和 CaAl_2O_4 。当温度高于

1500 时, 由于 Ca^{2+} 的挥发, 产物大多为 CaAl_4O_7 。由于 Eu^{2+} 在 CaAl_4O_7 基质中不具备发光效果, 因此外层包覆的 CaAl_4O_7 严重影响了产物的发光性能, 从而导致上述现象的产生。

2.2 CaAl_2O_4 基发光材料的光学性能

对在 1350 和 1.5% H_2 -98.5% N_2 弱还原气氛下烧成 2h 所得的 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 和 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 试样, 分别进行发射光谱和余辉衰减曲线的测试, 如图 2, 3 所示。

从二者的发射光谱来看, CaAl_2O_4 : Eu, Dy 和

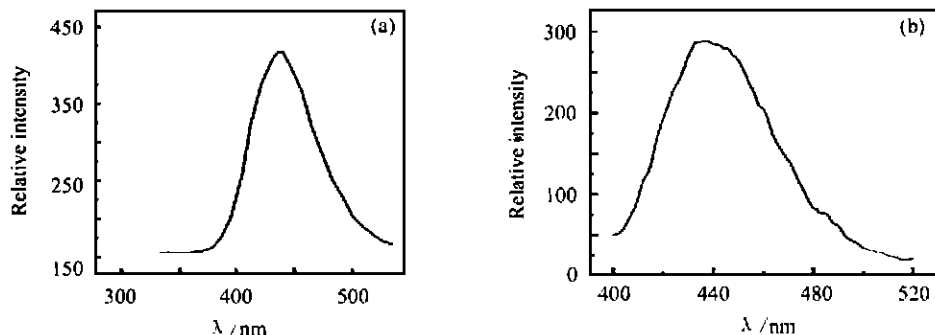


图 2 CaAl_2O_4 基发光材料的发射光谱 (λ_{exc} : 320nm) (a) CaAl_2O_4 : Eu, Dy; (b) CaAl_2O_4 : Eu, Nd

Fig. 2 The emission spectra of CaAl_2O_4 -based luminescent materials (a) CaAl_2O_4 : Eu, Dy; (b) CaAl_2O_4 : Eu, Nd

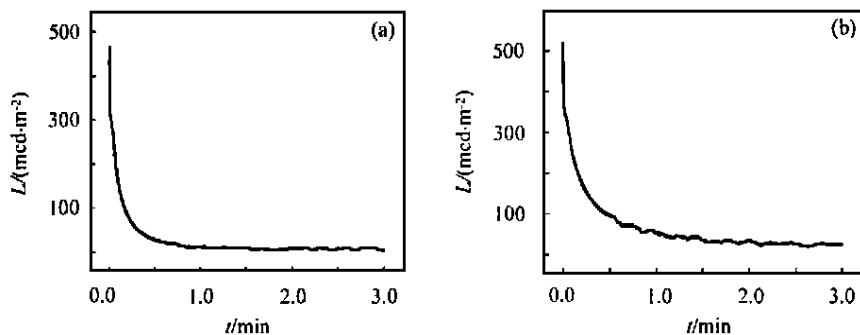


图3 CaAl_2O_4 基荧光试样的衰减曲线 (a) CaAl_2O_4 : Eu, Dy; (b) CaAl_2O_4 : Eu, Nd

Fig. 3 The decay curves of CaAl_2O_4 -based luminescent materials (a) CaAl_2O_4 : Eu, Dy; (b) CaAl_2O_4 : Eu, Nd

CaAl_2O_4 : Eu, Nd 比较相似, 两者发射光谱的主峰都位于 440nm 左右。但是从图 3 衰减曲线看, CaAl_2O_4 : Eu, Nd 的初始亮度达到 520.6 mcd/m^2 , 3min 后的亮度为 23.2 mcd/m^2 。而 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 的初始亮度为 456.4 mcd/m^2 , 3min 后的亮度为 2.6 mcd/m^2 。同时 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 系材料的衰减速度比 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 更慢。因此 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 的长余辉性能要优于 CaAl_2O_4 : Eu, Dy。

2.3 CaAl_2O_4 基发光材料的发光机制

对于铝酸盐基发光材料 (如 SrAl_2O_4 : Eu, Dy) 的发光机制, 一般是由于掺杂的第二种稀土离子, 起到了陷阱作用, 延长了其发光时间^[6,7]。对于 CaAl_2O_4 基发光材料, 认为其长余辉发光机制是由于: 在紫外光照射下, Eu^{2+} 由于 4d-5f 的跃迁在价带中产生空穴。光照停止后, 空穴与 Eu^+ 复合, 从而发光。另外一部分空穴通过导带迁移, 被掺入的第二种离子 Dy^{3+} , Nd^{3+} 捕获。当激发停止后, Dy^{3+} , Nd^{3+} 捕获的空穴在热作用下会缓缓释放出来, 并再次复合, 从而延长发光。其 Dy^{3+} , Nd^{3+} 形成的相应的能级深度会影响余辉持续时间及发光强度, 当其能级深度较浅时, 发光时该离子会较快、较容易的释放出其捕获的空穴。当其能级深度较深时, 该离子释放空穴的速度变慢。当第二种掺杂离子的能级深度合适时, 由于离子的热运动, 空穴以一个合适的速度, 逐步被释放出来, 进而达到较好的发光效果。如图 4 所示, 对于 CaAl_2O_4 系统, Nd 的能级位置较 Dy 略深, 故在发光时, 空穴释放的速度也较慢, 衰减的速度也会相应慢一些。当掺杂离子与第二种掺杂离子的比例合适时, 便可以获得较高的亮度和较长的余辉时间。

3 结论

(1) 控制适当 Eu, Dy, Nd 的含量, 以及合适的烧成工艺, 可以制得长余辉 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 和

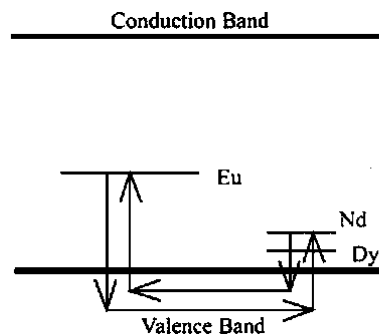


图4 CaAl_2O_4 基材料的发光机理示意图

Fig. 4 The schematic graph of luminescent mechanism of CaAl_2O_4 -based materials

CaAl_2O_4 : Eu, Nd 材料。

(2) 两者的激发光谱均小于 400nm, 发射光谱的主峰都位于 440nm 左右。

(3) 其余辉衰减曲线表明, CaAl_2O_4 : Eu, Nd 试样不论初始亮度, 还是 3min 后亮度都远高于 CaAl_2O_4 : Eu, Dy。同时 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 系材料的衰减速度比 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 更慢。

(4) 长余辉机制是由于 Dy, Nd 的掺入起到了陷阱能级的作用, 并且 Nd 的能级位置较 Dy 略深, 从而使 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 较之 CaAl_2O_4 : Eu, Dy 的余辉时间更长、亮度更强一些。

参考文献

- [1] Hoogenstraten W. Luminescence Phenomenon in ZnS-type Phosphors [J]. Philips Res Repts, 1958, 13: 515-536.
- [2] Abbruscato V. Optical and electrical properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} [J]. J Electrochem Soc, 1971, 118 (6): 930-933.
- [3] Murayam Y. Long Phosphorescent Materials [J]. Ceramics of Japan, 1997, 32 (1): 40-44.
- [4] 唐明道, 李长宽, 高志武. SrAl_2O_4 : Eu 的长余辉发光特性的研究 [J]. 发光学报, 1995, 16 (1): 51-56.
- [5] Takasaki H, tanabe S, hanada T. Long-lasting afterglow char-

(下转第 35 页)

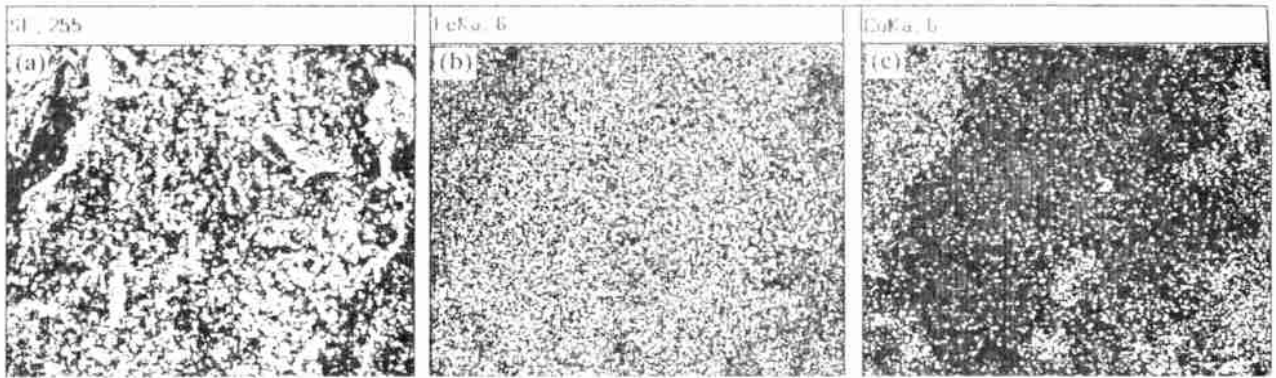


图 7 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 的磨损形貌与元素面分布 (700 \times)

(a) 磨损表面形貌; (b) 磨损表面 Fe 的面分布; (c) 磨损表面 Cu 的面分布

Fig. 7 Worn morphology of $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ and element distribution of Fe-Cu on worn surface

(a) worn surface morphology; (b) Fe distribution on worn surface; (c) Cu distribution on worn surface

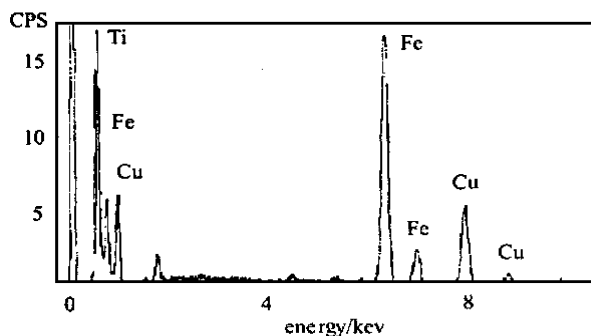


图 8 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 磨损表面的能谱

Fig. 8 EDX spectrum of worn surface of $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$

- [6] 小石真纯. $\cdot \ddot{A} \ddot{E}$ 化法による微粉体の表面改性技術と效用 [J]. 化学工学, 1982, 46 (10): 547.
- [7] Sanjurjo A, Mckubre M C H, Craig G D. Chemical vapor deposition coatings in fluidized bed reactors [J]. Surface and Coating Technology, 1989, 39 (40): 691.
- [8] Wood B J, Sanjurjo A, Tong G T et al. Coating particles by chemical vapor deposition in fluidized bed reactors [J]. Surface and Coating Technology, 1991, 49: 228.

收稿日期: 2000-05-10

作者简介: 李国禄 (1966-), 男, 黑龙江人, 汉族, 1999 年在清华大学获得博士学位, 现在河北工业大学材料学院工作, 主要从事的研究领域: 智能材料, 复合材料和材料表面工程等, 联系地址: 天津市红桥区丁字沽一号路河北工业大学材料学院 (300130)。

* * * * *

3 结论

(1) 经颗粒表面金属化处理后, 碳化硼颗粒增强 Cu 基复合材料的界面状况得到改善。

(2) 使用经涂覆的碳化硼颗粒所获得的复合材料的致密度和电导率都得到提高。

(3) 碳化硼颗粒增强 Cu 基复合材料 (B_4C_p 的体积百分数 35%) 的耐磨性可比 Cu 提高 75 倍。

参考文献

- [1] 唐国宏等. 碳化硼超硬材料综述 [J]. 材料导报, 1994, 4: 69.
- [2] 李荣久主编. 陶瓷-金属复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [3] 师昌绪. 材料科学生长点 [J]. 材料科学进展, 1992, 2: 102.
- [4] 洪若瑜等. 超细颗粒流态化 CVD 包覆研究进展及面临的重要课题 [J]. 自然科学进展, 1996, 3: 276.
- [5] 田明波等. 薄膜科学与技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.

(上接第 31 页)

acterization of Eu, Dy codoped $SrO-Al_2O_3$ phosphors [J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104: 322-326.

- [6] Jia W Y, Yuan H B, Yen W M. Phosphorescent dynamics in $SrAl_2O_4$ single crystal fibers [J]. J Luminescence, 1998, (76): 424-426.
- [7] Matsuzawa T, Nabae T, et al. Effects of composition on the long phosphorescence $SrAl_2O_4$: Eu, Dy phosphor crystals [J]. J of Electrochem Soc, 1997, 144 (9): L243-L245.

基金项目: 国家自然科学基金 (59872016)

收稿日期: 2000-02-18

作者简介: 林元华 (1973-), 男, 清华大学材料系在读博士生, 主要从事纳米功能陶瓷及发光材料方面的研究工作, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084), E-mail: ZZT@mail.tsinghua.edu.cn。