

② 4-7

Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu 长余辉发光的特性研究*

Studies on Afterglow Properties of Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu

严一飞 贝耀武[✓] 吕 华
Yan Yifei Bei Yaowu Lu Hua

0482.3

(广西科学院应用物理所 南宁 530003)
(Institute of Applied Physics, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, 530003)

A 摘要 对 Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu 的激发光谱、发射光谱、长余辉发光的特性和耐光性进行系统的研究,并与传统的 ZnS : Cu 夜光粉进行了性能对比,结果表明: Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu 是一种性能更加优良的长余辉发光材料。

关键词 荧光材料 长余辉发光特性 Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu 夜光粉

Abstract Both the excitation and emission spectra and the afterglow and light - stability of Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu are reported and compared with those of ZnS : Cu luminescent powder. It indicates that Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu is a high quality afterglow material.

Key words fluorescent material, afterglow properties, Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu luminescent powder

长余辉发光的夜光粉材料,目前都是以 ZnS 或碱土金属硫化物为基质的无机材料,其中最典型的是以 Cu 作为激活剂的 ZnS : Cu 夜光粉。这些长余辉发光材料已广泛地应用于航空仪表、发光涂料及安全标识等领域,但都存在着发光时间短、易受潮气以及光化学作用的影响等固有的缺陷,极大地限制了应用范围。为了延长这些发光材料的发光时间,以满足通宵发光要求,一般要掺入一些放射性物质,由于放射性物质有着严格的管理要求,并且又涉及到放射性废弃物的处理等问题,因而,近年来,迫切需要一种不含放射性物质、化学性能稳定、可在整夜通宵发光的长余辉发光夜光粉。

为了满足这一迫切要求,我们进行了以稀土作为激活剂的 Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu 夜光粉的研制与开发,对其长余辉发光性能进行了系统的研究,并与传统的 ZnS : Cu 夜光粉进行了发光性能的对比。

1995-06-13 收稿。

* 自治区科委科技攻关计划资助项目;桂科攻字 9328001 号

1 样品制作及实验内容

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 是一种无机粉末状物质,为了检测其发光性能,需要形成具有一定形状的平整发光表面。作为测试样品,我们采用了两种方法:1、用若干只标准的不锈钢样品盆,装好夜光粉后,用玻璃平板将夜光粉表面压平,形成一个边缘规则、表面平整的发光面;2、将夜光粉与一定量的火棉胶(15%的硝化棉醋酸丁酯溶液)混合均匀,刮涂在一块平整的硬纸板上,干燥后再裁成一定形状的发光纸板,作为检测的样品。测试前,样品要在黑暗中存放至少48 h以上,以消除它的余辉发光,激发光源使用75 W 高压汞灯。

进行测试研究的内容如下:

- (1) 采用荧光分光光度计测试夜光粉的激发光谱、发射光谱;
- (2) 夜光粉激发特性及长余辉发光特性的检测;
- (3) 耐光性测试。

2 结果与分析

2.1 激发光谱和发射光谱

如图1、2所示,是 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 的激发光谱和发射光谱。可以看出, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 在368 nm处有一个激发峰,在该波长附近,激发光的激发效率最高。在520 nm处有一个发射峰,与 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的发射光谱极为相似,发绿色光,与人眼视觉函数的峰值也很接近,因此人眼对这种光色的视觉效率最高,这是作为夜光材料的最基本的特性。

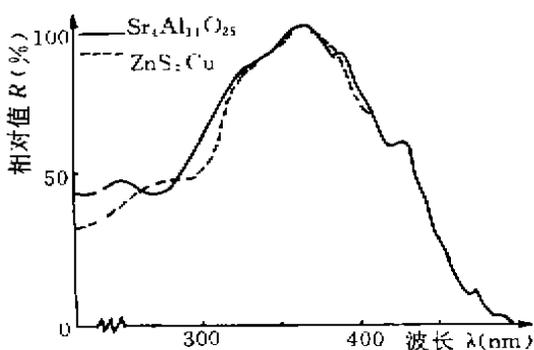


图1 激发光谱

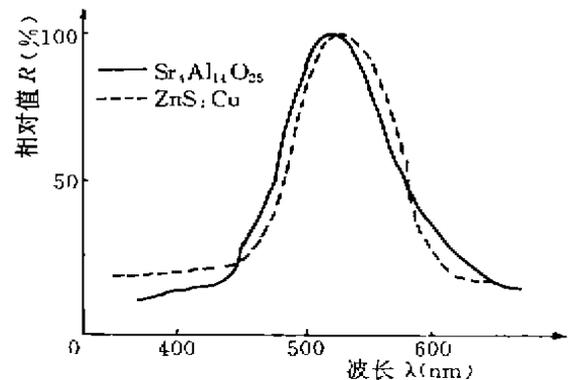


图2 发射光谱

2.2 激发特性

激发涉及到激发速率和能量的积累过程,决定激发速度的是激发光的强度,能量的积累与激发时间有关。

我们先把激发的光照度固定在日常的照明水平(约200 lx),根据不同的激发时间,测定夜光粉的初始发光亮度(相对值),结果如图3所示。从图上可以看出, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 和 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的初始发光亮度随着激发时间的增加而增大,3 min左右, $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 夜光粉达到激发饱和状态,当激发时间超过3 min时, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 的亮度已明显地超过了 $\text{ZnS}:\text{Cu}$,并在30~40 min时达到激发饱和,此时的亮度是 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的4倍左右。

图 4 是激发时间为 3 min 时,激发照度与初始亮度的关系曲线,当激发照度在 200 lx 左右时,ZnS : Cu 已达到激发饱和状态,而 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 在激发照度达到 1000 lx 时,才逐渐接近饱和状态。

以上实验现象说明,ZnS : Cu 夜光粉在激发过程中,可以很快地达到饱和状态,从这个意义上,我们说 ZnS : Cu 对激发光较敏感,表现在短时间、低照度激发条件下,ZnS : Cu 的初始发光亮度较高,但在更多的情况下,即使没有达到激发饱和, $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 的发光亮度也要比 ZnS : Cu 高得多,并且随着激发照度的增加、激发时间的延长,其亮度随之增大的潜力要比 ZnS : Cu 大得多。这是由于 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 晶格中存在的电子陷阱俘获中心密度高,电子陷阱能级处在较深的位置,这种晶体结构决定了 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 的余辉发光时间要比 ZnS : Cu 长得多。

2.3 长余辉发光特性

将 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 和 ZnS : Cu 两种测试样品激发到饱和状态,在黑暗中观察其长余辉发光过程,在此期间,对发光亮度进行时间抽样测试,所得数据经数值分析方法进行拟合。发现经过 5 min 以后,发光亮度随时间的衰减规律基本符合数学关系式 $B=B_0t^{-n}$,其中, B_0 是 5 min 时的发光亮度, t 单位分, n 是常数,对于 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$, $n \approx 1.10$ 对于 ZnS : Cu, $n \approx 1.26$ 。在双对数坐标中的关系曲线是一直线,如图 5 所示。这是典型的复合发光规律,据此,我们根据复合发光理论,可以初步解释其发光机理。根据晶体场理论,我们可以画出晶体的能带示意图,如图 6 所示。由于激活离子 Eu^{2+} 的引入,在 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 晶体的禁带中形成了一些局域能级,如图 6 中的复合发光中心能级和电子陷阱能级。当受光照激发时,复合发光中心能级的电子跃迁到导带中,被电子陷阱能级俘获,具有

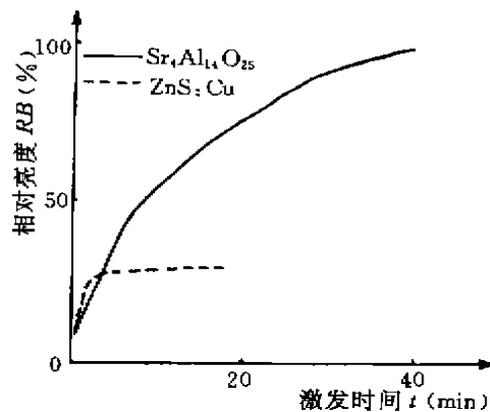


图 3 激发时间与初始亮度

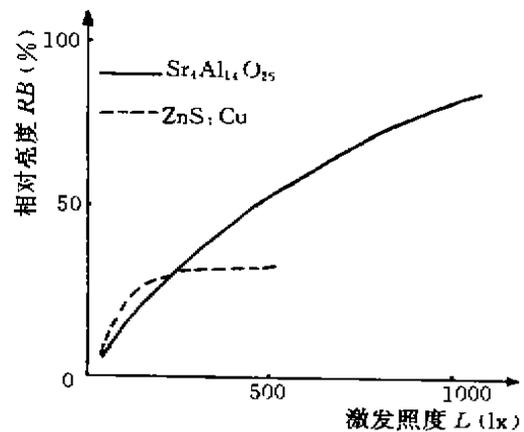


图 4 激发照度与初始亮度

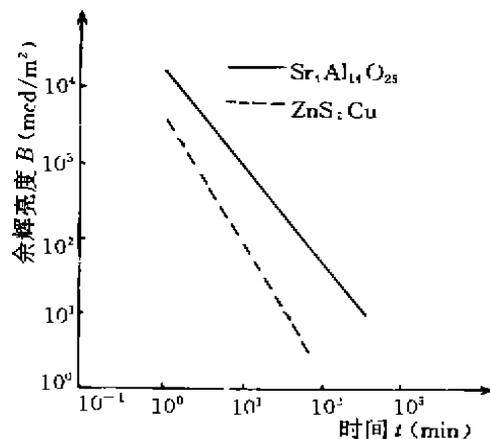


图 5 夜光粉的长余辉特性

足够深度的陷阱能级电子缓慢释放导带, 然后与复合中心复合而发光。由于陷阱内的电子具有很长的激发态寿命, 因此, 出现了长余辉发光这种现象。

经过 $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 与 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 的长余辉发光对比可知, $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 的发光衰减是非常缓慢的, 经过 12 h 的衰减之后, 仍有 1.3 mcd/m^2 的亮度。实验表明, 人眼在黑暗中可分辨 0.32 mcd/m^2 的亮度, 因此, $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 的长余辉发光足够满足通宵发光的要求。

3.4 耐光性测试

采用 400W 高压汞灯连续照射样品, 利用高压汞灯中丰富的紫外线加速样品老化, 以试验其耐光性, 结果如图 7 所示。经过 48 h 照射时, $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 的发光表面已出现明显的黑斑, 并且发光亮度迅速衰减, 说明 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 夜光粉在紫外线作用下, 已明显地发生了光化学反应, 与此对比, $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 夜光粉表现出良好的光化学稳定性, 在整个测试过程中, 只出现 3%~4% 的衰减。

3 结束语

新开发的 $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 夜光粉在发光时间、发光亮度以及化学稳定性方面, 均明显优于传统的 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 夜光粉。由于亮度高、发光时间长, 可以替代含有放射性的永久性发光材料, 广泛应用于航空仪表及钟表行业; 其优良的光化学稳定性解决了以往产品在室外应用的困难。可以确信在今后将会有更多的应用前途。

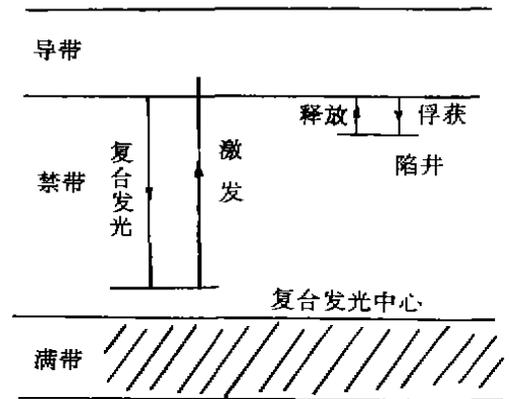


图 6 能带及发光过程示意图

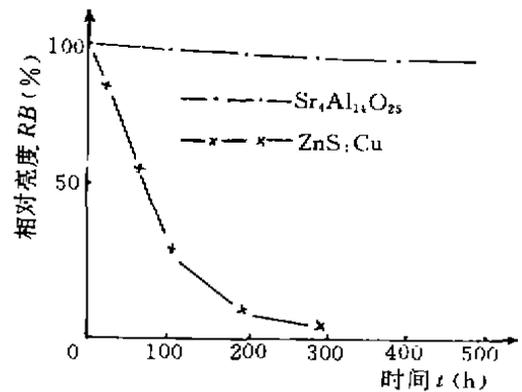


图 7 耐光性测试曲线