

新型发光材料*

许碧琼 吴玉通

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 介绍光致发光材料的发光原理、特性、生产工艺及应用, 介绍了基质和激活剂的选用. 所制造的新型发光材料, 消耗电能少, 结构简单, 能长期重复使用, 没有放射性辐射, 不危害人体健康.

关键词 激发, 激活剂, 基质, 发光材料

分类号 TQ 628.2

在各种类型能量激发作用下能发光的物质叫发光材料. 发光材料分永久性发光材料(放射性辐射激发)和外加能量激发而发光如光激发、电场激发、阴极射线激发、X射线激发等的材料. 目前在国民经济的许多部门都使用发光材料, 广泛应用于黑暗处作指示作用, 制作瞬时发光和永久发光涂料及装饰等等, 使产品在黑暗中发出光亮, 使用范围正在扩大. 某些物质所以具有发光性能是与合成过程中化合物(发光材料基质)晶格里产生的结构缺陷和杂质缺陷有关. 由于发光材料基质的热歧化作用出现的结构缺陷, 是在它们晶格点间产生空位和离子或原子, 由这些晶格缺陷所引起的发光叫做非激活发光(或叫自激活发光), 产生这种发光不需要加入激活物质. 在高温下向基质晶格中掺和另一种元素的离子或原子时出现杂质缺陷, 由这种缺陷引起的发光叫激活发光, 而激活物质叫激活剂, 在实际应用中, 重要的发光材料大部分是激活型的. 到目前为止, 晶格中激活剂的化学态和发光中心的结构一直是许多研究者的课题. 在白炽灯等外加光能瞬时激发的新型发光材料在停止激发后, 具有发光特性, 这种发光材料制造工艺过程简单, 消耗电能少, 能长期重复使用, 没有放射性辐射, 不危害人体健康, 用途广泛.

1 新型发光材料发光原理

发光材料被外加能量(光能)照射激发后, 能量可直接被发光中心吸收(激活剂或杂质), 也可被发光材料的基质吸收. 在第一种情况下, 吸收或伴有激活剂电子壳层内的电子向较高能级的跃迁或电子与激活剂完全脱离及激活剂跃迁到离化态(形成“空穴”). 在第二种情况下, 基质吸收能量时, 在基质中形成空穴和电子, 空穴可能沿晶体移动, 并被束缚在各个发光中心上, 辐射是由电子返回到较低(初始)能量级或电子和离子中心(空穴)再结合(复合)所致. 即当外加能量(光能)的粒子与发光基质的原子发生碰撞而引起它们激发电离. 电离出来的自由电子具有一定的能量, 又可引起其他原子的激发电离, 当激发态或电离态的原子重新回到稳定态

* 本文 1994-11-14 收到

时,就引起发光^[1].发光基质将所吸收的能量转换为光辐射,这就是光致发光材料激发发光的简要原理.根据这个原理,只要在工艺上能实现具有一定能量的粒子与发光基质的原子发生碰撞,就能使发光材料发光.致于发光的颜色可以由选用的基质和激活剂种类来加以控制.

2 新型发光材料的主要特性

新型发光材料的工艺属精细化工范畴,它具有需使用高纯度原料,合成条件规定严格,生产规模比较小等特点以外,它使用外加能量(光能)激发而发光,没有放射性辐射污染物,外照不危害人体健康,利用光激发发光材料时,发光强度逐步增强,激发一定时间达到固定值,去掉激发光源后,其发光增长和衰减具有一定的规律,见图 1.

当然,这一衰减规律并不总是精确地按指数规律进行,有时在衰减的开始阶段是按指数衰减的,而以后则按双曲线规律衰减的,在后一段范围内其衰减又和温度有关,见图 2.从图 2 可

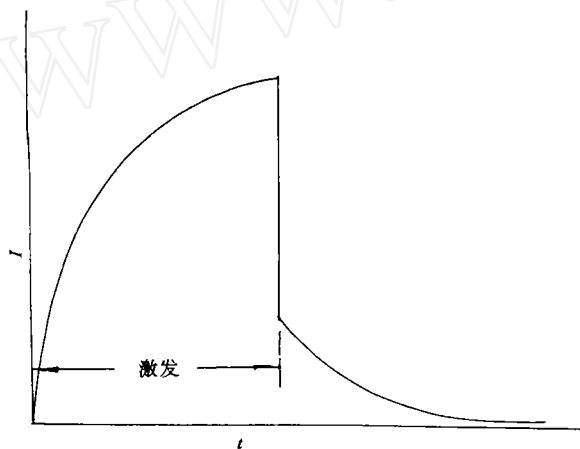


图 1 发光材料发光增长和衰减曲线

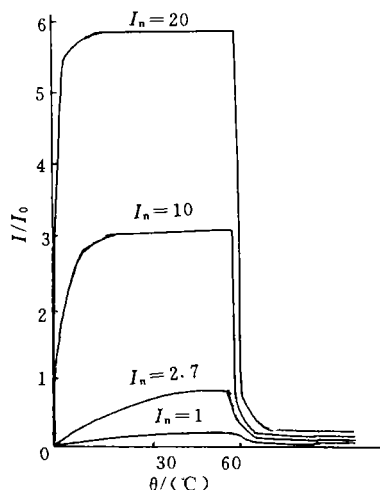


图 2 复合型发光材料发光的增长和衰减曲线

I_n 为激发光强度; I_0 为标准发光材料发光强度

看出,激发光强度越弱,发光达到稳定值通过时间越长,同时发现复合型发光材料(发光与基质和激活剂吸收能量的产生和复合有关的发光材料)的发光强度达到稳定所用的时间比较长.

对 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 和 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 发光材料发光增长的研究表明,在开始阶段增长近似于指数规律进行

$$I \approx e^{(1-e^{\theta/\tau})}$$

时间 t 和激发光强度 I 有关,在激发增强时 τ 要下降.复合类型的发光材料在去掉激发光能时的发光衰减性质很复杂.激发后电子离开发光中心可能和某一离化中心复合,也可能被陷阱俘获.“余辉”是由于电子可能从陷阱被热释放并和离化中心复合直到所有陷阱耗尽为止.应当指出, $\text{SrS}:\text{Cu}$, Bi 等一类发光材料的余辉在停止激发后可延长数小时.发光衰减曲线的行进迹和激发光的温度有关.激发光温度越高衰减越快,随着温度的降低则衰减变慢,如图 3,图 4 所示.

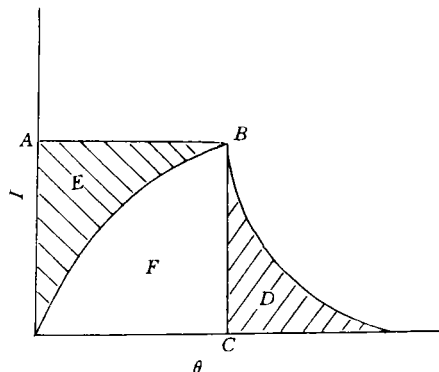


图3 发光增长和衰减曲线

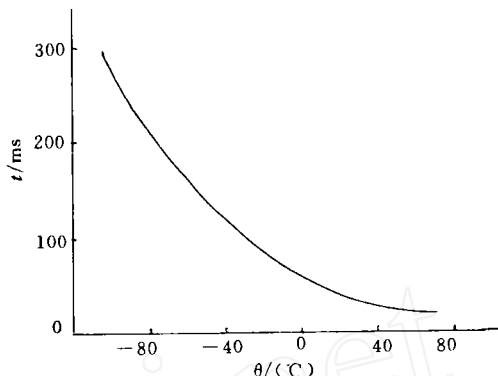


图4 发光材料发光衰减时间与温度的关系

在激发时间内,发光材料发出的能量正比于面积 F , 面积 F 比长方形 $OABC$ 面积小, 其差值为面积 E , 面积 E 正比于发光材料贮存的能量, 在激发停止后发光材料释放出的能量正比于面积 D . 经验证明, D 小于 F , 说明发光材料贮存的能量没有完全变成光能.

以 Cu , Ag , Au 为激活剂和以 Zn , Cd 等硫化物为基质的发光材料的衰减近似地符合双曲线规律(图4), 衰减速度和激发条件、温度有关. 从以上所述可以得出结论: 发光衰减的性质由电子和空穴陷阱的能量分布所决定, 主要和基质、激活剂的化学性质及发光材料的灼烧温度和持续时间有关.

发光材料的发光强度: 在实际中, 通常用研究的发光材料的发光强度和标准件用的发光材料的发光强度(同样激发条件下)相比较来表征发光材料的技术特性. 在这种场合下, 如果发光材料发可见光, 辐射强度可以用单位亮度 ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$) 来测量. 一般来说, 瞬时(脉冲)激发的发光材料时发光强度 I 正比于激发光强度 E 的平方: $I \propto E^2$. 而在一定的温度范围, 提高温度会使发光强度下降^[2], 见图5, I_0' 为室温下发光强度. 但是, 有些用 Ni , Sn 做激活剂的发光材料在提高温度到 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 时会出现发光强度上升, 而后才下降, 利用这种性质, 把发光材料涂在高压灯上, 灯外壳温度可达 $200 \sim 300^\circ\text{C}$.

3 发光材料的生产工艺和应用

3.1 工艺过程的主要步骤

发光材料在高温下合成. 一方面保证了所得物质形成良好的晶体结构, 另一方面保证在这一结构中产生缺陷而提供具有发光性能的物质. 这一合成是很细致的工作, 因成品中不得含有外来化合物和元素, 这就要求严格控制生产过程的各个阶段都要非常清洁, 包括要排除空气中的灰尘, 使用的设备材料的选择及对水质的要求更高, 因为它直接影响溶液配料和洗涤.

实际制备发光材料的过程包括如下几个阶段: (1) 净化原料, 以便合成半成品; (2) 半成品的制备; (3) 制备发光材料的配料; (4) 灼烧配料; (5) 结块发光材料的研磨; (6) 用专门试剂加工发光材料粉末的表面.

制备发光材料基质材料的纯度、掺质(助剂、激活剂)配方比例、灼烧温度和时间是决定晶体结构的关键因素, 直接影响发光材料的发光亮度、颜色、余辉时间和粒度, 而且加热灼烧必须在非氧化(惰性)气氛中进行, 这是一项非常严格的化学工艺过程, 其工艺流程如图6所示.

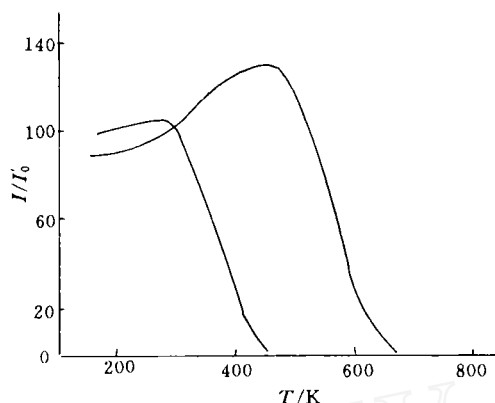


图5 某些发光材料发光的强度与温度有关

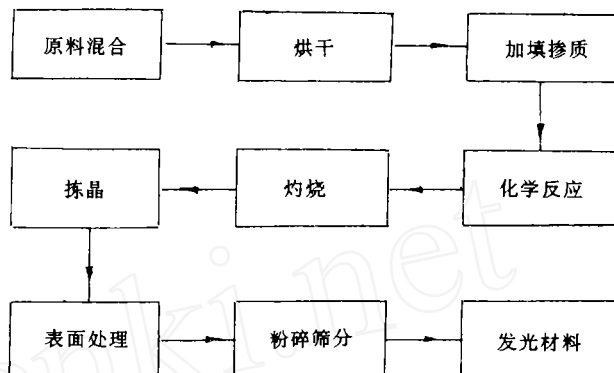


图6 发光材料制备工艺流程

3.2 基质和激活剂的选用

可供选用的发光材料基质有硫化物、磷酸盐、硅酸盐、氧化物及氟化物. 这些化合物的阳离子几乎都是周期表第Ⅰ族元素(Zn, Cd, Ca, Mn, Sr), 其中硫化物发光基质性能最好, 发光亮度、颜色均突出. 例如硫化锌、硫化镉及硒化锌用于制备光致发光、阴极射线发光和电致发光材料, 而硫化锶和硫化钙用于制作长余辉光致发光材料.

Cu, Ag, Au, Mn, Bi, Al, Ti 等均可作激活剂. 不同基质发出不同波长的可见光^[3]. 如 ZnS : Ag 可发出波长为 470~500 nm 的绿光. ZnS : Cu 可发出 520~540 nm 波长的黄绿光.

3.3 应用情况

发光材料在日光灯、白炽灯等外加光源瞬时激发的条件下, 能够“储存”大量的光和能量, 并在激发停止后继续发光. 发光材料的余辉长度(即时间)对于在实际应用中用它们去代替某些永久性发光材料是足够的, 以碱土金属的硫化物为基质的发光材料余辉长度甚至经过 20h 后仍然被很好适应了的眼睛的暗处见到. 把这类发光材料涂在各种信号装置如示波器、荧光屏、光学仪器(夜视器)、核辐射显示器等仪表刻度和钟表上, 发光材料涂层受光照射时吸收能量, 在切断电源的特殊环境中具有在暗处自行发光的功能; 若把发光材料用于公共场所的安全门、安全通道、消防器材的指示方面, 当事故发生、电源中断时, 它可以指示人们安全疏散或及时发现消防器材^[3]. 另外发光材料也广泛地应用于绘画艺术、印刷和工艺品观赏部门.

由于此类发光材料其发光的衰减以双曲线规律来表征、即在衰减的头几分钟内发光强度急剧下降, 因此, 尚不能完全代替永久性发光材料. 有待于工艺上的改进, 提高发光亮度. 期望能开拓使用范围, 为现代化事业服务. 我们研制发光材料的主要技术指标见附表.

附表 发光材料(研制品)主要技术指标

发光亮度	研制品指标/cd · m ⁻²	国际标准(4级)/μcd	研制品的余辉度 t/h
40W 日光灯为照射光源(远距离)	5.81	0.5	10 h 以上
8W 日光灯为照射光源(近距离)	11.6	0.5	10 h 以上
紫外光谱灯为照射光源(近距离)	11.6	—	10 h 以上

4 结束语

以周期表第Ⅱ族元素硫化物为基质的发光材料使用安全方便,寿命长、色彩鲜艳,生产成本低,是一种很有发展前途的瞬时激发余辉时间长的新型发光材料,目前主要问题在于进一步提高发光亮度.待我们研究课题完成后,将以另外论文形式交流.

激光技术的出现,告示人们,总有一天光信号可以代替电信号作为信息交流的公共载体.目前一个新兴的高技术产业——光电子工业已经破土而出,探索与发展新型光电子材料成为整个光电子科技领域的前沿,而光电子信息材料(包括光源和信息获取,信息传输和存储材料等)无疑是整个光电子技术的基础和先导^[4].再从化工技术的发展趋势来看,逐渐从制造大吨位产品为目的而转向高附加产值的专用产品和精细化工产品,而且这方面的基础研究内容也越来越与其他自然科学领域相融合和交错.我们相信,新型发光材料在高科技领域里将占有重要的地位.

参 考 文 献

- 1 陈玉玺.永久性氟发光涂料.涂料工业,1990,(5):34~37
- 2 卡赞金 O H 著.无机发光材料.丁清秀等译.北京:北京化学工业出版社,1980.7~471,235~288
- 3 李 风,谭文清.消防标志荧光涂料.涂料工业,1991,(6):15~17
- 4 宋 健.现代科学技术基础知识.北京:北京科学出版社,1994.256~331

A New Luminous Material

Xu Biqiong Wu Yutong

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A new luminous material is presented. It is based on the characteristics of photoluminescent material of which the luminescence and the after-glow can be instantaneously excited by incandescent lamp, etc. A description is made on its principle of luminescence, characteristics, production technique, application as well as its host and activator selection. The material is characterized by simple structure, low power consumption, endurance, no radiation radiation, and unarmful to the human body.

Keywords luminous material, excitation, host, activator