

自激活白光发射 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料的发光特性

刘春波* 车广波

(吉林师范大学化学学院, 四平 136000)

关键词: 发光材料; 磷酸盐; 钛离子; 白光; 余辉

中图分类号: O614.23+3; O614.41+1; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0503-04

Luminescent Properties of the Self-activated White-light Emitting Phosphor $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$

LIU Chun-Bo* CHE Guang-Bo

(Department of Chemistry, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000)

Abstract: The $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ phosphor was synthesized via the conventional high-temperature solid-state method. The $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ phosphor showed high luminance white-light emitting when excited under 254 nm radiation. Furthermore, obvious long-lasting phosphorescence could be observed when the UV excitation source had been removed. XRD and photoluminescence (PL) spectra as well as the luminance decay were used to characterize the synthesized phosphor. The results of XRD indicated that the products obtained under 1100 °C for 3 h had a good crystallization. Both the PL spectra and luminance decay measurement revealed that this kind of phosphors was a new kind of white-light-emitting phosphor. The thermoluminescence properties have also been investigated. The energy level of the 352 K and 493 K TL peaks have also been calculated and found that their energy level values were 0.35 eV and 1.08 eV, respectively. The 352 K TL peak is responsible for the origin of the long-lasting phosphorescence.

Key words: phosphor; phosphate; titanium ions; white-light-emitting; afterglow

0 引言

发光材料,也称为荧光粉,具有非常广泛的应用范围,如阴极射线管(CRTs)、背投电视(PTVs)、荧光灯和X射线检测器等^[1,2]。尽管探找用于CRT和荧光灯的发光材料的工作已经进行了多年,但是研究人员依然继续努力提高荧光粉的稳定性和探找新材料。近年来,随着各国研究及开发机构对量子剪裁、等离子体显示、场发射显示、长余辉发光、白光LED照明等一系列新型发光材料的开发和应用,传统的荧光材料又重新受到人们的普遍关注^[1~10]。

在光学高新技术材料领域中,磷酸盐被广泛用于发光材料的研究。磷酸盐具有吸收能力强、转换效率高、在紫外-可见-红外区域有较好的荧光发射效率等优点,且具有良好的物理、化学稳定性,因此磷酸盐具有广阔的发展潜力与应用前景^[1]。磷酸盐发光材料可广泛应用于发光、显示、光信息传递、太阳能光电转换、X射线影像、激光、闪烁体等领域,具有诱人的市场应用前景。

白光是非常重要的照明以及其他显示器件的发光颜色,普遍应用于荧光灯管的卤磷酸盐($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}):(\text{Sb}, \text{Mn})$)可以高效地将UV发射转化为白光,

收稿日期:2005-07-05。收修改稿日期:2005-12-07。

*通讯联系人。E-mail:liuchunboshiping@yahoo.com.cn

第一作者:刘春波,女,32岁,讲师;研究方向:无机发光材料。

它的白光是由蓝色区域(Sb^{3+})发射和橙色区域(Mn^{2+})发射组合而成^[12]。但是通过组合的方法获得的白光发射荧光材料的发光颜色会随着使用时间的延长而发生一定程度的改变,这是由于组成白光的黄色发射组分和橙色发射组分具有不同的使用寿命所造成的。随着研究的深入,人们发现,通过单一掺杂离子可以在单一基质中实现白光发射,其中最常用的激活离子为 Dy^{3+} ^[5-7,9]。另外,白光发射还可以通过宽带发射获得。钛离子属于 d 区过渡金属离子,其作为激活离子在发光或激光材料中的发光行为具有类似于 Mn^{2+} 离子一样的宽带发射^[13]。钛离子作为发光中心在基质中的光谱特性(峰值位置、强度、结构、半高宽等)与自由离子状态时有很大改变,其光谱特性强烈地受到外界条件如晶体场的影响^[13,14]。最近,人们报道了钛离子激活的 Y_2O_3 橙色发射发光材料并且发现其具有优良的长余辉性质^[14],但是钛离子在磷酸盐中的发光行为尚未见报道。基于上述原因,我们采用高温固相法合成了一种含钛离子的自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料,本文主要对它的发光特性进行初步的探讨和研究,并得到了一些有意义的结果。结果表明, $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料在紫外灯照射下可以发出高亮度的白光发射。

1 实验部分

1.1 样品制备

样品采用高温固相法合成。原料为 BaCO_3 (分析纯)、 TiO_2 (分析纯)和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (分析纯)。按 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的化学计量比称取原料,于玛瑙研钵中研细直至充分混合,置于刚玉坩埚内,用坩埚盖盖严,放入炉体恒温区,先在空气环境中升温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 1 h,取出重新研细,升温到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 3 h。高温出炉冷却后得到粉末样品。

1.2 分析测试

用 Rigaku D/max IIB 型 X 射线粉末衍射仪测定样品结构,工作电压为 20 kV ,工作电流为 20 mA ,转速为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,采样步宽为 0.02° 。样品的激发和发射光谱采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量,激发光源为 150 W 的 Xe 灯光源,采用多次测量取平均值的方法来减少误差。余辉光谱通过 ZJ-LG03 测试,激发光源为 1000LX 的标准 Xe 灯,测量前,先用 254 nm 紫外线对样品激发约 5 min。为研究样品的陷阱能级的分布及陷阱的深度,采用北京核仪器厂的 FJ-427A 微机热释光剂量仪对样品的热释发光进

行测量,升温速度为 $2\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 。色坐标采用 Hitachi MPF 荧光光谱仪测量。除热释发光光谱测试外,所有的测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构表征

图 1 示出了 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h 后,再在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 时的 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料的 XRD 衍射图谱。如图所示,采用 BaCO_3 、 TiO_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 按物质的量比为 2:1:2 混合时,可制得纯相 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料。图中的各衍射峰 d 值位置以及强度与标准卡片 JCPDS (No.36-1467) 基本吻合。对 XRD 图进行 Powly 拟合,所得的晶胞参数分别为 $a=1.6714\text{ nm}$, $b=0.54386\text{ nm}$, $c=0.4806\text{ nm}$, $\beta=9.3928^\circ$,产物为单斜晶系,空间群为 $I2/m(\text{No.12})$ 。实验表明,严格控制实验条件对于纯相 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料的生成影响很大。先在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h,取出重新研细再次升温到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 3 h,可以生成纯相 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 。在超过 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下烧结,过高的温度使烧结出的发光材料结块并使发光性能大大降低。

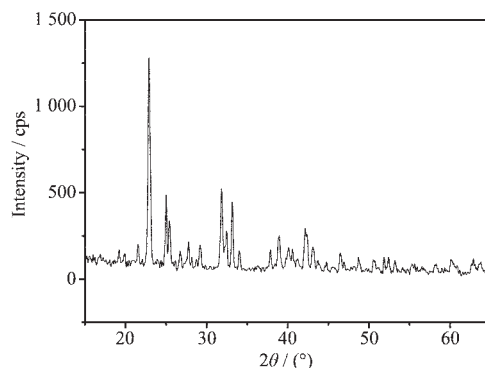


图 1 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h 后再在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 3 h 的 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 产物 XRD 衍射图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ sintered at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h and then at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h

2.2 发光特性

图 2 中分别给出了 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 自激活发光材料的激发和发射光谱。如图所示,样品的激发光谱为宽带激发,最强激发位于 254 nm 处。当用 254 nm 紫外线对样品进行激发时,样品的发射表现为 1 个位于 $350\sim 700\text{ nm}$ 范围间的宽带,最强发射位于 $\sim 470\text{ nm}$ 处,半峰宽约为 130 nm 。该发射宽带可归属为 Ti 与 O 之间的电荷转移发光^[13,14]。因为这一发光宽带覆盖了从 $350\sim 700\text{ nm}$ 之间的光谱范围,其总体表现色为白色。值得注意的是,在本文报道的 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$

白光发射发光材料中,Ti 的物质的量分数可以在 0.005%到 50%区间内变化,而发光颜色基本不变。当 Ti 的组分为按 BaCO_3 、 TiO_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 物质的量比为 2:1:2 称取原料时,所得发光材料发光强度最大。这与传统的无机发光材料中的激活剂的概念明显不同,在本文所报道的体系中,没有明显的浓度猝灭现象。

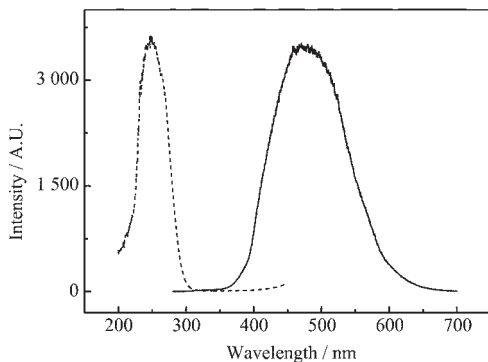


图2 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的激发光谱(虚线, $\lambda_{\text{em}}=470$ nm)和发射光谱(实线, $\lambda_{\text{exc}}=254$ nm)

Fig.2 Excitation (dash line, $\lambda_{\text{em}}=470$ nm) and emission (solid line, $\lambda_{\text{exc}}=254$ nm) spectra of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$

发光材料的发光色度是表征发光材料特性的一个基本参数。本文中采用 CIE (Commission International de l'Eclairage France)标准色度学标准^[15]对所合成的样品的色度进行表征。图 3 给出了自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 发光材料的 CIE 色度图,图中所示区域为

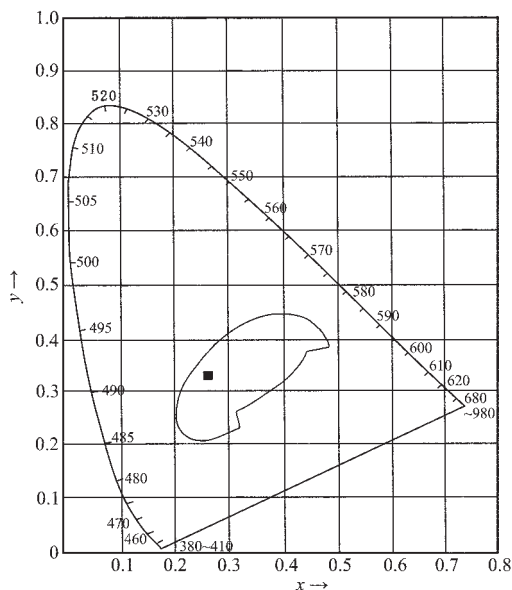


图3 自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光发光材料的 CIE 色度图

Fig.3 CIE chromaticity diagram of the self-activated $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ white-light-emitting phosphor ($\lambda_{\text{exc}}=254$ nm)

白光发射所对应的色坐标值范围。测量结果表明,样品的色坐标值为: $x=0.2656$, $y=0.3448$, 发光的总体表观颜色为日光白。

我们在目前的实验中发现,自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光发射磷光体具有一定的长余辉现象。图 4 给出了在 254 nm 紫外线激发 5 min 后所测得的长余辉衰减曲线。我们目前的工作观察到自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光发光材料有明显的长余辉现象。

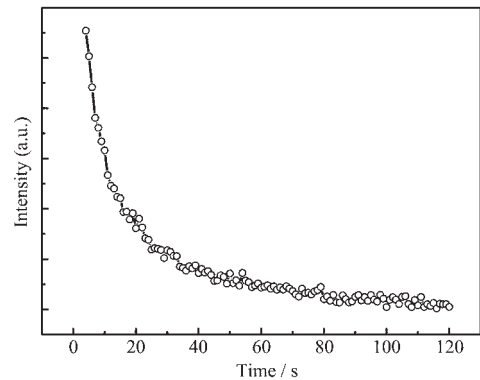


图4 自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光发射发光材料的余辉发射衰减曲线

Fig.4 Afterglow decay curve of self-activated $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ phosphor ($\lambda_{\text{exc}}=254$ nm for 5 min)

根据长余辉发光的原理,只要在基质中造成一定浓度和深度的在室温下即可通过热扰动释放出存储的能量的缺陷或陷阱,任何现有的荧光材料通过改变掺杂离子或改变基质成分后都可以在某种特定条件下产生长余辉发光。材料中缺陷能级深度和浓度是影响长余辉材料性能的 2 个重要因素:能级较浅,电子在室温时较易从陷阱中热致逃逸,从而导致余辉时间过短或观察不到长余辉;能级较深,则室温下从陷阱中逃逸出的电子数量较少或不存在,同样不利于长余辉现象的产生。同时,当材料中的陷阱数量太小时,陷阱可存储的能量不充以产生高亮度的长余辉发光;当陷阱密度过大时,陷阱之间的距离变小使得能量猝灭效应增大,从而降低长余辉发光的效率^[7]。从现有的研究结果看,热释光曲线中峰值位置对应于 20~110 °C 之间的陷阱较适于长余辉的产生^[16,17]。为表征样品的陷阱能级的分布及陷阱的深度,图 5 给出了 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的热释光谱。从图中可以看出,样品的热释发光至少包括 352 K 和 493 K 2 个热释发光峰。利用 McKeever 提供的公式^[18],可计算每个热释峰对应的陷阱深度,计算陷阱深度公式为:

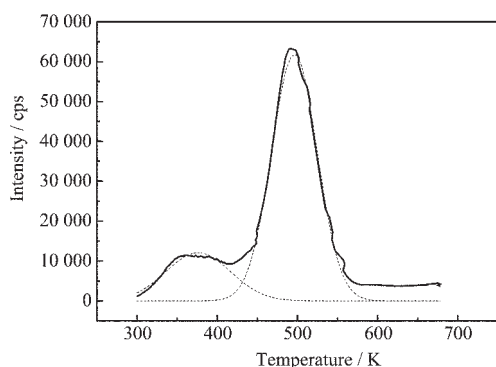


图5 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的热释发光谱图 (实线为实际测量的曲线, 虚线为高斯分峰所得曲线)

Fig.5 Thermoluminescence spectrum of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ (solid line is the measured curve, dash line is the synthesized Gaussians curves)

$$E = (c\kappa T_m^2 / \omega) - 2kT_m$$

式中, $\omega = T_2 - T_1$; $c = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$; $\mu_g = (T_2 - T_m) / (T_2 - T_1)$; κ 为波尔兹曼常数, T_m 为峰值温度(K), T_1 和 T_2 分别对应于曲线上上升阶段与下降阶段半高处所对应的温度(K)。经过计算, 352 K 和 493 K 2 个热释峰所对应的缺陷能级分别为 0.35 eV 和 1.08 eV。低温的 352 K 热释峰对长余辉发光有贡献, 而 493 K 的热释峰由于所对应的缺陷能级太深, 不能产生长余辉。另外, 从图中可以看出, 高温的 493 K 热释峰强度几乎比低温 352 K 的热释发光强度高一个数量级, 表明了 352 K 所对应的陷阱浓度比 493 K 所对应的陷阱浓度要低得多, 因此, $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 中的 493 K 的陷阱分布对长余辉发光不利。进一步实验表明, 在样品合成过程中加入 2% 的助熔剂 NH_4F 时, 样品荧光强度略有提高, 但是余辉被大大减弱。因此, 可以认为 352 K 的热释峰可归属为由于 Ti^{4+} 的引入而产生的 Ba^{2+} 空位所引起(电荷补偿方式为 $\text{Ti}^{4+} \rightarrow 2\text{Ba}^{2+}$, 即 1 个 Ti^{4+} 取代 2 个 Ba^{2+} 以实现样品整体的电荷平衡)。因为 F^- 离子的加入填充了 Ba^{2+} 空位, 使得对应于 352 K 热释峰的陷阱密度下降从而减弱了长余辉发光。高温范围的 493 K 热释峰可归属为 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 中的氧缺陷。

3 结 论

采用高温固相法合成了一种自激活的白光发射发光材料 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$, 该荧光粉在 254 nm 紫外线照射下可发出高亮度的白光发射。 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的发射光谱为宽带, 最强发射位于 470 nm 处。热释光谱研究表明该发光材料具有 352 K 和 493 K 2 个热释峰,

分别对应的能级为 0.35 eV 和 1.08 eV, 其中 352 K 的热释峰对长余辉发光有利, 而 493 K 的热释峰对长余辉发光不利。该自激活白光发射荧光粉具有发光亮度高, 化学稳定性良好等特性, 可以料想, 通过进一步的研究和性能优化, 通过掺杂不同的激活离子或改变基质组分, 有望获得性能优越的白光发射长余辉材料并取得实际应用。

参考文献:

- [1] Yen W M, Shionoya S. *Phosphor Handbook*. Boston: CRC Press, 1999.
- [2] XU Xu-Rong(徐叙塔), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Luminescence and Luminescence Materials*(发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [3] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. *Science*, 1999, 283(5402):663~666
- [4] Park J K, Kim C H, Park S H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(10):1647~1649
- [5] Liu B, Shi C, Qi Z. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86:191111~191113
- [6] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, 2003, 48(19):2038~2041
- [7] Liu Y, Lei B, Shi C. *Chem. Mater.*, 2005, 17(8):2108~2113
- [8] LIU Tian-Jun(娄天军), CHEN Sen-Lin(陈森林), CHEN Li-Miao(陈立妙), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2005, 21:298~300
- [9] Lei B, Liu Y, Ye Z, et al. *Chinese Chemical Letter*, 2004, 15(3):335~338
- [10] SONG Chun-Yan(宋春燕), LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2004, 20(1):89~93
- [11] Hashimoto N, Takada Y, Sato K, et al. *J. Lumin.*, 1991, 48~49:893~897
- [12] Jenkins H G, McKeag A H, Ranby P W. *J. Electrochem. Soc.*, 1949, 96:1~12
- [13] Soult A S, Carter D F, Schreibre H D, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(36):9266(9273
- [14] Kang C, Liu R, Chang J, et al. *Chem. Mater.*, 2003, 15:3966~3968
- [15] Butler K H. *Fluorescent Lamp Phosphors*. Park and London: The Pennsylvania State University Press, 1980.
- [16] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143:2670~2673
- [17] Zhang T, Su Q. *Journal of the SID*, 2000, 8(1):27~30
- [18] McKeever S W S. Translated by CAI Gan-Gang(蔡干纲), WU Fang(吴方). *Solid Thermoluminescence*(固体热释光). Beijing: Atomic Energy Press, 1993.96