

Yb³⁺共掺杂对 Zn₂GeO₄:Mn²⁺绿色长余辉发光性能增强研究

孙中新

(山东菏泽学院化学与化工系, 菏泽 274015)

摘要: 利用高温固相法合成了 Zn₂GeO₄:Mn²⁺以及 Zn₂GeO₄:Mn²⁺, Yb³⁺绿色发射长余辉发光材料, 对样品进行了 X 射线衍射分析、荧光光谱分析、色坐标、热释发光以及发光寿命测量。分析结果表明, 在 1 050 °C 下烧结 3 h 的 Zn₂GeO₄ 为单相产物, 所得 Zn₂GeO₄:Mn²⁺发光材料具有良好的发光性能, 在紫外灯激发下发出最强发射位于 528 nm 的宽带发射并具有优良的长余辉发光特性, 其色坐标值分别为 $x=0.145, y=0.773$ 。Yb³⁺共掺杂对其长余辉发光性能提高明显。余辉发光在暗场环境下肉眼可观察的持续时间超过 2 h。通过热释光谱对陷阱进行了分析。对 Yb³⁺共掺杂的长余辉发光增强机理进行了讨论。

关键词: 余辉发光; 热释光谱; 锆酸锌; 锰离子; 绿光

中图分类号: O614.24⁺1; O614.43⁺1; O614.7⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1229-05

Enhanced Green-Light-Emitting Afterglow in Zn₂GeO₄:Mn²⁺ Phosphor by Yb³⁺ Codoping

SUN Zhong-Xin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze, Shandong 274015, China)

Abstract: The Zn₂GeO₄:Mn²⁺ and Zn₂GeO₄:Mn²⁺, Yb³⁺ which emit green color long-lasting phosphorescence upon UV light excitation are prepared by the conventional high-temperature solid-state method, and their luminescent properties are systematically investigated in this paper. XRD, photoluminescence, thermoluminescence spectra and afterglow decay curve are used to characterize the synthesized phosphor. This phosphor is well-crystallized by calcination at 1 050 °C for 3 h and possesses excellent performance. After irradiation by UV light, this phosphor emits a broad band centered at 528 nm with CIE chromaticity coordinates $x=0.145, y=0.773$, and shows obvious long-lasting phosphorescence. The afterglow can be observed for more than 2 h after turning off the activating lamp in the light perception of the dark-adapted human eye. The mechanism of the enhanced afterglow by Yb³⁺ codoping was discussed.

Key words: afterglow; thermoluminescence; Zn₂GeO₄; manganese ion; green-light emitting

0 引 言

长余辉发光材料也被人称作磷光材料,指的是在自然光或其它人造光源照射下能够存储外界光辐射的能量,然后在某一温度下(通常指室温),缓慢地以可见光的形式释放这些存储能量的材料。由于导致发光材料具有蓄光性能的原因是陷阱,并且其

非常浅,相当于室温的能量足以将陷阱中的电子激发到导带,因此太阳光或者灯光照射停止后,能继续发光 10 min 至数小时。20 世纪 90 年代中后期,研究人员在铝酸盐和硅酸盐体系中先后开发了一系列性能优良的长余辉发光材料,如 CaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺(蓝色)、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺(蓝绿色)、Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺(蓝色)^[1-2], 它们的发光强度、余辉亮度、余辉

收稿日期:2011-11-17。收修改稿日期:2012-02-29。

菏泽学院科学研究基金(No.XY06HX03)资助项目。

E-mail: szhx2002@163.com

时间和化学稳定性均优于传统的碱土金属硫化物体系。从此长余辉发光材料在工农业生产、军事、消防和人们生活的许多方面得到广泛应用,如建材装潢、交通运输、军事设施、消防应急以及日用消费品等,并可做成发光涂料、发光油墨、发光薄膜、发光纤维、发光陶瓷、发光塑料等系列夜光产品^[1-3]。由于该类材料具有广阔的应用前景,近年来,除了传统的硅酸盐、铝酸盐、硫氧化物之外,也不断有关于新的长余辉发光体系的报道,比如卤硅酸盐^[4-5]、氮化物^[6-8]、氮氧化物^[9-12]等。已被报道的长余辉发光颜色覆盖了从近紫外到红色的大部分可见光区域。

最近两年,由于我国加快推行稀土矿国家储备制度,强化稀土矿国家规划储备,稀土氧化物价格突飞猛进,传统的以稀土氧化物作为基质和激活剂的稀土发光材料成本十分昂贵。因此探找以过渡金属氧化物为原料的高效廉价发光材料成为发光材料研究领域的热点。具有 3d 电子组态的过渡金属 Mn^{2+} 离子是到目前为止除了稀土离子以外的最重要的发光材料激活离子,具有广泛的用途^[13-16]。在阴极射线(CR)激发下,发绿光的 Mn^{2+} 激活的 Zn_2SiO_4 荧光粉由于色纯度高,绝大部分发射能量集中在 500~530 nm 很窄的绿色谱区,被用做高对比度的 CRT 器件以及等离子平板显示器三基色荧光粉的主要绿色组份。 Mn^{2+} 也被广泛用于橙色和红色荧光材料的激活剂^[14-15]。锆酸盐具有与硅酸盐相似的锆氧四面体结构,具有良好的化学稳定性以及热稳定性,合成温度低,制备工艺简单,长期以来都是人们作为发光基质研究的重点之一^[16-18]。本工作研究和报道了一种由过渡金属 Mn^{2+} 离子掺杂的 Zn_2GeO_4 绿色长余辉发光材料,并通过共掺杂 Yb^{3+} 离子大大提高了其长余辉发光性能。

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 ZnO (AR), GeO_2 (AR)和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR),激活离子 Mn^{2+} 的掺杂浓度为 Zn_2GeO_4 中 Zn^{2+} 离子的 0.01mol%~5mol%。 Mn^{2+} 离子在基质中的猝灭浓度约为 0.3%。按化学计量比称取 ZnO 和 GeO_2 原料以及激活剂,在玛瑙研钵中加入乙醇把原料充分研磨均匀,置于刚玉坩埚内,加盖盖严,放入炉体恒温区,灼烧温度为 1050 $^{\circ}\text{C}$,在氧气氛围下反应 3 h,冷却后得到最终产物。

1.2 分析测试

样品合成后,采用 X 射线粉末衍射法测定其物相纯度(与 PDF 标准卡片对比)。所用仪器为 MSAL XD-2,辐射波长为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$ 。扫描范围从 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,管电流为 20 mA,电压为 40 kV。光致发光光谱以及余辉发射光谱采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测得。分辨率为 0.2 nm,光源为 150 W 氙灯。色坐标在 Hitachi MPF 荧光光谱仪上测得。余辉衰减曲线通过 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测试,测量前,先用紫外灯对样品激发 5 min。为研究样品中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,测试前样品在 15 W 的 254 nm 的紫外线下照射 5 min,测试温度范围在室温~500 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用多次测量取平均的方法可以减少误差。荧光粉的激发态寿命曲线由 Nd:YAG 激光泵浦(脉冲宽度 10 ns,频率 10 Hz)的四波混频产生的 266 nm 激光激发,通过 R456 光电倍增管探测,由 Tektronix TDS3052 示波器采集信号并输出样品发光的衰减曲线。

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 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的晶体结构表征

图 1 给出了所得 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿光发射长余辉材料的 XRD 衍射图。如图所示,所得样品的结晶程度良好。与标准 XRD 卡片(PDF No.11-0687)相比较可知,图中的各衍射峰 d 值位置以及强度与标准卡片基本吻合,属于三方晶系, $R\bar{3}$ (No.148)空间群。由

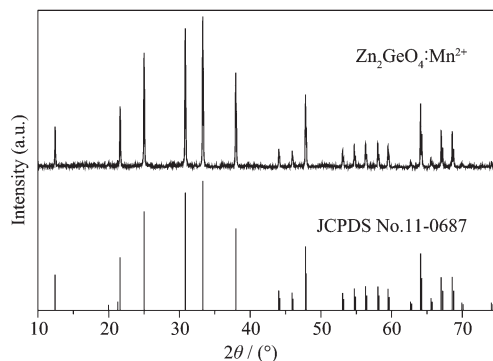


图 1 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 长余辉发光材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor of this work

于Mn²⁺($r=0.080$ nm)与Zn²⁺($r=0.074$ nm)的离子半径大小差别不大,因而激活剂Mn²⁺的加入对晶体结构没有明显影响。研究表明,共掺杂Yb³⁺样品的XRD图没有变化,观察不到杂质峰的存在。所制备的样品体色为白色。

2.2 Zn₂GeO₄:Mn²⁺, Yb³⁺的发光特性

分别制备了锰离子掺杂浓度为0.01%到5%的一系列样品,发现Mn²⁺离子在Zn₂GeO₄中的发光猝灭浓度很低,约为0.3%。Mn²⁺离子在Zn₂GeO₄中如此低的发光猝灭浓度是由于位于四面体与八面体格位的Mn²⁺离子的交换相互作用所引起^[19]。图2给出了Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺以及Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺, 5%Yb³⁺样品在261 nm激发下的发射光谱以及监控发射光谱中最强发光峰位时获得的激发光谱。发射光谱表现为一宽带,最强发射位于528 nm处,该绿色发射可归属于占据四面体配位的Zn²⁺离子格位中的Mn²⁺离子的⁴T_{1g}(G)→⁶A_{1g}(S)电子跃迁^[19-20]。在261 nm激发下Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺样品的CIE(Commission International de l'Éclairage France)色坐标值为 $x=0.145$ 和 $y=0.773$ 。检测528 nm发射可以得到如图所示的激发光谱,其中激发光谱包括两个激发带,最大值位于261 nm左右的激发峰可归属为基质的吸收带,而最大值位于约296 nm处的激发带来源于Mn²⁺离子的⁶A_{1g}(S)→⁴A_{1g}(F)跃迁^[19]。用261 nm或296 nm激发样品可得到形貌和峰位相同的发射光谱,表明了紫外光激发下基质所吸收的能量可以有效传递给Mn²⁺离子从而获得很强的发光。如图2对比结果所示,少量共掺杂Yb³⁺离子的引入,不影

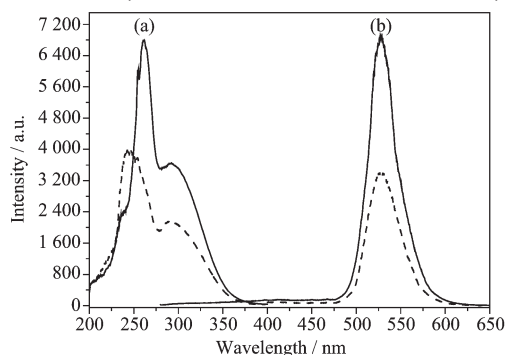


图2 不同样品的激发光谱(a, $\lambda_{em}=528$ nm)和发射光谱(b, $\lambda_{ex}=261$ nm), 虚线为Zn₂GeO₄:0.3% Mn²⁺样品, 实线为Zn₂GeO₄:0.3% Mn²⁺, 5% Yb³⁺样品

Fig.2 Excitation (a) and emission (b) spectra of Zn₂GeO₄:0.3% Mn²⁺ phosphors ($\lambda_{em}=528$ nm, $\lambda_{ex}=270$ nm, Solid line for Zn₂GeO₄:0.3% Mn²⁺, dash line for Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺, 5%Yb³⁺)

响Mn²⁺在Zn₂GeO₄中的格位取代位置以及晶体场环境, 因此对产物发光的形状及发射峰位没有影响, 但对样品的发光具有良好的增强效应。

图3给出了不同浓度Yb³⁺共掺杂时对样品的荧光发射以及长余辉发光强度的影响。如图所示, 荧光发射和余辉发射对于Yb³⁺共掺杂剂有不同的猝灭浓度。Yb³⁺离子的引入, 对荧光及余辉发射均有明显的增强。共掺杂Yb³⁺浓度为3%时荧光发射强度达到最大值, 而长余辉发射在共掺杂5%Yb³⁺时具有最好的效果。这是由于荧光粉的荧光发射与长余辉发光具有不同的机理所致。在荧光发光中, 样品直接由紫外光激发, 而余辉发光还与能量在陷阱的捕获以及所捕获能量在室温扰动条件下的释放过程有关^[6]。

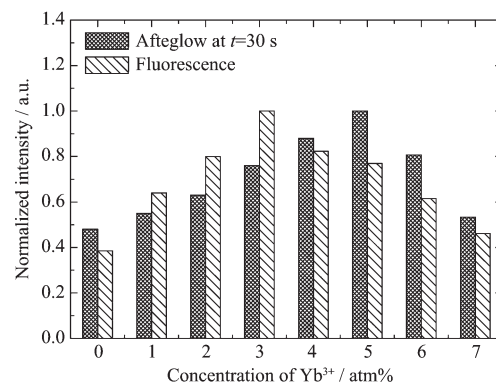


图3 不同浓度Yb³⁺共掺杂对Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺, xYb³⁺($x=0\sim7$)荧光粉的荧光($\lambda_{ex}=261$ nm)及余辉发光($t=30$ s)影响

Fig.3 Dependence of fluorescence ($\lambda_{ex}=261$ nm) and afterglow intensity (at $t=30$ s) on Yb³⁺ concentration in Zn₂GeO₄:0.3% Mn²⁺, xYb³⁺ ($x=0\sim7$)

图4给出了Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺和Zn₂GeO₄:0.3%Mn²⁺, 5%Yb³⁺两个样品经紫外灯照射5 min后的余辉衰减曲线。从衰减曲线可知, 此类长余辉发光材料的衰减曲线呈双指数形式, 大体上可看作由一个快衰减过程和一个慢衰减过程组成, 在某特定时间点之前, 样品的余辉发射的衰减按快速率进行, 随着衰减时间的进一步延长, 余辉衰减速率变得越来越慢从而使得慢衰减过程开始占主要的衰减形式, 快速衰减以及慢速衰减两个过程都符合 $I=At^{-n}$ 形式。长余辉发光材料的这种双指数衰减模式在其它的体系中十分常见^[3,6,19]。从余辉衰减曲线可知, 该样品在紫外灯照射5 min后, 余辉发射在2 h后在暗场中肉眼仍然可以观察到, 表明了该样品具有良好

的余辉性能。样品的余辉发射受掺杂离子浓度的影响与荧光发射相近,当掺杂剂浓度在 0.3%附近时可获得最好的余辉效果。从图中可以看出,共掺杂 5%的 Yb^{3+} 时,余辉初始亮度和衰减特性都有明显提高,该结果与图 3 所示结果吻合。

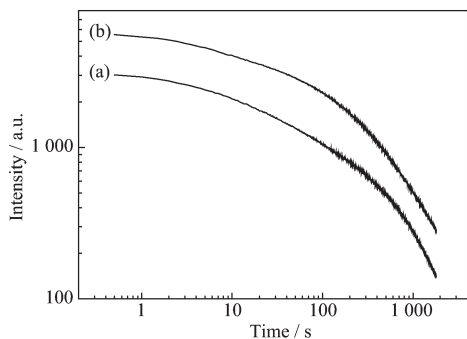


图 4 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}$ (a) 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ (b) 两个样品的余辉衰减曲线

Fig.4 Afterglow decay curves of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}$ (a) and $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ (b) phosphors

图 5 给出了样品在紫外灯激发停止后不同时间时的余辉发射光谱图。对比样品的余辉发射光谱与荧光发射光谱,最大发射位于 528 nm 左右的余辉发射宽带与荧光光谱相同,由此可知两种情况下的发射来源于相同的发光中心,均源自于 Mn^{2+} 的 ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$ 跃迁。

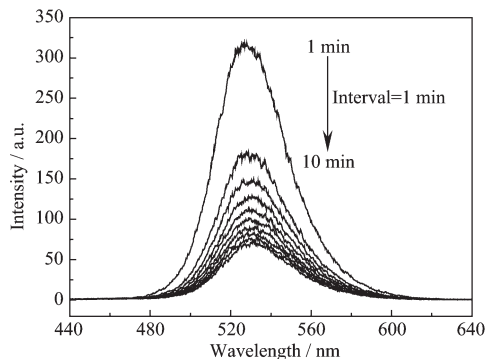


图 5 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ 样品在移去激发光源不同时间时的余辉发射光谱

Fig.5 Afterglow spectra of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ phosphor at different time after removal of the excitation source

目前,关于长余辉发光机理的研究一直是相关研究领域的难点,因为没有切实可行的办法或设备监测能量在长余辉发光材料中的存储和释放过程。普遍认同的一般性原理认为,长余辉发光产生与基质中的陷阱有关,存储在陷阱的激发能量在撤去激发光源后通过热扰动释放出来形成余辉发射,能

量释放的快慢决定了余辉时间的长短,而陷阱浓度决定余辉发光的亮度^[3]。热释光谱是目前常用于表征陷阱缺陷的一种常规方式。图 6 给出了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ 两个样品的热释光谱。从图中可以看出,单掺 Mn^{2+} 的样品其热释光谱主要由 60 °C 的低温峰以及 280 °C 左右的较高温宽带峰组成。共掺杂 Yb^{3+} 后,热释光谱的整体强度增强了大约一倍,热释峰的强度与材料中用于捕获能量的陷阱浓度有关^[6]。结合前面所述结果,我们可以推测 Mn^{2+} 离子掺杂到 Zn_2GeO_4 基质中取代了 Zn^{2+} 格位。同时,在 Zn_2GeO_4 基质中存在大量未被占据的 Zn^{2+} 格位以及阳离子畸变产生的晶格缺陷。这些缺陷可以作为空穴或者电子的陷阱用于存储激活能量。 Mn^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子格位产生了 60 °C 的热释峰,而 280 °C 热释峰的出现可能是由于高温气氛下形成的空位引起。随着共掺杂剂 Yb^{3+} 的引入,在 190 °C 位置出现了一个大的宽带,可以推断为由于 Yb^{3+} 与 Zn^{2+} 半径的差异较大,阳离子畸变产生了新的晶格缺陷。该晶格缺陷有利于捕获激发能量,而且所产生的陷阱深度适中,在常温条件下可以通过热扰动释放被捕获的能量。因此,最终实现长余辉发光性能的增强效果。

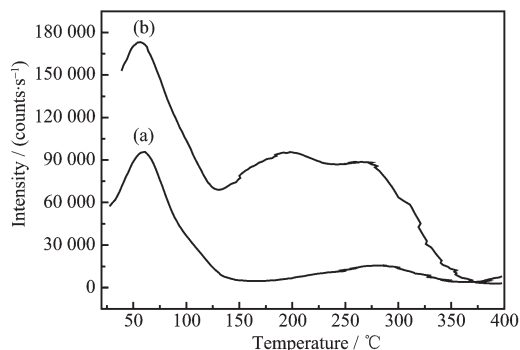


图 6 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}$ (a) 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ (b) 两个样品的热释发光谱图

Fig.6 Thermoluminescence spectrum of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}$ (a) and $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ (b) phosphors

3 结 论

采用高温固相法合成了一种新型的绿色发射长余辉发光材料 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 。系统地研究了它们的光致发光、热释发光以及长余辉发光特性。通过共掺杂 Yb^{3+} , 其长余辉发光性能得到增强。 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:0.3\% \text{Mn}^{2+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$ 的余辉发射在暗场内 2 h 后肉眼仍旧可见。 Mn^{2+} 离子在 Zn_2GeO_4 中的最佳掺杂浓度

为0.3%。通过对热释发光的比较,初步讨论了长余辉发光增强的机理。

参考文献:

- [1] XIAO Zhi-Guo(肖志国), TANG Ming-Dao(唐明道). *Eng. Sci. (Zhongguo Gongcheng Kexue)*, **2003**,**5**:82-86
- [2] XU Xu-Rong(徐叙瑑), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Luminescence and Luminescence Materials*(发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [3] LIU Ying-Liang(刘应亮), LEI Bing-Fu(雷炳富), KUANG Jin-Yong(邝金勇) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:1323-1329
- [4] Xia Z G, Liu J, Li Q, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**,**10**:J4-J8
- [5] Xia Z G, Li Q, Sun J Y. *Chem. Lett.*, **2006**,**35**:764-765
- [6] Lei B, Machida K, Horikawa T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**:J196-J201
- [7] Miyamoto Y, Kato H, Honna Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**:J235-241
- [8] Hoppe H, Lutz H, Morys P, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**,**61**:2001-2006
- [9] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), MAN Shi-Qing(满石清). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:905-908
- [10] HE Gan-Wu(贺干武), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jun-Wen(张俊文). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**:315-318
- [11] Zhang M, Wang J, Zhang Z, et al. *Appl. Phys. B*, **2008**,**93**:829-835
- [12] Wang M, Zhang X, Hao Z, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**:H178-H181
- [13] Wang X J, Jia D D, Yen W M. *J. Lumin.*, **2003**,**102-103**:34-37
- [14] Lei B F, Liu Y L, Ye Z R, et al. *J. Lumin.*, **2004**,**109**:215-219
- [15] Anoop G, Krishna K, Jayaraj M. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **468**:512-515
- [16] LIU Zheng-Wei(刘正伟), LIU Ying-Liang(刘应亮), HUANG Lang-Huan(黄浪欢), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2005**,**26**:211-214
- [17] Cong Y, Li B, Yue S M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, **156**:H272-H275
- [18] Sanada T, Seto H, Morimoto Y, et al. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **2010**,**56**:82-86
- [19] Lei B F, Li B, Wang X, et al. *J. Lumin.*, **2006**,**118**:173-178
- [20] Bender J, Wager J, Kissick J, et al. *J. Lumin.*, **2002**,**99**:311-324