

* 文章编号:1000-5811(2009)03-0184-04

稀土长余辉发光玻璃的研究进展

吴胜红¹, 宁青菊², 李艳杰²

(1. 东莞市龙基电子有限公司, 广东 东莞 523325; 2. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:从发展进程、制备方法、发光机理等方面综述了稀土长余辉发光玻璃在国内的研究现状,并对稀土长余辉发光玻璃存在的问题和发展方向进行了探讨。

关键词:稀土发光玻璃;长余辉;制备方法;发光机理

中图分类号:O482.31

文献标识码:A

0 引言

长余辉现象俗称夜光现象,在古代就已被人们发现,如夜明珠、夜光璧。发光物质在激发停止后发射的光称为余辉。一般将余辉短的发光材料称为荧光材料,而把余辉长的称为磷光材料。从发光过程讲,激发能直接(或经过能量传递)转化成发射光的称为荧光,而激发能经过储存然后转化成发射光的称为磷光。长余辉磷光材料通常也称为长余辉发光材料,是指在光源激发停止后发出被人眼察觉的光时间在20min以上的材料。近几年来,长余辉材料的形态已经从多晶粉末扩张到单晶、薄膜、陶瓷、玻璃等等。晶体材料难以单晶形式制成足够大的平板,其应用领域也就受到了一定的限制。由于均匀、透明、易于加工成各种形状,而且可以进行较高浓度的掺杂,因此玻璃成为长余辉发光材料的良好基质材料,玻璃态的长余辉发光材料可以开拓更加广阔的新的应用领域,如可以应用于激光、光学放大器、光通讯、储能和显示等诸多领域^[1]。本文从发展进程和我国研究现状、制备方法、发光机理等方面对稀土长余辉发光玻璃进行了详细介绍,并对目前存在的问题和发展前景进行了展望。

1 稀土长余辉发光玻璃的发展进程及研究现状

早在1962年,Cohen和Smith就发现Eu²⁺掺杂的稀土硅酸钠玻璃吸收能量后会很快产生可见色心,移去光源后,可见颜色迅速衰减,几秒时间内几乎完全消失,这是稀土长余辉发光玻璃的雏形^[2]。此后的一段时间内,稀土长余辉发光玻璃的研究进展缓慢。到1996年,大多数稀土长余辉发光玻璃的余辉都在1ms数量级。1996年Matsuzawa^[3]等发现Eu²⁺和Dy³⁺共掺杂的多晶SrAl₂O₄的余辉时间大于1min,建立了稀土长余辉发光材料发展的里程碑,为长余辉发光玻璃的研究打下了基础。近几年来,稀土长余辉发光玻璃的研究进展非常迅速。Yamazaki^[4]等制备了掺杂Tb³⁺的ZnO-B₂O₃-SiO₂玻璃,移去光源后可以得到余辉大于1h的绿色稀土长余辉发光玻璃。Qiu^[5,6]等制备了Eu²⁺掺杂的绿色发光玻璃CaO-Al₂O₃-B₂O₃和SrO-Al₂O₃-SiO₂,用白炽灯照射后余辉分别大于8h和24h。Li等制备出了一种多光色长余辉发光玻璃,即Mn²⁺离子掺杂的硼硅酸盐玻璃。随着热处理温度的升高,这种玻璃的长余辉发射峰向短波方向发生移动,同一块玻璃经过热处理前后分别出现红、黄、绿色长余辉发光现象^[7]。短短的几年时间内,高亮度、

* 收稿日期:2009-03-02

作者简介:吴胜红(1975-),男,湖南省娄底市人,工程师,研究方向:功能材料

长余辉的各种稀土发光玻璃陆续问世.更为引人注目的是飞秒激光作用下含稀土离子的玻璃可以产生长余辉的新现象,聚焦后高能量的飞秒激光能够在短时间内将能量注入材料中具有高度空间选择的区域,可以进行纳米或微米尺寸的三维周期性排列和调制.利用飞秒激光可诱导玻璃微结构并进行微观调控,可以改变玻璃中稀土离子的微观环境使其产生不同的长余辉发光颜色,从而可实现三维光存储和显示.通过改变玻璃的成分和稀土离子的种类,可以在玻璃内部有选择地写入各种颜色的三维立体图像,利用此现象,可以制造自动消失的光存储元件和三维显示器件.

我国在稀土长余辉发光玻璃方面的研究取得了显著的进展.张中太等^[8]在熔融法制备发光玻璃的基础上,将长余辉发光陶瓷粉末与玻璃粉末混合,低温制备了长余辉发光玻璃,此工艺简单易行,既发挥了发光陶瓷的优良发光性能,又充分利用了玻璃良好的载体性能,通过控制气氛等措施有效解决了形成温度对发光性能的影响问题.苏锵^[9]等人研制出了硼硅锌红色、绿色、黄色稀土长余辉玻璃,用光源照射 10 min 后红色稀土长余辉玻璃的余辉时间可达 10 h 左右,而绿色和黄色稀土长余辉玻璃的余辉时间更可长达 72 h.赵建军等^[10]首次报道了一种新型的长余辉发光材料,即 Tb^{3+} 激活的钡硼硅酸盐玻璃的合成和长余辉现象.该玻璃经波长为 254 nm 的紫外灯照射后发出绿色长余辉发光,余辉持续时间可长达 8 h.王智宇等^[11]采用高温熔融法制备了 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃,通过荧光光谱、余辉衰减曲线、热释发光光谱以及紫外-可见吸收光谱等方法的测试分析系统研究了该玻璃体系的长余辉发光机理,并建立了其长余辉发光的半程隧穿模型.由一种新型红色长余辉发光材料在玻璃上经特殊工艺处理,以中国科学院长春应化所苏锵院士和李成宇博士为首的科研小组在世界上首次发现了它的存储记忆功能^[12].硼酸锌玻璃是一种非常有价值的大孔径光纤材料,有望取代昂贵的石英光纤和高损的高分子光纤,廉志红^[13]等利用还原的方法制备了 Tb^{3+} 离子掺杂的硼酸锌玻璃.

2 稀土长余辉发光玻璃的制备方法

(1)高温熔融法.制备发光玻璃最简单也是最常用的方法是传统的熔融制备法,具体过程是将原料按一定比例混合均匀,在高温下熔制,然后低温浇注,再在一定温度下退火即可制成.熔融制备技术虽然简单易行,但是其共同的弱点是反应温度高,反应过程中易引入杂质,从而使发光强度下降.另外,对于发光激活剂最常用的是稀土或过渡金属的低价态离子,在制备过程中必须加以还原气氛,在如此高的玻璃熔制温度下,气氛的还原性必须足够强才能实现激活剂离子的还原,所以资源浪费严重.

(2)两步合成法.现在常用的一种制备方法是两步合成法,制备稳定的长余辉发光材料晶体粉末,然后将发光粉末与玻璃粉混合,于较低温度下形成长余辉发光材料掺杂的玻璃载体.相对来说,上述第一种高温熔融法称为一步法.朱爱玲等^[14]将两种方法进行了比较,结果表明两种方法合成的玻璃的发光性质存在着明显的差异.两步合成法避免了熔融法需要高温制备的缺点,易于实现高亮度和长余辉,但是很难实现长余辉发光材料在玻璃中的均匀分散,难以达到高透明性,并且如果玻璃载体的形成温度超过稀土离子被氧化的温度,则会引起发光性能的剧烈下降.

(3)溶胶-凝胶法.溶胶-凝胶技术是合成非晶体和晶体材料的低温合成技术,与传统的合成方法相比,具有起始反应活性高、各组分相互混合均匀性好、合成温度低、节省能源、在玻璃形成过程中可以掺杂大量的激活剂离子等优点,是合成高纯度、高熔点的优良发光玻璃较好的合成方法.目前已经利用溶胶-凝胶技术合成了大量性能优良的发光玻璃.袁曦明等^[15]用此方法制备出了 $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$.与高温固相法的制备温度相比,制备温度下降了 200 °C.溶胶-凝胶法合成的发光玻璃的性能优于传统方法制备的材料性能,并且可以较容易地制成块状、纤维、薄片、涂层及粉末,所以在发光玻璃的制备方面显示了巨大的潜力,但是这种方法周期较长,原料价格较高.

3 长余辉玻璃的发光机理

长余辉发光玻璃同时具有长余辉发光材料晶体和玻璃长程无序、短程有序非晶体的特点,其发光的机理可以借鉴长余辉发光材料的发光机理解释,主要是由材料中的稀土激活离子能级跃迁产生长余辉现象.目前国内外对于长余辉发光材料晶体发光机理的研究较多,比较流行的有空穴转移模型、位型坐标模型等^[16].

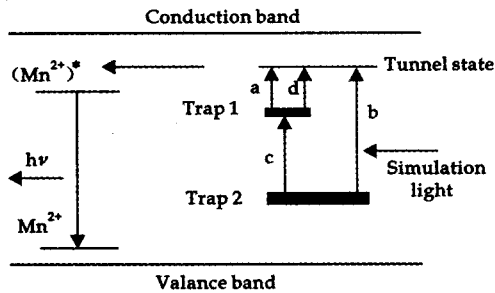


图 1 掺杂 Mn^{2+} 离子的硼硅酸盐玻璃的长余辉发光机理示意图

在分析玻璃长余辉衰减曲线的基础上,结合其他玻璃、晶体发光的隧道效应机理, Li 认为玻璃中的长余辉可能来自于被俘获电子和空穴的热助隧道复合过程,提出了掺杂 Mn^{2+} 离子的硼硅酸盐玻璃的长余辉和光激励长余辉玻璃的发光机理与模型^[7],如图 1 所示.图中的能级位置并不代表样品中实际的能级位置,并假设被陷阱 1 俘获的电子能够在室温下从陷阱中通过热运动逸出,而被陷阱 2 俘获的电子在室温下不能通过热运动逃逸,在隧道态的电子能够通过隧道效应与 $(Mn^{2+})^{\bullet}$ 复合,放出能量并导致 Mn^{2+} 的发光.样品被激发时产生的诱导电子被陷阱 1 和陷阱 2 俘获; Mn^{2+} 离子俘获空穴生成 $(Mn^{2+})^{\bullet}$;

激发停止后,陷阱 1 中的被俘获电子在室温下通过热运动激发到隧道态(过程 a),通过隧道效应与 $(Mn^{2+})^{\bullet}$ 复合,放出能量,导致 Mn^{2+} 发光.电子从陷阱 1 中的逃逸是一个持续过程,因此, Mn^{2+} 的发光也是一个持续过程,亦即长余辉发光.当陷阱 1 中的电子消耗殆尽时,样品的长余辉也就消失了.这时,被陷阱 2 所俘获的电子仍稳定存在.用低能光子来照射玻璃时,激励光可以将陷阱 2 中的电子通过光激励的方式从陷阱中释放.在激励过程中,对被从陷阱 2 中释放的电子来说有 3 种情况存在:(b)被直接激发到隧道态,(c)被排空的陷阱 1 重新俘获,(d)被陷阱 1 重新俘获后又被激励光激发到隧道态.过程 b 和 d 导致样品的光激励发光.当激励光停止后,被陷阱 1 重新俘获的电子(过程 c)重复上面的长余辉过程,导致玻璃的长余辉发光,亦即光激励长余辉发光.此种机理和模型很好地解释了掺杂 Mn^{2+} 离子的硼硅酸盐玻璃的长余辉发光、光激励发光和光激励长余辉发光现象.

4 稀土长余辉发光玻璃存在的问题和发展方向

稀土长余辉发光玻璃的主要发光原料提取自稀土,我国稀土储量约占世界的 80%,长余辉发光材料的研发不仅可以带动稀土资源的综合开发利用,同时也符合节能环保的要求,因此长余辉发光材料的应用今后将会备受关注.待“储光”技术进一步成熟后,一套大百科全书的内容都可能“写”在一块拇指大小的玻璃晶片上,而动态的三维立体影像也可以完整无损地长时间保存下来,这种玻璃在高科技领域的应用前景不可限量.但是目前长余辉发光玻璃的研究仍处于起步阶段,进一步的研究应注意以下几方面:

(1)发光颜色单一,相对来说,红色长余辉发光材料的研究进展较慢,余辉性能也相对较差,目前急需研究的是红色系长余辉发光玻璃.

(2)发光机理不完善,目前提出的发光机理,有部分存在臆测的成分,没有很好的实验验证,所以机理很不成熟.

(3)发光玻璃由于受结构的限制,目前很难达到长余辉发光晶体材料的性能,因而高亮度、长余辉的发光玻璃应是研究的重点之一.

(4)目前高温熔融法是主要制备方法,但是此方法具有烧结温度高、易引入杂质等缺点.寻找合适的易于产业化的制备方法对这类材料的广泛应用具有重要的意义.

参考文献

- [1] 干福熹. 光学玻璃[M]. 北京:科学出版社,1964:30-34.
- [2] Z. f. PENG, J. B. YU, J. XU, *et al.* Preparation and luminescent property of long afterglow material $Zn_2SiO_4: Dy^{3+}$ [J]. *J. Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2006, 35(2):47-50.
- [3] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143:2 670-2 673.
- [4] Yamazaki. M, Yamamoto Y, Nagahama S, *et al.* Long luminescent glass: Tb^{3+} -activated $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass[J]. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, 241:71-73.
- [5] Qiu J., Shimizugawa Y, Sugimoto N, *et al.* Preparation and fluorescence properties of fluoroaluminate glasses containing Eu^{2+} ions [J]. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1997, 213-214:266-269.
- [6] Qiu J., Shimizugawa Y, Iwabuchi Y, *et al.* Photostimulated luminescence in Eu^{2+} doped fluoroaluminate glasses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(6):2 759-2 763.
- [7] 肖志国. 蓄光型发光材料及其制品[M]. 北京:化学工业出版社,2002:152-154.
- [8] 林元华,陈清明,张中太,等. 烧成条件对长余辉蓄光玻璃光学性能的影响[J]. *无机材料学报*,2000,15(6):982-986.
- [9] 李成宇,苏 锵,邱建荣. 稀土元素掺杂长余辉发光材料研究的最新进展[J]. *发光学报*,2003,24(1):19-27.
- [10] 赵建军,李成宇,王淑彬,等. 铽激活碱土硼硅酸盐玻璃的长余辉发光性质[J]. *发光学报*,2004,25(6):655-660.
- [11] 王智宇,张福安,郭晓瑞,等. Tb^{3+} 掺杂 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃长余辉发光机理[J]. *浙江大学学报(工学版)*,2006,40(8):1 454-1 472.
- [12] 杨亲民. 我国研制出世界上第一块具有记忆功能的玻璃[J]. *功能材料信息*,2006,3(2):57.
- [13] 廉志红,王 静,王淑彬,等. $ZnO-B_2O_3: Tb^{3+}$ 长余辉玻璃的发光性质[J]. *无机化学学报*,2006,9:1 640-1 644.
- [14] 朱爱玲,廉世勋,李承志,等. 用两种方法合成长余辉发光玻璃的对比研究[J]. *中国稀土学报*,2002,20(6):625-629.
- [15] 袁曦明,许永胜,于江波,等. 溶胶-凝胶法制备长余辉发光材料 $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 的研究[J]. *稀土*,2002,23(4):33-38.
- [16] 曲艳东,李晓杰,陈 涛,等. 铝酸盐系长余辉发光材料的研究新进展[J]. *稀有金属*,2006,30(1):100-106.

PROGRESS OF RARE EARTH LONG AFTERGLOW LUMINESCENCE GLASS

WU Sheng-hong¹, NING Qing-ju², LI Yan-jie²

(1. Longkey Electronics Co., Ltd., Dongguan 523325, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Progress and preparation of rare earth long afterglow glass were summarized. Course of development and current status, methods of preparation, the luminescence mechanism were described. Finally, the existing problems and research direction of rare earth afterglow luminescence glass were discussed.

Key words: rare earth luminescence glass; long afterglow; preparation; luminescence mechanism