

文章编号: 1007-2780(2010)03-0325-04

绿色长余辉铝酸盐在信息显示领域的应用探索

马青兰, 黄远明*

(云南师范大学 物理与电子信息学院, 云南 昆明 650092, E-mail: mql2008ky@126.com)

摘 要: 以尿素、硼酸以及硝酸盐溶液为基质, 掺杂少量的稀土氧化物, 在 600 °C 的中温电阻炉中燃烧合成了铝酸盐绿色长余辉发光材料。通过将长余辉材料粉末混合在聚苯乙烯熔体中, 成功制备了可卷曲的绿色长余辉复合薄膜样品, 采用扫描电镜和荧光光谱仪对薄膜样品进行了测试分析。研究结果表明, 该薄膜可以作为可卷曲的发绿光的信息显示屏使用。

关 键 词: 长余辉; 铝酸盐; 复合薄膜; 信息显示

中图分类号: TN104.3 **文献标识码:** A

Application of Green Aluminates Phosphors in Information Display Field

MA Qing-lan, HUANG Yuan-ming*

(College of Physics & Electronic Information, Yunnan Normal University,
Kunming 650092, China, E-mail: mql2008ky@126.com)

Abstract: Using urea, boric acid, and nitrates as the matrix and mixing a small amount of rare earth oxide, green long afterglow luminescent materials were synthesized at 600 °C by combustion method in high temperature resistance furnace. Furthermore, by incorporating the obtained phosphorous aluminates into organic host polystyrene, the flexible green-light-emitting long afterglow composite films was prepared. The composite films were characterized with the scanning electron microscopy and the fluorescence spectrum, respectively. The results show that the organic-inorganic composite films can be used as green-light-emitting rollable screens in the industry of information displays.

Key words: long afterglow; aluminates; composite films; information display

1 引 言

长余辉发光材料能够储存外界光辐照能量, 在激发停止后缓慢地以可见光形式释放存储的能量。稀土金属元素铈、镝共激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料的研究, 在过去 20 年里取得重大进展。铝酸盐中添加了稀土离子, 稀土离子取代铝

酸盐中的阳离子后, 形成了特殊的晶格结构, 稀土离子铈本身有非常活跃的 4f-5d 电子跃迁, 特殊的晶格结构提供了电子陷阱, 这样由于电子的跃迁与弛豫, 完成了能量的吸收-储存-转换-释放的过程, 表现为这种材料可以吸收太阳光、灯光等可见光, 然后再以一定波长的可见光形式释放出来。因为他们不是放射性物质, 这些高度明亮发光可

收稿日期: 2009-09-24; 修订日期: 2009-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 10674091)

作者简介: 马青兰(1981—), 女, 山西吕梁人, 研究生, 主要从事光电材料方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: dongshanisland@126.com

以安全使用于手表、钟表、道路标志、消防标识和室内装饰。另外,与传统的以硫化物为基底的发光材料相比较还具有无放射性危害、制备过程中不引进和产生有毒的化学物质等明显优点,且发光亮度高、余辉时间长^[1-7]。但是,晶体材料由于本身的特性,很难以单晶形式制成足够大的平板,因此长余辉发光材料通常是以多晶块状或者粉末状形式存在,颗粒的形状和大小不均匀,使其应用受到了一定的限制。例如,铝酸盐基质荧光粉在信息显示技术领域的应用难以实现。

复合材料,是以一种材料为基体,另一种材料为增强体组合而成的材料。各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求。基于此,我们以价格低廉透光性良好并且容易加工成型的聚苯乙烯为基体^[8],成功制作了绿色长余辉复合薄膜。此复合薄膜既具有长余辉材料的磷光特性,又具有聚合物的柔韧性可自由卷曲。扫描电子显微镜和荧光光谱仪的测试结果表明,该薄膜可以作为可卷曲的发绿光信息显示屏使用。

2 实 验

2.1 长余辉粉末的制备

用分析天平称取 2.165 g 硝酸铈(分析纯),7.506 g 九水合硝酸铝(分析纯),7.225 g 尿素(分析纯),0.260 g 硼酸(分析纯),0.083 g 氧化镨(99.99%),0.112 g 氧化铈(99.99%)分别放入 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,放在磁力加热搅拌器上加热搅拌约 4 h,将无色透明的溶液倒入陶瓷坩埚中,放入预先加热到 600 ℃ 的中温箱式电阻炉中,可以闻到刺鼻的氨气味道,反应液体迅速沸腾鼓泡,然后突然急剧燃烧,火焰呈橙红色,同时白色海绵状生成物从坩埚中喷涌而出,整个燃烧过程在 5 min 内完成。将生成物放在紫外灯下激发片刻,关掉紫外灯后可看见绿色长余辉。用研钵将生成物研碎便可得到颗粒较为均匀的绿色长余辉粉末。

2.2 长余辉复合薄膜的制备

将 1 份制备好的绿色长余辉粉末与 4 份聚苯乙烯溶解到由 10 份三氯甲烷和 10 份四氯甲烷混合而成的有机溶剂中,在室温下用磁力搅拌器搅拌 2 h 使烧杯中的混合物混合均匀,并将其均匀地倒在一大块平板玻璃表面,然后在空气中自然

干燥 10 天,便得到了较大面积的长余辉有机复合薄膜。该复合薄膜可以轻易地卷曲成筒状,经测量,该薄膜的厚度大约为 160 μm。

2.3 测试与分析

用扫描电子显微镜(型号:JMS-6360LA)对合成的材料粉体和制作的长余辉薄膜的内部微观形态进行了测试分析,用荧光光谱仪(Aipha Technologies,PH-01)对长余辉薄膜的光谱特性进行了表征。

3 结果与讨论

图 1(a)是用燃烧法刚刚烧结完成时的碱土铝酸盐 $[\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}]$ 长余辉材料的形态,可以看见该材料呈雪白色,质地蓬松,可能是由于在烧结过程中产生大量气体造成的。图 1(b)是暗室中将盛有刚刚烧结完成的碱土铝酸盐长余辉材料的坩埚放在 365 nm 紫外灯下的情形,可以清晰地看到该材料在紫外灯激发下发出明亮的绿光。图 1(c)是关掉紫外灯 5 min 后暗室中该碱土铝酸盐材料的发光情形,可以明显地看见绿色余辉,可见该材料有较好的余辉特性。

图 2 中(a)和(b)展现了典型的碱土铝酸盐粉末的形貌特征,通过图片可以看到大量的粉末颗粒疏松地团聚在一起,这正是在制备过程中燃烧产生的气体穿过生成物时所生成的。图 2(c)展现的是研钵中被研磨成粉末状的碱土铝酸盐长余辉材料在 365 nm 紫外灯下激发片刻后关掉紫外灯的情形,可见此粉末状的碱土铝酸盐长余辉材料仍有良好的余辉特性。

图 3 是所制备的长余辉有机复合薄膜样品及其发射光谱,可以看出该复合材料可以成型为较大面积的薄膜,并且这种有机薄膜可以自由地卷曲成筒状。图 3(c)是所制备的有机复合薄膜样品在 365 nm 紫外灯下激发后的发射光谱。从该有机薄膜的余辉特性曲线可以看出,其发射峰的峰位在 513.5 nm 处。由其发射光谱的特征可知该宽带连续发射光谱是 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ 跃迁引起的^[9]。

图 4 是长余辉有机复合薄膜在信息显示技术领域应用的一点尝试。图 4(a)为用投影仪将电脑上设置好的黑色“云南师范大学”中英文字幕投影到平铺的绿色长余辉有机复合薄膜上的显示效果。5 min 后关闭投影仪,再过 5 min 后显示效果

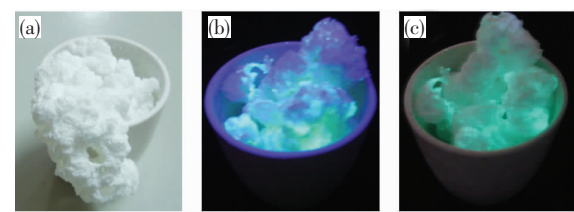


图 1 碱土铝酸盐材料形态. (a)刚刚烧结完成;(b) 在 365 nm 紫外灯激发下的情形;(c)关闭紫外灯 5 min 后的情形.

Fig. 1 Morphology of alkaline aluminates. (a) Combustion process just finished; (b) Under 365 nm UV-light; (c) 5 min after the UV lamp was turned off.

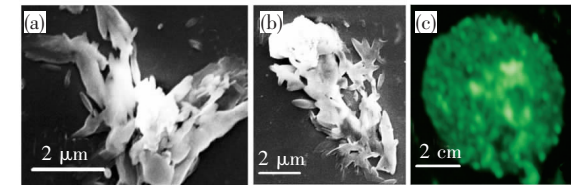


图 2 长余辉粉末的扫描电子显微镜照片(a)和(b)及研钵中受激发后的长余辉粉末照片(c)

Fig. 2 SEM micrograph (a) and (b) and photograph (c) of the greenish phosphorescence of the phosphor powders

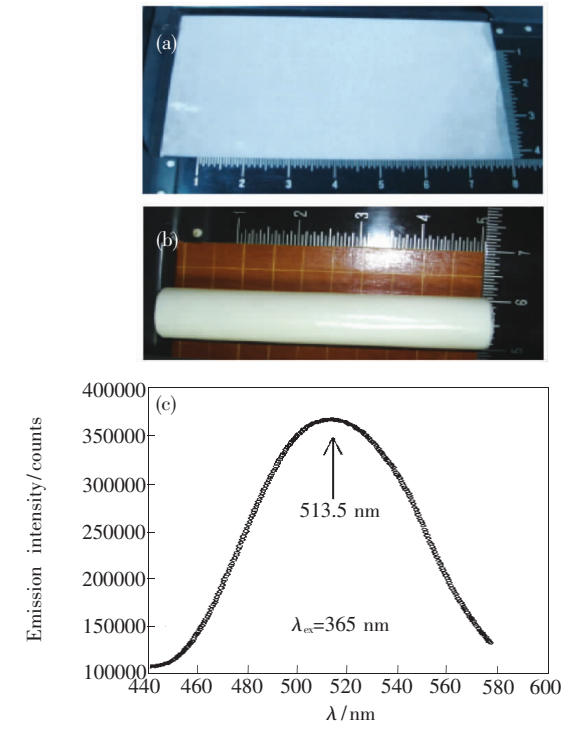


图 3 绿色长余辉复合薄膜及其发射光谱

Fig. 3 Green long afterglow composite films and its emission spectrum

如图 4(b)所示,字迹清晰可辨。另外,由图 4 的显示效果来看,长余辉粉末在聚苯乙烯基质中分散的比较均匀,复合效果比较理想。

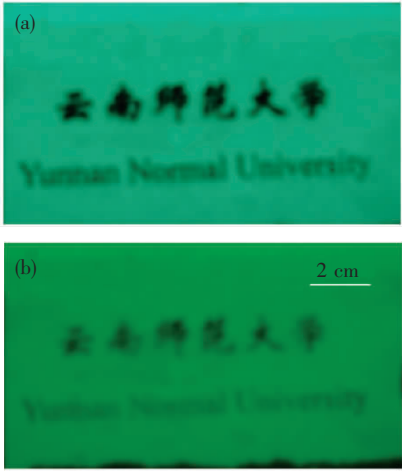


图 4 绿色长余辉显示屏

Fig. 4 Greenish phosphorescence display panel

图 5 是绿色长余辉显示屏多次卷曲后横截面的扫描电子显微镜照片。(a),(b)和(c)分别为放大 1 000 倍,2 000 倍,5 000 倍的显微图像,可以看出长余辉粉末与有机基体结合比较紧密,经过反复卷曲后,横截面并未出现裂纹,由此可以推断,该复合薄膜将会有较长的寿命。另外,经过有机基体的包覆,碱土铝酸盐长余辉粉末也置于一种防水防潮的环境之中使其余辉特性也得到了较好的保护。

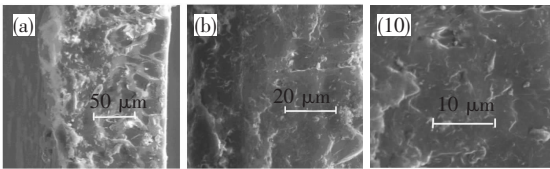


图 5 长余辉复合薄膜横截面扫描电镜图片. (a)×1 000 倍;(b)×2 000 倍;(c)×5 000 倍.

Fig. 5 SEM micrograph of the composite film's cross-section. (a)×1 000;(b)×2 000;(c)×5 000.

4 结 论

通过传统的燃烧合成法自行合成了质地蓬松的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉材料,经过研磨获得了绿色长余辉粉末。由该长余辉粉末和聚苯乙烯进一步成功制作了可以自由卷曲的绿色长

余辉有机复合薄膜,其余辉发射峰位于 513.5 nm,是典型的 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ 跃迁引起的。通过对该有机薄膜在信息显示方面的尝试以及用扫描电子显微镜对其横截面微结构的显微表征可知,该复合有机薄膜可以作为信息显示屏使用。

参 考 文 献:

[1] 唐明道,李长宽,高志武,等. $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 紫色荧光粉的制备及光谱特性[J]. 发光学报,2007,28(1): 397-401.

[2] 咸德玲,黄可龙,李朝建. $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的黄色长余辉性[J]. 发光学报,2008,29(4):665-669.

[3] 孙晓园,张家骅,张霞,等. $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+},\text{B}^{3+}$ 长余辉发光材料的性能[J]. 发光学报,2008,29(5): 1008-1012.

[4] 周亮,周永慧,郑佑轩,等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 的长余辉发光特性的研究[J]. 发光学报,1995,16(1):51-56.

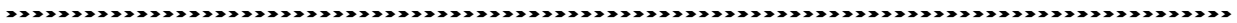
[5] 张天之,苏锵,王淑彬. 长余辉发光性质的研究[J]. 发光学报,1999,20(2):170-175.

[6] 宋庆梅,黄锦裴,吴茂钧,等. 长余辉磷光体材料及其制备[J]. 发光学报,1991,12(2):144-149.

[7] 陈暨耀,宋庆梅. 新型铝酸锶钨长余辉磷光体[J]. 应用科学学报,1996,149(3):108-112.

[8] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H P, *et al.* Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442: 282-286.

[9] Jia W, Yuan H, Lu L, *et al.* Photo-stimulated luminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ single crystal fibers [J]. *J. Lumin.*, 1999, 83-84:465-469.



可与国际单位制并用的我国法定计量单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时间	分	min	1 min=60 s
	[小]时	h	1 h=60 min=3 600 s
	日,(天)	d	1 d=24 h=86 400 s
	[平面]角		
	[角]秒	"	1 "=(1/60) '=(π /648 000) rad
	[角]分	'	1 '=(1/60) °=(π /10 800) rad
	度	°	1 °=(π /180) rad
质量	吨	t	1 t=10 ³ kg
	原子质量单位	u	1u≈1.660 540×10 ⁻²⁷ kg
旋转速度	转每分	r/min	1 r/min=(1/60) s ⁻¹
体积	升	L,(l)	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
能	电子伏	eV	1 eV≈1.602 177×10 ⁻¹⁹ J
级差	分贝	dB	
线密度	特[克斯]	tex	1 tex=10 ⁻⁶ kg/m=1 g/km
面积	公顷	hm ²	1 hm ² =10 000 m ²
长度	海里	n mile	1 n mile=1 852 m(只用于航行)
速度	节	kn	1 kn=1 n mile/h=(1 852/3 600) m/s(只用于航行)