

文章编号: 1672-8785(2013)03-0032-04

天然方钠石的近红外发光特性

吐尔逊·艾迪力别克^{1,2} 巴合提古丽·阿斯里别克² 艾尔肯·斯地克^{1*}

(1. 新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;

2. 新疆伊犁师范学院, 新疆 伊宁 835000)

摘 要: 采用高温固相法制备了天然方钠石近红外发光材料。测定了荧光粉的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 谱以及室温下的光致近红外发射光谱和激发光谱。在 600 nm 可见光的激发下, 天然方钠石粉末中的 Mn^{5+} 离子 ($^3\text{A}_2-^1\text{E}$ 跃迁) 发射了主发射峰位于 1200 nm 的近红外光谱。在 500 nm 可见光的激发下, 该粉末中的 Fe^{2+} 离子 ($^3\text{T}_1-^5\text{E}$) 发射了主发射峰位于 1000 nm 的近红外光谱。这种现象对于提高硅太阳能电池的效率可能具有积极意义。

关键词: 方钠石; 光致发光; 近红外; 光伏电池

中图分类号: TP79 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2013.03.007

Near-infrared Photoluminescence Properties of Natural Sodalite

Tuerxun · Aidilibike^{1,2}, Bahetiguli · Asilibieke², Aierken · Sidike^{1*}

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University,

Urumqi 830054, China; 2. Xinjiang Yili Normal College, Yining 835000, China)

Abstract: A near-infrared emitting natural sodalite was fabricated by using a high temperature solid state reaction method. The X-ray diffraction (XRD) of the fluorescent powder and its near-infrared emission spectrum and excitation spectrum at room temperature were determined. Excited by the visible light at the wavelength of 600 nm, the Mn^{5+} ion ($^3\text{A}_2-^1\text{E}$ transition) in the natural sodalite powder emitted the near-infrared spectrum which had its main emission peak at the wavelength of 1200 nm. At the excitation of the visible light at the wavelength of 500 nm, the Fe^{2+} ion ($^3\text{T}_1-^5\text{E}$) in the powder emitted the near-infrared spectrum which had its main emission peak at the wavelength of 1000 nm. The finding of this phenomenon was of positive significance to the improvement of the efficiency of silicon solar cells.

Key words: sodalite; photoluminescence; near-infrared; solar cell

0 引言

新疆, 天然方钠石资源丰富, 它是一种含

钠、铝及氯的典型的硅酸盐类非金属矿物。天然方钠石的理想化学式为 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, 它是一种无毒、耐水性强和性能稳定的荧光矿物。

收稿日期: 2013-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11264040); 新疆少数民族科技人才特殊培养计划科研项目 (200923117); 新疆师范大学研究生创新基金项目 (20121212); 理论物理自治区重点学科项目 (LLWLY201110)

作者简介: 吐尔逊·艾迪力别克 (1971-), 男, 新疆伊犁人, 硕士研究生, 主要从事固体发光研究。

E-mail: 1462934403@qq.com

* **通讯作者:** E-mail: aierkenjiang@sina.com

矿物光谱主要取决于物体内部电子与晶体场的相互作用以及物体内的分子振动。电子与晶体场的相互作用来源于晶体场作用电荷转移半导体和色心的影响。在硅酸盐矿物中, 电子成因下的光谱大都是由二价和三价铁离子、锰离子以及铜离子的跃迁产生的^[1]。Gaft M 等人^[2]用激光感应时间分辨发光光谱解释了天然硅铍铝钠石、方钠石和紫方钠石中 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 等发光中心在可见光波段的发光特性。Van Doorn C Z 等人^[3]研究了温度为 77 K、激发波长为 253.7 nm 时, 方钠石中 O_2^- 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 等离子在可见光波段的发射光谱和激发光谱。这些文献报道了方钠石本身的几种发光中心的发光特性, 但研究方钠石在近红外波段的发光特性是需要进一步展开的重要工作, 特别是矿石中 Fe^{2+} 离子的近红外发光光谱在现已发表的文献中鲜有报道。Aierken S 等人^[4]对产自格林兰岛、加拿大和中国等地的方钠石进行了比较研究。其中, 产自新疆的方钠石在空气 (800 ~ 1000 °C) 中经过 30 min 加热处理后, 其发光效率比处理前提高了 7 倍。另外, 他们还给出了 300 K 和 10 K 下, 方钠石中 S_2^- 发光中心的发射和激发光谱的可靠曲线。我们曾报道过在温度及加热时间不同的情况下, 影响硫掺杂新疆方钠石粉末光致发光强度的最佳实验条件^[5]。

在太阳能电池将太阳能转化为电能的过程中, 太阳能的光谱分布与太阳能电池的光谱响应之间的失配现象会造成大量能量损失^[6-7]。目前, 国内对太阳光量子裁剪材料的研究工作主要集中在下转换材料方面。红外下转换材料研究在最近几年里取得了丰硕的成果。研究人员在大量材料中都观察到了红外量子剪裁现象, 而且他们主要是用稀土元素来获得这种结果的。天然方钠石矿物在新疆储备充足, 以其为原料制造的硅太阳能电池比目前利用稀土材料制造的硅太阳能电池更加经济实用。本文的目的是为了获得天然方钠石近红外发光粉末。在天然方钠石中, Fe^{2+} 离子的红外发光所对应的是波长约为 1000 nm 的红外光子, 其能量正好与硅的

禁带宽度相匹配。我们最终还是希望这项工作能够对太阳能转换材料研究有所贡献。

1 实验

1.1 样品制备

用高温固相法制备天然方钠石荧光粉末。用玛瑙研钵把天然方钠石矿石磨成粉末后装入坩埚, 加盖后将其放入电炉, 在空气 (900 °C) 中加热 30 min。加热后, 把坩埚放在一个金属盘上, 以便样品迅速冷却至室温。

1.2 样品测试

用 DX-2600 型变温 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行测定, 然后将测定结果与 ICDD 卡 (PDF#37-0476) 进行比较, 以确定其结构是否与方钠石 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ 一致。

在中国科学院新疆理化技术研究所分析中心, 用美国 VARIAN 公司生产的 VISTA-PRD 型 ICP 光谱仪对方钠石中硫、钨、铅、锰、铈、钆和铁的含量进行了测定。其含量分别为 1990.73 mg/kg、3.21 mg/kg、2.01 mg/kg、41.90 mg/kg、4.67 mg/kg、3.39 mg/kg 和 535.64 mg/kg。结果表明, Mn 和 Fe 在天然方钠石中的含量非常少, 可以作为发光中心。

用英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLS920 系列稳态 / 瞬态荧光光谱仪对样品的激发光谱与发射光谱进行测量。在测量粉末光致发光光谱时, 粉末被固定在一个合成石英玻璃样品固定器中。用 SR-500i 型光栅单色仪选择激发波长。在测量激发光谱时, 用 SR-750 型光栅单色仪选择监测波长。整个系统由计算机控制。为了比较样品的发光强度, 所有的发光强度都是在完全相同的条件下测得的。所有的测量工作均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 所示为天然方钠石的 X 射线衍射图谱及其与标准卡片 (PDF#37-0476) 的对比情况。该材料为立方晶体结构。如图 1 所示, 天然方钠石的 (2 1 1)、(2 2 2)、(3 2 1) 和 (3 3 0) 面所对应的衍射峰与标准卡片上出现的位置相同。样品

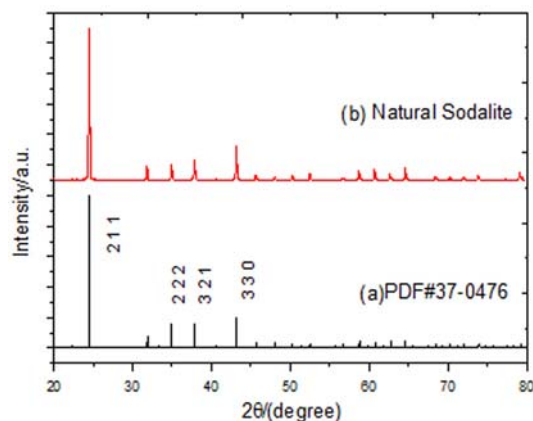


图 1 晶体的 XRD 谱: (a) 方钠石标准粉末衍射卡片; (b) 天然方钠石

的衍射峰相对强度均与标准卡片 (PDF#37-0476) 的数据相吻合。

图 2 所示为 3wt% 天然方钠石粉末 (在 900 °C 温度下加热 30 min) 在 500 nm 激发下的发射光谱和监测 1000 nm 发射峰的激发光谱。可以看出, 1000 nm 监测的激发光谱中有 334 nm 紫外光激发和 500 nm 可见光激发等两个激发处。其中, 500 nm 处的激发光谱强度比 334 nm 处的大, 而且两个激发光谱都比较尖锐。峰值在 1000 nm 的发射光谱的半高宽为 16 nm。引起矿物发光的情况包括矿物基本成分引起的发光, 矿物晶格中某些类质同象元素引起的发光以及矿物结构特征引起的发光等。从 ICP 光谱仪的测定结果中可以看出, 天然方钠石中存在几种杂质元素, 自然界矿物的发光现象绝大多数都是由于矿物晶格中含有这种杂质元素, 而这种能够引起矿物发光的杂质称为激活剂。方钠石属于架状硅酸盐中的似长石族。在晶体场的作用下, 铁离子会扮演十分重要的角色。 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 能够置换自然界中的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} [1]。天然方钠石中的 Fe^{2+} 激活剂处于四面体格位, 其发射近红外光。考虑到离子半径的大小, Fe^{2+} 可以取代 Al^{3+} 离子的位置 (离子半径分别为 0.074 nm 和 0.051 nm, Fe^{3+} 的半径为 0.064 nm) [2]。在 500 nm 可见光的激发下, Fe^{2+} 离子的 ${}^3\text{T}_1-{}^5\text{E}$ 跃迁发射了主发射峰位于 1000 nm 的近红外光谱 (见图 2 右图)。已知 Fe^{2+} 的离子半径为 0.074 nm,

Fe^{3+} 的离子半径为 0.064 nm。在一般情况下, Fe 的掺杂浓度越大, 其保持二价以替位掺杂形式取代 Al^{3+} 离子的难度就越大。Fe 含量过高可能会对粉末的荧光性能产生猝灭作用。 Fe^{2+} 离子位于 1000 nm 处的近红外发光有所增强, 这可能会给硅基太阳能电池效率研究带来新的思路。Yan Shou-xun 等人 [1] 报道了 Fe^{2+} 离子的特征吸收位置为 1000 ~ 1100 nm 的结果。在红外光谱中, 吸收峰的位置和强度是两个重要参数, 而谱线位置决定于简谐振动的能级差, 谱线强度决定于两个振动能级之间的跃迁几率以及始末态能级的分子数之差 [9]。

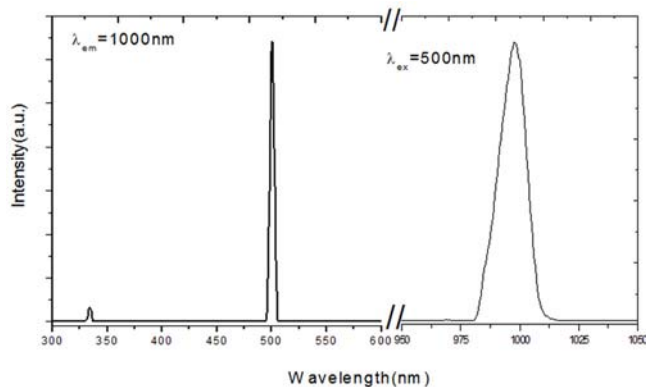


图 2 天然方钠石在监测 1000 nm 处的激发光谱 (左图); 天然方钠石在 500 nm 光激发下的红外发射光谱 (右图)

图 3 所示为天然方钠石粉末在 600 nm 光激发下的发射光谱和监测 1200 nm 发射峰的激发光谱。从监测 1200 nm 的激发光谱中可以看出, 600 nm 处的强度比 400 nm 处的大, 同时两个激发光谱都比较尖锐。天然方钠石中的 Mn^{5+} 激活剂处于八面体格位, 其发射近红外光。考虑到离子半径的大小, Mn^{5+} 可以取代 Na^{+} 离子的位置 (离子半径分别为 0.06 nm 和 0.097 nm) [2]。400 nm 紫外光激发下 Mn^{5+} 离子的 ${}^3\text{A}_2-{}^3\text{T}_2$ 跃迁和 600 nm 可见光激发下 Mn^{5+} 离子的 ${}^3\text{A}_2-{}^1\text{E}$ 跃迁发射了主发射峰位于 1200 nm 的近红外光谱 (图 3 右图), 峰值在 1200 nm 的宽带的半高宽为 14 nm。这个结果与 Gaft 等人所著的《Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials》一书中 Fig 4.3(b) 和 Fig 5.36(a-d) 的结果相吻合。

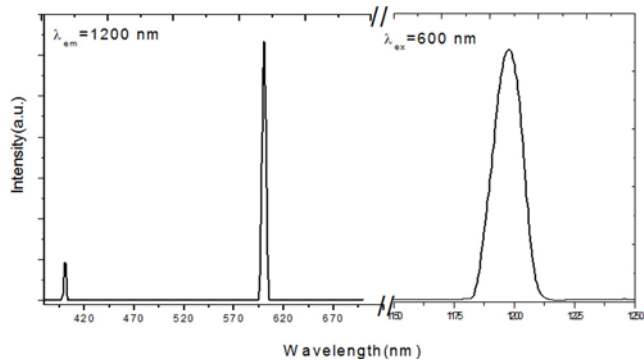


图3 天然方钠石在监测 1200 nm 处的激发光谱(左图);天然方钠石在 600 nm 光激发下的近红外发射光谱(右图)

Ajo D 等人^[8]得到的 Mn 离子近红外发光光谱与该结果相同。谢大兵等人^[10]报道了 Cu、Pb、Mn 共掺杂 ZnS 中的 1100 ~ 1500 nm 波段红外光谱。

3 结束语

采用高温固相法制备了天然方钠石近红外发光粉末。发现了天然方钠石中 Mn⁵⁺ 离子主发射峰位于 1200 nm 的近红外发射光谱和 Fe²⁺ 离子主发射峰位于 1000 nm 的近红外发射光谱。天然方钠石近红外发光粉末的主发射峰位于 1000 nm 附近,与硅基太阳能电池的光谱响应互相匹配,这对太阳能光电池研究具有积极意义。

参考文献

- [1] Yan Shouxun, Zhang Bing, Zhao Yongchao, et al. Summarizing the VIS-NIR Spectra of Minerals and Rocks [J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 2003, 18(4): 191.
- [2] Gaft M, Panczer G, Nagli I, et al. Laser-induced Time-resolved Luminescence of Tugtupite, Sodalite and Hackmanite [J]. *Phys Chem Minerals*, 2009, 36: 12.
- [3] VanDoorn C Z, Schipper D J. Luminescence of O₂⁻, Mn²⁺ and Fe³⁺ in Sodalite [J]. *Physics Letters*, 1971, 34(3): 139.
- [4] Aierken Sidike, Alifu Sawuti, Wang Xiangming, et al. Fine Structure in Photoluminescence Spectrum of S₂⁻ Center in Sodalite [J]. *Phys Chem Minerals*, 2007, 34: 477.
- [5] Tuerxun Aidilibike, Bahetiguli Asilibieke, Guzaliayi Juman, et al. Photoluminescence Properties of Natural Sodalite Doped with Sulfur [J]. *Journal of Xinjiang Normal University*, 2012, 4(31): 86.
- [6] Tuerxun Aidilibike, Deng Kaimo, Chen Yonghu, et al. Highly Efficient Near-Infrared Quantum Cutting in LaF₃:Ho³⁺, Yb³⁺ for Solar Cells [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(11): 1133.
- [7] Wei Xiantao. Preparation and Spectroscopic Characterization of Yb³⁺ Activated Near-infrared Down Conversion Phosphor and Gd₂O₃:Bi³⁺, Eu³⁺ Phosphor [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010.
- [8] Ajo D, Favaro M L, Pozza G. Near-infrared Photoluminescence in Phosphate Minerals and Related Glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 4217.
- [9] 彭明生, 李迪恩. 矿物谱学研究及其意义 [J]. *矿产地质研究院学报*, 1986, 4: 40.
- [10] 谢大兵, 华文深, 王运波, 等. ZnS:Cu,Pb,Mn 红外上转换薄膜的制备及其光谱特性研究 [J]. *红外技术*, 2009, 31(8): 461.

新闻动态 News

加拿大 L-3 WESCAM 公司演示用于陆军浮空器的红外成像系统

据 <http://defensesystems.com> 网站报道,加拿大 L-3 WESCAM 公司最近演示了其加拿大陆军研制的 MX-25 型光电/红外(EO/IR)成像系统。他们将该系统用作目前部署在持久威胁探测系统(PTDS)浮空器上的 MX-20 系统的简易升级。

相关人员表示,他们这次同时对 MX-20 和 MX-25 系统进行了分辨率测试。MX-25 系统在探测距离提高 50% 的同时仍可保持同样出色的热成像能力。由于采用了更大的红外透镜孔径、高分辨率红外成像仪以及改进的稳定装置,该系统在测试中表现出了更远的探测距离和更强的态势感知能力。

MX-25 系统能够容纳多达 7 个成像与激光传感器,并能进一步选择安装一个激光指示器。

□ 岳桢千