

新型荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 的合成和红色长余辉性质

祁 媛 廉世勋* 余丽萍 周 文 尹笃林

(湖南师范大学化学化工学院, 资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室, 长沙 410081)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 荧光粉。通过 X-射线衍射和荧光光谱表征样品的物相组成和发光性质。X 射线衍射(XRD)分析表明添加适量的 H_3BO_3 作助熔剂有利于形成良好的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 晶体结构。荧光光谱表明 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 在可见光区(450~495 nm) 呈现 Pr^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 特征激发光谱以及 613 nm($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) 和 644 nm($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$) 特征发射。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 被可见光(475 nm)激发产生的 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (644 nm)红色发射呈现出极慢的衰减特性。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 是一种新型的可见光激发红色长余辉荧光粉。

关键词: $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$; 可见光激发; 红色长余辉

中图分类号: O614.33+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0218-05

Synthesis and Red Persistent Properties of Phosphor $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$

QI Yuan LIAN Shi-Xun* YU Li-Ping ZHOU Wen YIN Du-Lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University,

Key Laboratory of Resource Fine-Processing and Advanced Materials, Universities of Hunan Province, Changsha 410081)

Abstract: $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ red long decay phosphor was synthesized by sol-gel method. Crystallization and photoluminescence properties were investigated by using powder X-ray diffraction and by fluorescence spectrophotometer, respectively. XRD patterns show that the synthesized $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ crystalline powders possess the well structure when adding some H_3BO_3 as flux. Photoluminescence measurements indicate that the phosphors exhibit distinct excitation bands in visible region from 450~495 nm, which are originated from $4f \rightarrow 4f$ transition, as well as red emitting of Pr^{3+} at 613 nm($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) and 644 nm($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$). Upon excitation with 475 nm, the red emission at 644 nm decays slower than ever before. $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ is considered as a novel red long persistent phosphor candidate excited by visible light.

Key words: $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$; visible-light excitation; red long persistence

0 引 言

太阳能丰富且环境友好。采用长余辉荧光粉白天吸收和储存太阳光能、晚上再慢慢地释放出来是利用太阳能简单而有效的方式。目前, 化学性质稳定、日光有效激发的氧化物型绿色和蓝色长余辉荧光粉已用于商业^[1,2]。而大多数红色长余辉荧光粉的激发光谱位于紫外光区域, 不能被太阳光有效地激

发; 另一方面, 虽然 Eu^{2+} 激活的 $\text{CaS}^{[3]}$, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 激活的硫氧化物^[4] 和 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^{[5]}$ 都是很好的可见光致红色长余辉荧光粉, 但硫化物在潮湿的空气中容易分解放出 H_2S , 甚至, $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$ 还含有毒元素 Cd。所以, 新型红色长余辉材料的合成及其发光机理的研究仍然是发光材料领域一个亟待解决的问题。

自 1997 年 Diallo^[6] 等报道了 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的红色

收稿日期: 2008-08-05。收修改稿日期: 2008-11-12。

国家自然科学基金(No.50772035, 20371017)和湖南省科技厅项目(06FJ3095)资助。

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

第一作者: 祁 媛, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机发光材料。

长余辉发光性质之后, Pr^{3+} 激活的碱土金属钛酸盐荧光粉因其化学性能稳定成为近年来红色长余辉材料研究的热点^[7-14]。同年, Rocycce^[7]等发现在 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 中掺入适量的 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 离子既能有效提高 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的发光强度又能延长其余辉。我们在以前的工作中^[11,13]合成了 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 红色长余辉荧光粉, 其主激发峰位于 330 nm 附近。虽然 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 被可见光(蓝、绿光)激发产生的红色长余辉衰减慢于被紫外光激发产生的红色长余辉, 但可见光激发效率很低, 仍然无法达到白天吸光、晚上发光的应用目标。

本文采用溶胶-凝胶法合成了 Pr^{3+} 激活的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 荧光粉。样品被可见光(450~550 nm)激发后, 显示长波段红色发光(644 nm)和很慢的余辉衰减特性, 其发光性质明显不同于目前已经报道的 Pr^{3+} 激活的钛酸盐荧光粉, 它是一种有应用前景的红色长余辉材料。

1 实验部分

1.1 材料合成

所用试剂: 柠檬酸(A.R.)、乙二醇(A.R.)、 H_3BO_3 (A.R.)、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (A.R.)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 Pr_6O_{11} (99.99%)、 NaCl (A.R.)

准确称取 Pr_6O_{11} 和 NaCl 。用浓盐酸溶解 Pr_6O_{11} , 加热蒸发多余盐酸, 然后加入 NaCl , 再加去离子水溶解并定容, 配成 Pr^{3+} 和 Na^+ 的浓度均为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液; 准确称取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分别配成浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。

根据材料的电中性原理和文献^[11]的研究结果, 按照化学式 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38} \cdot 0.6\% \text{Pr}^{3+} \cdot 0.6\% \text{Na}^+$ 的计算比量取适量 Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pr^{3+} 与 Na^+ 离子的硝酸盐溶液, 互相混合均匀。按计量比准确称取所需的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 缓慢滴加到预先配好的柠檬酸与乙二醇的混合溶液中($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: 柠檬酸: 乙二醇 = 3 g: 1 g: 6.7 g), 充分搅拌。然后将上述阳离子的混合液逐滴加入到上述钛酸四丁酯的乙二醇溶液中, 并继续磁力搅拌器搅拌 1 h, 得到淡黄色的溶液。把溶液置于 90 °C 水浴中蒸发多余水分, 形成淡黄色透明溶胶。趁热把溶液转入蒸发皿中, 并在恒温干燥箱中 200 °C 下继续干燥 12 h, 得到褐色干凝胶。把干凝胶放入高温炉中, 400 °C 处理 2 h 后, 研磨得黑色的粉末(前驱体)。最后, 将前驱体置于程序控温炉中, 950 °C 煅烧 21 h, 冷却, 研磨均匀得到样品。

为了考察助熔剂对合成及发光性质的影响, 在配制 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Na^+ 混合溶液时, 添加不同量的 H_3BO_3 ($n_{\text{B}}/n_{\text{T}}=0 \sim 1.5$) 作助熔剂, 制备系列样品。

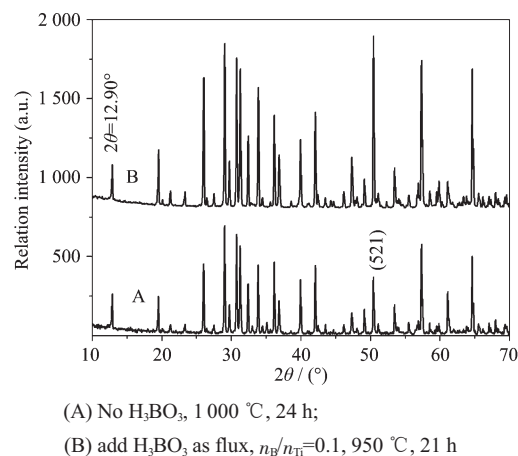
1.2 性能测试

用日本理学 D/max-2500 型 X-射线衍射仪进行物相分析(Cu 靶, 40 kV, 300 mA); 用 F-4500 荧光分光光度计测试样品的荧光光谱以及余辉衰减曲线(R928 光电倍增管, 激发和发射狭缝宽度均为 2.5 nm, 电压 400 V, 滤光片为 UV350)。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是合成样品的 XRD 图。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ ^[15] 与 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ ^[16] 是 2 种非常近似的化合物, 它们的微波介电性质引起了研究者的兴趣, 因此, 近年来, 2 种化合物的合成和结构也得到了深入研究^[17-19]。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 与 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 的 X-射线衍射图谱很相似, 但仍然可以通过 $2\theta \sim 13^\circ$ 处衍射峰的差异区分开来。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ (JCPDS: 85-1102) 的低角度第一个衍射峰位 $2\theta = 12.965^\circ$, 而 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ (JCPDS: 34-0055) 的 $2\theta = 13.446^\circ$ ^[19]。X-射线衍射分析结果(图 1)表明我们合成样品的衍射数据与 JCPDS 卡中的 (85-1102) 一致, 证明样品是 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 物相。另外, 发现添加硼酸作助熔剂合成样品的晶面衍射峰强度明显高于未添加硼酸的样品, 并且合成温度降低、时间缩短, 并且 (521) 的晶面在加入硼酸后增强尤为明显。其原因可能是: H_3BO_3 加入后在高温下大部分形成液相, 并且通过液相传质促进晶体生长, 提高基质



(A) No H_3BO_3 , 1000 °C, 24 h;

(B) add H_3BO_3 as flux, $n_{\text{B}}/n_{\text{T}}=0.1$, 950 °C, 21 h

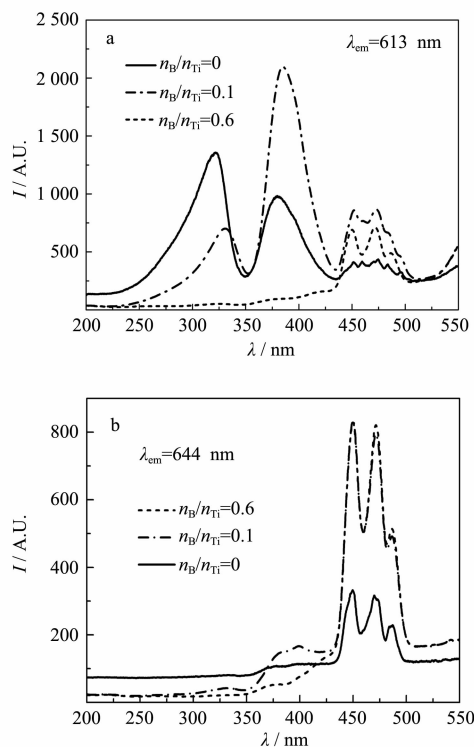
图 1 溶胶-凝胶法合成 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38} \cdot 0.6\% \text{Pr}^{3+} \cdot 0.6\% \text{Na}^+$ 荧光粉的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples synthesized by sol-gel method

的结晶度,所以, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 衍射峰整体强于未添加 H_3BO_3 的样品;少量 H_3BO_3 进入晶格发生 B 取代 Ti,引起晶格畸变,晶体的各向异性使(521)晶面的择优取向最强,衍射峰强度最突出。所以,硼酸对荧光粉的作用体现在提高了 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的结晶度和引起基质晶格微弱畸变^[20]。

2.2 样品的光谱性质

图 2 是样品的激发光谱。以 613 nm 为监控波长,所得激发光谱由 3 个子带组成,其中 330 nm 附近的激发带源于价带-导带之间的带间跃迁(VC),380 nm 附近的激发带来源于 $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 之间的电荷迁移(CT),450~500 nm 区域的系列尖峰对应于 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f(^3H_4 \rightarrow ^3P_{0,1,2} + ^1I_6)$ 激发跃迁^[6,10,21,22]。以 644 nm 为监控波长,450~500 nm 区域的峰($4f \rightarrow 4f$)变成了主激发带;380 nm 激发峰变为次激发带,而 330 nm 的激发峰变得非常的微弱。3 个激发带随着硼酸添加量的增加发生显著变化。随着硼酸添加量的增加,VC 激发带强度逐渐减弱并最终消失,CT 激发带强度先增加后减弱,而 $4f \rightarrow 4f$ 激发带逐渐增加



$n_B/n_{Ti}=0$, calcined at 1 050 °C for 21 h;
 $n_B/n_{Ti}=0.1, 0.6$, calcined at 950 °C for 21 h

图 2 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:0.6\%\text{Pr}^{3+}, 0.6\%\text{Na}^+$ 荧光粉的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of phosphors $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:0.6\%\text{Pr}^{3+}, 0.6\%\text{Na}^+$

后趋于平稳。

上述激发光谱的变化规律可以理解为由 H_3BO_3 的双重作用引起。 H_3BO_3 作电荷补偿剂, B^{3+} 离子进入晶格取代 Ti^{4+} 产生 B_{Ti}' , 促进 Pr^{3+} 取代 Zn^{2+} 格位形成 Pr_{Zn} , 提高了 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f(^3H_4 \rightarrow ^3P_{0,1,2} + ^1I_6)$ 跃迁激发效率,所以,450~500 nm 激发峰强度增强。但 B^{3+} 离子半径(0.023 nm)远小于 Ti^{4+} 离子半径(0.060 5 nm),过多的 B^{3+} 取代 Ti^{4+} 会使晶格塌陷。另一方面, H_3BO_3 作助熔剂,当 H_3BO_3 掺杂适量($0.1 < n_B/n_{Ti} < 0.6$)时,有利于 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的形成,而当 H_3BO_3 的掺杂量较多($n_B/n_{Ti} > 0.6$)时,熔体烧结成陶瓷,导致 VC 带和 CT 带的激发峰逐渐减弱甚至消失;但稀土离子的发光属于独立发光中心,所以,激发光谱仍然体现 Pr^{3+} 的特征 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁^[20]。

分别以 3 个激发带的特征光激发样品,所得发射光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,当以紫外光 331 nm 和 385 nm 激发时,样品均在 613 nm 处产生 Pr^{3+} 的特征发射($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$),这与 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 发光性质相似^[11,13]。但是,当以 475 nm 激发样品时,样品除在 613 nm 处有发射外,还在 644 nm 处出现一个新的红光发射,后者对应于 Pr^{3+} 的 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 跃迁发射^[23]。

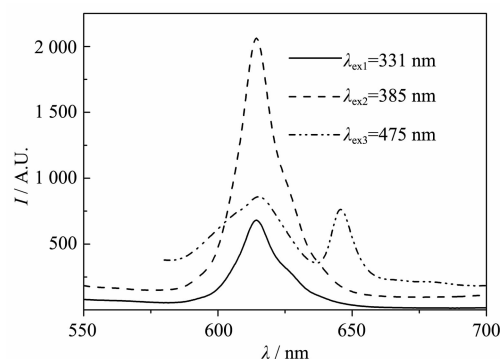


图 3 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:0.6\%\text{Pr}^{3+}, 0.6\%\text{Na}^+(n_B/n_{Ti}=0.1)$ 荧光粉的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of phosphor $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:0.6\%\text{Pr}^{3+}, 0.6\%\text{Na}^+(n_B/n_{Ti}=0.1)$

在 385 nm($\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, CT)激发下,激发态电子直接弛豫到 1D_2 能级^[6],所以只产生 Pr^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 特征发射(613 nm)。当以 475 nm 为激发光时,即对应于 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 吸收跃迁 ($^3H_4 \rightarrow ^1I_6$ 和 $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ 激发跃迁),由激发光谱可知基态电子受激发跃迁到 1I_6 和 3P_1 能级,受激电子既可以直接弛豫到 3P_0 能级产生 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 发射(644 nm),也可以经由 $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 电荷迁移(CT)弛豫到 1D_2 能级产生

$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 发射(613 nm), 所以同时出现 613 nm($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$)和 644 nm($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$)的发射。

图4是样品的发射强度随 H_3BO_3 添加量的变化关系。图4表明:(1)随着硼酸添加量的增加,以 331 nm(VC)为激发光,样品的 613 nm 发光强度(I_{613})急剧减弱;以 385 nm(CT)为激发光, I_{613} 先增加后减弱。当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} \geq 0.6$ 时,紫外光激发(VC 和 CT)下的发光很微弱。当以 475 nm($4f \rightarrow 4f$)为激发光,613 nm(I_{613})和 644 nm(I_{644})发光强度随着硼酸添加量的增加逐渐增强,当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} > 0.45$ 时,644 nm 发光强度大于 613 nm 发光强度,且发射强度趋于稳定。(2)硼酸对发光的影响可以分成3个阶段。 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} < 0.1$,样品的紫外激发效率(VC 和 CT)大于可见光激发效率; $0.1 < n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} < 0.45$,VC 激发效率小于可见光激发效率,而 CT 激发效率大于可见光激发效率; $n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} > 0.45$,可见光激发效率大于紫外光激发效率(VC 和 CT)。根据上述结果,我们发现在制备 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 时掺入足量的硼酸($n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} \geq 0.3$)作助熔剂,可以获得可见光有效激发的红色荧光粉。

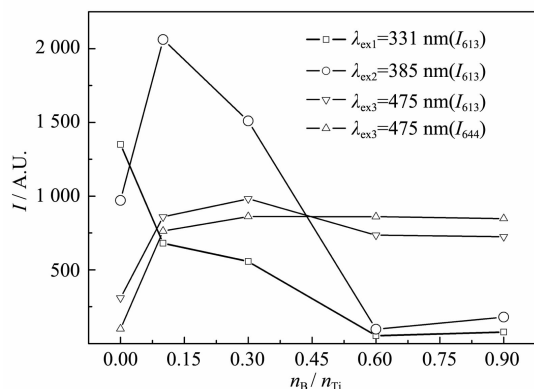


图4 荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 发光强度与 H_3BO_3 添加量之间的关系

Fig.4 Relationship between the emission intensities of samples and the amount of H_3BO_3 added as flux

2.3 样品的长余辉特性

样品被特征激发波长的光激发后,发光强度随时间的衰减曲线如图5所示。图5表明紫外光激发产生衰减很快的 613 nm 长余辉发光,可见光(475 nm)激发产生衰减较慢的 613 nm 余辉发光和衰减很慢的 644 nm 余辉发光。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 长余辉特性明显不同于 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [6,9]。紫外光激发下, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 和 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 都只产生 613 nm 长余辉发光且衰减都很快;但在可见光激发下, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 同时产生 613 nm 和 644 nm 长

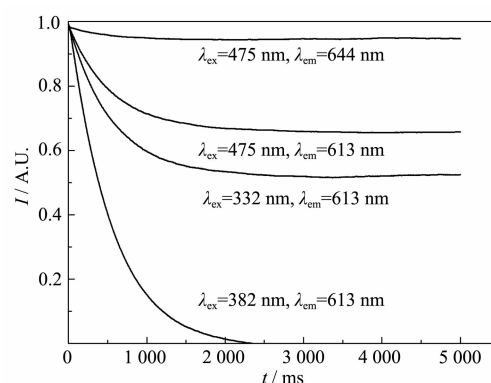


图5 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ ($n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}}=0.1$) 的余辉衰减曲线

Fig.5 Decay curves of the sample $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ ($n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}}=0.1$)

余辉发光,而 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 长余辉发光很弱 [6-9]。

2.4 可能的发光机理

长余辉发光需要合适的陷阱能级。若陷阱能级太浅或太深,余辉寿命都会较短;只有陷阱能级深浅适合,陷阱中的电子才能在激发停止后缓慢地跃迁到激发态,导致余辉较长。对于 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$,只产生 613 nm 长余辉发光 [6,9];对于 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$,在无硼酸或掺杂较低浓度硼酸($n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} < 0.1$)作助熔剂条件下,613 nm 发光强于 644 nm,随着硼酸添加量的增加($n_{\text{B}}/n_{\text{Ti}} > 0.45$),644 nm 发射强度大于 613 nm 发射强度。由此可见,(1) $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 的 613 nm 和 644 nm 长余辉发光来源于 2 种不同的发光中心:前者对应于 Pr^{3+} 离子取代 Ca^{2+} 离子格位形成 $\text{Pr}_{\text{Ca}}^{3+}$,后者对应于 Pr^{3+} 离子取代 Zn^{2+} 离子格位形成 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$ 。(2) Ca^{2+} 离子半径 (0.099 nm) 与 Zn^{2+} 离子 (0.074 nm) 相差较大,他们在晶体中的格位也不同 [17],因此, $\text{Pr}_{\text{Ca}}^{3+}$ 和 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$ 2 种陷阱的能级深浅不同。所以,613 nm 和 644 nm 余辉衰减特性差异较大。

$\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 与 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 晶体结构虽然同属于斜方六面体,空间群为 $R\bar{3}$,但晶胞参数相差较大(如表1所示)。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 只有 613 nm 发光, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 却产生 613 nm 和 644 nm 两种发射,可能是在 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 中, Pr^{3+} 很难取代 Zn^{2+} 格位形成 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$,晶体中只有 1 种缺陷发光

表1 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 与 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 晶胞参数比较
Table 1 Comparison of lattice parameters of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ and $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$

Hexagonal cell	$\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ [16]	$\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ [15]
a/nm	1.0371 ± 0.0005	0.9204 ± 0.0003
c/nm	2.0938 ± 0.0010	1.0381 ± 0.0002

中心 $\text{Pr}_{\text{Ca}}^{3+}$, 而在 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 中存在 2 种缺陷发光中心 $\text{Pr}_{\text{Ca}}^{3+}$ 和 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$ 。 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$ 缺陷的大量生成增强了 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 激发跃迁, 同时也增大了 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 跃迁发射几率。

H_3BO_3 掺杂对发光的影响规律可以理解为两方面的作用: (1) 作助熔剂。当 H_3BO_3 的掺杂量较少 ($n_{\text{B}}/n_{\text{T}} < 0.1$) 时, 高温固相反应不能形成良好的熔融体; 而当 H_3BO_3 的掺杂量较多 ($n_{\text{B}}/n_{\text{T}} > 0.6$) 时, 造成熔体烧结成块, 出现玻璃态。当 H_3BO_3 掺杂适量 ($0.1 < n_{\text{B}}/n_{\text{T}} < 0.6$) 时, 既有利于 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的形成, 又不至于烧结成玻璃态。(2) 作电荷补偿剂。添加适量的 H_3BO_3 , $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 中 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 激发跃迁增强和产生新的 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 发射 (644 nm), 这可能与 B^{3+} 离子能够进入晶格有关。 B^{3+} 取代 Ti^{4+} 产生 B_{T}' , 有助于 Pr^{3+} 取代 Zn^{2+} 格位形成 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$, 提高了可见光致发光效率, 如同 Okamoto^[8] 发现掺杂 B^{3+} 、 Al^{3+} 等 3 价离子明显改善 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 发光一样。详细的发光机理有待进一步研究。

3 结 论

添加适量硼酸作助熔剂 ($0.1 < n_{\text{B}}/n_{\text{T}} < 0.6$), 溶胶-凝胶法合成的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 荧光粉能被可见光 (450~495 nm) 有效激发, 同时产生 613 nm 和 644 nm 红色发光。613 nm 来源于 $\text{Pr}_{\text{Ca}}^{3+}$ 缺陷中心发光 ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$), 644 nm 对应于 $\text{Pr}_{\text{Zn}}^{3+}$ 缺陷中心发光 ($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$)。可见光激发后, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 呈现很慢的红色发光余辉衰减特性, 可被认为是一种新型的红色长余辉荧光粉。

参考文献:

- [1] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**:2670~2673
- [2] WANG Yu-Hua (王育华), WANG Lei (王雷), ZHANG Shui-He (张水合). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**, **26**(11):1990~1993
- [3] Murazaki Y, Ara K, Ichinomiya K. *Rare Earths Jpn.*, **1999**, **35**:41~45
- [4] LEI Bing-Fu (雷炳富), LIU Ying-Liang (刘应亮), TANG Gong-Ben (唐工本), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **24**(2):208~210
- [5] SONG Chun-Yan (宋春燕), LEI Bing-Fu (雷炳富), LIU Ying-Liang (刘应亮), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**, **20**(1):89~93
- [6] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1997**, **160**:255~263
- [7] Royce M R, Matsuda S, Tamaki H. *United States Patent* 5,650,094. **1997**, July 22
- [8] Okamoto S, Kobayashi H. *J. Appl. Phys.*, **1999**, **86**(10):5594~5597
- [9] Pan Y, Su Q, Xu H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **174**:69~73
- [10] Boutinaud P, Pinel E, Dubois M, et al. *J. Lumin.*, **2005**, **111**:69~80
- [11] LI Xiu-Ying (李秀英), LIAN Shi-Xun (廉世勋), LIU Li-Min (刘利民), et al. *Chin. J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2005**, **23**(1):16~20
- [12] Ryu H, Singh B K, Bartwal K S, et al. *Acta Mater.*, **2008**, **56**:358~363
- [13] LIAN Shi-Xun (廉世勋), LI Xiu-Ying (李秀英), YIN Du-Lin (尹笃林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):336~340
- [14] LUO Jun (罗君), ZHANG Mei (张梅), XING Xian-Ran (邢献然), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(4):625~628
- [15] Gatehouse B M, Grey I E. *J. Solid State Chem.*, **1983**, **46**:151~155
- [16] Bartram S F, Foss W M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1981**, **64**(2):80~82
- [17] Zhao F, Yue Z X, Pei J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**:1720~1726
- [18] Zhao F, Yue Z X, Gui Z L, et al. *J. Electroceram.*, **2007**, doi:10.1007/s10832-007-9090-x.
- [19] Zhao F, Yue Z X, Lin Y Z, et al. *Ceramic International*, **2007**, **33**:895~900
- [20] SUN Wen-Zhou (孙文周), WANG Bing (王兵), WANG Yu-Qian (王玉乾). *Chin. J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2008**, **26**(3):325~331
- [21] Deren P J, Pazik R, Strek W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **451**:595~599
- [22] Kyômen T, Sakamoto R, Sakamoto N, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:3200~3204
- [23] YANG Zhi (杨智), LIN Jian-Hua (林建华), SU Mian-Zeng (苏勉曾). *Science In China (Series B) (Zhongguo Kexue (B Ji))*, **2001**, **31**(1):37~41