

红色长余辉荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的水热辅助合成及发光性质

夏 茂¹ 谷智强¹ 刘 琼¹ 张吉林^{1,2} 周文理^{1,2} 廉世勋^{1,2} 余丽萍^{*,1,2}

(¹ 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

(² 湖南师范大学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: 采用水热法辅助合成了纯相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉, 初始 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}=2:4.1:15$, 煅烧条件为 1 050 °C 空气气氛烧结 5 h。并以 X 射线衍射、扫描电镜、紫外可见漫反射光谱和荧光光谱表征了样品的物相组成、微观形貌和光谱性质。合成的荧光粉在高温煅烧后仍较好地保持了球形的微观形态, 优化的 Pr^{3+} 掺杂浓度为 0.015。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉在 471 nm 波长激发下发射红光, 发射谱通过高斯分峰拟合得到位于 605、620 和 645 nm 的 3 个发射峰, 分别对应于 Pr^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 跃迁。在 471 nm 波长激发下, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的 614 nm 红光发射表现出超长余辉特性, 表明该荧光粉是一种能被可见光有效激发的红色长余辉荧光粉。

关键词: $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$; 水热法; 红色长余辉荧光粉

中图分类号: O61 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)02-0253-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.061

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

XIA Mao¹ GU Zhi-Qiang¹ LIU Qiong¹ ZHANG Ji-Lin^{1,2}

ZHOU Wen-Li^{1,2} LIAN Shi-Xun^{1,2} YU Li-Ping^{*,1,2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

(² Key Laboratory of Sustainable Resources Processing and Advanced Materials of
Hunan Province, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract: Pure $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ phosphors were synthesized by a hydrothermal assisted method with the molar ratio of $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}$ being 2:4.1:15 and then calcined at 1 050 °C for 5 h. Crystal phase, microstructure and optical properties were investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, UV-Vis spectroscopy and luminescence spectrofluorometer. As-synthetic phosphors retain sphere even though firing at 1 050 °C for 5 h. The optimum Pr^{3+} concentration was 0.015. Upon excitation with 471 nm, the red emission spectra can be fitting into three peaks using Gaussian method. The three emission peaks located at 605, 620 and 645 nm can be ascribed to $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ and $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ transition of Pr^{3+} , respectively. It is noted that excited at 471 nm, the phosphor displays a super-long afterglow with the emission peak at 614 nm, indicating it being a persistent red long phosphor for visible-light conversion.

Key words: $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$; hydrothermal method; red persistent phosphor

收稿日期: 2014-07-14。收修改稿日期: 2014-12-10。

国家自然科学基金(No.21471055, 51402105)、湖南省自然科学基金(No.12JJ2029, 2015JJ2100)、湖南省高校创新平台开放基金(No.12K030)和湖南省高校科技创新团队支持计划(湘教通[2012]318 号)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: seaheart_yu@163.com

0 引言

Pr^{3+} 掺杂的碱土钛酸盐红色长余辉荧光粉 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ [1-8] 由于具有良好的热稳定性和化学稳定性, 以及发光亮度高, 余辉时间长, 色纯度高, 价格低廉, 环境友好等优点, 成为最有潜力作为红色长余辉材料。与 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ [9-12] 相比, $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 的发光强度和余辉时间都有明显的改善。但 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 只是名义组成, 它包含 CaTiO_3 、 Zn_2TiO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 3 种物相 [3,8]。研究发现 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4\text{:Pr}^{3+}$ 不具有长余辉特性, 因此, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}\text{:Pr}^{3+}$ 对 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 的长余辉增强可能起到重要的作用。

Gatehouse 等 [13] 在 CaO-ZnO-TiO_2 三元体系中, 1 200 °C 煅烧 90 h 获得了 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 化合物, 但是含有少量的 Zn_2TiO_4 和 CaTiO_3 相。文献 [14] 报道了煅烧温度对 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 合成的影响, 煅烧温度达到 1 050 °C 时, 只有 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 、 Zn_2TiO_4 和 TiO_2 3 种物相。我们研究小组采用溶胶凝胶法合成出纯相的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ [15-16], 煅烧时间减少到 21 h。

因此研究新的制备方法来进一步缩短 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 反应时间势在必行。水热法作为近年来兴起的一种制备材料的新方法给我们提供了一个很好的解决途径。水热法合成 CaTiO_3 [12,17-23] 和 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3$ [8] 已有报道, 但是尚未有水热合成 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的报道。因此, 本论文主要采用水热法辅助制备 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}\text{:Pr}^{3+}$ 荧光粉, 并优化其光学性质。

1 实验部分

实验所用 $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、钛酸正丁酯、乙二醇、柠檬酸、尿素、氨水均为分析纯; Pr_6O_{11} 纯度为 99.99%。将 Pr_6O_{11} 溶于浓盐酸后, 配成 0.005 mol·L⁻¹ 的 PrCl_3 溶液。将 $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制成 0.6 mol·L⁻¹ 的溶液。

按照表 1 给出的 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}$, 称取一定量的钛酸正丁酯, 在磁力搅拌下逐滴加入适量乙二醇, 随后加入柠檬酸, 该混合溶液逐渐变为淡黄色(A 溶液)。用移液管准确量取 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 PrCl_3 溶液, 将其混合均匀(B 溶液)。将 B 溶液逐滴加入到 A 中, 滴完后加入尿素作为矿化剂, 随后用氨水调节溶液 pH 值为 7.20。继续搅拌 0.5 h 后, 转入到 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 密闭后放入烘箱中于 220 °C 进行水热处理 2 h。随后自然冷却到室温。将所得沉淀用去离子水离心洗涤数次, 至溶液澄清无色之后将洗涤后的样品转入瓷坩锅中, 于烘箱中 90 °C 干燥, 将干燥后的粉末研磨后得前驱体粉末。再于高温箱式炉内, 空气气氛中 600~1 100 °C 煅烧 5 h, 自然冷却到室温, 研磨得到所需样品。

采用日本理学 D/MAX-2500(18 kW)X 射线仪分析晶体物相组成(采用 Cu 靶, 加速电压 40 kV, 电流 250 mA)。用日立 F-4500 荧光分光光度计测试样品的激发和发射光谱以及余辉衰减曲线(175 W 氙灯, R928 光电倍增管电压 400 V, 滤光片为 UV 390 nm, 激发与发射的狭缝宽度均为 5 nm)。紫外可见漫反射光谱由配备有积分球的日立 U-3310 型分光光

表 1 制备条件和物相分析

Table 1 Preparation condition of samples and XRD analysis

Sample No.	Molar composition			$n_{\text{EC}}/n_{\text{Ti}}$	pH	X-ray analysis			
	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Ti^{4+}			CaTiO_3	Zn_2TiO_4	$\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$	TiO_2
S1	2	4	16	32	7.2	√ ^a	— ^b	√	√
S2	2	4	15.5	32	7.2	√	—	√	√
S3	2	4	15	32	7.2	√	—	√	—
S4	2	4	14.5	32	7.2	√	—	√	—
S5	2	4	14	32	7.2	√	√	√	—
S6	2	4.1	15	32	7.2	—	—	√	—
S7	2	4.2	15	32	7.2	—	Trace	√	—
S8	2	4.1	16	32	7.2	√	—	√	√
S9	2	4.2	16	32	7.2	√	—	√	√

^a Indicating that sample S1 contain CaTiO_3 phase; ^b Indicating that sample S1 do not have Zn_2TiO_4 phase

度计测试。采用 JSM-5600 LV 扫描电镜观察样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 水热辅助合成 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的反应机理

图 1 为水热后前驱体的 XRD 图,从图中可知水热后的沉淀产物主要由 CaCO_3 和 TiO_2 组成,未检测到含 Zn 的物种,推测可能处于非晶态。尿素在 70 °C 以上开始水解,若是在敞开体系,随着 CO_2 气体的溢出,其最终的水解产物是 OH^- 离子,而在封闭的水热反应釜内,由于水解产生的气体不能释放,最终水解产物是 CO_3^{2-} 和 OH^- 离子,而这两种离子都有可能作为沉淀剂,使所需的金属离子以沉淀形式从溶液中析出^[24]。因此本论文涉及的反应机理推测为:

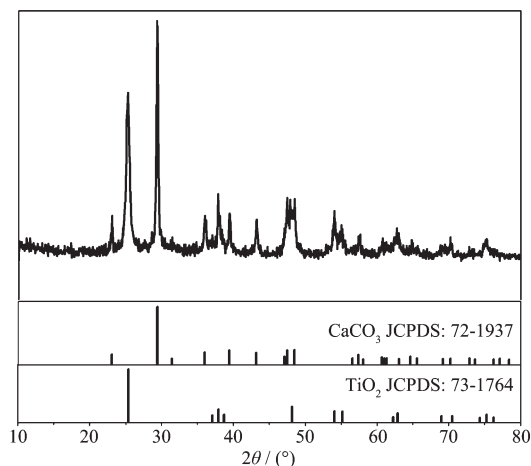
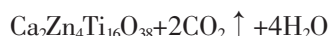
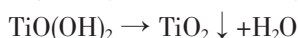
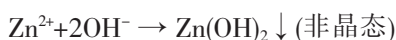
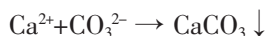


图 1 水热后样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples after hydrothermal treatment

2.2 $\text{Ca}/\text{Zn}/\text{Ti}$ 物质的量比对荧光粉物相的影响

图 2 是不同的 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}$ 所合成产物 1 050 °C 煅烧 5 h 的 XRD 图谱。由图可知,每一个试样都含有菱方的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ (JCPDS No.:85-1102) 相,此外还可探测出少量的 TiO_2 、 CaTiO_3 或 Zn_2TiO_4 。通过与标准卡片对照,发现 S6 为纯相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 。 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}} = 2:4:2:15$ 的 S7,也能获得目标产物,但是含有痕量的

Zn_2TiO_4 相。该实验结果与文献^[16]报道的 Zn^{2+} 略微过量或 Ti^{4+} 少许不足时获得纯相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的结论一致。

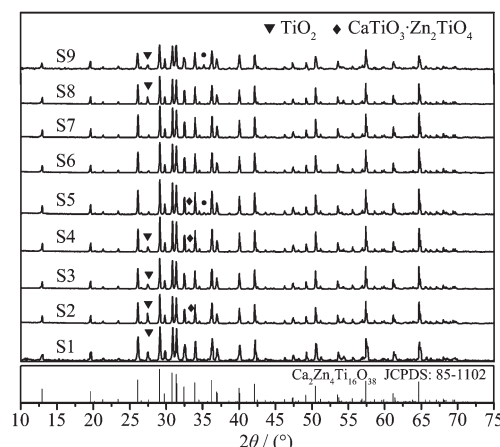


图 2 不同 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}$ 时样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples prepared with different mole ratios of $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}$

2.3 水热时间对荧光粉形貌的影响

图 3 (a)、(b) 和 (c) 为样品 S6 不同水热时间的 SEM 照片,从图中可以看出,当水热时间仅为 0.5 h 时,颗粒的尺寸在 0.26~0.8 μm ,既有小尺寸的球形颗粒,又有较大尺寸的不规则颗粒;当水热时间延长至 1 h,明显看到颗粒的团聚增加,大尺寸颗粒增加,而当水热时间增加到 2 h,颗粒呈球形,且尺寸大多分布在 0.32~0.45 μm 。将水热后 2 h 的样品经 1 050 °C 煅烧后,颗粒保持了水热后的球形,但颗粒大小增加到 1 μm 左右(见图 3d)。从水热时间与颗粒尺寸的变化可以知道, Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 离子的沉淀

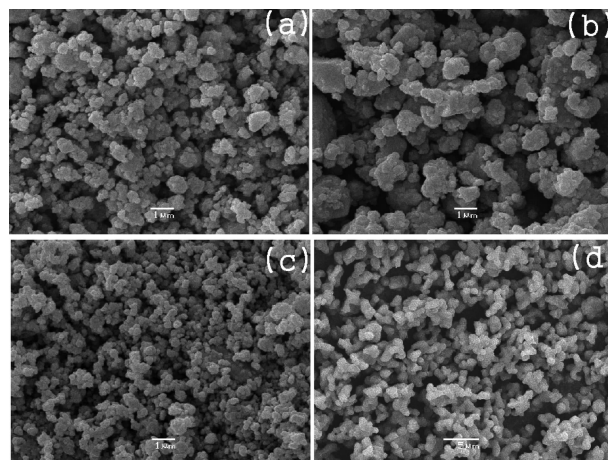


图 3 样品 S6 水热后及煅烧后的扫描电镜照片

Fig.3 SEM micrograph of sample S6 hydrothermal treatment for 0.5 h (a), 1 h (b), 2 h (c) and calcined at 1 050 °C for 5 h (d)

是一个沉淀溶解的动态过程,时间太短颗粒的均匀性很难达到一致,而水热 2 h 是获得球形颗粒的最佳时间,低温水热处理再结合高温煅烧基本上能保持颗粒的近似球状。

水热辅助法与溶胶-凝胶法、固相法制备的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 粉末相比,其微观形态有较大差异,溶胶-凝胶法获得的是团聚的颗粒,且形状不规则^[15],而固相法获得颗粒尺寸平均 3~6 μm ,且为 CaTiO_3 、 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 、 Zn_2TiO_4 和 TiO_2 的混合相^[14]。

2.4 煅烧温度对荧光粉物相及光学性质的影响

图 4 为 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}=2:4.1:15$ 时,不同温度下煅烧 5 h 时样品的 XRD 图。当煅烧温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,主相是正交的 TiO_2 (JCPDS No:21-1272) 相,没有明显的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 生成。700 $^{\circ}\text{C}$ 时样品中检测到 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 相,除含有正交相的 TiO_2 外,还含有四方的金红石 (JCPDS No.73-2224) 以及微量的 CaTiO_3 相。当温度升高到 800 $^{\circ}\text{C}$, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 物相衍射峰增强,同时正交的 TiO_2 相消失,金红石相及微量 CaTiO_3 相仍然存在。当温度达到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, CaTiO_3 相消失。当温度达到 1 050 $^{\circ}\text{C}$, 金红石相消失,获得纯 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 相。

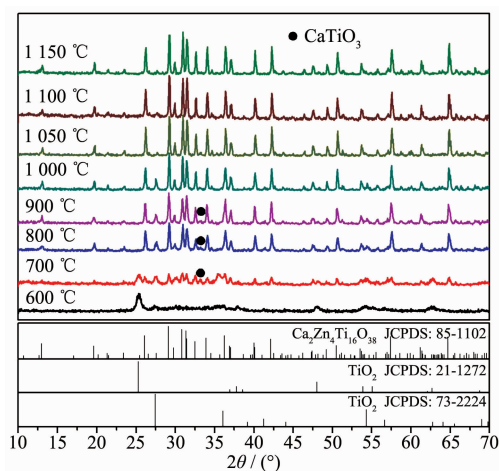


图 4 不同温度煅烧 5 h 样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of samples calcined at different temperatures for 5 h

图 5 为不同煅烧温度样品的激发与发射光谱图。614 nm 监控下的激发光谱主要由位于 320 nm 的 A 带、400 nm 附近的 B 带和 450~500 nm 范围内的 C 带组成,分别对应于价带到导带 ($\text{O}^{2-}_{2p} \rightarrow \text{Ti}^{4+}_{3d}$) 之间的电子跃迁, Pr^{3+} 向 Ti^{4+} 离子的价间电荷迁移 (IVCT, 即 $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$) 跃迁^[10] 和 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0,1,2} + ^1\text{I}_6$) 跃迁。该激发谱与文献^[15-16]有明显差

别,溶胶-凝胶制备的 Pr^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 以 B 带为主激发峰,而水热辅助法获得的纯 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉则以 C 带为主激发峰,推测可能与溶胶-凝胶法引入硼,形成 B_{Ti} 缺陷有关。

在煅烧温度相对较低时 (700~900 $^{\circ}\text{C}$), A 带的激发峰较明显,随着煅烧温度的升高, A 带的激发峰强度逐渐降低,当温度达到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, A 带的强度已非常弱。而 C 带的激发峰强度随煅烧温度的升高逐渐增强,当温度达到 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 时, C 带的激发峰强度达到最大,温度继续升高, C 带的强度下降。B 带激发强度随温度的变化不明显。645 nm 波长监控下得到的激发光谱中以 C 带为主, A 带和 B 带的强度

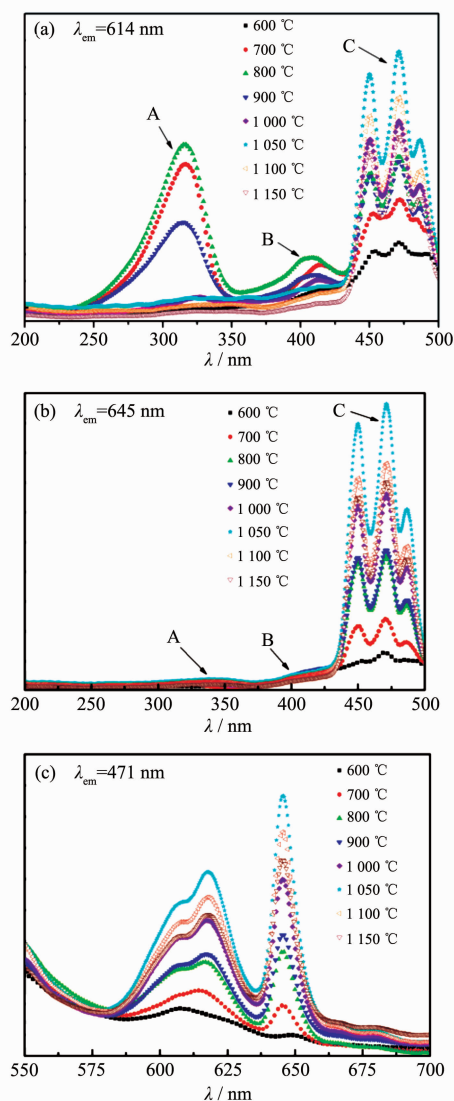


图 5 不同煅烧温度下样品的激发光谱(a) (b)和发射光谱(c)

Fig.5 Excitation (a) (b) and emission (c) spectra of samples calcined at different temperatures

非常弱。结合 XRD 结果可知, A 带的激发强度主要由 CaTiO_3 的含量决定, 而 C 带的激发强度主要由 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的含量决定。图 5(c)所示是样品在 471 nm 激发下的发射光谱图。随着煅烧温度的升高, 样品的发射强度逐渐增强, 在 1 050 °C 达到最大, 当温度继续升高, 发射强度反而降低。 Pr^{3+} 离子随温度升高不断进入晶格中, 发光中心的浓度增加, 从而使发光强度不断增强; 而温度继续增加, 粉体材料的烧结程度加剧, 体积收缩较为严重, 晶体结晶度有所下降, 有可能使发光粉发生了缺陷组成的变化, 从而导致了发光强度降低。在 471 nm 波长激发下, 发射光谱中有 2 个发射主峰分别是位于 614 和 645 nm 处的红光发射, 分别归因于 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 跃迁^[15-16]。

2.5 Pr^{3+} 离子浓度对样品发光性质的影响

为进一步优化 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr^{3+} 离子的浓度, 按照上述优化的合成条件, 制备了一系列不同 Pr^{3+} 离子掺杂浓度的样品, 其相应的发射光谱如图 6 所示。随着 Pr^{3+} 离子掺杂浓度增加, 样品的发光强度逐渐增加; 当 Pr^{3+} 离子浓度达到 0.015 时, 发光强度最强; Pr^{3+} 离子浓度继续增大, 发光则减弱。这主要是由于 Pr^{3+} 离子浓度增加, 减小了 Pr^{3+} 离子之间的距离, 增大了非辐射跃迁机率, 从而使发光减弱。

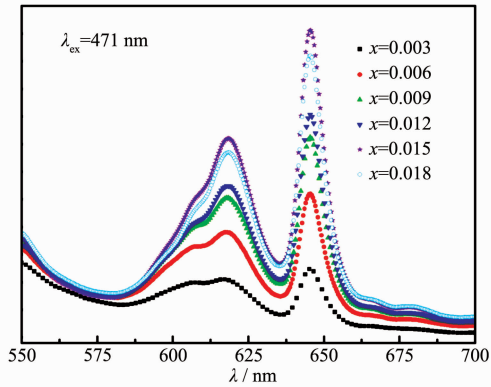


图 6 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{xPr}^{3+}$ 的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{xPr}^{3+}$

2.6 样品的衰减曲线

图 7 是 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉归一化之后的余辉衰减曲线。471 nm 波长激发产生的 614 nm 和 645 nm 的发光都具有长余辉衰减特性。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的衰减曲线可根据单指数公式(1)进行拟合,

$$I = A_0 + A e^{-t/\tau} \quad (1)$$

其中, I 表示余辉强度, A_0 和 A 是常量; t 是时间; τ

是衰减时间。拟合曲线的相关度接近于 1, 645 和 614 nm 发射的余辉时间分别为 485.97 和 577.40 ms。结果表明 471 nm 波长激发, 614 nm 的发光表现超长余辉性能。

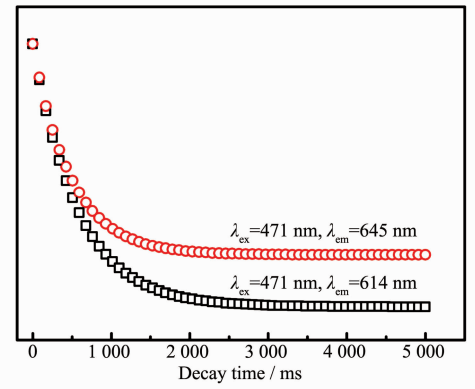


图 7 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的余辉衰减曲线

Fig.7 Decay curve of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$

2.7 样品的漫反射光谱

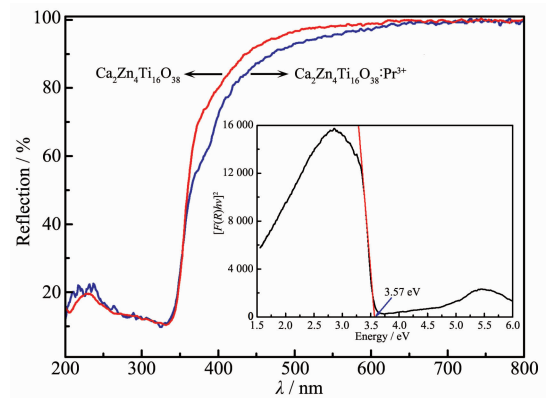
图 8 是基质及 Pr^{3+} 掺杂样品的紫外可见漫反射光谱图。很明显, Pr^{3+} 离子的掺入有助于增强基质在近紫外到可见光区的吸收。内插图所示为根据 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的漫反射光谱求带隙能 E_g ^[25]。经过公式(2)~(4)将漫反射光谱转换为 $(F(R)h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 的关系图, 做基质吸收边带切线与横坐标相交, 该点对应的横坐标即为带隙能 E_g 。

$$E = h\nu = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (2)$$

$$F(R) = (1-R)^2/(2R) \quad (3)$$

$$[F(R)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

其中 h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), ν 为频



Inset is the a plot of $[F(R)h\nu]^2$ vs $h\nu$ for the $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ host

图 8 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 紫外可见漫反射光谱

Fig.8 UV-visible diffuse reflection spectra of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ and $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ samples

率, λ 为入射光波长, R 为反射系数, $F(R)$ 为吸收系数, E_g 为带隙(能量单位), A 为比例常数。 n 值则根据所对应半导体带隙跃迁性质而定, 若为直接允许跃迁, 取 $n=1/2$; 直接禁阻跃迁, $n=3/2$; 间接允许跃迁, $n=2$; 间接禁阻跃迁, $n=3$ 。根据直接带隙材料的 $n=1/2$, 可求得 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的带隙为 3.57 eV。

2.8 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光机理探讨

在 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 的晶胞中, Ca^{2+} 离子有 2 种格位, 分别是位于顶点的 Ca1 格位和位于中心的 Ca2 格位(如图 9 所示)。Ca1 格位处于 12 个 O 原子形成的立方八面体的中心, 而 Ca2 格位处于 6 个 O 原子形成八面体的中心。晶胞中 Zn^{2+} 离子也有 2 种格位, Zn1 与 4 个 O 原子配位形成正四面体结构, Zn2 与 6 个 O 原子配位形成八面体结构。 Ca^{2+} 、 Pr^{3+} 和 Zn^{2+} 的离子半径分别为 0.099、0.101 3 和 0.074 nm。根据离子半径匹配原则, Pr^{3+} 离子会优先取代 Ca1 格位或 Ca2 格位形成 Pr_{Ca} 正电荷缺陷。当然, Pr^{3+} 离子也有可能取代 Zn1 或 Zn2 格位, 形成 Pr_{Zn} 正电荷缺陷, 但是由于 Zn 四面体格位比较稳定, 不容易被取代。文献^[10]通过密度泛函计算, 证实了在 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 结构中, Pr^{3+} 离子分别取代了 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的格位, 形成 2 种发光中心 Pr_{Ca} 和 Pr_{Zn} , 且 Pr_{Zn} 的陷阱深度要比 Pr_{Ca} 的深 0.222 eV。

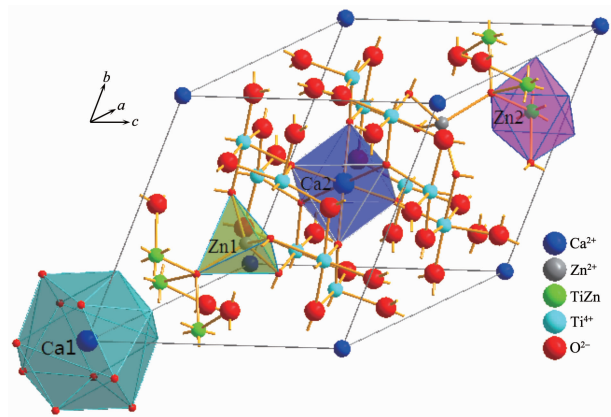


图 9 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的晶胞结构

Fig.9 Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$

仔细观察图 5(c) 和图 6 所示的发射光谱, 发现除位于 614 nm 和 645 nm 处的 2 个发射外, 在 605 nm 附近可观察到 1 个明显的肩峰。将发射光谱进行高斯分峰拟合可得到 605, 620 和 645 nm 3 个发射峰, 如图 10 所示。根据文献^[9,26-27]的报道, 可将这 3 处发射跃迁分别归因于 Pr^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 跃迁。由此可见, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$

荧光粉是一种能被蓝光有效激发的红色荧光粉, 并具有非常缓慢的衰减。

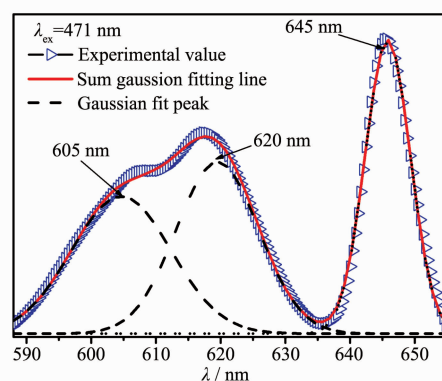


图 10 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发射光谱的 Gaussian 分峰拟合

Fig.10 Fitting of emission spectra into three Gaussian peaks for $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$

其发光机理示意图如图 11 所示, 光生电子首先被激发至导带或 3P_j 能级, 然后通过非辐射弛豫到 3P_0 能级。在此能级上, 一部分电子通过辐射跃迁回到 3F_2 和 3H_6 能级, 分别发出 645 和 620 nm 的红光; 另一部分电子通过非辐射跃迁弛豫至 1D_2 能级, 然后通过辐射跃迁返回 3H_4 基态发出 605 nm 的红光。这表明, 有 2 种发光中心存在于 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉样品中。一种是 Pr^{3+} 占据 Ca 的格位形成 Pr_{Ca} , 对应于 605 nm 处的红光发射; 另一种是 Pr^{3+} 占据了 Zn 的格位形成 Pr_{Zn} , 对应于 620 和 645 nm 处的红光发射。

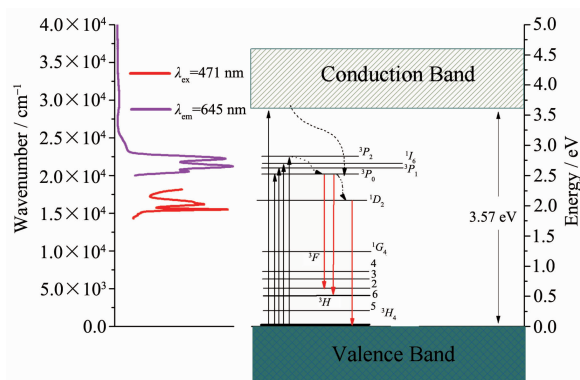


图 11 Pr^{3+} 在 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 中的跃迁示意图

Fig.11 Schematic transition mechanism of Pr^{3+} in $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$

3 结 论

通过控制 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Ti}}=2:4.1:15$, 220 °C 水热 2 h, 再通过 1 050 °C 煅烧 5 h 成功制备了纯相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉。水热辅助法有助于球形颗粒的形成, 并

在高温煅烧后保持了近球形。与高温固相法和溶胶凝胶法相比,大大缩短了煅烧时间,粉末微观均匀性较好。最佳 Pr^{3+} 离子掺杂浓度为 0.015。 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉在 471 nm 波长激发下发射红光,发射峰分别位于 605、620 和 645 nm,归因于 Pr^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 跃迁。而且在 471 nm 激发,614 nm 处的发光显示了超长的余辉。实验结果表明 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 是一种能被蓝光有效激发的红色长余辉荧光粉,有潜力应用于转光膜、蓝光激发白光 LED 用红粉。

参考文献:

- [1] Royce M R, Matsuda S, Tamaki H. *U.S. Patent*, 5650094. **1997**.
- [2] Haranath D, Khan A F, Chander H. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**(9):091903
- [3] Lian S X, Zuo C G, Yin D L, et al. *J. Rare Earths*, **2006**, **24** (1):29-33
- [4] Tang W J, Chen D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**(10):3156-3159
- [5] Yuan X, Shi X, Shen M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **485** (1/2):831-836
- [6] Chung S. M., Kang S. Y., Shin J. H., et al. *J. Cryst. Growth*, **2011**, **326**(1):94-97
- [7] Kim G., Lee S. J., Kim Y. *J. Opt. Mater.*, **2012**, **34**(11):1860-1864
- [8] Yu L P, Xia M, Chen X, et al. *J. Mater. Res.*, **2013**, **28**(18): 2590-2597
- [9] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. *Phys. Status Solidi A*, **1997**, **160**(1):255-263
- [10] Boutinaud P, Pinel E, Dubois M, et al. *J. Lumin.*, **2005**, **111** (1/2):69-80
- [11] Kymen T, Sakamoto R, Sakamoto N, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(12):3200-3204
- [12] Minami K, Hakuta Y, Ohara M, et al. *ECS Trans.*, **2013**, **50** (41):19-24
- [13] Gatehouse B M, Grey I E. *J. Sol. State Chem.*, **1983**, **46**(2): 151-155
- [14] Zhao F, Yue Z, Lin Y, et al. *Ceram. Int.*, **2007**, **33**(6):895-900
- [15] ZHOU Wen(周文), YU Li-Ping(余丽萍), LIAN Shi-Xun(廉世勋), et al. *Chinese J. Lumin.*(发光学报), **2010**, **31**(5):712-718
- [16] Lian S X, Qi Y, Rong C Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(15):7196-7204
- [17] Yang X, Fu J, Jin C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132** (40):14279-14287
- [18] Dong W, Zhao G, Song B, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14** (20):6990-6997
- [19] Sun Z, Cao G, Zhang Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **132**(2/3):937-942
- [20] Wu B, Zhang Q, Wang H, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14** (6):2094-2099
- [21] Yang J, Geng B, Ye Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(8): 2959-2965
- [22] Lozano-Sánchez L M, Lee S W, Sekino T, et al. *CrystEngComm*, **2013**, **15**(13):2359-2362
- [23] Yu D, Zhang J, Wang F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13** (7):3138-3143
- [24] XU Guang-Guang(徐金光), TIAN Zhi-Jian(田志坚), WANG Jun-Wei(王军威), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2004**, **25**(1):90-94
- [25] Zhao X K, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**(9):3716-3723
- [26] Lazarowska A, Mahlik S, Grinberg M, et al. *Opt. Mater.*, **2013**, **35**(11):2001-2005
- [27] Xu B, Liu J, Song C, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, **95**(1): 250-256