

TiO₂对 ZnO/ZnS:Eu³⁺荧光粉发光性能的影响

张 岚^{*,1,2} 王喜贵²

(¹乌兰察布医学高等专科学校, 乌兰察布 012000)

(²内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要: 采用溶胶-凝胶-沉淀法制备 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉, 并采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、透射电镜(TEM)以及荧光光谱技术对其结构、组成、形貌和发光性能进行表征, 探讨其发光机理。结果显示, ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉的结构在温度高于 600 °C 时趋于稳定状态, 呈不规则结构, 由 ZnO、TiO₂ 和 ZnS 构成。IR 谱图表明, Ti—O—Ti 桥氧键网络结构有利于 Eu³⁺ 之间的能量传递。荧光光谱分析表明, 引入 TiO₂ 使 Eu³⁺ 光谱选律禁阻解除, 提高了 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ 荧光粉的发光性能, 且当 $n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} : n_{\text{TiO}_2} = 1 : 2$ 时荧光粉的发光性能最好, 612 nm 处的 ⁵D₀→⁷F₂ 电偶极跃迁为最强发射峰, 最佳退火温度为 600 °C。

关键词: 溶胶-凝胶-沉淀; Eu³⁺掺杂 ZnO/ZnS/2TiO₂; 发光性能; 发光机理

中图分类号: O614.33⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)04-0601-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.071

Effect of TiO₂ on Luminescent Properties of ZnO/ZnS:Eu³⁺ Phosphor

ZHANG Lan^{*,1,2} WANG Xi-Gui²

(¹Wulanchabu Medical College, Wulanchabu, Inner Mongolia 012000, China)

(²Inner Mongolia Normal University, College of Chemistry and Environment Science, Hohhot 010022, China)

Abstract: ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ phosphor was prepared by sol-gel-precipitation method. The structure, composition, morphology and luminescent properties were characterized by used X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), transmission electron microscope (TEM) and fluorescence spectrum. The mechanism of luminescence was investigated. The results showed that phosphor changed into a stable structure when the temperature was above 600 °C, and structure of the irregular shape. The phosphor mainly composed of ZnO, TiO₂ and ZnS. IR spectra show that the structure of Ti—O—Ti bridge oxygen bond network is conducive to pass energy among the Eu³⁺. Fluorescence spectra show that the addition of TiO₂ can remove the inhibition of Eu³⁺ spectral melody and improve the luminescence properties of phosphor. And the best luminescence performance was obtained in the phosphor prepared with $n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} : n_{\text{TiO}_2} = 1 : 2$. The strongest emission peak was ⁵D₀→⁷F₂ electric dipole transition at 612 nm, and the optimum annealing temperature was 600 °C.

Keywords: sol-gel-precipitation; Eu³⁺ doped ZnO/ZnS/2TiO₂; luminescent properties; luminescent mechanism

白光 LED 是新一代照明光源, 与普通照明设备相比具有节能、环保、寿命长、体积小、光效高等特点。白光 LED 由三基色构成, 其中发红光的红色荧

光粉的发光效率较低, 直接影响白光的质量, 因此, 制备低成本、高光效、高光色稳定性的红色荧光粉备受研究者的青睐^[1-3]。

收稿日期: 2020-07-07。收修改稿日期: 2021-01-13。

内蒙古自治区高等学校科学研究项目(No.NJZY13046)、内蒙古师范大学“十百千”人才工程第二层次人选(学科带头人)研究基金项目(No.RCPY-2-2012-K-046)和国家自然科学基金资助项目(No.21261010)。

*通信联系人。E-mail: 15848421119@139.com

目前研究者多采用将多种材料进行复合,利用其复合性能来改善单一基质荧光粉的缺陷,以提高材料的光学性能。在众多传统复合材料中,因ZnO和ZnS具有良好的结构、无毒、光电稳定性好、激子能高以及光电耦合率高等优点,被广泛研究,但其限制条件较多,难以有效地被紫外光和可见光吸收,因此荧光粉不能有效发挥其发光性能^[4-5]。而TiO₂具有较高的晶型峰度,对紫外光和可见光有较强吸收能力,在紫外光激发下,形成的电子和空穴在荧光粉表面产生活性高的电子-空穴对,使其发光性能高于其他的荧光粉,因此被广泛应用在光催化领域^[6-8]和荧光粉领域^[9-11]。例如,张国玺^[9]通过溶剂热法成功合成均匀的TiO₂:Eu³⁺纳米管并详细论述了其发光性能,认为TiO₂是一种良好的发光材料。张建城等^[10]以水热法制备了由纳米棒组成的二氧化钛阵列,结果显示其具有良好的发光性能。李晶晶等^[11]采用溶胶-凝胶法制备Eu³⁺掺杂的BaO-TiO₂-3SiO₂发光材料,发现其在紫外光区和可见光区的发光强度几乎相等。

因此,我们利用TiO₂对紫外光和可见光较强的吸收能力来改善荧光粉的发光性能,将TiO₂引入ZnO/ZnS基质中,制备了ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺红色荧光粉,重点研究TiO₂对荧光粉的结构与发光性能的影响,并探讨了发光机理。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

所用试剂有:钛酸丁酯,化学纯,TiO₂含量不低于98.0%,天津市光复精细化工研究所;硫代乙酰胺(TAA,配制成0.5 mol·L⁻¹溶液),国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸锌(配制成0.5 mol·L⁻¹溶液),分析纯,天津市天大化工实验厂;Eu₂O₃(含量不少于99.999%,盐酸溶解后配制成0.2 mol·L⁻¹溶液),包头稀土院。

采用岛津公司DTG-60H差热-热重仪(DTA-TG)测试样品的热稳定性,升温速度为5 °C·min⁻¹。采用美国Nicolet公司6700型红外光谱仪测试样品的FT-IR谱图,以KBr压片法测试,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数32次。采用日本的Rigaku Ultima VI型X射线粉末衍射仪(XRD)测试样品的结构,Cu K α 辐射,波长为0.154 nm,管电流为40 mA,管电压为40 kV,扫描范围10°~80°。采用日本JEOL公司的JEM-2100F型透射电镜(TEM)测试样品形貌,工作电压200 kV。

采用日本日立公司的F-4500型荧光光谱仪测试样品的荧光特性,入射、出射狭缝均为5.0 nm,激发源为150 W的Xe灯,扫描速度为1 200 nm·min⁻¹,光电倍增管电压为400 V。

1.2 样品的制备

1.2.1 ZnO/ZnS:Eu³⁺荧光粉的制备

在烧杯中依次加入硝酸锌溶液、TAA溶液、EuCl₃溶液、氨水、无水乙醇(硝酸锌与TAA的物质的量之比 $n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{TAA}}=1:2$,Eu³⁺的物质的量分数为5%),控制溶液的pH值为9和溶液的总体积为28 mL。通过pH值的控制,使Zn(OH)₂或ZnS的生成速率基本一致。搅拌2 h,制成溶胶并转移至表面皿中干燥制得凝胶。将凝胶研磨后进行600 °C退火处理2 h,得到相应的荧光粉。

1.2.2 ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺荧光粉的制备

在烧杯中依次加入硝酸锌溶液、TAA溶液、EuCl₃溶液、钛酸丁酯、氨水、无水乙醇($n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{TAA}}=1:2$,Eu³⁺的物质的量分数为5%, $n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{TiO}_2}=1:x$, $x=1,2,3,4$),控制溶液的pH值为9和溶液的总体积为28 mL。通过pH值的控制,调节钛酸丁酯的水解速率与Zn(OH)₂和ZnS的生成速率基本一致。搅拌2 h,制成溶胶并转移至表面皿中干燥制得凝胶。将凝胶研磨后进行200、400、600、800 °C退火处理2 h得相应的ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺荧光粉($x=1,2,3,4$)。

1.2.3 TiO₂:Eu³⁺荧光粉的制备

在烧杯中依次加入EuCl₃溶液、钛酸丁酯、氨水、无水乙醇(Eu³⁺的物质的量分数为5%),控制溶液的pH值为9和溶液的总体积为28 mL。搅拌2 h,制成溶胶并转移至表面皿中干燥制得凝胶。将凝胶研磨后进行600 °C退火处理2 h得到相应的TiO₂:Eu³⁺荧光粉。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉的发光性质

2.1.1 TiO₂对ZnO/ZnS:Eu³⁺荧光粉发光性能的影响

图1是经600 °C退火处理所得ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺、ZnO/ZnS:Eu³⁺和TiO₂:Eu³⁺红色荧光粉的激发光谱图,其中以612 nm为监测波长。3种荧光粉的激发吸收峰的位置及形状相似(除了Eu³⁺的O2p→Eu4f电荷转移产生的CT带^[12]),但其强度差异较大。ZnO/ZnS:Eu³⁺荧光粉的激发光谱图显示,在200~300 nm处出现CT带。而TiO₂:Eu³⁺和ZnO/ZnS/2TiO₂

:Eu³⁺荧光粉的激发光谱图中未出现CT带,说明在ZnO/ZnS:Eu³⁺荧光粉中引入TiO₂后,含有较多的缺氧TiO₂,这不利于O²⁻的电荷迁移,导致CT带消失^[13-14]。从图1可知,由于Eu³⁺的4f电子层内电子间的特征跃迁,导致3种荧光粉均出现Eu³⁺的特征激发峰,分别位于384、395、416、465 nm,依次对应于⁷F₀→⁵L₇、⁷F₀→⁵L₆、⁷F₀→⁵D₃、⁷F₀→⁵D₂能级跃迁。ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉中Eu³⁺的4f电子层内电子间的特征跃迁强度明显增强。其中,395 nm处的激发峰可与近紫外LED芯片匹配使用,465 nm处的激发峰可与蓝光LED芯片匹配使用。位于可见光区465 nm处的激发峰强度较强,因此,465 nm为最佳激发波长。

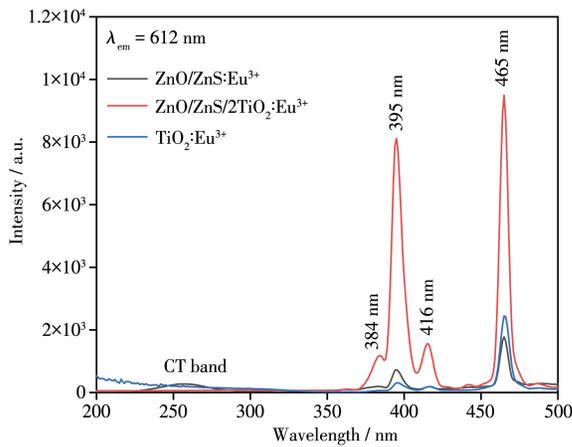


图1 ZnO/ZnS:Eu³⁺、ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺和TiO₂:Eu³⁺的激发光谱图

Fig.1 Excitation spectra of ZnO/ZnS:Eu³⁺, ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ and TiO₂:Eu³⁺

在465 nm激发波长下测得经600 °C退火处理所得ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺、ZnO/ZnS:Eu³⁺和TiO₂:Eu³⁺荧光粉的发射光谱图(图2),由图可知,3种荧光粉在535、589、612 nm处均出现Eu³⁺的特征发射峰,分别对应于⁵D₁→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂能级跃迁。Eu³⁺占据非反演对称中心格位,使3种荧光粉均以⁵D₀→⁷F₂电偶极跃迁为主^[15],荧光粉发红光。从发光强度分析,ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉的发光强度明显优于ZnO/ZnS:Eu³⁺和TiO₂:Eu³⁺荧光粉,这是因为Eu³⁺具有较强的自旋-轨道耦合,TiO₂形成Ti—O—Ti桥氧键网络结构,使Eu³⁺光谱选律禁阻解除,其4f-4f跃迁特征峰显著增强^[16]。从发射峰的位置分析,ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉出现3个特征峰,即578 nm(⁵D₀→⁷F₃)、589 nm(⁵D₀→⁷F₁)、612 nm(⁵D₀→⁷F₂),这是由TiO₂的引入使其荧光粉的⁷F_j(j=0~6)能级的晶体

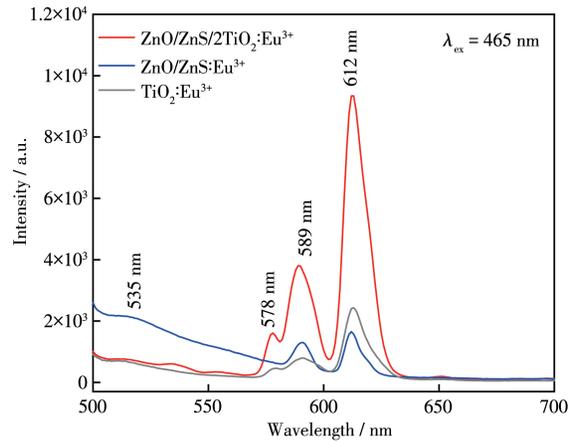


图2 ZnO/ZnS:Eu³⁺、ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺和TiO₂:Eu³⁺的发射光谱图

Fig.2 Emission spectra of ZnO/ZnS:Eu³⁺, ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ and TiO₂:Eu³⁺

场分裂所致。

2.1.2 ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺荧光粉的发光性能

图3为600 °C退火处理所得ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺荧光粉的发射光谱(其中x=1、2、3、4)。从发射光谱可见,Eu³⁺特征发射峰的位置及形状基本无变化,但其强度有所变化。ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺荧光粉的Eu³⁺的特征发射峰强度随着TiO₂含量的增加而逐渐增强,在x=2时,发光强度最大,TiO₂含量进一步增大,荧光粉的发光强度下降。由于引入的Ti⁴⁺弥补Eu³⁺取代Zn²⁺时,所发生的晶格畸变产生了缺陷,提高了荧光粉的发光性能^[17]。当x=3或4时,ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺荧光粉的发光强度逐渐减弱,据文献可知^[9,18],这是由于TiO₂含量的增多,抑制了荧光粉晶体结构的正常生长,破坏了基质-发光中心之间的电荷匹配等平衡,同时,过量的TiO₂会吸附在荧光

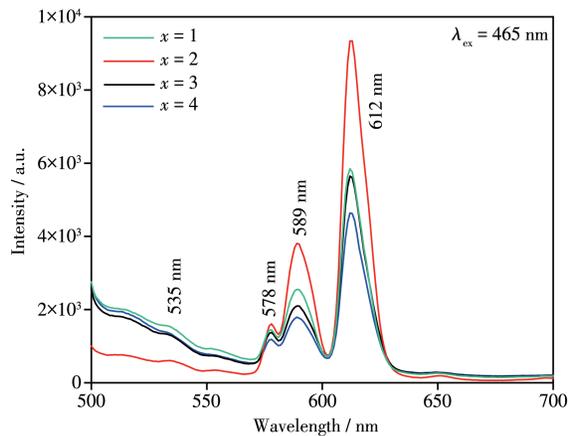


图3 ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺的发射光谱图

Fig.3 Emission spectra of ZnO/ZnS/xTiO₂:Eu³⁺

粉表面,形成结合中心,降低电子-空穴表面的复合几率,从而降低发光强度。

此外,通过 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/x\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱数据,绘制出荧光粉的 CIE 色度图(图4), $x=1、2、3、4$ 时样品对应的色坐标分别为 A(0.475 4, 0.494 3)、B(0.577 9, 0.411 2)、C(0.463 1, 0.502)、D(0.485 5, 0.484 6)。可见, $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉落在红光区。

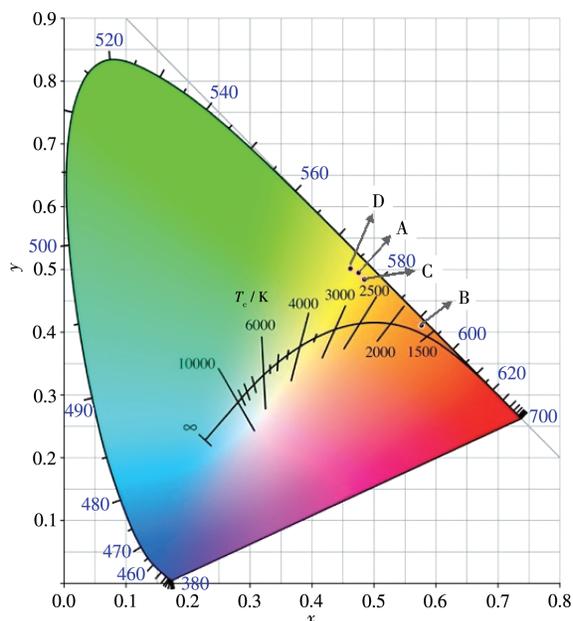


图4 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/x\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标

Fig.4 Color coordinates of $\text{ZnO}/\text{ZnS}/x\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

2.1.3 不同温度对 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光性能的影响

图5是经过不同温度处理得到的 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/$

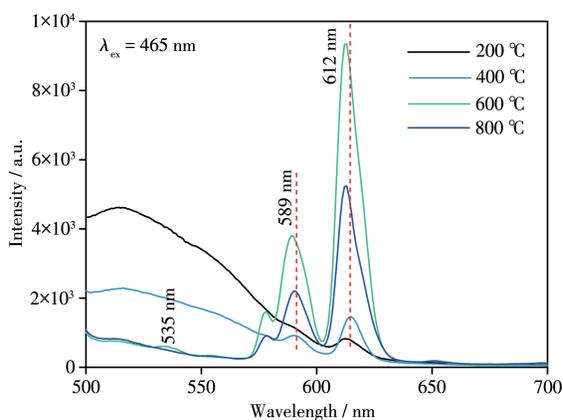


图5 不同温度处理下制备的 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图

Fig.5 Emission spectra of $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ treated with different temperatures

$2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱图,由图可知,经过 200、400、600、800 °C 退火处理后,荧光粉均以 Eu^{3+} 的电偶极跃迁为主。随着退火温度的升高,荧光粉中对发光有猝灭作用的有机物和表面缺陷减少,降低了载流子和荧光粉表面缺陷相结合的几率^[19],提高了 Eu^{3+} 之间的能量传递,发射峰的强度不断增强,直到 600 °C 达到最强,至 800 °C 时出现猝灭现象。与此同时,荧光粉在高温条件下发生晶体场分裂,使 Eu^{3+} 的特征发射峰位置发生蓝移^[20-21],这与发射光谱结果分析一致。

2.2 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的结构

2.2.1 DTA-TG 分析

图6是 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 DTA-TG 图。图中 DTA 曲线在 60~200 °C 之间出现一个吸热峰,对应 TG 曲线中出现的失重现象,这是由荧光粉中的乙醇等有机物挥发所致。220 °C 时,由于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的分解,使得 DTA 曲线出现放热峰,对应的 TG 曲线出现失重现象。温度高于 600 °C 时,DTA 曲线没有出现吸热峰和放热峰,对应的 TG 曲线没有失重现象, $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的结构趋于稳定状态。

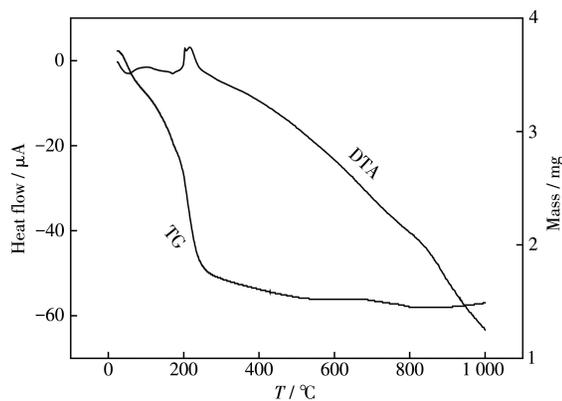


图6 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 的 DTA-TG 曲线

Fig.6 DTA-TG curves of $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

2.2.2 XRD 图

图7是经 600 °C 退火处理所得 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/2\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图。图中衍射峰的位置和相对强度与四方晶系的 TiO_2 (PDF No.73-1764)、六方晶系的 ZnO (PDF No.75-1533) 和 ZnS (PDF No.89-2348) 标准卡片吻合,没有出现其他的杂质峰。在 2θ 为 25.3°、37.9°、48.5°、54.1°、62.8° 处的衍射峰分别对应于四方晶系 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204) 晶面; 2θ 为 35.3° 处的衍射峰对应于六方晶系 ZnO 的 (101) 晶面; 2θ 为 17.7°、20.1°、22.5°、30.5° 处的衍射峰分别对

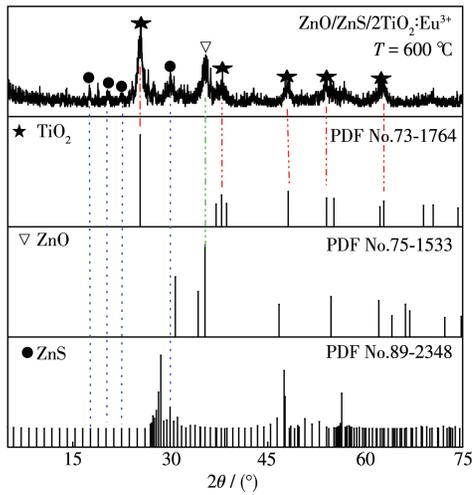


图7 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺的XRD图
Fig.7 XRD pattern of ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺

应于六方晶系 ZnS 的(0015)、(0017)、(0019)和(1012)晶面。

2.2.3 IR 图

图 8 为经 200、400、600、800 °C 退火处理所得 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ 荧光粉的 IR 谱图。200 °C 时, 荧光粉中存在对发光有猝灭作用的水以及有机物等物质, 出现 O—H 伸缩振动峰(3 155 cm⁻¹)、O—H 弯曲振动峰(1 627 cm⁻¹)、C—H 弯曲振动峰(1 389 cm⁻¹)和 NO₃⁻ 伸缩振动峰(824 cm⁻¹)^[22-24]。其中 546 cm⁻¹ 为 Ti—O—Ti 的伸缩振动峰^[25]。400 °C 时, 荧光粉中水及有机物等消失, 致使 O—H 伸缩振动峰、弯曲振动峰和 NO₃⁻ 伸缩振动峰消失。温度的升高使发光荧光粉细化, Ti—O—Ti 伸缩振动峰发生红移(546 cm⁻¹ 移至 469 cm⁻¹), 且出现 Ti—O 特征吸收峰(1 103 cm⁻¹)^[26]。600 °C 时, 出现 Zn—S 特征吸收峰(619 cm⁻¹)^[27], 温度的升高使荧光粉的颗粒逐渐减小, 其结构的有序度和晶体场强逐渐减弱, 导致 Ti—O—Ti 伸缩振动继续红移(即 461 cm⁻¹)且变窄, Ti—O 特征

吸收峰蓝移(即 1 121 cm⁻¹), 此变化有利于 Eu³⁺ 之间的能量传递。800 °C 时, 各吸收峰明显凸出, 且 Ti—O—Ti 伸缩振动峰继续红移, Zn—S 吸收峰发生分裂现象, Ti—O 特征吸收峰继续蓝移, 说明 ZnO、TiO₂ 和 ZnS 晶体快速生长, 荧光粉形成完整的晶体结构。

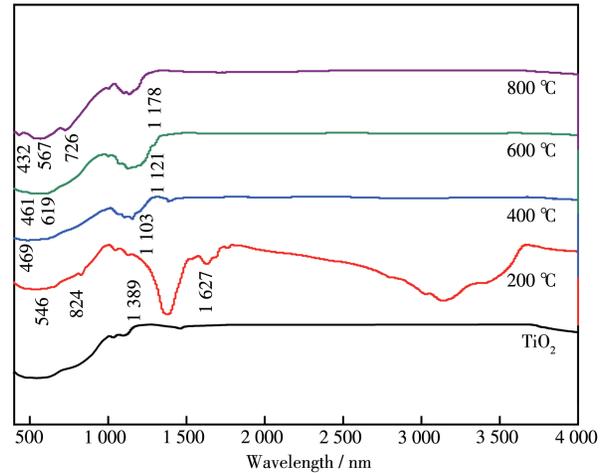


图8 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺的IR谱图
Fig.8 IR spectra of ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺

2.2.4 TEM 图

图 9 为经过 600 °C 退火处理所得 ZnO/ZnS:Eu³⁺、TiO₂:Eu³⁺ 和 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ 荧光粉的 TEM 图。ZnO/ZnS:Eu³⁺ (图 9a) 和 TiO₂:Eu³⁺ (图 9b) 荧光粉呈类似球状, 但微球与微球之间界限不清晰, 有粘连现象存在。而 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ 荧光粉呈不规则形状, 颗粒大小不均匀(图 9c), 其原因是在干燥过程中荧光粉由溶胶到凝胶过程中颗粒凝聚速率发生变化, 导致凝聚颗粒不均匀^[28]。而 ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺ 荧光粉出现聚集状态(图 9c), 与 ZnO/ZnS:Eu³⁺ 和 TiO₂:Eu³⁺ 荧光粉相比, 其颗粒团聚度增加, 提高了电子-空穴的复合速率, 这有利于提高荧光粉的发光性能^[29]。

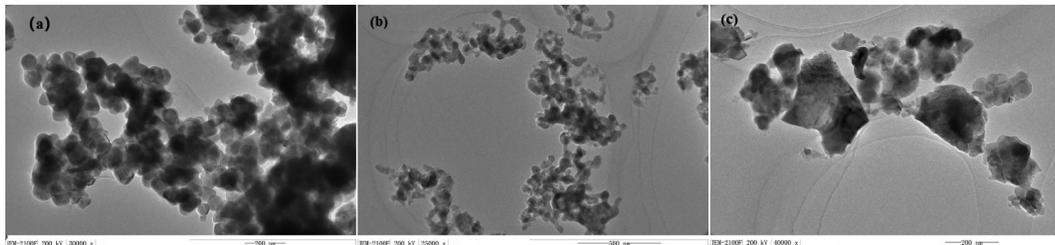


图9 (a) ZnO/ZnS:Eu³⁺、(b) TiO₂:Eu³⁺和(c) ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺的TEM图
Fig.9 TEM images of (a) ZnO/ZnS:Eu³⁺, (b) TiO₂:Eu³⁺ and (c) ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺

2.3 TiO₂影响 ZnO/ZnS:Eu³⁺ 荧光粉发光的机理

图 10 是荧光粉的能量转移机理图。根据文献

可知^[7,30-32], 在紫外光激发下, TiO₂ 的光生电子跃迁到其 CB(导带)上, 形成电子-空穴对, 光生电子在 TiO₂、

ZnO和ZnS之间发生能量传递,然后这些能量以非辐射形式传递到Eu³⁺的⁵D₁能级,在该能级的活跃电子以不同形式跃迁到其他能级:其一,以辐射形式从⁵D₁能级跃迁至⁷F₁能级,对应于535 nm发射光谱;其二,⁵D₁→⁵D₀能级间的非辐射跃迁,由于交叉弛豫发生在同一Eu³⁺内部,Eu³⁺的⁵D₁能级的辐射几率小,使其能级中的多数活跃电子跃迁至⁵D₀能级,从而在⁵D₀能级跃迁至⁷F_j(j=0、1、2)能级,分别对应于578、589、612 nm;其三,以无辐射的共振转移形式传递能量。据共振传递能量理论^[33]可知,敏化剂被激发后,可以以共振方式将能量传递给激活剂,再由激活剂将能量以光子的形式辐射。同一Eu³⁺内部的交叉弛豫,使⁵D₁能级的多数活跃电子跃迁至⁵D₀能级,再以⁵D₀→⁷F_j(j=0、1、2)跃迁形式发射。相邻2个Eu³⁺间的能量传递,对Eu³⁺的特征发射也有重要作用,一个被激活的Eu³⁺的⁵D₁能级跃迁至⁷F₃和⁷F₄能级,其释放出的能量被另一个未激活的相邻Eu³⁺吸收,该Eu³⁺再将能量辐射出去,即发生Eu³⁺的特征发射。

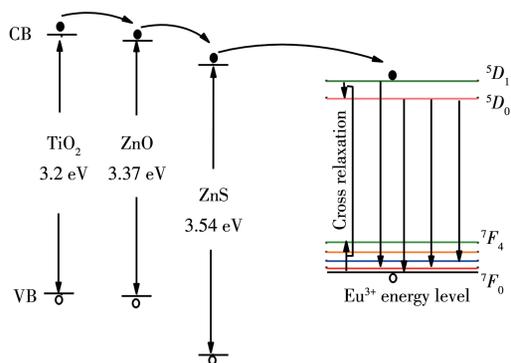


图10 能量转移机理图

Fig.10 Mechanism diagram of energy transfer

3 结论

采用溶胶-凝胶-沉淀法制备了ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺红色荧光粉。DTA-TG结果表明,荧光粉的结构在600℃以上基本达到稳定状态。XRD和IR分析表明荧光粉主要含有TiO₂、ZnO、ZnS。且TEM图表明ZnO/ZnS/2TiO₂:Eu³⁺荧光粉呈不规则形貌。发射光谱表明TiO₂的引入使Eu³⁺的光谱选律禁阻解除,荧光粉发光强度增强,其中Eu³⁺占据非反演对称中心格位,以⁵D₀→⁷F₂电偶极跃迁为最强发射峰,说明TiO₂的引入可以改善荧光粉的发光性能。此外,温度变化对荧光粉结构和发光强度也有影响,经600℃退火得到的荧光粉的发光强度最强,这是因

为温度的升高使荧光粉颗粒减小,其结构的有序度和晶体场强减弱,且TiO₂形成Ti—O—Ti桥氧键网络结构,Eu³⁺之间的能量得到有效传递,从而增强了荧光粉的发光性能。

参考文献:

- [1] 彭红霞, 刘志艳, 胡传跃, 张蕾, 田修营, 彭秧锡. 无机化学学报, **2018**,**34**(10):1851-1856
PENG H X, LIU Z Y, HU C Y, ZHANG L, TIAN X Y, PENG Y X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(10):1851-1856
- [2] 李世龙, 吕超, 闵鑫, 房明浩, 黄朝晖, 刘艳改. 无机化学学报, **2017**,**33**(5):761-768
LI S L, LÜ C, MIN X, FANG M H, HUANG C H, LIU Y G. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**,**33**(5):761-768
- [3] 王飞, 田一光, 张乔. 无机化学学报, **2019**,**35**(1):25-33
WANG F, TIAN Y G, ZHANG Q. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(1):25-33
- [4] 田宇, 李莉, 辛籽潺, 张文治, 徐英明. 无机化学学报, **2019**,**35**(3):493-504
TIAN Y, LI L, XIN Z C, ZHANG W Z, XU Y M. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(3):493-504
- [5] Hitkari G, Singh S, Pandey G. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2018**,**28**(7):1386-1396
- [6] 梅邱峰, 张飞燕, 王宁, 鲁闻生, 宿新泰, 王伟, 武荣兰. 无机化学学报, **2019**,**35**(8):1321-1339
MEI Q F, ZHANG F Y, WANG N, LU W S, SU X T, WANG W, WU R L. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(8):1321-1339
- [7] 刘顺强, 解明江, 郭学锋, 季伟捷. 无机化学学报, **2020**,**36**(2):317-323
LIU S Q, XIE M J, GUO X F, JI W J. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(2):317-323
- [8] 谢怡婷, 谭涓, 王亚飞, 于靖, 刘靖. 无机化学学报, **2018**,**34**(12):2153-2160
XIE Y T, TAN J, WANG Y F, YU J, LIU J. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(12):2153-2160
- [9] 张国玺. 功能材料与器件学报, **2014**,**20**(5):158-163
ZHANG G X. *Journal of Functional Materials and Devices*, **2014**,**20**(5):158-163
- [10] 张建城, 陈红婉, 吴坦洋, 李昆燕, 金云霞. 发光学报, **2019**,**40**(7):879-884
ZHANG J C, CHEN H W, WU T Y, LI K Y, JIN Y X. *Chin. J. Lumin.*, **2019**,**40**(7):879-884
- [11] 李晶晶, 王喜贵. 发光学报, **2012**,**33**(6):601-605
LI J J, WANG X G. *Chin. J. Lumin.*, **2012**,**33**(6):601-605
- [12] 程彩花, 王小军, 蒙丽丽, 张丽霞, 梁丽芳. 发光学报, **2018**,**39**(7):923-929
CHENG C H, WANG X J, MENG L L, ZHANG L X, LIANG L F. *Chin. J. Lumin.*, **2018**,**39**(7):923-929

- [13]Binnemans K, Van Deun R, Görrler - Walrand C, Adam J L. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**,**238**:11-29
- [14]王喜贵, 齐霞, 薄素玲, 娜米拉. 光谱学与光谱分析, **2011**,**31**(5):1193-1196
WANG X G, QI X, BO S L, NA M L. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2011**,**31**(5):1193-1196
- [15]王林香. 无机化学学报, **2017**,**33**(10):1741-1747
WANG L X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**,**33**(10):1741-1747
- [16]张瑞西, 王涛, 井艳军, 朱月华, 王海波. 材料导报, **2008**,**22**(8):286-289
ZHANG R X, WANG T, JING Y J, ZHU Y H, WANG H B. *Mater. Rep.*, **2008**,**22**(8):286-289
- [17]王飞, 刘大春, 杨斌, 刘利军, 戴永年. 中国有色金属学报, **2012**,**22**(4):1107-1112
WANG F, LIU D C, YANG B, LIU L J, DAI Y N. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2012**,**22**(4):1107-1112
- [18]刘强, 杨秋红, 赵广根, 陆神州, 张浩佳. 无机化学学报, **2013**,**29**(4):798-802
LIU Q, YANG Q H, ZHAO G G, LU S Z, ZHANG H J. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2013**,**29**(4):798-802
- [19]石盈法, 王玮, 陈克正. 青岛科技大学学报(自然科学版), **2012**,**33**(1):5-8
SHI Y F, WANG W, CHEN K Z. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, **2012**,**33**(1):5-8
- [20]骆开均, 张仕林, 苏伟伟, 李权. 无机化学学报, **2016**,**32**(10):1747-1756
LUO K J, ZHANG S L, SU Y W, LI Q. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2016**,**32**(10):1747-1756
- [21]张海明, 张浩然, 刘应亮, 董汉武, 黄佳锋, 陈淑怡, 雷炳富. 无机化学学报, **2015**,**31**(8):1489-1494
ZHANG H M, ZHANG H R, LIU Y L, DONG H W, HUANG J F, CHEN S Y, LEI B F. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015**,**31**(8):1489-1494
- [22]Liu Y F, Hou G F, Yu Y H, Yan P F, Li J Y, Li G M, Gao J S. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**10**:1021-1029
- [23]Phaomei G, Singh W R, Ningthoujam R S. *J. Lumin.*, **2011**,**131**(6):1164-1171
- [24]Gangwar P, Pandey M, Sivakumar S, Pala R G S, Parthasarathy G. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**:2344-2349
- [25]Sailaja S, Reddy B S. *Ceram. Int.*, **2011**,**37**:1781-1787
- [26]喻佑华, 夏萌, 吴伟杰. 中国陶瓷, **2012**,**48**(7):51-53,59
YU Y H, XIA M, WU W J. *China Ceramics*, **2012**,**48**(7):51-53,59
- [27]Li X, Cao J, Yang L L, Wei M B, Liu X Y, Liu Q Y, Hong Y Z, Zhou Y, Yang J H. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**:2442-2454
- [28]赵玥, 李和肖. 人工晶体学报, **2019**,**48**(3):539-544
ZHAO Y, LI H X. *Journal of Synthetic Crystals*, **2019**,**48**(3):539-544
- [29]井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 李晓倩, 付宏刚, 候海鸽, 范乃英. 化学学报, **2003**,**61**(8):1241-1245
JING L Q, SUN X J, CAI W M, LI X Q, FU H G, HOU H G, FAN N Y. *Acta Chim. Sinica*, **2003**,**61**(8):1241-1245
- [30]郭楠, 郭坤, 盛野, 邹海峰. 吉林大学学报(理学版), **2009**,**47**(2):367-375
GUO N, GUO K, SHENG Y, ZOU H F. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, **2009**,**47**(2):367-375
- [31]曹娇兰, 王喜贵. 无机化学学报, **2018**,**34**(2):325-330
CAO J L, WANG X G. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(2):325-330
- [32]牛喜平, 徐建萍, 张晓松, 程晓曼, 罗程远, 李开祥, 李岚. 光电子·激光, **2012**,**23**(6):1509-1512
NIU X P, XU J P, ZHANG X S, CHENG X M, LUO C Y, LI K X, LI L. *Journal of Optoelectronics·Laser*, **2012**,**23**(6):1509-1512
- [33]Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, **1953**,**21**(5):8362850