

混合尖晶石型 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的合成、 结构表征与发光性能

郑遗凡, 张露露, 王 锴, 潘再法

(浙江工业大学 1. 化学工程学院; 2. 分析测试中心, 杭州 310014)

摘 要: 采用高温固相法合成新型红色荧光粉 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 。用 XRD、XRF 和 TEM 对样品的成分和晶体结构进行表征, 发现所合成的荧光粉为单一的混合尖晶石结构, Cr^{3+} 能有效地掺杂进入基质 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 中, 并占据八面体格位。荧光光谱分析表明, 激发谱由四个峰组成, 峰值分别为 281、337、420 和 555 nm, 其中 281 nm 对应 Cr^{3+} 离子的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(4\text{P})$ 跃迁, 337 nm 来自 O^{2-} 的 2p 轨道电子向 Ga^{3+} 的 4s4p 轨道迁移跃迁, 420 和 555 nm 分别对应 Cr^{3+} 离子的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 的跃迁。发射光谱是由 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的跃迁辐射零声子线(689 nm, R 锐线)、处于畸变的环境中 Cr^{3+} 发射的 N 线(696 nm)以及由晶格振动导致的声子伴随发射峰组成。这种荧光粉是一种可能应用在白光 LED 上的红色荧光粉。

关 键 词: $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{Cr}$; 红色荧光粉; 微结构; 荧光

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Microstructure Characterization and Luminescent Property of Mixed Spinel $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ Phosphors

ZHENG Yi-Fan, ZHANG Lu-Lu, WANG Kai, PAN Zai-Fa

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A novel red phosphor $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ was prepared *via* a high temperature solid-state method. The as-prepared phosphors were examined by means of X-ray diffraction, X-ray fluorescence and transmission electron microscopy. The results showed that the synthesized phosphor had a single mixed spinel structure and Cr^{3+} could be effectively doped into the host $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ by occupation of octahedral sites. It was showed that the excitation spectrum was composed of four bands located at 281, 337, 420 and 555 nm, respectively. The band at 281 nm corresponded to the $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(4\text{P})$ transition of Cr^{3+} and that at 337 nm originated from the charge transfer from 2p orbitals of O^{2-} to the 4s4p orbital of Ga^{3+} , while the bands at 420 and 555 nm were related to the transitions of $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ and $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ of Cr^{3+} ions, respectively. The emission spectrum was composed of the zero-phonon lines corresponding to the $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ transition of Cr^{3+} (689 nm, R sharp line), the N-line (696 nm) of Cr^{3+} locating at distorted sites, and the phonon-side bands. Therefore, this phosphor can be used as a red phosphor material in white LED.

Key words: $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{Cr}$; red phosphor; microstructure; emission

收稿日期: 2017-03-13; 收到修改稿日期: 2017-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10804099); 浙江省自然科学基金(Y4110536); 浙江省重点科技创新团队(2009R50002)

National Natural Science Foundation of China (10804099); The Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y4110536); The Key Science and Technology Innovation Team of Zhejiang Province (2009R50002)

作者简介: 郑遗凡(1964-), 男, 博士, 教授. E-mail: zhengyifan@zjut.edu.cn

近几年来, 掺杂 Cr^{3+} 离子发光材料的研究得到广泛关注^[1-3]。 Cr^{3+} 的外层电子为 $3d^3$, 根据配位场理论^[4], 在较强的晶场作用下, d^3 会裂分成 $^4\text{A}_2$ 、 ^2E 、 $^2\text{T}_1$ 、 $^2\text{T}_2$ 和 $^4\text{T}_2$ 等能级。至今, 涉及 Cr^{3+} 离子的能级及发光特性的研究报道较多, 比如在 YAG: Cr^{3+} ^[5] 中, 由 ^2E 到 $^4\text{A}_2$ 的跃迁会产生 $\text{R1}=687.4\text{ nm}(14548\text{ cm}^{-1})$ 和 $\text{R2}=686.5\text{ nm}(14567\text{ cm}^{-1})$ 的发光。在较大的晶场强度下, 最低激发态是 ^2E , 而当晶场强度较弱时, 最低激发态是 $^4\text{T}_2$ 。当最低激发态是不同的 ^2E 或 $^4\text{T}_2$ 的能级时, 它们会分别发射窄带光谱($^2\text{E}-^4\text{A}_2$)和宽带光谱。当晶格有畸变或存在不同格位时, 这两者的发光均会不同程度地变宽($^4\text{T}_2-^4\text{A}_2$)。在尖晶石荧光粉 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 中, R1 和 R2 线分别位于 687.0 和 688.8 nm ^[6-8], 而位于 695 nm 的 N 线, 则来自于占据了反位缺陷而畸变的 Ga 格位。在 $\text{Zn}_{(2-x)}\text{Al}_2\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 体系中, 观察到发光范围 $650\sim 1200\text{ nm}$, 峰值位于 800 nm 的发光^[9]。该发射峰同时包括了窄带光谱($^2\text{E}-^4\text{A}_2$)和宽带光谱($^4\text{T}_2-^4\text{A}_2$)。可见 Cr^{3+} 的发射光可以通过调节周围的晶体场环境来改变。

尖晶石族矿物在自然界中广泛存在, 其结构通式为 AB_2O_4 , A 为二价阳离子, B 为三价阳离子。其中氧离子成立方最紧密堆积, 二价阳离子 A 占据四配位的四面体位置, 三价阳离子 B 占据六配位的八面体位置。其中最为典型的有 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 ^[10-11]。在现有百余种尖晶石结构化合物中, 除阳离子价态 $2:3$ 外, 最常见的是 $4:2$, 其结构多为反尖晶石结构, 如 TiMg_2O_4 和 TiZn_2O_4 ^[12-13]。在反尖晶石型结构中, 所有的 A 阳离子和一半的 B 阳离子占据八面体位置, 另一半 B 阳离子占据四面体位置, 结构通式为 $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$ 。除正反两种极端情况外, 还可能有混合型中间状态分布。如果用反分布率 α 定量表示 X 离子占八面体上的分数, 那么可以将混合尖晶石结构表示为: $(\text{Y}_\alpha, \text{X}_{1-\alpha})$ 四面体 $(\text{X}_\alpha, \text{Y}_{2-\alpha})$ 八面体 O_4 , $0<\alpha<1$ 。通常, 在尖晶石材料中, 往往存在较多的反位缺陷, 对掺杂离子的发光性能也有重要影响^[8,14]。

本工作合成了一种新的 Cr^{3+} 离子掺杂具有尖晶石结构的红色荧光粉 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$, 通过 XRD 和 TEM 详细研究了所合成荧光粉的晶体结构和格位占据情况, 讨论了 Cr^{3+} 离子的掺杂浓度及温度对发光性能的影响。

1 实验方法

采用高温固相反应法制备红色荧光粉 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$, 按照设计的化学计量比分别称取

ZnO (99.7%)、 Ga_2O_3 (99.995%)、 TiO_2 (99.8%) 和 Cr_2O_3 (99.95%) 试剂, 在玛瑙研钵中研磨均匀得到前驱体混合物。将研磨后所得到的前驱体置于刚玉坩埚中, 在马弗炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1300°C , 保温 6 h , 自然冷却至室温后取出, 再用玛瑙研钵研磨, 得到所需荧光粉样品, 待测。

采用荷兰 PNAlytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对所制备的荧光粉进行结构分析, 阳极为 Cu 靶, 波长为 0.154178 nm , 加速电压为 40 kV , 加速电流 40 mA , 扫描角度 $10^\circ\sim 100^\circ$ 。采用场发射透射电子显微镜(Tecna G2 F30 S-Twin, 荷兰 Philips-FEI 公司)进行微区形貌和微结构分析, 加速电压为 300 kV 。采用 X 射线荧光光谱仪(ARL ADVANT'X IntelliPowerTM 4200, 美国 Thermo 公司)对样品进行精确化学成分定量分析, 工作电压为 60 kV , 工作电流 100 mA , 光谱仪环境为真空。用 Fluoromax-4 & Fluoromax-4p 荧光光谱仪(法国 HORIBA Jobin Yvon 公司)测量激发和发射光谱。仪器配备了 150 W 氙灯作为激发光源, 配合的高温荧光控制器(orient Koji scientific)用于测定荧光粉的荧光寿命和热猝灭。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构与形貌分析

通过 XRF 确定设计物质的成分, 测得 Zn 、 Ga 、 Ti 、 Cr 的含量分别为 $38.86\text{ wt}\%$ 、 $56.01\text{ wt}\%$ 、 $3.93\text{ wt}\%$ 、 $0.16\text{ wt}\%$, 计算拟合 O 的含量, 可以得到各元素原子比近似为 $\text{Zn}:\text{Ga}:\text{Ti}:\text{O}=6:8:1:20$ 。结合 XRD 进一步确定该物质为单一相, 确定为 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 。图 1 是所制备不同掺杂比例荧光粉 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$) 系列样品的 XRD 图谱, 由于所合成荧光粉是掺杂物质, 样品没有标准的 PDF 卡片, 根据化学成分通过检索确定所合成的样品与尖晶石结构的 ZnGa_2O_4 (PDF 086-0413) 的谱峰相匹配, 没有杂相。说明采用高温固相法制备的 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:x\text{Cr}^{3+}$ 材料属于立方晶系, 具有尖晶石结构, 空间点群为 $\text{Fd-}3\text{m}$ 。同时也说明 Cr^{3+} 被有效地掺入到基质 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 中, 即 Cr^{3+} 的掺杂未改变材料的晶体结构。从图 1 还可以看出, $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:x\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的衍射峰相对于标准 ZnGa_2O_4 普遍向低角度偏移, 说明所制备样品的晶胞体积大于 ZnGa_2O_4 。此外, 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加, 衍射峰向高角度偏移的幅度越大。这是由于八面体配位的 Ga^{3+} 和 Cr^{3+} 的离子半径分别为

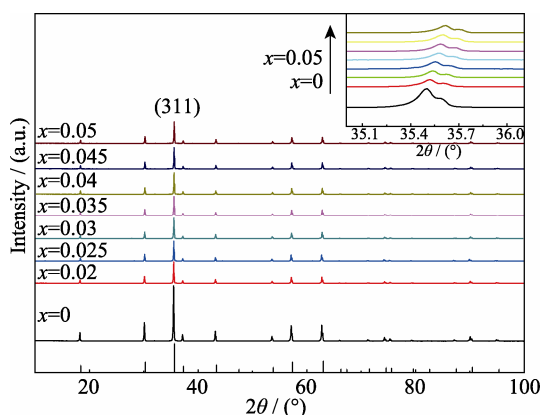


图 1 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{xCr}^{3+}$ ($x=0\sim 0.05$) 系列荧光粉的 XRD 图谱以及 ZnGa_2O_4 标准卡片衍射线(PDF 086-0413)

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{xCr}^{3+}$ ($x=0\sim 0.05$) phosphors and standard diffraction peaks of ZnGa_2O_4 (PDF 086-0413)

0.076 和 0.0755 nm, 当八面体的 Ga^{3+} 被 Cr^{3+} 取代, 晶面间距 d 值减小, 从而导致衍射峰向高角度偏移。

$\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 的结构可以看成是由正尖晶石结构的 ZnGa_2O_4 和反尖晶石结构的 Zn_2TiO_4 的固溶体组成。正尖晶石结构 ZnGa_2O_4 中 Zn 为二价阳离子, 占据四面体格位, Ga 为三价阳离子, 两个 Ga 原子占据六配位的八面体格位, 离子半径为 0.076 nm; 反尖晶石结构 Zn_2TiO_4 中占据六配位的八面体格位的 Zn 与 Ti, 其离子半径分别为 0.088 和 0.0745 nm。即 ZnGa_2O_4 中两个 Ga 原子的离子半径之和小于 Zn 与 Ti 离子半径之和, 所以 Zn_2TiO_4 的晶胞体积比 ZnGa_2O_4 大, 即 d 值变大, 从而导致衍射峰向低角度偏移。根据经验数据, Cr^{3+} 倾向于八面体填隙, 半径为 0.0755 nm, 与 Ga^{3+} 的半径接近, 易取代 Ga^{3+} 格位, 晶胞体积减小, d 值变小, 衍射峰向高角度偏移, 但由于 Cr 的掺杂量相对较少, $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{xCr}^{3+}$ 的晶胞体积变化幅度较小。从图 1 可看出, 衍射峰峰尖且窄, 说明样品的结晶完整, 结晶度高, 有利于提高荧光粉的发光效率。

为了更精确地研究 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的晶体结构, 用 Jade6 软件对 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的 XRD 图谱进行了 Rietveld 全谱拟合结构分析, 精修后图谱见图 2, 精修的可信度因子 R 和 E 分别为 7.85% 和 6.36%, 精修结果可靠。精修结果 a 值为 8.3635, 相比 ZnGa_2O_4 标准卡片(PDF 086-0413)的 a 值 8.3354, 有小幅增大。 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的晶体结构见图 3。 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{xCr}^{3+}$ ($x=0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$) 系列样品根据晶面(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)精修得到对应的 a 值分别为 8.3808、8.3763、8.3721、8.3676、8.3635、8.3602、8.3575、8.3537, 其值呈有规律减小趋势。

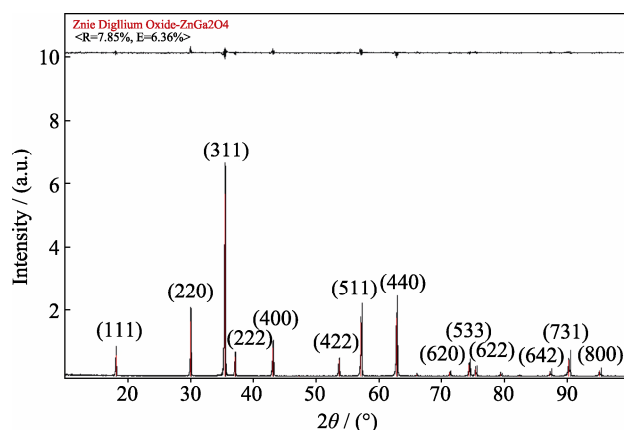


图 2 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的 Rietveld 精修图谱

Fig. 2 Rietveld refinement pattern of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$

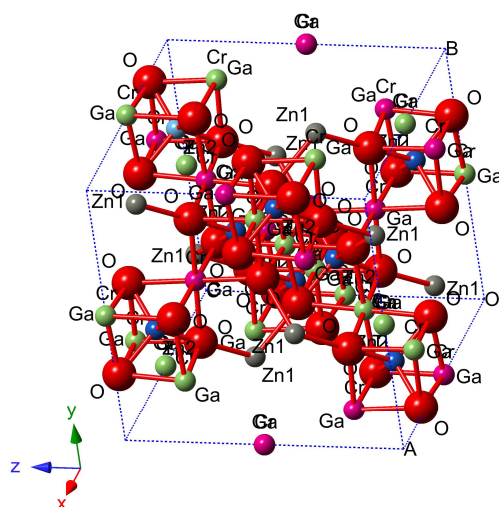


图 3 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$

为了直接观察 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的内部结构特征, 用高分辨透射电镜对其晶体结构特征进行观察, 总体上该物相结晶完整, 晶粒大, 用电子衍射对特征区域进行分析见图 4。从图 4(a)可以看出, $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 具有清晰的晶格条纹, 说明用高温固相法制备的晶体结晶完好。根据软件的测量, 观测到主要方向的晶面间距为 0.295 nm, 对应(220)晶面。

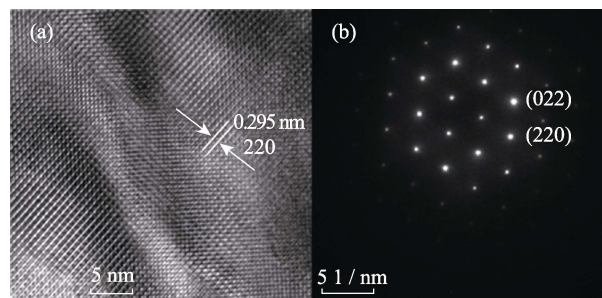


图 4 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$ 的(a)高分辨透射电镜照片和(b)电子衍射图

Fig. 4 (a) HRTEM image and (b) SAED pattern of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:\text{0.035Cr}^{3+}$

图 4(b)为图 4(a)的微区电子衍射图, 晶带轴方向为 $[\bar{1}11]$, 清晰的衍射斑点说明 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 是结晶完好、结晶度高的单晶。通过测量与计算, 图中的衍射斑点分别对应(220)、(022)面。用高分辨透射电镜(HRTEM)所带高角环形暗场像探头(HAADF)对 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 进行 STEM 分析, 结果见图 5, 其中左图为其形貌图, 右图为主要元素的面分布图(Mapping)。从图 5 中 4 种元素分布均匀性来看, 物相 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 中的元素 Zn、Ga、Ti、Cr 元素没有独立成相, 它们均以单一相状态存在。

2.2 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的发光性能

图 6 是 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱, 由图可知, 激发峰由四个峰组成, 峰值分别为 281、337、420 和 555 nm, 其中 281 nm 对应 Cr^{3+} 离子的 $^4\text{A}_2/{}^4\text{T}_1(4\text{P})$ 跃迁, 337 nm 峰来自 O^{2-} 的 2p 轨道电子向 Ga^{3+} 的 4s4p 轨道迁移跃迁, 420 和 555 nm 分别对应 Cr^{3+} 离子的 $^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2\text{g}$ 的跃迁。随后从较高激发态弛豫到最低激发态 ${}^2\text{E}_\text{g}$, 最后返回基态并发出红光(696 nm)。从激发光谱中可以看出, $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉具有覆盖蓝光区域的强且宽的激发带, 表明 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉能够被蓝光有效地激发。发射光谱是由以 696 nm 为中心波长的一组峰, 其中窄峰 689 nm 是由占据 Ga^{3+} 八面体格位上的 Cr^{3+} 离子 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$

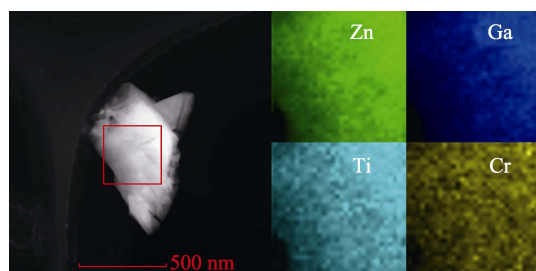


图 5 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 的元素面分布图
Fig. 5 EDS mapping of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$

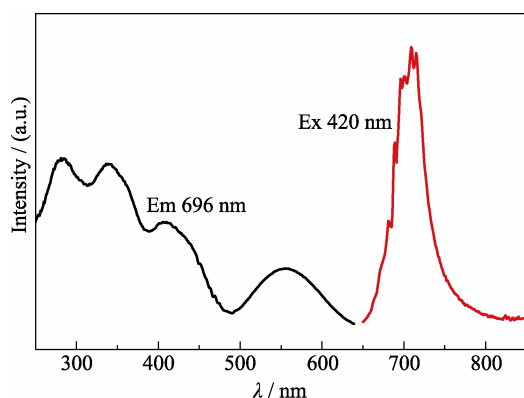


图 6 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 的激发和发射光谱图
Fig. 6 PLE and PL spectra of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:3.5\%\text{Cr}^{3+}$

的跃迁辐射零声子线(R 锐线), 晶格振动导致的声子伴随发射, 导致了整个发射峰的宽化。但是, $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 混合尖晶石中会存在一部分阳离子倒置的现象, 即有部分 Zn 与 Ti 占据六配位的八面体格位, 这样的格位倒置会导致一部分 Cr^{3+} 离子处于畸变的环境中。窄峰 696 nm 是处于畸变的环境中 Cr^{3+} 发射的 N 线^[15]。

进一步对 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的荧光寿命进行测试。以 420 nm 波长的蓝光为激发源, 在 696 nm 下监测 Cr^{3+} 衰退曲线, 结果如图 7 所示。从图 7 可以发现, $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉中 Cr^{3+} 的发光呈单指数衰减, 可按照以下指数方程进行拟合:

$$y = A_1 \exp(-x / \tau) + y_0$$

其中, y 代表时间 x 时的发光强度, x 是时间, A_1 是常数, τ 是荧光寿命参数。经计算得到 $\tau=0.651$ ms。

为了研究并优化 Cr^{3+} 单掺的 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 荧光粉的发光性能, 合成了一系列 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:x\text{Cr}^{3+}$ ($x=0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$) 荧光粉。图 8 是 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:x\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱图, 激发波长为 420 nm, 获得 696 nm 左右的红光发射。从图 8 插图可以看出, 该样品的发光强度随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加而增大, 当 Cr^{3+} 的掺杂浓度 $x=0.035$ 时, 发光强度达到最大, 随后发光强度随着 Cr^{3+} 掺杂浓度增加而减小, 即出现浓度猝灭。该发射峰对应 Cr^{3+} 的 3d^3 电子从激发态 ${}^2\text{E}_\text{g}$ 到基态 ${}^4\text{A}_{2\text{g}}$ 的辐射跃迁^[16]。

2.3 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$ 荧光粉的温度猝灭

图 9 为 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 样品在 420 nm 激发下的温度依赖光谱, 温度变化范围为 25~250℃。在 709 nm 发射波长下对应的最大发射强度对温度所作的归一化折线如图 9 中插图所示, 从图中可以看出它们的发射强度随着温度的升高而

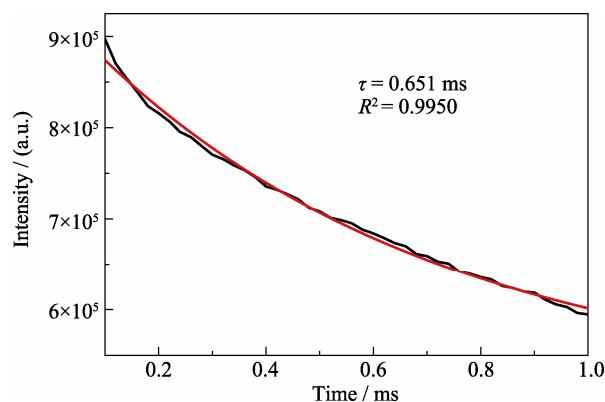


图 7 监测 696 nm 处 Cr^{3+} 在 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 的荧光衰减曲线

Fig. 7 Photoluminescence decay curves of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ monitored at 696 nm
The red liner is fitting curve

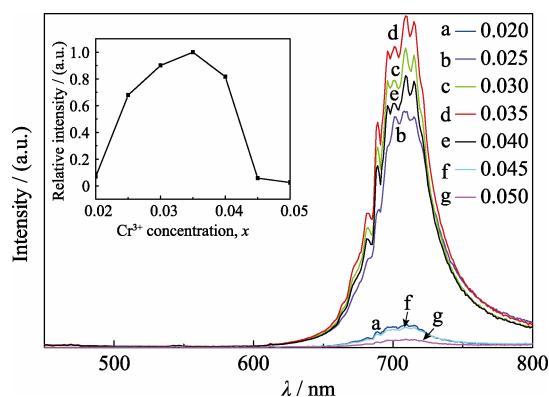


图 8 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{xCr}^{3+}$ ($x=0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$) 的发射光谱图

Fig. 8 PL spectra of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{8-x}\text{TiO}_{20}:\text{xCr}^{3+}$ ($x=0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05$)

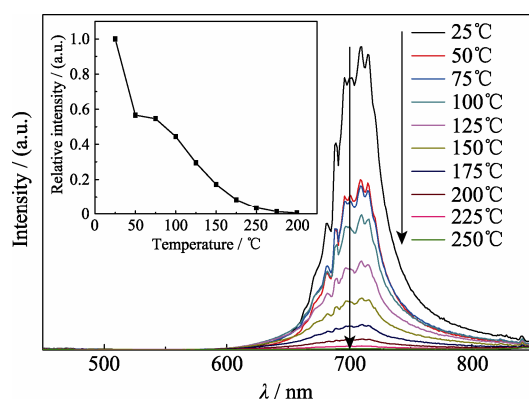


图 9 不同温度下 $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 的发射光谱图
插图为该样品在 709 nm 发射波长下对应的最大发射强度对温度所作的归一化折线图

Fig. 9 Temperature-dependent emission of $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$. The illustration shows the normalized lineup of the maximum emission intensity versus temperature for the sample at the 709 nm emission wavelength

减弱。在 50℃时, $\text{Zn}_6\text{Ga}_{7.975}\text{TiO}_{20}:0.035\text{Cr}^{3+}$ 的发射强度下降为 25℃时的 56.6%。随着温度的上升, 其发光强度下降的现象属于典型的温度猝灭效应。通常造成温度猝灭的原因有两种: 一是温度升高使晶体晶格振动加剧, 发光中心的晶格弛豫增强, 无辐射跃迁几率增大, 从而使发光效率降低; 二是温度升高使发光中心的激发态电子进入基质的导带, 而未能通过跃迁方式回到基态发光, 从而降低了发光效率。

3 结论

采用高温固相法制备了新型红色荧光粉 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}:\text{Cr}^{3+}$, 该荧光粉具有单一相尖晶石结构, Cr^{3+} 能有效地掺杂进入基质 $\text{Zn}_6\text{Ga}_8\text{TiO}_{20}$ 中。激发谱由四个峰组成, 峰值分别为 281, 337, 420 和 555 nm, 说明该荧光粉可以被蓝光和绿光有效激发。在 420 nm

波长激发下, 单掺 Cr 的样品能得到基于 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的跃迁辐射零声子线(689 nm, R 锐线)和处于畸变的环境中 Cr^{3+} 发射的 N 线(696 nm)。该红光发射强度在 Cr^{3+} 掺杂浓度为 0.035 时达到最大。

参考文献:

- [1] CHEN YUN-XIA, HU QI, CAO CHUN-E, *et al.* Effects of Zn^{2+} and Cr^{3+} doping on nano-sized CoAl_2O_4 spinel pigments by hydrothermal processing. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(12): 1317–1320.
- [2] COSTA V C, LAMEIRAS F S, PINHEIRO M V B, *et al.* Laser spectroscopy and electron paramagnetic resonance of Cr^{3+} doped silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **273**(1/2/3): 209–214.
- [3] WANG XIAO-XIAO, YANG LING, LIU HONG, *et al.* Optical properties of $\text{ZnS}:\text{Co}+\text{Cr}$ nanocrystals synthesized by a low temperature hydrothermal process. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1049–1054.
- [4] BRIAN N, FIGGIS, MICHAEL A H. Ligand Field Theory and Its Applications. 1. Wiley-VCH Press, 1999: 1–376.
- [5] FEOFILOV P P, TIMOFEEVA V A, TOLSTOI M N, *et al.* On the luminescence of neodymium and chromium in yttrium aluminum garnet. *Optics & Spectroscopy*, 1965, **19**: 451.
- [6] ALLIX M, CHENU S, VÉRON E, *et al.* Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa_2O_4 . *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(9): 1600–1606.
- [7] ZHANG WEI-WEI, ZHANG JUN-YING, CHEN ZI-YU, *et al.* Spectrum designation and effect of Al substitution on the luminescence of Cr^{3+} doped ZnGa_2O_4 nano-sized phosphors. *Journal of Luminescence*, 2010, **130**(10): 1738–1743.
- [8] BESSIÈRE A, JACQUART S, PRIOLKAR K, *et al.* $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Optics Express*, 2011, **19**(11): 10131–10137.
- [9] LI YANG, LI YI-YANG, CHEN RU-CHUN, *et al.* Tailoring of the trap distribution and crystal field in Cr^{3+} -doped non-gallate phosphors with near-infrared long-persistence phosphorescence. *Npg Asia Materials*, 2015, **7**(5): e180.
- [10] ZERARGA F, BOUHEMADOU A, KHENATA R, *et al.* ChemInform abstract: structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 . *ChemInform*, 2011, **13**(42): 1638–1648.
- [11] SICKAFUS K E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(12): 3279–3292.
- [12] SUN XIAO-QIN, WANG SHU-WEI, SHEN CAI, *et al.* Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh-doped inverse spinel Zn_2TiO_4 . *ChemCatChem*, 2016, **8**(13): 2289–2295.
- [13] COGLE T J, MATEUS C A S, BINKS J H, *et al.* Solid-solution formation, electrical properties and zero-resistance behaviour in the spinel system $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--MgTi}_2\text{O}_4$. *Journal of Materials Chemistry*, 1991, **1**(2): 289–291.
- [14] 杨小平, 崔瑞瑞, 张弛, 等. 新型近红外超长余辉材料 $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ 的发光性能. *发光学报*, 2014, **35**(3): 300–305.
- [15] SINGH V, CHAKRADHAR R P S, RAO J L, *et al.* EPR and photoluminescence properties of combustion-synthesized $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphors. *Journal of Materials Science*, 2011, **46**(7): 2331–2337.
- [16] WANG XIAN-SHENG, WAN MIN-HUA, WANG YIN-HAI, *et al.* Structure and luminescence properties of $\text{GaO}_2\text{Crby Al}$ doping. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2013, **33**(11): 2921–2925.