

文章编号: 1000-7032(2013)01-0030-05

CaSnO₃:Tb³⁺ 绿色长余辉荧光粉的制备与发光性质的研究

梁左秋, 张金苏*, 李香萍, 孙佳石, 程丽红, 仲海洋, 陈宝玖*

(大连海事大学 物理系, 辽宁 大连 116026)

摘要: 采用高温固相法合成了 CaSnO₃:Tb³⁺ 绿色长余辉荧光粉。利用 X 射线衍射分析了 CaSnO₃:Tb³⁺ 物相结构。研究了 Tb³⁺ 浓度对样品发光强度的影响, 结果显示: 随 Tb³⁺ 浓度的增大, 发射光谱强度先增大后减小, 出现了浓度猝灭效应, Tb³⁺ 的最佳摩尔分数为 0.3%。发射光谱由 4 个主要发射峰组成, 峰中心分别位于 492, 546, 588, 623 nm 处, 以 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F₅ (546 nm) 跃迁发射为最强。对样品的温度特性进行了测量, 通过对数据进行拟合得到样品的激活能为 0.58 eV, 陷阱深度为 0.622 eV。最后, 给出了 CaSnO₃:Tb³⁺ 绿色长余辉荧光粉可能的余辉发光机理。

关键词: CaSnO₃:Tb³⁺; 长余辉; 陷阱深度

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133401.0030

Preparation and Luminescent Properties of Green Long Lasting CaSnO₃:Tb³⁺ Phosphor

LIANG Zuo-qiu, ZHANG Jin-su*, LI Xiang-ping, SUN Jia-shi,

CHENG Li-hong, ZHONG Hai-yang, CHEN Bao-jiu*

(Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangjinsu@gmail.com; baojiu.chen@gmail.com

Abstract: Green long lasting phosphors of CaSnO₃:Tb³⁺ have been successfully synthesized by solid-state reaction. The crystal structures of CaSnO₃:Tb³⁺ samples were analyzed by means of X-ray powder diffraction (XRD). The influence of Tb³⁺ concentrations on the luminescent intensities was investigated. The results show that the intensities of the phosphors increase, and then decrease with the Tb³⁺ ions concentration, which means there exist concentration quenching. The optimized mole fraction of Tb³⁺ is 0.3%. The emission spectra display four main emission peaks, locating at 492, 546, 588 and 623 nm, respectively. The intensity of the emission peak originating from ⁵D₄→⁷F₅ transition is the strongest. By measuring the temperature character of the phosphors, the activation energy for thermal quenching process is 0.58 eV and the depth of trap is calculated to be 0.622 eV. Moreover, the possible mechanism of the green long lasting phosphorescence is proposed based on the experiment results.

Key words: CaSnO₃:Tb³⁺; long lasting phosphor; trap depth

收稿日期: 2012-10-16; 修订日期: 2012-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(61078061, 11104024, 11104023); 中央高校基本科研业务费专项基金(2011TD017)资助项目

作者简介: 梁左秋(1987-), 女, 辽宁铁岭人, 主要从事稀土发光材料与物理方面的研究。

E-mail: liang22123@126.com

1 引言

长余辉材料是一种能量储存材料,它能够吸收可见光和紫外光并储存能量,然后再以可见光的形式释放出来^[1]。长余辉发光材料可以应用在交通标识、室内装潢和应急指示等诸多领域^[2-4]。此类材料与其他光致发光材料具有相同的发光性能,只是更注重其发光的衰减过程和热释光性能。长余辉材料一般以硫化物为主,然而硫化物的化学稳定性差,阻碍了其应用。在过去的几十年里,长余辉材料的发展是比较缓慢的,直至1968年,F. C. Palilla等人首次报道了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的余辉现象^[1],大部分研究人员也把注意力放到了稀土离子掺杂的铝酸盐和硅酸盐材料上^[4-5]。近年来,研究者一直在不断开发新的长余辉体系。 CaSnO_3 是一种钙钛矿结构的锡酸盐,具有化学性质稳定和结构单一的特点,作为一种重要的介电材料,其电学性能被人们广泛研究,在高性能电容器的工业生产中备受瞩目^[6-7]。

本文利用高温固相法制备了一系列不同浓度 Tb^{3+} 掺杂的 CaSnO_3 荧光粉,发现其存在较强的绿色余辉。通过热释光谱特性的研究,给出了其长余辉发光产生的原因。 Tb^{3+} 掺杂的 CaSnO_3 材料所产生的绿色余辉为人眼的敏感波长,在交通标识和室内走廊的指示中有潜在的应用,可望发展成一种具有良好应用前景的长余辉发光材料。

2 实验

Tb^{3+} 掺杂的 CaSnO_3 材料采用传统的高温固相法制备。实验所用原料 CaCO_3 、 SnO_2 和 Tb_4O_7 均为分析纯试剂, Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数分别为0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、1%、3%、5%、7%和10%。按照化学剂量比称取 CaCO_3 、 SnO_2 、 Tb_4O_7 和摩尔分数为5%的助熔剂 H_3BO_3 ,在玛瑙研钵中充分研磨1h后放入陶瓷坩锅中,置于马弗炉内在1300℃的空气气氛中灼烧3h,自然冷却至室温后取出烧结体,充分研磨后即得实验所需样品。

样品的晶体结构用日本Shimadzu公司的XRD-6000型X射线粉末衍射仪(XRD)测定,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)。采用日立F-4600型荧光光谱仪测定激发光谱、发射光谱、温度猝灭曲线以及余辉衰减曲线和热释光谱。温度

猝灭曲线和热释光谱的测量中还应用到温度控制系统,其余所有的测试都在室温下进行。

3 结果与讨论

图1所示分别为 CaSnO_3 、 $\text{CaSnO}_3:1\%\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CaSnO}_3:10\%\text{Tb}^{3+}$ 3组样品的XRD谱和标准卡片(JCPDS card No. 77-1797)。通过比较可知, CaSnO_3 和 $\text{CaSnO}_3:1\%\text{Tb}^{3+}$ 的物相纯净,结晶度高,为纯相的 CaSnO_3 ; $\text{CaSnO}_3:10\%\text{Tb}^{3+}$ 中出现了杂峰。 Tb^{3+} 和 Ca^{2+} 的半径相近,掺杂的 Tb^{3+} 取代 Ca^{2+} 的位置,但是高掺杂浓度会导致电荷的不匹配,因而产生了杂相。

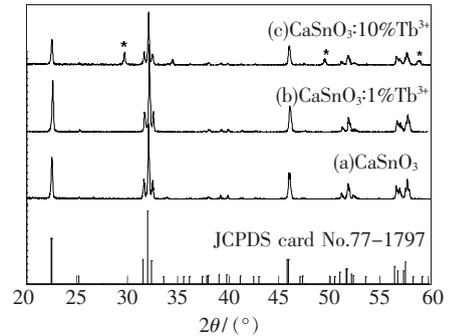


图1 CaSnO_3 、 $\text{CaSnO}_3:1\%\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CaSnO}_3:10\%\text{Tb}^{3+}$ 的XRD图谱和标准JCPDS卡片No. 77-1797。

Fig. 1 XRD patterns of CaSnO_3 , $\text{CaSnO}_3:1\%\text{Tb}^{3+}$, $\text{CaSnO}_3:10\%\text{Tb}^{3+}$ and standard JCPDS card No. 77-1797.

图2是不同掺杂摩尔分数的 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 样品的激发光谱,监测波长为546 nm。由图可见, $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 样品的激发光谱为一个宽带,范围为200~350 nm,最高峰的位置在264 nm,对应于

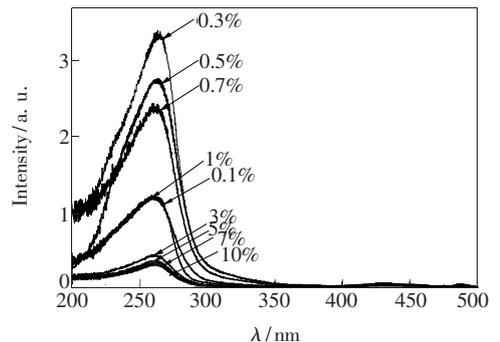


图2 监测波长为546 nm的不同掺杂摩尔分数的 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 样品的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectra of $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphors with different doping mole fractions of Tb^{3+} monitored at 546 nm

Tb³⁺ 的 4f⁸-4f⁷5d 的吸收跃迁。当 Tb³⁺ 的摩尔分数为 0.3% 时, 激发光谱的强度最大。

图 3 是不同掺杂摩尔分数的 CaSnO₃: Tb³⁺ 样品的发射光谱。激发波长为 264 nm。发射光谱共有 4 个较强的发射峰, 分别位于 492, 546, 588, 623 nm, 分别对应⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄ 和⁵D₄→⁷F₃ 的跃迁。其中 546 nm 处的发射峰最强, 为绿光发射。把 644~700 nm 的部分放大 500 倍, 可以看到 3 个发射峰, 分别对应⁵D₄→⁷F₂、⁵D₄→⁷F₁ 和⁵D₄→⁷F₀ 的跃迁。通过发射光谱可以发现, 随着 Tb³⁺ 摩尔分数的增大, 发射强度先增大后减小, 即存在浓度猝灭效应。当 Tb³⁺ 摩尔分数为 0.3% 时, 样品的发光强度最大。

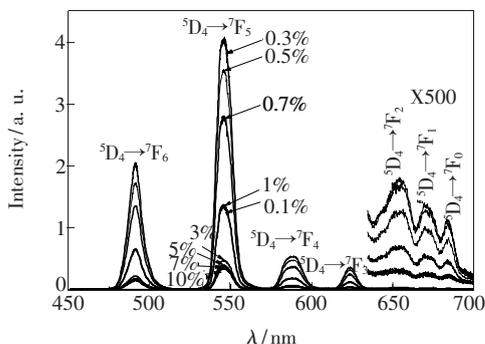


图 3 264 nm 激发下的不同掺杂摩尔分数的 CaSnO₃: Tb³⁺ 样品的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of CaSnO₃: Tb³⁺ phosphors with different doping mole fractions of Tb³⁺ excited at 264 nm

图 4 为 CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺ 样品的温度猝灭曲线, 该曲线中不同温度下的强度值对应于发射光谱中⁵D₄→⁷F₅ 跃迁强度的积分, 测试温度范围为 300~550 K。可以看出, 随着温度的升高, 发射强度逐渐变小, 出现温度猝灭现象。根据经典

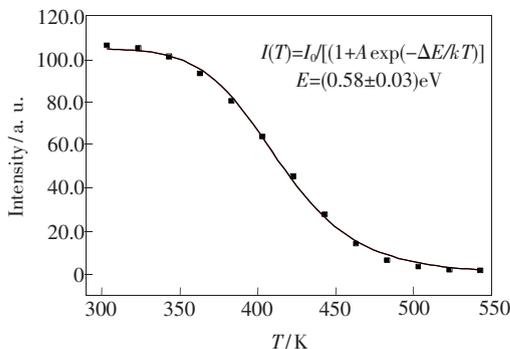


图 4 CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺ 样品的温度猝灭曲线

Fig. 4 Temperature dependence of the fluorescence emission intensities of CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺

的热猝灭理论, 强度随温度的变化关系可以用如下公式^[8-9] 进行描述:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (1)$$

公式中 I_0 是初始强度, $I(T)$ 是一个给定的温度, A 是辐射跃迁的频率因子, k 是玻尔兹曼常数, E 是热猝灭过程的激活能。在图 4 中, 用公式 (1) 对数据进行拟合, 得出 CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺ 样品的激活能为 0.58 eV。

在黑暗条件下, 撤掉激发源, 本实验所得的样品能用肉眼看到很亮的绿色余辉。图 5 为 CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺ 样品的余辉衰减曲线。所有样品的强度衰减都是先快后慢。为了研究 CaSnO₃: Tb³⁺ 的余辉衰减过程, 我们引入了下面的指数公式^[8]:

$$I = At^{-\alpha}, \quad (2)$$

公式中 I 是发光强度, A 是一个常数, t 是时间, α 是一个直接反映余晖衰减的快慢的参数。 α 的绝对值越大则衰减越快, α 的绝对值越小则衰减越慢。根据公式 (2), 得到 α 的值为 1.51。

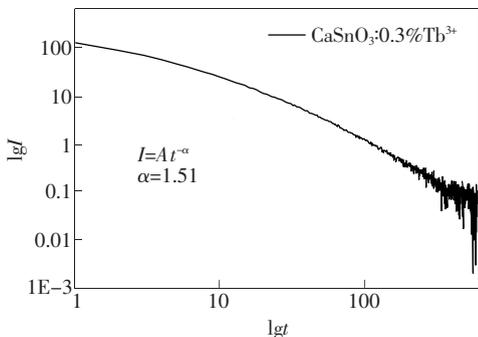


图 5 CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺ 样品的余辉衰减曲线, 监测波长为 546 nm。

Fig. 5 Afterglow decay curve of CaSnO₃: 0.3% Tb³⁺ phosphor monitoring at 546 nm

陷阱深度 E 是研究陷阱能级主要参数之一。常用的计算陷阱深度有几种方法, 比较简单的方法是利用公式 $E = T_m/500$, 其中 T_m 是热释曲线强度最高点对应的温度。本文采用的是变换加热速率法, 从改变升温速率 $\beta (= dT/dt)$ 引起 T_m 的变化中求得陷阱深度 E 。 $\ln(T_m^2/\beta)$ 与 $1/T_m$ 的关系为一条直线, 直线的斜率为 E/k , 直线的截距为 $\ln(E/ks[1 + (b-1)\Delta])$ 。具体的关系可用如下公式^[10-11] 表述:

$$\ln(T_m^2/\beta) = E/kT_m + \ln(E/ks[1 + (b-1)\Delta]). \quad (3)$$

图 6 为 $\text{CaSnO}_3:0.3\% \text{Tb}^{3+}$ 在不同加热速率下的热释光谱。测试的温度范围是 300 ~ 500 K, 样品的加热速率分别为 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 K/s。从图 6 可以看到, 随着加热速率的增大, 热释光谱的最高强度点对应的温度 T_m 逐渐增大, 光谱强度也相对增大。图 6 插图为 $\ln(T_m^2/\beta)$ 与 $1/T_m$ 的关系。利用公式 (3), 我们对图 6 插图的数据进行了拟合, 得到样品的 E/k 为 7 218 K, 所对应的陷阱深度为 0.622 eV。

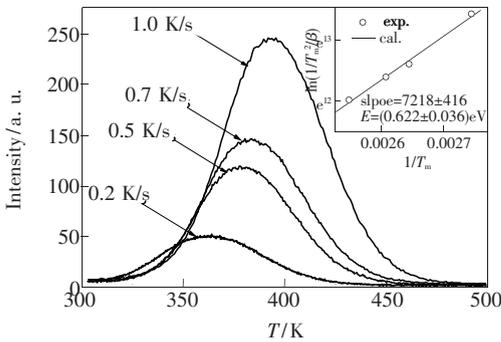


图 6 $\text{CaSnO}_3:0.3\% \text{Tb}^{3+}$ 样品的不同加热速率的热释光谱
Fig. 6 Thermoluminescence (TL) glow-curve of $\text{CaSnO}_3:0.3\% \text{Tb}^{3+}$ phosphor with different heating rates

长余辉发光机理实质是载流子在发光中心与缺陷中心间的运输过程。在本实验体系中, Tb^{3+} 掺入 CaSnO_3 , 2 个 Tb^{3+} 取代 3 个 Ca^{2+} 离子, 同时产生一个 Ca^{2+} 的空位。表达式^[12-13]如下:



其中 V_{Ca}'' 和 $\text{Tb}_{\text{Ca}}^{\bullet}$ 作为空穴和电子陷阱。如图 7 所示, $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光机理可解释如下: 在紫外光的激发下基质的导带产生自由电子, 价带产生自由空穴(图 7 过程 1), 一部分电子和空穴可以分别落入发光中心 Tb^{3+} 的激发态和基态, 等效于发光中心 Tb^{3+} 被激发而直接产生发光, 这是荧光产生的原因。另一部分电子和空穴可以分

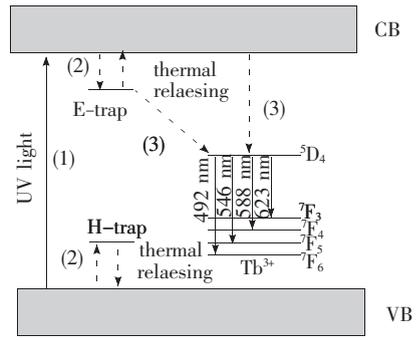


图 7 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 样品的可能的余辉发光机理
Fig. 7 The possible processes for the origin of the LLP in $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor

别被电子陷阱和空穴陷阱俘获(图 7 过程 2)。在热扰动下, 被陷阱俘获的电子、空穴获释并分别进入导带、价带并运输至发光中心 Tb^{3+} 参与复合(图 7 过程 3), 产生余辉发光^[14-16]。

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 绿色长余辉荧光粉, 并对 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 长余辉荧光粉的结构和发光性质进行了研究。 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱为单峰宽带结构, 对应于 Tb^{3+} 的 $4f^8-4f^75d$ 能级跃迁。 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱由 4 个主要的发射峰构成, 其中 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (546 nm) 跃迁发射最强, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 发光材料的发射光谱强度先增大后减小, 出现了浓度猝灭效应, Tb^{3+} 的最佳摩尔分数为 0.3%。通过对材料荧光和余辉强度随温度变化的测量, 得到了材料的激活能为 0.58 eV, 陷阱深度为 0.622 eV。通过对材料中离子取代和缺陷产生类型的分析, 确定了该体系中的电子陷阱和空穴陷阱分别为 $\text{Tb}_{\text{Ca}}^{\bullet}$ 和 V_{Ca}'' 。 $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 是一种有应用前景的绿色长余辉发光材料。

参 考 文 献:

[1] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAL_2O_4 activated by divalent europium [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115(6):642-644.
[2] Lei B F, Li B, Wang X J, et al. Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2006, 118(2):173-178.
[3] Liu Y, Kuang J, Lei B, et al. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15(37):4025-4031.

- [4] Qiu J R, Miura K, Inouye H, *et al.* Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(13):1763-1765.
- [5] Jiao H, Zhang N, Jing X P, *et al.* Influence of rare earth elements (Sc, La, Gd and Lu) on the luminescent properties of green phosphor $Y_2SiO_5: Ce, Tb$ [J]. *Opt. Mater.*, 2007, 29(8):1023-1028.
- [6] Sharma N, Shaju K M, Subba-Rao G V, *et al.* Sol-gel derived nano-crystalline $CaSnO_3$ as high capacity anode material for Li-ion batteries [J]. *Electrochem. Commun.*, 2002, 4(12):947-952.
- [7] Azad A M, Shyan L L W, Yen P T, *et al.* Synthesis, processing and microstructural characterization of $CaSnO_3$ and $SrSnO_3$ ceramics [J]. *J. Alloy. Compd.*, 1999, 282(1):109-124.
- [8] Wang M Y, Zhang X, Hao Z D, *et al.* Enhanced phosphorescence in N contained $Ba_2SiO_4: Eu^{2+}$ for X-ray and cathode ray tubes [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(9):1042-1045.
- [9] Wang J, Zhang M, Zhang Q, *et al.* The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2: Eu^{2+}, Nd^{3+}$ [J]. *Appl. Phys. B*, 2007, 87(16):249-254.
- [10] Chen R. Glow curve with general order kinetics [J]. *J. Electrochem. Soc. : Solid State Sci.*, 1969, 116(9):1254-1257.
- [11] Krumpel A H, Kolk E V, Zeelenberg D, *et al.* Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped $NaLaF_4$ by photo- and thermoluminescence [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(7):073505-1-10.
- [12] Lei B F, Zhang H R, Mai W J, *et al.* Luminescent properties of orange-emitting long-lasting phosphorescence phosphor $Ca_2SnO_4: Sm^{3+}$ [J]. *Solid State Sci.*, 2011, 13(3):525-528.
- [13] Ju Z H, Wei R P, Zheng J R, *et al.* Synthesis and phosphorescence mechanism of a reddish orange emissive long afterglow phosphor Sm^{3+} -doped Ca_2SnO_4 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(12):121906-1-3.
- [14] Lei B, Man S Q, Liu Y L, *et al.* Luminescence properties of Sm^{3+} -doped $Sr_3Sn_2O_7$ phosphor [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 124(2):912-915.
- [15] Liu Z W, Liu Y L. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $CaSnO_3: Tb$ [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 93(1):129-132.
- [16] Shi C S, Qi Z M. New development of long afterglow phosphorescent materials [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2004, 19(5):961-969 (in Chinese).

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862, 84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部