

文章编号: 1004-4353(2014)04-0320-04

Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺ 的发光性质

于潘龙, 田莲花*
(延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 用高温固相法制备了 Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺, 并通过 X 射线衍射仪及荧光光谱仪分析了其结构和发光性质. 结果表明: 激发光谱出现 NbO₆⁷⁻ 吸收和 Pr³⁺ 的 4*f* → 4*f*5*d* 激发跃迁; 发射光谱出现强的绿光发射, 其峰值位于 491 nm, 同时在 610 nm 处有弱的红光发射, 这两种发射分别属于 Pr³⁺ 的 ³P₀ → ³H₄ 和 ¹D₂ → ³H₄ 的电荷跃迁. Pr³⁺ 在 Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺ 中的最佳掺杂浓度为 0.5 mol%.
关键词: 铌酸盐; Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺; 发光性质; 高温固相法
中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A

Photoluminescence properties of Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺

YU Panlong, TIAN Lianhua*
(*Department of Physics, College of Sscience, Yanbian University, Yanji 133002, China*)

Abstract: Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺ was prepared by the high-temperature solid-state method, which the inorganic crystal structure and the photoluminescence properties were investigated by means of X ray diffractometer and fluorescence spectrophotometer. The results showed that the excitation spectrum consisted of two bands corresponded to the charger transfer transition of NbO₆⁷⁻ complex and the 4*f* → 4*f*5*d* transition of Pr³⁺. The emission spectrum showed a strong green emission peak at 491 nm and a weak red emission peak at 610 nm, the two emission peaks originated from the ³P₀ → ³H₄ and ¹D₂ → ³H₄ transitions of Pr³⁺, respectively. The optimal doping concentration of Pr³⁺ in Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂ is 0.5 mol%.
Key words: Niobate; Li₆SrLa₂Nb₂O₁₂: Pr³⁺; photoluminescence properties; high-temperature solid-state method

0 引言

汞在气体放电光源中起着非常重要的作用, 然而汞对环境具有很大的潜在危害, 因此无汞灯等照明灯的研究和生产具有重要意义^[1-3]. 目前使用在无汞灯中的发光材料主要由三基色(如红色为 Y₂O₃: Eu³⁺, 绿色为 CeMgAl₁₁O₁₉: Tb³⁺, 蓝色为 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺)混合成白光^[4], 或在基质中掺入 Eu²⁺ 离子(在 400~600 nm 间有宽带发射, 可发白光), 但该方法存在封装困难、发射峰的半宽与背景滤波片的波长范围不吻合^[4-6]等问题;

因此, 研究出一种既能发射白光又使发射峰的半宽较窄的发光材料具有重要意义.

铌酸盐作为一种发光材料被广泛应用于光催化、太阳能电池、光波导、光信息存储等领域^[7-10]. 研究显示, 铌(Nb)在六配位时易形成 NbO₆⁷⁻ 八面体和 NbO₄³⁻ 四面体, 当 NbO₆⁷⁻ 八面体和 NbO₄³⁻ 四面体以不同方式连结时, 可以形成钙钛矿、铌铁矿、烧绿石、钨锰铁矿以及类钙钛矿结构的层状铌酸盐等多种化合物^[11]. 由于 NbO₆⁷⁻ 和 NbO₄³⁻ 在紫外区具有较宽较强的电荷转移吸收

收稿日期: 2014-09-02
* 通信作者: 田莲花(1972—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为发光材料.

带,能通过无辐射机制将能量有效地传递给激活剂,因此 NbO_6^{7-} 和 NbO_4^{3-} 是制备发光材料的良好基质^[12]. 稀土 Pr^{3+} 可作为激活剂^[13-14], Pr^{3+} 的发光位置有蓝光发射($^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$)、绿光发射($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$)、红光发射($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$)^[13-14],而且 Pr^{3+} 的发光强烈依赖于基质的晶格结构,例如: Pr^{3+} 在钙钛矿结构的 CaTiO_3 和 SrTiO_3 中主要是红光发射,而在 CaZrO_3 中是蓝光发射^[15-17]. 基于此,本文选择 $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 作为基质,研究 Pr^{3+} 在铌酸盐基质中的发光性质.

1 实验

采用高温固相法制备 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, Li_2CO_3 、 SrCO_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 均为分析纯. 依据化学式 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, 按照化学计量准确称量并充分研磨后装入坩埚,在高温烧炉中以 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 2 h .

采用 TD-2500 型转靶 X 射线衍射仪分析物相,所用的阳极金属为 Cu 靶, X 射线的波长为 0.154 nm . 激发光谱和发射光谱采用日立 F-7000 荧光光谱仪测定. 结构图采用 Klaus Brandenburg 设计的 Diamond 软件制作. 实验中的全部测量均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

$\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 是通过替换 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 结构中的 La^{3+} 的格位而得到的,即三价的 La^{3+} 被二价的 Sr^{2+} 替代,并由一价的 Li^+ 补偿一个正电荷^[18]. 由于基质中的铌酸根没有改变,所以可以判断 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 结构中依然存在 NbO_6^{7-} .

图 1 为通过 Diamond 制作的 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的结构图. 从图中可以看出, NbO_6 八面体共边共顶相连形成二维 NbO_6 层,两层之间通过短的 Nb—O 键相连,每个 Nb^{5+} 周围被 6 个 O^{2-} 包围; Li^+ 单独存在于基团周围,而 Sr^{2+} 和 La^{3+} 的格位被 4 个 NbO_6 八面体所包围,配位数为 8^[18]. 当 Pr^{3+} 掺入 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 时,由于 Pr^{3+} 半径 (1.126 \AA) 和 La^{3+} 半径 (1.160 \AA) 相似,且两者都是三价离子,因此, Pr^{3+} 可以替换 La^{3+} 的格位.

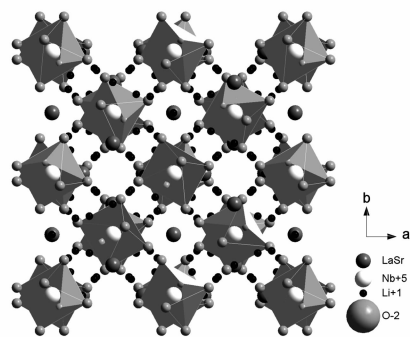


图 1 通过 Diamond 制作的 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的结构图

图 2 为基质与掺入不同浓度 Pr^{3+} 的 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱,图中 x 代表 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 基质中掺杂 Pr^{3+} 的摩尔浓度. 从图中可以看到,掺入低浓度 Pr^{3+} 的 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱测试结果与 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的标准无机晶体结构数据库(ICSD)的卡片(卡号 161387)相吻合,这说明 Pr^{3+} 已替换了 La^{3+} 离子的格位,且对基质晶格没有影响.

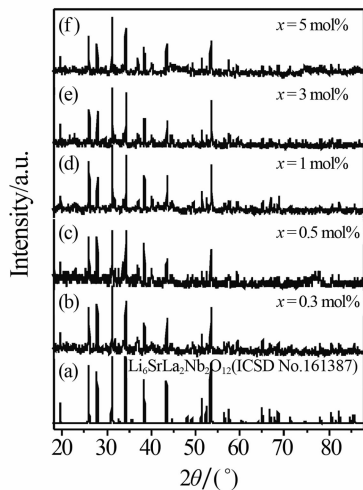


图 2 (a) $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 和 (b) — (f) $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ ($x=0.3, 0.5, 1, 3, 5\text{ mol\%}$) 的 X 射线衍射图谱

2.2 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的发光性质

图 3(a) 为 491 nm 下测得的 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ (0.5 mol\%) 的激发光谱. 从图中可以看到 2 个激发宽带和 1 个较弱的锐峰,其中峰值位于 232 nm 处的激发宽带属于 NbO_6^{7-} 的电荷迁移跃迁^[16-21],而 280 nm 处的激发宽带属于 Pr^{3+} 的

$4f \rightarrow 4f4d$ 激发跃迁^[12], 449 nm 处的激发峰属于 Pr^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ 激发跃迁^[22].

图 3(b) 为 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}$ (0.5 mol%) 分别在 232 nm 和 280 nm 激发下的发射光谱. 当以 232 nm 波长激发时, 在发射光谱中只看到 380 nm 的发射带, 而没有看到 Pr^{3+} 的特征发射峰, 说明这是 NbO_6^{7-} 的发射带^[22]. 当在 280 nm 波长激发下, 在发射光谱中观察到在 350~450 nm 之间有一个较弱的发射带, 这与在前面所描述的 NbO_6^{7-} 的发射带相吻合, 说明此发射峰是 NbO_6^{7-} 的发射带; 同时, 还观测到在位于 491 nm 和 610 nm 处有 2 个发射峰, 它们分别来自于 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁^[22]. 另外, 从图 3(a) 中观察到, 在 491 nm 下的激发光谱中除了有 Pr^{3+} 的特征激发和 $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 的电荷迁移外, 还有较强的 NbO_6^{7-} 的电荷迁移带, 这说明发生了从 NbO_6^{7-} 到 Pr^{3+} 的能量迁移. 从图 3 中还可观察到, Pr^{3+} 的激发峰和 NbO_6^{7-} 的发射带有重叠, 这进一步说明存在从 NbO_6^{7-} 到 Pr^{3+} 的能量迁移.

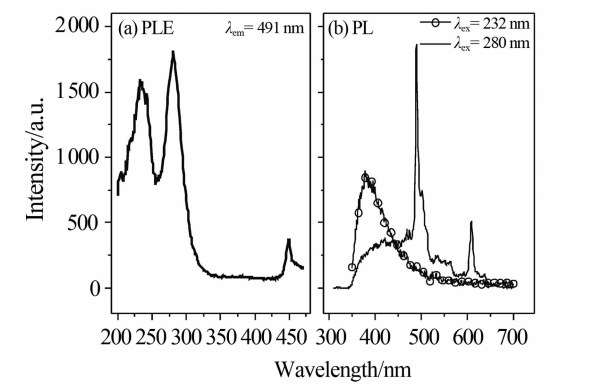


图 3 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{1.995}\text{Nb}_2\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}$ (0.5 mol%) 在 491 nm 下的激发光谱(a)和在 232、280 nm 激发下的发射光谱(b)

图 4 给出了 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12} : x\text{Pr}^{3+}$ 的 2 个发射峰(491 nm 和 610 nm 处)的强度随 Pr^{3+} 摩尔浓度(x)的变化曲线. 由图可知, 随着 Pr^{3+} 浓度的增加, 两个发射峰的强度先升高, 当 $x = 0.5$ mol% 时, 样品的发光强度达到最大值, 而后由于浓度猝灭, 浓度大于 0.5 mol% 时, 发光强度下降.

通过 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{1.995}\text{Nb}_2\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}$ (0.5 mol%) 的发射光谱, 得到如图 5 所示的色度图, 其色坐标为 (0.228, 0.282), 颜色接近白光, 因此可以考虑

用于照明.

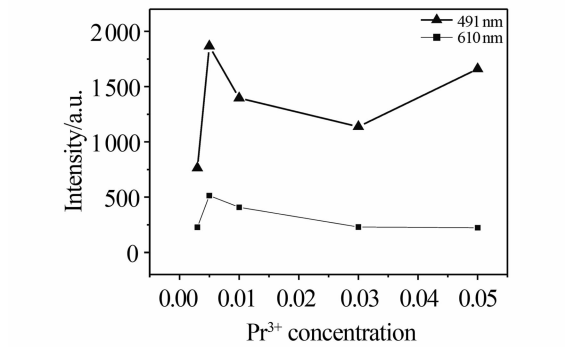


图 4 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12} : x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0.3, 0.5, 1, 3, 5$ mol%) 的 491 nm 和 610 nm 发射峰峰值随 Pr^{3+} 浓度的变化图(激发波长为 280 nm)

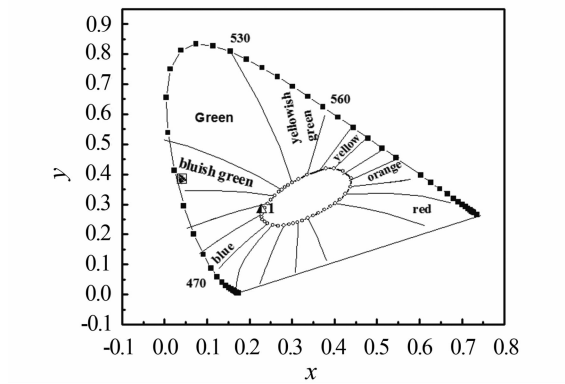


图 5 $\text{Li}_6\text{SrLa}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}$ (0.5 mol%) 的色度图

3 结论

本文研究了 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}$ 的发光性质. 从 $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}$ 的激发和发射光谱中可看出, 既有 NbO_6^{7-} 的激发和发射, 同时也有 Pr^{3+} 的激发和发射, 并存在 NbO_6^{7-} 到 Pr^{3+} 的能量传递. 当 Pr^{3+} 的浓度为 0.5 mol% 时, 相对发光强度最强, 且此时的发光颜色接近白色.

参考文献:

[1] 杨深, 石挺, 唐效峰, 等. 无汞光源研究进展: 上[J]. 中国照明电器, 2010(1): 1-5.
[2] 王海鸥, 译. 无汞高强度放电灯[J]. 中国照明电器, 2004(11): 32-33.
[3] 刘洋, 陈育明, 龙奇, 等. 无汞光源的调研和探讨[J]. 中国照明电器, 2005(12): 14-17.
[4] Wu Y F, Yin X F, Zhang Q J, et al. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: a review of processes and technologies[J]. Resources, Conservation and Recycling,

- 2014,88;21-31.
- [5] Yamamoto H. White LED phosphors: the next step [J]. Proc of SPIE, 2010,7598;75908-1-10.
 - [6] Zhu X W, Masubuchi Y, Motohashi T, et al. The z value dependence of photoluminescence in Eu^{2+} -doped $\beta\text{-SiAlON}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z})$ with $1 \leq z \leq 4$ [J]. J Alloys Compd, 2010,489(1):157-161.
 - [7] Yin J, Zou Z G, Ye J H. Photophysical and photocatalytic properties of $\text{MIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) [J]. J Phys Chem B, 2003,107(12):61-65.
 - [8] Hsiao Y J, Fang T H, Ji L W. Photoluminescence and preparation of ZnNb_2O_6 doped with Eu^{3+} and Tm^{3+} nanocrystals for solar cell [J]. Mater Chem Phys, 2011,130(3):1187-1190.
 - [9] Fang T H, Hsiao Y J, Chang Y S, et al. Photoluminescent characterization of $\text{KNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Mater Chem Phys, 2006,100(3):418-422.
 - [10] Cavalli E, Belletti A, Mahiou R, et al. Luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ crystals activated with Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} or Dy^{3+} ions [J]. J Lumin, 2010,130(4):733-736.
 - [11] Blasse G. Structure and Bonding 42 [M]. Berlin: Springer-Verlag Press, 1980:25.
 - [12] Xiao X Z, Yan B. Synthesis and luminescent properties of novel $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) [J]. J Non-cryst Solids, 2005,351(46-48):3634-3639.
 - [13] Shionoya S, Yen W M. Phosphor Handbook [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999:187.
 - [14] Tian L H, Mho S I, Jin Z. Luminescence properties of red-emitting praseodymium-activated BaTi_4O_9 phosphor [J]. J Lumin, 2009,129(8):797-800.
 - [15] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. Red luminescence in Pr^{3+} -doped calcium titanates [J]. Phys Status Solidi A, 1997,160(1):255-263.
 - [16] Hoefdraad H E, Blasse G. Green emitting praseodymium in calcium zirconate [J]. Phys Status Solidi A, 1975,29(1):K95-K97.
 - [17] 沈雷军,赵增祺,韩莉,等. Zn, Cd 对 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 发光性质的影响 [J]. 发光学报, 2007,28(1):74-78.
 - [18] Venkataraman T, Werner W. $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): a new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure [J]. J Am Ceram Soc, 2005,88(2):411-418.
 - [19] 俞淳善,田莲花. $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的发光性质 [J]. 发光学报, 2012,33(5):499-503.
 - [20] 杨志平,郭智,王文杰,等. Pr^{3+} 摩尔浓度对 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 红色长余辉材料的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2003,9(4):473-476.
 - [21] Liu F X, Fang Y Z, Hou J S, et al. Garnet-based red emitting phosphors $\text{Li}_6\text{MLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): photoluminescence improvement by changing crystal lattice [J]. Ceram Int, 2014,40(2):3237-3241.
 - [22] Geng J, Chen Y H, Gu G R, et al. Tunable white-light-emitting $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ phosphor by adjusting the concentration of Ca^{2+} ion [J]. Opt Mater, 2014,36(7):1093-1096.