

# 矿物发光材料 $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ 的合成与光学性能研究

金 帅 夏志国 周卫华 吴思源 黄 旭

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要** 采用高温固相法与溶胶-凝胶法分别合成了不同 Ti 含量的 Baghdadite 矿物发光材料  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ 。相对于传统的高温固相法,溶胶-凝胶法合成  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的成相温度更低,且合成产物的粒径更小且均一。荧光光谱分析表明,不同 Ti 含量的  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  均可被 254 nm 紫外光激发,产生明显的黄绿色发射光,荧光发射光谱呈现出发射中心在 531 nm 的宽带发射特征。进一步的研究还发现:在 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  基质中,掺杂稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  及  $\text{Dy}^{3+}$  均可产生相应的稀土离子跃迁特征发射,这些发射线与  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  基质材料的本征发射光复合,其光谱覆盖范围在整个可见光区(400~700 nm),由此表明  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  可作为一类新型的单一基质白光发射材料体系。

**关键词** 光学材料;矿物发光材料;溶胶-凝胶合成; $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ ;光致发光

中图分类号 O643, TB39

OCIS 160.2540 160.4760 300.2140

文献标识码 A

## Synthesis and Optical Properties of $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ Mineral Luminescence Materials

Jin Shuai Xia Zhiguo Zhou Weihua Wu Siyuan Huang Xu

(School of Materials Sciences and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract** Synthetic baghdadite mineral luminescence materials  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  with different Ti content were prepared by the traditional solid-state method and Sol-Gel method, respectively. Baghdadite mineral luminescence materials prepared by the Sol-Gel method have low synthesis temperature, small and uniform phosphor particles compared with that of the samples obtained by the solid-state method. It is found that  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  with different Ti contents all exhibit greenish yellow light with peak wavelength at 531 nm by 254 nm ultraviolet. Further optical properties investigations on the rare earth doping luminescence effect of  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  materials were studied by introducing different rare earth ions, including  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ . They all show the characteristic emission in the whole visible light region (400~700 nm), indicating that they are promising as the single-phase light-conversion phosphors for white LEDs.

**Key words** optical materials; mineral luminescence; Sol-Gel synthesis;  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ ; photoluminescence

## 1 引 言

硅酸盐类矿物是地球矿物中种类最多的一类,目前已知的硅酸盐矿物多达 600 余种,约占所有已知矿物种类的 1/6。硅酸盐类矿物是以多种形式的硅酸根和金属阳离子键合而成,使得以硅酸盐为基质的稀土掺杂发光材料具有良好的化学稳定性和热稳定性,成为应用广泛的发光材料基质<sup>[1]</sup>。人类对发光的认识和研究也是从天然矿物开始的。因此,基于对天然矿物的发光特性的认识,通过稀土掺杂人工合成各种新型矿物

收稿日期: 2010-05-20; 收到修改稿日期: 2010-05-26

基金项目: 教育部博士点新教师基金(20090022120002)和中国地质大学(北京)大学生创新实验计划资助课题。

作者简介: 金 帅(1989—),男,本科生,主要从事矿物发光性方面的研究。E-mail: 823926747@qq.com

导师简介: 夏志国(1979—),男,博士,讲师,主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: xiazg@cugb.edu.cn(通信联系人)

发光材料成为热点<sup>[2]</sup>。近年来,由于硅酸盐发光材料具有较宽的激发谱,可以被紫外线、近紫外线激发而产生多色光发光,成为白光 LED 荧光粉的重要组成部分,使得硅酸盐矿物发光材料成为新的热点<sup>[3,4]</sup>。

天然矿物发光材料的杂质含量一般比较高,从而影响了从自然界直接获得的发光材料的性能。随着对发光材料多项性能要求不断提高,人工合成的矿物发光材料更具发展前景<sup>[5]</sup>。进一步地,固体的光致发光性能与固体颗粒的尺寸、形貌和微观结构有关,这使得合成具有高质量、特殊形貌硅酸盐光致发光材料成为研究重点<sup>[6,7]</sup>。溶胶-凝胶法是一种对设备要求简单、经济实用的制备方法。由于工艺简单、易于控制材料的化学组成等优点,近年来获得了广泛的应用<sup>[8]</sup>。因而,本文分别采用高温固相与溶胶-凝胶法对比合成了不同 Ti 含量的 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ 。采用热重-差热综合热分析仪(TG-DTA)研究了合成样品的结晶相形成过程,运用 X 射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对合成样品进行了结构表征。在此基础上,采用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱,重点研究了不同 Ti 含量  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的光学性能,同时还研究了掺杂稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  及  $\text{Dy}^{3+}$  的光致发光特性。

## 2 实验

### 2.1 原料

所用实验原料为  $\text{CaCO}_3$  (A. R.),  $\text{SiO}_2$  (A. R.),  $\text{TiO}_2$  (A. R.),  $\text{ZrO}_2$  (A. R.),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A. R.), 正硅酸乙酯 TEOS (A. R.),  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (A. R.),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (A. R.) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (质量分数 99.999%)、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (质量分数 99.999%) 和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (质量分数 99.999%)。其他试剂包括稀硝酸、柠檬酸 (A. R.) 和去离子水。

### 2.2 高温固相法合成

按照预先设计的化学计量比,称取  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  以及  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (或  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  或  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ), 研混均匀,置于刚玉坩埚,首先在 550 °C 的空气中预烧 2 h,之后取出重新研磨再装入刚玉坩埚,然后分别在 1300 °C 和 1400 °C 下反应 12 h,随炉冷却至室温,取出后即得高温固相法合成样品。

### 2.3 溶胶-凝胶法合成

分别称取适量的稀土氧化物  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (或  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  或  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) 用稀硝酸溶解,然后按化学计量比加入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 正硅酸乙酯,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  和  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 再加入一定量的乙醇溶液,搅拌 1 h 形成均相溶液,最后加入柠檬酸(与溶液中金属阳离子的物质的量比为 2:1),继续搅拌 1 h 形成均相。将混合溶液置于 70 °C 水浴中加热蒸干,形成凝胶,放在 100 °C 烘箱中烘 6 h,然后研磨得到前驱体,分别在 1100, 1200 和 1300 °C 下反应 12 h,随炉冷却至室温,取出后即得溶胶-凝胶法合成样品。

### 2.4 测试方法

采用岛津(Shimadzu)公司 DTA-60H 型热重-差热综合热分析仪分析溶胶-凝胶样品前驱体的结晶相形成过程,升温速度 10 °C/min,升温范围为室温到 1320 °C。采用岛津公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行物相分析,使用 Cu 靶( $\lambda=0.15406$  nm)为辐射源,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描步速为 4°/min。样品的荧光激发和发射光谱借助日立(Hitachi)公司 F-4500 型荧光光谱仪测量,激发光源为 150 W 氙灯,光电倍增管电压 400 V。荧光粉固体样品的紫外-可见(UV-Vis)光谱是采用岛津公司 UV-3600 型 UV-Vis-NIR 光谱仪(积分球附件)测定,其中  $\text{BaSO}_4$  作为测试参比白板。所有的测试都在室温下进行。

## 3 结果与讨论

图 1 给出了溶胶-凝胶合成  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  在 100 °C 所得到干凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线。由图可以看出,随着温度的升高, TG 曲线一直下降表明有失重发生,同时,在 376 °C 时, DTA 曲线出现一个大的放热峰,这是由于有机物(如柠檬酸)剧烈燃烧分解所致。TG 曲线在 511 °C 以后质量不再发生变化,这证明有机物分解结束。随着温度继续升高, DTA 曲线在 900 °C 开始发生放热,并在 979 °C 出现一个小的放热峰,这表明部分反应物参与反应,由于晶型转变而放出热量,由此证明  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  晶相开始生成。在 1194 °C 时, DTA 曲线上出现了一个大的吸热峰,对应于  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  纯相完全生成。综

合 TG-DTA 曲线,可以看出 900~1194 °C 是  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  结晶相生成过程,通过控制这一温度区间的升温速度,可使反应更充分和彻底。

图 2 分别给出了采用高温固相与溶胶-凝胶法合成  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  前驱体在不同温度下的 XRD 图谱。其中,图 2(a) 是高温固相烧成不同温度的样品的 XRD 图谱与 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的标准 JCPDS 卡片的比较。通过比较可以看出,所合成样品的 XRD 数据和标准卡片(JCPDS 47-1854)完全符合,说明高温固相是可以人工合成出天然 Baghdadite 矿物纯相,但是 1400 °C 要比 1300 °C 对应峰的强度更高,说明 1400 °C 烧出的样品结晶度更好。图 2(b) 是用溶胶凝胶法合成不同温度下的样品的 XRD 图谱与 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的标准 JCPDS 卡片(JCPDS 47-1854) 的比较。同样可以看出:溶胶-凝胶法合成 Baghdadite 矿物与标准卡片的数据完全符合,同时可以发现,溶胶-凝胶法在 1100 °C 就可以获得  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  纯相,这与差热分析的结果一致。将两种方法合成出样品的 XRD 图谱比较可以发现,与高温固相法相比,溶胶-凝胶法的合成温度降低了近 300 °C,而且对应峰值强度更大,这也反映出后者所合成样品的结晶度更好。

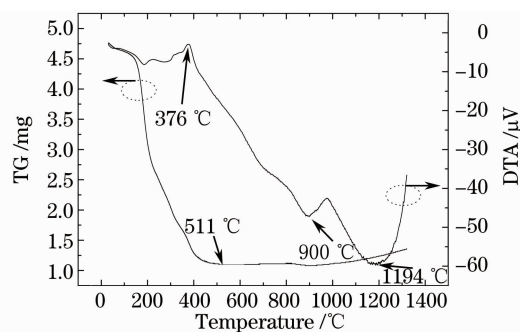


图 1 溶胶-凝胶法合成典型

$\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  前驱体的 TG-DTA 图

Fig. 1 TG-DTA curves for the typical

$\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  precursor by Sol-Gel method

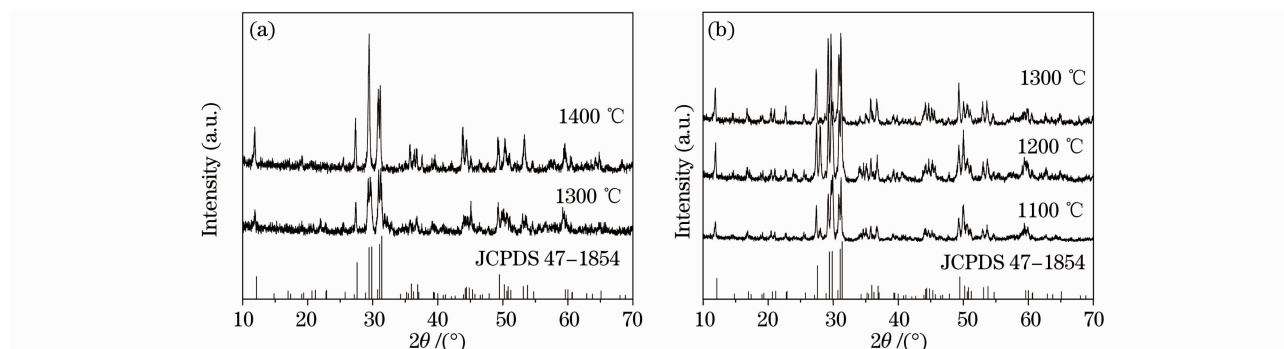


图 2 高温固相法(a)与溶胶-凝胶法(b)合成典型  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  前驱体在不同温度下的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns for the typical  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  prepared by high temperature solid-state method

(a) and Sol-Gel method (b) at different synthesis temperature

图 3 分别给出了高温固相与溶胶-凝胶法合成典型  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  前驱体在不同温度下反应后的 SEM 照片。其中,图 3(a)和(b)为高温固相法在 1300 °C 合成样品的 SEM 图。由图可以看出,所合成出产物的粒径比较大,一般在 20~40  $\mu\text{m}$ ,颗粒的团聚现象也比较严重,这类产物在一定程度上不利于样品的发光。图 3(c)和(d)为溶胶凝胶法在 1300 °C 合成  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90},\text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  样品的 SEM 图。通过与图 3(a)和(b)的对比可以看出,即使在相同的反应温度下,两种方法制备的荧光粉颗粒具有显著的差别,溶胶-凝胶法得到样品的粒径要小,而且比较均一,样品颗粒上有很多小孔,使得样品具有较大的体表面积,有利于矿物发光材料的实际应用。进一步地,图 3(e)和(f)为溶胶-凝胶法在 1100 °C 合成样品的 SEM 图。由图可以看出,在该温度下得到的荧光粉粒径更小。结合图 2 的 XRD 图谱可知,Baghdadite 矿物在 1100 °C 即可形成纯相。对于荧光粉而言,较好的结晶度、均匀而细小的粒度对于发光材料的应用具有很大的优势。在后续的实验确定了溶胶-凝胶法和 1100 °C 的烧结温度为研究材料光学性能的最佳条件。

图 4 分别给出了不同 Ti 含量  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的紫外-可见吸收光谱。由图可见,当 Baghdadite 矿物不含有 Ti 元素,即化学组成为  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  时,样品在短波紫外光(254 nm)附近没有明显的吸收峰,因而也难以观察到短波紫外光激发的可见发射光。随着少量 Ti 的加入,样品的吸收带落在 200~350 nm 之间,其吸收峰在 243 nm 附近,这表明所合成出的样品对短波紫外光有较强的吸收作用。其中,Ti 的摩尔分数为 0.

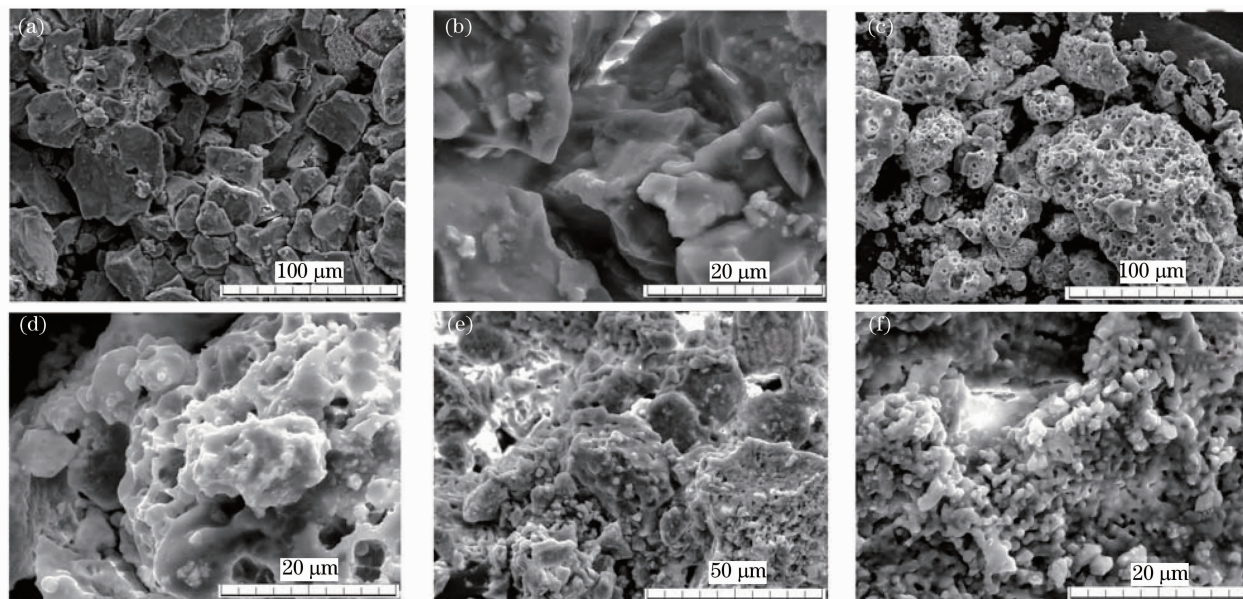


图3 高温固相与溶胶-凝胶法合成典型  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  前驱体在不同温度下反应后的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images for the typical  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  prepared by high temperature solid-state method and Sol-Gel method at different synthesis temperature

1 时,所合成出样品的吸收峰强度最大, Ti 含量大于或者小于这个浓度吸收峰的强度发生了不同程度的减小。图 5 给出了  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  的荧光激发 (PLE) 和发射 (PL) 光谱。其中,激发光谱监测波长为 531 nm,  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  的 3 个激发峰分别在 230, 254 和 275 nm, 这对应于  $\text{Ti}^{4+}$  离子在硅酸盐矿物结构中的特征跃迁激发。在 254 nm 紫外光激发下的发射光谱如图 5 所示,发射谱呈现出最大发射峰在 531 nm 的宽带发射谱。由以上荧光光谱特性表明,该矿物在紫外光的激发下可以发出黄绿色光。对于这样一种具有本征发光特性的硅酸盐矿物,认为其发光特性由以下原因引起:由于  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径(0.0605 nm)比  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径(0.072 nm)小,当 Ti 取代 Zr 时, Ti-O 键在矿物 Baghdadite 中要比 Zr-O 键的键长短,所以在  $\text{TiO}_6$  八面体通过  $\text{Ti}^{4+}$  离子与相邻的氧原子团之间的电荷转移和跃迁,使矿物发出黄绿色的荧光<sup>[9,10]</sup>。事实上,根据其结构中相应晶格位置取代的多少,可以推断出其发光性能也会有变化,特别是其发光强度应与  $\text{Ti}^{4+}$  离子的浓度有关。因此,图 6 给出了不同 Ti 含量的 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  在 254 nm 紫外光激发下的发射光谱。由图 6 可以看出,不同 Ti 含量的 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的发射谱带基本上覆盖了整个可见光区,发射峰基本上在 531 nm 左右,而且当 Ti 的摩尔分数为 0.1 时的发射峰强度最大,样品发射出明亮的黄绿色光。

进一步地,为了考察不同稀土离子在 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  基质材料中掺杂发光特性,图 7 给

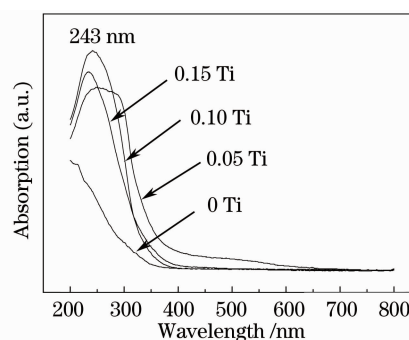


图4 不同 Ti 含量的  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 4 Diffuse reflection spectra of  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  with different Ti contents

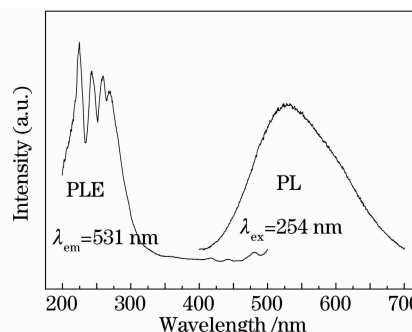


图5  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  的激发与发射光谱  
Fig. 5 Photoluminescence excitation ( PLE ) and photoluminescence ( PL ) emission spectra of  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$

出了稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  的发射光谱。由图可以发现, 稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的掺杂均可产生相应的稀土离子跃迁特征发射。 $\text{Sm}^{3+}$  离子有 3 个发射线, 分别位于 561, 598 和 642 nm, 它们对应于  $\text{Sm}^{3+}$  离子的  $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_J$  ( $J=5/2, 7/2, 9/2$ ) 发射跃迁<sup>[11]</sup>。关于  $\text{Eu}^{3+}$  在 610 nm 附近的特征  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁, 一般认为, 当  $\text{Eu}^{3+}$  在基质晶体中占据对称中心的格位时, 发光中心将以  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  跃迁为主; 若  $\text{Eu}^{3+}$  在晶体中占据非对称中心的格位, 宇称选择定则的禁戒会被解除,  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  跃迁产生主导作用<sup>[12]</sup>。因此可知,  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  基质主要以非对称中心格位为主。 $\text{Dy}^{3+}$  在可见光范围内的两个主发射峰, 分别是起源于  $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$  的蓝光和  $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$  的黄光发射<sup>[13]</sup>。由光谱图可以发现, 上述不同稀土离子的发射线与  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  在 531 nm 的本征发射光谱重叠, 其光谱覆盖范围在整个可见光区 (400~700 nm), 由此表明  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  材料有可能作为一类新型的短波紫外激发的单一基质白光发射材料体系。

## 4 结 论

分别采用高温固相与溶胶-凝胶法人工合成了不同 Ti 含量的 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$ , 实验证实高温固相和溶胶-凝胶法都是人工合成 Baghdadite 矿物的有效方法。相对于传统的高温固相法, 溶胶-凝胶法合成 Baghdadite 矿物的成相温度降低了 300 °C, 且合成产物的粒径更小且均一。通过改变 Baghdadite 矿物基质中的 Ti 含量, 研究和总结了此类矿物发光材料的紫外-可见吸收光谱和荧光发射特性。随着 Ti 摩尔分数增加, 所合成材料的紫外吸收和荧光发射峰强度均增加, 当 Ti 摩尔分数为 0.1 时, 对紫外光的吸收和发射中心在 531 nm 黄绿色发射效果最好。进一步的研究还发现: 在 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{0.90}, \text{Ti}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_9$  基质材料中, 掺杂稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  及  $\text{Dy}^{3+}$  均可产生相应的稀土离子跃迁特征发射, 这些发射线与  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  基质材料的本征发射光复合, 由此表明  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  材料有可能作为一类新型的短波紫外激发的单一基质白光发射材料体系。

## 参 考 文 献

- 1 M. Gaft, R. Renata, P. Gerard. Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005
- 2 Yu Lixin, Cao Lin, Zhang Dongli. Study situation of luminescence performance of natural minerals[J]. *World Geology*, 2000, **19**(4): 342~345  
于立新, 曹林, 张东丽. 天然矿物发光性能研究现状[J]. *世界地质*, 2000, **19**(4): 342~345
- 3 T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**(22): 3084~3103
- 4 W. J. Park, Y. H. Song, J. W. Moon *et al.*. Emission band change of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}$ ) phosphor for white light sources using blue/near-Ultraviolet LEDs[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(6): J148~J151
- 5 M. Gaft, L. Nagli, G. Waychunas *et al.*. The nature of blue luminescence from natural benitoite  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2004, **31**(6): 365~373
- 6 Meng Yanshuang, Wang Dajian, Wu Jun *et al.*. Photoluminescent characteristics of self-assembled  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$

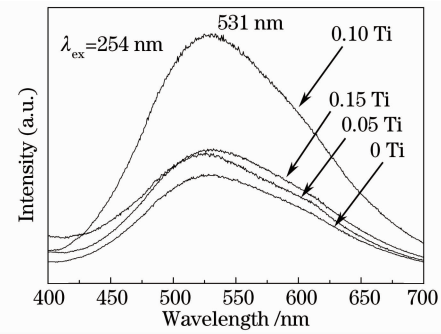


图 6 不同 Ti 含量的  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的发射光谱  
Fig. 6 Photoluminescence emission spectra of  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  with different Ti content

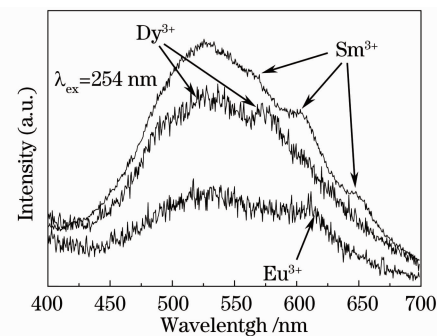


图 7 稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  及  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂 Baghdadite 矿物  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  的发射光谱  
Fig. 7 Photoluminescence emission spectra of Baghdadite mineral  $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  doped by different rare earth ions,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$

- phosphor obtained by composite sol spraying technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2235~2239
- 蒙延双, 王达健, 武 浚 等. 复合胶体喷雾自组装  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  荧光体及其发光特性[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2235~2239
- 7 Xia Zhiguo, Chen Daimei, Yang Min *et al.*. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  phosphor with enhanced photoluminescence by  $\text{Bi}^{3+}$  doping[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, **71**(3): 175~180
- 8 C. Lin, M. Yu, Z. Cheng *et al.*. Bluish-white emission from radical carbonyl impurities in amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared via Pechini-type Sol-Gel process[J]. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**(1): 49~55
- 9 A. Sidike, I. Kusachi, N. Yamashita. Yellow fluorescence from baghdadite and synthetic  $\text{Ca}_3(\text{Zr},\text{Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$  [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2006, **32**(10): 665~669
- 10 G. Blasse G, G. D. Bernardi, D. J. W. Ijdo *et al.*. Yellow zirconate luminescence in  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 1995, **217**(1): 29~30
- 11 B. F. Lei, B. Li, H. R. Zhang *et al.*. Preparation and luminescence properties of  $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$  phosphor emitting in the reddish orange region[J]. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(11): 1491~1494
- 12 Xie Liming, Chen Lingbin, Xue Shaolin *et al.*. Spectrum and structure of  $\text{Eu}^{3+} \text{Y}_2\text{SiO}_5$  crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(1): 127~131
- 谢黎明, 陈凌冰, 薛绍林 等. 稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体的光谱和结构研究[J]. *光学学报*, 1999, **19**(1): 127~131
- 13 J. Gou, Y. H. Wang, F. Li. The luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$ -activated  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  under VUV excitation[J]. *J. Lumin.*, 2008, **28**(5-6): 728~731