Two-Peak Emission Behavior of $12CaO\cdot7Al_2O_3:Eu^{3+}$

Duan-ting Yan, Dan Wang, Yu-xue Liu*, Chun-guang Liu, Chang-shan Xu, Yi-chun Liu
Center for Advanced Opto-electronic Functional Materials Research, School of Physics, Northeast Normal University, Changchun, China
Email: yxliu@nenu.edu.cn

Abstract: $12CaO\cdot7Al_2O_3$:Eu powders were prepared by a chemical co-precipitation method. Stoichiometric $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$ and $CaCl_2$ were dissolved in deionized water, then the stoichiometric $Eu(NO_3)_3$ aqueous solution was added to the mixed aqueous solution under magnetic stirring. The ammonia solution was added to the mixed aqueous solution until a white sol was obtained. $12CaO\cdot7Al_2O_3$:Eu powders were obtained after the sol precursor were annealed at 1100 °C for 8 hours in air. From the excitation spectra and sites selective excitation spectra, the Eu^{3+} ions should occupy two types of sites in the C12A7 host. Maybe they are related to two types of Ca sites or to different charge compensation structures.

Keywords: $12CaO\cdot7Al_2O_3$(C12A7) ; Eu; co-precipitation process; sites selective excitation spectra

Eu^{3+}掺杂 $12CaO\cdot7Al_2O_3$样品的双峰发射

严端廷，王丹，刘玉学*，刘春光，徐长山，刘益春
东北师范大学　物理学院 先进光电子功能材料研究中心，吉林 长春，中国，130024
Email: yxliu@nenu.edu.cn

摘　要: 利用化学共沉淀法，将化学计量比的 $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$ 和 $CaCl_2$ 溶于适量去离子水中形成混合盐溶液，将化学计量比的 $Eu(NO_3)_3$ 溶液添加到上述盐溶液中并充分搅拌，滴加氨水，经 1100°C 保温 8 个小时，制备了 $12CaO\cdot7Al_2O_3$:Eu(C12A7:Eu)粉末。通过研究激发光谱和选择激发发射谱，表明 Eu^{3+} 在 C12A7 中占据两种不同的格位，这可能源于电荷补偿体对晶格中 Eu^{3+}所处环境的影响。

关键词: $12CaO\cdot7Al_2O_3$ (C12A7); Eu; 共沉淀法; 格位选择激发

1 引言

由于稀土的发光同基质材料的带隙宽度有关，即基质材料的带隙越宽，发光的温度猝灭效应越弱 [0]。很多半导体及绝缘体材料均被用作稀土掺杂发光材料的基质材料 [0]。宽带隙基质材料降低了稀土发光的温度猝灭效应，有利于得到稳定的室温发射，从而提高荧光粉的热稳定性。

Eu^{3+}离子由于具有相对简单的能级结构，较高的量子效率以及对局域环境具有高敏感性等特点，常被用来研究材料的基础物理特性。由 Judd–Ofelt 理论我们知道，稀土离子 4f 能级间的跃迁会遵守跃迁选择定则。当 Eu^{3+}处于有严格反演对称中心的格位时，将发生允许的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ 磁偶极跃迁，而当 Eu^{3+} 处于仅稍微偏离反演对称中心的格位时，将发生 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 受迫电偶极跃迁，且这种跃迁对局域环境的对称性很敏感，因此 Eu^{3+}所在基质晶格环境的对称性对 Eu^{3+}的 4f 能级间的跃迁强弱具有显著的影响。有报道说电荷补偿引起的对称性的降低可增强 $KMgF_3$ 基质中 Ce^{3+}的 4f 壳层内部的电子跃迁[3][4]。通过降低 Eu^{3+}所在基质晶格的对称性,$YBO_3:Eu^{3+}$中 Eu^{3+}的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁强度得到了提高 [00]。因此，具有多种较低对称性格位的宽带隙材料，很适合作为 Eu^{3+}离子的掺杂基质。

具有低对称性格位[错误！未找到引用源。] 的宽带隙（5.9 eV）半导体 C12A7 无疑是稀土掺杂的优质候选基质材料之一。在本文中，我们通过化学共沉淀法制备了 C12A7:Eu^{3+}粉末，观测到了 C12A7:Eu^{3+}在可见区的室温发射，通过激发谱和选择激发发射谱证明了 Eu^{3+}以替代的方式占据了 C12A7 晶格中不同 Ca 格位。

2 实验

2.1 C12A7: Eu^{3+}粉末的制备

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10874023)和新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-08-0757)

2.1.1 实验试剂

采用化学共沉淀法制备 $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$:0.5at%Eu^{3+} 粉末。首先将化学计量比的 Eu_2O_3 加入适量的浓硝酸中，制得一定浓度的标准 $Eu(NO_3)_3$ 溶液，再将化学计量比的 $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ 和 $CaCl_2$ 在室温下溶于去离子水并向其中加入 $Eu(NO_3)_3$ 溶液，制得澄清并且均匀的前驱体溶液之后，再将沉淀剂 $NH_3{\cdot}H_2O$ 缓慢滴加到溶液中去。随后将所得的凝胶于 100 ºC 烘干，放到高温炉中于 1100 ºC 保温 8 小时，即得到了 C12A7:Eu 粉体。

2.2 样品的性能及表征

C12A7:Eu 粉末的结构采用 Rigaku D/max-RA 型 X 射线衍射仪(Cu Kα 辐射，波长为 0.15418 nm)分析。激发谱和选择激发发射谱采用 Nd:YAG 激光器和 R6G-dye 激光器进行。

3 结果与讨论

如图 1 所示为 C12A7: 0.5 at.%Eu 样品在监测不同发射波长(a) 612.5 nm, (b) 615 nm, (c) 619 nm and (d) 631 nm 下的激发谱。其中激发波长位于 574.9-580.0 nm 区间的激发谱与 $^7F_0{\rightarrow}^5D_0$ 跃迁相关，由图可知，随 Eu^{3+}掺杂浓度变化，激发谱的峰的数目与峰位均发生了改变。

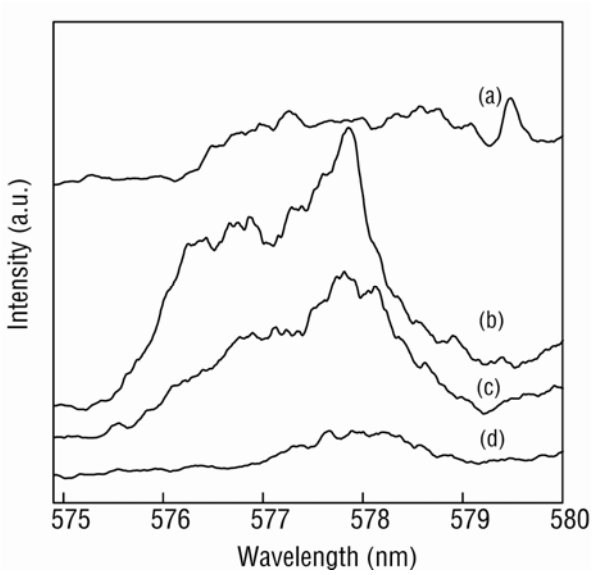

Fig 1 The excitation spectra of C12A7: 0.5 at.%Eu sample obtained by monitoring emission at (a) 612.5 nm, (b) 615 nm, (c) 619 nm and (d) 631 nm.

图 1 C12A7: 0.5 at.%Eu 样品在监测不同发射波长(a) 612.5 nm, (b) 615 nm, (c) 619 nm 和 (d) 631 nm 下的激发谱

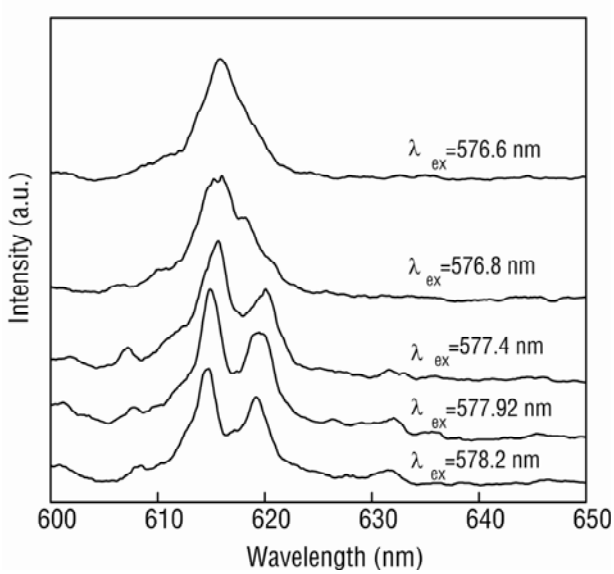

Fig 2 The emission spectra of C12A7: 0.5 at.%Eu sample under different wavelength excitation.

图 2 C12A7: 0.5 at.%Eu 的样品对应不同激发波长的发射谱

如图 2 所示为 C12A7:0.5 at.%Eu 样品对应不同激发波长的发射谱。在不同激发波长下，均有位于 614 nm 左右的发射峰，对应 $^5D_0{\rightarrow}^7F_2$ 的跃迁，为受迫电偶极跃迁，这表明 Eu^{3+}离子所处的格位不具有反演对称性中心。同时，当激发波长从 576.6-578.2 nm 变化时，随激发波长增加，逐渐出现一些新劈裂的发射峰，且发射峰的位置也随之发生了微小的移动。由图 1 和图 2 表明，Eu^{3+}在 C12A7 中应占据两种格位。这可能是由于 C12A7 具有两种 Ca^{2+}格位，因此 Eu^{3+}取代 Ca^{2+}导致 C12A7 中的 Eu^{3+}离子具有两种格位。同时 Eu^{3+}取代 Ca^{2+}会通过形成其它负电缺陷（如 O_2^{2-}，V_{Ca}'' 或 O^{2-}等）来补偿因取代带来的正电荷，以满足电中性的条件，而这些负电缺陷会降低基质的对称性，使 Eu^{3+}处于不同的配位环境中。显然，Eu^{3+}处于两种格位表明基质的对称性降低，这将增强 Eu^{3+}的 4f 内层电子的跃迁，从而提高材料的发光强度。

4 结论

采用化学共沉淀法制备了 Eu 掺杂 C12A7 粉末，由于 C12A7 的宽带隙以及低对称性格位，使 Eu^{3+}的禁戒跃迁得到解除。基于 $^5D_0{\rightarrow}^7F_0$ 和 $^5D_0{\rightarrow}^7F_2$ 的跃迁，通过研究其激发光谱和选择激发发射谱，我们认为 Eu^{3+}在 C12A7 中占据两种不同的 Ca^{2+}格位，这可能源于 C12A7 中不同的 Ca^{2+}格位和不同的电荷补偿方式，C12A7:Eu 笼子中的氧离子基团可能参与电荷补偿作

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

用，而这种电荷补偿作用通过降低 Eu^{3+}局域环境的对称性，提高了 Eu^{3+}的光发射。

References（参考文献）

[1] Favannec P N, L'Haridon H and Salvi M. Moutonnet D, Le Guillou Y. Luminescence of erbium implanted in various semiconductors: IV, III-V and II-VI materials [J]. *Electron Lett*, 1989, 25: 718-719.

[2] Kenyon A J, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics [J]. *Prog.Quantum Electron*, 2002, 26: 225-284.

[3] Manthey W J, Crystal Field and Site Symmetry of Trivalent Cerium Ions in CaF_2: The C_{4v} and C_{3v} Centers with Interstitial-Fluoride Charge Compensator [J]. *Phys Rev B*, 1973, 8(9): 4086-4098.

[4] Francini. R, Grassano. U.M, Landi. L, Scacco. A, D'Elena. M, Nikl. M, Cechova. N and Zema. N, Ce^{3+} luminescent centers of different symmetries in $KMgF_3$ single crystals [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 15109-15115.

[5] Zhenggui Wei, Lingdong Sun, Chunsheng Liao, Chunhua Yan, Shihua Huang. Fluore,scence intensity and color purity improvement in nanosized YBO_3:Eu [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1447-1449.

[6] Zhenggui Wei, Lingdong Sun, Chunsheng Liao, Jialu Yin, Xiaocheng Jiang, and Chunhua Yan. Size-Dependent Chromaticity in YBO_3:Eu Nanocrystals: Correlation with Microstructure and Site Symmetry[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 10610-10617.

[7] Peter V. Sushko, Alexander L. Shluger, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73: 014101-1-10.