

Luminescence Properties of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ Ceramics

Han-cheng Zhu, Duan-ting Yan, Yu-xue Liu*, Meng Zhang, Ying Liu, Ke Liu, Chang-shan Xu,
Yi-chun Liu

Center for Advanced Optoelectronic Functional Materials Research, School of Physics, Northeast Normal University, Changchun, China
Email: yxliu@nenu.edu.cn

Abstract: The transparent ceramics of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ were prepared by solid-state reaction technology. The samples were investigated by X-ray diffraction, photoluminescence and photoluminescence excitation spectra. Dy^{3+} activated phosphors have two dominant emission bands in the blue region ($\sim 486\text{ nm}$) and yellow region ($\sim 576\text{ nm}$). The yellow emission of Dy^{3+} corresponding to ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ was hypersensitive transition which was influenced strongly by the surroundings. It was possible to obtain near-white light by suitably adjusting the yellow-to-blue intensity ratio (Y/B) value of Dy^{3+} -activated material. Results of spectral analysis indicated that Dy^{3+} had been doped into the $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ lattice. The emission spectra indicate that this ceramic could emit white light under UV light excitation.

Keywords: Dy^{3+} ; luminescence; $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

三价镝掺杂七铝酸十二钙陶瓷的发光性质

祝汉成, 严端廷, 刘玉学*, 张猛, 刘影, 刘珂, 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, 长春, 中国, 130024

Email: yxliu@nenu.edu.cn

摘要: 利用高温固相烧结法制备了 Dy^{3+} 掺杂的七铝酸十二钙 ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) 透明陶瓷。 Dy^{3+} 在可见光范围内位于 486 nm (蓝光) 和 576 nm (黄光) 附近的两个主发射带分别起源于 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁。其中, ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 属于超灵敏跃迁, 跃迁几率强烈依赖于 Dy^{3+} 所处环境。因此, 两种跃迁的分支比随离子所处环境的变化而改变。本文制得的 Dy^{3+} 掺杂 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷在近紫外光激发下观察到白光发射。利用 X 射线衍射(XRD)、激发光谱、发射光谱对样品进行了表征。通过光谱分析表明 Dy^{3+} 进入了 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶格。

关键词: Dy^{3+} ; 发光; 七铝酸十二钙

1 引言

Dy^{3+} 在可见光范围有两个主发射带, 分别起源于 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁。 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 属于超灵敏跃迁, 跃迁几率强烈地受离子所处环境的影响, 两种跃迁的强度比将随离子所处环境的变化而改变。 Dy^{3+} 在碱土硼酸盐、硅酸盐、钒酸盐、铌酸盐、锆酸盐、钛酸盐和锆酸盐等多晶粉末中的发光特性表明, Dy^{3+} 的环境可明显影响其所发光的黄、蓝比值, 适当调节黄、蓝两色光的强度比至一合适值时, 有可能得到白光发射^{[1][4]}。而宽带隙氧化物 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 由于具有良好的热稳定性及优良的化学稳定性, 适合做 Dy^{3+} 掺杂白色发光材料的基质。

2 实验

2.1 陶瓷的制备

按摩尔比 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Dy}}=11.99:7:0.01$ 称量高纯 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 Dy_2O_3 原料, 置于玛瑙研钵中充分混合研磨。在空气气氛下、 1350°C 高温固相烧结 8 小时, 冷却, 研磨; 然后将粉末置于坩埚中, 在空气气氛下 1420°C 保温 3 小时, 自然冷却至室温。至此, 制备了三价镝离子掺杂七铝酸十二钙 ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 1.0 mol%) 陶瓷^{[5][6]}。用取样机取下样品, 在精密研磨抛光机上进行研磨抛光。样品经酒精、去离子水超声处理后进行测试。

2.2 样品的表征

样品物相和结构表征使用日本理学公司的

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

D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射, $\lambda=0.15418$ nm。样品的光致发光性质使用日本岛津公司的 RF-5301pc 荧光分光光度计进行表征。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射谱(XRD)

图 1 所示是抛光后的 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 陶瓷样品的 XRD 测试结果。在所得到的 XRD 图谱中所有衍射峰均可归属为 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的标准衍射峰, 这表明我们已经成功制得了单相的 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 多晶透明陶瓷。(211)面的相对衍射强度明显增强, 表明此样品具有(211)的择优取向。

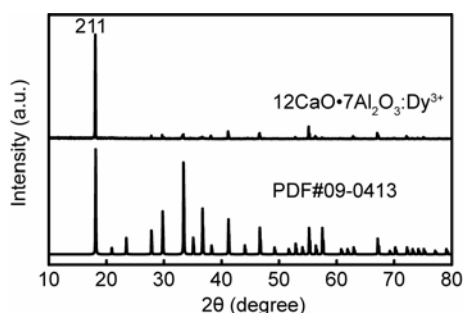


Figure 1. XRD patterns of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$

图 1 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 陶瓷 XRD 图谱

3.2 激发光谱、发射光谱

在图 1 的 XRD 结果中没有发现其它杂相的衍射峰存在, 为了证实 Dy^{3+} 已经进入了 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基质的晶格中, 并检测 Dy^{3+} 的发光行为, 我们测试了 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 样品的激发光谱和发射光谱。如图 2 所示, 发射光谱上有两组主要的发射峰, 峰值分别位于 485 nm (蓝色) 和 576 nm (黄色), 它们分别对应 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁。监测 576 nm 发射的激发光谱在 280 - 500 nm 区间有一系列的谱线, 紫外最佳激发波长是 351 nm, 其它谱线分别位于 300, 326, 366, 376, 392, 427, 449, 456 nm 附近。 $12\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 样品在黑暗环境下经紫外线照射, 用肉眼即可观察到白光发射, 这说明 Dy^{3+} 已经进入 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶格^[7]。

3.3 色坐标

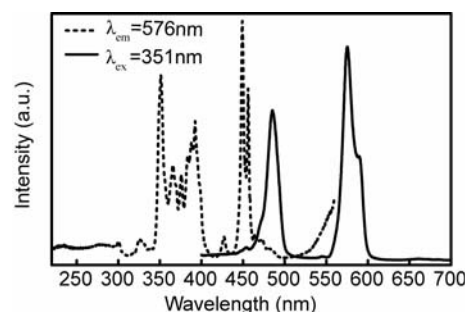


Figure 2. Photoluminescence excitation and photoluminescence emission spectra of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$

图 2 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 陶瓷的光致发光激发、发射光谱

计算得知在 351 nm 激发下, 样品发射谱的色坐标为($x=0.377$, $y=0.394$), 处于白光区域。在 340 - 400 nm 范围内对样品激发时, 经计算其发射谱的色坐标也位于白光范围内。

4 结论

高温固相法合成了单相的 Dy^{3+} 掺杂七铝酸十二钙透明陶瓷, 其发射峰峰值为 486 和 576 nm, 激发光谱覆盖紫外-可见光区域(300 - 500 nm)。在 340-400 nm 激发时得到白光发射, 最佳激发波长为 351 nm。

References (参考文献)

- [1] Zhihong Lian, Chengyu Li, Hao Wu, Qiang Su. Luminescence Properties of Dy^{3+} in $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 5: 542-546 (Ch). 康志红, 李成宇, 吴昊, 苏锵. Dy^{3+} 离子在硼磷酸锌玻璃中的发光性质. *中国稀土学报*, 2008, 5: 542-546.
- [2] Qiang Su. Influence of environment on the luminescence of rare earths [J]. *Journal of Luminescence*, 1988, 113: 40-41.
- [3] Qiang Su, Zhiwu Pei, Lisheng Chi, Hongjie Zhang, Zhongyi Zhang, Feng Zou. The yellow to blue intensity ratio (Y/B) of Dy^{3+} emission [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 25: 192.
- [4] M. Jayasimhadri, B. V. Ratnam, Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, Baojiu Chen, Soung-Soo Yi, Jung-Hyun Jeong, L. Rama Moorthy. Greenish-yellow emission from Dy^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 92: 949-999.
- [5] Yoshitake Toda, Masashi Miyakawa, Katsuro Hayashib, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono. Thin film fabrication of nano-porous $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal and its conversion into transparent conductive films by light illumination [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 445: 309-312.
- [6] Kazuhisa Kurashige, Shunsuke Ueda, Masashi Miyakawa, Yoshitake Toda, Satoru Matsuishi, Sungwng Kim, Masahiro Hirano, Hideo Hosono. Growth of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ single crystal with tetragonal symmetry by Czochralski method [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5772-5776.
- [7] Hajime Yamamoto, Takashi Matsuzawa. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} [J]. *Journal of Luminescence*, 1997, 72-74: 287-289.