

Eu³⁺ 掺杂 CaO 的合成与红色长余辉发光性能研究*李海玲 王银海[†] 张万鑫 王显盛 赵慧

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2012年5月16日收到; 2012年6月13日收到修改稿)

采用共沉淀结合高温分解方法合成了 CaO:Eu³⁺ 红色长余辉发光材料. X 射线衍射分析表明, 随着温度的升高, 产物相结构逐渐由碳酸钙的混合相变为单相结构, 继而生成单相氧化钙结构. CaO:Eu³⁺ 的激发谱显示为 255 nm 左右的一个宽激发带和 393 nm 的激发峰, 宽激发带来源于 CaO 晶格的电荷迁移 (CTB), 发射光谱对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D → ⁷F_J (J = 0, 2, 3, 4) 的跃迁. 室温观察到 CaO:Eu³⁺ 强的红色长余辉发射, 热释光测量证实在 CaO:Eu³⁺ 中存在深度大约为 0.69 eV 的陷阱能级, 这是 CaO:Eu³⁺ 在室温具有红色长余辉的微观原因. 存在的陷阱能级可能来源于 Eu³⁺ 取代 Ca²⁺ 进入晶格后, 由于电荷的不等价替换而引入了电子陷阱. 余辉衰减曲线的研究表明, 样品的余辉发光可能与陷阱及发光中心之间的量子隧穿有关.

关键词: 长余辉, CaO 量子隧穿, Eu³⁺

PACS: 78.55.m, 42.70.-a

1 引言

稀土离子掺杂的长余辉材料以其独特的“蓄光”特性而得到广泛的关注, 并被广泛应用于安全指示、交通运输、建筑装潢、仪表、电器开关显示等领域^[1-5]. 目前, 蓝色和绿色的长余辉发光材料已经达到了商业应用的标准, 如罗昔贤等^[6]报道了余辉时间长达 10 h 的硅酸盐基蓝色长余辉发光材料, Aitasalo 等^[7]报道的 CaAl₂O₄:Eu²⁺ 蓝色长余辉发光粉体, 同时, 以铝酸盐为代表的绿色长余辉材料的发展也极为迅速, 比如 Niittykoski 等^[8]报道了 SrAl_{2-x}B_xO₄ 系列样品的发光性能, 得到了高亮度、余辉性能好的绿色荧光粉, 这些材料大都具有相对稳定的化学性质, 实现了发光粉体在实际生产中的应用, 而红色长余辉材料一直处于研究阶段, 主要是其长余辉时间及亮度等性能指标与蓝色和黄色绿色材料还存在较大差距, 无法达到实际应用的要求, 因此, 研制性能优异的红色长余辉材料已成为当前长余辉材料的研究热点. 例如谢伟等^[9]报道

了 Y₂O₃:Eu³⁺, Dy³⁺ 的红色长余辉特性, 林林等^[10]在还原气氛下实现了 Mg₂SiO₄:Dy³⁺, Mn²⁺ 红色长余辉发光, 这些研究都是在基质中同时掺入两种稀土离子或稀土和过度金属离子共掺, 并在还原气氛下得到长余辉发光, 其中一种离子作为发光中心, 另外一种离子作为陷阱中心.

本文采用共沉淀和高温分解相结合的方法合成了 CaO:Eu³⁺ 荧光粉, 第一次报道了在 CaO 中单掺杂 Eu³⁺ 离子, 在空气中退火的条件下观察到红色长余辉发射, 研究了样品结构、光致发光及余辉性能和热释光之间的联系, 并对样品的余辉机理进行了进一步的研究.

2 实验

2.1 样品制备

采用共沉淀法制备 CaCO₃:Eu³⁺ 红色荧光粉. 首先按 CaCO₃:Eu³⁺ (Eu³⁺ 的掺杂浓度为 2%) 的化学计量比称取原料 CaCO₃ (分析纯), Eu₂O₃ (99.9%),

* 国家自然科学基金 (批准号: 20871033) 资助的课题.

[†] E-mail: yhwang@gdut.edu.cn

将 CaCO_3 , Eu_2O_3 分别溶于稀硝酸, 然后将两种溶液混合, 并用磁力搅拌器在 40°C 的温度下搅拌均匀, 得到澄清混合溶液, 用氨水调节溶液至弱酸性 (pH 值为 5 左右), 按所需 CO_3^{2-} 量的大约 1.5 倍称量 Na_2CO_3 (分析纯) 制成溶液, 将之前配制的溶液在磁力搅拌下逐滴加至 Na_2CO_3 溶液中, 即可得到白色沉淀, 待充分反应之后, 经过滤、洗涤、在恒温箱中 80°C 烘干 24 h, 得到粉末样品. 将所得样品分成三份, 空气气氛下, 在马弗炉中, 分别在 300°C , 600°C 和 1000°C 保温 4 h, 自然冷却后得到所需要的样品分别标记为 S_1 , S_2 , S_3 .

2.2 样品表征和测试

用 MSAL-XD-2 型 X 射线衍射仪对样品进行物相结构测定, 测试条件是辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 线 ($\lambda = 0.15418 \text{ \AA}$), 管压为 36 kV, 电流为 20 mA, 扫描起视角为 10° , 终止角为 70° , 步宽 0.02° . 用 HITACHI F-7000 型荧光光谱仪测量样品的激发和发射光谱, 发射和接收狭缝宽度选择为 2.5 nm. 用 GSZF-2A 型单光子计数系统测试样品的余辉衰减特性, 样品在紫外灯激发 2 min 后开始测量. 用 FJ27A1 微机热释光剂量计对样品进行热释光光谱分析, 测量前用紫外灯光照 2 min, 黑暗中等待 2 min 后采用 $1^\circ/\text{s}$ 的升温速率, 从室温至 200°C 的范围内对样品进行热释光测量.

3 结果与讨论

3.1 样品的结构分析

为确定所制得样品的物相结构, 对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试, 图 1 显示了不同退火温度下所得样品的 XRD 图谱, 其中 (a), (b), (c) 分别表示 S_1 , S_2 , S_3 的图谱. 通过与标准卡片对比, 发现图 1(a) 为方解石和球霏石 (碳酸钙的同质异构体) (标准卡片号为 05-0586 和 33-0268) 两种不同结构的混合相, 这与文献 [11] 报道一致; 从图 1(b) 中可以看出经过 600°C 退火处理后样品全部转化为方解石结构 (标准卡片号为 05-0586), 图 1(c) 中可以看出, S_3 的 X 射线衍射峰可以归属到立方氧化钙结构 (标准卡片号为 37-1497). 从图 1 中也可以看出, 少量的掺入稀土 Eu^{3+} 并没有影响样品的晶体

结构, 这可能是由于 Eu^{3+} (0.095 nm) 离子的半径与 Ca^{2+} (0.099 nm) 相近. 从上述的实验结果中我们可以得出, 在 300°C 处理后的样品 S_1 为两相混合结构, 而 600°C 处理后得到的 S_2 为单相碳酸钙结构, 1000°C 处理后为单相氧化钙结构.

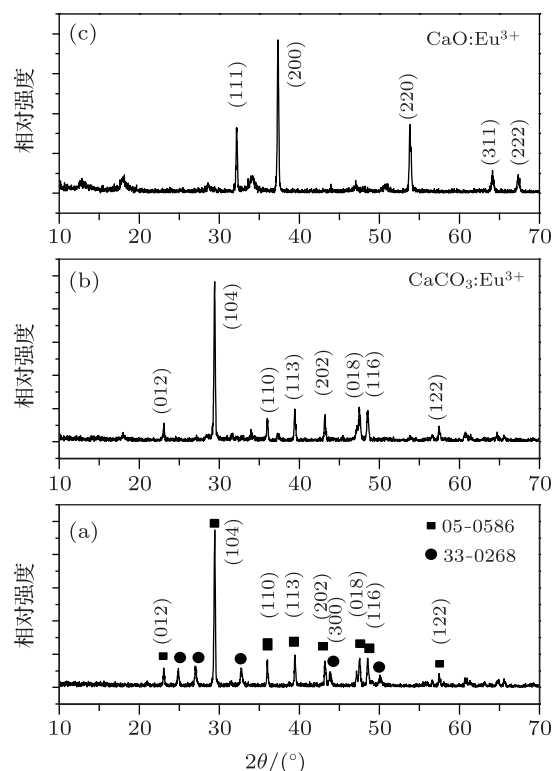


图 1 样品的 X 射线衍射图谱 (a), (b), (c) 分别表示 S_1 , S_2 , S_3 的 XRD 图谱 (a) 烧结温度 300°C , 为方解石和球霏石混合结构; (b) 烧结温度 600°C , 为方解石结构; (c) 烧结温度 1000°C , 为立方 CaO 结构

3.2 样品的发光特性分析

为了研究 Eu^{3+} 掺杂 CaCO_3 和 CaO 的发光性能, 我们测量了样品 S_1 和 S_3 的光致发光谱 (由于 S_2 和 S_1 的发光性能基本一致, 我们选取 S_1 为例进行分析), 如图 2 和图 3.

图 2(a) 可以看出, $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱是由 278 nm 为中心的一个宽吸收带和在 393 nm 附近一些吸收峰组成. 图 2(b) 给出了样品在 393 nm 氙灯的激发下的发射光谱, 主要的发射峰为 591 nm , 610 nm , 616 nm , 其中 591 nm 处的发射峰最强. 样品的宽吸收带是由于当 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 时, 电荷的差异会产生额外的 O^{2-} 进行电荷补偿. O^{2-} 的 $2p$ 电子向 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道跃迁形成的, 即电荷迁移跃迁 (CTB)^[12]. 样品在 393 nm 处的吸收峰较强, 说明烧结温度较低时, Eu^{3+} 可能没有完全进入晶格, 从

而造成 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 的电荷跃迁相对较小, 而主要表现为 Eu^{3+} 本身对紫外线的吸收, 所以 393nm 处的激发峰强度比宽带激发强. 而样品的发射峰均对应于 Eu^{3+} 的激发态 ${}^5D \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 2, 3, 4$) 基态的跃迁. 研究表明 [13,14], 在晶体场中, 当 Eu^{3+} 占据偏离或无反演对称中心的格位时, 晶体场会出现奇次项, 将相反的宇称态混合到 $4f_6$ 组态, 此时电偶极跃迁 ${}^5D \rightarrow {}^7F_2$ 被允许, 从而产生高效的 616 nm 发射, 而从图 2(b) 中看出样品的主发射峰位于 594 nm, 这是由于当 Eu^{3+} 掺杂浓度较低时, 616 nm 处的发射峰相对减弱, 这与文献 [15] 报道相符合.

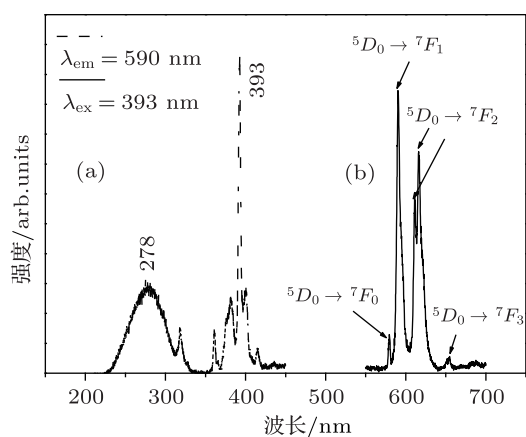


图 2 样品 $S_1, CaCO_3:Eu^{3+}$ 的激发和发射光谱 (a) 为激发光谱, 监测波长是 590 nm; (b) 为发射光谱激发波长为 393 nm

结合 XRD 测试结果, 当 $CaCO_3$ 分解为 CaO 之后样品的激发和发射光谱都发生了很大的变化, 图 3 给出了样品 S_3 在紫外线激发下的发射光谱和激发光谱, 从图 3(a) 中可以看出, 样品的激发光谱出现了以 255 nm 为中心的宽吸收带和 393 nm 处的吸收峰, 图 3(b) 所示发射峰主要由 582 nm, 594 nm, 612 nm, 623 nm, 635 nm 等峰组成, 其中样品的主发射峰位于 594 nm. 这是由于此时 Eu^{3+} 完全进入晶格, 基质吸收紫外线然后传递给 Eu^{3+} 离子, 对应于 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 的电荷迁移跃迁 (CTB). 由 CaO 的晶胞参数分析可知 CaO 具有 F_{m-3m} 空间群, Ca^{2+} 离子占据严格对称中心的格位, Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 进入晶格后, 磁偶极跃迁 ${}^5D \rightarrow {}^7F_1$ 被允许, 产生高效的 594 nm 发射. 从图 3(b) 中我们还可以观察到对应于 ${}^5D \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的发射峰 (612 nm, 623 nm, 635 nm) [16], 属于电偶极跃迁, 而根据宇称选律, 只有当 Eu^{3+} 处于非对称格位时才被允许. Chen

等 [17,18] 在研究 Eu^{3+} 掺杂纳米材料时发现, 样品在 392.5 nm 激发下产生了 ${}^5D \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁, 他们认为, 这可能是由于 Eu^{3+} 处于纳米晶近表面的扭曲格位, 从而导致宇称选律放松产生 ${}^5D \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁. 但是我们的样品是通过高温固态反应制备, 颗粒较大, 表面效应不明显, 所以我们认为在 $CaO:Eu^{3+}$ 中 Eu^{3+} 同样处于一个扭曲格位, 但这种晶格畸变来源于 Eu^{3+} 和 Ca^{2+} 的电荷不等价取代和离子半径的差异, 降低了 Eu^{3+} 在晶体结构中的对称性, 所以部分 ${}^5D \rightarrow {}^7F_2$ 被允许.

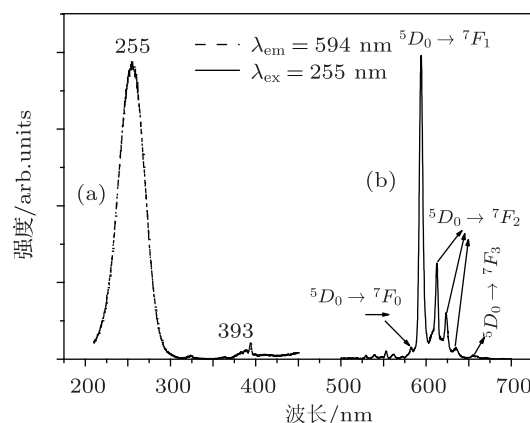


图 3 样品 $S_3, CaO:Eu^{3+}$ 的激发和发射光谱, (a) 为激发光谱, 监测波长是 594 nm; (b) 为发射光谱激发, 发波长为 255 nm

3.3 样品的余辉发光特性

样品 S_3 在紫外灯激发下出现了红色长余辉发射, 余辉时间可以达到 30 min 以上, 而 Eu^{3+} 掺杂 $CaCO_3$ (样品 S_1 和 S_2) 中没有观察到长余辉发射. 为了探讨样品的余辉发光特性, 我们测试了常温下样品的余辉衰减曲线, 如图 4 所示, 余辉衰减曲线显示了长余辉发光材料在激发停止后发光强度随时间的变化关系, 发光强度一般随时间的增加而快速减小. 袁剑辉 [19] 发现 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 和 $SrAl_4O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 的余辉衰减曲线与二阶指数衰减方程能很好地符合, 同时彭铁球等 [20] 也用二阶指数衰减很好的解释了 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 的余辉衰减, 于是我们对样品 S_3 进行二阶指数拟合, 拟合函数为:

$$I = I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

式中 I 表示样品荧光强度, I_1 和 I_2 是两个和初始亮度相关的常数, τ_1 和 τ_2 分别表示快衰减常数和慢衰减常数, 慢衰减常数 τ_2 对余辉时间起主要作

用. 拟合结果如图 4 所示. 但是, 我们发现双指数拟合结果与实验结果还有一定差别, 特别是在曲线的变换趋势方面, 所以这样的余辉衰减过程很难简单地看成双指数过程, 同时我们也查阅了一些参考文献 [21,22], 双指数拟合的方法只是用来表征样品余辉时间的长短, 而没有给出一个清晰的物理图像, 最近, Pan 等 [23] 在研究 $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}:0.5\%Cr^{3+}$ 的近红外长余辉发光时, 发现余辉强度随时间的变化成倒数关系, 进而引入了量子隧穿过程 [24], 他们认为红外长余辉发光来源于陷阱与发光中心之间的量子隧穿效应. 我们也对实验结果进行了分析, 发现余辉强度在一定的范围内与时间的倒数具有线性关系, 如图 4 中的上部插图所示. 这些结果显示, 量子隧穿模型可能在某种程度上反映了长余辉的微观机理, 图 5 给出了样品 S_3 的余辉发光过程示意图. 所以 $CaO:Eu^{3+}$ 中的余辉过程可以理解为: Eu^{3+} 的基态电子受到 255 nm 的紫外激发, 由过程 ①和②跃迁至离导带较近的 5D_J ($J = 0, 1, 2, 3$), 随后电子经过程③回到基态产生复合发光, 而部分受到激发的电子被周围的电子陷阱俘获, 样品得到充分光照时, 陷阱被填满 (过程④和⑦), 光照停止后, 较浅陷阱能级中的电子获得能量优先逃逸出来, 通过导带与杂质离子复合, 即图 5 中的过程⑤, 从而产生红色长余辉发光, 与此同时, 较深陷阱俘获的电子会直接隧穿至与其能级相近的杂质离子, 即过程⑥, 进而重复过程③产生余辉发光, 而发射光谱中之所以观察不到 5D_J ($J = 1, 2, 3$) 的发射谱, 是因为 5D_J 能级非常接近, 5D_J ($J = 1, 2, 3$) 的能量很容易以非辐射跃迁的方式弛豫到 5D_0 . 在此过程中电子的跃迁不再通过导带, 但电子的隧穿概率较小, 因而会产生强度较弱但时间较长的余辉.

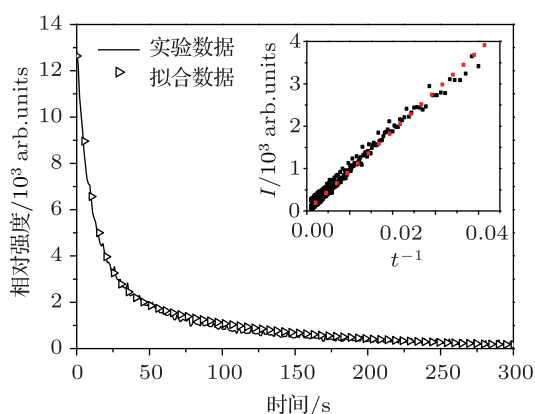


图 4 样品 S_3 的余辉衰减曲线; 对时间轴取倒数, 作图 $I \propto t^{-1}$, 如上部插图示, 其中红色部分为拟合曲线

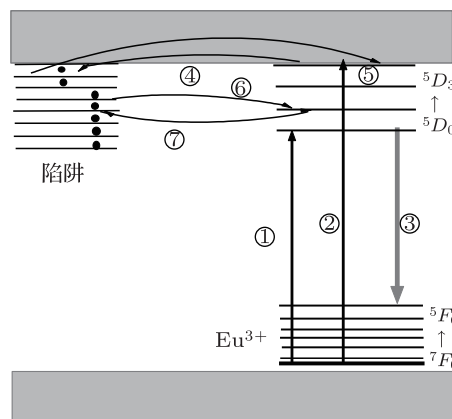


图 5 长余辉发光过程示意图 ①, ②为激发过程, ③为发射过程, ④, ⑦为电子存储过程, ⑤为直接复合过程, ⑥为隧穿过程

3.4 样品的热释光特性分析

我们知道, 长余辉发光与样品本身由于缺陷而形成的陷阱能级的深度和浓度有密切的关系, 一般情况下, 只有当陷阱浓度和深度适当的情况下, 才能使材料在室温下具备较好的余辉性能, 陷阱能级太深或太浅都不利于获得室温长余辉发光. 我们通过测量样品的热释光曲线, 并对其进行相关分析, 用以计算样品的陷阱能级. 图 6 为 S_3 的热释光谱, 测量前用 255 nm 的紫外灯激发 2 min, 激发停止后等待 2 min 开始测试.

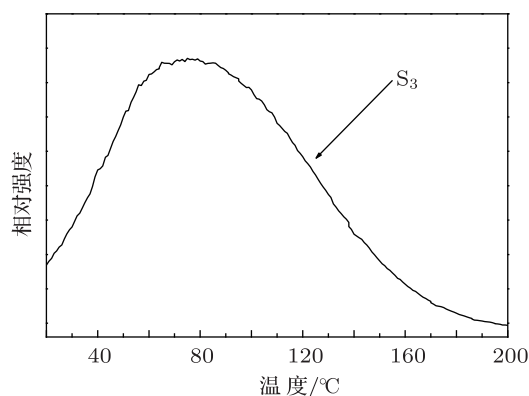


图 6 样品 S_3 的热释光谱

根据热释光一阶动力学方程, 释光强度 $I(T)$ 和温度 T 有如下函数关系:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \times \left[\frac{(l-1)s}{\beta} \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) dT + 1\right]^{-l(l-1)}, \quad (2)$$

式中 s 为逃逸频率因素, n 为 $t = 0$ 时陷入陷阱的电荷密度, k_B 为波尔兹曼常数, l 是动力学级数, β 是热比率, 而 n 和 E_t 是表征激活中心产生的陷阱的物理特性的重要参量. 我们知道, 陷阱深度 E_t 与热释光曲线的峰位密切相关, 而余辉时间和热释光峰的强度则对应于陷阱密度 n_0 , 假设电子逃逸陷阱的频率为 $1/s$ 的情况下, 且忽略 s 对 T_m (热释光峰值, 单位为 K) 的影响, 则陷阱深度可以用 $E_t = T_m/500$ [25] 来计算得到. 从图 5 可以看出样品 S₃ 的热释光峰为 75 °C, 且通过计算所得 S₃ 的陷阱深度约为 0.69 eV, 合适深度的陷阱能级有利于余辉发光, 据文献报道 [26], 当热释光峰介于 50—110 °C 之间时, 比较容易在室温下产生余辉现象. 我们知道, 当被取代离子半径 R_1 与取代离子半径 R_2 满足 $(R_1 - R_2)/R_1 < 15\%$ 时, 容易形成取代; 当 $(R_1 R_2)/R_1 < 30\%$ 时, 可部分取代; 而当 $(R_1 - R_2)/R_1 > 30\%$ 时, 离子之间很难取代. Eu^{3+} 的离子半径 (0.095 nm) 和 Ca^{2+} 的离子半径 (0.099 nm) 比较接近, 满足 $(R_1 - R_2)/R_1 = 4.4\% < 15\%$, 容易形成取代, 当少量 Eu^{3+} 取

代 Ca^{2+} 离子进入晶格后, 并不会改变晶体结构, 但是由于两者所带电荷不同, 从而产生电子陷阱.

4 结论

1. 采用共沉淀和高温分解相结合的方法制得样品, 随着温度的升高, 逐渐由混合相逐渐变为纯相的 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, 随后得到纯相的 $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ 样品, 晶体结构发生了较大的变化.

2. 样品 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的最强吸收峰位于 393 nm, 体现为 Eu^{3+} 的特征激发, 而 $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱为以 255 nm 为中心的宽吸收峰, 体现为基质吸收, 发射谱均对应于 Eu^{3+} 的激发态 ${}^5D \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 2, 3, 4$) 基态的跃迁.

3. 热释光谱分析证实了当 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 进入 CaO 晶格后, 由于电荷的不等价掺杂, 在样品中引入了陷阱能级, 样品在室温下出现长余辉发光, 通过对样品余辉衰减曲线的研究, 认为样品长余辉发光可能来自于陷阱中心与发光中心之间的量子隧穿效应.

- [1] Setlur A A, Srivastava A M, Pham H L, Hannah M E, Happek U 2008 *Journal of Applied Physics* **103** 053513
- [2] Grace D M, Eric D R, Shen H E, Nathaniel T W, Volkmar D, Michael W 2009 *Journal of Applied Physics* **105** 053101
- [3] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军, 李盼来, 王刚, 杨志平, 郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [4] Liao Q R, Zhuang W D, Xia T, Liu R H, Hu Y S, Teng X M, Liu Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2776 (in Chinese) [廖秋荣, 庄卫东, 夏天刘荣辉, 胡运生, 滕晓明, 刘元红 2009 物理学报 **58** 2776]
- [5] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [6] Luo X X, Duan J X, Lin G X, Xu J, Yang Y, Xiao Z G 2003 *Journal of Luminescence* **24** 165 (in Chinese) [罗希贤, 段锦霞, 林广旭, 徐晶, 杨宇, 肖志国 2003 发光学报 **24** 165]
- [7] Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, Lastusaari M, Niittykoski J, Parkkinen M, Valtonen R 2004 *Optical Materials* **26** 113
- [8] Niittykoski J, Aitasalo T, Hölsä J, Jungner H, Lastusaari M, Parkkinen M, Tukia M 2004 *J. Alloys Compd.* **374** 108
- [9] Xie W, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y, Liao F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1148 (in Chinese) [谢伟, 王银海, 胡义华, 吴浩怡, 邓柳咏, 廖峰 2010 物理学报 **59** 1148]
- [10] Lin L, Yin M, Shi C S, Zhang W P, Xu M 2006 *Journal of Luminescence* **27** 331 (in Chinese) [林林, 尹民, 施朝淑, 张慰萍, 徐美 2006 发光学报 **27** 331]
- [11] Yue L H, Jin D L, Xu Z D 2003 *Acta Chimica Sinica* **61** 1587 (in Chinese) [岳林海, 金达莱, 徐铸德 2003 化学学报 **61** 1587]
- [12] Sun R, Yan W Q, Liu J, Wang X M, Kang M 2010 *J. Chin. Ceram. Soc.* **38** 332 [孙蓉, 燕文清, 刘军, 王兴明, 康明 2010 硅酸盐学报 **38** 332]
- [13] Wang X D, Liu X H, Chen S J, Li M, Liu M 2007 *Spect. and Spect. Analy.* **27** 2182 (in Chinese) [王孝东, 刘晓华, 陈绍军, 黎明, 刘敏 2007 光谱学与光谱分析 **27** 2182]
- [14] Ningthoujam R S, Sudarsan V, Kulshreshtha S K 2007 *Journal of Luminescence* **127** 747
- [15] Wu H Y, Hu Y H, Wang Y H, Kang F W, Mou Z F 2011 *Optics & Laser Technology* **43** 1104
- [16] He X H, Zhou Q F, Yu X B 2006 *Rare Earth* **27** 86 (in Chinese) [贺香红, 周全法, 余锡宾 2006 稀土 **27** 86]
- [17] Ju Q, Liu Y S, Li R F, Liu L Q, Luo W Q, Chen X Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113**(6) 2309
- [18] Zhu H M, Li R F, Luo W Q, Chen X Y 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 4411
- [19] Yuan J H 2010 *Acta Optica Sinica* **30** 1866 (in Chinese) [袁剑辉 2010 光学学报 **30** 1866]
- [20] Peng T Q, Wang Y H, Li Y, Xiong Y 2011 *Spect. and Spect. Analy.* **31** 3223 (in Chinese) [彭铁球, 王银海, 李亚, 熊毅 2011 光谱学与光谱分析 **31** 3223]
- [21] Liu C B, Che G B, Xu Z L, Wang Q W 2009 *J. Alloys Compd.* **474** 250
- [22] Che G B, Lin C B, Li X Y, Xu Z L, Liu Y, Wang H 2008 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** 2091

- [23] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F 2011 *Nature Materials* **11** 58
[24] Diallo P T, Jeanlouis K, Boutinaud P, Mahiou R, Cousseins J C 2001 *J. Alloys Compd.* **323-324** 218
[25] Shalgaonkar C S, Narlikar A V 1972 *Journal of Materials Science* **7** 1465
[26] Li C Y, Su Q, Qiu J R 2003 *Journal of Luminescence* **24** 19 (in Chinese) [李宇, 苏镛, 邱建荣 2003 发光学报 **24** 19]

Preparation and red long-lasting luminescence properties of Eu^{3+} doped CaO^*

Li Hai-Ling Wang Yin-Hai[†] Zhang Wan-Xin Wang Xian-Sheng Zhao Hui

(School of Physics and Optoelectronic Engineering Guangdong University of Technology Guangzhou 510006, China)

(Received 16 May 2012; revised manuscript received 13 June 2012)

Abstract

The red long-persistent phosphor $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ is prepared by a co-precipitation method with further thermal decomposition. The X-ray diffraction analysis shows that the crystal structure of calcium carbonate sample transforms into a single-phase structure and then generates a single-phase calcium oxide structure with the increase of sintering temperature. The excitation spectrum of $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ shows a broad band around 255 nm, which is attributed to the charge transfer of $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, and a sharp peak at 393 nm. The emission spectrum of samples correspond to Eu^{3+} transitions between 5D and 7F_J ($J = 0, 2, 3, 4$) electron configurations. The red long afterglow is observed at room temperature. A trap level located at 0.69 eV is found by thermoluminescence measurement, which arises from the fact that Eu^{3+} is substituted for Ca^{2+} and enters into the lattice. The afterglow luminescence mechanism of sample was discussed according to quantum tunneling.

Keywords: long afterglow, CaO, quantum tunneling, Eu^{3+}

PACS: 78.55.m, 42.70.-a

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20871033).

[†] E-mail: yhwang@gdut.edu.cn