

# 氧空位对 $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂的 $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$ 发光及余辉性能的影响\*

龚宇<sup>1)2)</sup> 陈柏桦<sup>1)</sup> 熊亮萍<sup>1)</sup> 古梅<sup>1)</sup> 熊洁<sup>1)</sup> 高小铃<sup>1)</sup>  
罗阳明<sup>1)</sup> 胡胜<sup>1)</sup> 王育华<sup>2)†</sup>

1) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

2) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2013年1月8日收到; 2013年4月24日收到修改稿)

利用高温固相法合成了稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  长余辉发光材料. 利用光谱学证明了在材料内部存在与氧空位有关的缺陷发光. 通过对比不同条件下合成样品的发光及余辉性能, 发现氧空位对材料的发光及余辉均起到促进作用. 同时发现氧空位发光可以向发光中心传递能量. 利用热释光曲线系统的分析了氧空位对余辉性能的影响.  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  是一种潜在的长余辉发光材料.

**关键词:** 长余辉, 氧空位, 能量传递, 热释光

**PACS:** 32.50.+d, 33.50.Dg, 78.55-m

**DOI:** 10.7498/aps.62.153201

## 1 引言

长余辉发光材料由于其特有的余辉性能, 被广泛应用于安全指示、紧急弱照明、航空和汽车仪表显示器、夜光油墨、夜光涂料、夜光陶瓷及工艺品的外观设计上面. 随着人们对清洁型能源的要求越来越高, 长余辉发光材料的研究也越来越受人们的重视<sup>[1-4]</sup>. 人们花了近 100 年的时间将长余辉材料的余辉时间从分钟级提高到小时级, 但是目前人们仍然缺乏合适的方法与技术来按照需要设计长余辉材料的颜色及余辉时间<sup>[5]</sup>.

这主要是由于人们对长余辉材料发光机理的认识仍存在比较大的争议, 从而导致没有一个合适的机理可以用来指导新材料的开发及传统材料的改性. 目前人们认为缺陷(阳离子或者阴离子空位)在材料余辉过程中起决定性的作用, 这些阳离子或

者阴离子空位可以产生局域能, 从而捕获电子或者空穴, 从而对长余辉材料的初始亮度及余辉时间产生决定性的影响. 但是目前却缺乏实验及充分有效的分析和表征手段来分析这些空位.

$\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  是布列底格石的一种<sup>[6]</sup>, 布列底格石是一种正斜结构的 Ca, Mg, Si 三元矿物质, 其中 Si 原子周围有 4 个氧原子, 属于岛状硅酸盐材料. 该种物质最早由 Max Albrecht Bredig 命名<sup>[7]</sup>, 由于这种材料含有 Ca, Mg, Si 三种人体所含有的元素, 可以广泛的应用于骨结构和植入材料中<sup>[8-11]</sup>、治疗骨质疏松<sup>[12-14]</sup> 和促进骨和结缔组织发育<sup>[15,16]</sup>. 由于该种材料的重要意义, 该材料在生物领域上已经得到了广泛的研究. 对于这种有重要应用价值的材料, 研究其光学性能或者余辉性能有利于扩大该种材料的应用前景. 本文在  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  通过  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  共掺获得了一种新型的长余辉发光材料, 同时系统的研究了氧空位对材料发光及余

\* 中国工程物理研究院科技发展基金(批准号: 2013B0301037)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wyh@lzu.edu.cn

辉的作用.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用高温固相法制备  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品. 按化学计量比准确称量  $\text{CaCO}_3$  (AR),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR),  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (AR),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%) 初始原料. 将初始原料在玛瑙研钵中混合均匀. 采用高温固相法, 在  $1350^\circ\text{C}$ 、和不同气氛下 (空气, 真空和还原气氛) 下, 保温 8 h 合成样品.

### 2.2 样品表征

本文中所有的物相分析均采用日本理学公司 (Rigaku) 所生产的 D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪. 具体测试条件为: X 射线发生器采用  $\text{Cu K}\alpha$ , 波长为  $1.5418 \text{ \AA}$ ; 工作电压为 40 kV, 工作电流为 60 mA; 扫描步进为  $0.02^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $10^\circ$ — $80^\circ$ . 样品的紫外荧光光谱 (激发和发射光谱) 测试利用 FLS920T-VM504 光谱仪系统 (Endinburng Corporation, Scotland). 利用浙大三色仪器有限公司生产 PR305 型长余辉荧光粉余辉测试系统测试样品的余辉衰减曲线, 测试前样品均激发 15 min. 样品热释光性能的测试采用北京核仪器厂生产的 TJ427A1 型微机热释光剂量仪. 测试前先用特定波长的紫外光照射样品, 照射时间按需要而定, 然后根据需要把样品放置在暗室里一段时间, 最终进行测试. 测试的温度范围为室温到  $400^\circ\text{C}$ , 测试时的升温速率为  $1^\circ\text{C}/\text{s}$ . 所有测试均在室温完成.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

由于在后面的实验中我们发现基质中存在着空位的发光, 因此我们这里做了空气、真空和还原气氛下  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  基质样品的合成, 样品的 XRD 如图 1(b) 所示. 此外还原气氛下合成  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq$

0.01) 系列样品的 XRD 图谱也在图 1(b) 中. 从图中我们可以看出, 所有的样品的衍射峰都可以和 PDF#34-1350 标准卡片 (图 1(a)) 符合得很好, 所有的样品均为单相, 表明稀土离子掺杂及烧结气氛改变均没有在材料中引入杂质相.

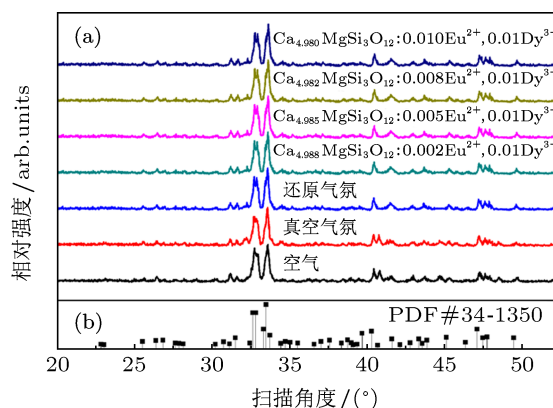


图 1 (a)  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  XRD 标准卡片 (JCPDS File No. 34-1350); (b) 不同气氛下合成的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  XRD 图谱和  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的 XRD 图谱

### 3.2 氧空位对 $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光的影响

图 2 给出了  $\text{Ca}_{4.982}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:0.008\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  的激发和发射光谱, 样品呈现了一个从 250—450 nm 的宽带激发, 当用 360 nm 作监控的时候样品呈现了一个主峰在 486 nm 的绿光发射, 归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f-5d$  跃迁<sup>[17]</sup>. 从图 2 的激发光谱中我们可以看出, 样品在 315 nm 附近存在着一个小的激发带, 因此我们又用 315 nm 作为激发波长, 测试样品的发射光谱, 如图 3 插图所示. 很奇怪的是, 在发射光谱中除了出现了  $\text{Eu}^{2+}$  在 360 nm 处的发射峰, 还在 381 nm 处出现了一个很弱的发射带. 对于这个发射带的归属我们给出了以下两种假设:

1) 该发射带属于  $\text{Eu}^{2+}$  占据两种不同格位所引起的发射, 这个发射对激发波长具有选择性, 只有在特定的波长下 (如 315 nm) 才可以使其激发. 尽管在  $\text{Ca}_{4.982}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  只有一种 Ca 离子格位<sup>[18]</sup>, 但会不会有少量的 Ca 离子进入到了其他阳离子格位或者晶格间隙中, 从而导致这个发射.

2) 这个弱的发射带是否是基质中缺陷的发射, 因为该样品在还原气氛下制备, 所以会不会是基质

中氧空位所产生的缺陷发光.

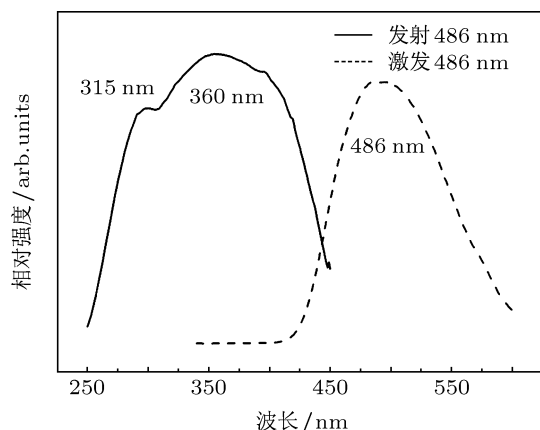


图2  $\text{Ca}_{4.982}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:0.008\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  的激发和发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ )

为了证明上述假设, 我们又对基质分别在空气、真空和还原气氛下对样品进行了合成, 并测了其激发和发射光谱. 图4为不同气氛下合成的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  的激发和发射光谱 (a) 空气; (b) 真空; (c) 还原. 随着合成条件从空气  $\rightarrow$  真空  $\rightarrow$  还原的变化, 烧结条件中氧含量逐渐减少, 样品在 381 nm 处的发射光谱和在 324 nm 处的激发光谱的强度都逐渐增强. 这就证明基质的发光是和基质中氧空位的形成有关. 因为随着烧结条件中含氧量的减少, 在其他烧结条件不变的前提下, 样品中唯一有改变的就是氧空位的浓度, 烧结条件中含氧量越少氧空位越多. 因此样品在 381 nm 附近的发光就可以归因于一组局域化的电子 - 空穴对的发光 [19]. 氧空位的缺失会对发光产生影响, 因此越多的氧空位存在, 样品在 381 nm 处的发光越强. 这样的缺陷发光在很多基质中都被报道 [20,21]. 并且由于在这里面并没有掺入  $\text{Eu}^{2+}$ , 因此可以证明我们假设 2 是正确的, 样品在 381 nm 处的发射归属于基质中缺陷 (氧空位) 的发光.

结合图2和图4, 我们发现样品的氧空位发光的发射光谱和  $\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱存在着一定的重叠. 而根据 Dexter 理论 [22], 如果发生能量传递则敏化剂的发射光谱和激活剂的激发光谱需要存在一定的重叠, 这种光谱重叠意味着在  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  中氧空位发光可能将能量传递给  $\text{Eu}^{2+}$ .

图5给出了  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的发射光谱. 当样品用

360 nm 作激发波长的时候 ( $\text{Eu}^{2+}$  的最佳激发波长) 如图5(e), 其中并没有发现明显的与氧空位有关的缺陷发光. 而当样品用 324 nm 激发时 (氧空位发光的特征激发波长), 我们可以同时发现氧空位发光和  $\text{Eu}^{2+}$  的发光, 并且随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  的发射在逐渐增强, 而与氧空位有关的缺陷发射强度在逐渐减弱. 这就表明氧空位和  $\text{Eu}^{2+}$  之间发生了能量传递. 而且当掺杂浓度同样位 0.008 时, 样品在 324 nm 激发下的发射强度 (图5(d)) 高于样品在 360 nm 激发下的发射强度 (图5(e)), 这也表明从氧空位发光 (donor) 到  $\text{Eu}^{2+}$  (acceptor) 发生了能量传递.

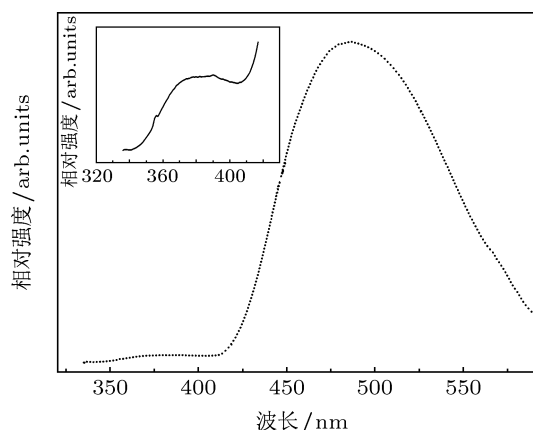


图3  $\text{Ca}_{4.982}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:0.008\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ); 插图为 320—400 nm 的放大图片

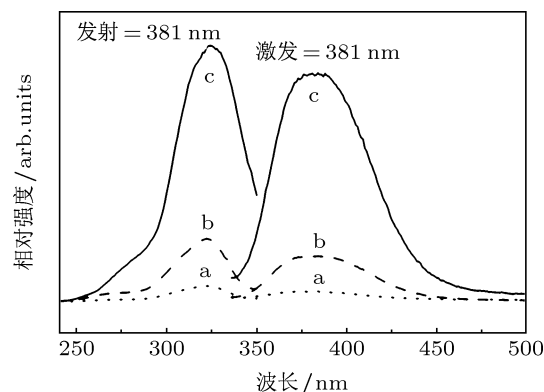


图4 不同气氛下合成的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  的激发和发射光谱 (a) 空气; (b) 真空; (c) 还原

为了证明氧空位发光到  $\text{Eu}^{2+}$  发光中心之间存在着能量传递, 我们对样品进行了荧光寿命谱的测试. 当用 324 nm 作为监控波长 (氧空位的特征激发), 基质的荧光寿命为 55.78 ns, 而当  $\text{Eu}^{2+}$  掺入后样品的荧光寿命缩短到 40.88 ns. 这就表明氧空位

发光和  $\text{Eu}^{2+}$  之间存在着能量传递.

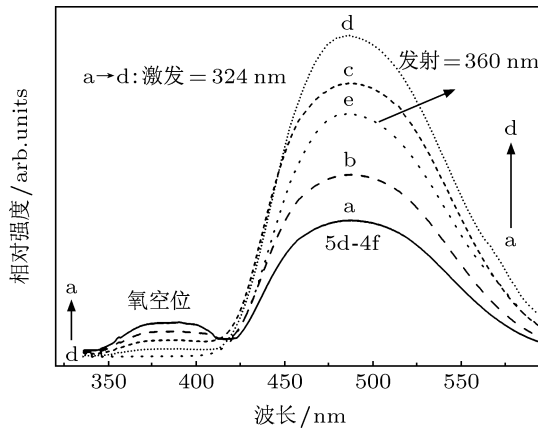


图5  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的发射光谱 (a)  $x = 0.002$ ; (b)  $x = 0.005$ ; (c)  $x = 0.008$ ; (d)  $x = 0.01$ . 上述样品激发波长为 324 nm (e)  $x = 0.008$  激发波长为 360 nm

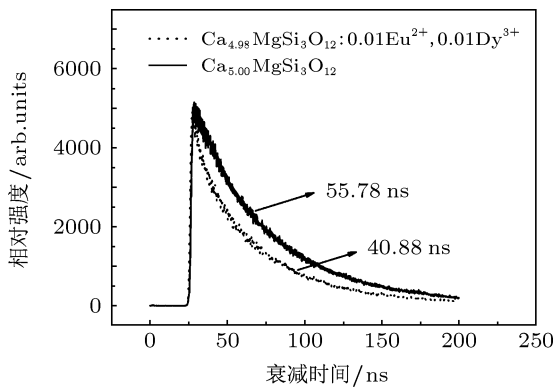


图6  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{Ca}_{4.98}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  的荧光寿命谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 324 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 381 \text{ nm}$ )

### 3.3 氧空位对 $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 余辉性能的影响

图7为在不同气氛下合成的基质材料的余辉衰减曲线. 从图中我们可以看出该基质存在着长余辉现象, 而且随着烧结气氛中氧气含量的减少, 样品的余辉时间逐渐增强, 在还原条件下合成的样品余辉时间最长大概为 15 min. 根据在前面的分析, 对于基质样品中仅存在与氧空位有关的基质发光, 因此在这里我们认为氧空位对其余辉起着关键的作用.

图8 $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的余辉衰减曲线. 从图中我们可以看出, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增大, 样品的余辉时间和余辉强度都显著的增加, 其中当  $\text{Eu}^{2+}$

的掺杂浓度为 0.008 的时候, 样品的余辉时间达到最长, 其时间近 5 h. 这表明这种岛状硅酸盐  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  是一种性能比较优异的新型硅酸盐长余辉发光材料.

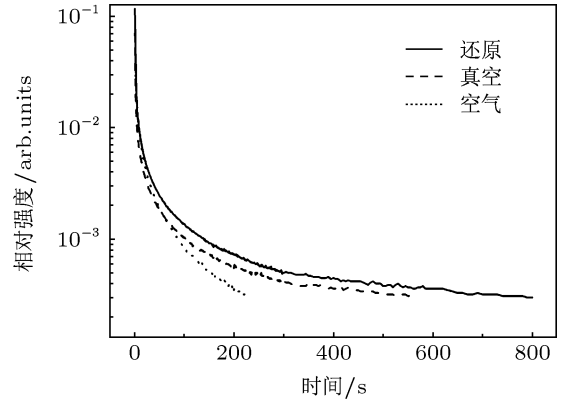


图7 不同气氛下合成的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  余辉衰减曲线

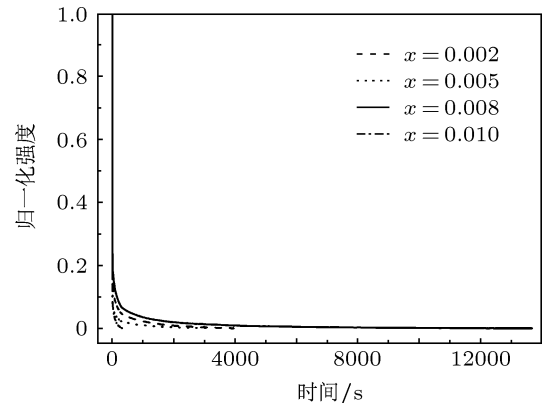


图8  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的余辉衰减曲线

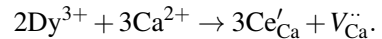
### 3.4 $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的热释光曲线

为了研究氧空位增加而导致样品余辉时间大幅度增加的原因, 从而进一步研究余辉机理, 我们对系列样品进行了热释光曲线的测试 (TL). 热释光指的是发光材料受激发后, 发光中心离化产生的电子 (或空穴) 被材料中的陷阱俘获, 并储存其能量. 在室温热扰动下, 陷阱中的电子 (或空穴) 获得释放并与离化的发光中心复合发光, 这就称为热释光 (TL). 热释光与普通的光致发光的不同之处在于: 热释光现象需要两次激发, 第一次激发是产生和储

存光能, 第二次激发是释放光能, 两次激发可以相隔很长的时间. 长余辉现象的产生就是由于能量在陷阱与陷阱及陷阱与发光中心之间来回传递所引起的<sup>[23]</sup>. 图 9 为不同气氛下合成的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  基质材料的热释光谱图. 从图中我们可以看出样品的热释光呈现一个在  $100^\circ\text{C}$  左右的热释峰  $T_1$  和在  $230^\circ\text{C}$  左右的热释峰  $T_2$ . 这表明在基质材料中, 至少存在着两种不同类型的陷阱. 而且随着烧结气氛从空气, 真空到还原条件下的改变, 样品  $T_1$  热释峰的强度显著增加, 而  $T_2$  热释峰的强度基本保持不变. 通常对于长余辉材料来说, 热释光峰值在  $70\text{--}150^\circ\text{C}$  比较有利于长余辉现象的产生<sup>[24,25]</sup>. 因此结合基质材料的余辉衰减曲线, 我们认为  $T_1$  热释峰所对应的陷阱对余辉性能起主导作用, 根据我们前面所说的氧空位对样品的余辉性能起主导作用, 因此  $T_1$  热释峰所对应的陷阱是氧空位 ( $V_o$ ). 对于  $T_2$  热释峰, 这个峰的强度并没有随烧结条件的变化而发生改变, 对于高温固相法, 在烧结的过程中不可避免的会产生基质缺陷, 因此在这里我们认为该  $T_2$  热释峰所对应的陷阱可能是金属离子空位  $V_{Ca}$ . 因为对于空穴陷阱来说, 目前大家普遍接受的就是由于空穴比电子移动要困难得多, 所以它对余辉贡献较小.

图 10  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的热释光曲线. 共掺的样品 (图 10(b)—(e)) 和还原气氛下合成的基质材料 (图 10(a)) 相对比, 其  $T_1$  和  $T_2$  热释峰都显著增加. 且随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加,  $T_1$  和  $T_2$  热释峰的强度均逐渐增加.  $T_1$  的强度逐渐增加, 当  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度为 0.008 时强度达到最高, 这表明  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的掺入并没有在基质中引入新类型的陷阱, 而是不断的增加陷阱数量. 按我们前面所说的  $T_1$  是氧空位所引起的热释峰, 由于离子半径的不同, 当我们掺入稀土离子进入晶格中时, 会导致晶格结构的破坏, 导致晶体更容易失去氧原子, 而形成更多的氧空位, 由于氧空位对样品的余辉性能起决定性的作用, 这就导致了样品余辉时间的增加. 而我们发现共掺样品  $T_2$  热释峰和基质相比增强了很多, 但是随掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,  $T_2$  热释峰的强度变化不大. 这主要是由于当  $\text{Dy}^{3+}$  掺入以后, 由于不等价取代 2 个

$\text{Dy}^{3+}$  取代 3 个  $\text{Ca}^{3+}$  从而会多出一个  $V_{Ca}$ :



以上过程导致导致和基质相比金属离子空位增多, 但是由于实验过程中  $\text{Dy}^{3+}$  的浓度是固定的, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的改变  $V_{Ca}$  的浓度不会有明显的变化. 这一点也可以证明  $T_2$  热释峰为金属离子空位  $V_{Ca}$ , 且其对余辉的贡献很小.

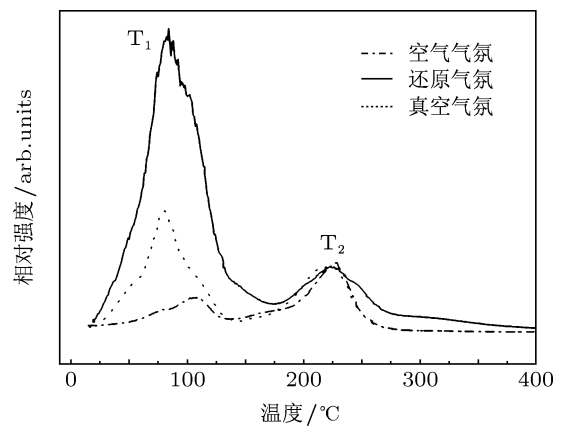


图 9 不同气氛下合成的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  热释光谱

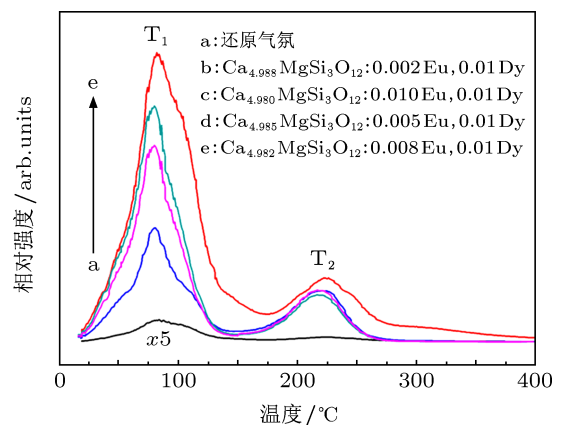


图 10  $\text{Ca}_{4.99-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.01$ ) 系列样品的热释光曲线

## 4 结论

利用高温固相法在  $1350^\circ\text{C}$  成功合成了  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂的  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$  系列样品, 其中  $\text{Ca}_{4.982}\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:0.008\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$  余辉时间超过了 5 h, 表明该种材料是一种非常有潜力的新型长余辉发光材料. 通过对比空气, 真空和还原气

氛下样品的发光性能, 发现在  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  中存在着与氧空位有关的缺陷发光, 且氧空位发光可以将能量传递给激活剂离子  $\text{Eu}^{2+}$ . 同时

发现在  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  中氧空位作为电子陷阱对余辉起决定性的作用,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  的掺入可以破坏晶格的稳定性, 增加氧空位的数量.

- [1] 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]
- [2] 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]
- [3] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰, 王利伟, 余泉茂, 熊志军, 徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
- [4] 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]
- [5] Jia D, Meltzer R S, Yen W M, Jia W, Wang X J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1535
- [6] Tavangarian F, Emadi R 2011 *Materials Letter* **65** 2354
- [7] Anthony J W, Bideaux R A, Bladh K W, Nichols M C 1990 *Handbook of mineralogy* (Mineral Data Publishing Tucson, Arizona)
- [8] Mardare C, Mardare A, Fernandes J, Joanni E, Pina S, Fernandes M, Correia R 2003 *Journal of the European Ceramic Society* **23** 1027
- [9] Vitale-Brovarone C, Nunzio S D, Bretcanu O, Vern E 2004 *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **15** 209
- [10] Kobayashi T, Okada K, Kuroda T, Sato K 1997 *Journal of Biomedical Materials Research* **37** 100
- [11] Ryu H S, Hong K S, Lee J K, Kim D J, Lee J H, Chang B S, Lee D, Lee C K, Chung S S 2004 *Biomaterials* **25** 393
- [12] Hannan M T, Felson D T, Dawsonughes B, Tucker K L, Cupples L A, Wilson P W F, Kiel D P 2000 *Journal of Bone and Mineral Research* **15** 710
- [13] Sojka J, Weaver C 1995 *Nutr Rev.* **53** 71
- [14] Stendig-Lindberg G, Tepper R, Leichter I 1993 *Magnesium research: official organ of the International Society for the Development of Research on Magnesium* **6** 155
- [15] Sripanyakorn S, Jugdaohsingh R, Elliott H, Walker C, Mehta P, Shoukru S, Thompson R P H, Powell J J 2004 *British Journal of Nutrition* **91** 403
- [16] Zhang E, Yang L, Xu J, Chen H 2003 *Acta Biomaterialia* **6** 1756
- [17] Jiang L, Chang C, Mao D, Feng C 2004 *Optical Materials* **27** 51
- [18] Wang B, Sun L, Ju H, Zhao S, Deng D, Wang H, Xu S 2009 *Materials Letter* **63** 1329
- [19] Allen P B, Perebeinos V 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4828
- [20] Liu Y, Kuang J, Lei B, Shi C 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 4025
- [21] Wang W, Jiang C, Shen M, Fang L, Zheng F, Wu X 2009 *J. Appl. Phys. Lett.* **94** 081904
- [22] Dexter D, Schulman J H 1954 *The Journal of Chemical Physics* **22** 1063
- [23] Lin Y, Tang Z, Zhang Z, Nan C W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 996
- [24] Kinoshita T, Yamazaki M, Kawazoe H, Hosono H 1999 *Journal of Applied Physics* **86** 3729
- [25] Aitasalo T, Deren P, Hls J, Jungner H, Krupa J C, Lastusaari M, Legendziewicz J, Niittykoski J, Strek W 2003 *Journal of Solid State Chemistry* **171** 114

# Effect of oxygen vacancies on the fluorescence and phosphorescence properties of $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ \*

Gong Yu<sup>1)2)</sup> Chen Bai-Hua<sup>1)</sup> Xiong Liang-Ping<sup>1)</sup> Gu Mei<sup>1)</sup> Xiong Jie<sup>1)</sup>  
Gao Xiao-Ling<sup>1)</sup> Luo Yang-Ming<sup>1)</sup> Hu Sheng<sup>1)</sup> Wang Yu-Hua<sup>2)†</sup>

1) (Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Department of Materials Science, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 8 January 2013; revised manuscript received 24 April 2013)

## Abstract

$\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  was synthesized by solid-state reaction. The luminescence center related to the oxygen vacancies existed in the host matrix. Comparing the fluorescence and phosphorescence properties of samples synthesized under different air condition, we find that the oxygen vacancies played an important role in the fluorescence and phosphorescence properties. Oxygen vacancies can transfer its energy to the luminescence center. Thermoluminescence spectra were used to characterize the effect of oxygen vacancies on the phosphorescence properties.  $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  has a great potential to become a promising candidate to be used as long-lasting phosphors.

**Keywords:** long-lasting phosphorescence, oxygen vacancy, energy transfer, thermoluminescence

**PACS:** 32.50.+d, 33.50.Dq, 78.55-m

**DOI:** 10.7498/aps.62.153201

\* Project supported by the Science and Technology Funds of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013B0301037).

† Corresponding author. E-mail: wyh@lzu.edu.cn