

文章编号: 1006-4710(2013)03-0330-04

# LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Dy<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> 的制备及其真空紫外-紫外发光性能的研究

李峰<sup>1</sup>, 王育华<sup>2</sup>, 席增卫<sup>3</sup>

(1. 材料科学与工程学院 西安理工大学, 陕西 西安 710048; 2. 物理科学与技术学院 兰州大学, 甘肃 兰州 730000; 3. 陕西彩虹荧光材料有限公司, 陕西 咸阳 712021)

**摘要:** 以常规高温固相法制备了 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x=0, 0.01, 0.03) 发光材料, 研究了其真空紫外-紫外发光特性。研究结果表明 Bi<sup>3+</sup> 共掺杂可有效地敏化 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Dy<sup>3+</sup> 位于 482 nm 与 574 nm 的跃迁发射, 其敏化机理为 Bi<sup>3+</sup> 离子在具有位于紫外区间的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁吸收与位于真空紫外区间的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 跃迁吸收, 两者可有效地将激发光能量传递给发光中心 Dy<sup>3+</sup>。

**关键词:** LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Dy<sup>3+</sup>; 真空紫外; 紫外; 敏化

中图分类号: O482.31 文献标志码: A

## Preparation and the Luminescent Characterization of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Dy<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> in the Region of VUV-UV

LI Feng<sup>1</sup>, WANG Yuhua<sup>2</sup>, XI Zengwei<sup>3</sup>

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3. IRICO Phosphor Material Company, Ltd., Xianyang 712021, China)

**Abstract:** Bi<sup>3+</sup> co-doping LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Dy<sup>3+</sup> samples are prepared by the conventional solid-state synthesis method. Their photoluminescence properties in the region of vacuum ultraviolet-ultraviolet (VUV-UV) are studied. The results from studies exhibit that Bi<sup>3+</sup> can efficiently sensitize the emission transitions of Dy<sup>3+</sup>, which are located at 482 nm and 574 nm respectively. The energy transfer mechanism is also analyzed: the <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> and <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> adsorption transitions of Bi<sup>3+</sup> transfer the energy of excitation light to the luminescent centers of Dy<sup>3+</sup> efficiently. Thus the emission intensity is improved.

**Key words:** LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Dy<sup>3+</sup>; vacuum ultraviolet; ultraviolet; sensitization

Dy<sup>3+</sup> 是一种常见的稀土离子, 长期以来一直用于固体激光材料<sup>[1]</sup>、闪烁体材料<sup>[2]</sup>、热释光材料<sup>[3-5]</sup>、非线性光学玻璃<sup>[6]</sup>、长余辉材料<sup>[6-8]</sup> 以及高剂量的β射线剂量计材料<sup>[7]</sup>, 等。在多数化合物中 Dy<sup>3+</sup> 的可见光发射位置主要有两个, 分别是位于约 487 nm (蓝光) 的 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> 和位于约 574 nm (黄光) 的 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 跃迁发射<sup>[8]</sup>, 因此 Dy<sup>3+</sup> 的总发射光混合后近似于白色, 这对于白光显示照明非常有利, 可部分替代目前常用的以 Eu<sup>2+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 等稀土离子激

活的发光材料<sup>[9]</sup>。近年来逐渐有研究者开始关注 Dy<sup>3+</sup> 激活的发光材料在显示照明器件上应用的可能性, 尤其是发现 Dy<sup>3+</sup> 在真空紫外区域具有丰富的能级后<sup>[10-13]</sup>, 越来越多的报道开始集中在 Dy<sup>3+</sup> 激活的发光材料的真空紫外发光特性以及应用于等离子电视 (PDP) 与无汞荧光灯的可行性上。

近几年来一种磁铅矿结构的稀土六铝酸盐 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 作为一种可能的 VUV-UV 发光材料的基质材料引起了研究者的兴趣。该材料的晶体结构

收稿日期: 2012-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202189); 陕西省教育厅科学技术研究计划基金资助项目(11JK0825); 陕西省科学技术研究发展计划基金资助项目(2011JQ6005)。

作者简介: 李峰, 男, 讲师, 博士, 研究方向为发光材料。E-mail: fli02@126.com。

是由 Al-O 尖晶石层夹持着含大阳离子 La<sup>3+</sup> 的镜面层组成,结构相当稳定。目前已有关于在紫外-真空紫外激发下稀土离子与过渡金属离子激活的 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 的发光性能的报道<sup>[14-30]</sup>,研究结果表明在真空紫外激发下基质材料对激活剂离子的敏化效果良好,具有成为新型的 PDP 与无汞荧光灯发光材料的潜力。

本研究采用高温固相法制备 Bi<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 共掺杂的 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>,考察其在真空紫外-紫外激发下的发光特性,以分析其在 PDP 与无汞荧光灯上应用的可能性。

## 1 实验部分

本实验所有样品均用高温固相法制备,原料为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。样品中各元素计量比为:La<sub>0.96-x</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.1, 0.3)。具体制备过程为:将原料混合均匀并压片后在空气中于 1500℃ 煅烧 4 h 后随炉冷却。采用 Rigaku D/MAX-2400 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析,用配 VM504 真空紫外单色器的 FLS920 测试样品在室温下的发光性能,所有真空紫外激发光谱均用水杨酸钠进行标定。

## 2 结果与讨论

实验得到的所有样品体色洁白。图 1 是样品的 XRD 图。由图 1 可见,三个样品中均未出现杂质相,与 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 标准图谱(JCPDS 26-0873)吻合地很好,并且均可用六方晶系进行指标化。

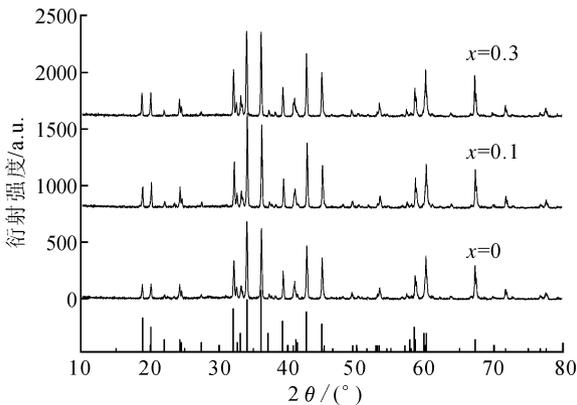


图 1 La<sub>0.96-x</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.01, 0.03) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of La<sub>0.96-x</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.01, 0.03)

图 2 给出了 x = 0 与 x = 0.03 两个样品在 574 nm 监控下的紫外激发光谱。由图 2 可见,与未掺杂

Bi 的样品相比,掺杂 Bi<sup>3+</sup> 的样品在 275 nm 处出现一个较强的吸收带。这一吸收带应归属于 Bi<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁吸收。

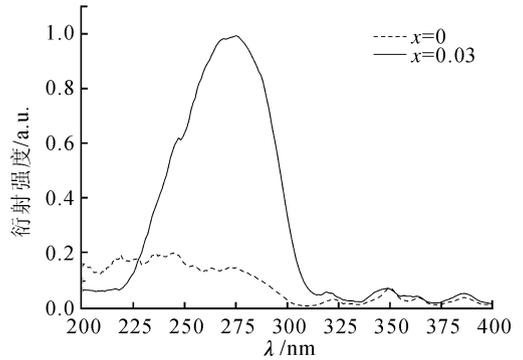


图 2 La<sub>0.93</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.03) 的激发光谱(λ<sub>em</sub> = 574 nm)

Fig. 2 The excitation spectra of La<sub>0.93</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.03), λ<sub>em</sub> = 574 nm

图 3 给出了 254 nm 激发下三个样品的发射光谱。由图 3 可见,随着 Bi<sup>3+</sup> 掺杂量的增加,位于 482 nm 与 574 nm 处的发射峰显著增强,而两者可分别归属于 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> 与<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 跃迁发射,这进一步说明 Bi<sup>3+</sup> 吸收的紫外光能量有效地传递给了发光中心 Dy<sup>3+</sup>。

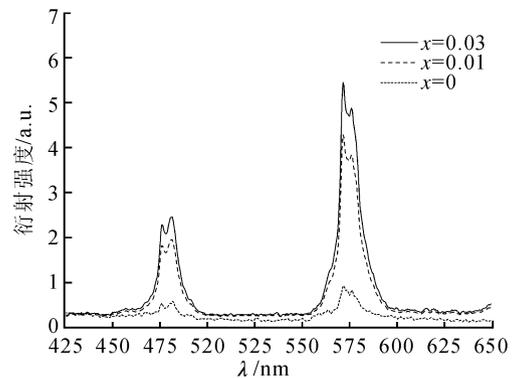


图 3 La<sub>0.93</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.01, 0.03) 的发射光谱(λ<sub>em</sub> = 254 nm)

Fig. 3 The emission spectra of La<sub>0.93</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:0.04 Dy<sup>3+</sup>, xBi<sup>3+</sup> (x = 0, 0.01, 0.03), λ<sub>em</sub> = 254 nm

图 4 是在 574 nm 监控下样品 x = 0 和 x = 0.03 的真空紫外激发光谱。由图 4 可见,与未掺杂 Bi<sup>3+</sup> 的样品相比,x = 0.03 的样品在 130 ~ 158 nm 区域吸收带强度明显增强。此处的吸收增强应为 Bi<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 跃迁吸收与 LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 基质吸收重叠所引起。

图 5 为 147 nm 激发下样品的发射光谱。由图 5 可见,随着 Bi<sup>3+</sup> 掺杂量的增加,归属于 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>

$\rightarrow^6H_{15/2}$ 与 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁发射峰大幅增强,至 $x = 0.03$ 时,574 nm处的发射强度较未掺杂 $Bi^{3+}$ 的样品约高73%,说明掺杂 $Bi^{3+}$ 在真空紫外激发下亦可有效敏化 $Dy^{3+}$ 的发光,此结论与真空紫外激发光谱的分析相一致。

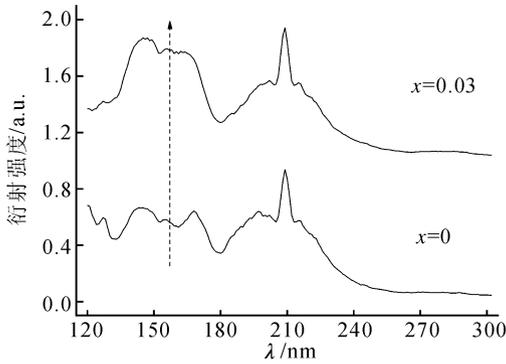


图4  $La_{0.96-x}MgAl_{11}O_{19}:0.04 Dy^{3+}, xBi^{3+}$  ( $x = 0, 0.03$ ) 的真空紫外激发光谱( $\lambda_{em} = 574$  nm)

Fig. 4 The excitation spectra of  $La_{0.93}MgAl_{11}O_{19}:0.04 Dy^{3+}, xBi^{3+}$  ( $x = 0, 0.03$ ),  $\lambda_{em} = 574$  nm

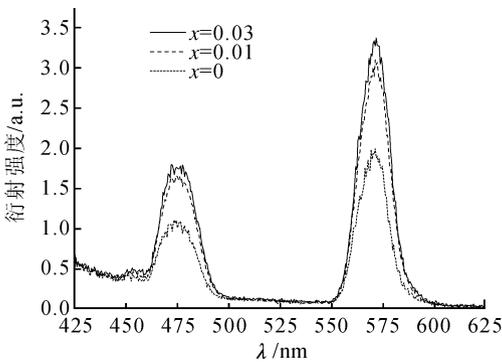


图5  $La_{0.93}MgAl_{11}O_{19}:0.04 Dy^{3+}, xBi^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ) 的发射光谱( $\lambda_{em} = 147$  nm)

Fig. 5 The emission spectra of  $La_{0.93}MgAl_{11}O_{19}:0.04 Dy^{3+}, xBi^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$ ),  $\lambda_{em} = 147$  nm

## 4 结论

采用高温固相法制备了 $Bi^{3+}$ 共掺杂的 $LaMgAl_{11}O_{19}:Dy^{3+}$ 发光材料。对共掺杂前后材料的真空紫外-紫外发光特性的研究结果表明:

1)  $Bi^{3+}$ 共掺杂可有效敏化 $Dy^{3+}$ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 与 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁发射。

2) 跃迁发射的机理为在紫外激发下 $Bi^{3+}$ 的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁吸收可有效地将紫外光能量传递给 $Dy^{3+}$ ;在真空紫外激发下 $Bi^{3+}$ 的 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁吸收与 $LaMgAl_{11}O_{19}$ 基质吸收带重叠,导致真空紫外能量有效的传递给 $Dy^{3+}$ 。

本研究结果将有力推动 $Dy^{3+}$ 激活发光材料的发展。

## 参考文献:

- [1] Sardar D K, Bradley W M, Yow R M, et al. Optical transitions and absorption intensities of  $Dy^{3+}$  ( $4f^9$ ) in YSGG laser host [J]. Journal of Luminescence, 2004, 106: 195-203.
- [2] Dominiak D G, Ryba R W, Kovács L, et al. Effect of temperature on luminescence and VUV to visible conversion in the  $YAl_3(BO_3)_4:Dy^{3+}$  (YAB:Dy) crystal [J]. Radiation Measurements, 2004, 38: 557-561.
- [3] Gedam S C, Dhoble S J, Moharil S V.  $Dy^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  emission in  $KMgSO_4Cl$  [J]. Journal of Luminescence, 2007, 124: 120-126.
- [4] Barkyoumb J H, Mathur V K, Lewandowski A C, et al. Low-temperature luminescence properties of  $CaSO_4:Dy$  [J]. Journal of Luminescence, 1997, 72-74: 629-632.
- [5] Kui H W, Lo D, Tsang Y C, et al. Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  in response to and -irradiation [J]. Journal of Luminescence, 2006, 117: 29-38.
- [6] Frago W D, Donega C M, Longo R L. Luminescence and energy transfer in  $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3:M^{3+}$  ( $M = Bi, Eu, Dy$ ) glasses [J]. Journal of Luminescence, 2003, 105: 97-103.
- [7] Su Q, Liang H, Li C, et al. Luminescent materials and spectroscopic properties of  $Dy^{3+}$  ion [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 927-930.
- [8] Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent materials [M]. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994.
- [9] 杨蓉, 康二维, 蒋百灵, 等. 稀土配合物 $[Eu(C_4H_6NO_3)_3(H_2O)_3]$ 的制备、表征及摩擦发光性质 [J]. 西安理工大学学报, 2011, 27(3): 355-358.  
Yang Rong, Kang Erwei, Jiang Bailong, et al. Synthesis, characterization and triboluminescence of  $[Eu(C_4H_6NO_3)_3(H_2O)_3]$  [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2011, 27(3): 355-358.
- [10] Pieterse V L, Reid M F, Wegh R T, et al.  $4f_n-4f_n-15d$  transition of the trivalent lanthanides: experiment and theory [J]. Journal of Luminescence, 2001, 94-95: 79-83.
- [11] Peijzel P S, Meijerink A, Wegh R T, et al. A complete  $4f_n$  energy level diagram for all trivalent lanthanide ions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 448-453.
- [12] Hölsä J, Lastusaari M, Maryko M, et al. A few remarks on the simulation and use of crystal field energy level schemes of the rare earth ions [J]. Journal of Solid State

- Chemistry, 2005, 178: 435-440.
- [13] Nakazawa E. The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO<sub>4</sub> hosts[J]. Journal of Luminescence, 2002, 100: 89-96.
- [14] Verstege J M P J, Sommerdijk J L, Verriet J G. Cerium and terbium luminescence in LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>[J]. Journal of Luminescence, 1973, 6: 425-431.
- [15] Rotman S R, Prins J F, Luria E. Concentration effects and energy transfer in the cathodoluminescence of europium-manganese-doped lanthanum magnesium hexaaluminate[J]. Physica Status Solidi, 1997, 164: 845-850.
- [16] Xia Xu P, Di C J. Growth and optical properties of Co, Nd:LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 361: 11-15.
- [17] Zhang H N, Li P, Chen X H, et al. Diode-pumped passively Q-switched Nd:YAG ceramic laser at 1319 nm with Co<sup>2+</sup>:LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> crystal as the saturable absorber[J]. Laser Physics, 2012, 22: 418-422.
- [18] Han X, He D, Li Z, et al. Preparation and luminescence properties of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor powder[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11: 9970-9972.
- [19] Singh V, Chakradhar R P S, Rao J L, et al. Enhanced blue emission and EPR study of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Eu phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2010, 131: 247-252.
- [20] Singh V, Watanabe S, Rao T K G, et al. Luminescence and defect centres in Tb<sup>3+</sup> doped LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> phosphors[J]. Solid State Sciences, 2010, 12:1981-1987.
- [21] Martin-Rodriguez R, Valiente R, Rodriguez F, et al. Temperature dependence and temporal dynamics of Mn<sup>2+</sup> up-conversion luminescence sensitized by Yb<sup>3+</sup> in codoped LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>[J]. Physical Review B, 2010, 82: 075117.
- [22] Feng W, Yang W, Zheng W. Local compressibility and substitutional site for the dominant Cr<sup>3+</sup>-centered octahedron in LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> crystal[J]. Physica B-Condensed Matter, 2010, 405: 218-220.
- [23] Martin-Rodriguez R, Valiente R, Bettinelli M. Room-temperature green upconversion luminescence in LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upon infrared excitation[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95: 09-13.
- [24] Yang J F, Yang X Q, He J L, et al. Diode-pumped passively Q-switched mode-locking Nd:Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>VO<sub>4</sub> laser at 1.34 μm with Co<sup>2+</sup>:LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> saturable absorber[J]. Laser Physics, 2009, 19: 1819-1823.
- [25] Jovanic B R, Viana B. High-pressure and optical properties of lanthanum magnesium hexa-aluminate doped with Mn<sup>2+</sup> (LMA:Mn<sup>2+</sup>) laser material[J]. Optical Communications, 2009, 282: 1798-1800.
- [26] 徐进章, 张志华, 王育华. LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Tb 的助熔剂法制备及其发光特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 950-953.
- Xu Jinzhang, Zhang Zhuhua, Wang Yuhua. Photoluminescence of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Tb phosphor synthesized by flux method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(6): 950-953.
- [27] 尤洪鹏, 吴雪艳, 洪广言, 等. LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:R (R = Tb, Mn) 的真空紫外光谱特性[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(6): 572-574.
- You Hongpeng, Wu Xueyan, Hong Guangyan, et al. VUV optical properties of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:R (R = Mn, Tb)[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(6): 572-574.
- [28] Wang B, Xu J, Chen H, et al. Luminescence properties of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>2+</sup> and LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:RE, Mn<sup>2+</sup> (RE = Eu<sup>2+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) under UV/VUV excitation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(3): 389-392.
- [29] You H, Song Y, Jia G, et al. Energy transfer from Tb<sup>3+</sup> to Mn<sup>2+</sup> in LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Tb, Mn phosphors[J]. Optical Materials, 2008, 31: 342-345.
- [30] Zuo C H, Zhang B T, He J L, et al. CW and passive Q-switching of 1331-nm Nd:GGG laser with Co<sup>2+</sup>:LMA saturable absorber[J]. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2009, 95: 75-80.

(责任编辑 李虹燕)