

文章编号: 1000-7032(2010) 04-0489-04

绿色长余辉材料 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的合成及其发光特性

张 燕^{1,2}, 钟瑞霞³, 张 霞¹, 任新光¹, 郝振东¹, 张家骅^{1*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 东北大学 秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用高温固相法在 1350 °C 下合成了 Mn^{2+} 掺杂的 MgAl_2O_4 发光材料。利用 X 射线衍射对所合成样品的结构进行了表征。用 209 nm 的紫外灯照射样品后, 观察到来自 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 跃迁的绿色长余辉发光。发光的激发光谱表明: Mn^{2+} 3d 组态内存在一系列强的激发峰, 分别在 279, 361, 386, 427, 451 nm, 同时还有 209 nm 处的 Mn-O 电荷迁移带。激发该吸收带会产生很强的绿色余辉。测量了余辉的衰减曲线及热释光谱, 分析了 Mn^{2+} 掺杂浓度对样品余辉性质的影响, 给出了余辉产生的可能模型。

关 键 词: 长余辉; 陷阱; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

MgAl_2O_4 具有尖晶石型结构, 属立方晶系, 面心立方点阵, 其晶胞共有 96 个阳离子格位, 包括 64 个四面体格位和 32 个八面体格位, 其中 8 个 Mg^{2+} 占据四面体格位的 1/8, 16 个 Al^{3+} 占据八面体格位的 1/2。大量未被占据的阳离子格位就引起了阳离子占据格位颠倒, 出现大量缺陷, 其中一些缺陷可作为电子或空穴陷阱, 例如: Mg^{2+} 占据 Al^{3+} 格位形成 $[\text{Mg}]_{\text{Al}}^-$ 中心可以俘获空穴; 而 Al^{3+} 占据 Mg^{2+} 格位形成 $[\text{Al}]_{\text{Mg}}^+$ 中心, 则可以俘获电子; O 空位也可以作为一个电子陷阱^[1,2], 因此 MgAl_2O_4 是很好的长余辉基质材料。由于 Mn^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子的离子半径相似, 它的发射谱是宽带, 发光效率高, 所以我们选择 Mn^{2+} 作为发光中心掺杂于 MgAl_2O_4 中。

本文采用高温固相法合成了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品, 研究了它的发光特性, 它的发射光谱和激发光谱主峰分别在 520 nm 和 279~451 nm 附近, 这与以往诸多报道相符^[3,4]。而我们所制备样品系列的激发光谱中都出现了 209 nm 的宽带吸收, 它是由于 Mn^{2+} 电荷迁移带跃迁引起的^[5,6], 并且用

209 nm 的紫外光照射激发后, 发现了 Mn^{2+} 的余辉发光峰, 这是前人未曾报道的。本文着重讨论了余辉形成的可能机理, 及 Mn^{2+} 浓度对余辉亮度及衰减速度的影响。

2 实 验

样品以 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. G.), Al_2O_3 (99.99%), MnCO_3 (A. G.) 为原料, 并添加 10% 的 H_3BO_3 作为助熔剂。依据化学式 $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 将上述原料按一定的化学计量比准确称量, 放入玛瑙研钵中研磨均匀。然后装入刚玉坩埚置于高温马弗炉中, 在碳粉保护气氛下于 1350 °C 煅烧 4 h, 冷却至室温后取出, 再次研磨后得到粉末状样品。样品结构用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max Ax-2500V) 进行分析表征; 样品激发光谱、发射光谱及余辉衰减曲线用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测得。

3 结果与讨论

3.1 样品的晶体结构

用 X 射线衍射测定样品的晶体结构, 图 1 给出了 Mn^{2+} 掺杂浓度为 0.04 的样品的 X 射线衍射图与国际标准卡片 JCPDS 86-2258。通过对照可

收稿日期: 2009-11-03; 修订日期: 2010-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(10504031, 10574128); 国家“973”课题(2006CB601104); 国家“863”课题(2006AA03A138) 资助项目

作者简介: 张燕(1984-), 女, 内蒙古呼和浩特人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: woshizhangyan1104@yahoo.cn, Tel: (0431) 86178875

*: 通讯联系人; E-mail: zjiahua@public.cc.jl.cn, Tel: (0431) 86176317

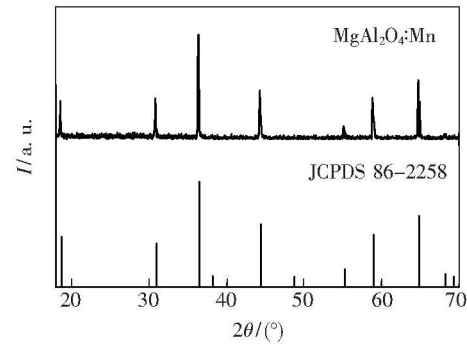


图 1 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.04\text{Mn}^{2+}$ 样品 XRD 光谱及国际标准卡片 JCPDS 86-2258

Fig. 1 The XRD patterns of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.04\text{Mn}^{2+}$ sample and the standard JCPDS card No. 86-2258

知,样品为纯相的 MgAl_2O_4 晶体结构。

3.2 样品的激发光谱和发射光谱

图 2 给出了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.04\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)。它的发射光谱是一个主峰位于 520 nm 的宽带,这是由处在四面体格位的 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1\rightarrow{}^6\text{A}_1$ 跃迁引起的。从样品的激发光谱图 2(a) 可以看到,激发光谱主要由两部分组成。209 nm 附近的宽带是由于 Mn^{2+} 电荷迁移带引起的^[5,6],而峰值分别位于 279,361,386,427,451 nm 的激发谱则分别对应于 Mn^{2+} 基态 ${}^6\text{A}_1$ 到激发态 ${}^4\text{T}_1(4\text{P})$, ${}^4\text{E}(4\text{D})$, ${}^4\text{T}_2(4\text{D})$, ${}^4\text{A}_1(4\text{G})/{}^4\text{E}(4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2(4\text{G})$ 的跃迁吸收^[3,4]。对于 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,发光强度逐渐增强, Mn^{2+} 浓度掺杂到 $x=0.04$ 也未见其明显猝灭。

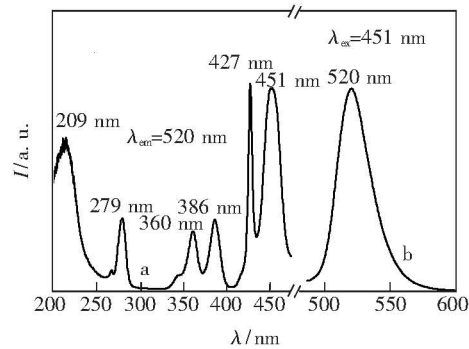


图 2 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.04\text{Mn}^{2+}$ 样品的 (a) 激发光谱 $\lambda_{em}=520$ nm; (b) 发射光谱 $\lambda_{ex}=451$ nm。

Fig. 2 Excitation (a) ($\lambda_{em}=520$ nm) and emission (b) ($\lambda_{ex}=451$ nm) spectra of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.04\text{Mn}^{2+}$

3.3 样品的余辉性质

从样品的激发光谱可以看到,209 nm 及 279, 361,386,427,451 nm 激发都可以使样品发出 520

nm 的绿光,但只有 209 nm 紫外光激发停止后可以看到很强的绿色余辉,其它长波紫外光照射后只产生微弱绿色余辉,这些现象可以通过图 3 所示的余辉模型解释。长波紫外光激发样品时,是将 Mn^{2+} 的电子从基态激发到激发态能级,然后从各激发态弛豫到最低激发态,从而跃迁回基态发出 520 nm 绿光。激发到激发态的电子可以有少量的电子隧穿到电子陷阱,激发停止后,可以隧穿回到 Mn^{2+} 激发态,从而产生极弱的余辉。当用 209 nm 紫外光激发样品,将 Mn^{2+} 激发 O-Mn 电荷迁移带进入导带,电子在导带中自由移动,部分回到 Mn^{2+} 激发态,从而复合发光,另外的电子可以被导带底附近的电子陷阱俘获。在激发停止后,通过热扰动,电子陷阱中的电子被释放回导带,一部分回到 Mn^{2+} 激发态,然后复合发光,就产生了绿色余辉。

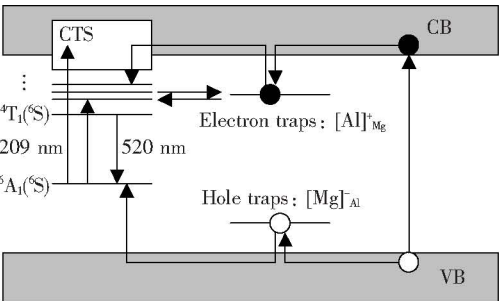


图 3 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品可能的余辉模型

Fig. 3 Possible mechanism of the green LLP of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors

通过测试样品的热释光谱,如图 4,可以得到 30 ~ 300 $^\circ\text{C}$ 之间只有一个很强的热释发光谱,其峰值在 78 $^\circ\text{C}$ 附近。通过文献 [7,8] 可以确定,该

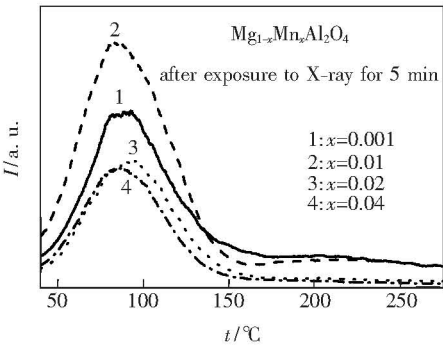


图 4 $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 样品热释光曲线

Fig. 4 Thermostimulated-luminescent (TSL) spectra of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors

热释峰是对应于 $[\text{Al}]_{\text{Mg}}^+$ 中心的电子陷阱,也就是说,在本样品中起陷阱作用的是 MgAl_2O_4 基质的固有缺陷,而 Mn^{2+} 的掺入是为了提供有效的发光中心。

图5是不同 Mn^{2+} 掺杂量的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品的余辉衰减曲线,激发光源为 209 nm 紫外光,激发时间是 5 min。从图中可以看出,当 Mn^{2+} 浓度 $x=0.001$ 时,余辉最弱,在 $x=0.01$ 时余辉最强,然后随 Mn^{2+} 浓度增加,余辉减弱。由于 209 nm 紫外光同时激发 Mn-O 电荷迁移带和基质,当 Mn-O 电荷迁移带被激发时,产生的电子空穴对数量正比于 Mn^{2+} 的数量,所以 Mn^{2+} 浓度较低时,产生的电子空穴对数量较少,陷阱被填充数少,余辉弱。当 Mn^{2+} 浓度提高时,激发产生的载流子多,与 Mn^{2+} 中心再复合的几率也增大,所以 Mn^{2+}

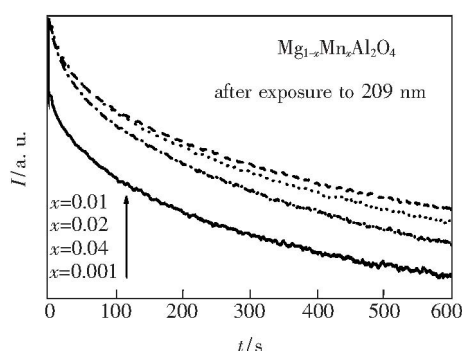


图5 $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 样品余辉衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 209 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$)

Fig. 5 Afterglow intensity decay curves of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 209 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$)

浓度较高时,陷阱被填充数达到饱和,导致余辉强度随 Mn^{2+} 浓度增加而增强最后饱和。另一方面,当基质被激发时,产生的电子空穴对数量不变,与 Mn^{2+} 的数量无关。但随 Mn^{2+} 浓度增加,与 Mn^{2+} 中心再复合的几率增大,导致陷阱被填充数逐渐减少,余辉变弱。以上两个过程的叠加导致余辉强度随 Mn^{2+} 浓度增加先增强后减弱,存在最大值。在本工作中, Mn^{2+} 浓度增加到 0.01 时余辉最强。当继续增加 Mn^{2+} 浓度时,余辉减弱。

当 Mn^{2+} 掺杂浓度 $x > 0.01$ 时,可以看到随着 Mn^{2+} 浓度增加,衰减速率变快,这也佐证了由于陷阱周围的发光中心越多,电荷从陷阱中释放之后的再被陷阱俘获的几率越小,陷阱的清空速率越大,余辉衰减速度变快。对于 Mn^{2+} 掺杂浓度 $x = 0.001, 0.01, 0.02, 0.04$, 他们的余辉时间(衰减到起始强度 10% 所用时间)分别是 131, 116, 91, 74 s。

4 结 论

采用高温固相法合成了不同 Mn^{2+} 掺杂量的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品。XRD 结果表明, Mn^{2+} 的掺入并没有显著影响物相的形成。从样品的发射光谱来看,其发射峰位于 520 nm,属于绿色发光,是来自于 Mn^{2+} 在四面体格位上的 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 跃迁。209 nm 紫外光激发样品产生余辉,是由于 Mn^{2+} 的电荷迁移跃迁使 Mn^{2+} 的基态电子被激发到导带,从而被 MgAl_2O_4 基质固有缺陷中心所俘获,从而产生余辉。从样品的余辉衰减来看, Mn^{2+} 掺杂量为 0.01 时最佳。

参 考 文 献:

- [1] Jia D, Yen W M. Enhanced center afterglow in MgAl_2O_4 by doping with Ce^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 2003, **101** (1-2): 115-121.
- [2] Gritsyna V T, Kazrinov Yu G, Kobayakov A, et al. Defects and radiation induced electronic processes in magnesium aluminate spinel of different compositions [J]. *Radiate Effects in Solids*, 2002, **157** (6): 659-663.
- [3] Ayana Tomita, Tokushi Sato, Kensuke Tanaka, et al. Luminescence channels of manganese-doped spinel [J]. *J. Lumin.*, 2004, **109** (1): 19-24.
- [4] Singh Vijay, Chakradhar R P S, Rao J L, et al. Synthesis, characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped MgAl_2O_4 phosphors [J]. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180** (7): 2067-2074.
- [5] Wang Jing, Wang Shubin, Su Qiang. Synthesis, photoluminescence and thermostimulated-luminescence properties of novel red long-lasting phosphorescent materials $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}$ and Ga) [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14** (16): 2569-2574.
- [6] Lin Lin, Yin Min, Shi Chaoshu, et al. Luminescence properties of a new red long-lasting phosphor: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **455** (1-2): 327-330.

- [7] Ibarra A , M J de Castro. Thermoluminescence in MgAl_2O_4 X-ray irradiated at 90 K [J]. *J. Phys. Chem. Solids* ,1992 ,
53(9) : 1191-1198.
- [8] Lorincz A , Puma M , James F J , *et al.* Thermally stimulated processes involving defects in γ - and X-irradiated spinel
(MgAl_2O_4) [J]. *J. Appl. Phys.* ,1982 ,53(2) : 927-932.

Synthesis and Luminescent Properties of Green Long-lasting Phosphorescent Materials $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

ZHANG Yan^{1,2} , ZHONG Rui-xia³ , ZHANG Xia¹ , REN Xin-guang¹ ,
HAO Zhen-dong¹ , ZHANG Jia-hua¹

(1. Laboratory of Excited State Processes , Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics ,
Chinese Academy of Science , Changchun 130033 , China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China;

3. Northeastern University at Qinhuangdao , Qinhuangdao 066400 , China)

Abstract: Green long persistent phosphors of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ were synthesized at high temperature under weak reductive atmosphere. The XRD pattern of the sample shown that the product is the simple MgAl_2O_4 phase. Photoluminescence (PL) excitation and emission , long-lasting phosphorescent (LLP) emission , decay curves , and thermostimulated-luminescence (TSL) spectra were used to characterize the powder phosphor. The sample emits green LLP emission at about 520 nm [$\text{Mn}^{2+}-^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$] when excited by 209 nm. There are two ways of excitation energy: (1) Mn^{2+} ions is excited directly under UV excitation between 279 nm and 451 nm , resulting in green photoluminescence; (2) For 209 nm excitation , Mn^{2+} ions' charge transfer transition exists , so the electrons from the Mn^{2+} ground state $^6\text{A}_1$ are excited to the conduction band (CB) . On one hand , the electrons in the CB can relax to the excited states of Mn^{2+} through nonradiative processes , and then is green emission followed. On the other hand , some of the electrons in the CB can also be trapped in the electron traps , and then released at high temperature , then turned to the excited states of Mn^{2+} through nonradiative processes , leading to the phenomenon of green LLP of Mn^{2+} . The possible mechanism for this phenomenon of green LLP of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ is also investigated based on the experimental results.

Key words: long-lasting; trap; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A