

文章编号: 1000-7032(2011)11-1139-04

MgAl₂O₄:Mn²⁺ 绿色荧光粉的合成与光学性质

焦学琛^{1,2}, 郝振东¹, 张 霞¹, 张家骅^{1*}

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

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用高温固相反应法制备了一系列 MgAl₂O₄:xMn²⁺。在 450 nm 的蓝光激发下, 观察到了 Mn²⁺ 的 ⁴T₁→⁶A₁ 跃迁的绿色发光, 发射光在 x=10% 时达到最大值。研究表明, 在 x>10% 之后, 材料的发光强度没有明显减弱。发光强度的减弱是由于 Mn²⁺ 导致的缺陷增多引起的。缺陷态与 Mn²⁺ 对于蓝色激发光进行竞争, 并且对 520 nm 的发射光有再吸收过程。温度升高后的发光增强也被观察到。通过变温漫反射谱研究, 我们认为这与充当电子陷阱的缺陷态在高温下内部电子被热激发有关。

关 键 词: 浓度猝灭效应; 热猝灭效应; MgAl₂O₄:Mn²⁺; 蓝光激发; 能量转换

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113211.1139

1 引 言

由于高熔点、良好的化学稳定性、高机械强度、低介电常数、可以改变光学带隙等特点, MgAl₂O₄ 作为发光基质得到了广泛的研究。最近, 由于高功率可调谐固体激光器的实现, 越来越多的研究组对 Ti、Mn、Ni 等离子在 MgAl₂O₄ 基质中的光学性质展开了研究。但是, 尚很少有人针对固态照明(SSL)对 MgAl₂O₄:Mn²⁺ 展开系统研究^[1-4]。随着蓝光 InGaN 芯片的大规模商品化, 开发针对于 InGaN 的 450 nm 蓝光激发的能量转换荧光粉具有越来越大的实际意义。因为 Mn²⁺ 在 MgAl₂O₄ 基质中的激发峰正好位于 450 nm, 所以 MgAl₂O₄:Mn²⁺ 成为了一种非常有前景的能量转换荧光粉。

MgAl₂O₄ 具有尖晶石结构, 属于立方晶系, 面心立方点阵, 晶胞共有 96 个阳离子格位, 分为 64 个四面体格位和 32 个八面体格位。8 个 Mg²⁺ 占据四面体格位的 1/8, 16 个 Al³⁺ 占据八面体格位的 1/2。大量未被占据的阳离子格位会引起阳离子的颠倒, 从而产生缺陷^[5]。对于 Mn²⁺ 在 MgAl₂O₄ 基质中的光学性质, 大部分的

研究集中于长余辉发光^[6]、光激活发光^[7-8]、中子辐射改性^[9]等。我们主要针对 Mn²⁺ 在 MgAl₂O₄ 基质中的光致发光来展开研究。

2 实 验

样品以 Mg(OH)₂·4MgCO₃·6H₂O、Al₂O₃、MnCO₃ 为原料, 并添加 5% 的 H₃BO₃ 为助溶剂。按照一定的化学剂量比将原料准确称量, 并置于玛瑙研钵中研磨均匀。之后将混合均匀的原料放入刚玉坩埚中, 于 1350℃ 的还原气氛下灼烧 4 h, 冷却至室温后取出, 再次研磨即可得到粉末样品。样品晶体结构用 X 射线衍射仪(XRD Rigaku D/M AX-2500 V)进行表征。室温下的激发光谱、发射光谱以及漫反射光谱在 Hitachi F-4500 荧光分光光度计上进行测量, 变温环境由自制的加热系统提供。在发光动力学测量中, 以 Nd-YAG 的三次谐波(355 nm)作为激发光源, 荧光信号由 Tektronix 数字示波器记录。

3 结果与讨论

3.1 样品的晶体结构

图 1 为 MgAl₂O₄ 与 MgAl₂O₄:Mn²⁺ 的 X 射线衍

收稿日期: 2011-07-18; 修订日期: 2011-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(10834006, 10904141, 10904140); 国家科技部项目(2010AA03A404); 吉林省科技发展计划项目(20090134, 20090524); 中国科学院创新项目资助

作者简介: 焦学琛(1987-), 男, 河北保定人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: cionpjxc@126.com, Tel: (0431) 86178875

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

射(XRD)谱图,所有的衍射峰位置和强度都可以和 MgAl_2O_4 的标准 PDF 卡片(JCPDS 86-2258)吻合,这表明我们成功制备了 MgAl_2O_4 ,而且即使 Mn^{2+} 的摩尔分数高达 20% 也没有引起新相的形成。

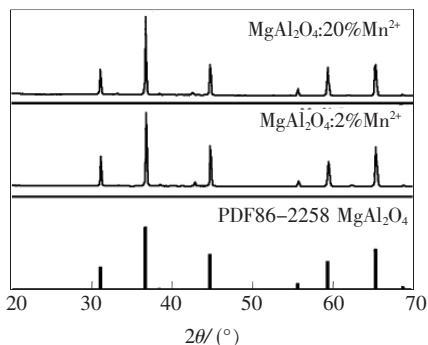


图 1 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 谱图以及 MgAl_2O_4 的标准 XRD 卡片

Fig. 1 XRD patterns of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ and standard data of MgAl_2O_4 for reference

3.2 样品的光致发光研究

图 2 为 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 在室温下的光致发光 (PL) 与激发 (PLE) 光谱。520 nm 处的发射带为 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁。材料的激发谱有一系列的激发峰,其中有一个激发峰位于 450 nm 处,这正好与商用 InGaN 芯片的蓝光发射峰吻合。从发射光谱我们发现,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,发射谱带发生红移并且伴随着半高宽的展宽。红移现象是由于 $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 对的产生而导致的。从图 2 中可以看到,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,发光强度逐渐增强并且在 $x = 10\%$ 时达到最大值,再增加 Mn^{2+} 浓度则发光开始减弱。这通常被解释为浓度猝灭效应。浓度猝灭会导致发光寿命的快速变短,为了说明这一点,我们对样品进行了发光寿命的测量,如图 3 所示。我们发现发光寿命随着 x 的增加缓慢变短,这将导致发光强度正比于 $x\tau$,其中 x 为 Mn^{2+} 浓度, τ 为发光寿命,从而可以计算出发光强度的大小。图 4 是 Mn^{2+} 发光强度的计算值与实验值的对比。很明显,只有当 $x < 6\%$ 时,计算值才与实验值吻合;当 $x \geq 6\%$ 时,计算值明显高于实验值。这说明一定有其他因素导致了 Mn^{2+} 发光的减弱。

为了寻找发光减弱的其他因素,我们对材料进行了一系列的漫反射谱研究。如图 5 所示,在 425 nm 与 450 nm 两处激发峰位存在两个明显的吸收峰,这两个吸收峰与 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$ (${}^4\text{G}$)、

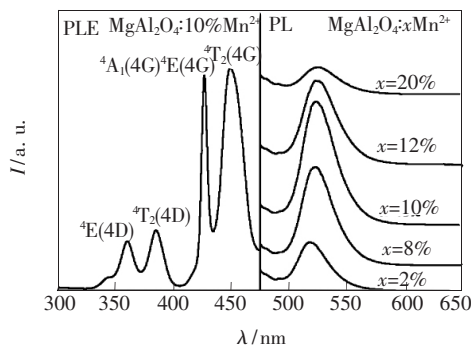


图 2 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱(监测 520 nm 的发射光)和发射光谱(450 nm 激发下)

Fig. 2 Excitation monitoring at 520 nm and emission upon 450 nm excitation of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$

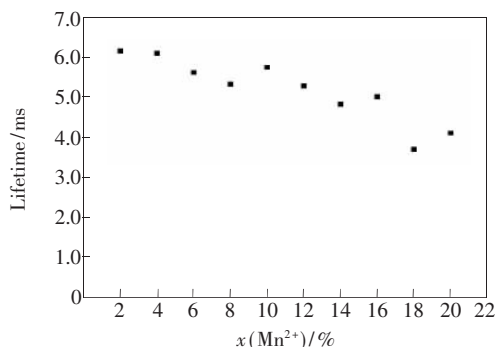


图 3 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 的发光寿命随 Mn^{2+} 摩尔分数的变化

Fig. 3 Dependence of lifetimes of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ on Mn^{2+} mole fractions

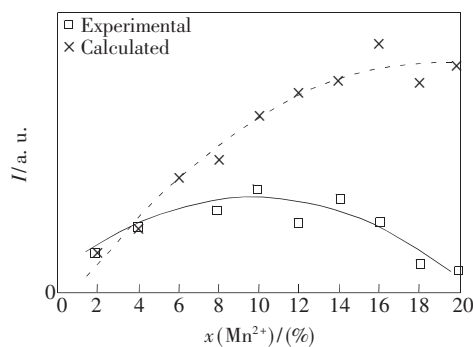


图 4 最大亮度随 Mn^{2+} 摩尔分数的变化

Fig. 4 A plot of maximum photoluminescence intensity versus Mn^{2+} mole fraction in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$

${}^4\text{E}({}^4\text{G})$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ 跃迁相吻合。另外,在整个可见光区域存在一个非常宽的吸收带,在接近紫外光区这个吸收带甚至比 Mn^{2+} 的吸收峰还要强。我们认为这个宽的吸收带是由于 Mn^{2+} 掺杂所引起的缺陷导致的。吸收带与 Mn^{2+} 的吸收峰都随着掺杂浓度的增大而增加。由此可见,缺陷

态与 Mn^{2+} 之间会对 450 nm 的激发光的吸收产生竞争; 另外, 缺陷态对于 520 nm 的绿光吸收导致了发射光的再吸收现象。总的来说, 缺陷态是导致发光亮度减弱的另一个原因。

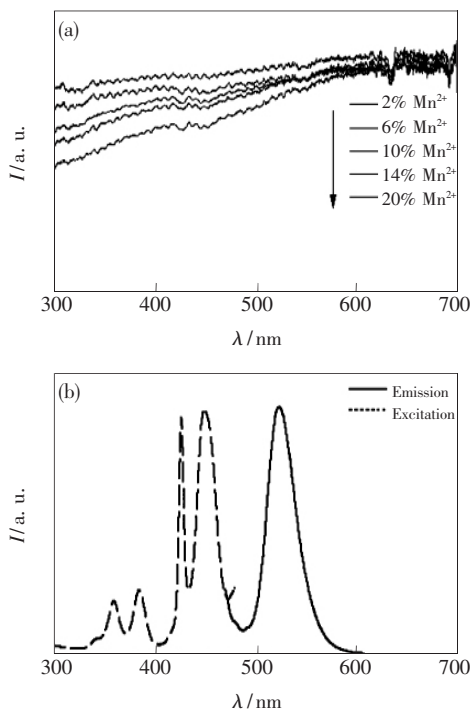


图 5 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 的漫反射谱 (a) 以及激发光谱和发射光谱 (b)

Fig. 5 Diffuse reflection of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ (a), emission and excitation of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:10\%\text{Mn}^{2+}$ (b).

3.3 光致发光的温度特性

图 6 给出了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 光致发光谱随温度变化的情况。从图中可以看出, 随着温度的升高, 最大发光亮度也在提高。为了解释这一现象, 我们对材料进行了从 300 ~ 500 K 的变温漫反射谱测量, 如图 7 所示。我们发现缺陷态对可见光的吸收随着温度的升高而减弱, 这意味着缺陷态与 Mn^{2+} 对于激发光的吸收竞争以及缺陷态对于 520 nm 的发射光的再吸收过程都减弱。另一个亟待解决的问题是: 为什么缺陷态对可见光的吸收会在高温时减弱。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 是一种长余辉材料, 缺陷在这种材料中承担一种电子陷阱的角色^[10]。在常温时, 陷阱内部的电子会产生光吸收。在高温时, 陷阱内部的电子会被热激发, 从而减弱对可见光的吸收。从图 6 可见, Mn^{2+} 的最大亮度在 440 K 时突然增大, 说明在 440 K 时陷阱内部的电子被大量热激活。

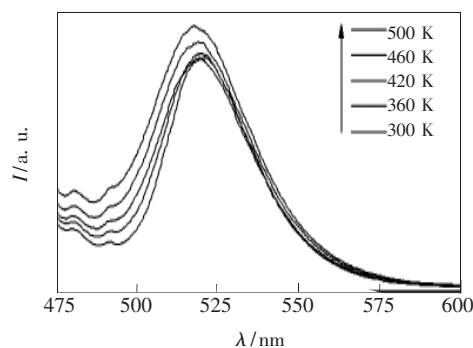


图 6 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:10\%\text{Mn}^{2+}$ 的发光光谱随温度的变化, 温度范围为 300 ~ 500 K。

Fig. 6 Temperature dependent photoluminescence measurement of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:10\%\text{Mn}^{2+}$. The temperature range is from 300 K to 500 K.

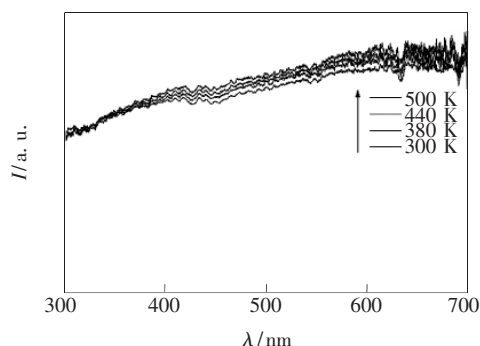


图 7 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:10\%\text{Mn}^{2+}$ 的变温漫反射谱, 温度范围为 300 ~ 500 K。

Fig. 7 Diffuse reflection spectra of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:10\%\text{Mn}^{2+}$ for temperature in the range of 300 ~ 500 K.

4 结 论

系统地研究了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的浓度猝灭效应和热猝灭效应。材料在 $x = 10\%$ 时达到最大发光亮度, 如此高的最优掺杂浓度意味着激发光可以被更有效地吸收从而抑制 LED 中的光漏现象。不同于大多数其他的荧光粉, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 在高温时发光强度不降反升, 它的热稳定性优于商用的 YAG 荧光粉。对于为什么 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 在 $x = 10\%$ 时达到最大亮度, 我们给出了全新的解释。以往, 我们认为浓度猝灭效应是导致发光材料发光亮度减弱的唯一因素。通过我们的工作发现, 缺陷态与 Mn^{2+} 对于激发光的吸收竞争以及缺陷态对于 520 nm 的再吸收过程是另外的两个导致发光减弱的因素。与商用 InGaN 蓝光发射匹配的激发峰、良好的化学稳定性、弱的浓度猝灭和温度猝灭效应使 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 成为一种很有应用前景的能量转换荧光粉。

参 考 文 献:

- [1] Hanamura E , Katabe Y , Takashima H , *et al.* Optical properties of transition-metal doped spinel [J]. *J. Opt. Phys. Mater.* , 2003 , **12**(4) : 467-473.
- [2] Tomita A , Sato T , Tanaka K , *et al.* Luminescence channels of manganese-doped spinel [J]. *J. Lumin.* , 2004 , **109**(1) : 19-24.
- [3] Clausen R , Petermann K. Mn^{2+} as a potential solid-state laser ion [J]. *IEEE. J. Quantum Electron.* , 1988 , **24**(6) : 1114-1117.
- [4] Petermann K , Clausen R , Heumann E , *et al.* Time resolved excited state absorption of Mn^{2+} [J]. *Opt. Commun.* , 1989 , **70**(6) : 483-486.
- [5] Kurt S E , John W M. Structure of spinel [J]. *J. Am. Ceram. Soc.* , 1999 , **82**(12) : 3279-92.
- [6] Jia D , Yen M W. Enhanced VK^{3+} center afterglow in MgAl_2O_4 by doping with Ce^{3+} [J]. *J. Lumin.* , 2003 , **101**(1-2) : 115-121.
- [7] Yoshimura M E , Yukihiro G E. Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel [J]. *Radiat. Meas.* , 2006 , **41**(2) : 163-169.
- [8] Yoshimura M E , Yukihiro G E. Optically stimulated luminescence: Searching for new dosimetric materials [J]. *Nucl. Instrum. Methods* , 2006 , **250**(1-2) : 337-341.
- [9] Ibarra A , Bravo D , Garcia A M , *et al.* Dose dependence of neutron irradiation effects on MgAl_2O_4 spinels [J]. *J. Nucl. Mater.* , 1998 , **258-263**(2) : 1902-1907.
- [10] Lorincz A , Puma M , James F J. Cutaneous vascular response to exercise and acute hypoxia [J]. *J. Appl. Phys.* , 1982 , **53**(4) : 927-932.
- [11] Tamura T , Setomoto T , Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation [J]. *J. Lumin.* , 2000 , **87-89**: 1180-1182.

Fabrication and Optical Properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

JIAO Xue-chen^{1,2} , HAO Zhen-dong¹ , ZHANG Xia¹ , 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 Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract: $\text{MgAl}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ phosphors with various Mn^{2+} mole fraction x has been synthesized by high temperature solid-state reaction method. Upon blue excitation at 450 nm , the green emission band at 520 nm of Mn^{2+} reaches the maximal intensity at $x = 10\%$. Our study indicates that there is no considerable concentration quenching for x higher than 10% . The decrease of luminescence for $x > 10\%$ is due to more defects generated by Mn^{2+} introduction. The defects compete with Mn^{2+} for excitation absorption and also re-absorb luminescence of Mn^{2+} . The temperature induced luminescence enhancement has been observed. The result is well explained in connect with the defects acting as traps basing on diffuse reflection spectra at different temperatures.

Key words: concentration quenching; thermal quenching; MgAl_2O_4 ; blue excitation; energy conversion

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855H

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113211.1139

Received date: 2011-07-18