

深红色 $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ 荧光粉的合成与发光性质

彭玲玲 曹仕秀 赵聪 刘碧桃 韩涛 李凤 黎小敏

Preparation of $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ deep red phosphor and their optical properties

Peng Ling-Ling Cao Shi-Xiu Zhao Cong Liu Bi-Tao Han Tao Li Feng Li Xiao-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 187801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180778

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180778>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CaAlSiN₃:Eu²⁺ 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能](#)

CaAlSiN₃:Eu²⁺ red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties

物理学报.2016, 65(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207801>

[Eu³⁺ 掺杂 CaMoO₄ 微米荧光粉发光性质的研究](#)

Luminescence properties of Eu³⁺ doped CaMoO₄ micron phosphors

物理学报.2015, 64(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107803>

[Ca₂Si\(O_{4-x}N_x\):Eu²⁺ 绿色荧光粉的制备及其发光性能](#)

Preparation and luminescent properties of Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺ green-emitting phosphors

物理学报.2014, 63(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197801>

[用锥光纤微球研究 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺氟氧玻璃陶瓷的发光特性](#)

Luminescent properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass ceramic microsphere with the tapered fiber-microsphere coupling system

物理学报.2014, 63(12): 127802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127802>

[自组装银膜增强 8-羟基喹啉铝 \(Alq₃\) 光致发光的实验和理论研究](#)

Experimental and theoretical study of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) photoluminescence enhanced by self-assembled silver films

物理学报.2014, 63(8): 087802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087802>

深红色 $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ 荧光粉的合成与发光性质*

彭玲玲[†] 曹仕秀 赵聪 刘碧桃 韩涛 李凤 黎小敏

(重庆文理学院新材料技术研究院, 重庆 402160)

(2018年4月23日收到; 2018年6月20日收到修改稿)

采用高温固相法在空气气氛中合成了新型 $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ 深红色荧光粉. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和荧光光谱仪表征荧光粉的晶体结构和形貌, 并分析了发光性质, 讨论了掺杂不同浓度 Mn^{4+} 和过量 Mg^{2+} 对样品发光强度的影响. 结果表明, 在 300 nm 波长激发下样品发射 652 nm 波长的红光, 归因于 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}_g-{}^4\text{A}_{2g}$ 跃迁, Mn^{4+} 的最佳掺杂浓度为 0.14%. 采用 Blasse 公式计算了 $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ 之间能量传递的临界距离, 讨论了可能的能量传递过程和引起浓度淬灭的原因, 采用 Tanabe-Sugano 能级图从理论上计算和分析了 Mn^{4+} 的 d^3 电子构型的晶体场强度大小. 过量 Mg^{2+} 可以提高荧光粉的发光强度, 同时导致了荧光寿命的缩短, 荧光衰减曲线呈单指数变化. 探讨了过量 Mg^{2+} 增强发光强度的机理, 阐述了深红色荧光粉 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 发光效率提高的原因.

关键词: 发光二极管, 深红色荧光粉, MgAl_2O_4 , 光学性质

PACS: 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.67.20180778

1 引言

白光发光二极管 (light emitting diode, LED) 具有环保、节能、体积小和寿命长等优点, 用蓝光芯片激发黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) 制备的双基色的白光 LED 灯是目前的主流技术 [1,2], 该技术的优点是转换效率高且成本低, 但其缺点是 LED 灯显色指数 (color rendering index, CRI) 低、相关色温 (correlated color temperature, CCT) 高. 为了改善双基色的白光 LED 灯存在的不足, 三基色的白光 LED 灯也被广泛地研究和制备, 如用紫外或近紫外芯片激发红、蓝、绿三种混合荧光粉. 这种三基色的白光 LED 灯可以通过红色或橙色荧光粉的加入量来调节 CCT 和 CRI, 满足人们的需要 [3-5]. 但是这些红色荧光粉大部分是以三价稀土离子为发光中心, 在紫外和蓝光区域主要是比较尖

的吸收峰, 这使得其应用范围受到限制 [6-8], 因此急需寻找新型的红色荧光粉. Mn 具有丰富的价态和良好的光学性能, Mn^{4+} 的 $3d^3$ 电子结构倾向于六配位八面体环境, Mn^{4+} 在六配位主体中能呈现有效的红光发射且易被近紫外和蓝光激发 [9,10], 已引起人们广泛关注. Mn^{4+} 激活的氟化物是一种深红色发射荧光材料 [11,12], 广泛作为多基色节能荧光光源的深红色组分, 以提高 CRI. 但其遇水易潮解, 导致其稳定性能较差而无法用到白光 LED 中, 因此近年来用 Mn^{4+} 激活的新型氧化物深红色发射材料的研究受到研究者的广泛关注 [13,14]. 在六配位情况下, Mn^{4+} 的半径 (0.0533 nm) 和 Al^{3+} 的半径 (0.0535 nm) 相似, 因此氧密堆形成六配位环境的铝酸盐基质被认为是研究 Mn^{4+} 发光的合适基质 [15,16]. 尖晶石型铝酸盐呈 O 原子立方密堆结构, Al 原子都处于氧八面体环境中, 这类结构

* 国家自然科学基金 (批准号: 51302330)、重庆市前沿与应用基础研究计划 (批准号: cstc2015jcyjA50013, cstc2016shmszx20002, cstc2017jcyjA1821)、重庆市教委科学技术研究项目 (批准号: KJ1501132, KJ1711272) 和重庆市中青年骨干教师项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: pengll08@126.com

的铝酸盐为研究 Mn^{4+} 激活的光学材料提供了合适的基质, 但尚无 Mn^{4+} 掺杂尖晶石型铝酸盐的报道. 因此, 本文首先采用高温固相法制备了深红色 $Mg_{1+y}Al_{2-x}O_4:xMn^{4+}$, yMg^{2+} (MAO) 荧光粉, 并研究了 Mn^{4+} 在尖晶石型铝酸盐 $MgAl_2O_4$ 结构中的发光性质; 然后依据铝酸盐结构的特征对 Mn^{4+} 的光谱性质做了简单的研究与讨论, 添加过量 Mg^{2+} 增强了荧光粉的发射强度, 并对发光增强原因进行了探索. 本文研究结果为白光LED用红色荧光粉的制备及光谱分析提供参考.

2 实验

采用高温固相法制备样品, 原料为 $MgCO_3$ (AR), Al_2O_3 , MnO_2 (AR). 首先, 根据化学计量比称取以上原料, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀; 然后, 在空气气氛下, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 6 h 后随炉冷却, 研磨后得到 MAO ($x = 0.06\%—0.26\%$, $y = 0—0.2\%$) 系列样品.

采用 DX 型 X 射线衍射仪 (XRD, 辐射源为 Cu 靶 K_{α} , 40 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ—80^\circ$) 测定样品的晶体结构. 采用 Quanta 250 扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司) 观察样品的颗粒形貌、粒径. 采用日立 F-7000 型荧光分光光度计测试样品的激发光谱和发射光谱. 采用 FLS-920T 光谱仪测试样品的荧光寿命. 采用 Cary5000 型吸收光谱仪测试样品的反射光谱.

3 结果与讨论

$MgAl_2O_4$ 为尖晶石结构 (见图 1), 属于立方晶系, 空间群是 $Fd3m[227]$. 在该结构中 O 占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 格位, Wyckoff 位置 32e; 部分 Al 占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 格位, Wyckoff 位置 16d; Mg 占据 $(1/8, 1/8, 1/8)$ 格位, Wyckoff 位置 8a. 初级晶胞中, O 原子按立方密堆排列, Mg 原子占据 $1/8$ 的四面体间隙, Al 原子占据 $1/2$ 八面体间隙. 一个 O 原子与三个 Al 原子和一个 Mg 原子相连, 三个 $[AlO_6]$ 八面体与一个 $[MgO_4]$ 四面体共顶相连, 每两个 $[AlO_6]$ 八面体共棱相连.

图 2 为 MAO 样品掺杂不同浓度 Mn^{4+} 和过量 Mg^{2+} 的 XRD 图谱. 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 6 h 后得到的

粉体的 XRD 与 $MgAl_2O_4$ 的标准卡 (JCPDS#21-1152) 一致, 表明所有样品中只有 $MgAl_2O_4$ 纯相, 这是因为 Mn^{4+} 的掺杂量比较小, 仅有 0.14%, 因此掺杂后对基质晶体结构没有产生影响, 而且 Al^{3+} 和 Mn^{4+} 半径相差不大, 分别为 0.53 \AA 和 0.58 \AA . Mn^{4+} 在 $[AlO_6]$ 八面体中占据 Al^{3+} 的位置, 当 Mn^{4+} 替代 Al^{3+} 时, 没有造成较大的晶格变形.

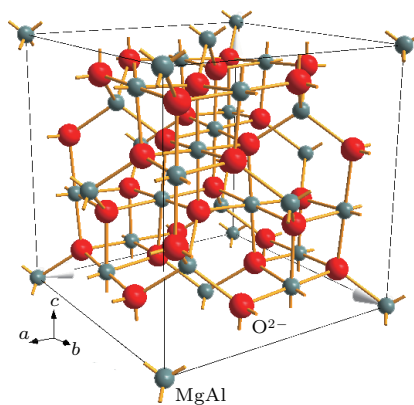


图 1 $MgAl_2O_4$ 尖晶石的结构

Fig. 1. Structure of spinel $MgAl_2O_4$.

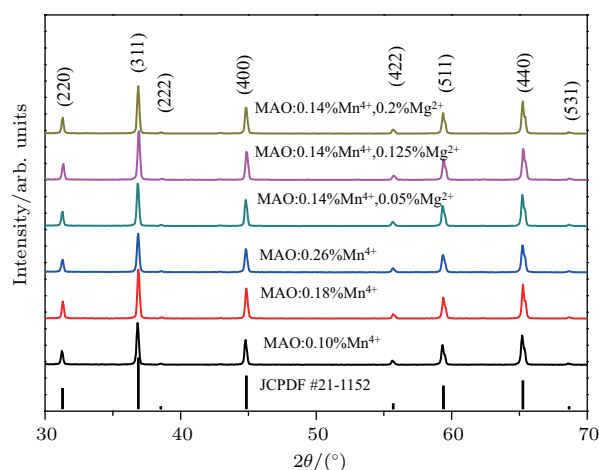


图 2 过量 Mg^{2+} 和不同浓度 Mn^{4+} 掺杂 $MgAl_2O_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of $MgAl_2O_4$ with different concentration Mn^{4+} and excess Mg^{2+} .

图 3 显示了 $MgAl_2O_4:Mn^{4+}$ 荧光粉的 SEM 照片, 从图中可以观察到样品形貌主要是片状结构, 颗粒表面光滑, 粒径大小在 $1—3\text{ }\mu\text{m}$ 之间.

图 4 为单掺杂 Mn^{4+} 和 $0.1\%Mg^{2+}$ 的 $MgAl_2O_4$ 样品的反射光谱图 (图中 CT 表示电荷迁移带). 从图 4 可以看出, 样品在 $200—600\text{ nm}$ 有三个明显的反射峰, $250—320\text{ nm}$ 明显的反射峰是由 $Mn^{4+}-O^{2-}$ 电荷迁移带引起的, $320—380\text{ nm}$ 处较弱的吸收峰归因于 Mn^{4+} 的 ${}^4A_{2g}—{}^4T_{2g}$ 跃迁, 450 nm 处

较宽的吸收峰也归因于此类跃迁。Mg²⁺ 过量之后, 三个位置的反射峰强度明显降低, 这说明过量的Mg²⁺ 有利于降低MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ 对入射光的反射, 从而增加了光吸收, 提升了荧光粉对入射光响应的强度。

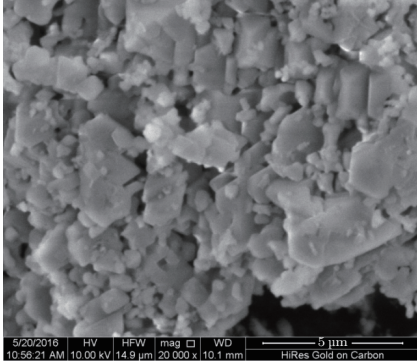


图3 在空气中1400 °C 烧结6 h 荧光粉MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ 的SEM照片

Fig. 3. SEM image of MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ phosphors annealed at 1400 °C for 6 h in air.

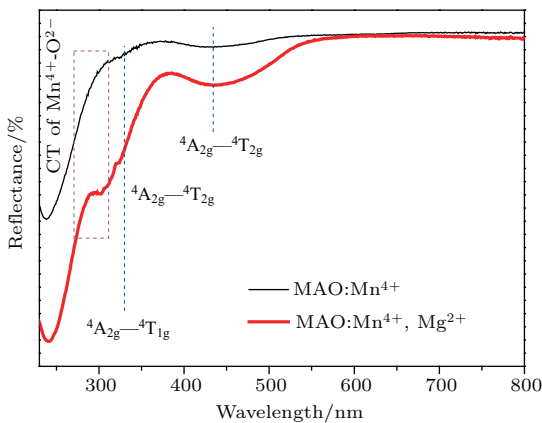


图4 MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺ 和MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺, 0.1Mg²⁺ 荧光粉的反射光谱图

Fig. 4. Reflection spectra of MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺ and MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺, 0.1Mg²⁺ phosphors.

图5所示为不同浓度Mn⁴⁺ 掺杂的MgAl₂O₄ 系列样品的激发和发射光谱图(图中λ_{ex} 为激发波长, λ_{em} 为监控波长)。由图5所示激发光谱可以看出, 样品的激发带主要位于290, 368 和438 nm, 分别对应于Mn⁴⁺-O²⁻ 电荷迁移带和Mn⁴⁺ 的⁴A_{2g}-⁴T_{2g} 电子跃迁, 这些激发光谱表明MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ 荧光粉可以被紫外(310—380 nm)、近紫外(380—420 nm) 和蓝光(420—480 nm) 的芯片激发。从图5还可以看出, 在300 nm 波长激发下, 样品发射峰位于652 nm, 由于Mn⁴⁺ 半径与Al³⁺ 半径十分接近, Mn⁴⁺ 进入基质

的Al³⁺ 晶格位置。根据MgAl₂O₄ 的晶相, Al³⁺ 与周围O 原子是八面体六配位环境, 因此Mn⁴⁺ 与周围O²⁻ 也形成六配位环境。

从图5还可以看出, 样品的发射峰强度随着Mn⁴⁺ 浓度的增加先提高, 这是因为Mn⁴⁺ 取代Al³⁺ 时, 首先是单独的离子取代形成孤立的Mn⁴⁺ 发光中心, 所以发光强度提高。而当Mn⁴⁺ 的浓度再增加时(超过0.14%), 电荷匹配不平衡程度增加, 为了补偿电荷平衡, 在MAO 结构中Mn⁴⁺ 会通过俘获间隙位置的O²⁻ 而形成Mn⁴⁺-Mn⁴⁺-O²⁻ 离子簇^[17], 取代相邻位置的Al³⁺-Al³⁺ 离子对(如图7 所示), 这在一定程度上降低了孤立的Mn⁴⁺ 数量, 同时Mn⁴⁺-Mn⁴⁺ 之间的交互作用引起的无辐射跃迁也增加, 从而明显降低Mn⁴⁺ 的发光效率, 引起浓度猝灭。从图5 的插图可以看出, MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ 红色荧光粉颜色在无紫外光照时显示灰白色, 在365 nm 波长的紫外光灯照射下呈现明显鲜红色。在室温300 nm 波长激发下其相应的色坐标值为(0.7256, 0.2854)。

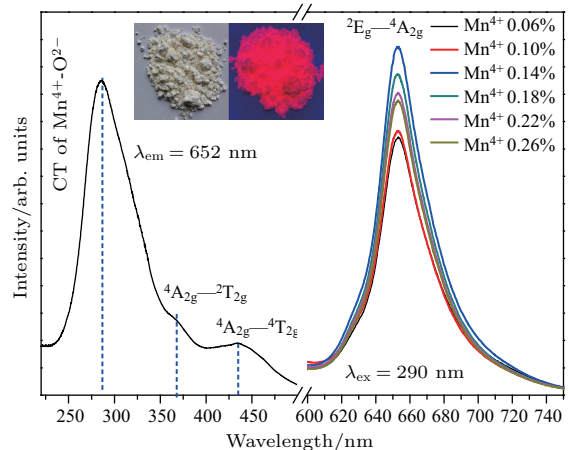


图5 MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺ 荧光粉的激发与发射光谱图(插图 为MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺ 荧光粉在白天(左) 和紫外灯(右) 下的照片)

Fig. 5. Photoluminescence-excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of MgAl₂O₄:0.14%Mn⁴⁺ phosphors (Inset: photographs of phosphors under day light lamp (left) and 365 nm ultraviolet lamp (right)).

离子间的能量传递主要有电多极相互作用和交换相互作用两大类型, 电多极相互作用的有效距离比交换相互作用的有效距离更长。在电多极相互作用的情况下, 能量传递可以发生在相隔距离为几纳米的离子之间, 而交换相互作用的有效作用距离只有几个埃。引起浓度猝灭的原因可通过计算能量传递的临界距离来估计, 即浓度猝灭发生时发光

中心之间的平均距离. 假设 Mn^{4+} 全部存在于基质晶格 $MgAl_2O_4$ 中, 当掺杂的临界浓度为 0.14% 时, Mn^{4+} 之间能量传递的临界距离可以通过 Blasse 公式计算:

$$R_c \approx 2R = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

式中 R_c 为对应临界距离, R 为相邻两个 Mn^{4+} 之间的距离, V 为晶胞体积, X_c 为浓度淬灭点, N 为单位晶胞中掺杂离子可占据的位置数. 通过实验分析得到 V, X_c 和 N ($528.12 \text{ \AA}^3, 0.0014 \text{ mol}, 2$), 计算得到在尖晶石结构 $MgAl_2O_4$ 中能量传递临界距离为 52.15 \AA , 因此能量传递过程可能为交叉弛豫, 引起浓度淬灭的原因是电多级交互作用.

图 6 为加入过量 Mg^{2+} 后 $MgAl_2O_4:Mn^{4+}$ 系列样品的激发和发射光谱图, 激发光谱图表明样品的激发带位于 290, 368 和 438 nm, 分别对应于 $Mn^{4+}-O^{2-}$ 电荷迁移带及 Mn^{4+} 的自旋禁戒和自旋允许 ${}^4A_{2g}-{}^4T_{2g}$ 电子跃迁. 由图 6 可知, 样品发射 600—700 nm 的红色光, 对应于 Mn^{4+} 的最低激发态 2E_2 能级到基态 4A_2 的跃迁. 一般而言, 当 Mn^{4+} 位于八面体中心时, 由于 $3d^3$ 电子的振动模式不同, 其发射是由几个明显的尖锐 R 线和斯托克斯 (反斯托克斯) 伴峰组成; 而在本文实验结果中, 样品的发射峰是明显不对称的宽带峰, 这在其他 Mn^{4+} 掺杂的铝酸盐中也很少见 [18], 这是因为 $MgAl_2O_4$ 尖晶石结构中, Mg/Al 仅为 1/2, 远远小于其他 Mn^{4+} 掺杂的氧化物 [19,20], 所以在 Mn^{4+} 和 Al^{3+} 占据八面体位置时, 八面体角落的位置占据概率会被相邻的原子格位所影响, $Mg^{2+}-O^{2-}$ 和 $Al^{3+}-O^{2-}$ 之间的交叉弛豫会相互影响, 相应的原子重叠概率会增加, 导致了其化学键强度和电子云重排效应的增加, 因此出现了较宽的带状发射峰, 与其他报道类似 [18].

从以上分析结果可知, 单掺 Mn^{4+} 时其浓度越高, 形成的 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 离子对越多, 电荷匹配越不平衡, 而 Mn^{4+} 的发光都是来源于孤立的 Mn^{4+} . 为了降低过多的 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 离子对引起的电荷不匹配并且不引入杂质, 尝试了通过添加过量 Mg^{2+} 的方式降低电荷不匹配和增加孤立的 Mn^{4+} 发光中心, 发射光谱图 (图 6) 表明该方法取得了较好的效果, 样品的发射峰强度随着 Mg^{2+} 含量的增加而提高, 当 Mg^{2+} 的浓度达到 0.175% 时, 发光强度最高, 然后出现了降低.

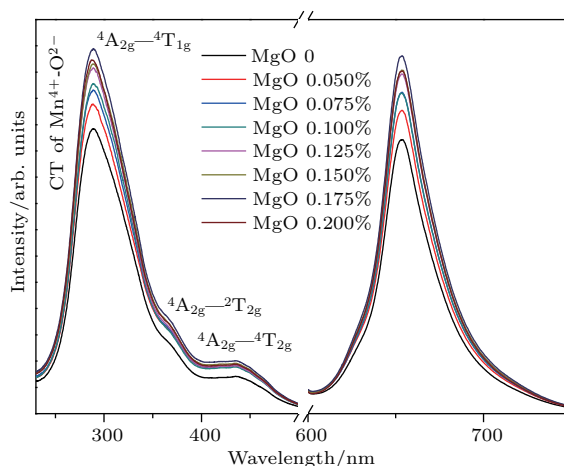


图 6 $MgAl_2O_4:0.14\%Mn^{4+}, yMg^{2+}$ ($y = 0-0.2\%$) 荧光粉的激发与发射光谱图

Fig. 6. Photoluminescence-excitation and photoluminescence spectra of $MgAl_2O_4:0.14\%Mn^{4+}, yMg^{2+}$ ($y = 0-0.2\%$) phosphors.

图 7 为单掺杂 Mn^{4+} 和含过量 Mg^{2+} 时 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 离子对的形成过程和电荷补偿机理图, 加入过量 Mg^{2+} 后, 多余的 Mg^{2+} 倾向于占据 Al^{3+} 位置从而形成了 $Mn^{4+}-Mg^{2+}$ 离子对, 降低了高浓度 Mn^{4+} 下 MAO 结构内部的电荷不平衡并减少了 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 离子对引起的无辐射交叉弛豫, 使得 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 转化为孤立的 Mn^{4+} , 提高了发光效率, 而当加入过多的 Mg^{2+} 后, 存在 $Mn^{4+}-Mg^{2+}$ 离子对和 $Mn^{4+}-Mn^{4+}-O^{2-}$ 离子簇之间的竞争 [17], 因此存在 Mg^{2+} 的最佳量 (0.175%).

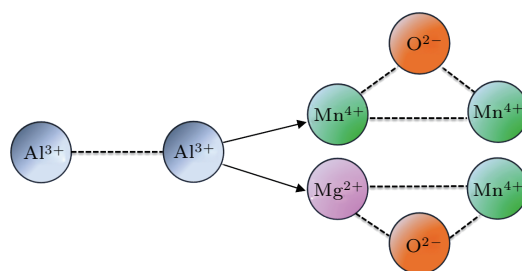


图 7 掺杂 Mg^{2+} 后 $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ 离子对转化成孤立 Mn^{4+} 的示意图

Fig. 7. Schematic of $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ ion pairs transformed into isolated Mn^{4+} with charge compensation by doping Mg^{2+} ions.

Mn^{4+} 在八面体配位环境中的能级通过 Tanabe-Sugano 能级图表示 (见图 8), 采用 Mn^{4+} 的 ${}^4A_{2g}-{}^4T_{2g}$ (22831 cm^{-1} (438 nm)) 跃迁和能隙值 E 计算 Mn^{4+} 的晶体场强度 D_q 为

$$10D_q = E({}^4A_{2g}-{}^4T_{2g}). \quad (2)$$

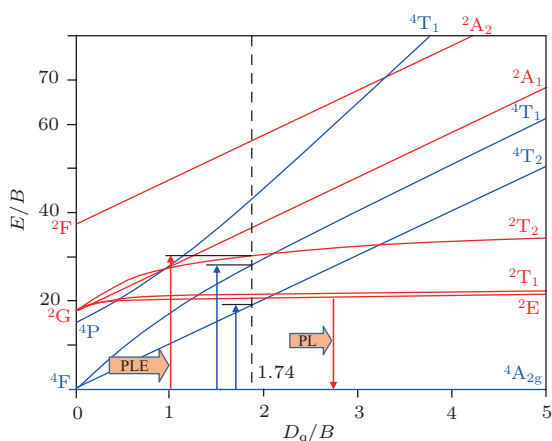


图8 Mn^{4+} 的 Tanabe-Sugano 能级图及 MAO 的发光过程

Fig. 8. Tanabe-Sugano energy level diagram of Mn^{4+} in the octahedron and the emission process of MAO.

由于 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (33483 cm^{-1} (290 nm)) 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 激发峰的位置相差 10652 cm^{-1} , Racah 参数 B 可以通过下式计算:

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(\xi - 8)}{\xi^2 - 10\xi}. \quad (3)$$

参数 ξ 依据各个跃迁峰的位置采用下式得到

$$\xi = \frac{E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}) - E({}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g})}{D_q}. \quad (4)$$

根据发射峰的位置, Racah 参数 C 依据 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 跃迁即发射光谱的位置 (652 nm, 15337 cm^{-1}) 通过下式得到

$$\frac{E({}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g})}{B} - 7.9 = \frac{3.05C}{B} - \frac{1.8B}{D_q}. \quad (5)$$

最后, 得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 基质中 D_q , B 和 C 的数值分别为 2283 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 22073 cm^{-1} , D_q/B 为 1.74 小于 2.2 说明 Mn^{4+} 在 MgAl_2O_4 基质中处于较弱的晶体场环境. 根据 Tanabe-Sugano 能级图, d^3 电子构型中 ${}^2\text{E}_g$ 能级是独立于晶体场的, 其能量随晶体场强度的变化并没有明显的改变^[16]. Mn^{4+} 的发射主要依赖于电子云重排效应, 而电子云重排效应高度依赖于 Mn^{4+} 和配体间波函数重叠. Mn^{4+} 在 MgAl_2O_4 尖晶石中的发光过程如下: Mn^{4+} 的自由离子态位于基态 ${}^4\text{F}$, ${}^4\text{F}$ 基态一般发生能级劈裂成基态 ${}^4\text{A}_2$ 及激发态 ${}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 电子跃迁是自旋允许的跃迁, 而 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 跃迁相对较弱, 因此, 激发态中 Mn^{4+} 的电子跃迁均归属于允许的跃迁, 650 nm 处的发射对应于 Mn^{4+} 的最低激发态 ${}^2\text{E}_2$ 能级到基态 ${}^4\text{A}_2$ 的跃迁. 除此之外, 在具有 $3d^3$ 电子结构

Mn^{4+} 的八面体场中, 其自旋允许的跃迁还有非常强的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的配体到金属的电荷转移跃迁, 该跃迁与图 4 中的电荷迁移带相符合.

图 9 为室温下 MAO 样品的衰减曲线, 监控波长为 652 nm, 激发波长为 300 nm, 荧光衰减时间 t 通过下式拟合:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-(t/\tau)} + A_1, \quad (6)$$

式中 I_t 为 t 时刻的荧光强度; I_0 为初始荧光强度; τ 为衰减时间; A_1 为常数. 计算得到 MAO 荧光粉的衰减曲线呈单指数形式, Mg^{2+} 不过量和过量情况下的衰减时间分别为 0.672 和 0.604 ms, 证明了过量的 Mg^{2+} 可降低 Mn^{4+} 之间的无辐射跃迁.

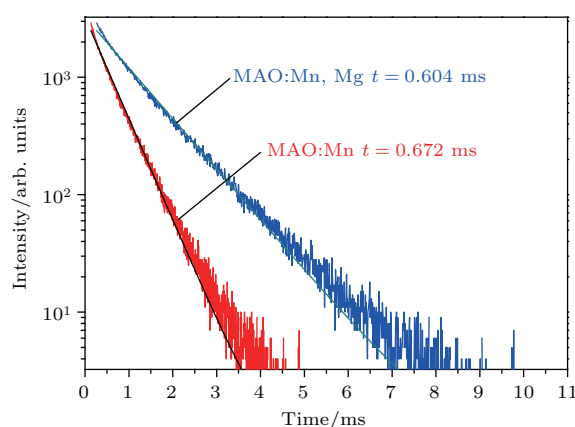


图9 MAO 荧光粉的衰减曲线

Fig. 9. Decay curves of MAO phosphors.

4 结 论

本文利用高温固相法在空气气氛中合成了尖晶石型 MAO 深红色荧光粉. 在 300 nm 波长激发下, 其主发射峰位是 652 nm 波长为中心的带状峰, 对应于 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 跃迁. 样品的激发带主要位于 290, 368 和 438 nm, 分别对应于 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ 电荷迁移带和 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 电子跃迁, 这些激发光谱表明 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉可以被紫外、近紫外和蓝光的芯片所激发. 采用 Blasse 公式计算并证明了能量传递过程是交叉弛豫, 过量的 Mg^{2+} 可提高荧光粉的发光强度, 同时降低荧光寿命. 采用晶体场理论证明了 Mn^{4+} 处于弱晶体场环境. 讨论了过量的 Mg^{2+} 对样品发光强度的影响. 结果表明: 加入过量的 Mg^{2+} 后形成的 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 离子对使得 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 离子对转化为孤立的 Mn^{4+} , 降低了 MgAl_2O_4 结构内部的电荷不平衡, 并减少

了 Mn^{4+} - Mn^{4+} 离子对引起的无辐射交叉弛豫, 从而有效提高了荧光粉 MAO 的发光强度, 该新型荧光粉对于解决目前 LED 红粉的缺乏和 Mn^{4+} 为发光中心荧光材料的发光机理提供了一种借鉴和参考.

参考文献

- [1] Wang L, Zhang X, Hao Z, Luo Y, Zhang L, Zhong R, Zhang J 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** F68
- [2] Yeh C W, Chen W T, Liu R S, Hu S F, Sheu H S, Chen J M, Hintzen H T 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14108
- [3] Wang Y R, Liu X H, Niu P F, Jing L D, Zhao W R 2017 *J. Lumin.* **184** 1
- [4] Pust P, Weiler V, Hecht C, Tücks A, Wochnik A S, Henß A K, Wiechert D, Scheu C, Schmidt P J, Schnick W 2014 *Nat. Mater.* **13** 891
- [5] Pavitra E, Raju G S R, Yu J S 2014 *J. Alloys Compd.* **592** 157
- [6] Wang L L, Noh H M, Moon B K, Park S H, Kim K H, Shi J S, Jeong J H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 15517
- [7] Xu X H, Zhang W F, Yang D C, Lu W, Qiu J B, Yu S F 2016 *Adv. Mater.* **28** 8045
- [8] Zhao C, Meng Q Y, Sun W J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 107803 (in Chinese) [赵聪, 孟庆裕, 孙文军 2015 物理学报 **64** 107803]
- [9] Brik M G, Srivastava A M 2013 *J. Lumin.* **133** 69
- [10] Du M H 2015 *J. Lumin.* **157** 69
- [11] Shao Q Y, Wang L, Song L, Dong Y, Liang C, He J H, Jiang J Q 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 221
- [12] Lee M J, Song Y H, Song Y L, Han G S, Jung H S, Yoon D H 2015 *Mater. Lett.* **141** 27
- [13] Medić M M, Brik M G, Dražić G, Antić Ž M, Lojpur V M, Dramićanin M D 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 724
- [14] Fu A J, Zhou C Y, Chen Q, Lu Z Z, Huang T J, Wang H, Zhou L Y 2017 *Ceram. Int.* **43** 6353
- [15] Xu W, Chen D Q, Yuan S, Zhou Y, Li S C 2017 *Chem. Eng. J.* **317** 854
- [16] Wang B, Lin H, Xu J, Chen H, Wang Y 2014 *ACS Appl. Mater. Inter* **6** 22905
- [17] Pan Y X, Liu G K 2011 *J. Lumin.* **131** 465
- [18] Cao R P, Luo W J, Xu H D, Luo Z Y, Hu Q L, Fu T, Peng D D 2016 *Opt. Mater.* **53** 169
- [19] Xu Y D, Wang D, Wang L, Ding N, Shi M, Zhong J G, Qi S 2013 *J. Alloys Compd.* **550** 226
- [20] Wang B, Lin H, Huang F, Xu J, Chen H, Lin Z B, Wang Y S 2016 *Chem. Mater.* **28** 3515

Preparation of $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ deep red phosphor and their optical properties*

Peng Ling-Ling[†] Cao Shi-Xiu Zhao Cong Liu Bi-Tao Han Tao Li Feng Li Xiao-Min

(Research Institute for New Materials Technology, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

(Received 23 April 2018; revised manuscript received 20 June 2018)

Abstract

Exploration of efficient deep red phosphor based on non-rare-earth ion activated oxide is of great practical value in the field of phosphors converted white light-emitting diode lighting. A spinel $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ phosphor with deep red emission is synthesized by a solid-state reaction route. The crystal structure and morphology are characterized by powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The luminescent performance is characterized by fluorescence spectrophotometer and fluorescence decay curves. The results demonstrate that the synthesized phosphor shows that two excited spectrum bands centered at 290 nm and 438 nm cover a broad spectral region from 220 nm to 500 nm due to the $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}$ charge transfer band and the ${}^4\text{A}_2\text{-}{}^4\text{T}_1$ and ${}^4\text{T}_2$ transitions of Mn^{4+} ions. Upon excitation at 300 nm, a strong, narrow red emission band is observed between 600 and 700 nm peaked at 652 nm as a result of the spin-forbidden ${}^2\text{E}_g\text{-}{}^4\text{A}_{2g}$ electron transition of Mn^{4+} . The corresponding chromaticity coordinate is (0.7256, 0.2854). Additionally, the concentration quenching of Mn^{4+} in the MgAl_2O_4 host is evaluated in detail, which indicates that the optimum doping concentration of Mn^{4+} is experimentally determined to be 0.14 mol%. The critical distance is calculated to be 52.15 Å according to the Blasse equation, which elucidates that the concentration quenching mechanism is consequently very likely to be induced by the multipole-multipole interaction. The crystal field strength (D_q) and the Racah parameters (B and C) are estimated to evaluate the nephelauxetic effect of Mn^{4+} suffered in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ host lattice. Luminous mechanism is explained by Tanabe-Sugano energy level diagram of Mn^{4+} ion. The ratio of Dq/B equals 1.74, indicating that Mn^{4+} ions experience a weak crystal field in the MgAl_2O_4 host and emission peak energy of ${}^2\text{E}_g\text{-}{}^4\text{A}_{2g}$ transition is dependent on the nephelauxetic effect. The red emission intensity of $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ increases on account of excess Mg^{2+} which would compensate for the local charge balance surrounding Mn^{4+} ions, furthermore, lead the $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ pairs connected with interstitial O^{2-} to transform into isolated Mn^{4+} ions, and thus eliminating energy transfer and enhancing the luminescence efficiency effectively. The decay times of two time-dependent curves of $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ are 0.672 ms and 0.604 ms, and each entire decay curve could be well-fitted to single-exponential, confirming that there is only a single Mn^{4+} ion luminescence center. The decay time of Mn^{4+} luminescence is prolonged with the increase of Mg^{2+} content, indicating that excitation energy transfer and non-radiative relaxation between $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ pairs decrease, the reason is that photoexcitation energy can be temporarily stored in the trapping centers induced by excess positive charges. These results imply that Mn^{4+} doped $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+}$, $y\text{Mg}^{2+}$ is a promising candidate of deep-red phosphors for near-UV and blue light emitting diodes. These findings in the paper would be beneficial not only to developing a low-cost and safe strategy to produce high-efficient Mn^{4+} activated luminescent materials for white light emitting diodes, but also to providing a new insight into improving the photoluminescence properties of Mn^{4+} .

Keywords: light emitting diode, deep red phosphor, MgAl_2O_4 , optical properties

PACS: 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.67.20180778

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51302330), the Chongqing Natural Science Foundation, China (Grant Nos. cstc2015jcyjA50013, cstc2016shmszx20002, cstc2017jcyjA1821), the Science and Technology Research Foundation of the Education Commission of Chongqing City, China (Grant Nos. KJ1501132, KJ1711272), and the Funding Scheme for Youth Backbone Teachers of Universities in Chongqing, China.

[†] Corresponding author. E-mail: pengll08@126.com