

# Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 共掺杂的 MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Ca, Sr, Ba) 的发光性质及能量传递\*

钟瑞霞<sup>1)†</sup> 张家骅<sup>2)</sup> 李明亚<sup>1)</sup> 王晓强<sup>1)</sup>

1) (东北大学秦皇岛分校材料科学与工程系, 秦皇岛 066004)

2) (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, 长春 130033)

(2011年8月24日收到; 2011年10月24日收到修改稿)

三基色荧光粉中, 红色荧光粉性能较差. 为获得性能优良的红色荧光粉, 本文采用高温固相法合成了 Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 单掺杂及共掺杂的碱土金属多铝酸盐 MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Ca, Sr, Ba) 发光体. 实验表明, 在以上三种基质中均存在 Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 的能量传递, 利用能量传递可以有效地将 Eu<sup>2+</sup> 的蓝光或绿光转换为红光. 三种碱土金属多铝酸盐基质的晶体结构相似, 但 Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 发光受晶体场影响, 导致在不同的基质中 Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 间能量传递效率不同. 通过光谱分析及能量传递效率计算发现, 相同掺杂浓度下, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中 Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 的能量传递效率最高, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 次之, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 最低. 红光转换率在 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中最高.

关键词: MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, 能量传递

PACS: 78.55.Hx

## 1 引言

发光材料可应用于平板显示器、无汞灯、X射线成像等<sup>[1-3]</sup> 诸多领域, 其中三基色照明及显示以其高发光效率和高显色指数被越来越多的研究者所关注. 在三基色荧光粉中, 蓝色、绿色荧光粉性能较好<sup>[4,5]</sup>, 基本满足实用要求. 然而红色荧光粉相对于蓝色、绿色荧光粉性能较差<sup>[6]</sup>, 寻找和开发红色荧光粉已经成为三基色照明与显示的一项迫切任务. 为此, 有研究者提出利用能量传递将性能较好的蓝色、绿色荧光粉的发光部分或全部转换为红色的发光, 进而获得与蓝色、绿色荧光粉性能一样优异的红色荧光粉.

碱土金属多铝酸盐 MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> : Eu<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba) 由于具有较高的量子效率、较好的热稳定性、使用寿命长和抗老化性, 以及在紫外光区有较强的吸收等优点, 在诸多领域中已经得到了广泛的应用<sup>[7-10]</sup>. 为获得红色荧光材料, 在碱土金属多铝酸盐 MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> : Eu<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba) 中共掺

杂 Cr<sup>3+</sup>, 可以利用 Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 的能量传递成功将 Eu<sup>2+</sup> 的蓝色或绿色的发光部分转换为 Cr<sup>3+</sup> 的红色发光<sup>[11,12]</sup>.

碱土金属多铝酸盐 MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Ca, Sr, Ba) 结构相似, 都属于立方晶相, 具有 P6<sub>3</sub>/mmc 空间点群结构, 但在以上三种基质中 Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 能量传递效率及红光转换率不尽相同. 为进一步比较这三种基质中, Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 间能量传递效率及红光转换率, 本文采用传统的高温固相法合成了 Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 单掺杂及共掺杂的 MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Ca, Sr, Ba) 样品, 讨论了具有 P6<sub>3</sub>/mmc 空间点群结构的 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中 Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 的能量传递, 并在此基础上计算了每种基质中 Eu<sup>2+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 能量传递效率及红光转换率.

## 2 实验

样品采用高温固相法合成, 按一定的物质的量比例称取以下原料: CaCO<sub>3</sub> (分析纯) (或 SrCO<sub>3</sub> 或 BaCO<sub>3</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (分析纯), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯

\* 河北省自然科学基金青年基金 (批准号: A2010001379) 和东北大学基本科研业务费 (批准号: N110423001, N110823001) 资助的课题.

† E-mail: zhongruixialiu@yahoo.com.cn

度为 99.99%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (光谱纯) 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (分析纯), 将原料在玛瑙研钵中研磨均匀, 装入刚玉坩埚中, 置于高温炉中, 在碳的还原气氛下, 烧结 4 h. 合成 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 所需温度为 1550 °C, 合成 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 所需温度为 1350 °C, 合成 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 所需温度为 1500 °C. 所得产物为白色多晶粉末.

晶体结构采用日本 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪测定, 所用阳极金属为 Cu 靶, X 射线波长为 0.154178 nm, 阳极电压为 40 kV. 激发和发射光谱用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪测定, 用 Xe 灯作为光源. 荧光寿命测试以四倍频 Nd: YAG (266 nm) 脉冲激光为光源, 用 Tektronic TDS 3052 型数字示波器进行信号测试.

### 3 结果与讨论

图 1 分别为合成的 Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 共掺杂样品 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图. 在图 1(a) 中通过与 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 标准卡 (JCPDS NO. 38-0470), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准卡 (JCPDS No. 88-0826) 比较发现, 合成的样品主要为 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 相, 同时含有少量的未反应的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 如图 1(b) 所示, 在 1350 °C 下合成的样品为纯相 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. 在图 1(c) 中, 通过与 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 标准卡 (JCPDS No. 26-0135)、BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 标准卡 (JCPDS No. 17-0306) 比较发现, 合成的样品主要相为 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, 同时生成了少量的 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相. 出现混相的原因是由于生成 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 和 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 纯相所需的温度过高, 而实验室所能达到的合成温度偏低. 由于合成的样品中少量杂相不影响下文的分析, 因此为了方便, 我们将合成的 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混相记为 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 相, 合成的 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 与 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的混相记为 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 相. 以上合成的 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 均属于六方晶相, 具有 P6<sub>3</sub>/mmc 空间点群结构. MAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Ca, Sr, Ba) 晶体的每个晶胞中含有 64 个原子, 其中 2 个 M 原子 (M = Ca, Sr, Ba), 24 个 Al 原子, 38 个 O 原子. 所有的 Al 原子中共有 5 个不同的 Al<sup>3+</sup> 位, 分别为三个不同的六配位 Al (1), Al (4), Al (5) 位, 一个四配位 Al(3) 位, 一个五配位 Al (2) 位. Al (3) 离子和周围四个 O<sup>2-</sup> 构成一个四配位的 C<sub>3v</sub> 点群对称结构. 其中掺杂离子 Eu<sup>2+</sup> 取代 M<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba), Cr<sup>3+</sup> 取代 Al<sup>3+</sup> 并优先取代六配位 Al

(1), Al (4), Al (5) 位 [13].

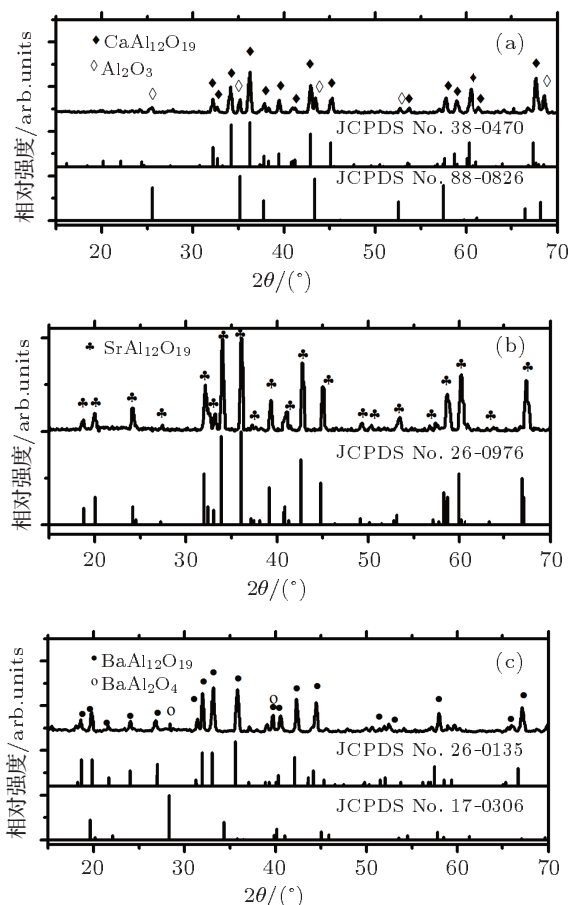


图 1 合成的 Eu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 共掺杂样品 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的 XRD 谱图 (a) CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; (b) SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; (c) BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

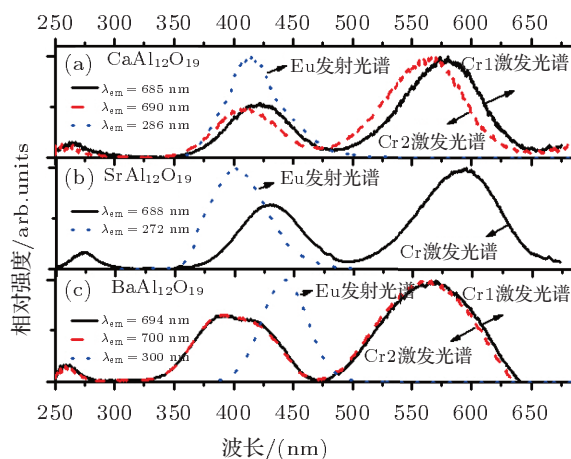


图 2 基质 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中单掺杂 Eu<sup>2+</sup> 的发射光谱和单掺杂 Cr<sup>3+</sup> 的激发光谱 (a) CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; (b) SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; (c) BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

图 2 分别是在基质 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中单掺杂 Eu<sup>2+</sup> 的发射光谱和单掺杂 Cr<sup>3+</sup> 的激发光谱. 由图 2(a) 可见, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:

$\text{Eu}^{2+}$  的发射谱 (激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 286 \text{ nm}$ ) 为峰值位于  $415 \text{ nm}$  的宽带状光谱, 由  $\text{Eu}^{2+}$  的激发态  $4f5d$  向基态  $8S_{7/2}$  的能级跃迁形成. 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中, 存在两种  $\text{Cr}^{3+}$  格位, 发射峰位分别位于  $685$  和  $690 \text{ nm}$  (发射光谱将在图 4 中给出), 分别命名为 Cr1 发光中心和 Cr2 发光中心, 图 2(a) 给出了这两个不同格位  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱. Cr1 和 Cr2 激发光谱均由三个宽带组成, 分别属于  $\text{Cr}^{3+}$  的电荷迁移带、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  跃迁以及  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  跃迁. Cr1 的三个激发峰值分别位于  $266$ ,  $422$  和  $581 \text{ nm}$ , 而 Cr2 的三个激发峰值分别位于  $260$ ,  $408$  和  $564 \text{ nm}$ . 由于合成的  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  样品中含有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 当  $\text{Cr}^{3+}$  进入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格中, 其激发光谱与  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中 Cr2 完全相同. 但是  $\text{Eu}^{2+}$  无法进入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格中, 因此在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基质中不存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 所以少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混相对于在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中研究  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递不会造成影响, 可以忽略. 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中情况类似, 如图 2(b) 所示, 光谱中出现的  $\text{Eu}^{2+}$  的带状发射峰峰值位于  $400 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$ ). 从  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$  中的激发光谱 (监测波长  $\lambda_{\text{em}} = 688 \text{ nm}$ ) 可以看出, 其主要由三个带组成, 即位于紫外区的微弱电荷迁移带, 峰值位于  $427 \text{ nm}$  的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  的吸收带以及峰值位于  $588 \text{ nm}$  的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  的吸收带. 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中的光谱如图 2(c) 所示,  $\text{Eu}^{2+}$  的发射峰位于  $442 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ ). 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中, 同样存在两种  $\text{Cr}^{3+}$  格位, 发射峰位分别位于  $694$  和  $700 \text{ nm}$  (发射光谱将在图 4 中给出), 也将其分别命名为 Cr1 发光中心和 Cr2 发光中心. 图 2(c) 给出了这两个不同格位  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱, 这两个光谱几乎完全重叠, 由三个宽带吸收峰组成, 峰值分别位于  $260$ ,  $393$  和  $565 \text{ nm}$ . 由于合成样品温度偏低, 合成的  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中含有少量的  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  混相. 根据文献 [11], 在  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  中不存在  $\text{AlO}_6$  的八面体结构, 即使  $\text{Cr}^{3+}$  进入  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  中, 也不会存在  $\text{Cr}^{3+}$  的发射峰, 所以在  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  中不能发生  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 因此对于在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中研究  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 混相  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  不会造成干扰, 可以忽略. 在  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 基质中, 满足共振能量传递的必要条件为  $\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱与  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱有交叠, 从图 2 中可以清楚地看到, 无论在哪种基质中,  $\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱与  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱都有交叠, 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_9$

基质中, 交叠部分最大. 因此, 可以推测, 在三种基质中都可能发生  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 而且在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_9$  基质中这种能量传递可能最有效.

图 3 为碱土金属多铝酸盐  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中  $\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  共掺杂样品中  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱与单掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  和单掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  样品激发光谱的比较. 由图 3(a) 可见, 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中, 单掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  时, 无论是 Cr1 还是 Cr2, 其在紫外光区的电荷迁移带吸收都非常弱. 当共掺杂  $\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  时, Cr1 和 Cr2 在紫外光区吸收都明显增强, Cr1 发光中心增强更加明显. 通过与  $\text{Eu}^{2+}$  激发光谱对比 ( $\lambda_{\text{em}} = 415 \text{ nm}$ ), 发现  $\text{Cr}^{3+}$  激发光谱在紫外光区部分与  $\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱非常相似, 即在  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱中存在来自于  $\text{Eu}^{2+}$  的吸收, 这说明在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递. 同时观察到 Cr1 的激发光谱中来自  $\text{Eu}^{2+}$  的吸收强度比 Cr2 强很多, 这说明  $\text{Eu}^{2+}$  向 Cr1 中心传

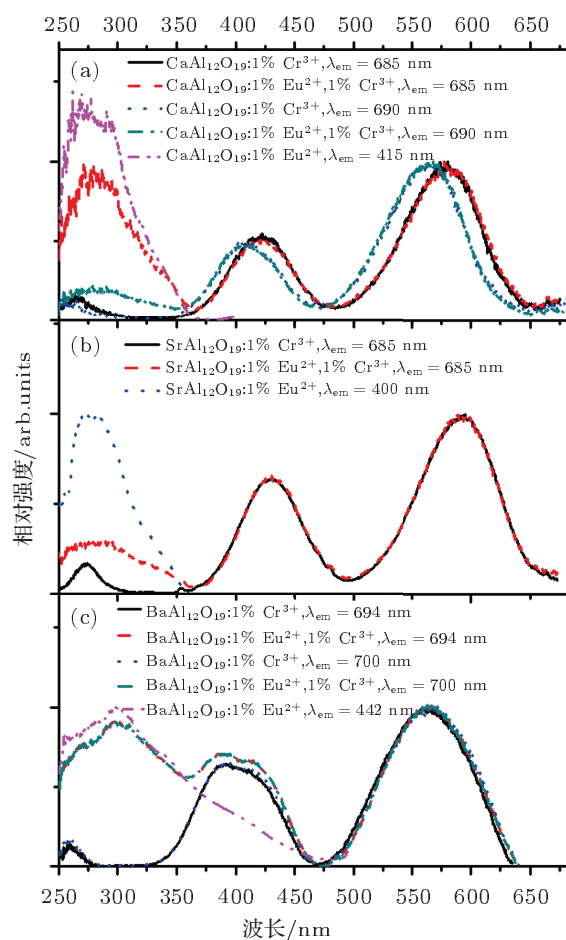


图3 碱土金属多铝酸盐  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中  $\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  共掺杂样品中  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱与单掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  和单掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  样品激发光谱的比较 (a)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ; (b)  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ; (c)  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$

递能量比 Cr2 中心更有效. 图 3(b) 中同样可以观察到  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  共掺杂样品中  $\text{Cr}^{3+}$  的激发光谱中出现了来自于  $\text{Eu}^{2+}$  的紫外吸收, 说明在该基质中也存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递. 图 3(c) 中, 无论是在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中单掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  还是共掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ , Cr1 和 Cr2 的激发光谱几乎重叠, 在共掺杂的样品中也出现了来自  $\text{Eu}^{2+}$  的紫外吸收, 说明在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 并且  $\text{Eu}^{2+}$  向 Cr1 和 Cr2 传递能量的效率也几乎相同. 综合以上结果, 若在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中, Cr1 中心数目较 Cr2 中心占优势, 则可以推测,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递效率在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中最高, 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中次之, 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中最低.

图 4 为  $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$  紫外光激发下的  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ):  $1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ ) 的发射光谱, 以  $\text{Eu}^{2+}$  的发射强度进行归一化. 从图 3 中不难看出, 在  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 基质中,  $300 \text{ nm}$  的紫外吸收来自于  $\text{Eu}^{2+}$ , 因此在  $300 \text{ nm}$  紫外光激发下, 只能直接激发  $\text{Eu}^{2+}$  而不能激发  $\text{Cr}^{3+}$ . 但是在该波长激发下的  $\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  共掺杂的样品中, 不仅观察到了来自于  $\text{Eu}^{2+} f \rightarrow d$  跃迁的宽带发射, 还观察到了来自于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的锐线红色发光峰, 这再一次证明了在  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 三种基质中确实存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递. 其中, 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中, 来自于  $\text{Cr}^{3+}$  的红色发光峰由两个峰组成, 其中较强的位于  $685 \text{ nm}$ , 相对弱一些的位于  $690 \text{ nm}$ , 分别对应该基质中两种不同  $\text{Cr}^{3+}$  的发光中心 Cr1 和 Cr2. 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中,  $\text{Cr}^{3+}$  的红色发光峰只有一个, 位于  $688 \text{ nm}$ . 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中, 同样存在 Cr1 和 Cr2 两种不同格位的  $\text{Cr}^{3+}$ , 其发射峰分别位于  $694$  和  $700 \text{ nm}$ . 从图 4 中可以看到, 随着  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Cr}^{3+}$  的发射强度逐渐增加. 即在  $\text{Eu}^{2+}$  浓度不变的情况下, 激发  $\text{Eu}^{2+}$  时,  $\text{Cr}^{3+}$  的发射强度随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的增加而增加. 因此, 进一步证明了在  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的基质中存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 而且随着  $\text{Cr}^{3+}$  的增加,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递更有效. 这是因为能量传递与  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  之间的距离有关. 随着  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Cr}^{3+}$  之间的距离减小,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  更容易传递能量, 所以能量传递效率增加. 实际上, 在合成  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  样品时, 由于合成温度偏

低, 合成的样品为  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  和  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  的混相. 当  $\text{Eu}^{2+}$  进入  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  格位中, 根据文献 [14—16], 其发射峰位于  $495 \text{ nm}$ , 因此, 在图 4(c) 中,  $\text{Eu}^{2+}$  的宽带发射由两个峰组成, 主峰位于  $442 \text{ nm}$ , 来自于  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中  $\text{Eu}^{2+}$  的  $f \rightarrow d$  跃迁发射, 而另一个肩峰位于  $495 \text{ nm}$ , 来自于  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  中  $\text{Eu}^{2+}$  的  $f \rightarrow d$  跃迁发射. 由于合成样品条件完全相同, 因此可以认为所合成的样品中  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  和  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  的比例相同, 并且进入到两相的  $\text{Eu}^{2+}$  浓度比例也保持不变. 由于  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  中只存在  $\text{AlO}_4$  结构, 而不存在  $\text{AlO}_6$  结构, 当  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  进入  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  晶格中, 不会出现位于红色光区  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的锐线发光峰, 所以在  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  晶格中不能发生  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  有效能量传递. 当以  $442 \text{ nm}$  的  $\text{Eu}^{2+}$  发射峰归一化, 由于  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  晶格中不存在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 所以随着  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加,  $495 \text{ nm}$  的  $\text{Eu}^{2+}$  发射峰从图 4 中看起来逐渐增强, 实际上其绝对强度保持不变.

从图 2 和图 4 的  $\text{Cr}^{3+}$  激发和发射光谱中可以看到, 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  中仅出现一种格位  $\text{Cr}^{3+}$ , 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  及  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中分别存在两种不同格位的  $\text{Cr}^{3+}$ . 而图 1 中的 XRD 谱图显示  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 晶格结构相同. 之所以会出现以上结果, 可能是由于  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 晶体中本身存在三个不同的六配位 Al (1), Al (4), Al (5) 位, 当  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  将占据以上三种八面体格位. 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  中三种八面体场场强几乎相同, 因此当  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  后, 在光谱上只能看到一种  $\text{Cr}^{3+}$  的发射, 可以将处于相同晶体场场强的 Cr 看作是同种格位. 而在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  及  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中其中两个格位的晶体场场强相同, 另外一个格位的晶体场场强与之不同, 体现在光谱中是处于两种不同格位的  $\text{Cr}^{3+}$ .

为了分析能量传递效率随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的变化关系, 在  $M\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:1\% \text{Eu}^{2+}, x\% \text{Cr}^{3+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ ) 的体系中分别测试并得到了  $\text{Eu}^{2+}$  荧光衰减曲线, 如图 5 所示. 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}, \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}, \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中分别监测  $\text{Eu}^{2+}$  在  $415, 400$  和  $442 \text{ nm}$  处的荧光衰减, 激发光源均采用四倍频 Nd: YAG(266 nm) 脉冲激光. 如果给体  $\rightarrow$  受体间的能量传递速率大于给体之间的扩散速率, 给体离子的荧光寿命衰减将偏离单指数形式 [17,18], 如图 5 所示. 因此根据 Inokuti-Hirayama 模型 [19], 给体离子的荧光寿命采用下式

拟合得到较合理:

$$\tau = \frac{1}{I_0} \int_0^{\infty} I(t) dt, \quad (1)$$

其中  $I_0$  为  $t = 0$  时的荧光初始强度. 由 (1) 式计算得到  $MAl_{12}O_{19}:1\% Eu^{2+}, x\% Cr^{3+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba; x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ ) 的体系中  $Eu^{2+}$  的荧光寿命, 分别列于图 5 的内插图中.

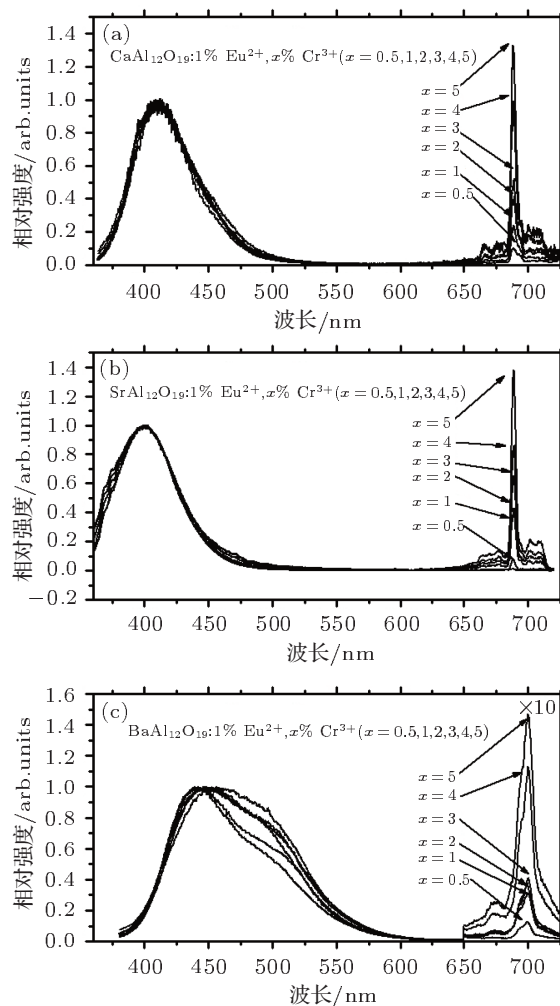


图 4  $\lambda_{ex} = 300$  nm 紫外光激发下  $MAl_{12}O_{19}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ):1%  $Eu^{2+}, x\% Cr^{3+}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ ) 的发射光谱, 光谱强度以  $Eu^{2+}$  的发射强度进行归一化 (a)  $CaAl_{12}O_{19}$ ; (b)  $SrAl_{12}O_{19}$ ; (c)  $BaAl_{12}O_{19}$

根据 Paulose 等 [20] 给出的能量传递效率的定义, 能量传递效率  $\eta_T$  可以表示为

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{Eu}}{\tau_{Eu,0}}, \quad (2)$$

其中  $\tau_{Eu,0}$  为  $Eu^{2+}$  在  $MAl_{12}O_{19}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) 基质中的本征寿命, 即无  $Cr^{3+}$  掺杂时的  $Eu^{2+}$  的寿命. 根据 (2) 式及拟合得到的寿命  $\tau_{Eu}$ , 可以计算能量传递效率  $\eta_T$ .  $\eta_T$  与  $Cr^{3+}$  浓度的关系如图 6 所示. 从图 6 可以看到, 在相同  $Cr^{3+}$  浓度下, 能量传

递效率在三种基质中的一般规律为  $CaAl_{12}O_{19}$  能量传递效率最高, 其次为  $BaAl_{12}O_{19}$ ,  $SrAl_{12}O_{19}$  中能量传递效率最低, 该结果与图 3 所示结果相符合, 同时也可以推测在  $CaAl_{12}O_{19}$  基质中  $Cr1$  中心较  $Cr2$  中心在数目上占优势. 此外还可以观察到, 在  $SrAl_{12}O_{19}$  掺杂 3% 的  $Cr^{3+}$  时, 其能量传递效率比相同条件下  $BaAl_{12}O_{19}$  的高, 该点不符合一般规律, 其可能原因是该样品制备时, 由于少量碳粉的混入, 形成部分猝灭中心, 引起  $Eu^{2+}$  寿命不规律的减小, 在计算时造成误差.

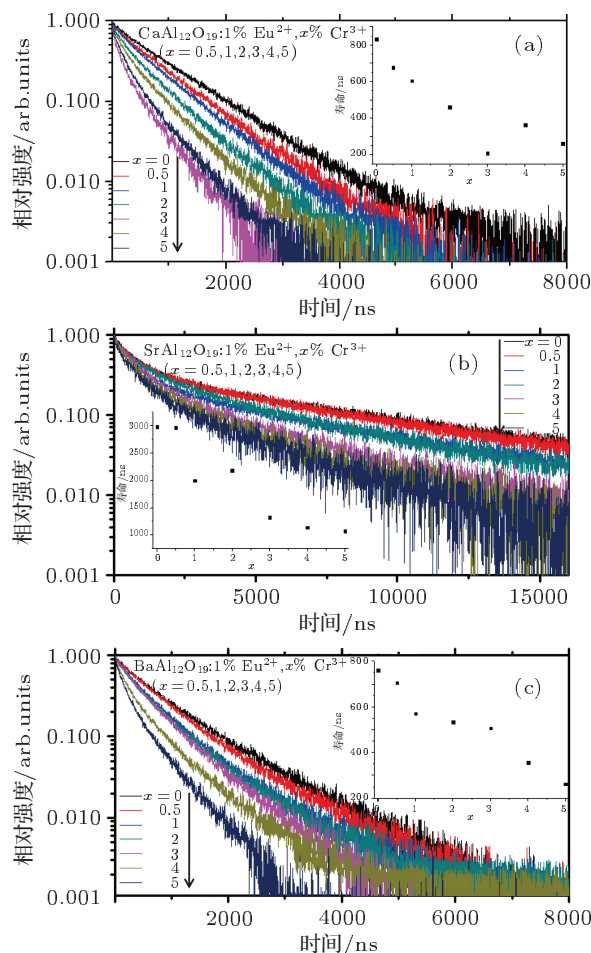


图 5  $\lambda_{ex} = 266$  nm 脉冲激光激发下的  $Eu^{2+}$  的荧光衰减曲线, 内插图为根据衰减曲线拟合得到的荧光寿命 (a)  $CaAl_{12}O_{19}$ ,  $\lambda_{em} = 415$  nm; (b)  $SrAl_{12}O_{19}$ ,  $\lambda_{em} = 400$  nm; (c)  $BaAl_{12}O_{19}$ ,  $\lambda_{em} = 442$  nm

利用  $Eu^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  的能量传递, 可以有效将上述三种体系中  $Eu^{2+}$  的蓝色发光转换为  $Cr^{3+}$  的红色发光. 为此, 根据图 4 的发射光谱, 计算了三种体系中红光与蓝光的强度比随  $Cr^{3+}$  浓度的变化, 如图 7 所示. 由于 300 nm 紫外光只能激发  $Eu^{2+}$  而不能激发  $Cr^{3+}$ , 因此在该激发波长下得到的  $Cr^{3+}$  的红色发射都是来自于  $Eu^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  的能量传递,



即  $\text{Cr}^{3+}$  的红光发射均由  $\text{Eu}^{2+}$  的蓝光转换得到, 因此, 这里的红光与蓝光的强度比可以看作红光的转换率. 由于合成的样品  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中含有少量的  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  混相, 因此在计算  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中红光与蓝光的强度比时, 蓝光强度利用高斯线形分峰后得到的 442 nm 发射峰的面积计算. 从图 7 中可以看到, 在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中红光与蓝光比值最大, 即红

光转换率最高, 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  中次之, 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中最小. 该结果与能量传递效率有所不同, 其原因在于红光转换率不仅与  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递效率有关, 还与红光的自身发光效率有很大关系. 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递效率较高, 但由于  $\text{Cr}^{3+}$  的发光效率较低, 因此红光转换率在三种基质中最低.

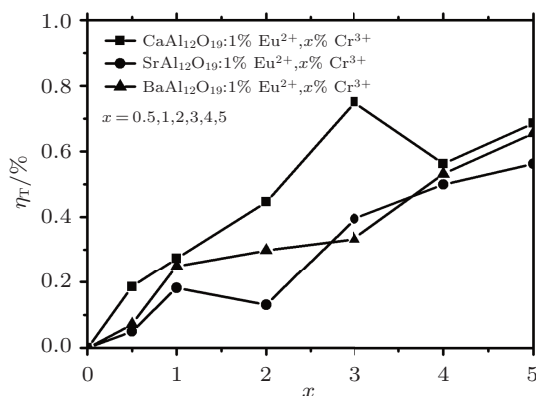


图 6 碱土金属多铝酸盐  $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递效率

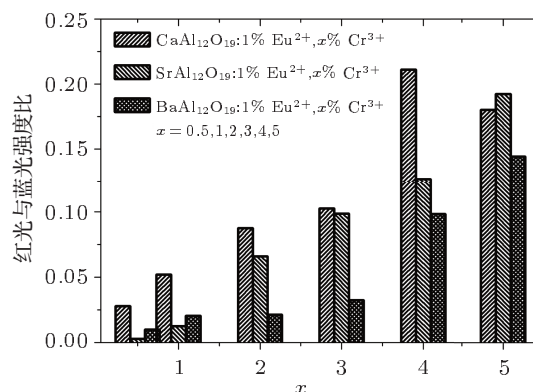


图 7  $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$  时, 碱土金属多铝酸盐  $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 发射光谱中红光与蓝光强度比值随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的变化

## 4 结论

利用高温固相法合成了  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  共掺杂的碱土金属多铝酸盐  $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 发光体. 通过对  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  单掺杂及共掺杂的碱土金属多铝酸盐  $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的激发光谱和发射光谱分析证明了三种体系中均存

在  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  的能量传递, 但能量传递效率并不相同. 通过计算得到在  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中能量传递效率最高, 在  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中次之, 在  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  基质中最低. 由于  $\text{Cr}^{3+}$  的自身红光发射效率在各个基质中也不相同, 综合考虑能量传递效率及自身红光发射效率等因素, 得到在三种基质中红光转换率最高的是  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  次之,  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  最低.

- [1] Wu C C, Cheng B M, Chen T M 2006 *J. Rare Earths* **24** 179
- [2] Rao R P 2005 *J. Lumin.* **113** 271
- [3] 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]
- [4] Nishida T, Ban T, Kobayashi N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3817
- [5] Minami T, Miyata T, Suzuki Y, Mochizuki Y 2004 *Thin Solid Films* **69** 46965
- [6] Lin C K, Pang M L, Yu M, Lin J 2005 *J. Lumin.* **114** 299
- [7] Douy A, Capron M J 2003 *Eur. Ceram. Soc.* **23** 2075
- [8] Chen I C, Chen T M 2001 *J. Mater. Res.* **16** 129
- [9] Lee D Y, Kang Y C, Park H D, Ryu S K 2003 *J. Alloys Compd.* **353** 252
- [10] Merkle L D, Zandi B, Moncorge R, Guyot Y, Verdun H R, McIntosh B 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1849
- [11] Zhong R X, Zhang J H, Zhang X, Lu S Z, Wang X J 2008 *Nanotechnology* **18** 445707
- [12] Zhong R X, Zhang J H, Zhang X, Lu S Z, Ren X G, Wang X J 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 065104
- [13] Park J G, Cormack A N 2000 *Korean J. Crystallography* **11** 176
- [14] Zhong R X, Zhang J H 2010 *J. Lumin.* **130** 206
- [15] Liu Y L, Tang X M, Chen X D 1999 *Chin. Chem. Lett.* **10** 709
- [16] Stefani R, Rodrigues L C V, Carvalho C A A, Felinto M C F C, Brito H F, Lastusaari M 2009 *Opt. Mater* **31** 1815
- [17] Broer M M, Huver D L, Yen W M, Zwicker W K 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 394
- [18] Broer M M, Huver D L, Yen W M, Zwicker W K 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2382
- [19] Inokuti M, Hirayama F 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1978
- [20] Paulose P I, Jose G, Thomas V, Unnikrishnan N V, Warriar M K R 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 841

# Luminescent properties and energy transfer in $MAl_{12}O_{19}: Eu^{2+}, Cr^{3+}$ ( $M = Ca, Sr, Ba$ )\*

Zhong Rui-Xia<sup>1)†</sup> Zhang Jia-Hua<sup>2)</sup> Li Ming-Ya<sup>1)</sup> Wang Xiao-Qiang<sup>1)</sup>

1) (Department of Materials Science and Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China)

2) (Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(Received 24 August 2011; revised manuscript received 24 October 2011)

## Abstract

We synthesize  $MAl_{12}O_{19}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) singly doped with  $Eu^{2+}$  or  $Cr^{3+}$  and co-doped with  $Eu^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  by high-temperature solid-state reaction under reducing atmosphere. It is observed that there exist energy transfers from  $Eu^{2+}$  to  $Cr^{3+}$  in  $MAl_{12}O_{19}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) hosts. Although the  $MAl_{12}O_{19}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) hosts have similar crystal structures, the energy transfer efficiencies and the conversion rates of the blue light to the red light are different. Both experiment and calculation show that the energy transfer from Eu to Cr in  $CaAl_{12}O_{19}$  host is most efficient, and the ratio of the red emission to the blue emission in  $CaAl_{12}O_{19}$  host is the highest among the three different hosts.

**Keywords:**  $MAl_{12}O_{19}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , energy transfer

**PACS:** 78.55.Hx

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2010001379) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. N110423001, N110823001).

† E-mail: zhongruixialiu@yahoo.com.cn