

文章编号: 0253-2239(2010)07-1921-05

Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 在镁铝尖晶石中的发光性质及其能量传递

饶 汗^{1,2} 夏长泰² 初本莉^{1*} 丁 鹏¹ 赛青林²

(¹ 华南师范大学物理与电信工程学院, 广东 广州 510006
² 中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

摘要 通过凝胶固相法在 1400 °C 合成了单掺 Mn²⁺, 单掺 Cr³⁺ 以及双掺 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 的镁铝尖晶石粉体。单掺 Mn²⁺ 离子的样品在 450 nm 波长激发下有绿光发射(520 nm), 单掺 Cr³⁺ 离子的样品在 397 nm 波长激发下具有蓝光(450 nm)和红光发射(689 nm), 在 545 nm 波长激发下也有红光发射(689 nm); 而双掺的 Mg_{1-x}Al_{2(1-y)}O₄: xMn²⁺, yCr³⁺ 粉末在 450 nm 波长的蓝光激发下, 同时具有绿光(515 nm)和红光发射(677 nm, 694 nm)。实验发现在共掺杂的镁铝尖晶石体系中 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 离子之间存在能量传递, 二者可以互为激活中心和敏化中心, 其中 Mn²⁺ 对 Cr³⁺ 的敏化作用较强。因此这种粉体可以用做蓝光芯片激发的白光 LED 灯用荧光粉。实验证明 Mn²⁺ → Cr³⁺ 的能量传递方式为辐射再吸收

关键词 材料; 荧光粉; 镁铝尖晶石; Mn²⁺ 离子; Cr³⁺ 离子; 能量传递

中图分类号 O482.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103007.1921

Luminescence of Mn²⁺ and Cr³⁺ and Their Energy Transfer in MgAl₂O₄

Rao Han^{1,2} Xia Changtai² Chu Benli¹ Ding Peng¹ Sai Qinglin²

¹ School of Physics and Telecommunications Engineering, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510006, China

² Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The Mn, Cr-doped and Mn, Cr-co-doped MgAl₂O₄ powders were synthesized via a gel-solid reaction method at 1400 °C. A green emission (520 nm) was obtained when Mn-doped sample was excited at 450 nm. Whilst a red emission (689 nm) was obtained when Cr-doped sample was excited both at 397 nm and 545 nm as well as a blue emission (450 nm) when excited at 397 nm. The co-doped Mg_{1-x}Al_{2(1-y)}O₄: xMn²⁺, yCr³⁺ powders emit green light (515 nm) and red light (677 nm, 694 nm) under pumping at 450 nm. It is found that the energy transfer exists in MgAl₂O₄ between Mn²⁺ and Cr³⁺ in the form of mutual energy accepting and donating, and the Mn²⁺ ions have a strong sensitization on Cr³⁺. Therefore, MgAl₂O₄: Mn²⁺, Cr³⁺ could be used as a phosphor for white LED with blue LED chip. It is proven that the energy transfer in terms of Mn²⁺ to Cr³⁺ is by means of radiation and reabsorption.

Key words materials; phosphor; magnesium aluminate spinel; Mn²⁺ ion; Cr³⁺ ion; energy transfer

1 引 言

目前主要有两种方法来得到白光发光二极管

(LED)。一种是通过单 LED 芯片激发荧光粉得到白光, 这也是在商业应用中最为广泛的方法。还有

收稿日期: 2010-03-31; 收到修改稿日期: 2010-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(50472032, 50672105)和上海市科学技术委员会半导体照明专项(08DZ1140900)资助课题。

作者简介: 饶 汗(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事白光 LED 荧光粉方面的研究。E-mail: ronham@163.com

导师简介: 夏长泰(1965—), 男, 博士, 研究员, 主要从事宽禁带半导体衬底材料方面的研究。E-mail: Xia_CT@siom.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: mountainchu@163.com

一种就是用三基色的 LED 芯片通过优化各种色彩组合比例,可以获得光输出较大且显色指数好的白光,但是该方法获得的白光中各光色随驱动电流和温度变化不一致,并且不同颜色的光随时间的衰减速度也不相同,使得其白光 LED 的寿命受到严重的影响;另外其散热问题比较突出,生产成本也居高不下,因此还没有得到广泛的应用。对荧光粉的研究是现在各国研究的热点,虽然使用蓝光 LED 激发黄色 YAG:Ce³⁺ 荧光粉^[1] 获得白光的技术已经十分成熟,但是通过这种荧光粉获得的白光中缺乏红色,其显色指数(CRI)较低。为解决这一问题,出现了紫外光或蓝光激发多种颜色荧光粉^[2~5] 的白光 LED,但是这类白光 LED 使用的大多是不同基质的荧光粉,其粉体的寿命等性质有所差别,影响了 LED 的发光效率。因此,关于单基质的白光 LED 用荧光粉^[6~9] 引起了人们广泛的兴趣。

近年来,有许多关于镁铝尖晶石掺杂过渡族离子的研究都报道了其在可见光范围内的发射^[10~12],特别是关于单掺 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 离子的镁铝尖晶石早在几十年前就已有报道^[13,14];但一直以来,镁铝尖晶石掺杂过渡族离子的研究大部分都用于激光材料^[11] 以及 LED 的衬底材料^[15],而用于 LED 荧光粉的报道很少。镁铝尖晶石掺杂过渡族离子后能够得到各种颜色可见光发射,可作为一种单基质的荧光粉应用于白光 LED,在弥补 YAG 荧光粉显色指数较低的缺陷的同时,解决使用多基质荧光粉带来的问题。另外,由于镁铝尖晶石晶体可以用作 GaN 基 LED 的衬底材料,因此镁铝尖晶石体系的荧光粉同时可以作为荧光衬底的初始原料用于晶体生长。本文报道合成了一系列分别单掺 Mn²⁺, 单掺 Cr³⁺ 以及共掺 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 的 MgAl₂O₄ 荧光粉,从它们的荧光光谱、荧光强度及寿命来研究 Mn²⁺, Cr³⁺ 的光致发光性质以及 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 之间的能量传递及机理。

2 实 验

2.1 镁铝尖晶石的合成

实验采用凝胶固相法^[16] 合成镁铝尖晶石,以异丙醇铝(Al(PriOH)₃, 99.99%) 和氧化镁(MgO, 99.99%) 为原料,用异丙醇和水的混合液将异丙醇铝水解,并以醇水混合液将氧化镁均匀分散,按物质的量比 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=1:2$ 混合球磨 12 h,干燥后研磨,在不同温度下焙烧得到 MgAl₂O₄ 粉体。经 X 射线衍射仪(XRD) 粉末衍射分析,得到在 1400 °C 时样品的 XRD 图谱(如图 1 所示)与镁铝尖晶石

的标准卡片(86-0083)十分吻合。使用同样的方法,在混料时按物质的量比加入碳酸锰(MnCO₃, AR) 和氧化铬(Cr₂O₃, AR), 于 1400 °C 在活性碳覆盖下烧结 12 h 合成 Mg_{1-x}Al_{2(1-y)}O₄:xMn²⁺, yCr³⁺。

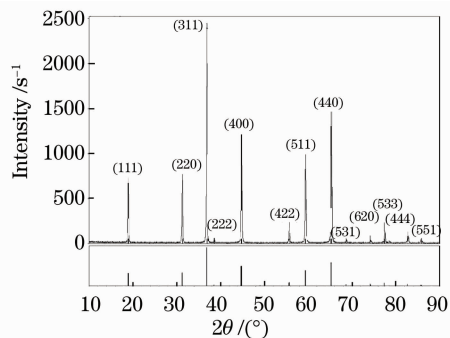


图 1 MgAl₂O₄ 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of MgAl₂O₄ sample

2.2 测试

样品的 XRD 数据通过日本理学 DMAX2500 型 X 射线粉末衍射仪测得,辐射源为 Cu 靶 K α ,工作条件为 40 kV \times 30 mA。荧光光谱使用日本分光 FP-6500 型荧光分光光度计测得。荧光寿命由美国 Tektronix 公司 TDS3000B 系列数字式荧光示波器测得。

3 结果和讨论

3.1 Mg_{1-x}Al₂O₄:xMn²⁺ 的发光性质

图 2(a)为 Mg_{1-x}Al₂O₄:xMn²⁺ 在 450 nm 光源激发下不同摩尔分数掺杂的发射光谱,可以看到在 520 nm 左右出现的绿光发射。这个发射峰对应于 Mn²⁺(3d⁵) 电子由激发态⁴T₁ 到基态⁶A₁ 的跃迁,峰的位置不受 Mn²⁺ 掺杂摩尔分数变化的影响,但是其强度随着摩尔分数的增加而增加,在掺杂摩尔分数为 0.5% 时峰值达到最大,随后其强度随着浓度的增加而减少,出现浓度猝灭。Linwood 等^[17] 曾经对 Mn²⁺ 离子的发光进行研究发现 Mn²⁺ 的发光颜色主要取决于其所处的配位环境,当 Mn²⁺ 被激发后发出绿光时,则是由于取代 Mg²⁺ 离子的位置处于具有较弱晶场强度的四面体中;而当 Mn²⁺ 被激发后发出红光时,则是由于处于具有较强晶场强度的八面体中。因此在样品中出现 678 nm 左右的弱红光发射可能是由于 Mn²⁺ 进入八面体中而产生。

由于所制备的粉体样品测得的吸收光谱图质量不高,所以通过实验测得 Mg_{0.995}Al₂O₄:0.005Mn²⁺ 在 520 nm 监测时的激发光谱,如图 2(b)所示,用来辅助解释 Mn²⁺ 离子的发光过程。激发光谱中的峰

与其吸收光谱中的峰的位置基本一致,分别对应由基态 6A_1 到激发态 ${}^4T_1({}^4G)$ (490 nm), ${}^4T_2({}^4G)$ (450 nm), ${}^4A_1/{}^4E({}^4G)$ (427 nm), ${}^4T_2({}^4D)$ (386 nm)和 ${}^4T_1({}^4P)/{}^4E({}^4D)$ (360 nm)。电子吸收

能量后跃迁到较高激发态后,通过弛豫到达最低激发态 ${}^4T_1({}^4G)$,然后发射出 520 nm 的光子,并最终回到基态 6A_1 [18]。

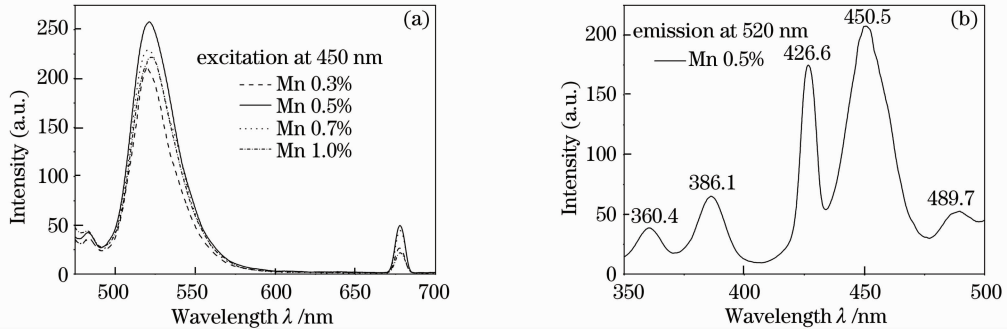


图 2 Mn 掺杂 $MgAl_2O_4$ 的发射光谱(a)和激发光谱(b)

Fig. 2 Emission (a) and excitation (b) spectra of Mn-doped $MgAl_2O_4$

3.2 $MgAl_{2(1-y)}O_4:yCr^{3+}$ 的发光性质

图 3(a),(b)是 $MgAl_{2(1-y)}O_4:yCr^{3+}$ 分别在 397 nm 和 545 nm 激发时的发射光谱,样品在两种波长激发下均获得 676 nm 和 689 nm 左右的红光发射,并且在 Cr^{3+} 的掺杂摩尔分数为 0.5% 时发光强度最大。这两个发射峰分别对应 $Cr^{3+}(3d^3)$ 电子由激发态 ${}^2T_{1g}$, 2E_g 到基态 ${}^4A_{2g}$ 的辐射跃迁[13]。当使用 397 nm 激发时,还在 450 nm 出现一个较宽的蓝光发射峰,对应的是 Cr^{3+}

的激发态 ${}^2T_{2g}$ 到基态 ${}^4A_{2g}$ 的辐射跃迁,其发光强度较弱,并且在低浓度(摩尔分数 0.3%)掺杂时发光更强。图 3(c)为掺杂摩尔分数为 0.3% 的样品在 689 nm 波长监控下的激发光谱,对比其吸收光谱[19],位于 397 nm 和 545 nm 的激发峰分别对应 $Cr^{3+}(3d^3)$ 电子吸收能量后由多重基态 ${}^4A_{2g}$ 跃迁到较高激发态 ${}^4T_{1g}$ 和 ${}^4T_{2g}$,随后弛豫到最低激发态 2E_g ,最后返回到基态并发出红光(689 nm)。

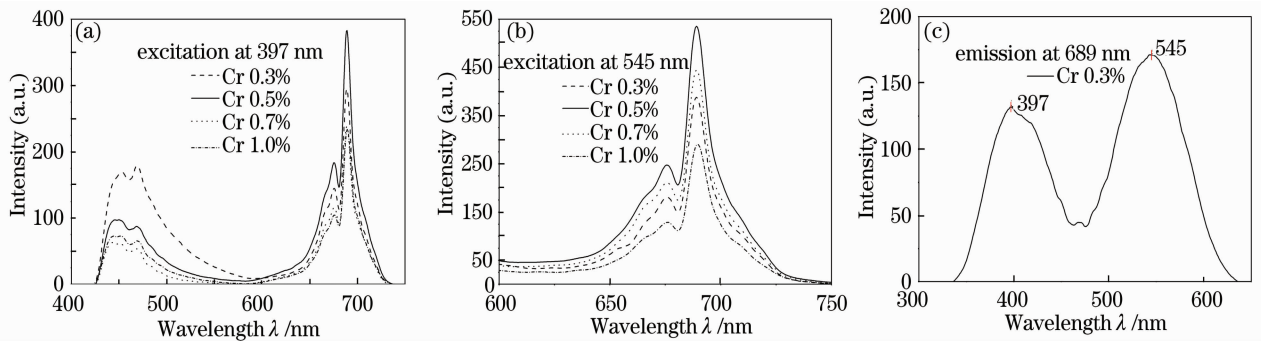


图 3 Cr 掺杂的 $MgAl_2O_4$ 在(a) 397 nm, (b) 545 nm 的发射光谱和(c) 689 nm 的激发光谱

Fig. 3 Emission spectra at (a) 397 nm, (b) 545 nm and excitation spectrum at (c) 689 nm of Cr-doped $MgAl_2O_4$

3.3 $Mg_{1-x}Al_{2(1-y)}O_4:xMn^{2+},yCr^{3+}$ 的发光性质及其能量传递

通过实验可以看到单掺 Mn^{2+} 的 $MgAl_2O_4$ 可以获得绿光,而单掺 Cr^{3+} 离子可以获得红光。比较两种不同离子掺杂样品的光谱图可以发现,其中 Mn^{2+} 离子掺杂的发射光谱[图 2(a)]和 Cr^{3+} 离子掺杂的激发光谱[图 3(b)]在 500~600 nm 波长范围内有很大一部分发生重合,同时 Cr^{3+} 离子掺杂的发射光谱[图 3(a)]和 Mn^{2+} 离子掺杂的激发光谱[图 2(b)]也在 430~470 nm 左右的范围内有重合,

说明在 Mn^{2+} 离子和 Cr^{3+} 离子之间存在能量传递的可能。据我们所知,关于 Mn^{2+} , Cr^{3+} 离子在镁铝尖晶石体系中的能量传递还没有文献报道过,因此本文对此进行了研究。用 450 nm 波长激发 $Mg_{0.995}Al_{2(1-y)}O_4:0.005Mn^{2+},yCr^{3+}$ 粉末获得的发射光谱如图 4 所示,得到的光谱中同时含有 Mn^{2+} 离子的绿光(515 nm)发射和 Cr^{3+} 离子的红光(677 nm, 694 nm)发射,相比单掺的样品,两种发光的峰位都出现少量偏移,这可能与双掺后晶格的畸变增加有关。固定 Mn^{2+} 离子的掺杂摩尔分数为 0.5%,改变

Cr³⁺ 的浓度,发现 Mn²⁺ 离子的发光强度逐渐下降,而 Cr³⁺ 离子的发光强度随着掺杂浓度的增加而增加,在掺杂摩尔分数为 0.5% 时达到最大,随后其发光强度随着掺杂浓度的增加而减小,出现浓度猝灭。从图 3(c) 可以看出 Cr 离子的激发峰是一个宽峰,使用 450 nm 激发单掺 Cr³⁺ 离子的 MgAl₂O₄ 粉末,在和双掺样品同样的测试条件下,各个浓度样品中监测到的 Cr 离子的红光发射强度十分微弱(图 5),而当掺杂了 Mn²⁺ 离子后,Cr³⁺ 离子的红光强度有了明显的提高,说明 Mn²⁺ 离子对 Cr³⁺ 离子的发光有敏化作用,而双掺样品中 Cr³⁺ 离子 677 nm 和 694 nm 发射增强的能量主要来自 Mn²⁺ 离子的能量传递。用同样的方法研究了 Cr³⁺ 离子对 Mn²⁺ 离子的能量传递,由于 Cr³⁺ 离子对 Mn²⁺ 离子的敏化作用很弱,在 397 nm 激发下双掺样品只有很弱的

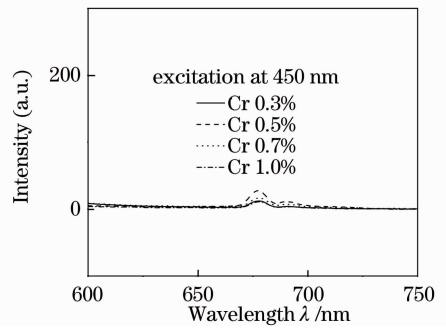


图 5 Cr 掺杂 MgAl₂O₄ 的发射光谱

Fig. 5 Emission spectrum of Cr-doped MgAl₂O₄ 绿光发射,实现白光的可能性不大,应用价值较低,因此本文不加讨论。

离子间的能量传递有多种方式,本文所研究的 Mn²⁺ 为过渡族元素中比较典型的分立发光中心,不可能通过载流子传递能量。而通过测量荧光粉的荧光寿命,可以看到,在 450 nm 左右波长激发,515 nm 左右波长监测条件下,测得 Mg_{0.995}Al₂O₄:0.005Mn²⁺ 样品中的 Mn²⁺ 离子荧光寿命如图 6(a) 所示为 18.4 μs,而在 Mg_{0.995}Al_{1.994}O₄:0.005Mn²⁺,0.003Cr³⁺ 中 Mn²⁺ 离子的荧光寿命如图 6(b) 所示为 19.2 μs,随着掺 Cr 的摩尔分数增加到 0.5%,0.6%,0.7%,0.8%,测得 Mn²⁺ 离子的荧光寿命依次为 20.0,17.49,20.54 和 19.46 μs,其荧光寿命并没有因为 Cr³⁺ 离子的加入而减少,因此可以判断 Mn²⁺,Cr³⁺ 离子之间的能量传递也不是以共振传递方式进行的。

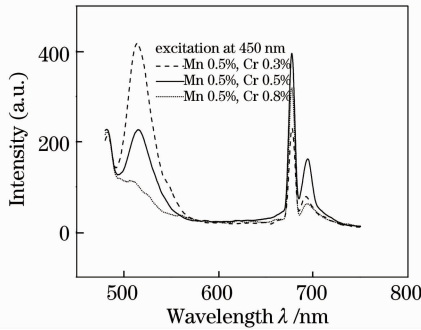


图 4 共掺 MgAl₂O₄ 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of co-doped MgAl₂O₄

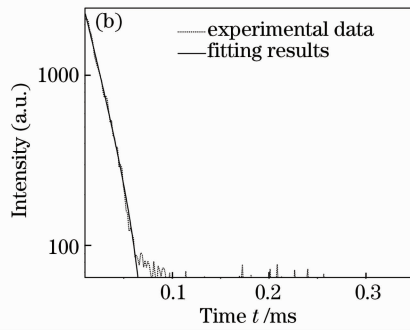
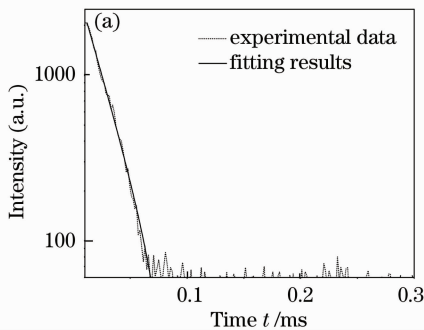


图 6 Mn²⁺ 发射在(a)掺 Mn 样品和(b)Mn²⁺,Cr³⁺ 共掺样品中的衰减曲线

Fig. 6 Decay curves of Mn²⁺ emission in (a) Mn-doped and (b) co-doped MgAl₂O₄

将两种离子单掺的荧光粉 Mg_{0.995}Al₂O₄:0.005Mn²⁺ 和 MgAl_{1.986}O₄:0.007Cr³⁺ 机械均匀混合 2 h 后,使用 450 nm 波长激发得到的发射光谱,同时出现绿光和红光发射,与图 4 中得到的 Mg_{0.995}Al_{2(1-y)}O₄:0.005Mn²⁺,yCr³⁺ (y=0.007) 光谱比较,它们的峰位置及强度都很相似,说明 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 之间存在着辐射再吸收的能量传递方式。综合以上几

点,证明 Mn²⁺ → Cr³⁺ 的能量传递以辐射再吸收的方式进行。

4 结 论

通过凝胶固相法在 1400 °C 合成了掺杂 Mn²⁺ 和 Cr³⁺ 离子的镁铝尖晶石粉体,在 450 nm 激发时,Mg_{1-x}Al₂O₄:xMn²⁺ 粉末在 520 nm 有绿光发射,而

在 397 nm 和 545 nm 激发时, $MgAl_{2(1-y)}O_4 : yCr^{3+}$ 粉末则在 689 nm 有红光发射。在 450 nm 波长激发下, $Mg_{1-x}Al_{2(1-y)}O_4 : xMn^{2+}, yCr^{3+}$ 同时具有绿光和红光发射, 证明 Mn^{2+}, Cr^{3+} 离子之间存在能量传递, 其传递方式是辐射再吸收。合成的粉末具有在蓝光激发下同时发射出绿光和红光的性质, 是一种潜在的用作蓝光激发的白光 LED 灯用荧光粉, 同时由于镁铝尖晶石晶体可以用于 LED 的衬底材料, 本实验合成的粉体还可用于制作荧光衬底的原料。

参 考 文 献

- 1 S. Nakamura, G. Fasol. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers[M]. Berlin: Springer, 1996. 1~24
- 2 Wu Haibin, Wang Changling, He Sumei. Research of color rendering of white LED based on red and green phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1777~1782
吴海彬, 王昌铃, 何素梅. 涂敷红、绿荧光粉的白光 LED 显色性研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1777~1782
- 3 Liao Jinsheng, Qiu Bao, Wen Herui *et al.*. Synthesis and luminescence properties of monodispersed spheres for $BaWO_4 : Tb^{3+}$ green phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 839~843
廖金生, 邱 报, 温和瑞等. 单分散球形 $BaWO_4 : Tb^{3+}$ 绿色荧光粉合成及光谱性能[J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 839~843
- 4 Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye *et al.*. Preparation and luminescent properties of $(Ca_{1-x}, Sr_x)S : Eu^{2+}$ red-emitting phosphor for white LED[J]. *J. Lumin.*, 2005, **111**(3): 139~145
- 5 Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang *et al.*. Synthesis and luminescent properties of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ green-emitting phosphor for white LEDs[J]. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(29-30): 3499~3501
- 6 Ma Hongping. Optical properties of $Ca_2MgSi_2O_7 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ phosphors prepared by a sol-gel method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s2): 1~5
马红萍. 溶胶凝胶法制备 $Ca_2MgSi_2O_7 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 荧光粉及其光学性质的研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(s2): 1~5
- 7 Wang Jilei, Wang Dajian, Li Lan *et al.*. Preparation of single host silica phosphors for white LEDs and its photoluminescent properties[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2006, **27**(4): 463~468
王继磊, 王达健, 李 岚等. 硅酸盐单基质白光 LED 荧光体的制备和光谱性质[J]. *光学学报*, 2006, **27**(4): 463~468
- 8 C. F. Guo, L. Luan, X. Ding *et al.*. Luminescent properties of $SrMg_2(PO_4)_2 : Eu^{2+}$, and Mn^{2+} as a potential phosphor for ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. A*, 2008, **91**(2): 327~331
- 9 Sun Xiaoyuan, Zhang Jiahua, Zhang Xia *et al.*. A single white phosphor suitable for near ultraviolet excitation applied to new generation white LED lighting [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2005, **26**(3): 404~406
孙晓园, 张家骅, 张 霞等. 新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉[J]. *发光学报*, 2005, **26**(3): 404~406
- 10 Y. Fujimoto, H. Tanno, K. Izumi *et al.*. Vanadium-doped $MgAl_2O_4$ crystals as white light source[J]. *J. Lumin.*, 2008, **128**(3): 282~286
- 11 E. Hanamura, Y. Kawabe, H. Takashima *et al.*. Optical properties of transition-metal doped spinels [J]. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 2003, **12**(4): 467~473
- 12 K. Izumi, S. Miyazaki, S. Yoshida *et al.*. Optical properties of 3d transition-metal-doped $MgAl_2O_4$ spinels [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(7): 075111
- 13 D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfarlane *et al.*. Optical spectrum of Cr^{3+} ions in spinels [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**(11): 5255~5263
- 14 C. C. Klick, J. H. Schulman. On the luminescence of divalent manganese in solids [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, **42**(12): 910~916
- 15 A. Kuramata, K. Horino, K. Domen *et al.*. Properties of GaN epitaxial layer grown on (111) $MgAl_2O_4$ substrate [J]. *Solid-State Electron.*, 1997, **41**(2): 251~254
- 16 Wang Xiuhui, Liu Wei, Zhang Yang *et al.*. Preparation of high purity spinel powders by gel-solid method [J]. *J. Dalian Railway Institute*, 2006, **27**(2): 77~79
王修慧, 刘 炜, 张 洋等. 凝胶固相法制备高纯镁铝尖晶石纳米粉体 [J]. *大连铁道学院学报*, 2006, **27**(2): 77~79
- 17 S. H. Linwood, W. A. Weyl. The fluorescence of manganese in glasses and crystals [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1942, **32**(8): 443~453
- 18 A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa *et al.*. Crystal growth and optical absorption of pure and Ti, Mn-doped $MgAl_2O_4$ spinel [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **287**(2): 313~317
- 19 W. Streck, P. Deren, B. Jezowska-Trzebiatowska. Optical properties of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$ spinel [J]. *Physica B*, 1988, **152**(3): 379~384