

MgAl₂O₄:Er³⁺, Yb³⁺ 荧光粉的制备及其上转换发光性能

卢 杨^{1,2} 王 晶^{*,1} 史忠祥¹ 戴丽静¹ 张洪铭¹ 孙子婷¹ 刘永富¹

(¹ 大连交通大学, 辽宁省无机超细粉体制备及应用重点实验室, 大连 116028)

(² 营口理工学院, 材料科学与工程系, 营口 115014)

摘要: 以尿素为沉淀剂, 采用低温水热法结合煅烧过程制备出 MgAl₂O₄:Er³⁺, Yb³⁺ 上转换荧光粉, 并对样品的结构、微观形貌及上转换发光性能予以表征。结果表明, 随尿素加入量的增大, 产物主形貌由六角片状结构向纳米棒状转变, 经 1 100 °C 煅烧可得纯相镁铝尖晶石结构, 且 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 能有效进入 MgAl₂O₄ 晶格并占据 Mg²⁺ 位置形成均匀固溶体。在 980 nm 光激发下, MgAl₂O₄:1.0%(n/n)Er³⁺, x%(n/n)Yb³⁺ (x=0~8.0) 荧光粉表现出在 524、545 nm 处绿光以及 658 nm 处的强红光发射, 红绿光强度均在 5.0%(n/n)Yb³⁺ 掺杂时达到最大, 但红绿光强度比却在 7.0%(n/n)Yb³⁺ 掺杂时达到最大值 5.2, 这归因于 Er³⁺-Er³⁺ 之间交叉弛豫(CR)在红光发射过程中所起的重要作用。通过控制荧光粉中 Yb³⁺ 的掺杂量, 能初步实现对于黄绿光色度的有效调控。

关键词: MgAl₂O₄:Er³⁺, Yb³⁺; 低温水热法; 上转换; 交叉弛豫

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)04-0688-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.075

Preparation and Upconversion Luminescence Properties of MgAl₂O₄:Er³⁺, Yb³⁺ Phosphors

LU Yang^{1,2} WANG Jing^{*,1} SHI Zhong-Xiang¹ DAI Li-Jing¹

ZHANG Hong-Ming¹ SUN Zi-Ting¹ LIU Yong-Fu¹

(*Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders,
Dalian Jiaotong University, Dalian, Liaoning 116028, China*)

(*Department of Materials Science and Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou, Liaoning 115014, China*)

Abstract: MgAl₂O₄:Er³⁺, Yb³⁺ upconversion phosphors was prepared by low-temperature hydrothermal method combined with calcination process and using urea as precipitant. The crystal structure, morphology and upconversion luminescence properties of the samples were investigated. The results show that the main morphology of the product changed from hexagonal flake structure to nanorod-like structure with the increase of urea content. Pure phase of Mg-Al spinel structure can be obtained after calcinating at 1 100 °C. Er³⁺ and Yb³⁺ can enter into MgAl₂O₄ lattice effectively and occupy Mg²⁺ sites to form homogeneous solid solution. MgAl₂O₄:1.0%(n/n)Er³⁺, x%(n/n)Yb³⁺ (x=0~8.0) phosphors show green (524 and 545 nm) and strong red (658 nm) light emission under 980 nm laser diode excitation, the red and green light intensity reached the maximum at 5.0%(n/n)Yb³⁺ doping, but the intensity ratio of red light vs green light reached the maximum value of 5.2 at 7.0%(n/n)Yb³⁺ doping, which is attributed to the major role of cross relaxation (CR) between Er³⁺ and Er³⁺ in red light emission process. The color-tunable of yellow-green light can be realized basically by adjusting the doping content of Yb³⁺ in the phosphor.

Keywords: MgAl₂O₄:Er³⁺, Yb³⁺; low-temperature hydrothermal method; upconversion; cross relaxation

收稿日期: 2019-10-22。收修改稿日期: 2020-01-17。

国家重点研发计划项目(No.2017YFB0310300)和辽宁省自然科学基金项目(No.2019-DZ-0090)资助。

*通信联系人。E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

0 引言

近年来, 铝酸盐基荧光粉在可见光区表现出较高的化学稳定性和发光特性, 使其在激光发射、显示器、生物标记、反射涂料及温度传感器等领域展现出广阔的应用前景, 因此迫切需要寻找具有特异性能的新型廉价基质材料并研究其掺杂稀土的发光性能^[1-2]。在众多稀土掺杂铝酸盐 MAl_2O_4 ($\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 中, 分子量较大的 $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 已经取得一些研究成果, 但较轻的 Be, Mg 铝酸盐的光学性质, 却少有研究^[3-4]。其中, MgAl_2O_4 的价格低廉, 机械、化学及热性质稳定, 与其它氧化物相比, 声子频率较低 (约 670 cm^{-1}), 是一种较为理想的基质材料, 故对 MgAl_2O_4 荧光粉的制备工艺与发光性能进行深入研究很有必要。

MgAl_2O_4 尖晶石荧光粉的制备主要包括固相法、燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法等。相比于固相法反应时间长 (4~10 h)、温度高 (1 300~1 500 $^{\circ}\text{C}$) 的缺点, 燃烧法与溶胶-凝胶法^[5-6]则有效地降低了荧光粉的制备时间与温度, 节约了能耗, 但依然广泛存在微纳米级荧光粉的不规则团聚问题, 因此如何对 MgAl_2O_4 荧光粉的微纳米级形貌进行有序调控是一个难点。Sun 等^[7]用氨水作沉淀剂在 180~200 $^{\circ}\text{C}$ 、20~120 h 的水热条件实现 MgAl_2O_4 尖晶石从纳米片到纳米棒状形貌调控; Wiglusz 等^[8]则采用微波辅助高温水热法制备了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米片状荧光粉, 说明水热法可实现 MgAl_2O_4 荧光粉微观形貌的调控, 但也有水热温度偏高、水热时间长的问题亟待解决。 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂上转换荧光粉已经得到广泛的研究, 但目前, 鲜有关于 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 MgAl_2O_4 的上转换研究^[9]。Choudhary 等^[10]首次研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 MgAl_2O_4 的上转换发光行为, 该研究主要通过调节 Er^{3+} 与外加 Bi^{3+} 掺杂量实现了荧光强度 (尤其是绿光强度) 的显著提高, 红绿光强度比 ($I_{\text{R}}/I_{\text{G}}$) 却较低。基于现阶段的应用研究可知, 近红外光或红光发射更适用于深层组织成像^[11-12]。

鉴于此, 我们采用低温水热法结合煅烧过程制备 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 MgAl_2O_4 荧光粉, 通过调节沉淀剂尿素的用量得到纯相 MgAl_2O_4 结构荧光粉并实现其微观形貌的调控; 在 980 nm 近红外光激发下通过控制荧光粉中 Yb^{3+} 掺杂量实现对荧光光谱的调控, 并结合荧光强度-工作电流的关系研究 Er^{3+} 的各能级布居与激发过程以及 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 间的能量传递过程

与机理。

1 实验部分

1.1 原料

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 均为分析纯试剂 (购自天津大茂试剂); $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 均为高纯试剂, 纯度 99.99% (购自安耐吉化学试剂); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、无水乙醇均为分析纯试剂 (购自天津大茂试剂); 所用的去离子水为实验室设备自制。

1.2 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的制备

按照原料 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 物质的量配比 1:2 准确称量后, 加入一定量的去离子水, 使用磁力搅拌器搅拌均匀。然后按照 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%$ (n/n) Er^{3+} , $x\%$ (n/n) Yb^{3+} ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0$) 的配比分别准确量取 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 将其缓慢地滴加到硝酸镁与硝酸铝的混合液中配制成硝酸盐均匀混合液。再按照 $\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 物质的量之比 ($n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$) 为 1:2:10、1:2:25、1:2:40 分别量取一定量的尿素加入硝酸盐混合液中, 待尿素完全溶解后加入适量表面活性剂 CTAB, 均匀搅拌 30 min。再将混合液倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 保持釜中约 80% 的填充量, 置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 水热温度下保温 24 h, 水热产物经高速离心并用去离子水与无水乙醇交替洗涤适当次数后, 置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 8 h, 最后将干燥的粉体在高温炉中 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h, 得到 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉。

1.3 样品表征

采用 PANalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪 (工作电流为 50 mA, 电压为 35 kV, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$) 表征样品的晶体结构, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$; 通过 Carl Zeiss 生产的 SUPRA 55 型场发射扫描电镜 (SEM, 电压 5.0 kV) 观察样品的微观组织形貌; 采用 Hitachi 生产的 F-4600 型荧光光谱仪对荧光粉的发光性能进行测试分析, 扫描范围为 400~750 nm, 扫描速率为 $1\ 200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 激发光源为 ADR-1860 型 980 nm 激光器, 最大工作电流为 6.0 A。

2 结果与讨论

2.1 XRD物相分析

图 1a 为不同 $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ 的条件下, 经 120

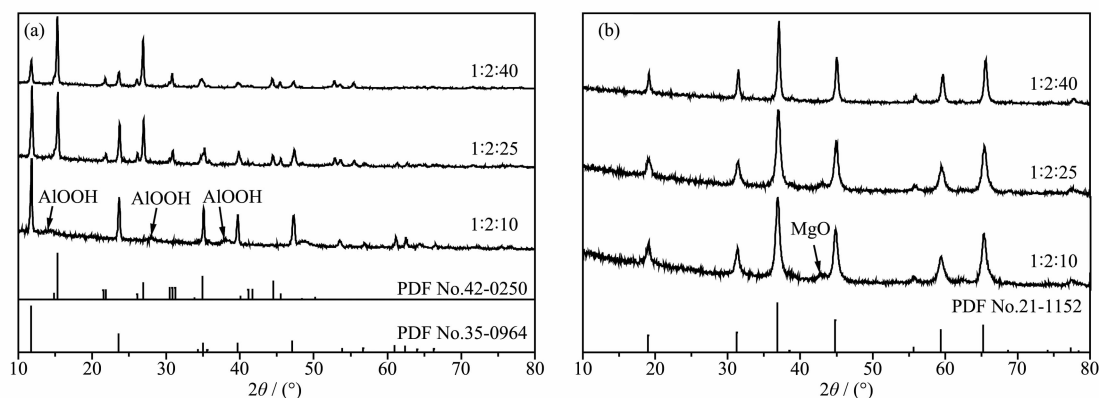


图 1 不同 $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ 的条件下 (a) 前驱体和 (b) 煅烧后样品 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) precursor and (b) calcined powders with different ratios of $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$

℃水热后所得前驱体的 XRD 图。图 1a 表明在 1:2:10 的条件下前驱体样品主相为镁铝水滑石 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ (PDF No.35-0964) 物相, 因为没有发现其他含 Mg 物相, 结合水滑石化学式中 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=2$, 可认为 Mg^{2+} 因完全参与水滑石的生成而被消耗掉, 则 Al^{3+} 必然富余。XRD 结果显示富余的 Al^{3+} 在尿素水解产生的 OH^- 作用下生成薄水铝石 AlOOH (PDF No.21-1307), 而 AlOOH 具有较强的键能, 极易产生凝胶状硬团聚^[13], 这不利于形成分散性好的微观形貌以及纯相尖晶石荧光粉。基于此, 我们提高尿素用量至 1:2:25, 结果显示前驱体中 AlOOH 相衍射峰强度减小, 取而代之的是出现不易团聚的碳酸铝铵 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (PDF No.42-0250) 物相, 这是由于尿素含量的增加, 使密闭的反应釜中 NH_3 与 CO_2 的浓度提高, 促进了 NH_3 与 CO_2 的水解过程, 在 NH_4^+ 、 OH^- 与 HCO_3^- 共同作用下使 Al^{3+} 生成碳酸铝铵。继续增加尿素用量至 1:2:40, 可见薄水铝石相完全消失的同时, 碳酸铝铵物相峰强度明显增强, 可知此时富余的 Al^{3+} 完全参与生成碳酸铝铵, 此反应过程见式(1):

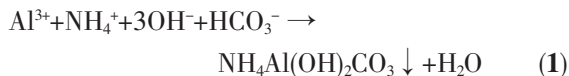


图 1b 则是不同物质的量比值条件下制备的前驱体进行 1 100 ℃煅烧 3 h 后测得的 MgAl_2O_4 荧光粉的 XRD 图。经 1 100 ℃煅烧后, 1:2:40 条件下制备的样品为纯相 MgAl_2O_4 (PDF No.21-1152) 结构。而 1:2:10 和 1:2:25 条件下则显示有少量的方镁石 MgO (PDF No.45-0946) 杂相, 且随尿素用量的增加, 杂相峰逐渐减弱至消失, 这可能是由前驱体中的 AlOOH 引起的团聚使反应不均匀不充分造成的。结合前驱体物相分析可知, 采用化学计量比 1:2 的镁铝硝酸

盐作原料, 在较低的水热温度下通过调节沉淀剂尿素的加入量可生成易于分解的镁铝水滑石和不易团聚的碳酸铝铵双相前驱体, 这样能有效避免 AlOOH 团聚相的出现, 在 1 100 ℃下, 镁铝水滑石会直接分解生成 MgAl_2O_4 与 MgO , 而余下的 MgO 则会与分散均匀的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 继续反应生成纯相 MgAl_2O_4 。

根据上文尖晶石粉体制备过程的物相分析, 选择 $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}=1:2:40$, 并对其掺杂不同量稀土离子制备的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}(x=0\sim8.0)$ 样品进行检测, 其 XRD 结果如图 2 所示。图中各样品的衍射特征峰均与 MgAl_2O_4 (PDF No.21-1152) 相匹配, 仅当 $x=8.0$ 时, 在 $2\theta=30^\circ$ 处出现微弱杂峰, 说明当 Yb^{3+} 掺杂量增加到 8.0% 时, MgAl_2O_4 结构中 (220) 晶面开始产生畸变。而低于 8.0% 的掺杂量既未改变样品的晶体结构, 也没有显示 MgO 、 Al_2O_3 或 Re_2O_3 杂相的任何特征, 表明稀土离子 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 已进入 MgAl_2O_4 晶格并形成均匀固溶体。图 2b 为 (311) 晶面衍射峰局部放大图, 可见随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, (311) 晶面衍射峰与标准卡片相比逐渐向低角度方向偏移, 进一步证实了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 有效进入 MgAl_2O_4 的晶格中并占据 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 的位置。由于 Er^{3+} (0.100 4 nm) 和 Yb^{3+} (0.098 5 nm) 半径远大于 Al^{3+} (0.053 0 nm) 而与 Mg^{2+} (0.072 0 nm) 相接近, 所以当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂时, 稀土离子会优先取代与其半径更接近的 Mg^{2+} , 根据布拉格定律可知较大的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 占据 Mg^{2+} 位置会导致晶格膨胀, 晶面间距增大, 使衍射峰逐渐向低角度偏移^[14]。对于每一个非等效占据 Mg^{2+} 位置的 Er^{3+} 或 Yb^{3+} , 会产生一个正电荷缺陷 $[\text{Re}^{3+}]_{\text{Mg}}$, 为了保持电荷平衡, 作为补偿机制, 一些 Mg^{2+} 离子可能位于晶格中的 Al^{3+} 位置, 以及一些 +1 价 (V_0^{+1}) 和 +2 价 (V_0^{+2}) 氧空位

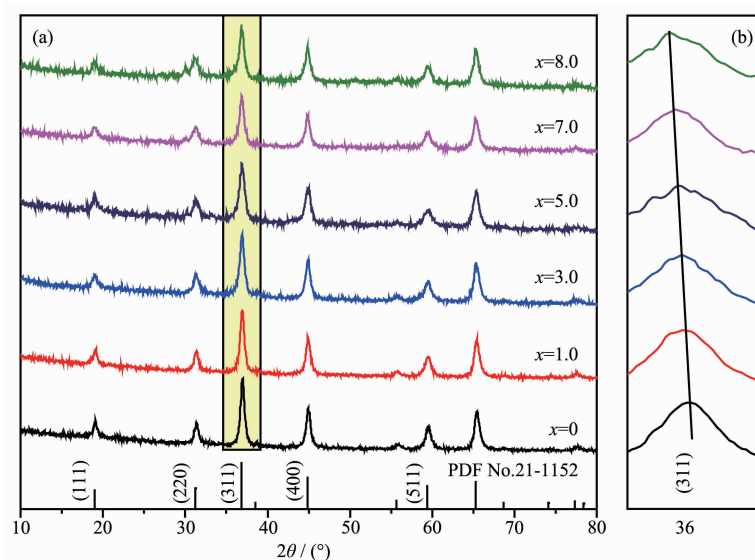


图2 (a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$)样品的 XRD 图; (b) (311)晶面衍射峰放大图

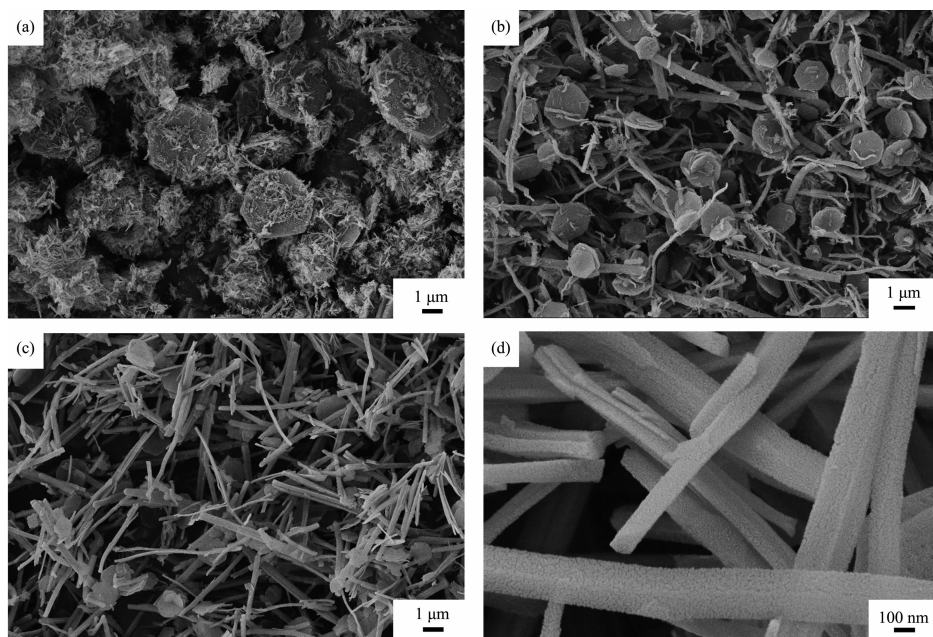
Fig.2 (a) XRD patterns of the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$) samples; (b) Amplified diffraction peaks of (311) plane

都可能有效补偿稀土掺杂镁铝尖晶石结构造成的正电荷缺陷^[15-16]。

2.2 微观形貌分析

图 3(a~c)是在不同尿素加入量条件下,以 CTAB 为表面活性剂,经 120 °C 水热与 1 100 °C 煅烧后的 MgAl_2O_4 荧光粉的 SEM 图。当 $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}=1:2:10$,主要产物呈微米级六角片状结构,并存在部分絮状团聚体(图 3a)。由荧光粉前驱体物相分析可知,此

六角片状应是来自前驱体镁铝水滑石的形貌,而絮状团聚则是由前驱体中的薄水铝石造成的。图中明显可见粉体的局部团聚态,这应该正是局部团聚导致前驱体双相分离,降低了煅烧反应活性,使煅烧产物中存在杂相。增加尿素量至比为 1:2:25,可见六角片状体变小变薄,团聚体则明显消失,取而代之的是部分棒状形貌(图 3b),结合物相分析可知该棒状形貌是碳酸铝铵前驱体,图中可见粉体分散性显著提



(a) 1:2:10; (b) 1:2:25; (c, d) 1:2:40

图3 不同 $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ 的条件下 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉 SEM 图

Fig.3 SEM images of the samples synthesized with different molar ratios of $n_{\text{Mg}^{2+}}:n_{\text{Al}^{3+}}:n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$

高。继续增加尿素量至比为 1:2:40 时,产物形貌主要表现为棒状结构,六角片状则几近消失(图 3c)。这是由于碳酸铝铵前驱体的增加提高了粉体的分散性与反应活性,当六角片状镁铝水滑石前驱体遇高温分解时,在棒状碳酸铝铵和 CTAB 的双重诱导作用下直接生成棒状尖晶石的同时,另一种分解产物 MgO 则与碳酸铝铵完全反应,同样生成棒状尖晶石。CTAB 作为一种阳离子型表面活性剂,在提高粉体分散性的同时,亦对铝酸盐的链棒状形貌起到良好的诱导作用^[17]。棒状形貌的局部放大图(图 2d)显示该尖晶石荧光粉棒直径在 100~200 nm,且发现棒体表面存在密集纳米孔结构,这是由前驱体的热分解释放的 NH_3 、 CO_2 及 H_2O 引起的。

2.3 荧光分析

2.3.1 上转换发光性能

相比于 Er^{3+} 较弱的光吸收能力, Yb^{3+} 具有较大的光吸收截面和 850~1 080 nm 的宽吸收带,且 Yb^{3+} 作为敏化离子,致使 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 具有较高的能量传递效率。根据相关研究,选择 1.0% Er^{3+} 为掺杂定量^[18-19],检测了原料物质的量之比为 1:2:40 条件下制备的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$) 荧光粉分别在 980 nm 光激发下的上转换(UC)发射光谱(图 4)。图中可见的 3 个主要发射峰对应于中心波长位于 524 与 545 nm 处的绿光发射以及 658 nm 处的强红光发射,分别与 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级以及 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁相吻合。未掺杂 Yb^{3+} 的样品基本不发光,而随着 Yb^{3+} 掺杂量的增加,绿光与红光的荧光强度整体上均呈现出先增强后减弱的变化趋势,说明在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 体系中, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 之间存

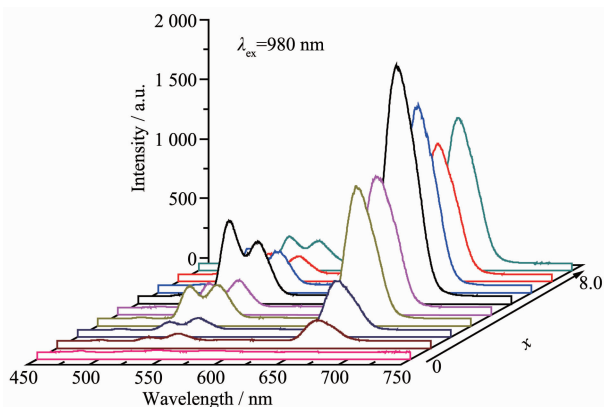


图 4 980 nm 光激发下的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$) 荧光粉的上转换发射光谱

Fig.4 UC emission spectra of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$) phosphors excited by 980 nm laser

在有效的能量传递。图 5 给出了红绿光辐射带积分强度与红绿光强度比(I_R/I_G)随 Yb^{3+} 掺杂浓度的变化情况,可见红光的荧光强度整体上明显高于绿光,且随着 Yb^{3+} 掺杂量增加至 5.0% 时,红绿光的荧光强度均增至最大值,然后开始下降,表明 Yb^{3+} 掺杂量超过 5.0% 时出现了浓度猝灭现象,这可能是由于随 Yb^{3+} 掺杂浓度的不断增加, Yb^{3+} 离子间距变小, $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 间产生能量传递使 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递效率降低,以及 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的反向能量传递加剧导致的^[20]。浓度猝灭致使红绿光强度均开始下降,但计算所得的红绿光强度比(I_R/I_G)却未见降低,且在 7.0% Yb^{3+} 掺杂时的 I_R/I_G 达到最大值 5.2,表明此掺杂浓度下红光荧光强度下降的程度小于绿光。

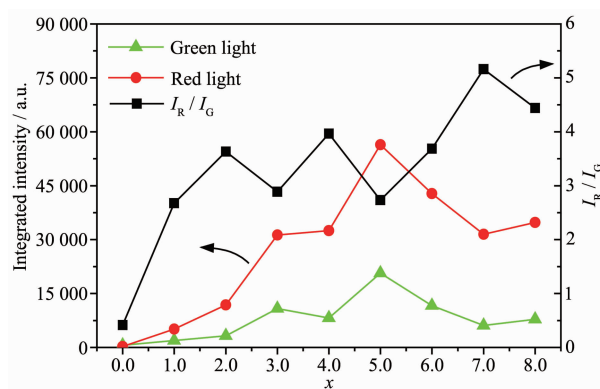


图 5 红绿光的发射强度与 I_R/I_G 随 Yb^{3+} 掺杂量的变化关系

Fig.5 Variation of red and green emission intensities and I_R/I_G with different concentrations of the doped Yb^{3+}

2.3.2 发光机理分析

上转换发光机理是基于双光子或多光子机制将长波长激发光转换成短波长发射光的过程,因此有必要研究 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 体系中 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 及 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 各能级每发射一个可见光子所需吸收的激发光子数量。在 980 nm 光激发下,测试了最佳掺杂浓度获得的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, 5.0\%\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的发光强度随激光器工作电流(0.8~2.0 A)的变化关系,如图 6 所示。根据式(2),即上转换发光强度 I_{up} 与激光器工作电流 i 之间的线性关系,对图 6 中的检测结果进行非线性拟合,如图 7 所示。

$$I_{\text{up}} = b(i - i_0)^n \quad (2)$$

式中, $b = aP_0^n$, a 为常数, P_0 、 i_0 表示激光器阈值功率及电流, n 代表每发射一个可见光子所需吸收的激发光子数。图 7 中拟合结果显示绿光的 $n_{524} = 2.133$ 和 $n_{545} = 1.682$, 红光的 $n_{658} = 1.386$ 。

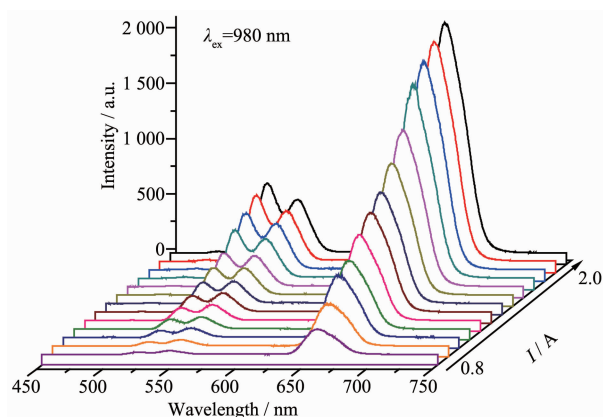


图6 980 nm 光激发下 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, 5.0\%\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉在不同电流时的发射光谱

Fig.6 UC emission spectra of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, 5.0\%\text{Yb}^{3+}$ phosphor excited by 980 nm laser at different currents

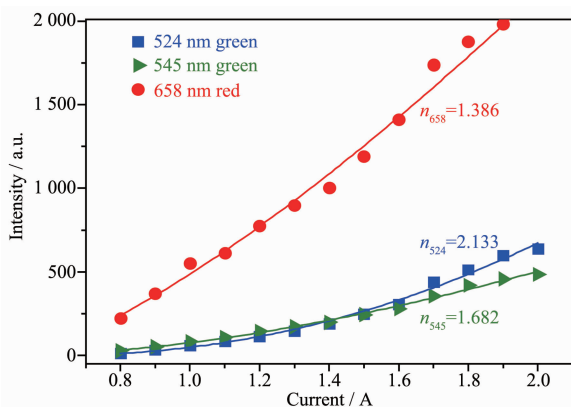


图7 红绿光强度随电流的变化关系拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of the dependence of red and green emission intensities on the laser current

由于绿光 (524, 545 nm) 的 n 值与理论值 2 相近, 可以确定绿光发射是典型的双光子过程, 可根据能级与发光机理(图 8)分析此过程, 处于基态 $^2F_{7/2}$ 上的 Yb^{3+} 吸收一个激发光子能量后跃迁至激发态 $^2F_{5/2}$, 之后通过 ET1: $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ 将这个光子能量传递给 Er^{3+} , 使之跃迁至 $^4I_{11/2}$ 能级。处于 $^4I_{11/2}$ 上的部分 Er^{3+} 会继续吸收 1 个 Yb^{3+} 传递的能量, 经 ET2: $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$, 使 Er^{3+} 跃迁到 $^4F_{7/2}$ 能级, 经无辐射跃迁(NR)至 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$, 之后向下跃迁并发出位于 524、545 nm 的绿光^[21]。而对于红光发射则有 3 种激发途径: (1) 携 2 个光子能量的 Er^{3+} 继续从 $^4S_{3/2}$ 无辐射跃迁(NR)到 $^4F_{9/2}$ 能级完成红光发射; (2) 激发态 $^2F_{5/2}$ 的 Yb^{3+} 通过 ET3: $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ 过程, 使 Er^{3+} 携带 2 个光子到达 $^4F_{9/2}$ 能级完成

红光发射; (3) 通过 $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间交叉弛豫(CR): $^4S_{3/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}$, 使 Er^{3+} 跃迁至 $^4I_{13/2}$, 再经 ET3 完成红光发射。由红光(658 nm)的 $n=1.386$ 可知红光发射也是双光子过程, 但红光 n 值与 2 有些偏差, 这可以从侧面证明交叉弛豫 CR 存在于红光发射过程, 也可能是该荧光粉红光发射强度明显高于绿光的重要原因^[18,22]。结合机理分析可知: Yb^{3+} 掺杂量增加至 5.0% 时, 提高了 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递效率, 促进了 ET1、ET2 及 ET3 过程, 增加了 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$ 及 $^4F_{9/2}$ 的能级布居数, 使红绿光荧光强度均增大, 其中 Er^{3+} 之间还通过 CR($^4S_{3/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}$) 过程使 $^4I_{13/2}$ 能级布居数增多, $^4I_{13/2}$ 能级布居数的增多则有利于通过 ET3 过程增加 $^4F_{9/2}$ 能级布居数, 进而增强红光发射, 使红光强度明显高于绿光。当 Yb^{3+} 掺杂量超过 5.0% 后产生浓度猝灭现象, 以致红绿光强度均开始下降, 但红绿光强度比(I_R/I_G)却未见降低, 且在 7.0% Yb^{3+} 掺杂时的 I_R/I_G 达到最大值 5.2。基于以上机理分析可知, 这是因为 $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间的交叉弛豫 CR 过程贡献了红光发射, 并抵消了部分浓度猝灭所造成的红光强度的下降, 使红光的荧光强度下降程度小于绿光。

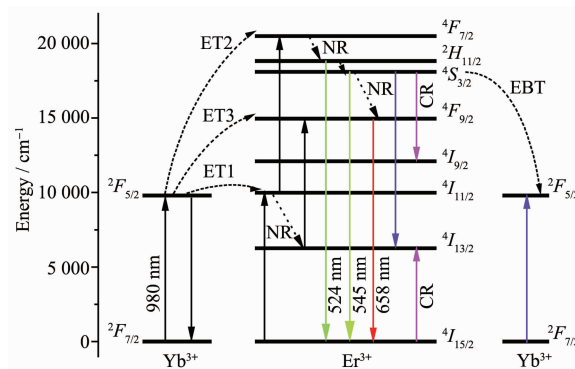


图8 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 共掺杂体系在 980 nm 光激发下的能级与上转换发光机理图

Fig.8 Energy level and UC mechanism diagram under the excitation of 980 nm for $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped systems

2.3.3 CIE 色度图

为直观掌握在 980 nm 光激发下 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$) 荧光粉整体发光颜色变化情况, 图 9 给出了荧光粉 CIE 色度坐标随 Yb^{3+} 掺杂浓度的变化图。可见 Yb^{3+} 掺杂量处于 0~5.0% 时, 样品的荧光色度呈现出自黄绿光向绿光区的过渡。继续增加 Yb^{3+} 掺杂量至 7.0% 时, 样品色坐标为 (0.48, 0.50), 表现出纯度较高的黄光发射。这表明该荧光粉能初步实现对黄绿光色度的调控, 其对于荧光显

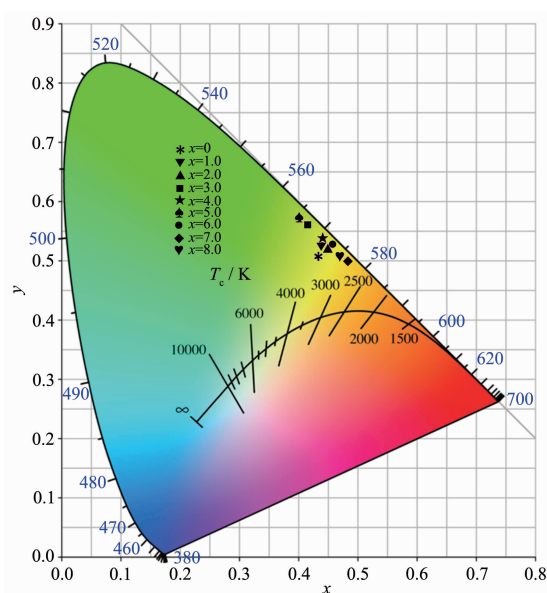


图 9 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$) 荧光光谱 CIE 坐标图

Fig.9 Fluorescence spectra CIE graph with $\text{MgAl}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0\sim 8.0$)

示和生物标记领域有一定的潜在应用价值。

3 结 论

(1) 采用低温水热法结合煅烧过程制备了具有面心立方结构的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光粉, 采用尿素作沉淀剂可有效避免合成过程中产生团聚体, 随尿素加入量的增大, 产物主形貌由六角片状结构向纳米棒状转变, 经 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧可得纯相镁铝尖晶石结构。

(2) $1.0\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x<8.0$) 的共掺杂体系未明显改变基质材料的晶体结构, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 能有效进入 MgAl_2O_4 晶格并占据 Mg^{2+} 位置形成均匀固溶体。

(3) 在 980 nm 红外光激发下, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉表现出在 $524, 545\text{ nm}$ 处绿光以及 658 nm 处的强红光发射。各处荧光强度与红绿光强度比 ($I_{\text{R}}/I_{\text{G}}$) 均随着 Yb^{3+} 掺杂量的增加而产生规律性变化, 其中绿光发射是典型的双光子过程, 而红光发射除了包括双光子过程, $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间交叉弛豫在红光发射过程中起重要作用。

(4) 调节该荧光粉中 Yb^{3+} 的掺杂量, 能初步实现其对于黄绿光色度的调控, 其中 Yb^{3+} 掺杂量为 7.0% 时的色坐标为 $(0.48, 0.50)$, 表现出纯度较高的黄光发射, 对于荧光显示和生物标记领域有一定的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Jang H S, Yang H, Kim S W, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**(14): 2696-2702
- [2] Singh S K, Kumar K, Rai S B. *Sens. Actuators A*, **2009**, **149**(1):16-20
- [3] Verma R K, Rai A, Kumar K, et al. *J. Lumin.*, **2010**, **130**(7): 1248-1253
- [4] Joshi C, Kumar K, Rai S B. *J. Appl. Phys.*, **2009**, **105**(12): 123-103
- [5] Tabaza W A I, Swart H C, Kroon R E. *Physica B*, **2014**, **439**(15):109-114
- [6] Maia A S, Stefani R, Kodaira C A. *Opt. Mater.*, **2008**, **31**(2): 440-444
- [7] Sun G B, Sun L N, He W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(27):13375-13380
- [8] Wiglusz R J, Grzyb T, Lis S, et al. *J. Lumin.*, **2010**, **130**(3): 434-441
- [9] Watras A, Deren P J, Pazik R, et al. *Opt. Mater.*, **2012**, **34**: 2041-2044
- [10] Choudhary A K, Dwivedi A, Bahadur A, et al. *Ceram. Int.*, **2018**, **44**(8):9633-9642
- [11] Sun L D, Wang Y F, Yan C H. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, **47**(4):1001-1009
- [12] Gai S L, Li C X, Yang P P, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**(4): 2343-2389
- [13] Li J G, Ikegami T, Lee J H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, **21**:139-148
- [14] Melato L T, Koao L F, Motaung T E. *J. Electron. Mater.*, **2019**, **48**(1):494-502
- [15] Peng M Y, Hong G Y. *J. Lumin.*, **2007**, **127**:735-740
- [16] Kolesnikov I E, Golyeva E V, Kurochkin A V, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **654**:32-38
- [17] Chen X Y, Ma C, Li X X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:2685-2689
- [18] DENG Tao-Li (邓陶丽), YAN Shi-Run (闫世润), HU Jian-Guo (胡建国). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2014**, **30**(4):773-780
- [19] LIU Xuan-Wen (刘宣文), QI Jian-Quan (齐建全), GUO Rui (郭瑞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**, **32**(1):49-55
- [20] WU Hao (吴昊). *Thesis for the Doctorate of University of Chinese Academy of Sciences* (中国科学院大学博士学位论文), **2018**.
- [21] SHI Zhong-Xiang (史忠祥), WANG Jing (王晶), GUAN Xin (关昕). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2018**, **33**(5):521-527
- [22] Choudhary A K, Dwivedi A, Bahadur A, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2017**, **185**:155-162