



MgAl₂O₄: Eu³⁺ 荧光粉的制备及其光谱特性

卢 杨^{1,2}, 史忠祥¹, 王 晶¹, 刘永富¹, 时 军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 材料科学与工程学院, 营口 115014)

摘 要: 采用水热辅助固相法合成一系列 Eu³⁺ 掺杂 MgAl₂O₄: Eu³⁺ 荧光粉。主要考察粉体的物相结构、形貌、颗粒尺寸及电/磁偶极跃迁强度随 Eu³⁺ 摩尔分数的变化规律。结果表明: 当 Eu³⁺ 不等价取代 Mg²⁺ 后并未影响基质材料的晶体结构, 产物全部为立方相 MgAl₂O₄, 但间隙 O²⁻ 的存在会影响被取代离子 Mg²⁺ 的配位关系。当 Eu³⁺ 掺入时, 其会与溶液中的 NH₄⁺ 共同参与调控样品的形貌和尺寸, 以致片状颗粒的厚度减小、不规则程度加剧。基于 J-O 理论认为, 在 248 nm 紫外和 395 nm 近紫外光激发下, Eu³⁺ 在 MgAl₂O₄ 中所处格位的对称性差异是引起电偶极(⁵D₀→⁷F₂)和磁偶极(⁵D₀→⁷F₁)跃迁相对强度不同的主要原因。

关键词: MgAl₂O₄: Eu³⁺; 格位对称性; 电偶极跃迁; 磁偶极跃迁

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0100-09

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

引文格式: 卢 杨, 史忠祥, 王 晶, 等. MgAl₂O₄: Eu³⁺ 荧光粉的制备及其光谱特性[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 100–108. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36673

LU Yang, SHI Zhong-xiang, WANG Jing, et al. Preparation and spectral properties of MgAl₂O₄: Eu³⁺ phosphor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 100–108. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36673

稀土激活铝酸盐荧光粉具有化学稳定性好、耐水性强、光转化效率高等特点, 自问世以来一直备受关注, 其范围已涵盖蓄光发光颜料、蓄光发光制品、LED 荧光粉等多大类数十小类产品^[1–6]。当前, 面对市场上层出不穷的同类产品, 铝酸盐类荧光粉若要保持竞争力, 则应重新审视自身优势, 从原料、工艺、环保、适用性等多方面综合考量。

近年来, 随着全球资源的日益枯竭以及环境污染问题的日趋严峻, 人们在考虑经济成本的同时更要融入绿色化学的理念。作为铝酸盐的重要分支, 尖晶石型 MgAl₂O₄ 因其独特的结构被广泛用于陶瓷^[7]、催化剂载体^[8]、耐火材料^[9]等领域。与同主族元素 Be、Ca、Sr、Ba 相比, Mg 源价廉易得且对环境污染较小, 特别是作为荧光材料使用时, MgAl₂O₄ 在继承氧化物良好稳定性的同时又兼具较低的声

子能量(约 670 cm⁻¹), 因此备受研究者青睐。高温固相法是合成 MgAl₂O₄ 尖晶石的传统方法, 该法工艺成熟、耗时短、操作简便, 但也存在粒度大、分散性差、易团聚等缺陷, 更重要的是该法对于微量稀土掺杂的适用程度较低, 因为微量的添加剂很难靠球磨均匀混合, 从而直接影响了产物的纯度。如此以来, 如何在结合高温固相法优势的基础上实现对产物形貌、尺寸及均匀性的细致调控就成为了研究者们亟待解决的问题, 为此, 各国学者展开了大量研究。NASSAR 等^[10]以柠檬酸和草酸为添加剂, 通过溶胶-凝胶辅助固相法获得具有纳米尺寸的 MgAl₂O₄ 颗粒; YE 等^[11]基于热分解法得到以异丙醇铝和醋酸镁为原料的前驱体, 后经高温制备出分散性良好的球形 MgAl₂O₄ 颗粒; 卢杨等^[12]则利用低温水热法结合煅烧过程制备出 MgAl₂O₄: Er³⁺, Yb³⁺

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0310300); 辽宁省自然科学基金指导计划资助项目(2019-ZD-0090)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-07-02

通信作者: 史忠祥, 实验师, 博士; 电话: 13644947267; E-mail: 492670794@qq.com

王 晶, 教授, 博士; 电话: 0411-84109776; E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

荧光粉, 并通过阳离子型表面活性剂 CTAB 的诱导作用获得微米棒状产物。上述研究表明, 利用液相法相对温和的反应环境加之溶剂、pH、表面活性剂等易控条件, 有助于实现微/纳米颗粒形貌的有序调控, 在此基础上配合固相反应可进一步巩固目标产物的纯度。但不容忽视的是, 在液相过程中常需要引入有机或金属有机物, 因此如何处理反应产生的有毒副产物、有害气体以及废液便成为能否实现产业化的又一项难题。

鉴于此, 本工作采用水热辅助固相法, 在未加入有机物的条件下制备出 Eu^{3+} 掺杂 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 仅通过调节 Eu^{3+} 摩尔分数即可完成对粉体微观形貌的细致调控。此外, 结合 Eu^{3+} 独有的“探针”特性对不同激发波长下 Eu^{3+} 在 MgAl_2O_4 晶格中占据的格位对称性予以讨论。

1 实验

1.1 样品制备

所用原料包括: 硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 稀土纯)购自安耐吉化学试剂有限公司; 硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、氨水(NH_4OH , 分析纯)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯), 购自天津大茂化学试剂厂; 氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$, 分析纯), 购自中铝山东有限公司。实验中所用去离子水为实验室自制。

准确称取适量 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加去离子水溶解, 分别配制成溶液。之后, 按照 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$, $x\%$ 为摩尔分数) 将含有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的混合液逐滴滴入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液中, 待混合均匀后利用氨水调节其 pH 至 11 左右, 并继续搅拌 15 min 以上。上述步骤完成后, 将混合液移入水热反应釜, 于 220°C 恒温 6 h, 离心, 干燥, 得前驱体。最后, 将前驱体在 1200°C 下煅烧 3 h, 终得 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。

1.2 样品表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean X 射线衍射仪测试样品的物相结构, 射线源为 CuK_α ($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 工作电流和电压分别为 35 mA, 50 kV; 利用德国卡尔蔡司公司生产的 SUPRA 55 型场

发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行放大观察, 电压 5.0 kV, 并利用仪器附件中自带的能谱仪对样品进行 EDS 元素分析; 使用日本 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪记录荧光粉的激发与发射光谱, 激发光源为 150 W 氙灯, 测试条件: 狭缝 5.0 nm, 工作电压 700 V, 扫描速率 2400 nm/min。以上测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1(a)所示为 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$) 样品的 XRD 谱。由图 1(a)可知, 不同 Eu^{3+} 含量样品对应的衍射峰峰形略有变化, 当 Eu^{3+} 含量(摩尔分数)为 0~3.0% 时, 所有衍射峰均与 MgAl_2O_4 的标准卡片 PDF No.21-1152 匹配, 衍射峰窄而尖锐且无杂相产生, 说明产物全部为纯相的 MgAl_2O_4 , 亦证实引入少量 Eu^{3+} 后并未影响基质材料的晶体结构。当 Eu^{3+} 含量升至 4.0% 时, 除主相 MgAl_2O_4 外, 在 2θ 为 28.8° 和 30.3° 位置出现两处明显的他相衍射峰(见图 1(a)插图), 经物相检索确证其对应氧化铕的特征衍射峰。对于稀土发光材料而言, 虽基质材料不直接参与发光但可为激活离子提供适宜的晶体场, 而杂相的存在无疑会导致晶体场环境变化, 进而影响材料的发光性能, 因此为保证 MgAl_2O_4 纯相, Eu^{3+} 的掺杂含量应低于 4.0%。

图 1(b)所示为 MgAl_2O_4 晶体结构图, 在立方体心结构的 MgAl_2O_4 中, O^{2-} 以立方密堆积形式排列, Mg^{2+} 位于由 4 个 O^{2-} 组成的四面体间隙, 而 Al^{3+} 则处于 6 个 O^{2-} 构成的八面体间隙, 这样一来当 Eu^{3+} 掺入后其可能占据的格位有两种, 即占据四面体间隙(Mg^{2+} 位)或八面体间隙(Al^{3+} 位)。一般而言, 稀土离子的取代位置同掺杂离子与被取代离子间的半径大小及电荷有关。在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 体系中, 阳离子的半径大小规律为 $\text{Eu}^{3+}(0.095\text{ nm}) > \text{Mg}^{2+}(0.072\text{ nm}) > \text{Al}^{3+}(0.053\text{ nm})$, 很明显, Eu^{3+} 与 Mg^{2+} 的离子半径接近, 因此从离子半径匹配角度分析 Eu^{3+} 更倾向于占据 Mg^{2+} 格位。但由于 Eu^{3+} 、 Mg^{2+} 之间存在价态差异, 那么当 Eu^{3+} 取代 Mg^{2+} 后将会产生一个正电荷($\text{Eu}_{\text{Mg}}^{3+})^\bullet$ 缺陷, 为了保持电荷平衡, 间隙氧离子(O_i^\bullet)与镁离子空位($\text{V}_{\text{Mg}}^\bullet$)发挥着重要作用, 其

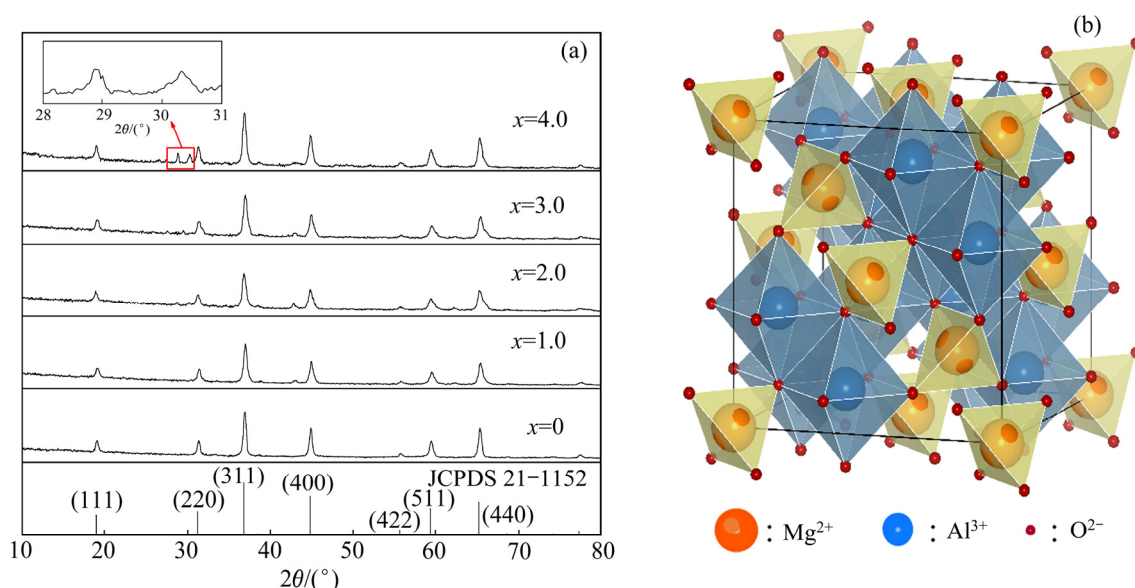


图 1 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$: $x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$)样品的 XRD 谱和 MgAl_2O_4 的晶体结构图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$: $x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$) samples(a) and crystal structures of MgAl_2O_4 (b)

中稀土离子与间隙氧离子之间的相互作用可促使原本协调的晶体场变得不平衡,从而导致 Eu^{3+} 周围晶体场的局部对称性降低^[13-14]。

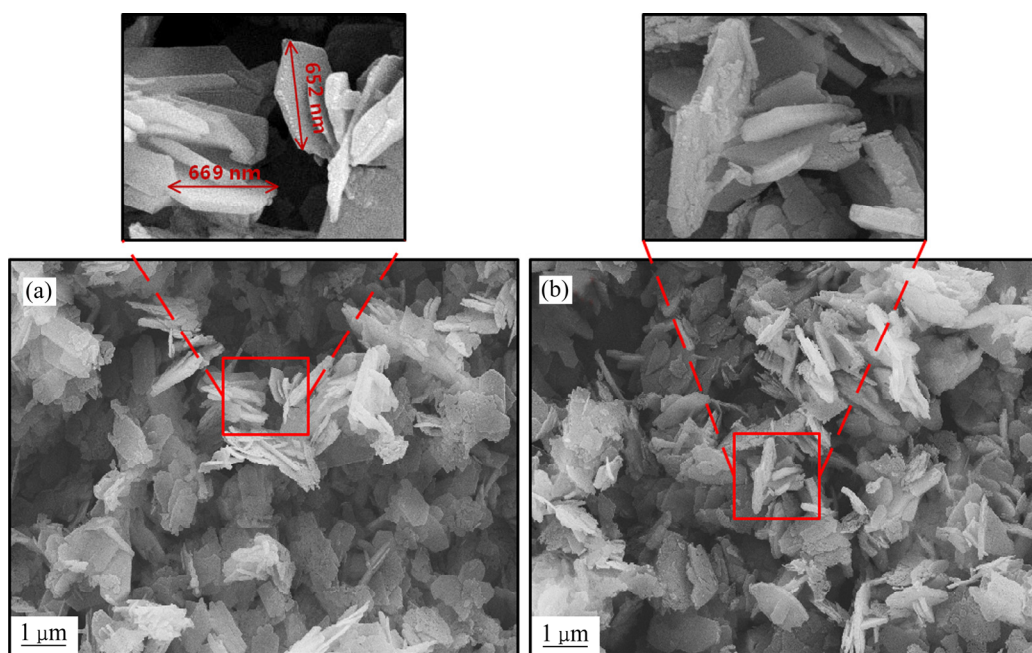
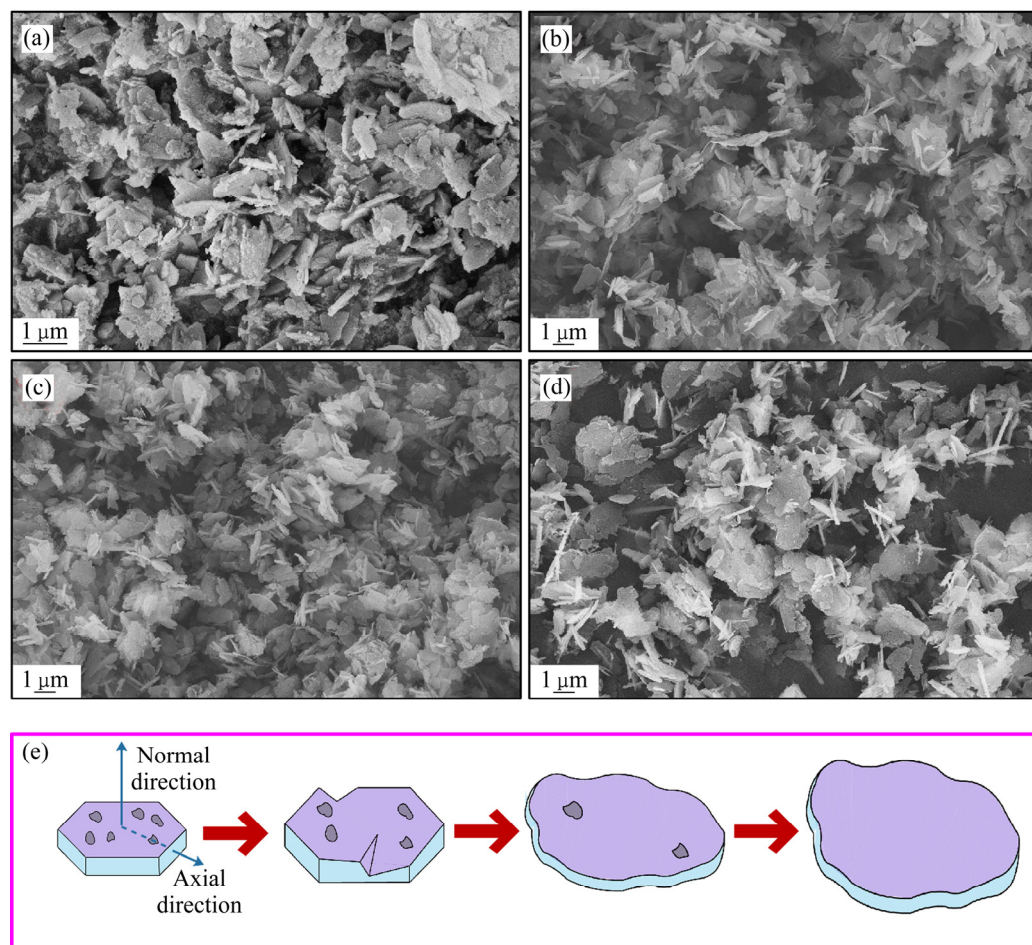
2.2 形貌分析

图 2(a)所示为 MgAl_2O_4 粉体的 SEM 像。由图 2(a)可见,在未掺入 Eu^{3+} 时,样品是由边长 700 nm 左右的不规则片状粒子堆叠而成,颗粒表面光滑、边界清晰,片状粒子厚度在 50 nm 以下。此外,在部分位置还有少量规则的六角形片状颗粒。通过对比图 2(b)可知,当引入 Eu^{3+} 后,在片状粒子的表面及周围散落或附着有大量纳米级细小颗粒,且在局部可见若干具有多边形轮廓的微米级颗粒,但此时已无六角形片状颗粒,这说明稀土 Eu^{3+} 的存在对于调控 MgAl_2O_4 粉体形貌具有一定的作用。

为进一步印证上述说法,实验测试了不同 Eu^{3+} 含量样品的 SEM 像(见图 3(a)~(d))。经观察可知,随着 Eu^{3+} 含量增加,样品形貌呈现如下变化:1) 片状颗粒厚度逐渐变薄;2) 团聚体内部颗粒间的边界愈发模糊;3) 颗粒的不规则程度加剧;4) 颗粒表面的纳米微粒数量减少;5) 颗粒尺寸逐渐增大。

在液相反应中,晶体的成核速率和生长速率是影响产物形貌及颗粒尺寸的重要因素,换言之,通过控制晶体生长过程中不同晶面的相对生长速率

即可实现晶粒的各向异性生长,进而达到调节颗粒形貌的目的。因此,根据图 3(e) 中 MgAl_2O_4 的形貌演变示意图对产物的形貌变化机理予以讨论:一方面,当 Eu^{3+} 含量增加时,进入晶格的 Eu^{3+} 数量会随之增多,影响了片状 MgAl_2O_4 的生长速率,同时亦会引起晶体内部各晶面间的表面能差异,其中以垂直于法线方向的晶面最甚,即 Eu^{3+} 的引入使得沿法线方向生长的晶面受到抑制,阻止了生长基元在该晶面上的叠加,因此片状颗粒呈现出变薄的趋势;另一方面,随着酸性 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 加入量增多,为保证体系 pH 恒定则需要更多氨水参与,因此溶液中的 NH_4^+ 数量也会随之增加;此时体系内的阳离子会经历一个简单的离子交换过程,使得部分 Mg^{2+} (或 Al^{3+}) 被 NH_4^+ 取代,而离子半径较大的 NH_4^+ 会引起空间膨胀致使层面位移,同时在碱性溶液的辅助下离子交换范围逐渐扩大,更易于形成片状结构。此外,基于库仑力作用, NH_4^+ 离子更倾向于易吸附在与同号离子分布较少的晶面上,且 NH_4^+ 的强离子作用,使得生长基元在快速结合的过程中难以自由选择最优的生长方向,从而影响了生长基元与垂直于轴线方向晶面的相互作用,造成片状 MgAl_2O_4 的不规则程度加剧。另外,在 Ostwald 熟化机制的作用下,纳米小颗粒逐渐溶解消失,反之不规则微米片继续长大,最终颗粒尺寸呈现出逐渐增大的趋势。

图 2 未掺入与掺入 Eu^{3+} 样品的 SEM 像Fig. 2 SEM images of samples without(a) or with(b) Eu^{3+} 图 3 不同 Eu^{3+} 含量样品的 SEM 像和样品的形貌演变示意图Fig. 3 SEM images of samples with different Eu^{3+} contents: (a) 1.0%; (b) 2.0%; (c) 3.0%; (d) 4.0%; (e) Schematic diagram of morphology evolution of samples

2.3 发光性能分析

图4(a)所示为 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在593 nm波长监测下的激发光谱。由图4(a)可见,当扫描范围为200~500 nm时,激发曲线由一条宽激发带与一组锐线激发带组成。其中,205~290 nm的宽带归属于Eu-O电荷迁移(CTB),中心波长为248 nm。另外,在360~420 nm区间内还可以观察到一系列弱激发峰,对应 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 特征跃迁,分别为 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (365 nm)、 $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (382 nm)、 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (395 nm)及 $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (416 nm)(见图4(a)插图)。

根据激发光谱所示结果,实验测试了不同 Eu^{3+} 含量所得 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱。由图4(b)和(c)可见,在248和395 nm波长激发下,样品具有相近的发射峰位置和相似的峰强变化规律,即发射光谱是由593 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)、616 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)、654 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$)及704 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$)等四处 Eu^{3+} 的 $4f$ 跃迁构成;且随着 Eu^{3+} 含量升高,发射峰强度均呈现出先增强后减弱的趋势,其中当 Eu^{3+} 含量为3.0%时,发射峰强度达到最大值。这说明 Eu^{3+} 在 MgAl_2O_4 材料中的最佳掺入量为3.0%,该值与文献[15]所述结果一致。受浓度猝灭效应影响,继续升高 Eu^{3+} 含量至4.0%,发射强度开始减弱,这是因为体系中同种激活离子所处的激发能态均是相同的,当 Eu^{3+} 含量升高时,这些能态会足够近地靠拢,因此极易发生能态间的能量转移。而当激活剂的摩尔分数升至某一固定数值后, Eu^{3+} 在相互靠近的同时,离子间的能量损失与相互作用也会随之增强,使能量通过猝灭杂质中心消耗于基质晶格振动中,从而导致荧光粉的发射强度锐减。

除以上现象外,通过对比可知,在不同激发波长下,样品的主发射峰位置呈现出显著差异,即当激发波长为248 nm时,616 nm处的电偶极跃迁发射峰最强;反之,当样品受激于395 nm波长光时,则以593 nm处的磁偶极跃迁发射为主。已知,利用 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的强度之比可以监测材料的微观局域环境变化,换言之,若 Eu^{3+} 占据非反演对称中心格位,则电偶极跃迁占主导,且该跃迁受发光中心周围的化学环境影响较大,属高灵敏度跃迁;而当 Eu^{3+} 处于反演对称中心格位时,则以对晶格场变化不敏感的磁偶极跃迁为主。显然,本例中样品在两种不同波长激发下的电/磁偶极跃迁变化规律并不相同,那么这意味着 Eu^{3+} 在 MgAl_2O_4

中所占据的格位不完全一致。此外,与众多文献^[16-19]制备的 Eu^{3+} 掺杂 MgAl_2O_4 红色荧光粉相比,本工作得到以593 nm波长发射为主导的橙色荧光粉,这对于实现光色多样化具有的积极意义。

基于上述分析,这里对不同波长激发引起的593与616 nm发射峰强度差异的可能成因进行讨论。

首先,当处于基态 7F_0 的 Eu^{3+} 吸收248与395 nm激发光后,分别跃迁到CTB与 5L_6 激发态能级;之后,以无辐射跃迁的方式弛豫至 5D_0 能级;最后,经辐射跃迁返回低能级,实现 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2, 3, 4$)特征发射,如图5所示。已知,CTB和 5L_6 能级同 5D_0 发光能级之间的能量差分别为 2.31×10^4 和 $8.12 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,也就是说在连续的无辐射跃迁过程中,CTB $\rightarrow ^5D_0$ 会伴随更多的能量损失。因此,虽然248 nm紫外光具有更高能量,但由于弛豫过程损失较大,则更易实现较低能量发射,故616 nm峰更强;反之,在395 nm近紫外光激发下,593 nm高能量发射峰最强。

另外,根据前文XRD分析可知,当掺杂的 Eu^{3+} 进入 MgAl_2O_4 晶格会不等价取代 Mg^{2+} ,而基于电中性原则可知,取代过程需要电荷补偿。又因为 MgAl_2O_4 晶体中常伴随间隙 O^{2-} 的缺陷机制^[20],所以间隙 O^{2-} 在对 Eu^{3+} 的电荷补偿过程中发挥重要作用。由于间隙 O^{2-} 的存在导致被取代离子 Mg^{2+} 的配位关系发生变化,降低了晶体场的局域对称性,打破了宇称选择定则限制,故此时更有利于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁。值得一提的是,对于 Eu^{3+} 而言,其仅在占据较低对称性格位时才能出现 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁,而在图4(b)中可以清楚地观察到该跃迁对应的578 nm处发射峰,这也进一步证实大部分 Eu^{3+} 在 MgAl_2O_4 晶体中占据较低的对对称性格位。此外,当间隙 O^{2-} 表现为远程补偿时^[21], Eu^{3+} 仍占据 Mg^{2+} 的四面体位置;此时 Eu^{3+} 位于反演对称中心格位,呈现出以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为主导的磁偶极跃迁发射,但该过程占据比例较少,因此电偶极与磁偶极跃迁对应的发射峰强度相差较小,如图4(c)所示。

综合上述讨论可以推断,在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 体系中主要存在两类发光中心。由于不同格位上的 Eu^{3+} 对称性不同,导致其所处晶体场环境存在差异,对不同激发的敏感程度有区别,所以电偶极和磁偶极跃迁发射峰强度呈现出不同的变化规律。

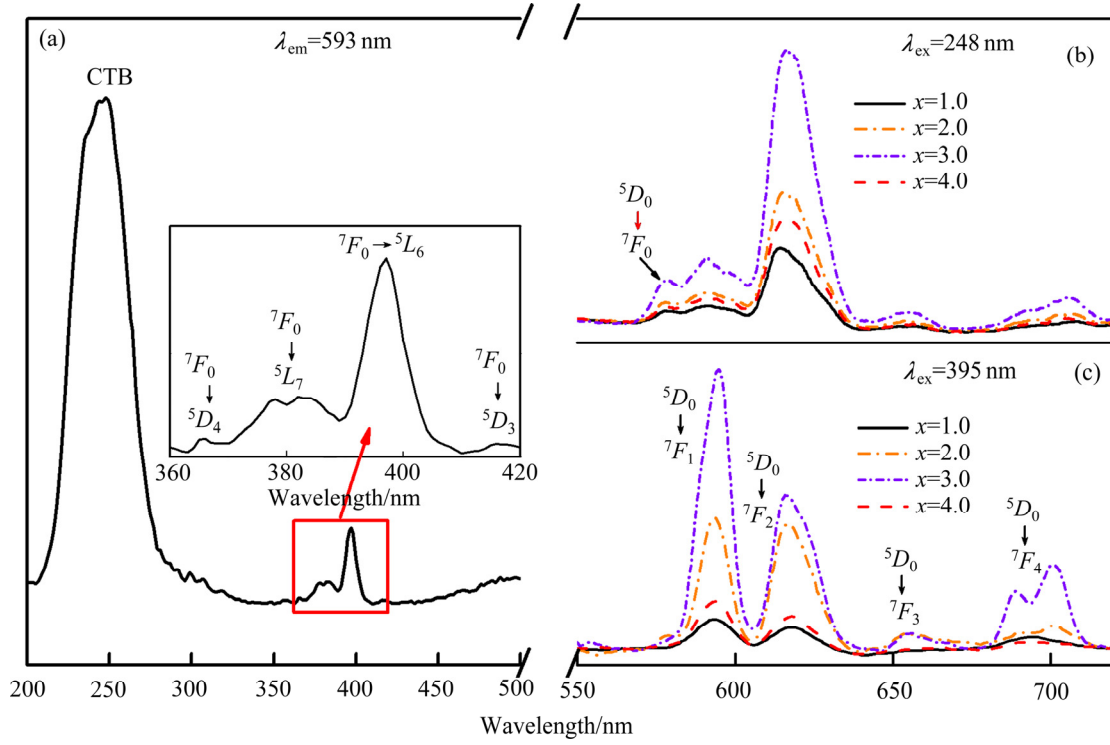


图 4 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=593\text{ nm}$)、248 nm 和 395 nm 波长激发下 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=1.0, 2.0, 3.0, 4.0$) 样品的发射光谱

Fig. 4 Excitation spectra of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor ($\lambda_{\text{em}}=593\text{ nm}$) (a), emission spectra of $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=1.0, 2.0, 3.0, 4.0$) phosphors excited at 248 nm (b) and 395 nm (c)

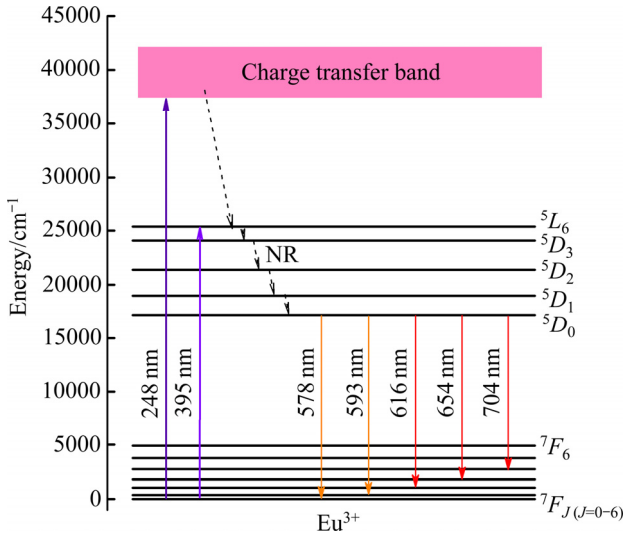


图 5 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 248 nm 和 395 nm 波长激发下的发光机制

Fig. 5 Luminescence mechanism of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor excited at 248 nm and 395 nm

2.4 浓度猝灭机制与 J-O 理论简析

临界距离(R_c)是一个与浓度猝灭效应有关的重要参数^[22]。通常, 能量传递过程包括两种相互作用

方式: 一种是交换作用, 另一种是电多极作用。根据 Blasse 提出的理论, 若发生交换作用, 则临界距离应小于 4 Å ^[23]。作为 Blasse 公式的函数^[24], 临界距离 R_c 可表示为:

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

式中: X_c 为临界掺杂浓度(摩尔分数); V 为单位晶胞体积; N 代表每个晶胞中可取代的格位数。对于 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 微米颗粒, X_c 、 V 和 N 分别取 0.03、 521.7 Å^3 和 8。代入式(1)后得 $R_c=16.075\text{ Å}$, 该结果远大于交换作用的临界距离 4 Å , 因此, 本例中电多级作用在浓度猝灭过程中占主导。基于 Dexter 理论^[25-26], 发光强度与掺杂浓度(X)之间的关系可表示为:

$$I \propto a'^{\left(1-\frac{s}{d}\right)} \Gamma\left(1+\frac{s}{d}\right) \quad (2)$$

式中: $a' = X \Gamma\left(1-\frac{d}{s}\right) \left[\frac{X_0(1+A)}{\gamma} \right]^{\frac{d}{s}}$ (X_0 和 A 为常数,

γ 为激活剂固有跃迁概率); d 代表样品维数, 这里 $d=3$; s 为电多极指数, 当 $s=6, 8, 10$ 时, 分别代表电偶极-电偶极(d-d)、电偶极-电四极(d-q)与电四极-电四极(q-q)间的相互作用。通过分析发射强度(I)与激活剂含量(即掺杂浓度, X)的依赖关系, 可以进一步了解电多极相互作用类型。利用发射光谱数据, 作 $\lg X$ - $\lg(I/X)$ 双对数曲线并线性拟合, 结果见图 6。得到拟合直线的斜率($-s/d$), $-s/d=-1.806 \approx -2$ (对应 $s=6$), 表明在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中导致 Eu^{3+} 浓度猝灭的能量传递方式主要为电偶极-电偶极(d-d)相互作用。

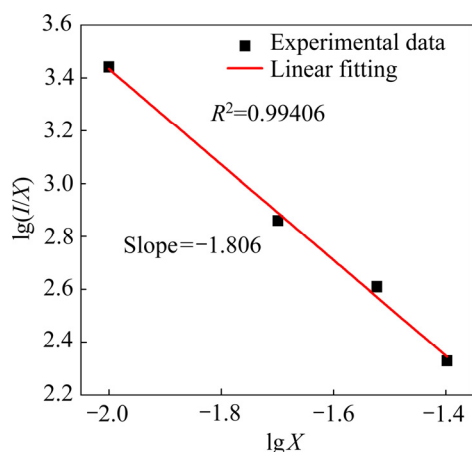


图 6 $\lg X$ - $\lg(I/X)$ 关系曲线

Fig. 6 Relationship between $\lg X$ and $\lg(I/X)$

基于 J-O 理论可知, $\Omega_i(\lambda=2, 4, 6)$ 是一类与镧系离子邻近键及材料晶格结构相关的强度参数, 因此 J-O 理论常作为研究稀土离子在晶格中辐射特性的理论依据。为了更好地确定 Eu^{3+} 在晶格中所处环境, 这里根据实验所得数据, 计算了 J-O 理论中的重要参数 Ω_2 和 Ω_4 。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=2, 4, 6)$ 跃迁是电偶极允许跃迁, 其辐射跃迁几率可表示为:

$$A_{J \rightarrow J'}^{ed} = \frac{64\pi^4 e^2 k_J^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle^2 \quad (3)$$

式中: e 为单位静电荷(4.803×10^{-10} C); h 代表 Planck 常量($h=6.626 \times 10^{-27}$); k_J 对应 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$ 跃迁的波数; J 为初态角动量的量子数; J' 为末态角动量的量子数; $\langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle^2$ 为约化矩阵元的平方, 对于 $J'=2, 4, 6$ 三跃迁峰, 其值分别为 0.0032、0.0023、

0.0002。根据选择定则及 Eu^{3+} 跃迁矩阵元的特殊性可知, 强度参数 Ω_2 、 Ω_4 和 Ω_6 的值分别独立依赖于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁^[27]。

J-O 强度参数 Ω_2 反映了材料的配位对称性以及结构的有序性特征, 其值越大, 则意味着材料的共价性越强, 对称性愈低。通过式(3)计算得 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的 J-O 强度参数值: $\Omega_2=1.482 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4=0.739 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 因未观察到 $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (约 814 nm) 跃迁, 故没有给出 Ω_6 的计算值。上述结果中 $\Omega_2 > \Omega_4$, 说明 Eu^{3+} 处在非对称性较强的晶格环境中, 同时该结果也与前文荧光分析所得结论一致。

3 结论

1) 采用水热法经 1200 °C 煅烧 3 h 合成了具有立方面心结构的 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体。当 Eu^{3+} 含量(摩尔分数)低于 3.0% 时, 可得与基质同相且结晶性良好的 Eu^{3+} 掺杂 MgAl_2O_4 荧光粉, 而当 Eu^{3+} 含量高于 3.0% 时, 有杂相氧化铈析出。

2) 片状颗粒变薄、不规则程度加剧的过程, 是晶格内 Eu^{3+} 逐步调控晶面的各向异性生长及 NH_4^+ 与体系阳离子交换范围扩大共同作用的结果, 此外微米级片状颗粒尺寸的逐渐增大与 Ostwald 熟化机制有关。

3) 以 248 和 395 nm 光作为激发光源, 其主发射峰分别对应 616 nm 处的电偶极跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)与 593 nm 处的磁偶极跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 二者相对强度的差异是 Eu^{3+} 在晶格中占据不同对称性的格位所致。

REFERENCES

- [1] WAKO A H, DEJENE F B, SWART H C. Combustion synthesis, characterization and luminescence properties of barium aluminate phosphor[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(9): 806-811.
- [2] ZHOU Li-ya, HUANG Jun-li, YI Ling-hong, et al. Luminescent properties of $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for white LED applications[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(1): 54-57.
- [3] LIN Heng, CHEN Bi-sang, CHEN Yuan-zhi, et al. Encapsulation of polyethylene for strontium aluminate

- phosphors to enhance its water resistance[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 393/394/395: 84–87.
- [4] YADAV R S, RAI S B. Corrigendum to: “Frequency upconversion and downshifting emissions in solution combustion derived Yb^{3+} , Pr^{3+} co-doped strontium aluminate nano-phosphor: a multi-modal phosphor”[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 190: 171–178.
- [5] IANOŞ R, MUNTEAN E, RADU LAZĂU R, et al. One-step synthesis of near-infrared reflective brown pigments based on iron-doped lanthanum aluminate, $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 152: 105–111.
- [6] GAO Zhi-wen, SUN Peng-fei, ZHONG Yi-fan, et al. Eu^{3+} -doped highly thermal-stable barium yttrium aluminate as a red-emitting phosphor for UV based white LED[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 111:163–168.
- [7] KLYM H, INGRAM A, HADZAMAN I, et al. Evolution of porous structure and free-volume entities in magnesium aluminate spinel ceramics[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8561–8567.
- [8] GUO Jian-jun, LOU Hui, ZHENG Xiao-ming. The deposition of coke from methane on a $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ catalyst[J]. *Carbon*, 2007, 45(6): 1314–1321.
- [9] MENG Jin-xia, CHEN Wei-qing, ZHAO Ji-zeng, et al. Study of the High-temperature synthesis of MgAl_2O_4 spinel refractory raw materials from chromium slag[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2018, 37(6): 581–586.
- [10] NASSAR M Y, AHMED I S, SAMIR I. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl_2O_4) particles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 131: 329–334.
- [11] YE G T, OPREA G, TROCZYNSKI T. Synthesis of MgAl_2O_4 spinel powder by combination of sol-gel and precipitation processes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(11): 3241–3244.
- [12] 卢 杨, 王 晶, 史忠祥, 等. $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的制备及其上转换发光性能[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(4): 688–694.
- LU Yang, WANG Jing, SHI Zhong-xiang, et al. Preparation and upconversion luminescence properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(4): 688–694.
- [13] AVRAM D, SANCHEZ-DOMINGUEZ M, COJOCARU B, et al. Toward a unified description of luminescence-local structure correlation in Ln doped CeO_2 nanoparticles: Roles of Ln ionic radius, Ln concentration, and oxygen vacancies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(28): 16303–16313.
- [14] GUO Yan-yan, WANG Dian-yuan, WANG Fang. Effect of Li^+ ions doping on microstructure and upconversion luminescence of $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$ translucent ceramics[J]. *Optical Materials*, 2015, 42: 390–393.
- [15] GUAN Wei-nin, LI Jin-hong, WANG Xiang. Luminescence properties of Eu^{3+} -doped MgAl_2O_4 nanopowders synthesized by micro-emulsion method[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2014, 211(8): 1778–1781.
- [16] OMKARAM I, RAO B V, BUDDHUDU S. Photoluminescence properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ powder phosphor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474(1/2): 565–568.
- [17] GOLYEVA E V, KOLESNIKOV I E, LÄHDERANTA E, et al. Effect of synthesis conditions on structural, morphological and luminescence properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanopowders[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194: 387–393.
- [18] MELATO L T, KOAO L F, MOTAUNG T E, et al. Effect of annealing temperature on the structure, morphology and photoluminescence properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.1\%\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 48: 494–502.
- [19] 李友芬, 秦奕鸿, 刘莉莉. 助熔剂对固相微波法合成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 发光性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(5): 1023–1027.
- LI You-fen, QIN Yi-hong, LIU Li-li. Influence of fluxes on luminescent properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ synthesized by solid-state microwave method[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(5): 1023–1027.
- [20] 陈伟鹏. 氧化镁-氧化铝原位合成镁铝尖晶石反应行为的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2017: 9–40.
- CHEN Wei-peng. Study on reaction behavior of in-situ MgAl_2O_4 spinel formation[D]. Suzhou: Soochow University, 2017: 9–40.
- [21] 李殿超, 于立新, 曹 琳. 掺稀土萤石: Eu^{3+} 的发光性质[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2003, 33(2): 121–124.
- LI Dian-chao, YU Li-xin, CAO Lin. Luminescent property of fluorite: Eu^{3+} doped rare earth ion[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2003, 33(2): 121–124.
- [22] REN Y D, LIU Y H, TAN S M, et al. Energy transfer rate and electron-phonon coupling properties in Eu^{3+} -doped nanophosphors[J]. *Luminescence*, 2017, 32(3): 425–433.

- [23] 史忠祥, 王 晶, 关 昕. Er^{3+} 掺杂调控 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2: \text{Dy}^{3+}$ 的上转换发光性能[J]. 无机材料学报, 2018, 33(5): 521–527.
- SHI Zhong-xiang, WANG Jing, GUAN Xin. Multicolor upconversion emission tuning of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2: \text{Dy}^{3+}$ via Er^{3+} doping[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(5): 521–527.
- [24] ZHU Xue-mei, ZHOU Zhu-fa. Photoluminescence and energy transfer mechanism of a novel tunable color phosphor $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4: \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [J]. Journal of Luminescence, 2017, 188: 589–594.
- [25] LIU Ting, MENG Qing-yu, SUN Wen-jun, Luminescent properties of Eu^{3+} doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ nanophosphors prepared by molten salt method[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(9): 915–921.
- [26] GUAN Li, WEI Wei, GUO Shu-qing, et al. Fabrication and luminescent properties of Tb^{3+} doped double molybdate phosphors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(4): D200–D203.
- [27] TIAN Yue, CHEN Bao-jiu, HUA Rui-nian, et al. Self-assembled 3D flower-shaped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ microarchitectures: Microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties[J]. CrystEngComm, 2012, 14(5): 1760–1769.

Preparation and spectral properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphor

LU Yang^{1,2}, SHI Zhong-xiang¹, WANG Jing¹, LIU Yong-fu¹, SHI Jun¹

(1. Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders,

Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;

2. Department of Chemical Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: A series of Eu^{3+} doped $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphors were synthesized by hydrothermal assisted solid phase method. The variation regularities of phase structure, morphology, particle size and electric/magnetic dipole transition intensity with Eu^{3+} contents were investigated. The results show that the crystal structure of matrix materials is not affected when Eu^{3+} replaces Mg^{2+} equivalently. All the products are cubic MgAl_2O_4 , however, the existence of interstitial O^{2-} ion will cause changes in the coordination relationship of the substituted ion Mg^{2+} . In addition, when Eu^{3+} is incorporated, Eu^{3+} and NH_4^+ will participate in the control of the morphology and size of the samples, resulting in a reduction in the thickness of the flake particles and aggravation of irregularities. Finally, based on J-O theory, it is believed that the difference of symmetry of Eu^{3+} in MgAl_2O_4 is the main reason for the difference of relative intensity of electric dipole ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) and magnetic dipole ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) under excitation of 248 nm UV and 395 nm near UV.

Key words: $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$; lattice symmetry; electric dipole transition; magnetic dipole transition

Foundation item: Project(2017YFB0310300) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2019-DZ-0090) supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-07-02

Corresponding author: SHI Zhong-xiang; Tel: +86-13644947267; E-mail: 492670794@qq.com

WANG Jing; Tel: +86-0411-84109776; E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

(编辑 何学锋)