

# Ce<sup>3+</sup> 在 YGG 中的光谱性质

刘行仁 王晓君 马 龙  
(中国科学院长春物理所)

## 提 要

本文首次报导并讨论 Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 石榴石中 Ce<sup>3+</sup> 离子的漫反射吸收光谱, 激发光谱及荧光性质。发现无论在紫外辐射, 可见蓝光或电子束激发下, Ce<sup>3+</sup> 激活的 YGG 均呈现 Ce<sup>3+</sup> 的 5d-4f 允许跃迁吸收和荧光性质。从 440 nm 扩展到 680 nm 附近的宽发射带是由于 Ce<sup>3+</sup> 的最低的 5d 态跃迁到 <sup>2</sup>F<sub>J</sub> (J=5/2 和 7/2) 终态结果。和 YAG:Ce 石榴石相比, YGG 中 Ce<sup>3+</sup> 的吸收带和发射带的位置向短波移动。

关键词: YGG 的光谱。

## 一、引 言

随着激光和发光技术的发展, 发现 YAG 和 YGG 是一类很好的基质材料。据作者所知, Ce<sup>3+</sup> 激活的 YGG 的光学性质研究得还很少。只有 Blasse 和 Brill 曾简单提过, 无论在长波或短波紫外辐射或阴极射线激发下, YGG:Ce<sup>3+</sup> 没有荧光<sup>[1]</sup>。Holloway 和 Kestigian<sup>[2]</sup> 在研究了二价铈激活的各种稀土石榴石晶体的光学性质后也指出, 掺 Ce<sup>3+</sup> 的 Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 不出现荧光, 因而也没有研究它的光学性质。本文首次给出了 Ce<sup>3+</sup> 激活的 YGG 的吸收、激发和荧光光谱的研究结果。指出无论在紫外或蓝光或阴极射线激发下, YGG:Ce<sup>3+</sup> 材料均呈现 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d-4f 跃迁。其体色和荧光都是绿色。体色、发射强度和色坐标与 Ce 的浓度有关。

## 二、实验、结果和讨论

1. 实验方法 按文献[3]所述方法制备样品和进行有关的光学测量。采用 MgO 作相对反射率、测量样品的漫反射吸收光谱。

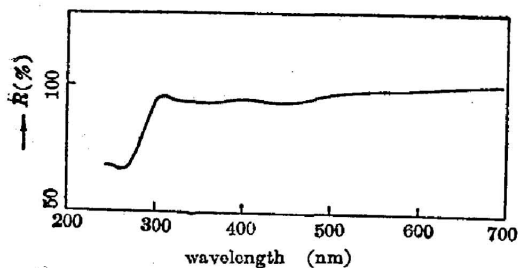


Fig. 1 Diffuse reflection spectrum of the Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> host.

### 2. 实验结果

(1) 漫反射光谱 多晶粉末状 YAG 呈白色。图 1 表示 YGG 基质相对 MgO 反射率的漫反射光谱。从图 1 可知, 从大约 330 nm 以下的短波紫外开始呈现强的基质吸收, 而 330 nm 以上的长波紫外区及可见光谱范围内基本上是全反射。图 2 表示 Ce<sup>3+</sup> 激活的 YGG 的漫反射吸收光谱。在 240~

500 nm 光谱范围内, 呈现两个强的吸收峰和一个很弱的峰。这个弱的峰叠加在背景很强的基质吸收带上。由于 200~240 nm 短波紫外能量修正误差很大, 使我们的测量受到限制。所测量的漫反射吸收峰分别位于 430 nm, 350 nm 和 245 nm 附近。这和 Blasse 和 Brill<sup>[4]</sup> 在 Ce<sup>3+</sup> 激活的 YAG 多晶, Weber 等人<sup>[5]</sup> 及 Miniscalco 等人<sup>[6]</sup> 在 YAG:Ce 单晶上所观察到的结果相类似。但是由于钇镓与钇铝石榴石晶场稍有差别, 致使 Ce<sup>3+</sup> 的吸收带发生移动。我们知道, 在 YAG 和 YGG 中, 可以用许多三价稀土离子取代 Y<sup>3+</sup>, 如 Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, ...。在 YAG 中, Ce<sup>3+</sup> 取代在 D<sub>2</sub> 对称位置上的 Y<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 受激的 5d 态被劈裂为 5 个能级<sup>[3]</sup>, 在 240~500 nm 光谱范围内可以观察到 3 个 5d 能级。由于 YAG 和 YGG 都属同晶型的石榴石结构, 所以在这光谱范围内, 在 YGG 晶体中, 可以观察到 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 态劈裂的三个能级。

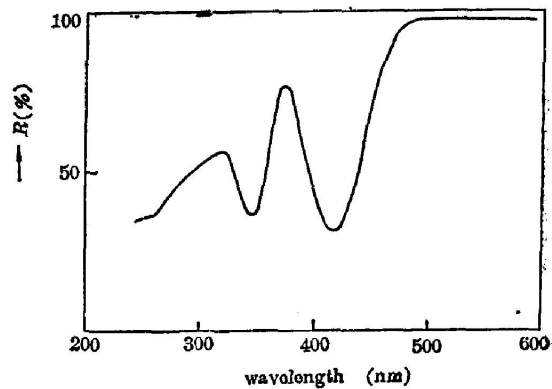


Fig. 2 Diffuse reflection spectrum of the  $Y_3Ga_5O_{12}:Ce^{3+}$  phosphor

仔细分析 Blasse 和 Brill<sup>[4]</sup> 在 YGG 中所观察到 Ce<sup>3+</sup> 的两个能量较低吸收带峰值位置的数据, 发现和我们所观测到的稍有差距。表 1 中列出这方面的数据以及这两个吸收峰之间的能量差。这种小差异可能是由于制备方法不同以及测试误差引起的。文献[1]并没有给出 Ce<sup>3+</sup> 激活的 YGG 的吸收光谱。由于 YGG:Ce 材料从 380 到 500 nm 可见光区有一个很强的 Ce<sup>3+</sup> 的 4f→5d 跃迁吸收带, 所以, 铈激活的钇镓石榴石样品呈绿色, 其深度与 Ce<sup>3+</sup> 浓度有关。

Table 1 Positions of the two lower absorption bands for Ce<sup>3+</sup>-activated  $Y_3Ga_5O_{12}$  phosphor ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )

composition	positions of the lower absorption bands				difference between the two bands	
	ref. (9)	this work	ref. (9)	this work	ref. (9)	this work
$Y_3Ga_5O_{12}:Ce^{3+}$	23.8	28.1	23.3	28.6	4.3	5.3

(2) 激发光谱 采用 520 nm 作为 Ce<sup>3+</sup> 的特征发射的监控波长测量  $Y_3Ga_5O_{12}$  中 Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱, 如图 3 所示。在 240~500 nm 光谱范围内, Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱是由两个强的激发带和叠加在背景很强的基质激发带上一个很弱的峰所组成。带宽从 380 nm 扩展到 500 nm 的第一个强激发峰位于 430 nm 处; 带宽从 310 nm 扩展到 380 nm 的第二个强激发峰位于 350 nm 处; 而那个弱激发峰在 245 nm 附近。它们和 Ce<sup>3+</sup> 的漫反射吸收光谱相符得非常好。这表征它是 Ce<sup>3+</sup> 离子激发波长。在 Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱中, 可看到间接激发, 即基质对短波紫外吸收传递给 Ce<sup>3+</sup>, 使 Ce<sup>3+</sup> 发光。当然, 这种传递效率很低。

(3) Ce<sup>3+</sup> 的发射 由上述 Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱可知, 在  $Y_3Ga_5O_{12}$  中, Ce<sup>3+</sup> 不仅可被蓝光所激发, 也可被紫外光或阴限射线激发。例如  $Y_3Ga_5O_{12}:0.005 Ce^{3+}$  样品分别用短波 UV

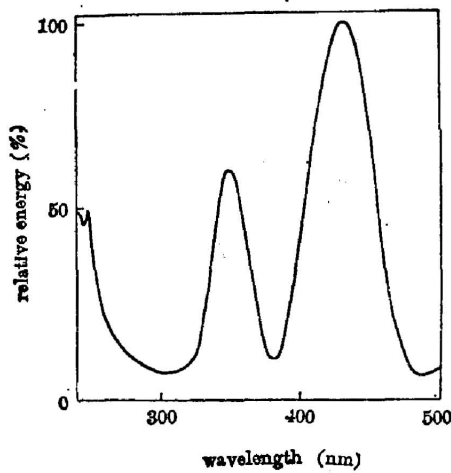


Fig. 3 Excitation spectrum of the  $\text{Ce}^{3+}$  520 nm emission in  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  garnet phosphor

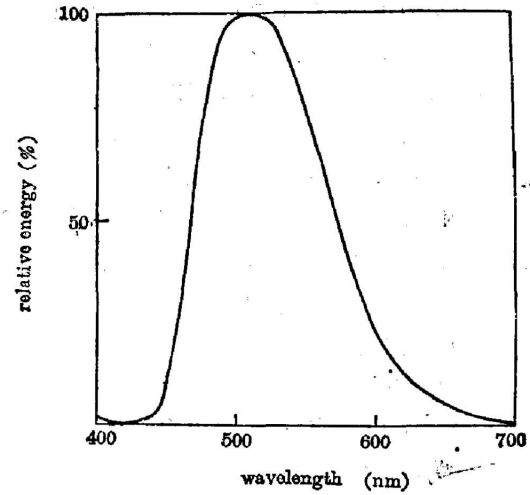


Fig. 4 Spectral energy distribution of the emission of  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor  $\lambda_{\text{exc}}=350$  nm, at 298 K

光,长波 UV 辐射和可见光激发,在可见光区得到一个相同的宽发射带。图 4 只表示 350 nm 紫外辐射激发下,在室温时  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  的发射光谱。半宽度大约 105 nm,从 440 nm 扩展到 680 nm 这个宽发射带是由对应峰值在 513 nm 附近的第一个最低  $5d$  态跃迁到  ${}^2\text{F}_{5/2}$  和  ${}^2\text{F}_{7/2}$  终态所造成的。所以任何更高  $5d$  能级的激发所造成的荧光都是来自第一个最低  $5d$  能级的跃迁。在 YGG 中,  $\text{Ce}^{3+}$  的发射峰与吸收峰相差  $3.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,这是由于 Stokes 位移造成的。我们知道,  $\text{Ga}^{3+}$  离子半径比  $\text{Al}^{3+}$  离子大, Ga 的电负性(1.60)比 Al(1.50)也大,和 YAG 相比,在 YGG 中,共价程度小,电子云扩大效应减弱,故谱带向短波移动。所以在 YGG 中,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $5d$  能级的重心向高能移动,最低激发态与基态的能量差变大,在兰区的吸收峰向短波移动。YGG: $\text{Ce}^{3+}$  样品体色呈绿色,而 YAG: $\text{Ce}^{3+}$  是黄绿色。

根据实验测量,在同样激发条件下, YGG 中  $\text{Ce}^{3+}$  的发射强度比在 YAG 中低。这可能是由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子半径比  $\text{Y}^{3+}$  大,而  $\text{Ga}^{3+}$  半径也比  $\text{Al}^{3+}$  大,造成 YGG 基质晶格对激发能吸收增强,而能量从晶格传递给  $\text{Ce}^{3+}$  的效率很低的缘故。这可以由图 1~3 中的漫反射吸收光谱和激发光谱的比较可以说明。Robbins 等人<sup>[7,8]</sup>已证实在 YAG 中存在几种缺陷,它们对  $\text{Ce}^{3+}$  的发光强度和衰减时间有很大影响。这种因素也可能促使 YGG 中  $\text{Ce}^{3+}$  发射效率降低。改进制备方法可以提高  $\text{Ce}^{3+}$  激活的 YGG 的发光效率。

### 三、小 结

通过对 YGG 中  $\text{Ce}^{3+}$  的吸收,激发和荧光光谱的研究,获得 YGG 中  $\text{Ce}^{3+}$  的一些重要的光学性质。发现在紫外或可见光或电子束激发下均呈现  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d-4f$  跃迁性质。和  $\text{Ce}^{3+}$  激活的 YAG 相比,在 YGG 中  $\text{Ce}^{3+}$  的吸收带和发射带向短波移动。本研究为  $\text{Ce}^{3+}$  激活的 YGG 新的荧光材料和与此有关的新材料发展提供重要依据。

作者非常感谢于宝贵高级工程师和关中素同志对样品进行光学测量, 长春应用化学所苏镛研究员对本工作进行有益讨论。

### 参 考 文 献

- [1] G. Blasse, A. Bril; *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, No. 12 (Dec), 5139.
- [2] W. W. Holloway Jr., M. Kestigian; *J. Opt. Soc. Amer.*, 1969, **59**, No. 1 (Jan), 60.
- [3] 刘行仁, 马 龙; 《发光与显示》, 1984, **5**, No. 2 (Jun), 93.
- [4] B. Blasse, A. Bril; *Appl. Phys. Lett.*, 1967, **11**, No. 2 (Feb), 53.
- [5] R. R. Jacobs, W. F. Krupke *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**, No. 5 (Sep), 410.
- [6] W. J. Miniscalco, J. M. Pelleorino *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, No. 12 (Dec), 6109.
- [7] D. J. Robbins, B. Cockayne *et al.*; *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, No. 7 (Jul), 1213.
- [8] D. J. Robbins, B. Cockayne *et al.*; *Phys. Rev. B*, 1979, **19**, No. 2 (Jan), 1254.

## Optical properties of Ce<sup>3+</sup> in yttrium gallium garnet phosphor

LIU XINGREN, WANG XIAOJUN AND MA LONG  
(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

(Received 11 November 1986; revised 17 December 1986)

### Abstract

The diffuse reflection, excitation and fluorescence spectra of Ce<sup>3+</sup> ions in Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet phosphor have been studied and discussed at room temperature for the first time. It has been found that the YGG:Ce<sup>3+</sup> shows the optical properties of the allowed 5*d*-4*f* transition of Ce<sup>3+</sup> ions whether under UV radiation or visible blue light or cathoderay excitation. The broad emission band extending from 430 to near 670 nm results from the transition of the lowest 5*d* level to <sup>2</sup>F<sub>J</sub> (*J*=5/2, 7/2) terminal state. In YGG, the optical behaviour of Ce<sup>3+</sup> is very similar to that of Ce<sup>3+</sup> in YAG, but the positions of absorption and emission bands of Ce<sup>3+</sup> shift toward shorter wavelengths.

**Key Words:** Spectra of YGG.