

文章编号 :0253-2239(2002)08-1015-06

# Ce<sup>3+</sup> 离子敏化 Eu<sup>3+</sup> :Cr<sup>3+</sup> :Sm<sup>3+</sup> :YAG 外延层的 荧光现象

饶海波 成建波 黄宗琳 杨开愚

(电子科技大学光电子技术系,成都 610054)

摘要:对 Ce<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>:Cr<sup>3+</sup>:Sm<sup>3+</sup>:YAG 外延层中的荧光敏化现象进行了报道和分析,在较高浓度的 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂时,外延层在蓝色、绿色波段出现了新的荧光谱线,可解释为在 Ce<sup>3+</sup> 离子敏化作用下, Eu<sup>3+</sup> 离子产生了由高位激发态能级<sup>5</sup>D<sub>i</sub>(i=1,2,3)直接到基态能级<sup>7</sup>F<sub>j</sub>(j=0,1,2,3)的辐射跃迁过程,并且这种 Ce<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>:Cr<sup>3+</sup>:Sm<sup>3+</sup>:YAG 外延层还是一种新颖的白色单晶荧光材料。

关键词:稀土离子;荧光体;敏化;能量转移

中图分类号:O734.2;O433.2 文献标识码:A

## 1 引 言

在多种不同晶格的基质中,三价 Ce<sup>3+</sup> 离子对 Sm、Eu、Tb 等稀土金属离子以及 Cr、Mn 等过渡金属离子的能量传递、荧光敏化作用曾多次见诸报道<sup>[1~3]</sup>。已知在 YAG 主晶格中 Ce<sup>3+</sup> 离子对 Tb<sup>3+</sup> 离子的荧光敏化作用是存在的,从 YAG 晶格中 Ce<sup>3+</sup> 离子能级结构、荧光特性的分析<sup>[4,5]</sup>中不难发现其激发态能级(5d<sup>1</sup> 组态)会由于强晶格场作用而分裂展宽成能带,并覆盖较宽的能量范围,并且 Ce<sup>3+</sup> 离子激发态较低的两个能带<sup>2</sup>A<sub>g</sub>、<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>(<sup>2</sup>E<sub>g</sub>)的重心又分别位于 E(<sup>2</sup>B<sub>1g</sub>)≈29.4×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>、E(<sup>2</sup>A<sub>g</sub>)≈21.8×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>附近,正好覆盖或高于多数荧光激活中心离子的荧光激发态能级,加之,三价 Ce<sup>3+</sup> 离子受激吸收及辐射都是其价电子 4f-5d 容许电偶极跃迁的结果,具有较高的效率,根据 Dexter<sup>[6]</sup>关于离子间能量转移、荧光敏化机制的理论,并结合到 YAG 晶格场中 Ce<sup>3+</sup> 离子的能级、荧光特性,于是可以推测 YAG 晶格场中 Ce<sup>3+</sup> 离子与其他激活中心离子(如离子 Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 等)的能级间一定会存在着某种程度上的相互耦合,即在 Ce<sup>3+</sup> 离子与其他离子间有能量传递、荧光敏化现象存在的问题。本文开展实验之目的就在于揭示 YAG 晶格中 Ce<sup>3+</sup> 离子与 Eu<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 等荧光激活中心离子间相互作用、能量传递的规律。

## 2 Ce<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>:Cr<sup>3+</sup>:Sm<sup>3+</sup>:YAG 外延层的制备

在 Eu<sup>3+</sup>:Cr<sup>3+</sup>:Sm<sup>3+</sup>:YAG 外延配料中逐步加入 CeO<sub>2</sub> 成份<sup>[7]</sup>,以观察 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂对 YAG 晶格中 Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 离子发光所带来的影响。为方便外延层光谱特性的分析与讨论,将外延实验过程按熔料中 CeO<sub>2</sub> 成份的变化分成两段来描述。

外延中选用(111)取向、直径 50.8 cm 的 YAG 晶片作衬底,外延荧光层厚度控制在 20 μm~30 μm 之间。

### 2.1 熔料配方一

CeO<sub>2</sub>:Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PbO (0~0.51):0.2:0.22:8.0:3.85:6.52:11.65:450 单位为 g(下同),此时熔料中相关离子摩尔浓度比为 [Sm]:[Eu]:[Ce]:[Y]≈1:1.1:(0~2.57):30; [Cr]:[Al]≈1:0.823

其中 [Ce]:[Y]≤1:11.5,随着熔料中 CeO<sub>2</sub> 用量的增加,外延层外观从 Eu<sup>3+</sup>:Cr<sup>3+</sup>:Sm<sup>3+</sup>:YAG 的紫红色逐渐过渡成橙黄色,在电子束激励下,外延层发出橙偏红色的荧光。

### 2.2 熔料配方二

继续增加熔料配方中 CeO<sub>2</sub> 成份的用量,以进一步增大外延层中 Ce<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度,直到熔料中 CeO<sub>2</sub> 的成份达到 0.7 g,即:

CeO<sub>2</sub>:Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PbO 0.7:0.2:0.22:8.0:3.85:6.52:11.65:450

此时熔料中相关成份摩尔浓度比已达到

$[Sm]:[Eu]:[Ce]:[Y] \approx 1:1.1:3.5:30$ ;

$[Cr]:[Al] \approx 1:0.823$

其中  $[Ce]:[Y] \approx 1:8.4$ , 外延  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ : YAG 单晶层的外观已由前阶段(配方一)的橙黄色转变为了白色,且电子束激励下的外延层荧光也不再是红色而是略带绿色的白色光。

### 3 $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG 外延层的光谱特性

#### 3.1 配方一中外延层的光谱特性

在电子束激发下,熔料配方一中外延层的荧光光谱与  $Ce^{3+}$  离子掺杂前的  $Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG 基本一致<sup>[7]</sup>,如图 1 所示,荧光色坐标  $x = 0.5986$ ,  $y = 0.3842$ ,在 CIE1931 色度图上相当于主波长  $\lambda = 597$  nm 的橙偏红色光,说明外延层荧光的色品度并未因  $Ce^{3+}$  离子的掺入而发生明显的改变,在谱线 1 中并未观察到主峰在  $\lambda_{max} \approx 533$  nm 附近,与 YAG 晶格场中  $Ce^{3+}$  离子 $^2A_g - ^2F_{5/2}$ 、 $^2F_{7/2}$  辐射跃迁对应的宽带谱峰存在。

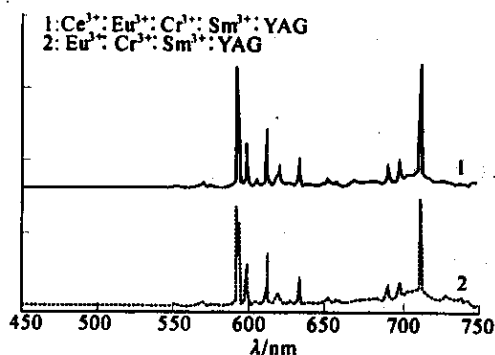


Fig.1 The emission spectra of  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG

with less than 0.51 g of  $CeO_2$  in the melt of 480 g

另一方面,外延层吸收光谱却又肯定了  $Ce^{3+}$  离子的存在(图 2),  $\lambda_{max} \approx 339$  nm、458 nm 的谱峰正是对应于 YAG 晶格场中  $Ce^{3+}$  离子 $^2F_{5/2} - ^2A_g$ 、 $^2B_{1g}$  ( $^2E_g$ ) 受激跃迁的吸收带<sup>[4,5]</sup>。由于这两个吸收带的存在,  $Ce^{3+}$ :YAG 呈黄绿色(绿色与红色的混合色),而前述配方一中外延层颜色由紫红色到橙黄色的逐渐过渡正好是  $Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG(紫红色)与  $Cr^{3+}$ :YAG 两者混色的效果,因此可以肯定外延层中 Ce 离子主要是以三价态的形式存在,即外延层具有  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG 的化学分子结构式。

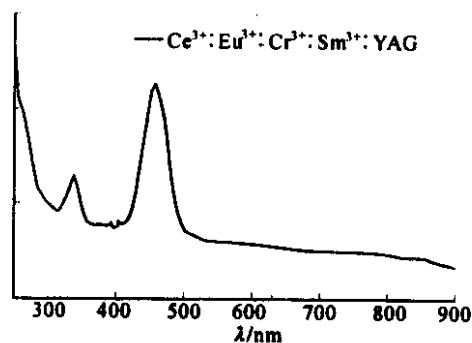


Fig.2 The absorption spectra of  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG

已知  $Ce^{3+}$ :YAG 外延层在电子束激励下是一种高效荧光体<sup>[4]</sup>,而此时外延层中  $Ce^{3+}$  离子的荧光猝灭就极有可能是发生了从  $Ce^{3+}$  离子到  $Eu^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  激活中心离子能量转移的结果。

#### 3.2 配方二中外延层的光谱特性

在电子束激励下,熔料配方二中外延层的发光却不再是配方一中的红色而是略带绿色的白色光,其发光光谱如图 3 所示,荧光色坐标  $x = 0.3654$ ,  $y = 0.4684$ ,在 CIE1931 色度图上对应于主波长  $\lambda \approx 563$  nm 的黄绿色光,但由于相应的色度点在色度图上偏离光谱轨迹较远,十分靠近等能白光 E 附近的椭圆形白色光区域,故其颜色的兴奋纯度值  $P_e$  较低( $P_e \approx 50\%$ ,白光的兴奋纯度值是 0,光谱色的兴奋纯度值是 100%),从色度上讲只能算是极淡的黄绿色光,与前述低浓度  $Ce^{3+}$  离子掺杂(配方一)外延层的橙红色荧光迥然不同。

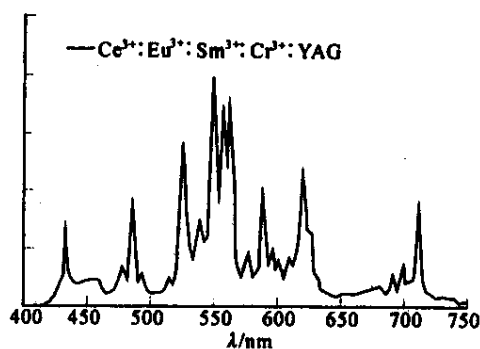


Fig.3 The emission spectra of  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}$ :YAG

with 0.7g of  $CeO_2$  in the melt of 480 g

对比图 1,可以观察到图 3 中外延荧光层谱线成份有明显的变化,在波长  $\lambda < 570$  nm 的蓝、绿色荧光区域新出现了几组尖锐的线峰,且都具有较大的强度,分别是主峰位于  $\lambda_1 \approx 434$  nm、 $\lambda_2 \approx 487$  nm 的蓝色荧光成份和  $\lambda_3 \approx 526$  nm 以及  $\lambda_4 \approx 551$  nm、559 nm、564 nm 的绿色荧光成份,其中又以  $\lambda_4$  对应

的一组 3 根谱线强度最大,这些谱线在较低浓度  $Ce^{3+}$  离子掺杂的  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层以及  $Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层的荧光谱中都未曾出现过,从各组谱线  $\lambda_i$  的相对强度大小来分析,可知其相应的辐射跃迁过程应具有相当的跃迁级别(即相当的几率)。

#### 4 $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$ 外延层发光特性的讨论

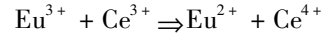
上述几组新谱线的能量  $E_i$  大致对应为:  $23.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $20.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $19.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  其中,  $E_4$  取  $\lambda \approx 551 \text{ nm}$ 。

首先,如此多数量 ( $n \geq 4$ ) 的新谱线显然无法归结为 YAG 晶格场中  $Ce^{3+}$  离子谱项能级间的电子跃迁程度,因为  $Ce^{3+}$  离子外壳层只有一个价电子,其基态  $4f^1$  和激发态  $5d^1$  的立方晶场能级结构都十分简单,可能存在的电子跃迁无论在能量上还是数目上都无法与上述谱线分布一一对应,且  $Ce^{3+}$  离子的  $5d-4f$  辐射跃迁是终端声子跃迁<sup>[41]</sup>,相应的发光谱应呈带状而非线状峰(一般 FWHM  $> 100 \text{ nm}$ )。

其次,考虑处于 YAG 晶格中八面体中心格位上  $Cr^{3+}$  离子的晶场能级结构<sup>[81]</sup>,也无法解释上述四组跃迁几率相当的谱线的来源,YAG 晶格中  $Cr^{3+}$  离子  ${}^4T_{2g}$ 、 ${}^2E_g$ 、 ${}^2T_{1g} - {}^4A_{2g}$  辐射跃迁的能量都在  $16.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda \leq 600 \text{ nm}$ ) 以下,如果考虑到  $Cr^{3+}$  离子  ${}^4T_{1g}$  能带的重心在  $E({}^4T_{1g}) \approx 25.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\max} \approx 400 \text{ nm}$ ) 处,加之 YAG 晶场中能级  ${}^2T_{2g}$  可能与  ${}^4T_{1g}$  具有相当的能量,如此,也只有  $Cr^{3+}$  离子的  ${}^4T_{1g}$ 、 ${}^2T_{2g} - {}^4A_{2g}$  辐射跃迁具备与上述谱线  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) 相当的能量,但由于  ${}^2T_{2g}$ 、 ${}^4A_{2g}$  同属  $t_{2g}^3$  组态,而  ${}^4T_{1g}$  则为  $t_{2g}^2 e_g$  组态,故  ${}^4T_{1g} - {}^4A_{2g}$  辐射跃迁即使存在也应该是一种声子助跃迁过程,类似于  ${}^4T_{2g} - {}^4A_{2g}$ ,其相应荧光谱必然呈带状而非线状峰<sup>[81]</sup>,剩下的  ${}^2T_{2g} - {}^4A_{2g}$  辐射跃迁过程即使出现,其强度也不会超过  ${}^2E_g - {}^4A_{2g}$  跃迁的 R 谱线(图 1、图 3 中  $\lambda_{\max} \approx 689 \text{ nm}$  的谱峰),显然与图 3 中四组新谱线  $\lambda_i$  的强度不符。

此外,在正三价基质(YAG 晶格)中同时掺杂 Eu、Ce 两种离子,因离子间相互作用而形成新的离子复合状态的可能性也必须加以考虑。已知  $Ce^{3+}$  离子具有  $5s^2 5p^6 4f^1$  [即 (Xe)  $4f^1$ ] 的基电子组态,  $Eu^{3+}$  离子则具有  $5s^2 5p^6 4f^6 - (\text{Xe}) 4f^6$  的基电子组

态,一方面,  $Ce^{3+}$  离子再失去一个电子后能够形成与化学属性十分稳定的 Xe 原子相同基电子组态的四价  $Ce^{4+}$  离子;另一方面,  $Eu^{3+}$  离子如果获得一个电子则  $4f$  壳层半充满 ( $5s^2 5p^6 4f^7$ ),能量较低也是一种相对稳定的组态,于是在  $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$  离子同时掺杂的外延过程中,从理论上讲,下列化学过程的发生也是有可能的:



不过,关于激发离子  $Eu^{2+} (4f^7)$  特性的研究已经表明<sup>[9,101]</sup>,其受激吸收和辐射都是源于其某个价电子  $4f^7 - 4f^6 5d^1$  组态间的跃迁过程,而并非是  $4f^7$  组态内谱项能级间的电子跃迁。在 YAG 晶格中,强晶场作用下,处于稀土离子电子壳层最外端的  $5d$  电子轨道能级必然展宽成能带,所以,如果外延层中有  $Eu^{2+}$  离子的存在,其相应的受激吸收和荧光光谱都应该表现出典型的带状谱特征(类似于  $Ce^{3+}$  离子),因此,无法用外延层中  $Eu^{2+}$  离子的出现来解释上述四组谱线  $\lambda_i$  的存在。同时,由于  $Ce^{4+}$  离子基电子组态与惰性元素 Xe 原子相同,激发态能量高(十分稳定不易激活),自然也无法用来对上述谱线组作出归属。故在本文所涉及的 Ce、Eu、Cr、Sm 四种离子掺 YAG 外延层中忽略掉  $Eu^{2+}$ 、 $Ce^{4+}$  离子的存在是合理的。

于是,上述四组  $\lambda < 570 \text{ nm}$  的新谱线  $\lambda_i$  只能是源于 YAG 晶格中  $Eu^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$  离子更高能量激发态的辐射跃迁,由于外部  $5s$ 、 $5p$  电子壳层的屏蔽作用,YAG 基质中稀土离子  $4f$  电子组态谱项各能级仍呈现为分离结构,类似于自由离子态,相应能级间辐射跃迁 ( $4f-4f$  跃迁)的荧光谱呈线状分布,与上述四组谱线  $\lambda_i$  的特征相符。进一步对比分析  $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$  离子  $4f^5$  及  $4f^6$  电子组态的能级结构,可以发现用  $Eu^{3+}$  离子  $4f^6$  电子组态谱项  $D_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 能级到其基态能级  $F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3$ ) 之间的辐射跃迁来解释上述四组谱线  $\lambda_i$  是适宜的,其中,可以将  $\lambda_1 \approx 434 \text{ nm}$  的谱线归属为  ${}^5D_3 - {}^7F_2$  跃迁,  $\lambda_2 \approx 487 \text{ nm}$  谱线归结为  ${}^5D_2 - {}^7F_1$  跃迁,谱线  $\lambda_3 \approx 526 \text{ nm}$  对应  ${}^5D_1 - {}^7F_{0,1}$  以及  ${}^5D_2 - {}^7F_3$  跃迁,而将  $\lambda_4$  谱线组归结为  ${}^5D_1 - {}^7F_2$  跃迁。

首先,这些  ${}^5D_i - {}^7F_j$  辐射跃迁过程的跃迁级别相当,与图 3 中四组新谱线强度相当的事实一致;其次,采用上述定义来拟合实测谱线,根据  $Eu^{3+}$  离子  ${}^5D_0 - {}^7F_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) 谱线的能量分布<sup>[71]</sup>,可以大致推算出  $Eu^{3+}$  离子激发态  ${}^5D_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) 以及基

态 ${}^7F_j(j=0,1,2,3,4)$ 各能级的相对位置,见表1中第一列,结果与第三列中 Konigstein 在 YAG 晶格

场四角对称近似模型下理论计算所得出的  $\text{Eu}^{3+}$  离子能级结构数据十分吻合<sup>[11]</sup>。

Table 1. Energy levels of  $\text{Eu}^{3+}:\text{YAG}$

measured energy level of $\text{Eu}^{3+}:\text{YAG}/(10^3 \text{ cm}^{-1})$	signs	theoretical energy level of $\text{Eu}^{3+}:\text{YAG} (10^3 \text{ cm}^{-1})$
0	${}^7F_0$	0
0.3	${}^7F_1$	0.286 0.307 0.455
1.1	${}^7F_2$	0.819 0.902 1.010 1.022 1.358
1.8	${}^7F_3$	1.832 1.842 1.915 1.959 2.000 2.008 2.221
2.9	${}^7F_4$	2.856 2.865 2.957 3.137 3.147 3.248
	${}^7F_5$	3.787 3.791 3.946 4.097 4.226
	${}^7F_6$	4.976 4.983 5.028 5.062 5.151 5.319 5.358 5.445
17.0	${}^5D_0$	17.220
19.3	${}^5D_1$	18.952 18.991
20.8	${}^5D_2$	21.356 21.448 21.473
24.1	${}^5D_3$	24.639 24.678 24.683 24.697

讨论至此,上述  $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$  外延层中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的荧光猝灭,以及  $\text{Eu}^{3+}$  离子 ${}^5D_i-{}^7F_j(i=1,2,3;j=0,1,2,3)$ 非常荧光的出现,其合理的解释只能是归结为外延层中  $\text{Ce}^{3+}、\text{Eu}^{3+}$  离子间能量转移过程的发生。

$\text{Ce}^{3+}$  离子受激后,跃迁到其激发态能带 ${}^2A_g、{}^2B_{1g}({}^2E_g)$ 上(参见图2),其重心分别在 $E({}^2B_{1g})\approx 29.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}、E({}^2A_g)\approx 21.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 附近,正好高于或覆盖  $\text{Eu}^{3+}$  离子激发态能级 ${}^5D_i(i=0,1,2,3)$ ,参见表1,由于 YAG 晶格中  $\text{Ce}^{3+}、\text{Eu}^{3+}$  离子间相互作用的存在,于是就有了由  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的激发能量转移过程的发生,从而使部分处于基态的  $\text{Eu}^{3+}$  离子在接受这些能量后能够跃迁到其激发态 ${}^5D_i(i=0,1,2,3)$ 各能级上。

当外延层中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的掺杂量较少,如配方一的熔料中 $[\text{Ce}]:[\text{Eu}]\leq 2.37$ 时,处于较高能量位 ${}^5D_i(i=1,2,3)$ 的  $\text{Eu}^{3+}$  离子会通过无辐射跃迁方式弛豫到较低的激发态 ${}^5D_0$ 上,然后再仍以 ${}^5D_0-{}^7F_j$ 辐射跃迁的方式回到基态并发出波长较长的红色荧光<sup>[7]</sup>,参见图1。而与此同时晶格中的  $\text{Ce}^{3+}$  离子则由于能量转移而荧光猝灭,因此当外延层中  $\text{Ce}^{3+}$  离子浓度较低时, $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$  外延层荧光光谱中无法找到  $\text{Ce}^{3+}$  离子的特征宽带谱成份,且具有与  $\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$  外延层荧光相同的颜色,参见色度图4中的颜色点1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>。

但当  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度达到较高水平,如熔料配方式二中 $[\text{Ce}]:[\text{Eu}]\approx 3.25$ 时,此时,在  $\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  离子间强烈的相互作用下会有更多的  $\text{Eu}^{3+}$  离子被激发,也就意味着会有更多的  $\text{Eu}^{3+}$  离子跃迁到

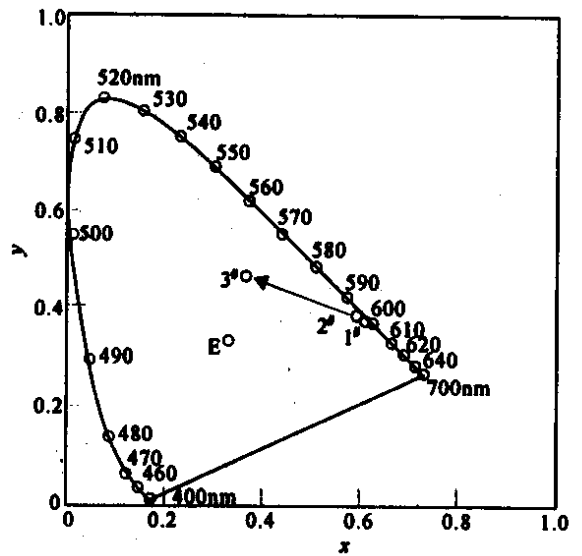


Fig.4 CIE1931 chromaticity diagram.1<sup>#</sup>  $[\text{Ce}]:[\text{Eu}]\approx 0$ ;

2<sup>#</sup>  $[\text{Ce}]:[\text{Eu}]\approx 2.37$  3<sup>#</sup>  $[\text{Ce}]:[\text{Eu}]\approx 3.25$

了能量较高的 ${}^5D_i(i=1,2,3)$ 能级上;又由于 YAG 中  $\text{Ce}^{3+}$  离子激发态能级寿命较短[如  $\tau({}^2A_g)\approx 70 \text{ ns}$ ],远小于  $\text{Eu}^{3+}$  离子 ${}^5D_i(i=1,2,3)$ 能级的寿命( ${}^5D_1-{}^5D_0$ 以及 ${}^5D_{i,0}-{}^7F_j$ 都是  $4f-4f$  禁戒跃迁),大量经过能量交换后回到基态的  $\text{Ce}^{3+}$  离子会由于电子束的连续轰击而被反复的激发,并由此形成对  $\text{Eu}^{3+}$  离子持续高效的激发作用,使得大量的  $\text{Eu}^{3+}$  离子堆积在高位能级 ${}^5D_i(i=1,2,3)$ 上,其中部分  $\text{Eu}^{3+}$  离子已无法通过非辐射跃迁的方式弛豫到低位激发态能级 ${}^5D_0$ 上,即不再通过 ${}^5D_i(i=1,2,3)-{}^5D_0-{}^7F_j$ 的方式跃迁回基态,而是直接产生 ${}^5D_i-{}^7F_j(i=1,2,3;j=0,1,2,3)$ 的辐射跃迁,从而导致图3中新荧光谱线 $\lambda_i$ 的出现。这些新谱线的

出现也使得高  $Ce^{3+}$  离子掺杂浓度的  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层由原来的红色荧光体演变成了一种新型的白色(微绿)单晶荧光物质,如图 4 中 3# 色度点所示。

值得注意的是, $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层上述荧光特性是  $Ce^{3+}$  对  $Eu^{3+}$  离子能量传递、发光敏化的结果,但同时也是以  $Ce^{3+}$  离子的荧光猝灭为代价,即外延层发光仅仅是受激  $Eu^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  离子的辐射跃迁结果,而 YAG 晶格中  $Eu^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  离子的荧光产率较之  $Ce^{3+}$  离子而言是相对较低的<sup>[5,7]</sup>,因此,上述  $Ce^{3+}$  离子敏化的  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层的荧光效率并不高。但相对于荧光粉,其完整的单晶结构(无缺陷、界面对入射电子束及出射光线的漫反射)却是实现高分辨率显示( $\geq 35$  line pair/mm)的优势所在,所以在某些只对分辨率提出要求的黑白显示运用方面,上述  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延单晶荧光屏仍不失为一种选择。

最后,虽然本文仅从外延层的荧光光谱着手,着重讨论了  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层中  $Ce^{3+}$  离子对  $Eu^{3+}$  离子的荧光敏化作用,但并不排除  $Ce^{3+}$  离子同其他荧光激活中心离子( $Cr^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ )间能量转移、荧光敏化效应的存在,已知在 YAG 晶格中  $Ce^{3+}$  离子对  $Cr^{3+}$  离子发光有着明显的敏化作用<sup>[4]</sup>。

**结论** 在电子束激发下,在  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层中观察到新的高能荧光谱线,可解释为  $Ce^{3+}$  到  $Eu^{3+}$  离子能量传递、荧光敏化的结果,即从  $Ce^{3+}$  离子到  $5d^1$  激发态 $^2A_g$ 、 $^2B_{1g}$ ( $^2E_g$ )到  $Eu^{3+}$  离子  $4f^6$  激发态 $^5D_i$ ( $i=0,1,2,3$ )的能量转移。当  $Ce^{3+}$  离子掺杂浓度较低时(熔料中  $[Ce]:[Eu] \leq 2.37$ )处于较高能量位 $^5D_i$ ( $i=1,2,3$ )的  $Eu^{3+}$  离子会通过无辐射跃迁方式弛豫到较低的激发能态 $^5D_0$ 上,然后再以 $^5D_0 - ^7F_j$ 辐射跃迁方式回到基态并发出波长较长的红色荧光;但当熔料中  $[Ce]:[Eu] \geq 3.25$  时,外延层中  $Ce^{3+}$  离子浓度足够高,在  $Eu^{3+}$  离子 $^5D_0$  激发态能级寿命期间内,电子束连续激励下,这些  $Ce^{3+}$  离子将对  $Eu^{3+}$  离子形成持续高效的激活

作用,从而使部份处于高位 $^5D_i$ ( $i=1,2,3$ )的  $Eu^{3+}$  离子以辐射跃迁的形式直接回到基态能级 $^7F_j$ ( $j=0,1,2,3$ )上,发出蓝色、绿色的高能荧光新谱线,并使  $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层成为了一种可用于高分辨率黑白显示的单晶荧光体。

此外, $Ce^{3+}:Eu^{3+}:Cr^{3+}:Sm^{3+}:YAG$  外延层中  $Ce$ 、 $Eu$  离子同时掺杂却并未导致离子复合态  $Ce^{4+} + Eu^{2+}$  的出现,起码在光谱中找不到此类离子复合态存在的依据。

## 参 考 文 献

- [1] Blasse G, Bril A. Investigation of some  $Ce^{3+}$ -activated phosphors. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(12):5139~5145
- [2] Hong Guangyan, Li Youmo. Luminescence properties of phosphors with  $Ce^{3+}$  ion. *Luminescence and Display*(发光与显示), 1984, **5**(2):82~92(in Chinese)
- [3] Blasse G, Bril A. Study of energy transfer from  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  to  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ . *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(6):1920~1926
- [4] Rao Haibo. *Study of monocrytalline cathodoluminescent gamet screen grown by liquid phase epitaxy.*(石榴石相外延单晶荧光屏的研究), [Doctoral dissertation]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 1999(in Chinese)
- [5] Robbins D J. The effects of crystal field and temperature on the photoluminescence excitation efficiency of  $Ce^{3+}$  in YAG. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**(9):1550~1555
- [6] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5):836~850
- [7] Cheng Jianbo, Rao Haibo, Huang Zhonglin et al..  $Eu^{3+}:Sm^{3+}:Cr^{3+}:YAG$  monocrytalline phosphor with red emission. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2000, **20**(8):1117~1121(in Chinese)
- [8] Rao Haibo, Cheng Jianbo, Huang Zhonglin et al..  $Cr^{3+}$ -activated YAG monocrytalline luminescent layers grown by liquid phase epitaxy. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2001, **21**(5):630~633(in Chinese)
- [9] Lehmann W, Ryan F M. Cathodoluminescence of  $CaS:Ce^{3+}$  and  $CaS:Eu^{3+}$  phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**(3):477~481
- [10] Jaffe P M, Banks E. Oxidation states of europium in the alkaline earth oxide and sulfide phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **102**(9):518~523
- [11] Konigstein J A. Energy of levels and crystal-field calculations of europium and terbium in yttrium aluminum garnet. *Phys. Rev.*, 1964, **136**(3A):A717~A725

## Sensitized Luminescence in $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$ Layers Grown by LPE

Rao Haibo Cheng Jianbo Huang Zonglin Yang Kaiyu

( *Department of Optoelectronic Technology , University of Electronic Science  
and Technology of China , Chengdu 610054* )

( Received 3 July 2001 ; revised 14 August 2001 )

**Abstract :** The phenomenon of sensitized luminescence in the  $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$  layer grown by LPE is reported. With higher concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  ion doped into the layer , there are new lines observed in the blue and green band of the emission spectra of this layer. The analysis of those emission lines show that they can be assigned to the radiative transition from the  ${}^5D_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) higher excited levels of  $\text{Eu}^{3+}$  ion directly to the ground state levels  ${}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3$ ) because of the sensitization and energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  ion to  $\text{Eu}^{3+}$  ion in YAG lattice. And this  $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$  epitaxially grown layer also turns out to be a new single crystal phosphor for white emission.

**Key words :** rare earth ion ; phosphor ; sensitization ; energy transfer