

文章编号: 0253-2239(2004)02-264-4

Tb³⁺:YAG 单晶荧光层中掺杂 Ga³⁺ 的 荧光敏化作用*

饶海波 成建波 黄宗琳

(电子科技大学光电信息学院, 成都 610054)

摘要: 采用液相外延工艺成功制备了 Tb³⁺:YAGG 单晶荧光层,研究了 Tb³⁺ 激活 YAG 主晶格外延层中 Ga³⁺ 掺杂的荧光敏化效应,可以看到在 Tb³⁺ 荧光得到显著增强的同时,外延荧光层发光的饱和特性也有所改善。实验中观察到了 Ga³⁺ 掺杂后基质晶体吸收边缘向长波方向展宽,并与 Tb³⁺ 的 ⁷F₆-⁹E、⁷E 典型吸收峰发生交叠的现象,用基质与 Tb³⁺ 之间的声子耦合解释了上述 Tb³⁺:YAGG 外延层中所存在的能量传递、荧光敏化现象。基质与掺杂激活中心间能量传递机制的建立将会为基于 YAG 主晶格的高效荧光材料研究提供一个新思路。

关键词: 光学材料; 荧光敏化; 外延荧光层; YAG 晶体; Tb³⁺:YAGG 晶体

中图分类号: O732.2; O433.2 文献标识码: A

Sensitization of Ga³⁺ Ion on the Characteristic Fluorescence of Tb³⁺:YAG Layers Grown by LPE

Rao Haibo Cheng Jianbo Huang Zonglin

(School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science
and Technology of China, Chengdu 610054)

(Received 18 November 2002; revised 24 February 2003)

Abstract: Tb³⁺:YAGG monocrystalline layers are grown by liquid phase epitaxy (LPE) method. The study of sensitization of Ga³⁺ on the fluorescent properties of those epitaxially grown Tb³⁺:YAGG layers are presented. The doping of Ga³⁺ in YAG with the replacement of a portion of Al³⁺ can give quite improvement on the brightness and the saturation characteristics of Tb³⁺:YAG epilayers. The absorption spectrum exhibits the broadening of lower energy edge due to lattice absorption which is overlapped now with the typical peaks of ⁷F₆-⁹E, ⁷E transition of Tb³⁺ in YAG. An attempt has been given to interpret those phenomena in the way of strong phonon coupling between the Tb³⁺ and the lattice. Investigation on the phenomena of energy transfer between the host and doped activator in YAG lattice will provide a new approach or clue for the research work on improving the luminous efficiency of YAG-related phosphor.

Key words: optical material; sensitization; epitaxially grown phosphor layers (epilayer); YAG crystal; Tb³⁺:YAGG crystal

1 引 言

三价的稀土离子 Tb³⁺ 是一种应用广泛的荧光激活中心物质^[1], 由于其特征 ⁵D₃、⁵D₄-⁷F_j (j=0, 1, 2,

..., 6) 辐射跃迁的 4f-4f 跃迁属性, 相应谱线的位置分布受 Tb³⁺ 所处环境(基质晶格场)的影响较小, 并不具有 Ce³⁺ 那种明显的发光晶场调制特性^[2~4]。因此, 在多种基质中, 三价 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ 能级都表现出典型的绿色荧光中心态特性, 相应 ⁵D₄-⁷F_j 跃迁谱线处于绿色光区, 而 ⁵D₃ 能级则能量稍高是一种蓝色荧光中心态。一般, 当 Tb³⁺ 浓度较高时, Tb³⁺ 的辐射跃迁

* 四川省重点科学计划(01GG1901)资助课题。

E-mail: raohaibo@hotmail.com

收稿日期: 2002-11-18; 收到修改稿日期: 2003-02-24

谱线中以 ${}^5D_4-{}^7F_j$ 为主,即 Tb^{3+} 激活材料的荧光呈绿色,例如,目前普遍用于高亮度投影电视的P53粉就是一种成份为 Tb^{3+} :YAG的绿色荧光粉,更有进一步的文献报道称^[5],在部分YAG晶格中的Al被Ga替代后, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Tb成份荧光粉较之 $Y_3Al_5O_{12}$:Tb具有更高的亮度,更好的抗电子束轰击、抗灼伤能力,即更好的发光饱和特性。当材料中相关离子的分子摩尔数之比 $[Al]/[Ga]=1\sim 4$ (即 $x=4\sim 1$)时, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Tb材料的发光亮度较之 $Y_3Al_5O_{12}$:Tb有50%以上的提高[参见文献^[5]中图8、图13]。

由于粉末状荧光材料一般呈多晶或微晶相的颗粒状结构,材料界面特性复杂,单晶态的 Tb^{3+} : $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ 是否也存在上述性能?这正是本文所关注的。

2 Tb^{3+} :YAG 外延荧光层中的 Ga^{3+} 掺杂

2.1 Ga^{3+} 掺杂的 Tb^{3+} : $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ 外延层

采用液相外延工艺来进行 Ga^{3+} 掺杂的 Tb^{3+} :YAGG单晶荧光层的生长,外延熔料配方如下(单位为g):

Ga_2O_3 : Tb_4O_7 : Y_2O_3 : Al_2O_3 : B_2O_3 : PbO
 0~40.0: 0.40: 3.85: 6.52: 11.65:450

逐渐增加熔料中 Ga_2O_3 成份的用量,以实现不同 Ga^{3+} 掺杂浓度的 Tb^{3+} :YAGG(即 Tb^{3+} : $Y_3(AlGa)_5O_{12}$ 或 Tb^{3+} : $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$)单晶荧光层的外延生长,此时熔料中 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 离子间的摩尔比浓度在 $[Ga]/[Al]=0\sim 3.34$ 之间。根据 Ga^{3+} 在YAG主晶格外延层中的分凝系数 K_{Ga} 大小(实验值 $K_{Ga}\geq 0.2$),可以大致估算出此时外延层中 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 的离子晶格占位比最大可达到1:4以上(即 Tb^{3+} : $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ 分子式中 $x_{mas}>1$),而熔料中 Y^{3+} 、 Tb^{3+} 离子间的摩尔比浓度则始终维持在 $[Tb]/[Y]\approx 0.063$ 的水平。

2.2 Tb^{3+} :YAGG 外延层的荧光特性

2.2.1 Tb^{3+} :YAGG 外延层的荧光光谱

在电子束激励下,不同 Ga^{3+} 掺杂浓度的 Tb^{3+} : $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ 外延层($x\geq 0$)的荧光光谱如图1所示, Ga^{3+} 掺杂后的外延层荧光光谱仍然由YAG主晶格中 Tb^{3+} 的 5D_3 、 ${}^5D_4-{}^7F_j$ 辐射跃迁的特征谱线构成,并未出现 Tb^{3+} 荧光成份(谱线位置)随着 Ga^{3+} 掺杂而发生变化的迹象。一方面,在YAG晶格中

替代并占据 Al^{3+} 晶格位的 Ga^{3+} 本身不构成荧光激活中心,另一方面,由于 Tb^{3+} 的CL荧光源于其价电子4f壳层内的辐射跃迁过程,即4f-4f电子跃迁过程,而稀土离子4f壳层电子处在5s、5p壳层的屏蔽之下,相应电子组态的谱项能级状态受外部环境(晶格场)的影响较小,所以,虽然外延层基质中 Ga^{3+} 掺杂浓度的变化必然会引起晶格十二面体中心格位上晶格场强度的改变(实际上是随着 Ga^{3+} 掺杂浓度的增加,晶格场强度相应降低,这点可以从YAGG基质外延层中 Ce^{3+} 荧光颜色的蓝移中得到充分的肯定^[3]),但很显然,这种晶格场强度的变化对 Tb^{3+} 荧光能级 5D_3 、 5D_4 的重心位置以及相应 5D_3 、 ${}^5D_4-{}^7F_j$ 跃迁谱线的能量高低所能带来的影响应该是极其微弱的。因此, Tb^{3+} :YAGG外延层具有与 Tb^{3+} :YAG相同的发光谱,即相同的荧光颜色。

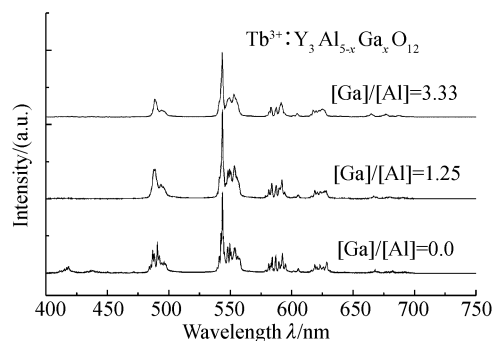


Fig. 1 The emission spectra of Tb^{3+} :YAGG with different concentration of Ga^{3+} dopant

2.2.2 Tb^{3+} :YAGG 外延层荧光效率的提高

然而, Ga^{3+} 掺杂却能对 Tb^{3+} :YAGG外延层的发光(即 Tb^{3+} 荧光)起到明显的敏化增强效果,参见图2中不同 Ga^{3+} 掺杂浓度时 Tb^{3+} : $Y_3(AlGa)_5O_{12}$ 外延层在电子束激励下发光光强的测试结果,随着熔料中相关成份配比 $[Ga]/[Al]$ 的增加,外延荧光层的发光光强有明显的提高,并且在高能电子束轰击下, Tb^{3+} :YAGG外延层(图中曲线2,3,4所示)表现出比 Tb^{3+} :YAG(曲线1)更好的发光线性(即饱和特性)。然而,当熔料中相关成份 $[Ga]/[Al]\geq 1.25$ (图中曲线3,4)时,外延层中 Ga^{3+} 掺杂对 Tb^{3+} 发光的敏化增强作用却趋于饱和。按 Ga^{3+} 在YAG主晶格外延层中离析系数 $K_{Ca}\geq 0.2$ 来计算,此时外延层中 Ga^{3+} 的掺杂粒子数浓度应当在20%以上(即 $x\geq 1$),而这时外延层发光强度增加趋势的减缓很可能与在高浓度 $[Ga]/[Al]$ 配比下外延层 Tb^{3+} : $Y_3(AlGa)_5O_{12}$ 与衬底YAG间的晶格失配有关,外延层晶格失配程度增加的结果是:一方面,虽然熔料

中 $[Ga]/[Al]$ 配比不断加大但外延层中 Ga^{3+} 有效掺杂浓度 x (即外延层中 Ga^{3+} 的分子摩尔数)却并不能有明显的提高;另一方面表现为更多晶格缺陷的产生,而晶格缺陷的荧光猝灭效应对 Ga^{3+} 荧光敏化效果起抵消的作用。

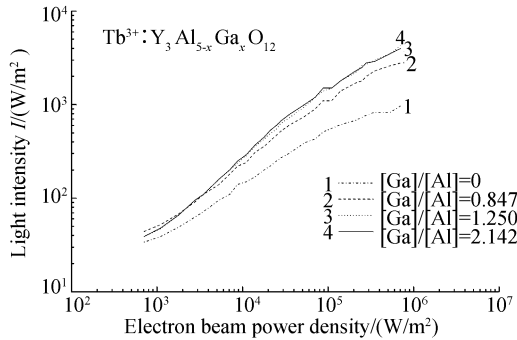


Fig. 2 Curve of light efficiency as a function of input beam power for $Tb^{3+} : Y_3 Al_{5-x} Ga_x O_{12}$ with different concentration of Ga^{3+} ion

正是由于液相外延生长过程要受到衬底晶格的制约,在YAG单晶基片上外延生长的 $Tb^{3+} : Y_3 Al_{5-x} Ga_x O_{12}$ 荧光层不可能实现较高的 Ga^{3+} 掺杂浓度(一般 $x < 2$,否则缺陷严重),这一点与 $Tb^{3+} : YAGG$ 荧光粉(Ga^{3+} 的离子浓度 x 可以在 $0 \sim 5$ 之间任意取值)有所不同,而就 Ga^{3+} 掺杂后荧光特性的改善而言,则两者是一致的。

2.2.3 $Tb^{3+} : YAGG$ 外延层的吸收光谱

比较图3中 $Tb^{3+} : YAG$ 外延层 Ga^{3+} 掺杂前后吸收光谱的变化,可观察到在谱线1、2中的 $\lambda_{max} \approx 230 \text{ nm}$ 、 270 nm 附近都出现了 Tb^{3+} 的两个典型的特征吸收峰,分别对应于YAG主晶格中强立方晶场作用下 Tb^{3+} 的 ${}^7F_6 - {}^9E$ 、 7E 谱项能级间的受激跃迁过程。值得注意的是,在 Ga^{3+} 掺杂外延层 $Tb^{3+} : YAGG$ 的吸收谱线1中,对应于基质晶格光学吸收谱峰的带尾结构得到了明显的加强与展宽,一直延伸到 $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ 附近(图中与 Tb^{3+} 两个尖锐吸收峰

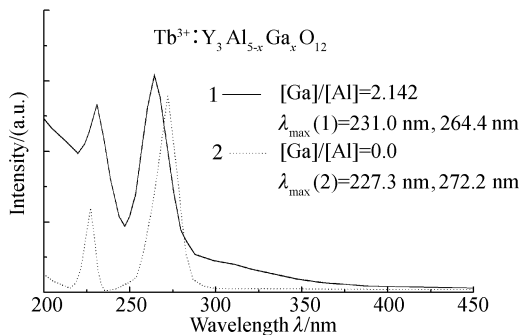


Fig. 3 The absorption spectra of $Tb^{3+} : YAG$ (1-before and 2-after Ga^{3+} doping)

相叠加的宽带谱部分),而在 Ga^{3+} 掺杂前 $Tb^{3+} : YAG$ 外延层的吸收谱线2中,基质吸收(中心波长约为 195 nm)的带尾强度却很弱,仅在 Tb^{3+} 的 $\lambda_{max} \approx 227.3 \text{ nm}$ 的 ${}^7F_6 - {}^7E$ 吸收谱峰的前端有所表现^[6]。

3 讨 论

上述基质晶格吸收的带尾结构正是相应电子跃迁谱的声子边带,结合到 Ga^{3+} 掺杂后外延层 $Tb^{3+} : YAGG$ 发光强度有明显增强的事实,将 $Tb^{3+} : YAGG$ 晶格吸收带尾的加强与展宽归结为 Ga^{3+} 掺杂引起基质配位体团振动加剧、基质振动模数(频率数)增加的结果应当是合理的,即用对应于基质吸收的电子-振动能级的增加(振动频率的丰富)来解释上述基质吸收谱成份的明显展宽^[7];由此也就不难解释YAG晶格中 Ga^{3+} 掺杂所导致的 Tb^{3+} 发光敏化现象,因为 $Tb^{3+} : YAGG$ 吸收谱中清楚地显示出基质 $Y_3(AlGa)_5O_{12}$ 的光学吸收带($\lambda \leq 400 \text{ nm}$)正好覆盖了YAG主晶格中 Tb^{3+} 的 ${}^7F_6 - {}^9E$ 、 7E 受激跃迁吸收峰,即 Ga^{3+} 掺杂后基质的电子-振动能级(带尾态)与 Tb^{3+} 的激发态能级 9E 、 7E 发生交叠,于是基质 $Y_3(AlGa)_5O_{12}$ 晶格在获得入射激励能量后能够通过某种有效的耦合方式(应为以声子为中介的耦合过程)将其传递给 Tb^{3+} 离子,并最终通过 Tb^{3+} 的 5D_3 、 ${}^5D_4 - {}^7F_j$ 的辐射跃迁来实现激励能量的荧光转换(即表现为 Tb^{3+} 发光的敏化效果)。

结论 在 Tb^{3+} 激活的YAG外延层中,由于受到外延生长过程本身晶格匹配要求的制约,不可能实现较高浓度的 Ga^{3+} 掺杂,但 Ga^{3+} 掺杂对 Tb^{3+} 荧光的敏化作用同样显著,而且外延层发光的饱和特性也有明显的改善。

$Tb^{3+} : YAG$ 外延层中 Ga^{3+} 掺杂的结果是造成基质(YAGG)光学吸收带尾的加强与展宽,这应当归结为 Ga^{3+} 掺杂后引起基质配位体团振动加剧、振动模数(频率数)增加的结果,即基质电子-振动能级的展宽、能级密度增加。 Ga^{3+} 掺杂后基质电子-振动能级展宽的结果是与 Tb^{3+} 的激发态能级 9E 、 7E 发生相互交叠,于是就产生了从基质到 Tb^{3+} 的能量转移过程,从而使 Tb^{3+} 荧光得到敏化。

参 考 文 献

- Blasse G, Bril A. Investigations of Tb^{3+} -activated phosphor. *Philips Res. Repts.*, 1967, **22**:481~504
- Blasse G, Bril A. Investigation of some Ce^{3+} -activated

- phosphors. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(12):5139~5145
- 3 Rao Haibo, Cheng Jianbo, Yang Kaiyu. A high luminance high-resolution blue CRT for projection display. *Chin. J. Electron.* (电子学报), 1998, **7**(2):143~147 (in Chinese)
- 4 Rao Haibo, Cheng Jianbo, Yang Kaiyu *et al.*. Monocrystalline phosphor with red emission. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(5):683~688 (in Chinese)
- 5 Ohno K, Abe T. Bright green phosphor $Y_3Al_{5-y}Ga_xO_{12}$: Tb for projection CRT. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**(8):2072~2076
- 6 Robbins D J, Cockayne B, Lent B *et al.*. The relationship between concentration and efficiency in rare earth activated phosphors. *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 1979, **126**(9):1556~1563
- 7 Rao Haibo. *Study of Monocrystalline Cathodoluminescent Garnet 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

(上接封四)

3.6 计量单位 严格执行国家标准 GB3100~3102-93 规定。在光学论文中常见的如 \AA , 毛(Torr), 高斯(G 或 GS)等已废止, 必须折算成现行标准。1 \AA =0.1 nm, 1 毛=1 mmHg=133.3 Pa, 1G(GS)= 10^{-4} T, wt%→质量分数 w , vol%→体积分数, mol%→摩尔分数 x 或 y , at%→原子数分数 x 或 y 。数字:处理后的数字的精度或有效数字位数不可能超过原始数据的精度或有效数字位数。

3.7 参考文献 参考文献应是公开出版物, 以便审者、编者、读者查证。文后参考文献以 GB/T 7714-1987 顺序编码制列出, 每条内容应包括:作者(或译者, 论文集编者, 多于 3 人者用等或 *et al.*), 文题, 期刊名(或书名, 会议名), 出版年、卷、期(书或会议文集应相应列出版次、出版地、出版者、出版年、会议地点时间), 起止页码。专利需列出专利性质及专利号。引用的网上出版物必须是固定的、可一直查阅的文献。中文参考文献应分别用中英文写出所有项目, 并都须加上参考文献类型的标识:

参考文献类型	期刊	专著	论文集	学位论文	标准	专利	报告	报纸
文献类型标识	J	M	C	D	S	P	R	B

具体格式实例如下:

- (1) 期刊: 张娟, 刘立人, 周煜等. 一种新型的光交错复用器的设计[J]. 光学学报. Zhang Juan, Liu Liren, Zhou Yu *et al.*. Design of a new type interleaver[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12):1424~1428 (in Chinese)
- (2) 专著: 金国藩, 李景镇. 激光测量学[M]. 北京: 科学出版社. Jin Guofan, Li Jingzhen. *Laser Metrology*[M]. Beijing: Science Press, 1998, 162~165 (in Chinese)
- (3) 译著: 玻恩, 沃尔夫. 光学原理[T]. 杨葭孙译. 北京: 科学出版社. Born M, Wolf E. *Principles of Optics*[T]. Yang Jiasun Transl. Beijing: Science Press, 1978, 182~190 (in Chinese)
- (4) 学位论文: 张景. 激光二极管微振动传感器及其在肌肉震颤测量中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学. Zhang Jing. *LD Sensor for Weak Vibration Measurement and its Application in Muscle Vibration Measurement* [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2000, 21~30 (in Chinese)
- (5) 技术标准: 国家标准化技术委员会. 量和单位 GB3100~3102-93[S]. 北京: 中国标准出版社. National Standardization Technical Committee. GB 3100~3102-93. *Quantities and Units*: GB3100~3102-93[S]. Beijing: China Standard Press, 1994

为了避免漏引, 并扩大您的论文及《光学学报》、《中国激光》等中国光学类期刊的国际、国内影响, 希望增引您自己和同行近二年在《光学学报》、《中国激光》等中国光学类期刊上发表的文章作为参考文献。

3.8 基金项目: 所投文章项目受到资助的, 应标明资助名称及批准号。

作者简介: 出生年月, 出生地, 职务/职称, 熟悉的学科和课题——不超过 3 个。

此两项置于文章首页页脚。

3.9 投寄要求 为了加速期刊的电子化、网络化, 加快稿件处理速度, 从 2003 年 5 月 1 日起一律采用 E-mail 投稿。稿件需附一份显示来稿创新点的说明(100~300 字); 标明“稿件内容不涉及国家机密”、“此稿无一稿两投”、“作者排名不再随意更改”的证明件(盖章), 挂号寄往: 201800 上海 800-211 信箱光学学报编辑部(请不要交寄个人, 以免延误稿件的受理时间)。稿件录用后, 须提供文章修改定稿后的电子版(包括图)。

3.10 本刊现已进入《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和《万方数据数字化期刊网》等, 不再另行通知作者, 对版权有特殊要求者, 请事先声明。

4 审稿程序 稿件收到评审费后分送两位同行评议、主编终审、择优录用; 编辑部自收稿日起 4 个月内将初审意见函告作者, 逾期, 作者可另行处理原稿, 但需告知编辑部。

5 版权转让 在审稿通过后, 作者须转让著作权人作品版权(包括各种介质、媒体的版权)给编辑部, 并把全部作者签名单单位盖章的版权转让函(空白函在 <http://gxxb.chinajournal.net.cn>“本刊动态”上复制, 或在 www.actaoptica.com 上下载)寄给编辑部。

6 录用与否 录用稿作者应遵照中国科协有关文件精神, 支付适量版面费以聊补期刊的高额亏损。由于近年来来稿量猛增, 为了缩短发表周期, 请作者精炼文章内容, 更不要加附录, 否则, 超过 4 页的文章将加收版面费。编辑部有权对录用稿件作编辑意义的增删加工。录用稿一经本刊刊登, 本刊享有版权, 并向作者酌付稿酬, 寄送该期刊一册和抽印本 10 份。

7 投稿及回复时, 请告知作者的有效联系方式 除“姓名、通讯地址、邮政编码”外; E-mail、电话(办公室及家庭或宿舍)、手机、QQ 号等是必不可缺少的。并请用 E-mail 回复修改意见和修改稿(修改部分请划线)。最好注明通讯作者(作者单位相对稳定)。

8 请推荐 3~5 位同行专家(包括海外华人研究人员)作候选审稿人 (给出他们从事研究的学科和课题——不超过 3 个, 通讯地址和 E-mail)。