Dy³⁺离子替代对 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺结构和 发光性能的影响

牟中飞^{1,2} 胡义华¹ 王银海¹ 吴浩怡¹ 符楚君¹ 康逢文¹ (¹广东工业大学物理与光电工程学院,广东广州 510006 ²广东工业大学实验教学部,广东广州 510006</sup>)

摘要 采用高温固相法制备了一系列样品 Y_{2.95-x}Dy_x Al₅O₁₂: Ce³⁺_{0.05} (x=0,0.59,1.18,1.77,2.36,2.95)。用 X 射 线粉末衍射法测量了 Y₃ Al₅ O₁₂: Ce³⁺ 组成中 Dy³⁺ 替代 Y³⁺ 所造成的晶格膨胀,结果表明晶格膨胀与 Dy³⁺ 替代量 (x值)之间成线性关系。对样品的发射光谱分析表明 Dy3+ 替代 Y3+ 会造成发射峰的红移,且发射峰红移与 x 值之 间成线性关系。全部样品在紫外光激发后均具有黄色长余辉,余辉时间随着x值的增加而减小。热释光谱测试表 明样品中存在两种不同深度的陷阱能级,Dv³⁺的替代并不增加基质中的陷阱能级种类,但是可以降低基质中的陷 阱能级深度,有利于常温下陷俘于陷阱中的电子的逃逸。

关键词 光学材料;光致发光;Dy³⁺离子替代;热致发光 **中图分类号** O432.1⁺2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0216007

Effect of Substitution of Dy³⁺ on Structure and Luminescence Properties of $Y_3Al_5O_{12}$: Ce³⁺

Mu Zhongfei^{1,2} Hu Yihua¹ Wang Yinhai¹ Wu Haoyi¹ Fu Chujun¹ Kang Fengwen¹

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology,

Guangzhou, Guangdong 510006, China

² Experiment Teaching Department, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China

Abstract A series of samples with the composition $Y_{2.95-x}$ Dy_x Al₅O₁₂ : Ce³⁺⁰⁵_{0.5} (x = 0, 0.59, 1.18, 1.77, 2.36, 2.95) are prepared by high-temperature solid-phase method. The structure of samples is studied by X-ray powder diffraction method. The results show that crystal lattice of the host expands when Y^{3+} is substituted by Dy^{3+} , and the expansion is proportional to the amount of Dy^{3+} which substitutes Y^{3+} . The photoluminescence analysis shows that the substitution results in red shift of emitting peak position and the red shift is also proportional to the value of x. All the samples show yellow long afterglow after they are excited by ultraviolet light. The afterglow time decreases with the value of x. The thermoluminescence analysis shows that there are two kinds of traps with different depths in the host crystal lattice. The substitution of Dy^{3+} does not change the sorts of traps but it is able to lower the energy level of the traps which is advantageous to the release of electrons in the traps at room temperature.

Key words optical materials; photoluminescence; substitution of Dy^{3+} ; thermoluminescence OCIS codes 160.2540; 160.4760; 160.2220

1 引 言 近年来,白光发射二极管(w-LED)由于具备高 效、节能、环保、寿命长和可靠性好等优点,越来越受 到人们的重视,被预言将取代传统的白炽灯和荧光

收稿日期: 2010-05-24; 收到修改稿日期: 2010-07-22

基金项目:国家自然科学基金(21071034,20871033)资助课题。

作者简介:牟中飞(1976—),男,博士研究生,实验师,主要从事白光 LED 用荧光粉的制备和发光性能等方面的研究。 E-mail: muzhongfei@gdut.edu.cn

导师简介: 胡义华(1958—),男,博士,教授,目前主要从事稀土离子发光方面的研究。E-mail: huyh@gdut, edu, cn (通信联系人)

灯而成为 21 世纪的绿色照明光源[1~3]。目前制备 w-LED 最普遍的方法就是将 Ce³⁺ 掺杂的 Y₃ Al₅O₁₂ (YAG) 黄光发射荧光粉涂敷在蓝光 LED 芯片上, 这种荧光粉在蓝光 LED 发射的蓝光(460 nm)激发 下可以产生强烈的黄色(531 nm)荧光,黄光与透过 的蓝光混合在一起产生白光^[4~6]。然而通过这种方 式获得的白光由于其光谱组成中缺乏红光成分,色 温和显色指数(CRI)偏低。为了改变这种状况,有 两种方法可以考虑,其一是通过共掺杂其它稀土离 子(如 Pr³⁺, Sm³⁺和 Eu³⁺等)的方法, 使 YAG: Ce³⁺ 的发射光谱中增添红色成分,从而提高白光 LED 的 色温和显色指数[7~10]。这种方法虽然可以获得在 同一波长激发下黄光区和红光区的双重发射,但会 导致 Ce³⁺ 发光强度的降低。其它稀土离子的掺杂 量很小,掺杂量越大,对 Ce³⁺发光强度的影响就越 大。另一种方法是使用其它三价稀土离子来替代 YAG 基质中的 Y³⁺, 使 Ce³⁺ 在其中的发射光谱发 生红移,从而达到改善发射光谱成分的目的[11~13]。 采用这样的方法,可以使光谱整体向红光区移动,从 而提高白光 LED 的色温和显色指数,但是也存在使 Ce³⁺发光强度降低的问题。其它三价稀土离子对 于 Y³⁺ 的替代量是有一定限度的,超过限度会产生 新相。

上述离子中,除Lu³⁺因离子半径(0.085 nm)比 Y³⁺(0.089 nm)略小,可以形成完全互溶固溶体以 外,其它如 Gd³⁺(0.094 nm),La³⁺(0.106 nm)等由 于离子半径与 Y³⁺ 相差较多, 不能形成完全互溶固 溶体。Dy³⁺的半径(0.091 nm)比 Y³⁺ 略大,但文献 中对于 Dy³⁺ 替代 Y³⁺ 所造成的荧光体结构和发光 性质的影响报道较少,主要是在微量 Dy3+ 掺杂方面 探索。文献[9]表明当 Dy³⁺ 的掺入量与 Ce³⁺ 相当 时,Dy³⁺的共掺杂对于 YAG:Ce³⁺ 荧光体的发光性 质没有影响,其间也不存在能量转移。文献[14]则 指出,当 Dy³⁺ 共掺于 YAG:Ce³⁺ 时,由于 Dy³⁺ 的吸 收峰与 Ce^{3+} 的吸收峰没有重叠,因而对于 Ce^{3+} 的 发射光谱和激发光谱的峰位均没有影响,对其发光 强度影响也不大。然而,如果 Dy3+ 的掺入量增大到 一定程度时,就不能将其视为一种共掺物,而应看作 是一种替代物,它将逐渐的取代基质 YAG 晶格中 的 Y³⁺,形成一种新的基质。本文通过高温固相法 合成了一系列的 Dy3+ 替代的黄光发射荧光粉 YAG: Ce³⁺, Dy³⁺逐渐全部替代了基质 YAG: Ce³⁺中的 Y³⁺,研究了 Dy³⁺ 替代对基质结构和发光性质的影 响,并对晶格结构膨胀和发射光谱红移之间的关系以 及长余辉形成机理进行了探讨。

2 实 验

采用高温固相法制备了所需荧光粉样品。首先 根据 $Y_{2.95-x}$ Dy_x Al₅ O₁₂ : Ce³⁺_{0.05} (x = 0, 0.59, 1.18, 1.77,2.36,2.95)的化学计量比例准确称取原料 $Y_2O_3(99.9\%)$, Al₂O₃(99.99%), CeO₂(99.9%), Dy₂O₃(99.9%),添加 10%的 H₃BO₃ 作为助熔剂。 接着将上述原料放入玛瑙研钵中充分研磨,使各原 料均匀混合。最后装入刚玉小舟,放入高温管式炉, 以 5 ℃/min 的升温速率缓慢升温至 1550 ℃,通入 H₂(10%)和 N₂(90%)形成弱还原气氛,保温 4 h 后 随炉冷却,取出磨细即得到所需荧光粉样品。对样 品按照 x 逐渐增加的次序分别命名为 Sam0(x = 0),Sam1(x = 0.59),Sam2(x = 1.18),Sam3(x = 1.77),Sam4(x = 2.36)和 Sam5(x = 2.95)。

制得的样品用 MSAL-XD-2 型 X 射线粉末衍 射(XRD)仪进行物相结构分析,采用 Cu 的 Ka1 辐 射(λ=0.15406 nm),管压为 36 kV,管流为 20 mA, 扫描范围为 10°~70°。采用 Hitachi F-7000 荧光光 谱仪测试样品的发射光谱,电压为400 V。进行样 品的余辉测量前,先将样品在功率为15W、发光峰 值波长为 254 nm 的紫外灯下照射 5 min,关闭紫外 灯后马上开始计时,至黑暗中人眼不能看见样品的 发光时(发光强度约为 0.032 mcd/m²)为止,所得时 间即为样品的余辉时间。采用 FJ-427SA1 型微机 热释光剂量计(北京核仪器厂,中国)测量样品的余 辉衰减曲线和热释光谱。测量前,将样品用同样的 紫外灯照射 5 min,并等待 5 min 后进行相关测量。 余辉衰减曲线测量是在室温下,测量样品在紫外灯 照射后 0~400 s 内的余辉强度变化。热释光谱测 量采用1℃/s的升温速率,在35~380℃的温度范 围内对样品进行热释光检测。

3 结果与讨论

3.1 发光粉体的结构分析

所制得的 6 个样品的 XRD 图谱如图 1 所示,从 图中可以清楚的看到,全部样品的 XRD 图谱并无 明显的差别。使用 MDI jade5.0 软件结合 JCPDS 卡片比对可以发现,样品 Sam0 的 XRD 图谱上主要 的衍射峰都与 JCPDS 卡片 No. 88-2048 相吻合,为 $Y_3 Al_5 O_{12}$ 单相结构,立方晶系,体心格子,属 la3d (230)空间群,晶格常数为 1. 200 nm。随着 x 值的 增加,从图 1 中可以看到样品的物相没有发生明显 改变,只是一些主要的衍射峰略微向低角度方向移 动,这说明加入的 Dy³⁺并未使 YAG 晶体结构产生明 显变化,仍然保持石榴石结构。样品 Sam5 的 XRD 图谱上主要的衍射峰都与 JCPDS 卡片 No. 22-1093 相吻合,表明其为单相 Dy₃Al₅O₁₂ (DyAG),与 YAG 一样,同为立方晶系,体心格子,la3d(230)空间群,晶 格常数为1.203 nm。介于 Sam 0 和 Sam 5 之间的 4



图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of the samples

个样品属于从 YAG 至 DyAG 的过渡。

图 2 为从样品的 XRD 图谱上截取的主要衍射 面(420)附近的一段放大图,从图中可以明显看出, 随着 Dy³⁺ 的不断替代,样品(420)面的衍射峰位逐 渐向低角度方向偏移。根据布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$ (其中λ为入射 X射线的波长,其值为 0.15406 nm, θ 为相应衍射峰所对应的衍射角,d为对应的晶面的 间距),20角向低角度移动,表明样品晶面间距逐渐 增大。根据立方晶系的晶面间距公式 $d^2 = a^2/(h^2 +$ $k^{2} + l^{2}$)(式中 h,k,l 是相应晶面的晶面指数,a 为立 方晶系的晶格常数,即轴长),晶面间距逐渐增大, 晶格常数也会逐渐增大,因而晶格发生膨胀。这种 情况是由于掺入的 Dv³⁺取代了部分 Y³⁺的位置,而 Dy³⁺半径比Y³⁺略大所导致的。表1列出了根据 布拉格公式和立方晶系的晶面间距公式计算所得的 相关数据。由数据作出的样品的晶格常数与 x 值 的关系曲线如图 3 所示。可以发现,样品的晶格常 数与 x 值成线性关系, 随着 x 值的增加而单调 增加。

表 1 样品的晶格常数 a 随 x 值的变化 Table 1 Change of the cell parameter a of samples with the value of x

			-	-	
Samples	x	2θ(420) /(°)	<i>d</i> (420) /nm	a /nm	Shift of a compared with pure YAG /nm
Pure YAG	0	33.360	0.26837	1.200187	0
Sam0	0	33.362	0.26836	1.200142	-0.000045
Sam1	0.59	33.354	0.26842	1.200411	+0.000224
Sam2	1.18	33.340	0.26853	1.200903	+0.000716
Sam3	1.77	33.328	0.26862	1.201305	+0.001118
Sam4	2.36	33.318	0.26870	1.201663	+0.001476
Sam5	2.95	33.310	0.26876	1.201931	+0.001744
Pure DyAG	3	33.307	0.26879	1.202065	+0.001878





3.2 发光粉体的光致发光特性

测量了所有样品的光致发光谱,以考察 Dy³⁺的 替代对于样品发光峰值波长和发光效率的影响。测



图 3 样品的晶格常数 a 随 x 值的变化曲线 Fig. 3 Curve of the lattice parameter a of samples with the value of x

量所得的发射光谱(文中未列出)显示,样品发射光 谱均为峰值波长位于黄光区的连续宽带谱,这是 Ce³⁺在 YAG 中的典型 4f-5d 跃迁发射。随着 Dy³⁺ 的替代,样品的发射强度显著下降,但发射光谱仍为 峰值波长位于黄光区的连续宽带谱,表明 Dy³⁺ 替代 Y³⁺ 对样品的发光中心没有影响,Ce³⁺ 仍然是发光 材料的发光中心。

经过对样品发射光谱的归一化,得到图 4。从 图中可见 6 个样品的发光峰位并不一致,而是从 531 nm(Sam0)逐渐红移至 543 nm(Sam5)。有趣 的是,样品发射光谱峰值的红移也与 x 值的变化成 线性关系(图 5)。这就是说可以通过用 Dy³⁺ 替代 Y³⁺(改变 x 值)的方法,来改变样品发射峰波长(红 移)。



图 4 样品发射峰位的红移

Fig. 4 Red shift of the position of the emitting peak





Dy³⁺逐渐替代 YAG 晶格中的 Y³⁺,使基质的 晶格发生了明显的膨胀,也使 Ce³⁺在其中的发射光 谱发生了宽达 12 nm 的红移,可通过 Ce³⁺在石榴石 结构晶体中能级跃迁分析解释其发生机制。

众所周知,稀土离子在晶体中的发光主要来自 于两种电子跃迁,即4f-4f和4f-5d跃迁。前者一般 表现为锐线发射,而后者表现为宽带发射。由于4f 电子被外部电子壳层所屏蔽,5d电子却没有,因而 5d电子与导带的关系更密切。当晶体的晶格常数 发生变化时,带隙可能变宽或变窄,这样5d电子能 级也就会发生相应的移动^[15]。Ce³⁺在晶体中5d激 发态相对于自由状态的能量降低(红移值),主要受 到如下几个方面的影响:5d 轨道的重心位置(5d 轨 道平均能量相对于自由离子能量的降低),晶体场劈 裂作用(5d 轨道最高能量与最低能量的差异),4f 和 5d 电子之间的库仑相互作用,4f 电子的自旋轨道相 互作用以及 5d 电子的自旋轨道相互作用^[15,16]。 Ce³⁺外围电子构型为[Xe]4f1。基态 Ce³⁺只有一个 4f 电子,受到激发时这个 4f 电子被激发到 5d 轨道 上,致使 4f 轨道为空轨道,所以这里既不存在 4f 电 子和 5d 电子之间的库仑相互作用,也不存在 4f 和 5d 轨道内部电子的自旋轨道相互作用,红移值主要 由 5d 轨道的重心位置和晶体场劈裂作用两方面共 同决定。

如前所述,在 Dy³⁺逐渐替代 Y³⁺的过程中,晶 格常数逐渐增大,单胞体积也逐渐变大,这将导致各 化学键的键长变大。从化学键的键长变化的角度来 讲,Ce³⁺周围的晶体场相互作用将会变弱,5d能级 的晶体场劈裂作用也会减弱,导致5d电子的最低能 量会有一定程度的上升。然而考虑到另外一个决定 因素,即5d轨道的重心位置,它的作用也是不可忽 略的,甚至是起主导作用的因素。一般而言,YAG: Ce3+ 中的 Y3+ 被其他稀土离子所替代时,不仅 Ce3+ 的 5d 轨道的晶体场劈裂作用要随替代离子半径和 替代量而变化,5d轨道的重心位置也会随替代离子 半径和替代量而变化,二者对于 5d 轨道红移值的影 响是相反的,后者的影响要强于前者。当替代离子 半径大于 Y³⁺时,晶体场劈裂作用变弱造成蓝移,而 5d 轨道的重心位置降低造成红移,但总的效果表现 为红移值增加;反之亦然。前人的许多工作都证实 了这一点。Dorenbos 等^[16] 发现在 Gd₃Al₅O₁₂ → $GdY_2Al_5O_{12} \rightarrow Y_3Al_5O_{12} \rightarrow Lu_3Al_5O_{12}$ 的系列变化 中,Gd³⁺逐渐被半径相对较小的稀土离子所替代, 晶体场劈裂作用会增强(其结果应是使红移值增加, 发射光谱红移),但是实验表明实际发射光谱呈现蓝 移。显然在这一系列变化中,发射光谱蓝移的主要 原因在于 5d 轨道的重心位置升高大于晶体场劈裂 作用增加造成的红移。潘跃晓等[13]的研究表明,用 适量(不超过 10%)的 Gd3+ 替代 Y3+,由于 Gd3+ 的 半径大于 Y³⁺,其替代导致 YAG 的晶格膨胀,尽管 晶体场劈裂作用的减弱使 5d 轨道的最低能量提高 了一些,但是总的红移值是增加的,发射光谱峰位从 529 nm 红移至 564 nm,而且晶格膨胀和 Gd³⁺ 替代 Y³⁺所造成的发射光谱红移之间成线性关系。孔丽 等^[12]的研究表明在 YAG:Ce³⁺ 荧光粉中共掺半径 相对较大的 La³⁺和 Gd³⁺使发光红移,而半径较小的 Lu³⁺使发光蓝移。这些研究都证实当在 YAG: Ce³⁺中以其它稀土离子替代 Y³⁺时,共掺物对于 5d 轨道的重心位置的影响和对于能级劈裂作用的影响 是相反的,前者要强于后者。实验中随着 x 值的增 加,由于 Dy³⁺的半径大于 Y³⁺,其替代导致的 Ce³⁺ 的 5d 轨道重心位置的下降大于 5d 轨道劈裂作用导 致的 5d 最低能级的上升,所以从总的效果来看,5d 轨道的最低能级还是下降的,这在宏观上就表现为 发射光谱峰位的红移。

3.3 发光粉体的余辉衰减和热释光性质

考察了所制备样品在紫外光照射后的长余辉发 光特性。测量前将样品逐一置于发光峰值波长为 254 nm 的紫外灯下照射 5 min,关闭紫外灯后在黑 暗中观察样品的长余辉发光现象。所有样品在紫外 灯照射后均有长余辉发光现象,但余辉时间不一,最 长的为 Sam0,以人眼观察不到时为限,其余辉时间 为 35 min。从 Sam0~Sam5,随着 x 值的增大,余辉 时间呈单调下降趋势,最短的 Sam5 为 1 min。不难 发现,余辉时间随 x 值的改变而变化的趋势和前文 所述及的发光强度的变化趋势是一致的,都是随着 x 值的增加而单调减小。

用热释光剂量计测量了样品的余辉衰减曲线, 如图 6 所示。所有发光样品的余辉衰减过程都是由 初始的快衰减过程和其后的慢衰减过程组成。为进 一步比较样品余辉特性,用双指数函数对样品余辉 曲线进行拟合,拟合公式为^[17]

$$I = I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \qquad (1)$$

式中 I 表示样品荧光强度, I_1 和 I_2 是两个和初始亮 度相关的常数。 τ_1 和 τ_2 分别表示快衰减常数和慢衰





Fig. 6 Afterglow curves of the samples. Subgraph shows the magnified part surrounded by the rectangle

减常数。拟合所得结果列如表2所列。

表 2 发光样品余辉衰减曲线拟合结果

Table 2 Decay curve fitting results of samples

Samples	Sam0	Sam1	Sam2	Sam3	Sam4	Sam5
x	0	0.59	1.18	1.77	2.36	2.95
τ_1 / s	20.0	18.3	16.5	15.8	14.5	12.1
$ au_2 / s$	132.4	130.3	119.4	117.6	110.6	105.5

表 2 结果显示样品的快衰减常数和慢衰减常数 都随着 x 值的增加单调减小,这说明对于 YAG: Ce³⁺发光材料,随着 Dy³⁺ 替代量的不断增加,样品 余辉衰减时间逐渐变短,即可以通过改变 Dy³⁺ 替代 量的方法来调控样品的余辉衰减特性。

已知材料的长余辉发光与材料中因缺陷而形成 的陷阱能级的浓度及深度有关^[18]。一般认为,在发 光体系中引入适当浓度和深度的陷阱能级,能够使 材料在室温下具备长余辉发光性能。通常研究陷阱 能级的有效手段是测量材料的热释光谱。图7是6 个样品在功率为15W,发光峰值波长为254 nm 的 紫外灯下激发5 min,并等待5 min后,测量所得的 热释光谱。从图中可见,样品 Sam0 的热释光强度最 大,有2个明显的热释光峰,分别位于明显高于室温 的133℃和284℃(为叙述简便,分别称之为低温峰 和高温峰),这表明 Sam0 在温度较高(T>100℃)时 具备强的热释光性质。而自 Sam0~Sam5,其热释光 强度逐渐减弱,这个变化趋势与发光强度的变化趋势 也是一致的。



图 7 样品的热释光谱。子图为热释光谱 主峰附近的放大图

Fig. 7 Thermoluminescence spectra of samples. Subgraph shows the magnified part near the main peak

图 7 子图是将部分样品的热释光谱的强度进行 放大获得的。从中不难看出,低温峰的峰位随着 Dy³⁺的增加逐渐向低温方向移动。然而对于高温 峰,由于高温峰的强度较弱,温度较高,受到加热盘 的红外背景辐射的干扰强烈,其变化趋势比较模糊, 这里不作讨论。 热释光峰所对应的陷阱能级的深度可由下列关 系式计算^[19]:

$$E = T_{\rm m}/500, \qquad (2)$$

式中 T_m 是热释峰位置所对应的温度,单位为 K,且 1 eV=500 K。从(2)式可知,样品热释光峰位的绝 对温度与对应的陷阱能级的深度是成正比的。所有 样品中均存在两个深浅不同的陷阱能级,低温峰所 对应的是浅陷阱能级。按(2)式计算所得数据如表 3所示。从表中可以清楚的看到,随着 x 值的增加,低温峰的峰位逐渐下降,其中的陷阱能级深度也不断下降,由 Sam0 的 0.812 eV 下降到 Sam5 的 0.750 eV。这表明 Dy³⁺的掺杂虽然没有引入新的 陷阱能级,但是它可以降低浅陷阱能级的深度,有利 于室温下热释光的发生。

表 3 样品的热致发光数据表 Table 3 Data about the thermoluminescence of samples

0 1			Position of the lower peak		
Samples	x	Composition	/ °C	/ K	Depth of the traps / eV
Sam0	0	$Y_{2.95}Al_5O_{12}{}^{\textstyle :}Ce_{0.05}^{3+}$	133	406	0.812
Sam1	0.59	$Y_{2.36}Dy_{0.59}Al_5O_{12}\hbox{\rm :}Ce^{3+}_{0.05}$	124	397	0.794
Sam2	1.18	$Y_{1.77}Dy_{1.18}Al_5O_{12}\hbox{\rm :}Ce^{3+}_{0.05}$	122	395	0.790
Sam3	1.77	$Y_{1.18}Dy_{1.77}Al_5O_{12}\hbox{\rm :}Ce_{0.05}^{3+}$	113	386	0.772
Sam4	2.36	$Y_{_{0.59}}Dy_{_{2.36}}Al_{_5}O_{_{12}}\hbox{\rm :}Ce_{_{0.05}}^{3+}$	107	380	0.760
Sam5	2.95	$Dy_{2.95} Al_5 O_{12} : Ce_{0.05}^{3+}$	102	375	0.750

根据样品余辉发光的颜色和样品的组成可知, 材料的热释光主要来源于样品中 Ce³⁺ 的发光。一 般来说,影响材料的热释光强度的因素很多,既包括 发光中心在样品中的浓度和跃迁几率,也包括样品 中陷阱的浓度和陷阱能级的深度。从发光中心的角 度讲,文中6个样品内发光中心的浓度是相同的,但 是由于 Dy³⁺ 的替代,可能使 Ce³⁺ 在基态和激发态 之间的跃迁几率大大降低了,这一点从发射光谱的 强度衰减得到证实。从陷阱的角度讲,Sam0~ Sam5 样品从 YAG 逐渐转变为 DyAG, 但保持石榴 石结构不变,其间陷阱的浓度变化情况比较复杂,根 据现有的实验数据无从分析。然而从陷阱的深度来 看,热释光谱的研究证明陷阱的深度是逐渐变浅的, 这有利于被陷俘电子的释放。在实验中,发光中心 的基态与激发态之间的跃迁几率的变化对于热释光 强度的变化起主导作用,这就造成了 Sam0~Sam5, 样品的热释光强度逐渐降低。

4 结 论

研究表明,随着 x 值的不断增加, Dy^{3+} 离子逐 渐替代了 $Y_{2.95-x}Dy_xAl_5O_{12}$: $Ce_{0.05}^{3+}$ 中 Y^{3+} 的位置,表 明 YAG 和 DyAG 二者之间可以形成完全互溶固溶 体。在加入 Dy^{3+} 时,样品的晶格逐渐发生膨胀,但 保持原有的石榴石结构不变,其膨胀量与 x 值成线 性关系。样品的发射光谱均为宽带发射谱,随着 x 值的不断增加,样品发射峰位发生红移,红移量也与 x 值成线性关系。全部样品在紫外激发下都具有黄 色长余辉现象,余辉时间最长达35 min,样品的余辉 时间随着 x 值的增加而减小。经过热释光谱测量 和计算,样品在紫外光照射下热释光谱上可见两个 发射峰,低温峰位置随 x 值的增加移向较低的温 度,表明低温峰所代表的陷阱深度逐渐减小,有利于 室温下陷俘电子的逃逸。样品在紫外激发下强的热 释光效率,表明其在紫外辐射剂量测试方面有潜在 的应用价值。

参考文献

- 1 Su Liwei, You Da, Cheng Haiying *et al.*. Characterization of high-power GaN-based green LED on Si substrate [J]. Acta Optica Sinica, 2009, **29**(4): 1066~1069
- 苏丽伟,游 达,程海英等. Si 衬底功率型 GaN 基绿光 LED 性能[J]. 光学学报,2009,**29**(4):1066~1069
- 2 Wu Haibin, He Sumei, Wang Changling. Experimental research on the mechanism of causing fast luminous attenuation of white lamp-LED[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(5): 1363~1367 吴海彬,何素梅,王昌铃.导致单管型白光发光二极管快速光衰 的实验研究[J]. 光学学报, 2009, 29(5): 1363~1367
- 3 Lin Yue, Ye Liewu, Liu Wenjie *et al.*. Optimization algorithm of correlated color temperature for LED light sources by dichotomy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2791~2794
 林 岳,叶烈武,刘文杰等.二分法优化计算 LED 光源相关色
- 温[J]. 光学学报, 2009, 29(10): 2791~2794
 4 P. Schlotter, J. Baur, C. Hielscher *et al.*. Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaN double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs[J]. *Mat. Sci. Engng. B-SolidM* 1999, 59(1-3): 390~394
- 5 P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider. Luminescence conversion of blue light emitting diodes[J]. Appl. Phys., 1997, 64(4): 417~418
- 6 Y. X. Pan, M. M. Wu, Q. Su. Tailored photoluminescence of YAG: Ce phosphor through various methods [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2004, **65**(5): 845~850
- 7 H. Yang, Y. Kim. Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG: Ce nanocrystalline phosphors[J].
 J. Lumin., 2008, 128(10): 1570~1576

- 8 Kong Li, Gan Shucai, Hong Guangyan *et al.*. Luminescence properties of YAG:Ce co-doped with Pr³⁺ and Sm³⁺[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007, **28**(3): 393~396
 孔 丽,甘树才,洪广言等. Pr³⁺或Sm³⁺掺杂YAG:Ce的发光
- 特性及其荧光寿命[J]. 发光学报, 2007, **28**(3): 393~396
- 9 S. Mukherjee, V. Sudarsan, R. K. Vatsa *et al.*. Luminescence studies on lanthanide ions (Eu³⁺, Dy³⁺ and Tb³⁺) doped YAG: Ce nano-phosphors[J]. J. Lumin., 2009, **129**(1): 69~72
- 10 H. S. Jang, W. Bin Im, D. C. Lee *et al.*. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃ Al₅O₁₂: Ce³⁺ phosphor via Pr codoping and Tb substitution for the application to white LEDs[J]. *J. Lumin.*, 2007, **126**(2): 371~377
- 11 K. Zhang, W. Hu, Y. Wu *et al.*. Photoluminescence investigations of ((Y_{1-x} Ln_x)₃ Al₅O₁₂: Ce (Ln³⁺ = Gd³⁺, La³⁺) nanophosphors[J]. *Physica B*, 2008, **403**(10-11): 1678~1681
- 12 Kong Li, Gan Shucai, Hong Guangyan et al.. Relationship between crystal structure and luminescence properties of (Y_{0.96-x} Ln_xCe_{0.04})₃ Al₅O₁₂(LH=Gd, La, Lu) phosphors[J]. J. Rare Earths, 2007, 25(6): 692~696
- 13 Y. X. Pan, W. Wang, G. K. Liu *et al.*. Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG:Ce [J]. J. Alloys and Compounds, 2009, 488(2): 638~642

- 14 Kong Li, Gan Shucai, Hong Guangyan *et al.*. Effects of doping lanthanide ions in YAG: Ce system on the spectral properties of ce³⁺[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2008, **29**(4): 673~676
 孔 丽,甘树才,洪广言等. YAG: Ce 体系中稀土离子掺杂对 Ce³⁺的光谱性能的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2008, **29**(4): 673~676
- 15 S. Zhou, Z. Fu, J. Zhang *et al.*. Spectral properties of rareearth ions in nanocrystalline YAG: Re (Re=Ce³⁺, Pr³⁺, Tb³⁺)
 [J]. J. Lumin., 2006, 118(2): 179~185
- 16 P. Dorenbos. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. IV. Aluminates and "simple" oxides [J]. J. Lumin., 2002, 99(3): 283~299
- 17 A. Nag, T. R. N. Kutty. Role of B₂O₃ on the phase stability and long phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy[J]. J. Alloys and Compounds, 2003, 354(1-2): 221~231
- 18 A. J. J. Bos. Theory of thermoluminescence [J]. Radiat. Meas., 2006, 41: S45~S56
- 19 C. F. Guo, Q. Tang, C. X. Zhang *et al.*. Thermoluminescent properties of Eu²⁺ and RE³⁺ co-doped phosphors CaGa2S4 : Eu²⁺, RE³⁺ (RE = Ln, excluding Pm, Eu and Lu) [J]. J. Lumin., 2007, **126**(2): 333~38