

阳离子取代对 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 晶体结构 与发光性能的影响

朱宪忠¹ 储成林²

¹南京信息职业技术学院微电子学院, 江苏 南京 210046

²东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189

摘要 采用高温固相法制备了 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 体系荧光粉, 研究了 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Al^{3+} 离子分别取代 Lu^{3+} 和 Ga^{3+} 离子后对荧光粉晶体结构和发光性能的影响。结果表明, $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 具有石榴石结构, 激发光谱由 A、B 两个宽激发带及一些窄谱峰构成, 分别归属于 Tb^{3+} 的 $4f^6 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 和 $4f^6 \rightarrow 4f^6$ 的电子跃迁。紫外激发下的发射光谱对应于 Tb^{3+} $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 和 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁。对于 $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 体系, 随着 Y^{3+} 浓度的增加, 晶格膨胀, A、B 宽带红移, 带间距缩小, 激发与发射强度提高。对于 $(\text{Lu}, \text{Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 体系, 当 Gd^{3+} 浓度低于 0.75 时, 随着 Gd^{3+} 浓度的增加, 荧光粉性能变化与引入 Y^{3+} 时情况相似, 并更为显著; 实验中观察到 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递现象。对于 $\text{Lu}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 体系, 随着 Al^{3+} 含量的增加, 晶格收缩, A、B 宽带红移, 带间距扩大, 激发与发射强度提高。阳离子的半径差异及其引起的 Tb^{3+} 晶场环境的变化是影响荧光粉性能的主要原因。

关键词 材料; 阳离子取代; $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$; 光致发光; 红移

中图分类号 O482

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0516001

Effects of Cation-Substitution in $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ System on the Crystal Structure and Luminescent Properties

Zhu Xianzhong¹ Chu Chenglin²

¹Department of Micro-electronics, Nanjing College of Information Technology, Nanjing, Jiangsu 210046, China

²School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China

Abstract $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ phosphors is synthesized by the high temperature solid state reaction, and the effects of substitution of $\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ and Al^{3+} for Lu^{3+} and Ga^{3+} respectively on the crystal structures and luminescent properties of the phosphors are investigated. $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ shows pure garnet phase, and the excitation spectrum contains two broad bands called A- and B-bands and some lines assigned to the transitions of Tb^{3+} $4f^6 \rightarrow 4f^7 5d^1$ and $4f^6 \rightarrow 4f^6$, respectively. Under ultraviolet (UV) light, the emission spectrum consists of Tb^{3+} characteristic emission lines corresponding to $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ and $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ transitions. For $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ system, with the increase of Y^{3+} , the crystal structure remains with a slight lattice expansion, the red-shift of A- and B-bands occurs, the interval between the two bands decreases, and the intensity of excitation and emission enhances. Similar but more obvious changes occurs in $(\text{Lu}, \text{Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ system in a range of Gd^{3+} concentration from 0 to 0.75 with respect to Lu^{3+} . The energy transfer of $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ is observed. For $\text{Lu}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ system, with the increase of Al^{3+} , the garnet phase structure remains with a lattice shrinkage, the red-shift of A- and B-bands occurs, the interval between the two bands increases, and the intensity of excitation and emission improves. The difference in ions radii between the cations, and the change of the crystal field environment Tb^{3+} caused by cations substitution are the main factors of affecting the properties of the phosphors.

Key words materials; cation substitution; $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$; photoluminescent; red-shift

OCIS codes 160.5690; 160.4760; 260.2510; 300.6280

收稿日期: 2014-11-24; 收修改稿日期: 2014-12-29

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2012869)

作者简介: 朱宪忠(1965—), 男, 研究员, 主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: zhuxz@njcit.cn

1 引 言

稀土发光材料通常是由基质化合物与作为激活剂的少量稀土离子构成的。稀土化合物 $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ (Ln 、 M 分别为稀土和 III A 族元素) 具有石榴石结构, 空间群为 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, 属立方晶系^[1], 在单位晶胞中有 8 个分子, 其中 24 个 Ln^{3+} 占据由 8 个 O^{2-} 配位的十二面体中心(24c); 16 个 M^{3+} 各处于由 6 个 O^{2-} 配位的八面体的中心格位(16a), 另外 24 个 M^{3+} 各处于由 4 个 O^{2-} 配位的四面体的中心格位(24d)。由于稀土离子之间或 III A 族元素的离子之间的物化性质相似, 在 $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ 中它们可分别部分或完全地互相取代, 保持晶体结构不变。所以, $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ 不仅是稀土激活离子的良好载体, 而且可通过离子取代对其结构进行调控, 优化激活离子的晶场环境, 满足发光性能的需要。以钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG)为基质的发光材料已有较多的研究报道。 Ce^{3+} 激活的 YAG 荧光粉(YAG: Ce^{3+}) 在蓝光激发下呈黄色发射, 并可采用 Gd^{3+} 、 Ga^{3+} 离子分别取代 Y^{3+} 、 Al^{3+} 离子对其光色进行调制, 在照明与显示领域已取得应用^[2-4], 在太阳电池中也有潜在的应用前景^[5]。 Tb^{3+} 激活的 YAG 荧光粉(YAG: Tb^{3+}) 在电子束激发下有很好的亮度和色纯度, 在投影电视(PTV)、场发射显示器(FED)中也已得到应用^[6]。镧镓石榴石($\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, LuGG)是稀土石榴石的成员, 以其为基质的荧光材料已引起人们的关注。 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 激活的 LuGG 荧光粉的光致发光性质^[7-8]已有文献报道。然而, 关于 Tb^{3+} 激活的镧镓石榴石($\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$, LuGG:Tb) 荧光材料的光致发光性质以及阳离子取代对其性能影响方面的研究鲜有报道。这一工作对于完善稀土石榴石体系的荧光材料的理论与应用研究具有重要意义。

本研究采用高温固相法在还原气氛中制备 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Al^{3+} 金属阳离子取代的 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉, 研究金属阳离子取代对荧光粉晶体结构和发光性能的影响规律, 并对产生这些影响的原因进行探讨和分析。

2 实 验

采用高温固相法在还原气氛中制备 Tb^{3+} 掺杂的 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉。分别按照化学组成式($\text{Lu}_{0.95-x}\text{Y}_x\text{Tb}_{0.05}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、($\text{Lu}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.05}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 和 ($\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}$) $_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ 的化学计量比, 准确称取 Lu_2O_3 (5N)、 Tb_4O_7 (5N)、 Y_2O_3 (5N)、 Gd_2O_3 (5N)、 Ga_2O_3 (4N) 和 Al_2O_3 (5N) 等粉末原料(其中, Ga_2O_3 过量 1.0%), 置于玛瑙研钵中, 再添加氧化物总质量的 0.5% 的无水 AlF_3 (4N) 粉末作为助熔剂, 充分研磨均匀, 装入刚玉坩埚, 放置于高温隧道窑炉灼烧, 炉内最高温区的温度为 1500 °C, 历经高温区的时间为 3 h, 炉内通以含氢体积分数约为 2% 的氮氢混合气体。灼烧完成后, 取出烧成品, 并在玛瑙研钵中磨细, 再经洗涤烘干, 得到荧光粉样品。

采用美国热电集团 ARL 公司的 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD) 分析荧光粉物相, 测试条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线。采用法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测试粉体的荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

图 1 为 ($\text{Lu}_{0.95-x}\text{Y}_x\text{Tb}_{0.05}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的 XRD 图谱。由图可知, 当 $x=0$ 时, 样品的 XRD 图谱与 JCPDS 卡片 No.13-0400($\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 相吻合, 表明其为单相 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (LuGG) 结构。当 x 增加时, 样品的 XRD 图谱无明显改变, 且未检出杂相, 只是一些衍射峰向低角方向稍微偏移, 说明样品仍具有 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (LuGG) 结构, 伴随晶格的轻微膨胀。

$\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 具有石榴石结构^[7-8]。 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中的 Lu^{3+} 可用 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 等稀土离子来取代, Ga^{3+} 可用 Al^{3+} 等离子来取代, 并不改变其晶体结构。 Y^{3+} 的离子半径稍大于 Lu^{3+} , 故 Y^{3+} 可部分或完全取代 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中的 Lu^{3+} , 仍可保持石榴石结构, 只是晶格轻微膨胀。当 $x=0.95$ 时, 样品的衍射图谱与 JCPDS 卡片 No.43-0512($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 相吻合, 表明粉晶具有与 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 同构的 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 结构。

($\text{Lu}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.05}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的 XRD 图谱如图 2 所示。当 $0 \leq x \leq 0.75$ 时, 样品的 XRD 谱与 JCPDS 卡片 No.13-0400($\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 对应一致, 表明这些样品已形成与 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 同构的纯相化合物。随着 Gd^{3+} 浓度的增加, 样品的衍射峰向低角方向偏移, 表明 Gd^{3+} 的引入会使晶格膨胀, 这是因为 Gd^{3+} 比 Lu^{3+} 的离子半径大。需注意的是, 当 $x=0.85$ 时, 样品衍射谱中出现两条额外的衍射峰, 这表明当用半径较大的 Gd^{3+} 取代 Lu^{3+} 时, 过量的取代会导致杂相。

图 3 为 ($\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}$) $_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的 XRD 图谱。从图中可以看出, 全部样品的 XRD 图谱无明显差别, 均为纯相化合物。当 x 从 0 逐步增加时, 样品的各衍射峰向高角方向偏移, 说明粉晶对应各衍射峰的晶面间距

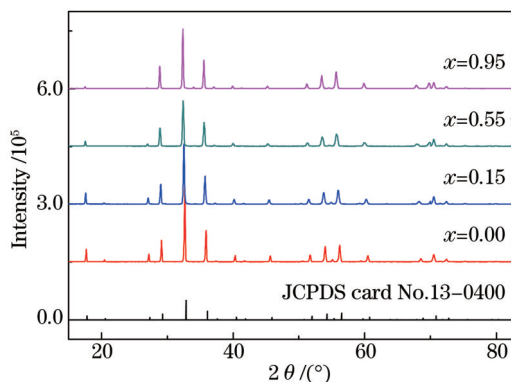


图1 $(Lu_{0.95-x}Y_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of $(Lu_{0.95-x}Y_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$

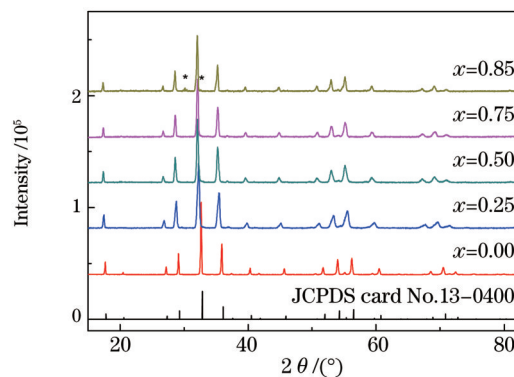


图2 $(Lu_{0.95-x}Gd_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of $(Lu_{0.95-x}Gd_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$

减小,晶格收缩,归因于离子半径较小的 Al^{3+} 对 Ga^{3+} 的取代。当 $x=1$ 时,衍射谱与JCPDS卡片 No.73-1368($Lu_3Al_5O_{12}$)相对应。这表明,随着 Al^{3+} 含量的增加,荧光粉的物相从 $Lu_3Ga_5O_{12}$ 逐渐转变为 $Lu_3Al_5O_{12}$,但它们都属于石榴石结构。

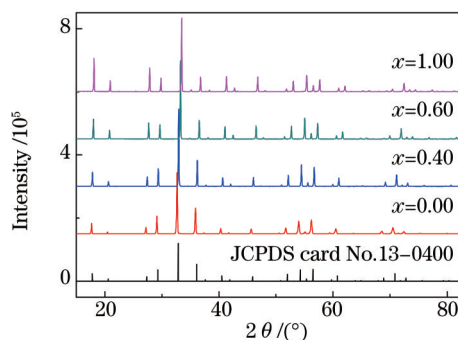


图3 $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ 的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$

3.2 激发光谱与发射光谱

图4为 $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 荧光粉的激发光谱,监测波长为543 nm($Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_5$)。荧光粉的激发光谱由A、B两个宽激发带及一些窄谱峰构成。荧光粉的A、B两个宽激发带中心分别位于265 nm和306 nm,其中A带为强激发带,B带为弱激发带,均归因于 Tb^{3+} 的 $4f^6$ 基态能级到 $4f^75d^1$ 激发态能级的跃迁。基态 Tb^{3+} 具有 $[Xe]4f^6$ 电子构型,光谱项为 7F_J 。 $4f$ 轨道倾向于失去一个电子而变成更加稳定的半充满的电子构型。当一个 $4f$ 电子被激发到 $5d$ 轨道上后就产生 $4f^75d^1$ 激发态。这个 $5d$ 轨道上的电子有两种可能的排布方式,一种是与 $4f$ 电子平行,即高自旋态(HS, 9D_J),另一种是与 $4f$ 电子反平行,即低自旋态(LS, 7D_J)^[9]。根据洪德规则,前者具有较低的能量,后者具有较高的能量。由于低能量的 $^7F_6 \rightarrow ^9D_J$ 跃迁是自旋禁戒(SF)的,激发光谱中的激发强度较弱;而高能量的 $^7F_6 \rightarrow ^7D_J$ 跃迁是自旋允许(SA)的,激发强度较强。因此,激发光谱中A带与B带分别归因于从基态能级 7F_6 到 $4f^75d^1$ 最低激发态能级 7D_J 与 9D_J 的跃迁,如图5所示。

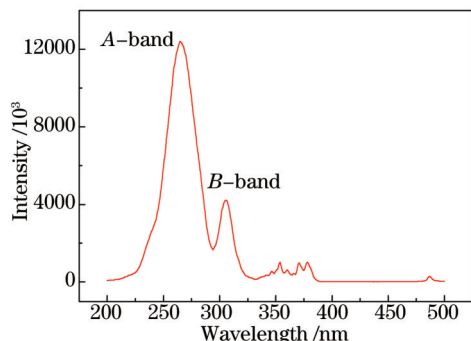


图4 $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 的激发光谱

Fig.4 Excitation spectrum of $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$

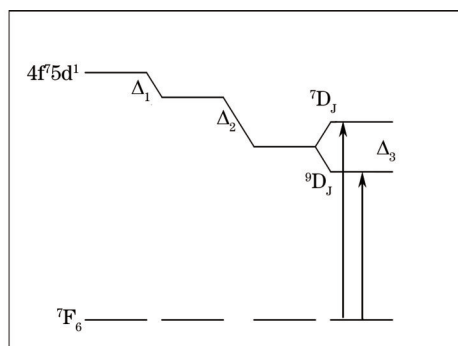


图5 Tb^{3+} 在 $Lu_3Ga_5O_{12}$ 基质中能级与跃迁示意图

Fig.5 Sketch map for energy level and energy transition of Tb^{3+} in $Lu_3Ga_5O_{12}$

荧光粉的激发谱中,除了A、B两个宽带外还包括一些窄谱线(图4)。它们位于330~380 nm的紫外区以及487 nm等处,归属于 $Tb^{3+} 4f^6 \rightarrow 4f^7$ 电子跃迁。在这些区域, Tb^{3+} 表现出7个可分辨的激发峰,对应于从基态能级 7F_6 到4f组态内不同激发态能级的电子跃迁^[10-12],即:342 nm($^7F_6 \rightarrow ^5L_7$)、347 nm($^7F_6 \rightarrow ^5L_8, ^5G_3$)、354 nm($^7F_6 \rightarrow ^5L_9, ^5G_4, ^5D_2$)、367 nm($^7F_6 \rightarrow ^5G_5$)、371 nm($^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$)、378 nm($^7F_6 \rightarrow ^5G_6, ^5D_3$)、487 nm($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$)。由于 $4f^6 \rightarrow 4f^7$ 电子跃迁是宇称禁阻的,这些谱线的激发强度都很弱。 Tb^{3+} 在某些基质中还能观察到302 nm($^7F_6 \rightarrow ^5H_6$)、317 nm($^7F_6 \rightarrow ^5H_7, ^5D_0$)等谱线^[13],本研究中未能分辨出,这是因为它们的激发强度弱且与宽激发带B重叠。

图6为 $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 荧光粉的发射光谱,激发波长为265 nm($Tb^{3+} 4f^6 \rightarrow 4f^7 5d^1$)。其发射光谱由 $Tb^{3+} 4f$ 组态内跃迁引起的一系列窄谱峰构成^[10-15]。位于480~700 nm范围内的发射线对应于 $Tb^{3+} ^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=2, 3, 4, 5, 6)$ 跃迁,即: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543, 549, 553 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (583, 590 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (605, 615, 623 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (667, 677, 689 nm)。在425~475 nm波长区间内还可观察到很弱的 $Tb^{3+} ^5D_3 \rightarrow ^7F_J (J=2, 3, 4)$ 跃迁发射,即: $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (437 nm), $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ (450, 460 nm), $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$ (471 nm)。其中最强峰位于543 nm(绿色)处,对应跃迁为 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$;次强峰位于487 nm(蓝绿色)处,对应跃迁为 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 。

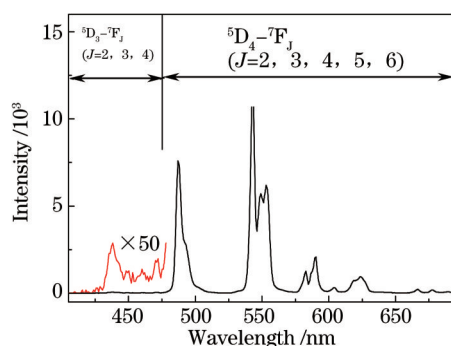


图6 $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 的发射光谱

Fig.6 Emission spectrum of $(Lu_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$

3.3 阳离子取代的影响

图7为 $(Lu_{0.95-x}Y_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 荧光粉的激发光谱,监测波长为543 nm($Tb^{3+} ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)。以 Y^{3+} 取代 Lu^{3+} 后,荧光粉的激发光谱结构没有变化,仍由分别归属于 $Tb^{3+} 4f-5d$ 和 $4f-4f$ 跃迁的A、B宽带和一些窄谱峰构成,但它们的位置与强度有不同程度的变化。随着 Y^{3+} 浓度的增加,A、B宽带的位置均向长波方向移动(红移),当x从0(LuGG:Tb)增至0.95(YGG:Tb)时,A、B宽带的峰值位置分别从264 nm和305 nm红移到268 nm和308 nm;A、B带间距略有缩小;A、B宽带的峰值强度分别提高到1.5倍和1.9倍。当x增大时,窄谱激发峰的位置没有变化,其强度的变化不大。图8显示了 Y^{3+} 浓度对荧光粉发射光谱的影响。由图8可知,随着x的增加,各发射峰的位置不变,但强度均有不同程度的提高,其中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5, ^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁强度变化明显。当x从0(LuGG:Tb)增至0.95(YGG:Tb)时, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5, ^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁强度分别为LuGG:Tb(未含 Y^{3+})的1.42和1.43倍。

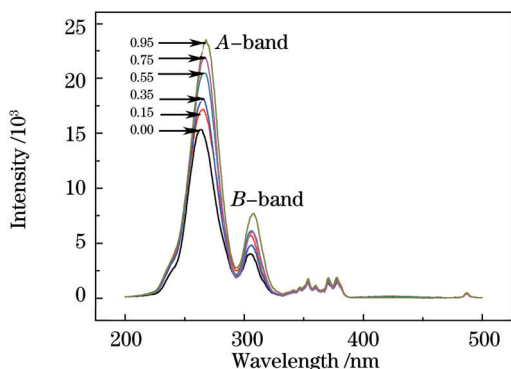


图7 $(Lu_{0.95-x}Y_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$ 的激发光谱

Fig.7 Excitation spectra of $(Lu_{0.95-x}Y_xTb_{0.05})_3Ga_5O_{12}$

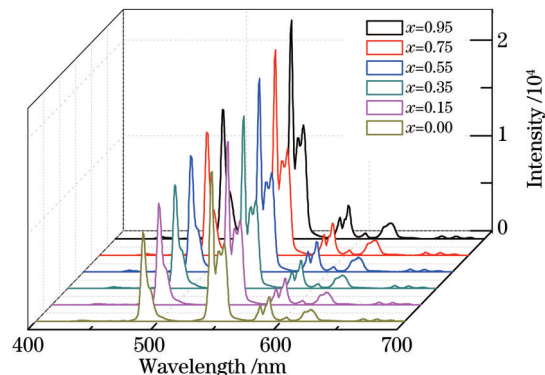


图8 Y^{3+} 浓度对荧光粉发射光谱的影响

Fig.8 Effect of Y^{3+} concentration on emission spectrum of the phosphor

图9为 $(\text{Lu}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的激发光谱,监测波长为543 nm($\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$)。以 Gd^{3+} 取代 Lu^{3+} 后,A带的位置与强度变化比用 Y^{3+} 取代时更明显,当 x 从0(LuGG:Tb)增加到0.75(YGGG:Tb)时,A带的峰位从265 nm移到275 nm(红移10 nm),强度则提高至2.7倍;对应于 $\text{Tb}^{3+} 4f-4f$ 跃迁的一些窄谱峰位置没有变化,其强度有所增强。除了A、B宽带和一些窄谱峰外,含 Gd^{3+} 的荧光粉的激发谱的B带上迭加了一些额外的线峰。这些线峰的波长分别为:301、307、312 nm,属于 Gd^{3+} 的特征激发,分别归因于 Gd^{3+} 的4f组态内 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{P}_{3/2,5/2,7/2}$ 的跃迁,表明 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 存在能量传递^[16]。由于 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{P}_j$ 的能量间距大致等于 $^7\text{F}_5 \rightarrow \ ^5\text{H}_7$ 能量间距(约 32000 cm^{-1}), Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 离子间的能量传递可通过无辐射共振传递过程实现。在紫外激发下,处于 $^8\text{S}_{7/2}$ 基态能级的 Gd^{3+} 被激发到 $^6\text{P}_j$ 能级,然后把能量传递给 Tb^{3+} ,使 Tb^{3+} 由基态能级跃迁至激发态能级,从而增强 Tb^{3+} 的特征发射。由图9可知,随 Gd^{3+} 取代量的增加, Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{P}_j$ 激发强度逐渐增强,但其中较强的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{P}_{5/2}$ (307 nm)和 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{P}_{7/2}$ (312 nm)的强度增幅不同。当 $x \leq 0.35$ 时,前者强于后者;当 $x \geq 0.55$ 时,两者强弱倒置。这一现象可能是由于B带随 Gd^{3+} 浓度增加而发生红移引起的。

以 Gd^{3+} 取代 Lu^{3+} 后发射谱的结构没有变化,但4f-4f跃迁发射强度的变化比以 Y^{3+} 取代 Lu^{3+} 时显著。图10描绘了不同 Gd^{3+} 浓度下荧光粉的发射光谱。从图10可以看出,各跃迁发射的强度随着 Gd^{3+} 浓度的增加而逐步增强,最终趋向饱和,强度增幅从大到小依次为: $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_6$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_j (j=2,3,4)$ 。与未含 Gd^{3+} 的样品相比, $x=0.75$ 时样品的 $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_6$ 的跃迁强度分别提高到2.0倍和1.8倍。

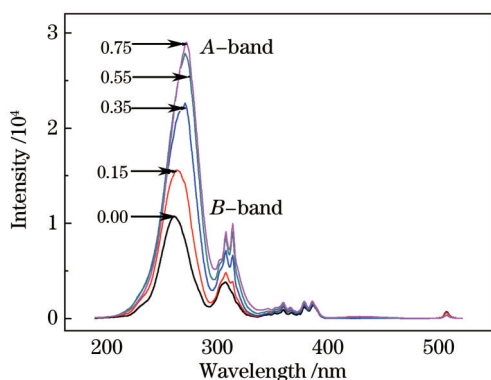


图9 $(\text{Lu}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的激发光谱
Fig.9 Excitation spectra of $(\text{Lu}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

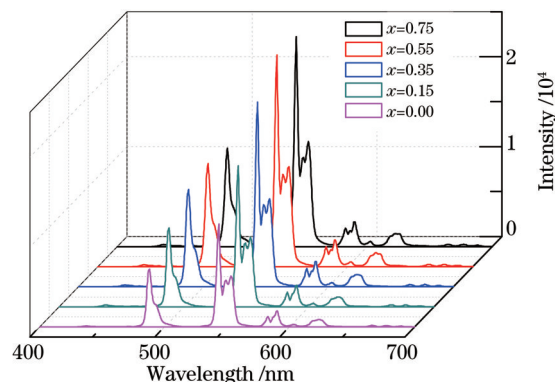


图10 Gd^{3+} 浓度对荧光粉发射光谱的影响
Fig.10 Effect of Gd^{3+} concentration on emission spectrum of the phosphor

若以 Al^{3+} 取代 Ga^{3+} ,激发光谱受一定影响。图11给出了 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ 荧光粉的激发光谱,监测波长为543 nm($\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$)。由图可知,随着 Al^{3+} 含量的增加,A、B宽带也有红移现象。当 x 从0(LuGG:Tb)增至1.00(LuAG:Tb)时,A、B带的峰值位置由266、307 nm分别红移到272、319 nm,红移幅度为6 nm和12 nm。与引入 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 情况不同的是,A、B带间距随 Al^{3+} 含量的增加而增大。LuGG:Tb ($x=0$)的带间距为

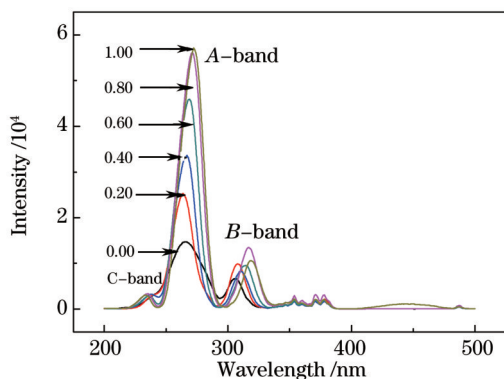


图11 $(\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ 的激发光谱
Fig.11 Excitation spectra of $(\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$

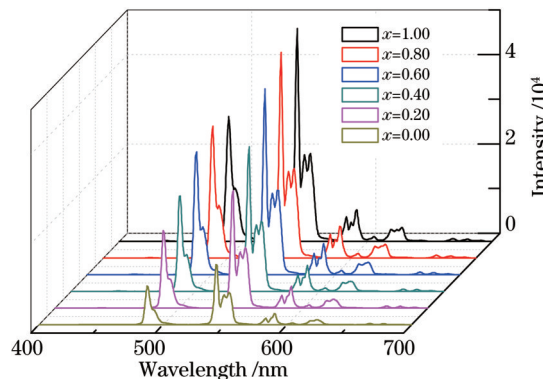


图12 Al^{3+} 浓度对荧光粉发射光谱的影响
Fig.12 Effect of Al^{3+} concentration on emission spectra of the phosphor

41 nm, 而 LuAG:Tb ($x=1$) 的带间距为 47 nm, 相差 6 nm。A 带的强度随着 Al³⁺ 含量的增加而增强, 对于 B 带也符合这一趋势。A、B 两带强度的最大增幅分别为 3.9 倍与 1.6 倍。从图 11 还可看出, 当 $x \geq 0.4$ 时, A 带的左侧出现了额外的宽激发带 C, 其强度较弱。C 带的位置随着 Al³⁺ 含量的增加向短波方向移动(蓝移), 使 A、C 带的间距不断增大。引入 Al³⁺ 后发射光谱的结构、形状及各跃迁谱的位置没明显变化。图 12 显示了 Al³⁺ 浓度对荧光粉发射光谱的影响。由图 12 可知, 随着 Al³⁺ 含量的增加, 各跃迁发射的强度呈现增强趋势。当 x 从 0 增至 1 时, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_4 \rightarrow F_6^7$ 跃迁强度分别提高到 3.2 倍与 2.9 倍。

3.4 阳离子取代机理分析

A、B 带的红移与 Tb³⁺ 所处的环境变化密切相关。Tb³⁺ 的 5d 轨道裸露在外, 4f⁷5d¹ 最低激发态的能级 7D_J 和 9D_J 受 Tb³⁺ 所处的环境影响较为明显^[6]。如图 5 所示, Tb³⁺ 在自由离子状态下, 4f5d 最低激发能级为 4f⁷5d¹, 在 Lu₃Ga₅O₁₂ 基质中的 Tb³⁺ 受到的晶场作用不仅引起能级中心的下降 Δ_1 , 还会产生能级劈裂 Δ_2 ^[17]。当用 Y³⁺、Gd³⁺ 取代 Lu³⁺ 后, Tb³⁺ 周围晶场强度增强, 使 Δ_1 、 Δ_2 增大, 引起 7D_J 、 9D_J 能级位置下降, 导致从基态能级 7F_7 到 4f⁷5d¹ 最低激发态能级 7D_J 与 9D_J 的跃迁能量的降低, 从而发生 A、B 带的红移现象。在 YAG:Ce 体系中 Gd³⁺、La³⁺ 等大半径离子对 Y³⁺ 取代导致 Ce³⁺ 周围晶场强度的增强^[18], 所以, 石榴石体系中稀土离子半径对于晶场强度有重要影响。

另一方面, 在 LuGG:Tb 荧光粉中, 当用 Al³⁺ 取代 Ga³⁺, 也会使 Tb³⁺ 周围晶场增强, 引起 A、B 带的红移。文献[19]报道了在 Y₃(Al_xGa_{1-x})₅O₁₂ 体系中 Tb³⁺ 的晶场强度随着 x 的增大而呈单调增强的趋势。文献[20]给出了 Y₃Ga₅O₁₂、Y₃Al₅O₁₂ 中 Er³⁺ 的晶场强度的理论计算值, 分别为 513、527 cm⁻¹。这些结果均表明在 YGG 体系中, Al³⁺ 对 Ga³⁺ 的取代, 可使激活剂周围晶场强度增强。

稀土石榴石结构可理解为十二面体通过四面体和八面体连结而成的结构。Tb³⁺、Lu³⁺、Y³⁺ 和 Gd³⁺ 等稀土离子占据十二面体中心, 而 Al³⁺、Ga³⁺ 等金属离子占据四面体和八面体中心。离子半径较大的 Y³⁺ 和 Gd³⁺ 取代离子半径较小的 Lu³⁺, 会导致原容纳 Lu³⁺ 的十二面体膨胀, 并通过四面体和八面体结构对容纳 Tb³⁺ 的十二面体产生挤压作用, 增强了 Tb³⁺ 周围的晶场强度。离子半径较小的 Al³⁺ 取代离子半径较大的 Ga³⁺, 则会引起四面体和八面体结构的收缩, 导致十二面体的收缩, 也会增强 Tb³⁺ 周围的晶场强度。因此, 采用 Y³⁺、Gd³⁺ 和 Al³⁺ 等阳离子分别取代 Lu₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ 中的 Lu³⁺ 和 Ga³⁺ 离子后, Tb³⁺ 周围的晶场强度均呈增强趋势。

A、B 带间距取决于自旋允许与自旋禁阻的 7D_J 和 9D_J 能级的能量差 ΔE 。文献认为, ΔE 由表达式 $\Delta E = \Delta E_0 (1 - 0.329 h_c)$ 确定^[21]。式中: ΔE_0 为 Tb³⁺ 在自由离子状态下的能级差; h_c 是与化学键的共价性、相应的键体积极化率以及配体离子的有效电荷等有关的环境参数。用 Y³⁺、Gd³⁺ 等半径较大的阳离子取代 Lu³⁺ 后, 随取代量的增加, 可能引起 h_c 参数的增加, 从而导致 ΔE 缩小, 表现为 A、B 宽带间距的缩小。而 Al³⁺ 对 Ga³⁺ 的取代则表现出与上述的相反行为。文献[21]给出了在 Y₃Ga₅O₁₂、Y₃Al₅O₁₂ 中 Tb³⁺ 的环境参数 h_c 的理论值, 分别为 0.79 cm⁻¹ 和 0.74 cm⁻¹, 表明 YGG 体系中, Al³⁺ 对 Ga³⁺ 的取代可使 h_c 降低。由于 Lu³⁺、Y³⁺ 属离子半径相近的稀土离子, LuGG 与 YGG 性质非常相似, 上述规律也适用于 LuGG:Tb 体系, 即当用 Al³⁺ 取代 Ga³⁺ 后, 随 Al³⁺ 含量的增加, h_c 值减小, 使 ΔE 增大, 从而引起 A、B 宽带间距增大。由于引入 Al³⁺ 比引入 Gd³⁺ 时 A 带的红移更明显, 可以推知, 在相同的取代离子浓度下, 引入 Al³⁺ 后晶场强度增强明显, 以致于 7D_J 能级发生劈裂, 在 A 带的左侧出现 C 带。这种分裂随 Al³⁺ 含量的增加而加剧, 使 A、C 带间距扩大, 即使在 A 带红移的情况下, C 带依然在发生蓝移。

荧光粉的激发与发射强度的变化可能与取代离子进入晶格后晶胞尺寸变化引起的 Tb³⁺ 跃迁选律的改变有关。Y³⁺、Gd³⁺、Al³⁺ 等阳离子取代后, 晶胞参数发生了变化, 可能有利于 4f 组态混杂更多相反宇称的状态, 削弱了禁阻选择定则, 从而使激发与发射强度增强。但由于 4f-4f 各跃迁的禁阻选择定则的解除程度不同, 导致各跃迁强度随取代离子浓度增加的增幅也不同。

4 结 论

采用高温固相法在还原气氛中制备了 Y³⁺、Gd³⁺ 和 Al³⁺ 金属阳离子取代的 Lu₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ 荧光粉, 研究了 Y³⁺、Gd³⁺ 和 Al³⁺ 离子分别取代 Lu³⁺ 和 Ga³⁺ 离子后对其结构和发光性能的影响, 并对阳离子取代作用的机理进行了探讨和分析。研究表明, Lu₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ 荧光粉具有石榴石结构, 激发光谱由 A、B 两个宽激发带及一些窄谱峰构成, 分别归属于 Tb³⁺ 的 $^7F_6 \rightarrow ^7D_J$ 自旋允许、 $^7F_6 \rightarrow ^9D_J$ 自旋禁阻及 4f 组态内的电子跃迁。紫外激发下, 荧光粉发绿光, 其发射光谱对应于 Tb³⁺ 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁, 其中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁发射(543 nm)最强。随着 Y³⁺ 浓度的增加, 晶

体结构没有明显变化,晶格轻微膨胀,A、B宽带红移,带间距缩小,激发与发射强度提高。当Gd³⁺浓度低于0.75时,随着Gd³⁺浓度的增加,A、B带位置、激发强度和发射强度的变化规律与引入Y³⁺情况相似,并更为显著;B带上迭加了Gd³⁺的特征激发峰,表明存在Gd³⁺→Tb³⁺的能量传递;当Gd³⁺浓度高于0.85时,荧光粉中出现杂相。随着Al³⁺含量的增加,晶格收缩,A、B宽带红移,并在A带左侧出现较弱的宽激发带C并有蓝移趋势,A与B、C之间的带间距均扩大,激发强度与发射强度提高。三种阳离子取代后A、B带的红移以及引入Al³⁺后C带的出现及其蓝移,均归因于Tb³⁺所处环境的晶场强度增强;A、B带间距的变化与Tb³⁺环境参数 h_n 的改变有关;激发与发射强度提高可能是晶场变化引起的跃迁选律的放宽所致。Y₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺或(Gd,Lu)₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺或Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺的荧光强度优于Lu₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺。

参 考 文 献

- 1 Maglia F, Buscaglia V, Gennari S, *et al.*. Incorporation of trivalent cations in synthetic garnets A₃B₅O₁₂ (A=Y, Lu—La, B=Al, Fe, Ga) [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(13): 6561–6568.
- 2 Kong L, Gan S C, Hong G Y, *et al.*. Relationship between crystal structure and luminescence properties of (Y_{0.96-x}Ln_xCe_{0.04})₃Al₅O₁₂ (Ln=Gd, La, Lu) phosphors[J]. *J Rare Earth*, 2007, 25(6): 692–696.
- 3 Zhang S S, Zhuang W D, Zhao C L, *et al.*. Study on (Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂Ce³⁺ phosphor[J]. *J Rare Earth*, 2004, 22(1): 118–121.
- 4 Yin Luqiao, Weng Fei, Song Peng, *et al.*. Thermal interact effects of LED chip with YAG phosphor layer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(3): 0323002.
殷录桥,翁菲,宋朋,等. LED芯片与YAG荧光粉的相互热作用[J]. *光学学报*, 2014, 34(3): 0323002.
- 5 Wang L L, Xia C T, Xu P, *et al.*. Energy transfer in Ce, Nd, and Yb co-doped YAG phosphors[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(6): 061604.
- 6 Xia G D, Zhou S M, Zhang J J, *et al.*. Solution combustion synthesis, structure and luminescence of Y₃Al₅O₁₂ Tb³⁺ phosphors[J]. *J Alloy Compd*, 2006, 421(1–2): 294–297.
- 7 Venkatramu V, Giarola M, Mariotto G, *et al.*. Nanocrystalline lanthanide-doped Lu₃Ga₅O₁₂ garnets: Interesting materials for light-emitting devices[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(17): 175703.
- 8 Mahalingam V, Mangiarini F, Vetrone F, *et al.*. Bright white upconversion emission from Tm³⁺/Yb³⁺/Er³⁺-doped Lu₃Ga₅O₁₂ nanocrystals[J]. *J Phys Chem*, 2008, 112(46): 17745–17749.
- 9 Lin Huihong, Liang Hongbin, Su Qiang, *et al.*. Luminescence of Sr₂Mg(BO₃)₂:Tb³⁺ under vacuum ultraviolet excitation[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2011, 31(7): 1743–1746.
林惠红,梁宏斌,苏铨,等. Sr₂Mg(BO₃)₂:Tb³⁺的真空紫外发光性质[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(7): 1743–1746.
- 10 Zhu L G, Lu A X, Zuo C G, *et al.*. Fluorescence properties of Tb³⁺:SiO₂-M₂O₃(M=Al,Ga)-LiF-CaF₂ glasses[J]. *Adv Mat Res*, 2011, 239–242: 1558–1561.
- 11 Parchur A K, Prasad A I, Ansari A A, *et al.*. Luminescence properties of Tb³⁺-doped CaMoO₄ nanoparticles: Annealing effect, polar medium dispersible, polymer film and core-shell formation[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(36): 11032–11045.
- 12 Hreniaka D, Stręka W, Mazur P, *et al.*. Luminescence properties of Tb³⁺ Y₃Al₅O₁₂ nanocrystallites prepared by the sol-gel method[J]. *Opt Mat*, 2004, 26(2): 117–121.
- 13 Zhang Juncheng, Gu Mu, Huang Shiming, *et al.*. Effects of Sb³⁺ on the luminescent properties of Tb³⁺ doped silicate glass[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2008, 28(4): 755–759.
张君诚,顾牡,黄世明,等. Sb³⁺对Tb³⁺激活硅酸盐玻璃发光性能的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(4): 755–759.
- 14 Liao Jinsheng, Liu Shaohua, Wang Ganzhen, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of terbium doped calcium fluoride green phosphor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(5): 0516002.
廖金生,柳少华,王甘震,等. 铽掺杂氟化钙绿色荧光粉的合成及发光性能[J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 0516002.
- 15 Jiang Tingming, Yu Xue, Xu Xuhui, *et al.*. A strong green-emitting phosphor: K₃Gd(PO₄)₂:Tb³⁺ for UV-excited white light-emitting diodes[J]. *Chin Opt Lett*, 2014, 12(1): 011601.
- 16 Li Y C, Chang Y H, Chang Y H, *et al.*. Luminescence and energy transfer properties of Ga³⁺ and Tb³⁺ in LaAlGe₂O₇[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10682–10688.
- 17 Shi Jinsheng, Qu Dan, Zhang Siyuan. Study of spin-allowed and spin-forbidden for 4fⁿ-1d configurations[J]. *J Inorg Chem*, 2006, 22(3): 399–402.

- 师进生, 曲 郇, 张思远. $4f^6-5d$ 组态自旋允许与禁戒跃迁能级的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(3): 399-402.
- 18 Wu Xiulan, Zhao Dan, He Xuanmeng, *et al.*. Study on the preparation and luminescence of YAG:Ce³⁺ co-doped with Gd or La phosphor powders by low-temperature combustion synthesis[J]. Chin Ceram, 2010, 46(12): 18-20.
- 武秀兰, 赵 丹, 何选盟, 等. 钇或镧掺杂 YAG:Ce³⁺ 粉体的制备及其发光性能研究[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(12): 18-20.
- 19 Mayolet A, Zhang W, Simoni E, *et al.*. Investigation in the VUV range of the excitation efficiency of the Tb³⁺ ion luminescence in Y₃(Al_x, Ga_{3-x})O₁₂ host lattices[J]. Opt Mat, 1995, 4(6): 757-769.
- 20 Huang Yidong, Luo Zundu, Chen Yujin, *et al.*. Comparative analyses of crystal field strength for different rare earth ions in hosts[J]. J Rare Earth Soc, 2001, 19(6): 614-617.
- 黄艺东, 罗遵度, 陈雨金, 等. 基质中不同稀土离子晶场强度的比较分析[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(6): 614-617.
- 21 Shi J S, Zhang S Y. Predicting the position of the spin-forbidden band for Tb³⁺ ions in crystal hosts[J]. J Phys Condens Matter, 2003, 15(14): 4101-4105.

栏目编辑: 张浩佳