

引用格式: BAI Yunfeng, WANG Linxiang, LI Qing. Alkali Metal Ion, Gd^{3+} , Ce^{3+} Co-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ Optical Properties of Ceramic Powder[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(4):0416002

柏云凤, 王林香, 李晴. 碱金属离子, Gd^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的 $Lu_3Al_5O_{12}$ 陶瓷粉体的光学性能[J]. 光子学报, 2021, 50(4):0416002

碱金属离子, Gd^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的 $Lu_3Al_5O_{12}$ 陶瓷粉体的光学性能

柏云凤^{1,2,3}, 王林香^{1,2,3}, 李晴^{1,2,3}, 阿热帕提·夏克尔^{1,2,3}

(1 新疆师范大学 物理与电子工程学院, 乌鲁木齐 830054)

(2 新疆师范大学 矿物发光及其微结构重点实验室, 乌鲁木齐 830054)

(3 新疆师范大学 新型光源与微纳光学实验室, 乌鲁木齐 830054)

摘要: 用高温固相法制备了 $(Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})_3Al_5O_{12}:1\%Ce^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, M=Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$) 系列陶瓷粉体。X 射线衍射仪对合成粉末微结构进行表征, FLS920 光谱仪测量样品的激发光谱、发射光谱和荧光寿命, CIE 色度系统分析合成材料的色坐标。X 射线衍射仪结果显示, 不同浓度碱金属离子、 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 共掺杂 $Lu_3Al_5O_{12}$ 样品仍为立方晶相, 但随着碱金属离子、 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂浓度的增加, 合成样品衍射峰稍有向小角度偏移。在 350 nm 激发下, 与 $Lu_{2.97}Al_5O_{12}:1\%Ce^{3+}$ 样品相比, 共掺杂 Gd^{3+} 后的样品在 511 nm 附近发射强度降低且出现明显红移, 随着 Gd^{3+} 浓度增加, Ce^{3+} 能级寿命逐渐减小, 范围为 35 ~ 60 ns。与掺杂 1% Ce^{3+} , 1% Gd^{3+} 样品比较, 分别共掺杂 2% 的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 1% 的 Cs^+ 后样品发光强度提高了 5.1 倍, 2.93 倍, 1.79 倍, 1.28 倍, 同时样品中 Ce^{3+} 寿命继续减小。分别在 $\lambda=254.0$ nm 和 $\lambda=365.0$ nm 紫外灯照射下, 随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的增加, 观察到合成样品从深黄绿色变化为暗红色, 色坐标显示样品发光由黄绿光区逐渐移动到红光区域, 且共掺杂碱金属离子后, 粉体的发光更亮。

关键词: 陶瓷闪烁体; 碱金属离子, Gd^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂 $Lu_3Al_5O_{12}$; 光谱红移; 紫外灯照射; 发光性质; 能级寿命; 色度坐标

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215004.0416002

Alkali Metal Ion, Gd^{3+} , Ce^{3+} Co-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ Optical Properties of Ceramic Powder

BAI Yunfeng^{1,2,3}, WANG Linxiang^{1,2,3}, LI Qing^{1,2,3}, Arefat·Xaker^{1,2,3}

(1 College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

(2 Key Laboratory of Mineral Luminescence and Microstructure, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

(3 Laboratory of Novel Light Source and Micro/Nano-Optics, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: $(Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})_3Al_5O_{12}:1\%Ce^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, M=Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$) series ceramic powders were synthesized by high temperature solid phase method. The microstructure of the sample was characterized by XRD, the excitation spectrum, emission

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(No.2017D01A60), 自治区高校科研计划(No.XJEDU2018Y032)

第一作者: 柏云凤(1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米发光材料的制备和研究。Email: byf123@foxmail.com

导师(通讯作者): 王林香(1979—), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为纳米发光材料的制备和研究。Email: wanglinxiang23@126.com

收稿日期: 2020-10-14; 录用日期: 2020-12-04

<http://www.photon.ac.cn>

spectrum and fluorescence lifetime of the sample were measured by FLS920 spectrometer, and the color coordinate of the sample was analyzed by the CIE chromaticity system. XRD results show that the $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ samples co-doped with different concentrations of alkali metal ions, Gd^{3+} and Ce^{3+} are still cubic crystal phases, but with the increase of alkali metal ions, Gd^{3+} and Ce^{3+} doping concentrations, the diffraction peaks of the samples shift slightly to a small angle. Under the excitation of 350 nm, compared with the $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ sample, the emission intensity of the sample co-doped with Gd^{3+} at around 511 nm decreased and appeared a significant red shift. With the increase of the doped Gd^{3+} concentration, the Ce^{3+} energy level lifetime gradually decreased. The range is 35~60 ns. Compared with the sample doped with 1% Ce^{3+} and 1% Gd^{3+} , the luminescence intensity of the sample doped with 2% Li^+ , 2% Na^+ , 2% K^+ and 1% Cs^+ increased by 5.1 times and 2.93 times, respectively. At this time, the lifetime of Ce^{3+} in the sample continued to decrease. When the samples were irradiated under UV lamps with $\lambda = 254$ nm and $\lambda = 365$ nm, it was observed that with the increase of Gd^{3+} doping concentration, the color of the sample changed from dark yellow-green to dark red. The color coordinates show that the light-emitting area of the sample gradually moves from the yellow-green light area to the red light area. After co-doping with alkali metal ions, the sample emits brighter.

Key words: Ceramic scintillator; Alkali metal ions, Gd^{3+} , Ce^{3+} co-doped with $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; Spectral redshift; UV lamp irradiation; Luminous properties; Energy level lifetime; Chromaticity coordinates

OCIS Codes: 160.4670; 160.5690; 300.6280

0 引言

闪烁体材料作为结构功能一体化材料,它在高能物理、核医学成像、安全检查等领域均有着广泛的应用^[1-5]。在众多闪烁材料中,立方晶系的钨铝石榴石($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LuAG)基质材料具有较高密度(6.73 g/cm³)和较大有效原子序数($Z_{\text{eff}}=62.9$),使其吸收射线能力强;掺杂 Ce^{3+} 的 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 闪烁材料对 X 射线具有高阻止本领、高能量转换效率、高抗辐照性能、无双折射现象,ns 级衰减时间、完全匹配在 X 射线激发下的发光与硅光电二极管的高敏感区域,实现较好的光产额及时间分辨^[6-8]。研究发现相对于单晶,以 Ce^{3+} 为发光中心^[9-10]的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)与 LuAG 制备过程简单,成本较低,广受关注。KEI K 等^[11-12]研究认为 Gd^{3+} 引入可降低 $\text{Ce}-5d_1$ 能级,改善闪烁性能;CHEN S L 等发现 Gd^{3+} 掺入会改善 $(\text{Gd}_2\text{Y})\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 发光猝灭^[13]。李金凯等^[14]研究发现适量 Lu^{3+} 掺杂使 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdAG)晶格的有效稳定化、抑制高温热分解,在稳定 LuGdAG 晶格基础上,掺杂其它小半径稀土离子亦实现了 GdAG 晶体结构的有效稳定化。SAJESH S 等^[15]发现在 $\text{Ca}_{0.91-z}\text{Dy}_{0.02}\text{Eu}_{0.07}\text{TiO}_3:z\%\text{Li}^+$ 中, Li^+ 掺杂使发光强度提高了 2.1 倍,证明了 Li^+ 离子对钙钛矿发光材料中晶体场相互作用的调节作用。CAMERA F 等^[16]将 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 掺杂 LuYAG:Pr 中,发现可以明显提高样品能量分辨率。然而,合成碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+)、 Gd^{3+} 与 Ce 共掺杂 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粉体,研究碱金属离子和 Gd^{3+} 对合成粉体发光强度及能级寿命影响的相关报道较少。本文采用高温固相法制备不同浓度 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Gd^{3+} 与 Ce 共掺杂 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粉体($(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$),研究不同浓度 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 和 Gd^{3+} 共掺对合成粉体的微结构、发光强度、能级寿命及色度坐标的影响。

1 样品的制备

在前期实验中,使用高温固相法,煅烧温度在 1 600 °C、保温时间为 5 h 时合成样品完全呈现 LuAG 的立方晶相;在 1 600 °C 煅烧 5 h 合成 LuAG:Ce 样品,350 nm 激发比 451 nm 激发的发射峰强度高,且当 Ce^{3+} 掺杂浓度为 1% 时发光最强。所以本工作选用 1 600 °C 煅烧 5 h、 $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm、 Ce^{3+} 掺杂浓度均为 1%。按化学比例用 AL104 型电子天平称量 Lu_2O_3 (>99.99%), Gd_2O_3 (>99.99%), Al_2O_3 (>99%), CeO_2 (>99.99%), Li_2CO_3 (>99.99%), Na_2CO_3 (>99.99%), K_2CO_3 (>99.99%), Cs_2CO_3 (>99.99%) 试剂,混合并研磨 30 min,装入石英坩埚,放入 MF-1750C 型贝意克箱式炉中,在空气气氛中以 300 °C/h 升温至 1 600 °C,煅烧 5 h,合成 $(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ ($x=0,0.01,0.25,0.5,0.75,y=0.005,0.01,0.02,0.05,0.1,M=\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{Cs}^+$) 系列陶瓷粉体。

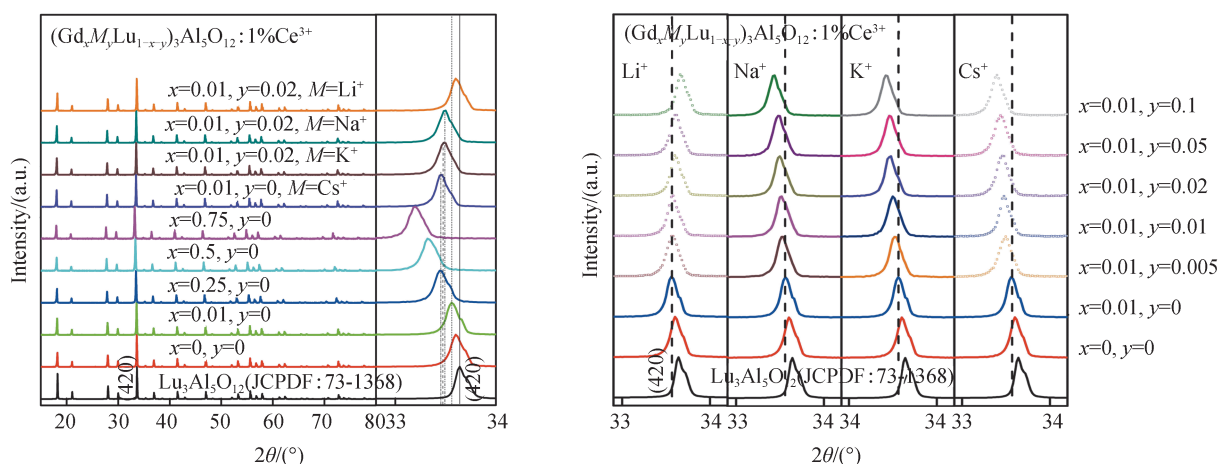
采用 XRD -6100 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD) 对样品进行物相结构分析,主要测试参数:Cu K α 1 辐射($\lambda=0.154$ 178 nm),电压 40 kV,电流 30 mA,连续扫描 2θ 范围:10°~80°,扫描速度 5(°)/

min。采用英国爱丁堡FLS920全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪,以450 W Xe 氙灯为激发光源测量样品发射光谱、激发光谱,纳秒脉冲闪光灯测试样品衰减曲线。用ZF-6型三用紫外分析仪灯观察样品发光颜色。用CIE1931-XYZ色度系统测量分析材料的色度坐标。为消除激发光源杂散光和倍频峰影响,在观测光栅入口处放置了相应滤光片。实验中所有仪器均保持清洁,所用仪器均进行校正,测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1是1600℃煅烧5 h合成的(Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.01, 0.02, M=Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$)粉体的XRD图和(Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺($x=0, 0.01, y=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, M=Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$)粉体放大的主衍射峰(420)XRD图。以上合成粉体的X射线衍射峰与Lu₃Al₅O₁₂(JCPDF:73-1368)标准卡片基本一致,没有出现其他杂项,这表明Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺、Ce³⁺、Gd³⁺离子的掺杂,不影响Lu₃Al₅O₁₂的立方晶相。但合成样品主衍射峰(420)放大后,明显可见随着Gd³⁺、Ce³⁺掺杂浓度增加,主衍射峰(420)逐渐向小角度偏移,掺入离子越多,偏移越明显。根据同族元素化学结构相似、半径相近、易发生取代,对于同是稀土一族的Lu³⁺、Gd³⁺、Ce³⁺,相同配位环境下, $r(Al^{3+})=0.0535\text{ nm}$ (CN=4,6) $<r(Li^+)=0.076\text{ nm}<r(Lu^{3+})=0.0861\text{ nm}$ (CN=8) $<r(Gd^{3+})=0.0938\text{ nm}$ (CN=8) $<r(Ce^{3+})=0.102\text{ nm}$ (CN=8) $=r(Na^+)=0.102\text{ nm}<r(K^+)=0.138\text{ nm}<r(Cs^+)=0.167\text{ nm}$ (其中 r :离子半径),大半径Gd³⁺、Ce³⁺掺杂,易取代小半径Lu³⁺。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中 n :衍射级数, λ :入射X射线波长, θ :X射线与相应晶面夹角, d :晶面间距), n 、 λ 不变时,当掺杂离子浓度增加,晶格畸变程度增大, d 值增加, $\sin\theta$ 减小,此时衍射角 θ 减小。



(a) XRD patterns of Lu_{2.97}Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ doped with different concentrations of Gd³⁺ and (Gd_{0.01}Lu_{0.98})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ samples doped with 2%Li⁺, 2%Na⁺, 2%K⁺, 1%Cs⁺

(b) XRD patterns of (Gd_{0.01}Lu_{0.98})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ sample doped with different concentrations of Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺

图1 不同浓度碱金属离子,Gd³⁺掺杂Lu_{2.97}Al₅O₁₂:1%Ce³⁺样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of different concentrations of alkali metal ions and Gd³⁺ doped in Lu_{2.97}Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ sample

图1(b)是合成样品主衍射峰(420)放大图,相对(Gd_{0.01}Lu_{0.98})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺样品,随着碱金属Na⁺、K⁺、Cs⁺掺杂浓度增加,主衍射峰(420)逐渐向小角度偏移;随着碱金属Li⁺掺杂浓度增加,主衍射峰(420)逐渐向大角度偏移。表明Na⁺、K⁺、Cs⁺的掺杂可能取代Lu³⁺或处于间隙,Li⁺的掺杂主要取代Lu³⁺。Na⁺、K⁺、Cs⁺离子半径比Lu³⁺大,取代时,晶格膨胀,面间距 d 增加,根据布拉格方程,此时衍射峰向小角度偏移;Li⁺离子半径比Lu³⁺小,取代时,晶格收缩,面间距 d 减小,根据布拉格方程,此时衍射峰向大角度偏移。通过调研文献发现DERDZYAN M V等^[17]研究表明在LuAG:Ce,Li中的大部分的Li⁺主要处于晶格中Lu³⁺格位,这和实验结果一致。

根据XRD测量结果、Jade软件及Scherrer公式 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ ^[18](其中,谢乐常数 $k=0.89$, λ 为入射X射线波长, β 为BM(实测衍射峰半高宽度)与Bs(标准衍射峰半高宽度)之差, θ 为X射线与相应晶面夹角)计算

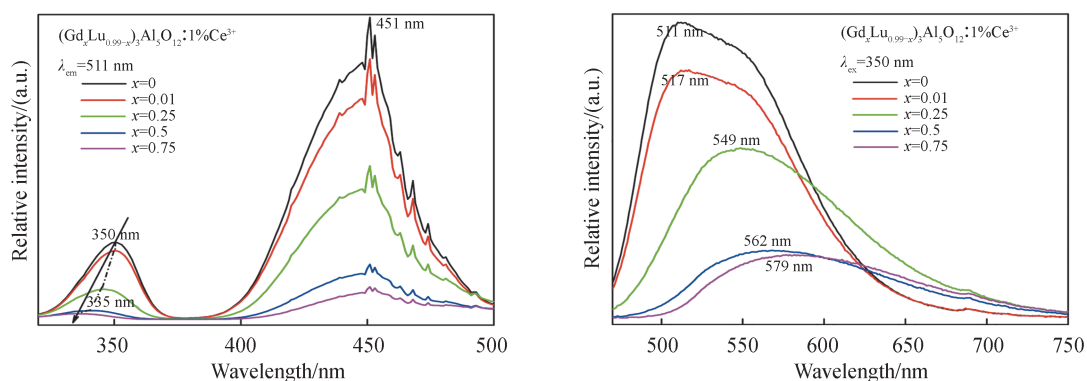
出合成 $(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) 粉体样品晶粒度如表1。计算结果显示, Ce^{3+} 掺杂浓度不变时, 随 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, θ 减小, 晶格畸变造成 β 增大, 相应晶粒尺寸减小。当 $\text{Ce}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 掺杂浓度不变, 随 Li^+ 掺杂浓度增加, θ 增大, β 减小, 结晶性能提高, 相应晶粒尺寸增大; 掺杂同样浓度 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$, 随掺杂离子浓度增加, 增大, β 减小, 结晶性能提高, 相应晶粒尺寸增大, 相应晶粒尺寸增大几率逐渐减小。

表1 1600℃煅烧5h合成 $(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ 样品晶粒尺寸Table 1 The grain size of $(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ sample synthesized after calcination at 1600℃ for 5 h

$y\text{Ce}^+$	Size/m	$x\text{Gd}^{3+}$	Size/m	$\frac{2\% \text{Li}^+}{x\text{Gd}^{3+}}$	Size/m	$y\text{Li}^+$	Size/m	$y\text{Na}^+$	Size/m	$y\text{K}^+$	Size/m	$y\text{Cs}^+$	Size/m
0	745	0	771	/	/	0	759	0	759	0	759	0	759
0.01	759	0.01	759	0.01	621	0.005	811	0.005	783	0.005	777	0.005	771
/	/	0.25	698	0.25	989	0.01	834	0.01	818	0.01	802	0.01	793
/	/	0.5	576	0.5	1281	0.02	893	0.02	869	0.02	854	0.02	821
/	/	0.75	480	0.75	1587	0.05	1018	0.05	995	0.05	962	0.05	932
/	/	/	/	/	/	0.1	1248	0.1	1205	0.1	1142	0.1	1066

2.2 光致光谱

图2(a)和(b)是1600℃煅烧5h合成的 $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{0.99-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75$) 样品的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=511\text{ nm}$)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)图。图2(a)中激发谱由350 nm和451 nm组成, 这是 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 劈裂产生的能级跃迁。随 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, Ce^{3+} 的激发减弱, 虽然451 nm处激发峰不变, 但350 nm处激发峰蓝移。 Ce^{3+} 激发减弱原因如下: Gd^{3+} 和 Ce^{3+} 同时进入晶格, 比 Ce^{3+} 半径小的 Gd^{3+} 更易进入晶格取代 Lu^{3+} , 当 Gd^{3+} 掺杂量增加, Ce^{3+} 进入格位几率降低, 所以相应 Ce^{3+} 的350 nm和451 nm处激发峰减弱; 蓝移原因如下: $\text{Ce}^{3+}-5d$ 能级受基质晶格场影响较大, 大半径 Gd^{3+} 取代 Lu^{3+} 离子到基质晶格中时, 晶体场相互作用会增强, Ce^{3+} 配位场环境改变, 导致5d轨道能级劈裂几率增大, 使电子向更高能级跃迁, 导致激发峰蓝移^[14]。



(a) Excitation spectrum of $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{0.99-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ sample (b) Emission spectra of $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{0.99-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ sample

图2 不同浓度 Gd^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ 样品的激发, 发射光谱Fig.2 Excitation and emission spectra of $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ sample doped with different concentrations of Gd^{3+}

图2(b)发射谱中511 nm处宽谱带是 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁发射峰。随着 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, Ce^{3+} 发射强度减小, 宽峰稍有变宽, 且511 nm处发射宽峰明显红移。 Ce^{3+} 发射强度减小的原因如下: 随着 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, 样品的晶格常数增加, 晶胞变大, 在样品体积一定情况下, 晶胞数量会减少, 进入单位体积晶体中 Ce^{3+} 数量减少。另外, Gd^{3+} 掺杂量增加, 半径小的 Gd^{3+} 更容易进入晶格取代 Lu^{3+} , 则 Ce^{3+} 进入格位的几率降低。以上两个主要原因导致被激发的 Ce^{3+} 数量减小, 从而导致 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 发射强度减弱。随着 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, Ce^{3+} 发射峰逐渐向长波方向移动(从511 nm、517 nm、549 nm、568 nm最终红移到579 nm)。 Ce^{3+} 发射峰红移原因如下^[13,19]: 晶格场与 $\text{Ce}^{3+}-4f$ 轨道自旋耦合分裂为两个能级, 形成两个发射峰叠加为一个的宽发

射峰,当Gd³⁺掺杂浓度增加,会使Ce³⁺非均匀畸变几率增加,晶体场相互作用增强,Ce³⁺-5d轨道劈裂增大,5d下能级到基态之间能量差减小,5d上能级到基态之间能量差增加,从而导致Ce³⁺发射峰变宽,引起Ce³⁺发射峰位置红移。

分析样品的激发谱与发射光谱,当Gd掺杂样品后,Ce³⁺能带结构变化和能级跃迁如图3所示。未掺杂Gd³⁺时,在350 nm激发下,Ce³⁺吸收外来激发能,电子从基态4f(²F_{5/2}、²F_{7/2})→5d激发态进行能级跃迁,处于5d₂能级的电子一部分通过非辐射弛豫到最稳激发态5d₁,最后所有电子通过辐射跃到²F_{7/2}和²F_{5/2}两个基态能级并发光,产生在511 nm处叠加形成的宽发射峰。根据文献[9],当Gd³⁺掺入后,随掺杂浓度增加(x=0,0.01,0.25,0.5,0.75),在晶场作用下处于激发态5d₂能级的电子向更高能级跃迁。此时5d₁→²F_{5/2}能级之间能量差减小,5d₂→²F_{7/2}基态能级之间能量差增加,产生分别在511 nm、517 nm、549 nm、568 nm、579 nm叠加形成的宽带发射峰。

掺杂适量的碱金属离子后,降低了发光中心Ce³⁺周围邻近离子相互作用造成4f→4f能级跃迁产生的浓度猝灭和基质的竞争吸收,使更多激发能被Ce³⁺基态吸收,Ce³⁺处于5d₂能级电子通过非辐射弛豫到最稳激发态5d₁的几率被降低,使更多5d₂激发态能级电子通过辐射跃迁到4f基态。

图4(a)和(b)是1600℃煅烧5h合成的(Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺(x=0,0.01,y=0,0.005,0.01,0.02,0.05,0.1,M=Li⁺,Na⁺,K⁺,Cs⁺)粉体激发光谱(λ_{em}=511 nm)和发射光谱(λ_{ex}=350 nm)。与(Gd_{0.01}Lu_{0.98})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺样品相比,分别共掺杂2%Li⁺、2%Na⁺、2%K⁺、1%Cs⁺后的粉体激发和发射的峰值位置没有发生变化、激发和发射均增强。图4(b)中小图是1600℃煅烧5h合成的(Gd_xLi_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺(x=0,0.01,0.25,0.5,0.75,y=0,0.02)样品发射峰强度(λ_{ex}=350 nm)分别在511 nm、517 nm、549 nm、568 nm和579 nm处的比较。随着Gd³⁺浓度增加,粉体发光出现红移,掺杂2%Li⁺样品发光比不掺杂Li⁺粉体发光增强5.1倍。

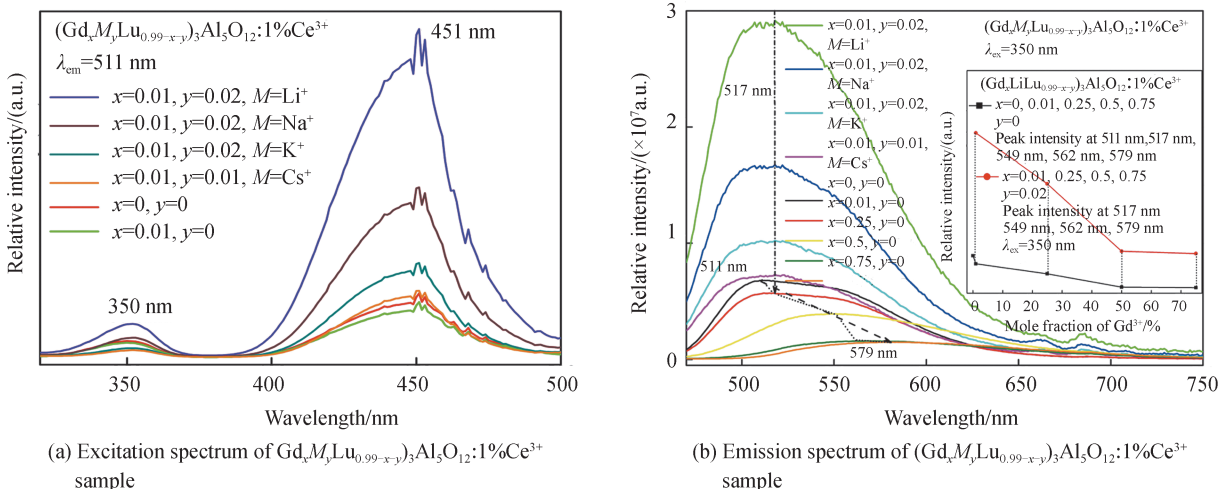


图4 (Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺样品的激发、发射光谱图

Fig.4 Excitation spectrum and emission spectrum of (Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ sample

图5(a)和(b)是1600℃煅烧5h合成的(Gd_{0.01}M_yLu_{0.98-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺(y=0,0.005,0.01,0.02,0.05,0.1,M=Li⁺,Na⁺,K⁺,Cs⁺)样品中Ce³⁺激发峰强度图(λ_{em}=511 nm)和发射峰强度图(λ_{ex}=350 nm)。适量2%Li⁺、2%Na⁺、2%K⁺、1%Cs⁺掺杂会增强样品电荷转移态强度,从而增强激发光强,且Li⁺增强效果最佳。

主要原因^[17,20-26]如下： $r(\text{Al}^{3+})=0.0535\text{ nm}$ ($\text{CN}=4,6$) $<r(\text{Li}^+)=0.076\text{ nm}<r(\text{Lu}^{3+})=0.0861\text{ nm}$ ($\text{CN}=8$) $<r(\text{Gd}^{3+})=0.0938\text{ nm}$ ($\text{CN}=8$) $<r(\text{Ce}^{3+})=0.102\text{ nm}$ ($\text{CN}=8$) $=r(\text{Na}^+)=0.102\text{ nm}<r(\text{K}^+)=0.138\text{ nm}<r(\text{Cs}^+)=0.167\text{ nm}$ (其中 r : 离子半径), 适量小半径 Li^+ 进入晶格中取代时, 减小了 $\text{Ce}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间距, 从而增加 $\text{Ce}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷转移几率, 随适量 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Cs}^+$ 掺杂离子半径增大, 增加 $\text{Ce}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷转移几率递减, 增强激发能力递减。碱金属离子掺杂会适当填补样品纳米颗粒表面的悬键缺陷, 促进激发光被纳米颗粒内部的发光中心 Ce^{3+} 吸收, 从而增强激发光强。当过量掺杂以上离子会使样品产生大量晶格缺陷, 降低激发光被发光中心 Ce^{3+} 吸收, 从而降低激发光强。适量 $\text{Li}^+、\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Cs}^+$ 掺杂使样品晶格畸变增强, 有益于降低激活中心离子周围晶体场对称性, 增强发射光强。掺杂 $\text{Li}^+、\text{Na}^+$ 还可以起到助熔剂和电荷补偿剂作用, 减少非辐射弛豫和表面缺陷, 从而增强发射光强。适量 $\text{Li}^+、\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Cs}^+$ 掺杂时, 为保持电中性会产生电荷缺陷 (即氧空位), 增加的氧空位会降低基质竞争吸收, 加快基质到发光中心 Ce^{3+} 能量传递, 从而增强发射光强。但过量掺杂以上离子使样品增加过多氧空位, 使结晶度降低, 提高非激活中心浓度, 增加非辐射跃迁几率, 产生发光猝灭, 从而降低发射光强。

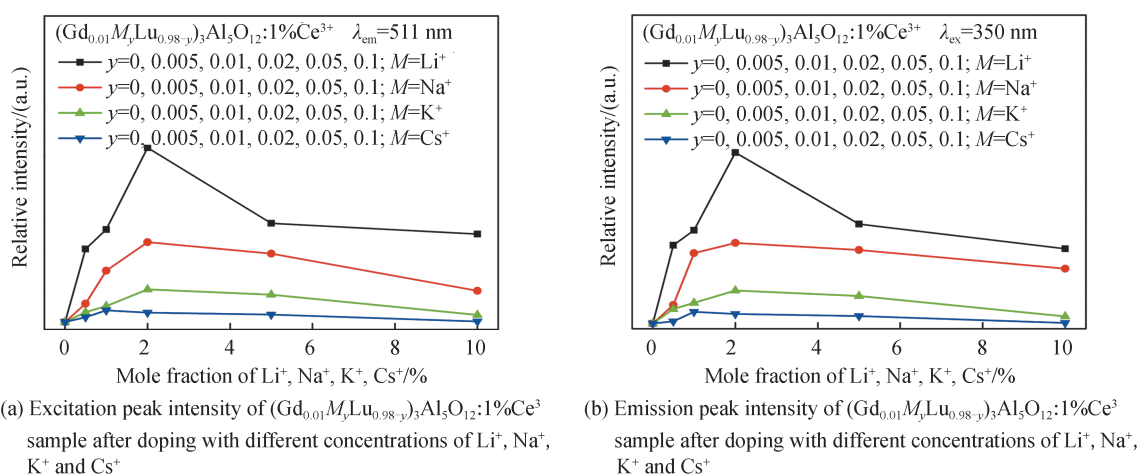


图5 $(\text{Gd}_{0.01}\text{M}_y\text{Lu}_{0.98-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ 样品中 Ce^{3+} 的激发峰、发射峰强度

Fig.5 Intensity of excitation peak and emission peak of Ce^{3+} in $(\text{Gd}_{0.01}\text{M}_y\text{Lu}_{0.98-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ sample

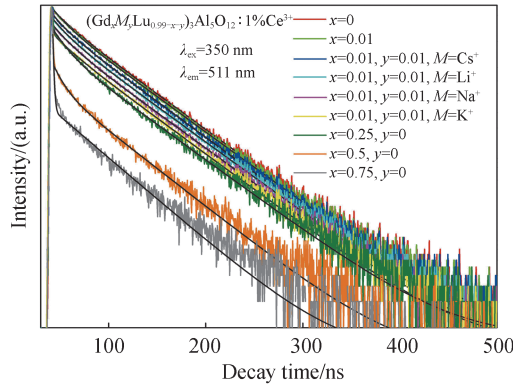
在 ZF-6 型三用紫外分析仪灯下 ($\lambda=254.0\text{ nm}$ 和 $\lambda=365.0\text{ nm}$) 观察到 $(\text{Gd}_x\text{Li}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.02$) 粉体颜色由黄绿色变换到暗红色, 掺杂 $2\%\text{Li}^+$ 样品发光强度更强、且都出现明显红移, 在 $\lambda=254.0\text{ nm}$ 激发下的样品发光更亮, 此现象与图 5 结果一致, 如图表 2。

表 2 在 ZF-6 型三用紫外分析仪灯 ($\lambda=365.0\text{ nm}$ 和 $\lambda=254.0\text{ nm}$) 下 $(\text{Gd}_x\text{Li}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ 样品颜色
Table 2 $(\text{Gd}_x\text{Li}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ Sample color under ZF-6 type three-purpose UV analyzer lamp ($\lambda=365.0\text{ nm}$ and $\lambda=254.0\text{ nm}$)

Sample/mol	λ/nm	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$
$y=0$	365.0					
	254.0					
$y=0.02$	365.0	/				
	254.0	/				

2.3 合成粉体的衰减曲线及能级寿命

图 6 是 $(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0.01, 0.02, M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) 粉体 ($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$) 能级衰减曲线。对衰减曲线进行双指数拟合。

图6 (Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺粉体的能级衰减曲线(λ_{ex}=350 nm)Fig.6 Energy level decay curve of (Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ powder(λ_{ex}=350 nm)

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$

式中, I 为发射光谱强度; τ_1 、 τ_2 为荧光寿命中快组分、慢组分荧光寿命; A_1 、 A_2 为快组分、慢组分拟合参数)。对衰减曲线拟合得 τ_1 、 A_1 、 τ_2 、 A_2 的数值,所有拟合系数均在1.0~1.3之间,据式(2)计算出样品荧光寿命如表3所示,样品中Ce³⁺能级寿命在35 ns~60 ns。

表3 (Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺粉体中Ce³⁺的能级寿命(λ_{ex}=350 nm)Table 3 Energy level lifetime of Ce³⁺ in (Gd_xM_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺ phosphor(λ_{ex}=350 nm)

Ion concentration	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$	$x=0.01$	$x=0.01$	$x=0.01$	$x=0.01$
/mol	$y=0$	$y=0$	$y=0$	$y=0$	$y=0$	$y=0.02$	$y=0.02$	$y=0.02$	$y=0.02$
						$M=Li^+$	$M=Na^+$	$M=K^+$	$M=Cs^+$
$\tau(Ce^{3+})/ns$	50.53	50.38	47.16	43.96	37.08	48.97	48.76	48.55	48.96

在(Gd_xLu_{0.99-x})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75$)样品(λ_{ex}=350 nm)中,Ce³⁺能级寿命逐渐减小,原因如下:Gd³⁺和Ce³⁺在发生取代Lu³⁺离子过程中,半径较小的Gd³⁺更易进入晶格取代,导致Ce³⁺进入C₂格位几率降低,当Gd³⁺离子数目越多,被激发到5d能级的Ce³⁺数目就越少,衰减越快,寿命变短。当掺杂Gd³⁺浓度逐渐增加时,样品表面缺陷增加,无辐射弛豫速率增大,能级寿命变短。

在(Gd_{0.01}M_yLu_{0.98-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺($y=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, M=Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$)样品(λ_{ex}=350 nm)中,Ce³⁺能级寿命逐渐减小,原因是适量2%Li⁺、2%Na⁺、2%K⁺、1%Cs⁺掺杂会提高样品晶格氧空位,促进基质到发光中心Ce³⁺能量转移,降低晶场对称性,Ce³⁺辐射跃迁几率增加,能级寿命变短。

2.4 合成粉体的色坐标

图7为(Gd_xLi_yLu_{0.99-x-y})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.02$)粉体的色坐标图(λ_{ex}=350 nm, λ_{em}=511 nm)。不掺杂Li⁺时,随着Gd³⁺浓度增加,样品的显色从黄绿色区域变化到橙红色区域。说明Gd³⁺掺入样品是通过改变Ce³⁺的4f和5d能级轨道劈裂,引起晶体场相互作用产生的变化,从而调控合成粉体的发光颜色;掺杂Li⁺离子只改变样品的发光强度并不改变粉体的发光颜色。此色坐标数据与图3和三用紫外分析仪灯下观察到的颜色变化结果一致。

实验得出与(Gd_{0.01}Lu_{0.98})₃Al₅O₁₂:1%Ce³⁺粉体相比,掺杂不同浓度Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺后样品色坐标基本没有发生变化,这与图4光谱图得到结果一致,故在此不放置其色坐标。适量的Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺离子进入晶格中进行相应离子取代是通过降低晶格场对称性、通过敏化作用把吸收能量转移给发光中心、通过产生更多氧空位让更多Ce³⁺进入晶格、通过改变微结构晶格场,从而促进发光。并没有改变Ce³⁺的4f和5d能级轨道劈裂。所以碱金属离子的掺杂只改变样品的发光强度并不改变粉体的发光颜色。

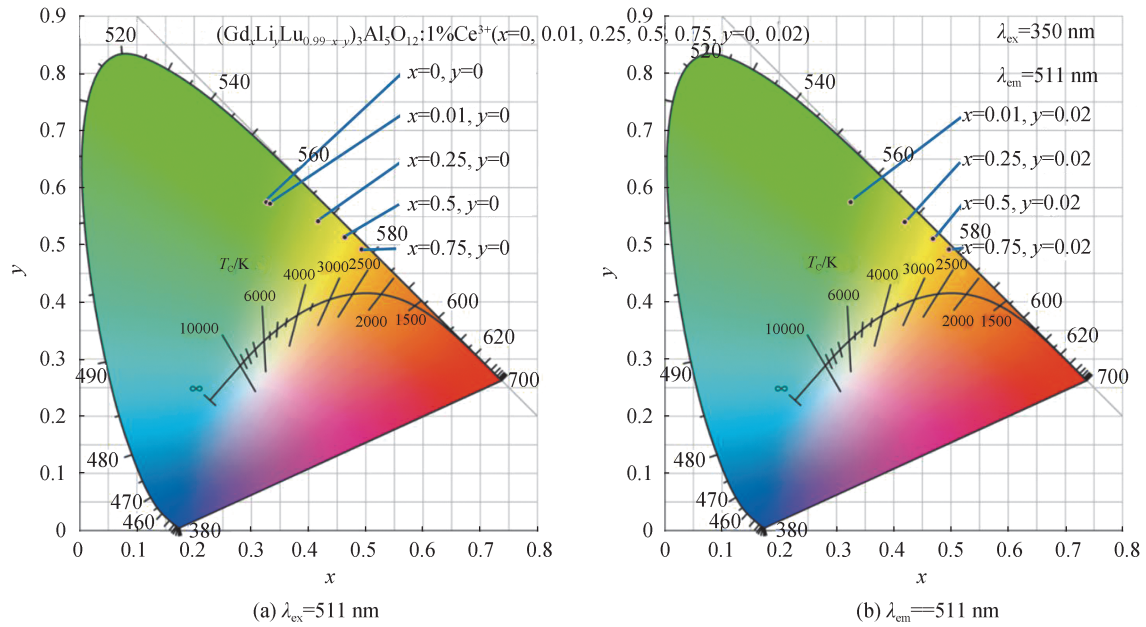


图7 $(\text{Gd}_x\text{Li}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ 粉体的色坐标
Fig.7 CIE of $(\text{Gd}_x\text{Li}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ powder

3 结论

用高温固相法制备了 $(\text{Gd}_x\text{M}_y\text{Lu}_{0.99-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:1\%\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.25, 0.5, 0.75, y=0, 0.02, M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) 系列陶瓷粉体。结果显示, 碱金属离子、 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 共掺杂 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 样品仍为立方晶相, 但随碱金属离子、 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂浓度增加, 合成样品衍射峰向小角度稍有偏移。掺杂不同浓度的 Gd^{3+} 后样品在 511 nm 附近发射强度降低且出现红移; 分别共掺杂 2% 碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 1% 的 Cs^+ 的样品发光强度提高了 5.1 倍, 2.93 倍, 1.79 倍, 1.28 倍。随着 Gd^{3+} 和碱金属离子掺杂浓度增加, Ce^{3+} 的能级寿命均逐渐减小。随着 Gd^{3+} 掺杂浓度增加, 合成样品的发光颜色从深黄绿色变化为暗红色, 色坐标显示样品显色从黄绿光区域向红光区域移动, 共掺杂碱金属离子后的粉体发光更亮。

参考文献

- [1] LV Shichao, ZHOU Shifeng, TANG Junzhou, et al. Research progress of glass scintillators[J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(11):1148011.
吕时超, 周时凤, 唐俊州, 等. 玻璃闪烁体的研究进展[J]. 光子学报, 2019, 48(11):1148011.
- [2] MIZUKOSHI K, IIDA T, OGAWA I, et al. Pulse-shape discrimination potential of new scintillator material: La-GPS:Ce [J]. Journal of Instrumentation, 2019, 14(6):P06037.
- [3] TANG F, SU Z, LAO X, et al. The key roles of 4f-level splitting and vibronic coupling in the high-efficiency luminescence of Ce^{3+} ion in LuAG transparent ceramic phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2020, 225:117360.
- [4] SEIICHI Y, YOSHIYUKI H, KEI K, et al. Development of an ultrahigh-resolution radiation real-time imaging system to observe trajectory of alpha particles in a scintillator[J]. Radiation Measurements, 2020, 134:106368.
- [5] JIANG Xiaobo, ZOU Ya, HAN Shuai, et al. Irradiation luminescence properties of Sn^{2+} doped high Gd_2O_3 borosilicate glass[J]. Journal of Optics, 2018, 38(8): 816002.
蒋小波, 邹雅, 韩帅, 等. Sn^{2+} 掺杂高 Gd_2O_3 硼硅酸盐玻璃的辐照发光性能[J]. 光学学报, 2018, 38(8): 816002.
- [6] ZOU Z G, PENG G H, HU J J, et al. Microstructure and luminescence properties of a Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eutectic grown by the micropulling down method[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2019, 794:1904178.
- [7] WONSIK A, YOUNG J K. Substitutional solubility limit for Ce^{3+} ions in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: $x\text{Ce}^{3+}$ and its effect on photoluminescence[J]. Ceramics International, 2017, 43(1):1705221.
- [8] ZHANG Y S, ZHANG Y B, ZHANG Y J, et al. Synthesis and characteristics of fine crystalline LuAG:Ce phosphors by microwave-induced solution combustion method[J]. Journal of Luminescence, 2017, 181:1609048.
- [9] LI Jiang, CHEN Xiao, KOU Huamin, et al. Research progress of garnet scintillating materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(1):1014062.
李江, 陈肖朴, 寇华敏, 等. 石榴石闪烁材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1):1014062.

- [10] ZORENKO T, GORBENKO V, VOZNIAK T, et al. Comparison of the luminescent properties of LuAG:Ce films grown by pulse laser deposition and liquid phase epitaxy methods using synchrotron radiation excitation[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 105:109751.
- [11] KEI K, TAKANORI E, KOUSUKE T, et al. Composition engineering in cerium-doped (Lu,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ single-crystal scintillators[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(10):20110812.
- [12] STANEK C R, JIANG C, YADAV S K, et al. The effect of Ga-doping on the defect chemistry of RE₃Al₅O₁₂ garnets[J]. *Physica Status Solidi*, 2013, 250(2):1200524.
- [13] CHEN S L, JIANG B X, WANG Y, et al. Fabrication of Ce-doped (Gd₂Y) Al₅O₁₂/Y₃Al₅O₁₂ composite-phase scintillation ceramic[J]. *Journal of Rare Earths*. 2019, 37(9):1472775.
- [14] LI J K, LI J G. Lattice stabilization and new luminescent materials of gadolinium aluminum garnet (Gd₃Al₅O₁₂)[D]. Northeastern University, 2013:1-177.
- [15] SAJESH S, JYOTHI G, SAMEERA S, et al. Perovskite titanates at the nanoscale: Tunable luminescence by energy transfer and enhanced emission with Li⁺ co-doping[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 288:121449.
- [16] CAMERA F, YUNTAO W, LUIS S, et al. Czochralski growth and scintillation properties of Li⁺, Na⁺, and K⁺ codoped (Lu_{0.75}Y_{0.25})₃Al₅O₁₂:Pr³⁺ single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 532:125408.
- [17] DERDZYAN M V, HOVHANNEYAN K L, YEGANYAN A V, et al. Dissimilar behavior of YAG:Ce and LuAG:Ce scintillator garnets regarding Li⁺ co-doping[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(11):101039.
- [18] WEN Changxiu, SHI Huawei, CHEN Meiling, et al. Preparation and mid-infrared luminescence properties of ZnS sulfide nanocrystals doped with transition metal Co²⁺ ions[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(2):0216001.
文昌秀, 石华伟, 陈美伶, 等. 过渡金属 Co²⁺ 离子掺杂 ZnS 硫化物纳米晶制备与中红外发光特性研究[J]. *光子学报*, 2020, 49(2):0216001.
- [19] SHAO Xiuchen, ZHOU Shengming, TANG Yanru, et al. Effect of YAG:Ce fluorescent ceramics doped with Gd on the luminous performance of white LED[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(10):20170616.
邵秀晨, 周圣明, 唐燕如, 等. Ce:YAG 荧光陶瓷掺杂 Gd 对白光 LED 发光性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(10):20170616.
- [20] HIROSHI K, JUNYA W, SHIN S, et al. Effect of sintering temperature of Ce³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ phosphors on light emission and properties of crystal structure for white-lightemitting diodes[J]. *Optical Review*, 2018, 25(3):061903.
- [21] LONG J Q, WANG Y Z, MA R, et al. Enhanced luminescence performances of tunable Lu_{3-x}Y_xAl₅O₁₂:Mn⁴⁺ red phosphor by ions of Rn⁺ (Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Sc³⁺)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(6):6b02647.
- [22] TUO Juan, YE Ying, ZHAO Haiqin, et al. Preparation of Li⁺, Na⁺ Co-doped (Y_xGd_{3-x}Lu_{1-x-y})₂O₃:0.5%Pr³⁺ phosphor and its luminescent properties[J]. *China Optics*, 2019, 12(6):061279.
庾娟, 叶颖, 赵海琴, 等. Li⁺、Na⁺ 共掺 (Y_xGd_{3-x}Lu_{1-x-y})₂O₃:0.5%Pr³⁺ 荧光粉的制备及发光特性研究[J]. *中国光学*, 2019, 12(6):061279.
- [23] KEI K, MARTIN N, SHUNSUKE K, et al. Growth and scintillation properties of Li and Ce co-doped Lu₃Al₅O₁₂ scintillator[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 452:1604036.
- [24] LIU S P, FENG X Q, MARES J A, et al. Effect of Li⁺ ions co-doping on luminescence, scintillation properties and defects characteristics of LuAG:Ce ceramics[J]. *Optical Materials*, 2017, 64:1612024.
- [25] YE Ying, WANG Linxiang, TUO Juan, et al. Preparation and luminescence characteristics of BaF₂:Eu³⁺ phosphors doped with metal ions Li⁺, Na⁺, Al³⁺[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(6):0616003.
叶颖, 王林香, 庾娟, 等. 金属离子 Li⁺、Na⁺、Al³⁺ 掺杂的 BaF₂:Eu³⁺ 荧光粉的制备及发光特性[J]. *光子学报*, 2018, 47(6):0616003.
- [26] MASAO Y, KEI K, VLADIMIR V K, et al. Li⁺, Na⁺ and K⁺ co-doping effects on scintillation properties of Ce:Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 491:1803004.