

Y₃Al₅O₁₂ 基质中 Sm³⁺ 离子浓度对其发光特性的影响

沐磊^{1,2}, 杨浩¹, 何伟¹, 王丽熙¹, 张其土¹

(1. 南京工业大学, 江苏 南京 210009)

(2. 山东中材高新材料股份有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要: 采用溶胶-凝胶/燃烧合成法制备不同 Sm³⁺ 掺量的 Y₃Al₅O₁₂ 发光体。用 XRD, PL 等手段研究样品的物相结构和光致发光性能与掺杂浓度之间的关系, 并探讨了 Sm³⁺ 的自身浓度猝灭机制。结果表明: Sm³⁺ 掺量对样品晶体结构无明显影响; Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 样品的激发主峰位于 405 nm (⁶H_{5/2}→⁴F_{7/2}) 附近, 而最大发射峰在 617 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}); Sm³⁺ 在 Y₃Al₅O₁₂ 基质中的最佳掺杂浓度为 3.0 mol%, 其自身浓度猝灭的原因主要是相邻中心的电四极-电四极相互作用引起的交叉弛豫 (⁴G_{5/2}+⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2}+⁶F_{9/2}) 所造成的。

关键词: 钇铝石榴石; 光谱特性; 浓度猝灭; 光致发光; 溶胶-凝胶/燃烧合成法

中图分类号: TQ 174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2032-04

稀土掺杂钇铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂:Re)以其优异的发光性能引起了人们的普遍关注, 并在越来越多的领域得以应用^[1,2]。随着信息技术领域的X射线增感屏研究的快速发展, 关于红-橙光发光材料的研究显得越来越重要。到目前为止, 研究较多的红色长余辉发光材料主要集中于Eu³⁺激活的发光材料^[3-6]。近年来, 人们在研究Sm³⁺的发光行为时, 发现Sm³⁺离子的能级十分丰富, 而且很多能级之间的跃迁可以产生位于可见光区的发射, 且Sm³⁺激活的发光材料与Eu³⁺化合物一样具有窄线状发射谱及长余辉性质, 并在红-橙光范围内具有很强的发光强度^[7]。鉴于Sm³⁺在红-橙光发光材料中的重要性, 及有关Sm³⁺在Y₃Al₅O₁₂基质中的光致发光性能的报道很少, 因此本实验合成了Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺粉体并研究其光致发光特性, 探讨了Sm³⁺在Y₃Al₅O₁₂基质中的自身浓度猝灭机制。

1 实验

采用溶胶-凝胶/燃烧合成法制备 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺粉体, 以 Al(NO₃)₃、Y₂O₃、Sm₂O₃ 和柠檬酸为原料, 按通式(Y_{1-x}Sm_x)₃Al₅O₁₂(x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)的理论组成进行配料, 始终保持(Y+Sm)与 Al 的摩尔比为 3:5。具体的制备工艺参见文献^[8]。

采用 ARL X'TRA 型衍射仪对煅烧后所得的粉体进行 X 射线衍射(XRD)分析(测试条件为: 采用 Cu-K α

射线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 2θ 角扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 狭缝宽度 $0.30\ \text{mm}$); 荧光光谱(PL)则采用 FL3-221 型荧光光谱仪进行测试, 在所有的测试过程中, 均进行了波长校正和强度校正, 以上所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是不同 Sm³⁺ 离子掺量的 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 粉体的 X 射线衍射图谱。通过 MDI-jade 软件分析并将其与标准卡片(JCPDS33-0040)进行对照, 证实样品的物相均为 Y₃Al₅O₁₂ 相, 没有其他杂相衍射峰出现, 说明掺杂对晶体结构无明显影响。

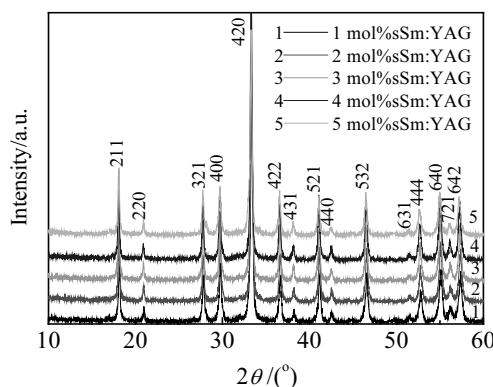


图 1 不同 Sm³⁺ 掺杂量的 YAG 粉体 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of YAG with various samarium doping

收稿日期: 2008-10-25

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2007724)

作者简介: 沐磊, 男, 1981 年生, 硕士, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587246, E-mail: mu_lei1981@126.com; 通讯作者: 张其土, 教授, 博士生导师, 电话: 025-83587246, E-mail: njzqt@126.com

2.2 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 的光致发光

2.2.1 激发光谱

图 2 为 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 的激发光谱(监测波长为 617 nm)。可见, Sm³⁺ 离子在 300~600 nm 波段内具有丰富的激发谱线, 这些激发峰均属于 Sm³⁺ 的 4f→4f 能级间的跃迁, 其中 ⁶H_{5/2}→⁴F_{7/2} 跃迁(405 nm)的激发峰最强, 表明 405 nm 光对激发 617 nm 的荧光发射最为有利。

2.2.2 发射光谱

图 3 为 405 nm 激发波长下 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 的发射光谱。其发射光谱是由中心波长分别为 568, 617, 651 和 711 nm 的 4 组发射峰构成, 它们均为 Sm³⁺ 离子的特征发射峰, 分别对应于 ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}、⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}、⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 和 ⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2} 能级跃迁。4 组发射峰的平均强度 I_{4G_{5/2}→6H_{7/2}} > I_{4G_{5/2}→6H_{9/2}} > I_{4G_{5/2}→6H_{5/2}} > I_{4G_{5/2}→6H_{11/2}}, 其比值为 52:100:31:11。由于发射光谱的复合, Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 呈现橙红色发光。由发射光谱图可以看出 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 的 3 个特征发射峰均有不同程度的劈裂, 其中 ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2} 跃迁发射峰被劈裂为 559、568、

572 和 575 nm 4 个峰, 而位于 617 nm 处的 ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 跃迁发射峰则被劈裂为 594, 603, 610 和 617 nm 4 个峰, 另外 ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 能级跃迁也劈裂为 652 和 667 nm 2 个明显的峰。这些劈裂都是晶体场作用的结果, 其发射峰的劈裂程度与 Y₃Al₅O₁₂ 晶体场的对称性有关。

2.2.3 Sm³⁺ 发光的浓度效应

图 4 为 405 nm 波长光激发下, Y₃Al₅O₁₂ 中 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 跃迁(617 nm)的发射强度与组成的关系。由图 4 可见, Sm³⁺ 的发射强度先随 Sm³⁺ 浓度增加而增强, 在 3mol%(x=0.03)时达到最大值, 继续增加 Sm³⁺ 浓度, 其发射强度反而减弱, 出现了明显的浓度猝灭现象。

2.3 浓度猝灭机制

一般来说, 发光材料的发光强度与激活剂浓度有着密切的关系, 它决定于稀土离子间相互作用的性质, 即浓度猝灭的机制。根据 Dexter 的理论^[9], 当非导电性无机材料中激活离子的浓度猝灭属于电多极相互作用时, 如果能量的传输发生在同一类原子之间, 那么这个相互作用的强度可以通过其发光光谱的强度来确定。在激发光的激发下, 样品的发光强度(I)遵循公式(1):

$$I/x = K [1 + \beta \cdot x^{\theta/3}]^{-1} \tag{1}$$

式中, x 为激活剂离子的浓度, K 和 β 对于某一特定基质而言是一常数。当 θ=6, 8, 10 时, 分别代表电偶极-电偶极(d-d), 电偶极-电四极(d-q)和电四极-电四极(q-q)相互作用。因为 β 值一般数值很大, 当 x 足够大使得 β·x^{θ/3} >> 1 时, 方程(1)可以近似的简化成式(2), 其中 A 为一常数。

$$\lg(I/x) = A - (\theta/3) \lg(x) \tag{2}$$

在 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 体系中, 将测得的不同 Sm³⁺ 离子掺杂浓度下 ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}(617 nm) 跃迁发射的强度数据代入上述关系式, 并做 lg(I/x_{s_m})-lgx_{s_m} 关系曲线, 如图 5 所示。

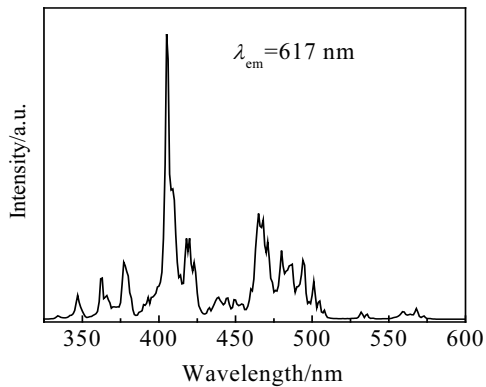


图 2 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 的激发光谱

Fig.2 Excitation spectrum of Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ powders

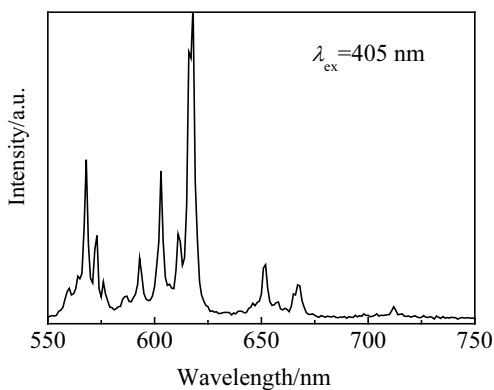


图 3 Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ 的发射光谱

Fig.3 Emission spectrum of Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺ powders

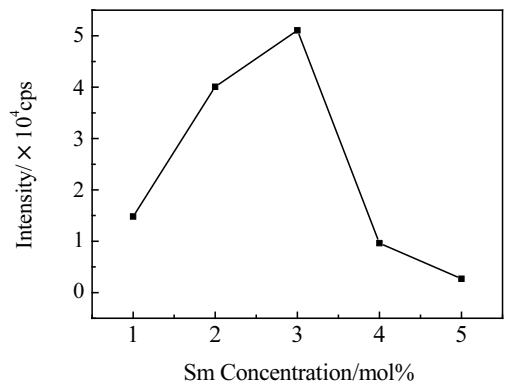


图 4 Y₃Al₅O₁₂ 中 Sm³⁺ 的 617 nm 发射峰强度与 Sm³⁺ 浓度的关系

Fig.4 Effects of Sm concentration on the emission peak (617 nm) intensity of Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺

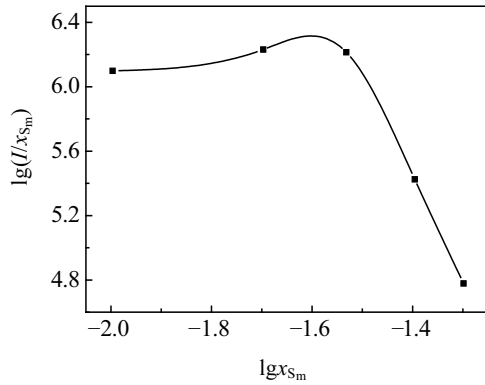


图 5 Y₃Al₅O₁₂ 中 Sm³⁺ 617 nm 发射强度与浓度的 lg(I/x_{Sm})-lgx_{Sm} 关系

Fig.5 Relationship curve of lg(I/x_{Sm})-lgx_{Sm} between the emission peak (617 nm) intensity and Sm concentration

由浓度猝灭直线部分的斜率求得 $\theta \approx 10$, 说明YAG 基质中Sm³⁺离子⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}跃迁发射的自身浓度猝灭机制是由电四极-电四极(q-q)相互作用造成的。

晶体中发生的浓度猝灭与能量传递有关, 主要有以下 2 种途径: (1) 激活离子间的交叉弛豫, 激发态的电子与处于基态的电子相互作用, 结果是二者都跃迁到处于基态和激发态中间的状态, 猝灭了激发态的发光; (2) 激发能在激发态离子、基态离子和基质之间传递, 并最终传递到杂质或缺陷附近位置而形成猝灭。根据 Sm³⁺离子的能级图分析, 在跃迁过程中, 会形成表 1 所列的相互匹配的能级对。

按照能量的匹配关系, 可能会产生表 1 中(1)~(4)途径的交叉弛豫, 其中(2)的能量匹配最好, 故Sm³⁺离子的浓度猝灭过程很可能以⁴G_{5/2}+⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2}+⁶F_{9/2}的方式发生交叉弛豫(如图6所示), 而导致荧光发射被猝灭。

当 Sm³⁺浓度过高时, 掺杂浓度越大, 单位体积内的激活剂离子越多, Sm³⁺彼此之间的平均距离就越近,

表 1 能级对的关系

Table 1 Relationship of energy level pairs

Energy level pairs	$\Delta E_1/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_2/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_1 - \Delta E_2/\text{cm}^{-1}$
(1) ⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{11/2} , ⁶ H _{5/2} → ⁶ F _{7/2}	7 391	8 001	610
(2) ⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{9/2} , ⁶ H _{5/2} → ⁶ F _{9/2}	8 782	9 078	295
(3) ⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{7/2} , ⁶ H _{5/2} → ⁶ F _{11/2}	9 859	10 469	610
(4) ⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{5/2} , ⁶ H _{5/2} → ⁶ F _{11/2}	1 0811	10 469	342

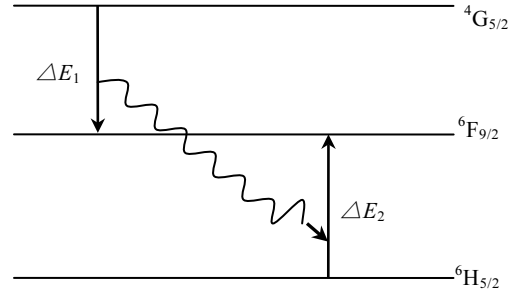


图 6 Sm³⁺离子的能级交叉弛豫示意图

Fig.6 Abridged general view for cross-relaxation levels of Sm³⁺

相互作用增强, 交叉弛豫过程变强, 使得无辐射能量传递的速率增大, 从而导致不同程度的浓度猝灭。

3 结 论

1) Y₃Al₅O₁₂:Sm³⁺的发射光谱主要由4组发射谱峰构成, 中心位置分别位于568, 617, 651和711 nm, 分别对应于Sm³⁺离子的⁴G_{5/2}→⁶H_J(J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2)跃迁。

2) Y₃Al₅O₁₂基质中Sm³⁺的最佳掺杂浓度为x = 0.03, 随后由于自身浓度猝灭的原因致使发光强度出现减弱。

3) Sm³⁺离子的⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}跃迁的自身浓度猝灭是由电四极-电四极相互作用引起的交叉弛豫(⁴G_{5/2}+⁶H_{5/2}→⁶F_{9/2}+⁶F_{9/2})所造成的。

参考文献 References

[1] Shen T, Fu Y P, Hu C T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 419: 197

[2] Zarzecka M, Bućko M M, Brzezińska-Miecznik J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 127: 616

[3] Zhou Jianguo(周建国), Zhao Fengying(赵凤英), Zhao Baolin (赵宝林) *et al. Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2003, 24(3): 239

[4] Li Xiaojuan(李晓娟), Chen Baojiu(陈宝玖), Lin Hai(林海). *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2008, 29(1): 89

[5] Liang Yujun(梁玉军), Li Fangfang(李芳芳), Li Yongzhou(李永周) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38: 98

[6] Lu Zhongyuan, He Fangfang, Xu Pichi *et al. Journal of Wuhan University of Technology*[J], 2008, 23(1): 20

[7] Kodairaa C A, Stefanib R, Maia A S *et al. Journal of*

Luminescence[J], 2007, 27: 593

[J], 2007, 25: 493

[8] Mu Lei(沐 磊), He Wei(何 伟), Wang Lixi(王丽熙) *et al.*

[9] Dexter D L, Schulman J H. *J Chem Phys*[J], 1954, 22(6): 1063

Journal of the Chinese Rare Earths Society(中国稀土学报)

Influence of Concentration of Sm^{3+} Ions on the Luminescent Characteristics in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Host

Mu Lei^{1,2}, Yang Hao¹, He Wei¹, Wang Lixi¹, Zhang Qitu¹

(1. Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(2. Sinoma Advanced Materials Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: In this study, a series of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ luminescent materials with different Sm doping were successfully synthesized by the sol-gel combustion method, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectrum to investigate the relationships among structure, luminescent properties and Sm^{3+} concentration, and the mechanism of self concentration quenching of Sm^{3+} . It is found that the Sm^{3+} concentration has no effect on the crystal structure with the strongest excitation peak of 405 nm, corresponding to the $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ transition of Sm^{3+} . At 405 nm excitation, the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ gives a red luminescence centered at about 617 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$). The suitable doping-concentration of Sm^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ is 3 mol%, and the quenching mechanism is the cross relaxation ($^4\text{G}_{5/2} + ^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{9/2} + ^6\text{F}_{9/2}$) caused by the interaction of electric quadrupoles between Sm^{3+} ions.

Key words: yttrium aluminum garnet; spectra properties; concentration quenching; photoluminescence; sol-gel combustion method

Biography: Mu Lei, Master, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-83587246, E-mail: mu_lei1981@126.com; Corresponding Author: Zhang Qitu, Peofessor, Tel: 0086-25-83587246, E-mail: njzqt@126.com