发光学报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国物理学会发光分会
主编：申德振

# $Dy^{3+}$和$Ce^{3+}$共掺$Y_3Al_5O_{12}$荧光粉的制备及发光性质

王林香，孙德方，李晴，王霞

引用本文:
王林香, 孙德方, 李晴, 等. $Dy^{3+}$和$Ce^{3+}$共掺$Y_3Al_5O_{12}$荧光粉的制备及发光性质[J]. 发光学报, 2020, 41(2): 160-167.
WANG Lin-xiang, SUN De-fang, LI Qing, et al. Luminescent Properties of $Dy^{3+}$, $Ce^{3+}$ Co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ Phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 160-167.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3788/fgxb20204102.0160

---

**您可能感兴趣的其他文章**

Articles you may be interested in

Ca取代Sr对Sr3Al0.6Si0.4O4.4F0.6：Ce3+荧光粉的发光性能影响

Influence of Ca for Sr Substitution on Luminescence Properties of Sr3Al0.6Si0.4O4.4F0.6： Ce3+ Phosphors

发光学报. 2014, 35(5): 519-525 https://doi.org/10.3788/fgxb20143505.0519

单一基质白色荧光粉Ca9Al(PO4)7：Ce3+,Dy3+的制备与发光性能

Synthesis and Luminescent Properties of The Single White Emitting Phosphor Ca9Al (PO4) 7：Ce3 +, Dy3+

发光学报. 2013, 34(4): 395-399 https://doi.org/10.3788/fgxb20133404.0395

Ca10Li(PO4)7：Dy3+,Ce3+材料的制备及发光性能

Synthesis and Luminescence Properties of A Novel Ca10Li (PO4)7：Dy3+, Ce3+ Phosphor

发光学报. 2013, 34(10): 1279-1282 https://doi.org/10.3788/fgxb20133410.1279

近紫外光激发黄色荧光粉Ba3Y4O9:Dy3+的制备及发光特性

Preparation and Luminescence Properties of Yellow Phosphors Ba3Y4O9:Dy3+Excited by Near UV Light

发光学报. 2018, 39(4): 515-522 https://doi.org/10.3788/fgxb20183904.0515

Li+ 掺杂Sr2MgSi2O7：Eu2+,Dy3+ 长余辉材料的发光性能

Luminescent Properties of Li+ doped Sr2MgSi2O7：Eu2+,Dy3+ Phosphors

发光学报. 2017, 38(9): 1143-1148 https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1143

文章编号：1000-7032(2020)02-0160-08

# $Dy^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 共掺 $Y_3Al_5O_{12}$ 荧光粉的制备及发光性质

王林香[1,2*]，孙德方[3]，李　晴[1,2]，王　霞[1]

(1. 新疆师范大学 物理与电子工程学院，新疆 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，新疆 乌鲁木齐　830054；
3. 新疆师范高等专科学校(新疆教育学院)，新疆 乌鲁木齐　830043)

**摘要：** 用高温固相法制备了 YAG:5% $Dy^{3+}$ 以及 $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3Al_5O_{12}$ ($y$ = 0%，1%，3%，5%，7%，9%) 荧光粉。XRD 结果表明，$NH_4Cl$、LiCl、$H_3BO_3$ 三种助熔剂比较，添加 $H_3BO_3$ 可有效降低 YAG 晶体的结晶温度，有效阻止中间相 $YAlO_3$ 的形成。$H_3BO_3$ 做助熔剂在 1 450 ℃煅烧 6 h 制备的 $Dy^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 掺杂 $Y_3Al_5O_{12}$ 荧光粉具有单一 YAG 立方相结构，且随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，(420) 衍射峰逐渐向小角度偏移。在 583 nm 监测下；与单掺 1% $Ce^{3+}$ 样品比较，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品在 342 nm 处的吸收均减弱；与单掺 5% $Dy^{3+}$ 样品比较，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品在 351 nm 处的吸收明显增强。351 nm 激发下，随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中 $Ce^{3+}$ 在 526 nm 处的发射强度逐渐减小，而在 583 nm 处的发射强度先增加后减弱，这说明 351 nm 激发下，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中存在 $Ce^{3+}$ 向 $Dy^{3+}$ 的部分能量传递。465 nm 激发下，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺杂样品中只出现 $Ce^{3+}$ 的发射峰，且随 $Dy^{3+}$ 浓度增加，$Ce^{3+}$ 发光减弱。当 $Dy^{3+}$ 离子浓度为 3% 时，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中 $Dy^{3+}$ 相对光强达到最大，此时 $Ce^{3+}\rightarrow Dy^{3+}$ 能量传递效率为 15.7%。405 nm 激发下，随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，合成粉体中 $Ce^{3+}$ 的寿命逐渐减小。经计算，$Ce^{3+}\rightarrow Dy^{3+}$ 能量传递临界距离为 3.464 nm，为电四极-电四极相互作用的共振能量传递。

**关　键　词：** $Dy^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 共掺 $Y_3Al_5O_{12}$；发光性质；能量传递；能级寿命；多极相互作用
**中图分类号：** O611.4；O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.3788/fgxb20204102.0160

# Luminescent Properties of $Dy^{3+}$, $Ce^{3+}$ Co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ Phosphors

WANG Lin-xiang[1,2*], SUN De-fang[3], LI Qing[1,2], WANG Xia[1]

(1. *College of Physics and Electronic Engineering*, *Xinjiang Normal University*, *Urumqi* 830054, *China*;
2. *Key Laboratory of Novel Luminescent Materials and Nanostructures*, *Xinjiang Normal University*, *Urumqi* 830054, *China*;
3. *School of Mathematics*, *Xinjiang Teacher's College*(*Xinjiang Education Institute*), *Urumqi* 830043, *China*)
* *Corresponding Author*, *E-mail*: *wanglinxiang23@126.com*

**Abstract:** YAG:5% $Dy^{3+}$ and $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3Al_5O_{12}$ ($y$ = 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%) phosphors were prepared by high temperature solid-state method. XRD results showed that the addition of $H_3BO_3$ could effectively reduce the crystallization temperature of YAG crystal and prevent the formation of the intermediate phase $YAlO_3$. The results showed that they were still the cubic phase of the samples for $Dy^{3+}$, $Ce^{3+}$ doped $Y_3Al_5O_{12}$ by adding $H_3BO_3$ after calcination at 1 450 ℃ for 6 h. With the increase of $Dy^{3+}$ doping concentration, the main diffraction peak (420) shifted to a small angle. Under $\lambda_{em}$ = 583 nm, the absorptions of $Ce^{3+}$ and $Dy^{3+}$ co-doped samples at 342 nm were decreased than that of only $Ce^{3+}$ doped sample, and the absorptions at 351 nm significantly enhanced compared with that of only $Dy^{3+}$ doped sample. Under 351 nm excitation, with the increase of $Dy^{3+}$ doping

**收稿日期：** 2019-10-07；**修订日期：** 2019-10-23
**基金项目：** 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2017D01A60)资助项目
Supported by Natural Science Foundation of Xinjiang(2017D01A60)

concentration, the emission intensities at 526 nm decreased for $Dy^{3+}$ and $Ce^{3+}$ co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ samples, but the emission intensities at 583 nm first increased and then decreased, which indicated that under the excitation of 351 nm, part of the energy transfer from $Ce^{3+}$ to $Dy^{3+}$ existed. Under 465 nm excitation, $Ce^{3+}$ and $Dy^{3+}$ co-doped samples only contained $Ce^{3+}$ emission peak, and with the increase of $Dy^{3+}$ concentration, emissions of $Ce^{3+}$ ions decreased. When the concentration of $Dy^{3+}$ was 3%, the emission intensity of $Dy^{3+}$ reached the maximum, and the energy transfer efficiency of $Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ was 15.7%. Under 405 nm excitation, with the increase of $Dy^{3+}$ concentration, the lifetime of $Ce^{3+}$ decreased for $Ce^{3+}$ and $Dy^{3+}$ co-doped samples. The critical distance of $Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ energy transfer was 3.464 nm, which was the resonance energy transfer of the electric quadrupole-electric quadrupole interaction.

**Key words**: $Dy^{3+}$ and $Ce^{3+}$ co-doped $Y_3Al_5O_{12}$; luminescence properties; energy transfer; energy level lifetime; multipolar interaction

## 1　引　　言

基质材料 $Y_3Al_5O_{12}$ 属于立方晶系，其耐高温，具有良好的化学稳定性和机械性能，适合作为发光材料的基质，稀土离子掺杂后多被用于激光增益材料、闪烁体或者 LED 用荧光材料[1-5]。其中 $Ce^{3+}$ 或 $Dy^{3+}$ 掺杂的 YAG 荧光材料在紫外光激发下产生黄色光或者黄蓝复合光，可以应用于显示和照明等领域，因而 $Ce^{3+}$ 或 $Dy^{3+}$ 掺杂的发光材料备受研究者的广泛关注[6]。Zheng 等[6]采用真空烧结法制备了系列 $(Dy_{0.03}Ce_xY_{0.97-x})_3A1_5O_{12}$ 透明陶瓷，通过 $Dy^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 之间的能量转移，将 YAG 透明陶瓷的发光颜色由白变黄，这将在白色 UV-LED 中具有广阔的应用前景。蒋立朋等[7]通过调节助熔剂、烧结温度和时间等工艺参数，制备出了形貌规则、粒度均匀、发光性能优良的 YAG: $Ce^{3+}$ 荧光粉，研究发现在 1 600 ℃、保温 5 h、以 $BaF_2$ 作为助熔剂的条件下，样品的形貌及发光性能均达到最好。曹秀清等[8]利用光学浮区炉分别生长出 YAG、YAG: $Ce^{3+}$、YAG: $Dy^{3+}$ 和 YAG: $Dy^{3+}$, $Ce^{3+}$ 晶体，并对所生长的晶体进行高温退火，研究了不同退火温度、离子掺杂浓度对物相结构、吸收光谱、发射光谱和透过率的影响。常树岚[9]采用高温固相法制备白蓝双发射的 $Cd_{0.5}$-$Zn_{0.5}B_4O_7$: $Dy^{3+}$, $Ce^{3+}$ 系列发光材料，认为可能存在 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 的双向能量传递。张威等[10]使用溶胶凝胶法制备 Dy: YAG 粉体及陶瓷，发现柠檬酸与硝酸根离子的量比 $\gamma$ 对于燃烧反应过程和粉体的性能有重要影响，并研究了热处理温度、保温时间对物相转变、微结构及陶瓷的最佳烧结条件的影响。崔三川等[11]将玻璃粉与 YAG: $Ce^{3+}$ 荧光粉均匀混合，利用二次熔融制得 YAG: $Ce^{3+}$ 块体荧光玻璃陶瓷，通过对不同熔融温度、不同荧光粉浓度和不同厚度的荧光玻璃陶瓷进行发光性能表征，发现了最佳荧光粉掺杂浓度、最佳熔融温度和最佳样品厚度。牟中飞等[12]研究了 $Dy^{3+}$ 离子替代对 $Y_3Al_5O_{12}$: $Ce^{3+}$ 结构和发光性能的影响，发现 $Dy^{3+}$ 替代 $Y^{3+}$ 造成晶格膨胀，$Dy^{3+}$ 替代 $Y^{3+}$ 造成发射峰红移，余辉时间与取代的量成线性关系，$Dy^{3+}$ 的取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。然而，关于添加不同助熔剂合成 $Ce^{3+}$ 和 $Dy^{3+}$ 共掺 YAG 荧光粉，研究不同浓度 $Dy^{3+}$ 掺杂、$Ce^{3+}$ 离子对 $Dy^{3+}$ 的能量传递规律、能级寿命以及离子间相互作用的报道较少，所以本实验以 YAG 作为基质，共掺杂 $Ce^{3+}$ 和 $Dy^{3+}$，在添加助熔剂条件下，采用高温固相法合成荧光粉，研究分析添加不同助熔剂及不同量的 $Dy^{3+}$ 掺杂后，$Ce^{3+}$ 离子对 $Dy^3$ 离子的能量传递、合成样品的荧光寿命以及离子间的相互作用的影响。

## 2　实　　验

本实验采用高温固相法，将原料 $Y_2O_3$ (>99.99%)、$Al_2O_3$ (>99%)、$CeO_2$ (>99.99%)、$Dy_2O_3$ (>99.99%)、$H_2BO_3$ (>99.99%)、$NH_4Cl$ (>99.99%)、LiCl (>99.99%)，以表 1 中化学配比，按照混合原料总质量 1% 加入助熔剂，再添

加少量乙醇混合研磨 30 min,将混合物置于刚玉坩埚内,放入高温管式炉中,在空气中以 480 ℃/h 升温至表 1 中所需要温度煅烧 6 h,获得 YAG: $xCe^{3+}$,$yDy^{3+}$ 系列荧光粉。

**表 1 不同条件煅烧 6 h 合成的 YAG: $xCe^{3+}$,$yDy^{3+}$ 样品**

Tab. 1 YAG: $xCe^{3+}$,$yDy^{3+}$ samples obtained by calcination 6 h

| Sample | $x$/% | $y$/% | Flux agent | $T$/℃ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | / | 1 650 |
| 2 | 1 | 0 | $NH_4Cl$ | 1 450 |
| 3 | 1 | 0 | LiCl | 1 450 |
| 4 | 1 | 0 | $H_3BO_3$ | 1 450 |
| 5 | 1 | 1 | $H_3BO_3$ | 1 450 |
| 6 | 1 | 3 | $H_3BO_3$ | 1 450 |
| 7 | 1 | 5 | $H_3BO_3$ | 1 450 |
| 8 | 1 | 7 | $H_3BO_3$ | 1 450 |
| 9 | 1 | 9 | $H_3BO_3$ | 1 450 |
| 10 | 0 | 5 | $H_3BO_3$ | 1 450 |

利用 X 射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津)对获得粉体进行物相结构分析(条件:Cu Kα1 辐射 $\lambda$ = 0.154 178 nm,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描范围:20° ~ 80°,速度为 5(°)/min)。采用荧光光谱仪(FSL920,Edinburgh),使用 450 W 氙灯作激发光源,测试合成粉体的光致发光光谱。通过 laser 405 nm 激发光源测试样品荧光衰减曲线,使用 TCSPC 单光子计数测量样品的寿命。测量环境温度为室温,所有仪器在使用前都矫正。

## 3 结果与讨论

### 3.1 粉体的晶体结构

实验中采用高温固相法在 1 650 ℃煅烧 6 h 合成的 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 为 1 号样品,其 XRD 衍射峰位置与标准卡片完全吻合,且无其他杂峰。分别添加 1%(质量百分比)的 $NH_4Cl$、LiCl、$H_3BO_3$ 助熔剂合成的 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 为 2 ~ 4 号样品,其 XRD 图谱如图 1 所示。结果发现,添加 1% $NH_4Cl$、1% LiCl 的 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 粉体出现少量较弱的杂峰,对应 $YAlO_3$、$Al_2O_3$ 和 $Y_2O_3$ 的衍射峰分别在图中标出;$YAlO_3$ 是 YAG 成相过程的中间相,$Al_2O_3$ 和 $Y_2O_3$ 是还未完全成相的析出。添加 1% $H_3BO_3$ 的 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 样品,其所有衍射峰的位置与 $Y_3Al_5O_{12}$ 的标准卡片 PDF#73-1370 一致,没有出现杂峰。1 450 ℃煅烧条件下,添加了 1% $H_3BO_3$ 的 YAG: 5% $Dy^{3+}$ 样品,其衍射峰的位置与 YAG 的标准卡片 PDF#73-1370 一致,也没有出现杂峰。这说明同一条件下,3 种助熔剂比较,$H_3BO_3$ 不但可以降低 YAG 晶体结晶的温度,而且可以阻止中间相 $YAlO_3$ 的形成,添加 $H_3BO_3$ 及 $Dy^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 离子没有改变 YAG 基质的晶体立方相结构。

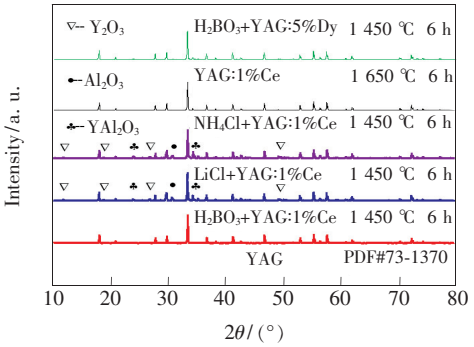


图 1 添加不同助溶剂 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 和 YAG: 5% $Dy^{3+}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of YAG: 1% $Ce^{3+}$ and YAG: 5% $Dy^{3+}$ samples with different cosolvents

5 ~ 9 号粉体的 XRD 图谱如图 2 所示。5 ~ 9 号样品衍射峰的位置与 $Y_3Al_5O_{12}$ 的标准卡片 PDF #73-1370 基本一致,没有出现其他杂峰。但随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加,放大后的(420)的主衍射峰向小角度发生微小偏移,且 $Dy^{3+}$ 浓度越大,衍射峰向小角度偏移越明显。由于 $Y^{3+}$ 的离子半径 $R_{CN=8}$ = 0.101 9 nm(CN 是配位数),$Ce^{3+}$ 离子半径 $R_{CN=8}$ = 0.114 3 nm,相对价态相同时 $Dy^{3+}$($R_{CN=8}$ = 0.105 2 nm)的离子半径更接近 $Y^{3+}$,当 $Ce^{3+}$ 和 $Dy^{3+}$ 离子共掺杂时,$Dy^{3+}$ 离子进入晶格更易于取代 $Y^{3+}$

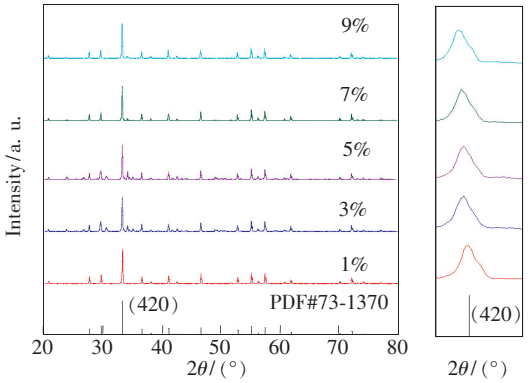


图 2 $(Ce_{0.01}Y_{0.99-y}Dy_y)_3Al_5O_{12}$($y$ = 1%,3%,5%,7%,9%)样品的 XRD 图谱

Fig. 2 X ray diffraction patterns of $(Ce_{0.01}Y_{0.99-y}Dy_y)_3Al_5O_{12}$ ($y$ = 1%, 3%, 5%, 7%, 9%) samples

格位。$Ce^{3+}$ 和 $Dy^{3+}$ 离子取代半径稍小的 $Y^{3+}$ 时，导致晶格体积膨胀，晶格常数会增大，此时晶格间距 $d$ 增大，根据晶体衍射的布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$，在入射波长 $\lambda$ 和衍射级数 $n$ 不变的情况下，衍射角会减小，所以 $\theta$ 将向小角度偏移。这说明随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，样品的衍射峰会整体向小角度稍有偏移，但主晶相不变。

### 3.2　激发谱和发射谱

图 3 是 1 450 ℃ 煅烧 6 h 添加原料总质量 1% 的 $H_3BO_3$ 合成 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 以及 YAG: 5% $Dy^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱。在 536 nm 的监测波长下，YAG: 1% $Ce^{3+}$ 激发光谱峰值分别位于 342 nm 和 465 nm，它们归因于 $Ce^{3+}$ 的 4f→5d 跃迁。用 465 nm 激发，YAG: 1% $Ce^{3+}$ 发射光谱中 $Ce^{3+}$ 特征发射宽峰位于 536 nm，其源于 5d→$^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 能级跃迁。

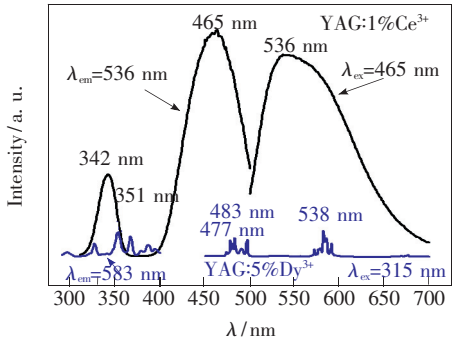


图 3　YAG: 1% $Ce^{3+}$ 及 YAG: 5% $Dy^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱

Fig. 3　Excitation and emission spectra of YAG: 1% $Ce^{3+}$ and YAG: 5% $Dy^{3+}$

在 583 nm 监测下，YAG: 5% $Dy^{3+}$ 的激发光谱包含位于 294，325，351，365，379，386，388 nm 的激发峰，它们分别归属于 $^6H_{15/2}\rightarrow{}^4D_{7/2}$、$^6H_{15/2}\rightarrow{}^6P_{3/2}$、$^6H_{15/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$、$^6H_{15/2}\rightarrow{}^6P_{5/2}$、$^6H_{15/2}\rightarrow{}^6P_{3/2}$、$^6H_{15/2}\rightarrow{}^4K_{17/2}$ 和 $^6H_{15/2}\rightarrow{}^4M_{21/2}$ 能级跃迁，351 nm 激发下的发射光谱峰值位于 483 nm 和 583 nm，它是来源于 $Dy^{3+}$ 的 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 能级跃迁[10]。

图 3 为 YAG: 5% $Dy^{3+}$ 和 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 样品激发和发射谱的比较，明显可以看出在 300 ~ 360 nm 范围，单掺 $Ce^{3+}$ 与单掺 $Dy^{3+}$ 样品的激发峰范围有重叠，且 $Dy^{3+}$ 在 460 ~ 500 nm 范围的发射峰和 $Ce^{3+}$ 在 465 nm 附近的激发峰位置有重叠。

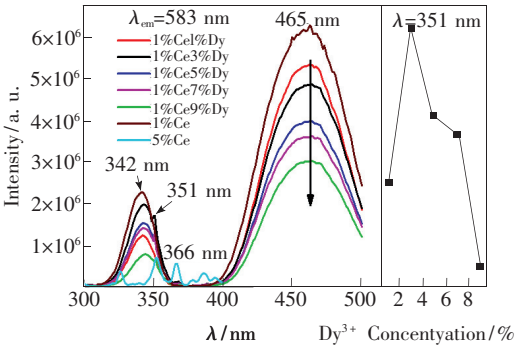


图 4　样品 4 ~ 10 的激发光谱

Fig. 4　Excitation spectra of sample 4 – 10

为了进一步研究 YAG 基质材料中 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 的能量传递情况，在 583 nm 监测下分析 4 ~ 10 号样品的激发光谱，如图 4 所示。与单掺 1% $Ce^{3+}$ 样品比较，单掺 5% $Dy^{3+}$ 样品的激发强度非常弱。相比单掺 $Ce^{3+}$ 样品，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品在 342 nm 处（$Ce^{3+}$ 的激发峰）的吸收均减弱，且 $Ce^{3+}$ 在 465 nm 处吸收逐渐减弱，这说明 $Dy^{3+}$ 掺入引起了 $Ce^{3+}$ 吸收减弱。同时，与单掺 5% $Dy^{3+}$ 样品比较，$(Ce_{0.01}Dy_{0.05}Y_{0.94})_3A1_5O_{12}$ 在 351 nm 处 $Dy^{3+}$ 的激发明显增强，这说明 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺杂样品中，存在 $Ce^{3+}$ 向 $Dy^{3+}$ 的能量传递。

根据文献[9]，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 在基质中可能会出现能量双向传递，这取决于激发波长，当体系存在两种发光中心时，会存在不同的能量传递过程，当激发波长不同时，主要的跃迁发射和发光中心会不同，文献[9]中，小于 350 nm 激发下，复合体系中主要是 $Dy^{3+}$ 的跃迁发射，激发波长大于 355 nm 时，主要是 $Ce^{3+}$ 的跃迁发射。比较 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺的 5 ~ 9 号样品，342 nm 处是 $Ce^{3+}$ 的激发峰，351 nm 和 366 nm 是 $Dy^{3+}$ 的激发峰，这几处的激发强度均先增加后减弱，且 351 nm 与 342 nm 处的激发峰强度比值为 0.78，0.88，0.86，0.84，0.73。这表明激发态的 $Ce^{3+}$ 有向 $Dy^{3+}$ 传递部分能量，让更多 $Dy^{3+}$ 处于激发态，从而 $Dy^{3+}$ 的激发强度先增大，当 $Dy^{3+}$ 浓度达到 3% 时，$Dy^{3+}$ 获得最强激发，当 $Dy^{3+}$ 浓度过量时，离子间的能量交叉弛豫几率增加，引起 $Dy^{3+}$ 激发减弱。

4 ~ 10 号样品的发射光谱（351 nm 激发下）如图 5 所示。与单掺 $Dy^{3+}$ 样品比较，在 351 nm 的激发下，5 ~ 10 号样品的发射光谱除了观察到 $Ce^{3+}$ 的 530 nm 处特征发射宽峰（5d→$^2F_{5/2}$，$^2F_{7/2}$）外，还观察到 $Dy^{3+}$ 的发射特征峰 583 nm（$^4F_{9/2}\rightarrow$

$^6H_{13/2}$),其与 $Ce^{3+}$ 的宽发射峰发生叠加,且 5 ~ 9 号样品中 $Dy^{3+}$ 的发光均比单掺杂 $Dy^{3+}$ 样品发光要强。随着 $Dy^{3+}$ 离子掺杂浓度增加,共掺杂样品 5 ~ 9 中的 $Ce^{3+}$ 光强逐渐减小,$Dy^{3+}$ 发光相对强度先增大后减弱,在 $Dy^{3+}$ 离子浓度为 3% 时,$Dy^{3+}$ 在 583 nm 附近的特征发光强度达到最大。造成以上结果的原因是:5 ~ 10 号样品在 351 nm 激发过程中,激发能量较高的 $Ce^{3+}$ 向 $Dy^{3+}$ 离子传递了部分能量,导致处于激发态的 $Ce^{3+}$ 离子减少,被激发的 $Dy^{3+}$ 离子数量增加,在退激发过程中,$Ce^{3+}$ 的发射强度降低,同时,$Dy^{3+}$ 在 583 nm 处的发射强度呈现先增大后减弱趋势。当掺杂 $Dy^{3+}$ 离子浓度超过 3% 时,过量的离子间产生交叉弛豫,发生浓度猝灭,发光减弱。当使用 465 nm 激发时,只观察到 5 ~ 9 号样品 536 nm 处 $Ce^{3+}$ 的宽发射峰,其光强逐渐减弱,没有观察到 $Dy^{3+}$ 的发射,说明 465 nm 波长只能让 $Ce^{3+}$ 获得有效激发,当掺入的 $Dy^{3+}$ 浓度增加时,离子间的交叉弛豫几率增加,$Ce^{3+}$ 的发光减弱。相比较,351 nm 比 465 nm 激发下,获得同一样品的 $Ce^{3+}$ 发光要更强。

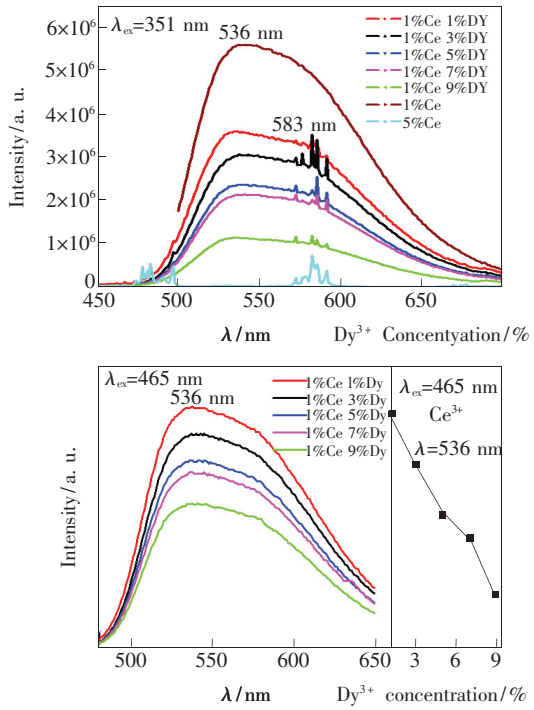


图 5 样品 5 ~ 10 的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of sample 5 – 10

### 3.3 能级寿命

在 405 nm 激发下并在 536 nm 监测时可以得到 $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3Al_5O_{12}$ ($y$ = 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%) 样品中 $Ce^{3+}$ 的 $^5D_2 \rightarrow {}^4F_{5/2}$ 荧光衰减曲线,如图 6 所示。对这些曲线采用双指数衰减方程进行拟合[13]:

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \tag{1}$$

其中,$I$ 为任意时间的荧光强度,$A_1$ 和 $A_2$ 为拟合参数,$\tau_1$ 和 $\tau_2$ 为指数分量的衰减时间,其中 $\tau_1$ 为快衰减时间,$\tau_2$ 为慢衰减时间[13]。

由平均寿命计算公式[14]计算得到不同浓度 $Dy^{3+}$ 掺杂样品中 $Ce^{3+}$ 的荧光寿命:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}. \tag{2}$$

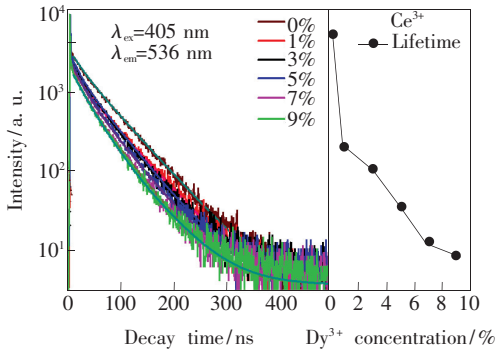


图 6 $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3Al_5O_{12}$ 中 $Ce^{3+}$ 和 $Dy^{3+}$ 能级衰减曲线及寿命

Fig. 6 Decay curves and lifetimes of $Ce^{3+}$ and $Dy^{3+}$ of $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3Al_5O_{12}$ sample

通过双指数函数拟合,获得 $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3Al_5O_{12}$ ($y$ = 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%) 样品中 $Ce^{3+}$ 的荧光寿命依次为 54.71, 53.15, 46.13, 44.42, 42.99, 42.89 ns。随着 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度的增加,$Ce^{3+}$ 寿命减小,这表明 $Ce^{3+}$ 将部分能量传递给了 $Dy^{3+}$,所以 $Ce^{3+}$ 寿命减小。$Dy^{3+}$ 掺杂浓度的增加也会导致更多的无辐射弛豫中心产生,引起 $Ce^{3+}$ 寿命减小。

通过 $\eta = 1 - \frac{\tau_S}{\tau_0}$[15] 可计算 $Ce^{3+}$ 向 $Dy^{3+}$ 的能量传递效率 $\eta$,其中 $\tau_0$ 与 $\tau_S$ 代表 $Ce^{3+}$ 单掺以及 $Ce^{3+}$ 和 $Dy^{3+}$ 共掺样品中 $Ce^{3+}$ 的寿命。在 $(Ce_{0.01}Y_{0.99-y}Dy_y)_3Al_5O_{12}$ ($y$ = 1%, 3%, 5%, 7%, 9%) 样品中,随着 $Dy^{3+}$ 离子掺杂浓度增加,$Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ 的能量传递效率 $\eta$ 分别为 2.86%、15.70%、18.80%、21.41%、21.63%。虽然 9% 的 $Dy^{3+}$ 离子掺入获得能量传递效率最高,但是此时浓度增大引起的

发光猝灭效应占据主导，总体表现为发光减弱。

### 3.4　离子间相互作用

稀土离子间能量传递机制主要是通过交换作用和电多极相互作用这两种方式进行[16-17]。交换相互作用通常发生在禁带跃迁中，一般敏化剂和激活剂之间的临界距离小于 0.5 nm[16]。如果是交换相互作用，临界距离 $R_C$ 的值取决于浓度猝灭，其范围为 0.4 ~ 0.8 nm[16-17]。因此，根据 Blasse 公式[18]：

$$R_C = 2\left(\frac{3V}{4\pi X_C N}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{3}$$

计算出样品中 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 的临界距离 $R_C$。其中，$X_C$ 是 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中 $Dy^{3+}$ 的临界浓度，为 3%；$N$ 是一个晶胞中能被 $Ce^{3+}$ 和 $Dy^3$ 占据的 Y 的格位数目；$V$ 是晶胞体积。对于 $Y_3A1_5O_{12}$ 基质，$V = 1.728\ nm^3$，$N = 8$，可计算出能量传递的临界距离 $R_C = 3.464$ nm。很明显 3.464 nm 远大于 0.8 nm，这表明 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 之间的能量传递是通过多极相互作用而不是交换相互作用。基于 Dexter 多极相互作用能量传递表达式和 Reisfeld 近似[19]：

$$\frac{\eta_0}{\eta} \propto C^{\frac{n}{3}}, \tag{4}$$

其中 $\eta_0$ 和 $\eta$ 分别为未掺杂及掺杂 $Ce^{3+}$ 离子时荧光粉的量子效率，$C$ 为 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度之和，$n$ 为多极相互作用的特征系数，其中 $n = 6$ 为偶极-偶极相互作用，$n = 8$ 为偶极-四极相互作用，$n = 10$ 为四极-四极相互作用。通过 $Ce^{3+}$ 的相对发光强度 $\frac{I_{S_0}}{I_S}$ 来近似 $\frac{\eta_0}{\eta}$[20]。单掺 $Ce^{3+}$ 的发射强度用 $I_{S_0}$ 表示，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺时 $Ce^{3+}$ 的发射强度用 $I_S$ 表示。

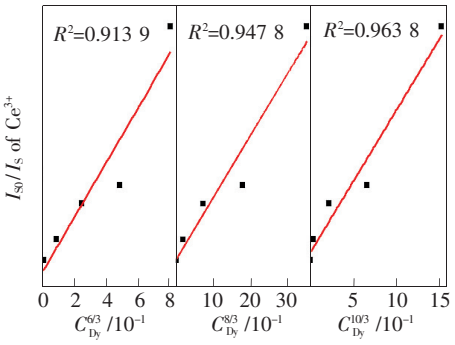


图 7　$(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3A1_5O_{12}$ 中的 $Ce^{3+}$ 的 $I_{S_0}/I_S$ 与 $C_{Dy}^{6/3}$、$C_{Dy}^{8/3}$ 和 $C_{Dy}^{10/3}$ 关系曲线。

Fig. 7　Dependence $I_{S_0}/I_S$ of $Ce^{3+}$ on $C_{Dy}^{6/3}$, $C_{Dy}^{8/3}$ and $C_{Dy}^{10/3}$ in $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3A1_5O_{12}$ samples.

绘制 $\frac{I_0}{I} \propto C^{\frac{n}{3}}$ 关系图，如图 7 所示，$R$ 为相关系数，直线为拟合后的线性关系。用 $n = 6, 8, 10$ 进行拟合，计算得到 $R^2$ 分别为 0.913 9，0.947 8，0.963 8。当 $n = 10$ 时拟合结果最好，这说明 $Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 之间的能量传递属于电四极-电四极多极相互作用。

## 4　结　　论

采用高温固相法制备了 YAG：5% $Dy^{3+}$ 及 $(Ce_{0.01}Dy_yY_{0.99-y})_3A1_5O_{12}$（$y$ = 0%，1%，3%，5%，7%，9%）荧光粉。XRD 图谱显示，$NH_4Cl$、LiCl、$H_3BO_3$ 3 种助熔剂比较，添加 $H_3BO_3$ 可有效降低 YAG 晶体结晶的温度，阻止中间相 $YAlO_3$ 的形成。$H_3BO_3$ 做助熔剂在 1 450 ℃煅烧 6 h 制备的 $Dy^{3+}$ 和 $Ce^{3+}$ 掺杂 $Y_3Al_5O_{12}$ 荧光粉具有单一 YAG 立方相结构，且随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，(420) 衍射峰逐渐向小角度偏移。在 583 nm 监测下，与单掺 $Ce^{3+}$ 样品比较，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品在 342 nm 处的吸收减弱，与单掺 $Dy^{3+}$ 样品比较，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品在 351 nm 处 $Dy^{3+}$ 的吸收明显增强。351 nm 激发下，随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中 $Ce^{3+}$ 在 526 nm 处的发射强度逐渐减小，而在 583 nm 处的发射先增强后减弱，这说明 351 nm 激发下，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中存在 $Ce^{3+}$ 向 $Dy^{3+}$ 的部分能量传递。465 nm 激发下，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺杂样品只出现 $Ce^{3+}$ 的发射峰，随 $Dy^{3+}$ 浓度增加，$Ce^{3+}$ 发光减弱。当 $Dy^{3+}$ 离子浓度为 3% 时，$Ce^{3+}$ 与 $Dy^{3+}$ 共掺样品中 $Dy^{3+}$ 相对光强达到最大，此时 $Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ 能量传递效率为 15.7%。405 nm 激发下，随 $Dy^{3+}$ 掺杂浓度增加，合成粉体中 $Ce^{3+}$ 的寿命逐渐减小。经计算，$Ce^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ 能量传递临界距离为 3.464 nm，为电四极-电四极电多级相互作用的共振能量传递。

## 参 考 文 献:


[1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274-1278.

[2] 潘裕柏, 李江, 姜本学. 先进光功能透明陶瓷 [M]. 北京: 科学出版社, 2013: 6.
PANY B, LI J, JIANG B X. *Advanced Light Functional Transparent Ceramics* [M]. Beijing: Science Press, 2013: 6. (in Chinese)

[3] ALMESSIERE M A, UNAL B, BAYKAL A. Dielectric and microstructural properties of YAG: $Dy^{3+}$ ceramics [J]. *J. Rare Earths*, 2018, 36(12): 1310-1318.

[4] QUE M D, QUE W X, ZHOU T, *et al.*. Photoluminescence and energy transfer of YAG: $Ce^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Bi^{3+}$ [J]. *J. Adv. Dielectrics*, 2016, 6(4): 1650029-1-6.

[5] 华有杰, 马红萍, 张驰, 等. 用于白光 LED 的规则球形 YAG: $Ce^{3+}$ 荧光粉制备及封装性能研究 [J]. 发光学报, 2013, 34(4): 427-432.
HUA Y J, MA H P, ZHANG C, *et al.*. Synthesis and packaging performance of regular spherical YAG: $Ce^{3+}$ phosphors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(4): 427-432. (in English)

[6] ZHENG R L, LUO D W, YUAN Y, *et al.*. $Dy^{3+}/Ce^{3+}$ codoped YAG transparent ceramics for single-composition tunable white-light phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, 98(10): 3231-3235.

[7] 蒋立朋, 肖雨, 李宁, 等. YAG: $Ce^{3+}$ 荧光粉的制备工艺及发光性能研究 [J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2017, 40(5): 82-86.
JIANG L P, XIAO Y, LI N, *et al.*. Research on preparation technique and luminescent properties of YAG: $Ce^{3+}$ phosphors [J]. *J. Changchun Univ. Sci. Technol.* (*Nat. Sci. Ed.*), 2017, 40(5): 82-86. (in Chinese)

[8] 曹秀清. 稀土离子(Dy, Ce)掺杂钇铝石榴石(YAG)晶体的制备及其光学性能研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2017.
CAO X Q. *The Prepa and Optical Properties of Rare Earth Ions Dysprosium and Cerium Doped Yttrium Aluminum Garnet crystals* [D]. Nanning: Guangxi University, 2017. (in Chinese)

[9] 常树岚, 祝天起. Ce 和 Dy 在 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}B_4O_7$ 中的发光特性及能量双向传递 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(2): 247-250.
CHANG S L, ZHU T Q. Luminescence characteristics and two-way energy transfer of Ce and Dy in $Cd_{0.5}Zn_{0.5}B_4O_7$ [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2008, 29(2): 247-250. (in Chinese)

[10] 张威. 掺镝钇铝石榴石(Dy: YAG)陶瓷的 SPS 制备研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
ZHANG W. *Study on Dy: YAG Ceramic Prepared by Spark Plasma Sintering* [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015. (in Chinese)

[11] 崔三川, 陈国华, 姚乐琪, 等. 白光 LED 用新型 YAG: Ce 玻璃陶瓷的制备与发光性能 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(9): 1889-1895.
CUI S C, CHEN G H, YAO L Q, *et al.*. Preparation and luminescent properties of new Ce: YAG glass ceramics for white LED applications [J]. *Chin. J. Nonferr. Met.*, 2017, 27(9): 1889-1895. (in Chinese)

[12] 牟中飞, 胡义华, 王银海, 等. $Dy^{3+}$ 离子替代对 $Y_3Al_5O_{12}$: $Ce^{3+}$ 结构和发光性能的影响 [J]. 光学学报, 2011, 31(2): 0216007-1-7.
MU Z F, HU Y H, WANG Y H, *et al.*. Effect of substitution of $Dy^{3+}$ on structure and luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}$: $Ce^{3+}$ [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2011, 31(2): 0216007-1-7. (in Chinese)

[13] WANG J, ZHANG H R, LIU Y L, *et al.*. Insights into luminescence quenching and detecting trap distribution in $Ba_2Si_5N_8$: $Eu^{2+}$ phosphor with comprehensive considerations of temperature-dependent luminescence behaviors [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2015, 3(37): 9572-9579.

[14] XIA Z G, MIAO S H, CHEN M Y, *et al.*. Structure, crystallographic sites, and tunable luminescence properties of $Eu^{2+}$ and $Ce^{3+}/Li^{+}$-activated $Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO_4$ phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(16): 7684-7691.

[15] PAULOSE P I, JOSE G, THOMAS V, *et al.*. Sensitized fluorescence of $Ce^{3+}/Mn^{2+}$ system in phosphate glass [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64(5): 841-846.

[16] 苏小娜, 万英, 周芷萱, 等. $Na_2CaSiO_4$: $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$ 荧光粉的发光特性和能量传递 [J]. 物理学报, 2017, 66(23): 230701-1-7.

SU X N, WAN Y, ZHOU Z X, *et al.*. Luminescence properties and energy transfer of $Na_2CaSiO_4$: $Sm^{3+}$, $Eu^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2017, 66(23): 230701-1-7. (in Chinese)

[17] DING J Y, YOU H P, WANG Y C, *et al.*. Site occupation and energy transfer of $Ce^{3+}$-activated lithium nitridosilicate $Li_2SrSi_2N_4$ with broad-yellow-light-emitting property and excellent thermal stability [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2018, 6(13): 3435-3444.

[18] GUO Y, PARK S H, CHOI B C, *et al.*. Blue shift behavior of $Eu^{2+}$ emission in eulytite-type $Sr_3La(PO4)_3$ phosphor based on the release of adjacent $Eu^{3+}$-induced stress [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 742: 159-164.

[19] PAULOSE P I, JOSE G, THOMAS V, *et al.*. Sensitized fluorescence of $Ce^{3+}/Mn^{2+}$ system in phosphate glass [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64(5): 841-846.

[20] XIE W, MO Y W, ZOU C W, *et al.*. Broad color tuning and $Eu^{3+}$-related photoemission enhancement *via* controllable energy transfer in the $La_2MgGeO_6$: $Eu^{3+}$, $Bi^{3+}$ phosphor [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2018, 5(5): 1076-1084.

**王林香**(1979 - ), 女, 甘肃秦安人, 博士, 副教授, 2010 年于中国科学技术大学获得博士学位, 主要从事纳米发光材料的研究.
E-mail: wanglinxiang23@126.com