

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的余辉和热释光特性 *

牟中飞¹⁾⁽²⁾ 王银海¹⁾ 胡义华^{1)†} 吴浩怡¹⁾ 邓柳咏¹⁾ 谢伟¹⁾ 符楚君¹⁾ 廖臣兴¹⁾

1)(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

2)(广东工业大学实验教学部, 广州 510006)

(2010年1月12日收到; 2010年3月4日收到修改稿)

高温固相法合成了 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 样品, 研究了样品的结构、光致发光和热释发光性质。X 射线衍射分析结果表明合成样品为 YAG 纯相, 稀土离子的少量掺杂不改变基质 YAG 的结构。荧光光谱测试表明在高温空气气氛下 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.05}^{4+}$ 制备过程中存在 Ce^{4+} 的自还原现象, 一部分 Ce^{4+} 被自还原为 Ce^{3+} , 导致 531 nm 黄光宽带发射。弱还原气氛下制备的 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.05}^{3+}$ 在紫外光照射后具有黄色长余辉, 余辉时间长达 35 min。热释光测试表明在 Ce^{3+} 掺杂的 YAG 样品中存在热释发光, 在弱还原气氛下制备的样品 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.05}^{3+}$ 的热释光随温度变化曲线上有 112 °C 和 256 °C 两个明显的热释光峰; 而在空气气氛下制备的样品 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.05}^{4+}$ 的热释光随温度变化曲线上只有 128 °C 一个明显的热释光峰。通过对比研究, 热释发光主要来源于 YAG 基质中缺陷能级所陷阱的 Ce^{3+} 。

关键词: 长余辉, 高温热释光, 缺陷

PACS: 32.50.+d, 78.60.Kn, 71.55.-i

1. 引言

上个世纪 70 年代, Ce^{3+} 激活的 YAG 晶体被研究成功, 当时的主要应用领域是飞点扫描仪。90 年代, 人们发现发黄光的 YAG: Ce^{3+} 荧光粉与蓝光发光二极管(LED)搭配形成的白光可以用来照明, 是一种非常有前景的无污染的绿色固体普通照明光源, 引起了国内外科研机构的高度重视。它是利用蓝光 LED 照射荧光粉产生与蓝光互补的黄光, 再利用补色原理将蓝光和黄光予以混合, 产生白光。之后的十余年时间里, 人们对 YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉进行了大量的研究, 取得了显著成果。Pan 等^[1,2] 采用高温固相法, 重碳酸铵共沉淀法、柠檬酸溶胶凝胶法以及尿素燃烧法等多种制备工艺合成了 YAG: Ce^{3+} , 并系统研究了固相法所用助熔剂类型、反应气氛、激活剂浓度、烧结时间、烧结温度、重复烧结, 燃烧法所用的尿素的量等因素对于发光强度和发光带位置的影响。Ho 等^[3] 在 YAG: Ce^{3+} 中共掺入 Pr^{3+} 和 Tb^{3+} , 证实 Pr^{3+} 的加入, 增加了 YAG: Ce^{3+} 荧光粉发射光谱中的红色成分; 而 Tb^{3+} 的加入, 使发

射光谱红移。Kong 等^[4] 研究了 YAG: Ce^{3+} 荧光粉中, 用 La^{3+} 和 Gd^{3+} 逐渐取代基质中的 Y^{3+} 对发射光谱的影响, 发现此种取代可以使光谱红移, 但发光强度显著下降。Xia 等^[5] 和 Fadlalla 等^[6] 用溶胶凝胶法, Vladimir 等^[7] 用共沉淀法合成了颗粒直径约 40 nm 或更小的 YAG: Ce^{3+} 荧光粉, 并研究了它们的性质。

由于 YAG: Ce^{3+} 荧光粉与蓝光 LED 搭配可以形成白光光源, 人们对于 YAG: Ce^{3+} 荧光粉的研究主要集中在制备工艺、掺杂改性、显色性、亮度、粒径控制等方面, 以满足于实际生产的需要, 但对于这种荧光粉是否具有长余辉性质考虑很少。本文中我们采用高温固相法合成了 YAG: Ce^{3+} 荧光粉, 研究了样品的结构、光致发光和热释发光性质, 结果表明其具备较好的长余辉发光性质, 并采用余辉衰减曲线和热释光测试技术对其余辉和热释发光性质进行了研究, 分析了余辉和热释发光的形成机理和来源, 得出了一些有意义的结论。这些结论为使用 YAG: Ce^{3+} 制备较高温度下的长余辉发光材料和辐射剂量测试材料, 以及扩展白光光源应用范围等方面提供有益的理论指导。

* 国家自然科学基金(批准号: 20871033, 21071034)资助的课题。

† 通讯联系人。E-mail: huyh@gdut.edu.cn

2. 实验

2.1. 样品合成

用传统的高温固相法合成了稀土离子掺杂的YAG样品。所用的化学试剂为 Y_2O_3 (>99.99%), Al_2O_3 (>99%), CeO_2 (>99.99%)。初始材料中加入10 mol%的 H_3BO_3 作为助熔剂。初始材料经电子天平按照样品的化学计量比准确称量后用玛瑙研钵研磨2 h以使其混合均匀。研磨后的粉体放入高温管式炉中缓慢升温(300 °C/h)至1545 °C保温4 h后退火。在弱还原气氛(5% H_2 +95% N_2)下合成样品 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.05}^{3+}$;作为对比,在空气气氛下合成样品 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.05}^{4+}$ 和无掺杂 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。为了叙述简便,将上述3个样品分别简称为YAG-Ce-R,YAG-Ce-O和YAG-P。

2.2. 性能测试

采用MSAL-XD-2型X射线粉末衍射仪对所得样品进行物相结构分析, $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),管压36 kV,管流20 mA,扫描间隔10°—70°。采用Hitachi F-7000荧光光谱仪测试样品发射光谱、激发光谱和余辉衰减曲线,电压400 V。采用FJ-427SA1型微机热释光剂量计(北京核仪器厂制造,中国)读出器测试样品的热释光随温度变化曲线,采用1 °C/s的升温速率,在30至400 °C的温度范围内对样品进行热释光检测。进行余辉衰减曲线和热释光随温度变化曲线测量前,将样品用功率15 W,发光峰值波长254 nm的紫外灯照射5 min。除热释光随温度变化曲线测试外,所有的测试均在室温下进行。

3. 结果和分析

3.1. 结构分析

为了分析 Ce^{3+} 对YAG晶相结构的影响,测定了3个样品的X射线衍射(XRD)图谱,如图1所示,自下而上分别对应于样品YAG-Ce-R,YAG-Ce-O和YAG-P的XRD数据。从图中可以看出,3个样品的XRD图谱是一致的,表明它们的晶相结构是相同的。通过与标准衍射卡片对比,3个样品的XRD衍

射峰数据与JCPDS NO. 33-0040卡片数据符合甚好,表明合成样品为纯相YAG,立方晶系,体心结构,属于 $1a3d(230)$ 空间群, Ce^{3+} 的少量掺杂没有改变基质材料YAG的晶相。

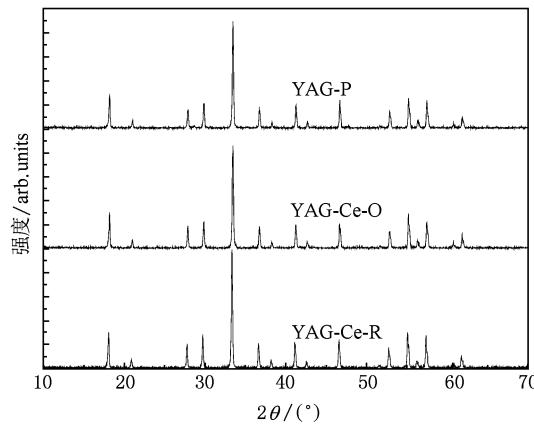


图1 样品的XRD图谱

3.2. 激发光谱和发射光谱

采用Hitachi F-7000荧光光谱仪,测试了样品YAG-Ce-R和YAG-Ce-O的激发和发射光谱,如图2所示。从图中我们可以看到,在弱还原气氛下制备的样品YAG-Ce-R,在峰值波长分别为341 nm和455 nm的宽带激发下,可以获得峰值波长531 nm的宽带发射。显然,531 nm宽带发射来源于 Ce^{3+} 在YAG中的能级跃迁。从图中看,此宽带发射峰不是左右对称的。我们知道 Ce^{3+} 的基态由两个能量差约为2000 cm⁻¹的能级组成,因此由离子最低的5d Stark能级向基态的荧光发射实际上由两个发光峰组成,分别对应于 $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ 和 $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁。实验观察到发射光谱呈现出较宽的不对称发射带,是因为 Ce^{3+} 同YAG晶格间具有强的电声子耦合导致两个发光峰部分重叠所致^[8,9]。有趣的是,在空气气氛下制备的样品YAG-Ce-O,在峰值波长分别为340 nm和459 nm的宽带激发下,也可以获得峰值波长531 nm的宽带发射,与弱还原气氛下所得样品YAG-Ce-R的光谱结构相似。很明显,样品YAG-Ce-O的531 nm发射同样来源于 Ce^{3+} 在YAG中的 $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ 和 $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁。这就表明,虽然样品YAG-Ce-O是以 CeO_2 (其中铈元素的化合价为+4)为原料在空气中烧制的,但其中仍然存在 Ce^{3+} ,也就是说,在YAG-Ce-O的制备过程中存在自还原现象, Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} ,这是在空气气氛下制备的

样品 YAG-Ce-O 具备 531 nm 黄光发射的根源所在。空气气氛下制备的样品的光谱发射强度仅约为弱还原气氛下的 1/3, 表明在空气中制备的样品, 其中的 Ce⁴⁺被还原成 Ce³⁺是不完全的。

高温固相法在空气中制备 Ce 掺杂 YAG 样品制备过程中 Ce⁴⁺的自还原现象, 至今很少见到报道。苏锵等^[10-13]研究了 Eu³⁺在高温空气中部分地自发还原为 Eu²⁺的发生机理, 指出 Eu³⁺不等价取代二价的碱土金属离子(如 Sr²⁺)时, 将产生带电子的空位。当满足一定的条件^[13]时, 即使在高温的空气下合成, 空位上的电子也可使掺入的 Eu³⁺还原成 Eu²⁺。Eu²⁺在碱土金属的铝酸盐或焦硅酸盐中的发光与 Ce³⁺在 YAG 或其他石榴石结构中的发光是类似的, YAG:Ce⁴⁺的高温空气气氛下制备, 完全符合文献[13]中给出的发光中心自发还原的条件, 因此导致部分 Ce⁴⁺被自发地还原成 Ce³⁺。

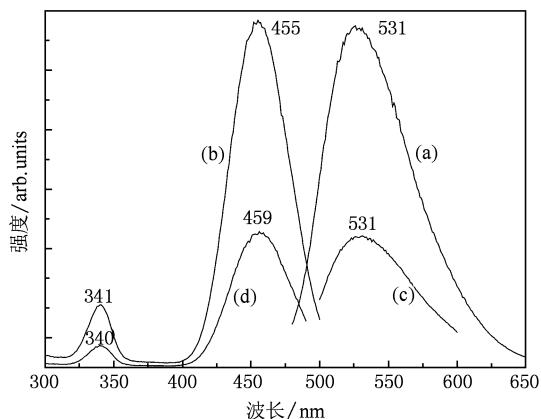


图 2 样品 YAG-Ce-R 和 YAG-Ce-O 的发射光谱和激发光谱
(a) YAG-Ce-R 在 455 nm 激发下的发射光谱; (b) 监测 YAG-Ce-R 在 531 nm 发射的激发光谱; (c) YAG-Ce-O 在 459 nm 激发下的发射光谱; (d) 监测 YAG-Ce-O 在 531 nm 发射的激发光谱

3.3. 余辉衰减曲线

在暗室中将 3 个样品置于峰值波长为 254 nm 的紫外灯下照射 5 min 后关掉紫外灯, 我们发现样品 YAG-Ce-R 具有黄色长余辉, 而空气气氛下制备的 YAG-Ce-O 和 YAG-P 肉眼看不到长余辉现象。在黑暗中持续观察, 直到肉眼看不见时(发光强度约为 0.032 med/m²)为止, YAG-Ce-R 的余辉时间约 35 min。

我们用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪测定了 3 个样品的余辉衰减曲线, 如图 3 所示。从图中我们可以看出, 样品的 YAG-Ce-R 的余辉发光呈指数形式

衰减, 而样品 YAG-Ce-O 和 YAG-P 的余辉曲线近似一条直线。长余辉发光材料的余辉衰减一般由一个初始的快衰减过程和随后的慢衰减过程组成, 因而其余辉衰减曲线一般可以采用双指数衰减函数进行拟合^[14,15]。拟合函数如下:

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

式中 I 表示样品的荧光强度, I_1 和 I_2 是两个和样品初始亮度相关的常数, t 表示时间, τ_1 和 τ_2 分别表示快衰减和慢衰减两个过程的衰减时间。将样品 YAG-Ce-R 的衰减曲线用 ORIGIN 软件进行双指数衰减函数拟合, 所得拟合结果如表 1 所示。表中数据表明 YAG-Ce-R 的余辉衰减由一个快衰减过程和一个慢衰减过程组成, 两个衰减时间常数分别为 8.05 和 47.60。作为比较, 表中引用了其他两种长余辉发光材料的数据, YAG-Ce-R 的两个衰减常数均小于其他两种材料的数据, 表明 YAG-Ce-R 的余辉时间比其他两种材料短。这与实验数据是相符的, Sr_{0.97}Al₂O₄:Eu²⁺_{0.01}, Dy³⁺_{0.02} 和 Sr_{0.97}Al₁₄O₂₅:Eu²⁺_{0.01}, Dy³⁺_{0.02} 的余辉时间均超过 2000 min, 大于 YAG-Ce-R 的 35 min。

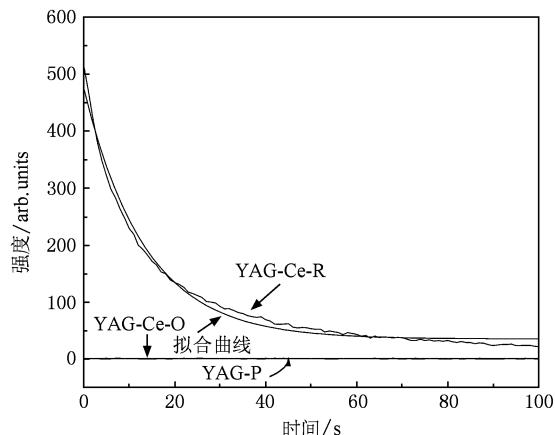


图 3 样品的余辉衰减曲线

表 1 样品的余辉衰减常数

样品	余辉衰减常数(τ)	
	τ_1 /s	τ_2 /s
YAG-Ce-R	8.05	47.60
Sr _{0.97} Al ₂ O ₄ :Eu ²⁺ _{0.01} , Dy ³⁺ _{0.02}	70.67	429.70 ^[16]
Sr _{0.97} Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ _{0.01} , Dy ³⁺ _{0.02}	92.75	1042.16 ^[17]

3.4. 热释光随温度变化曲线

我们知道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即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随温度变化曲线. 图 4 是 3 个样品在功率 15 W, 发光峰值波长 254 nm 的紫外灯下激发 5 min 后马上转移到热释光剂量计读出器并等待 5 min 后测量所得的热释光随温度变化曲线. 从图中可见, 样品 YAG-Ce-R 有 2 个明显的热释光峰, 均位于温度明显高于室温的 112 °C 和 256 °C (为叙述简便, 我们分别称之为低温峰和高温峰), 这表明 YAG-Ce-R 在温度较高 (>100 °C) 时具备强的热释发光性质. 而具备同样的原料配比却在空气气氛下制备的样品 YAG-Ce-O 的热释光随温度变化曲线上只有 1 个明显的热释光峰, 峰值温度 128 °C, 其强度约为 YAG-Ce-R 的低温峰的 1/3, 但峰位比 YAG-Ce-R 向高温方向偏移了 16 °C. 实际上, 从图 4 中我们还可以观察到样品 YAG-Ce-O 的热释光随温度变化曲线在 250 °C 至 350 °C 之间存在一个强度非常弱但仍可觉察的热释光峰. 很明显, YAG-Ce-O 的两个热释光峰与样品 YAG-Ce-R 是类似的. 总体来说, 空气气氛下制备的样品热释发光强度下降, 但低温峰峰位向高温方向移动, 高温峰几乎消失.

热释发光机制十分复杂, 热释发光的强弱除了和基质材料自身的性质有关外, 还对基质中杂质和缺陷的种类及数量十分敏感. 已有文献[19—22]一般认为, 基质材料中存在固有的或者热激发、辐射激发所产生的缺陷, 杂质离子形成的缺陷. 这些缺陷在基质中形成一定浓度和深度的陷阱能级. 一部分发光中心(一般是电子)被从基态激发到激发态以后, 由于缺陷能级的存在, 不能马上回到基态, 而是被陷阱能级所俘获. 激发过的材料如果被加热, 处于陷阱中的电子在外界的热扰动下就有可能获得较高的能量, 摆脱陷阱能级的束缚而回到激发态, 与空穴复合而发光. 从 YAG-Ce-R 和 YAG-Ce-O 的热释光随温度变化曲线来看, 样品 YAG-Ce-R 和 YAG-Ce-O 中均存在两种陷阱能级, 这些陷阱能级主要来源于 Ce 的掺入所形成的缺陷. YAG-Ce-R 中所束缚的电子数目明显多于 YAG-Ce-O, 但是 YAG-Ce-O 中的陷阱能级比 YAG-Ce-R 相对要深一些. 文献报道^[23,24], 热释光随温度变化曲线上峰温位置在 50—110 °C 之间的陷阱能级较适于在室温下长余辉的产生, YAG-Ce-R 的低温峰略高于此区间, 所以其

对应的陷阱能级深度较适宜在室温下长余辉的产生. 而 YAG-Ce-O 和 YAG-Ce-R 的高温峰的温度就明显高于此区间了, 不利于室温下长余辉的产生. 因此, 3 个样品中只有 YAG-Ce-R 在紫外灯照射后可见黄色长余辉.

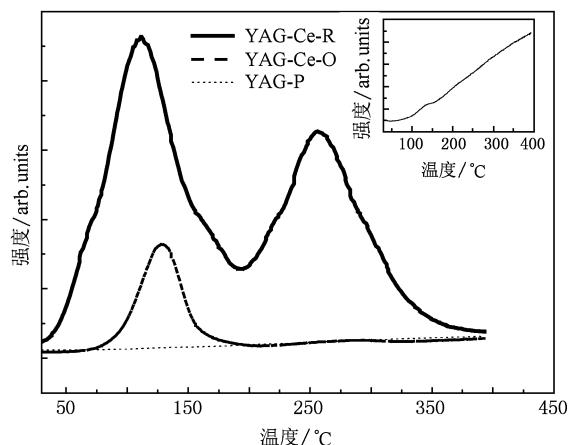


图 4 样品热释光随温度变化曲线

从图 4 中我们可以明显的看出, YAG-Ce-R 和 YAG-Ce-O 均有较明显的热释发光峰且强度较高, 而 YAG-P 的热释发光极微弱. 经过对比不难得出, 样品 YAG-Ce-R 和 YAG-Ce-O 的热释发光主要来源于样品中 Ce^{3+} .

图 4 中放大图给出的是无掺杂样品的热释发光曲线, 虽然发光强度微弱, 我们从其发光曲线上仍可以看到, 排除因为高温所造成背景辐射干扰之外, 样品在 125—135 °C 温度范围之内存在热释发光峰, 这表明即使在无掺杂的 YAG 样品中, 仍然存在热释发光现象, 也进一步证实了无掺杂样品中缺陷和杂质导致的能级陷阱的存在. 文献[7]中指出, 在 YAG 单晶及纳米晶中均存在因 Al^{3+} 和 Y^{3+} 位置交换而导致的反格位缺陷, 这些本征缺陷是纯的 YAG 单晶在强的电磁辐射激发下仍然存在热释发光的主要原因. 实际上, 高温固相法制备的样品由于晶粒粗大和助熔剂的使用, 必然引入杂质和原子空位等所产生的非本征缺陷, 与本征缺陷一起形成陷阱能级, 导致样品 YAG-P 的微弱的热释发光.

综合分析样品的荧光光谱(图 2)、余辉衰减曲线(图 3)及热释光随温度变化曲线(图 4), 我们可以得出, Ce^{3+} 掺杂样品的热释发光主要来源于样品中 Ce^{3+} , Ce^{3+} 最外层的 1 个电子在紫外光的激发下从基态跃迁到能量较高的激发态, 在返回基态的过

程中被基质 YAG 中所存在的缺陷能级俘获。由于能级陷阱较深, 室温下绝大多数被俘获的电子不能获得足够的能量跳出陷阱与基质中的空穴复合发光。但是样品在热释光剂量计中被加热到较高的温度后, 陷阱中被俘电子就可以获得足够的能量跳出陷阱, 与空穴复合而发光。

4. 结 论

用高温固相法制备了 YAG-Ce-O, YAG-Ce-R 和 YAG-P 样品, 经过测试发现: 制备的样品均与 JCPDS 卡片 33-0040 符合, 结构为纯相 YAG, 稀土离子的少量掺杂不改变基质 YAG 的结构。在空气气氛下制备的过程中存在自还原现象, 一部分 Ce⁴⁺ 被自还原为 Ce³⁺, 从而形成 531 nm 黄光发射。自还原发光强度约为弱还原气氛下制备的样品发光强度的 1/3, 说明 Ce⁴⁺ 的自还原并不彻底。

在紫外激发下, 样品 YAG-Ce-O 在黑暗中可见黄色长余辉, 余辉时间长达 35 min。紫外激发后加热, Ce 掺杂样品均存在较强的热释光。因此, Ce 掺杂 YAG 可以用于制作长余辉发光材料和高温且存在紫外辐射的特殊环境中的辐射剂量测量材料, 并有望扩展与蓝光 LED 搭配所形成的白光光源的应用范围。在弱还原气氛下制备的样品 YAG-Ce-R 的热释光随温度变化曲线上有 112 °C 和 256 °C 两个热释光峰; 而在空气气氛下制备的样品 YAG-Ce-O 的热释光随温度变化曲线上只有 128 °C 一个热释光峰。Ce³⁺ 掺杂样品的热释发光明显强于无掺杂样品, 证明 Ce³⁺ 掺杂样品的热释发光主要来源于 Ce³⁺。纯的 YAG 样品在受激后也有热释发光现象, 其根源在于主要由反格位缺陷组成的本征缺陷以及样品合成过程中因杂质和空位所引起的非本征缺陷。Ce³⁺ 的掺入大大增加了样品中的陷阱浓度, 降低了样品中的陷阱深度, 导致样品在紫外激发下的长余辉发光。

- [1] Pan Y X, Wu M M, Su Q 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **106** 251
- [2] Pan Y X, Wu M M, Su Q 2004 *J. Phys. Chem. Solid* **65** 845
- [3] Ho S J, Won B I, Dong C L, Duk, Y J, Shi S K 2007 *J. Lumin.* **126** 371
- [4] Kong L, Gan S C, Hong G Y, Zhang J L 2007 *J. Rare Earth* **25** 692
- [5] Xia G D, Zhou S M, Zhang J J, Xu J 2005 *J. Cryst. Growth* **279** 357
- [6] Fadlalla H. M. H., Tang C C, Wei S Y, Ding X X 2008 *J. Lumin.* **128** 1655
- [7] Vladimir P, Larisa G, Donats M, Tadeusz C 2007 *Radiat. Meas.* **42** 679
- [8] Huang C H, Zhang Q L, Zhou D F, Wang A H, Yin S T, Shi C S 2003 *J. Synth. Cryst.* **32** 295 (in Chinese) [黄朝红、张庆礼、周东方、王爱华、殷绍唐、施朝淑 2003 人工晶体学报 **32** 295]
- [9] Shen L J, Zhao Z Q, Wan Z B, Zhou Y B, Li B, Zhang G B 2008 *Chin. J. Lumin.* **29** 269 (in Chinese) [沈雷军、赵增祺、万作波、周永勃、李波、张国斌 2008 发光学报 **29** 269]
- [10] Pei Z W, Su Q, Zhang J Y 1993 *J. Alloys Compd.* **198** 51
- [11] Su Q, Zeng Q H, Pei Z W 2000 *Chin. J. Inorg. Chem.* **16** 293 (in Chinese) [苏 锷、曾庆华、裴治武 2000 无机化学学报 **16** 293]
- [12] Su Q, Liang H B, Hu T D, Tao Y, Liu T 2002 *J. Alloys Compd.* **344** 132
- [13] Su Q, Li C Y, Wang J, Li J, Zhang Y L, Guo C F, Lv Y H 2005 *Chin. J. Lumin.* **26** 143 (in Chinese) [苏 锷、李成宇、王静、李娟、张彦立、郭崇峰、吕玉华 2005 发光学报 **26** 143]
- [14] Sakai R, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T 1999 *J. Lumin.* **85** 149
- [15] Yuan Z X, Chang C K, Mao D L, Ying W J 2004 *J. Alloys Compd.* **377** 268
- [16] Chen R, Wang Y H, Hu Y H, Hu Z F, Liu C 2008 *J. Lumin.* **128** 1180
- [17] Liu C, Wang Y H, Hu Y H, Chen R, Liao F 2007 *J. Founc. Mater.* **38** 1952 (in Chinese) [柳 成、王银海、胡义华、陈仁、廖 峰 2007 功能材料 **38** 1952]
- [18] Bos A J J 2007 *Radiat. Meas.* **41** S45
- [19] Liu B, Shi C S, Wei Y G, Wu C, Li Y X, Hu G Q, Shen D Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2078 (in Chinese) [刘波、施朝淑、魏亚光、吴灿、李裕熊、胡关钦、沈定中 2000 物理学报 **49** 2078]
- [20] Liu B, Shi C S, Zhou D F, Qi Z M, Hu G Q, Tang H G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1627 (in Chinese) [刘波、施朝淑、周东方、戚泽明、胡关钦、汤洪高 2001 物理学报 **50** 1627]
- [21] Zhan C X, Tang Q, Luo D L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2881 (in Chinese) [张纯祥、唐强、罗达玲 2002 物理学报 **51** 2881]
- [22] Zhan C X, Lin L B, Liang B L, Tang Q, Li D H, Luo D L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 291 (in Chinese) [张纯祥、林理彬、梁宝鑾、唐强、李德卉、罗达玲 2004 物理学报 **53** 291]
- [23] Li C Y, Su Q, Qiu J R 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 19 (in Chinese) [李成宇、苏 锷、邱建荣 2003 发光学报 **24** 19]
- [24] Luo X X, Yu J J, Lin G X, Xiao Z Q, Duan J X, Xiao Z G 2002 *Chin. J. Lumin.* **23** 497 (in Chinese) [罗昔贤、于晶杰、林广旭、肖志强、段锦霞、肖志国 2002 发光学报 **23** 497]

The afterglow and thermoluminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ *

Mu Zhong-Fei¹⁾²⁾ Wang Yin-Hai¹⁾ Hu Yi-Hua^{1)†} Wu Hao-Yi¹⁾
Deng Liu-Yong¹⁾ Xie Wei¹⁾ Fu Chu-Jun¹⁾ Liao Chen-Xing¹⁾

1) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

2) (Experiment Teaching Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 12 January 2010; revised manuscript received 4 March 2010)

Abstract

Cerium-doped yttrium aluminium garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) samples were synthesized by the conventional solid state reaction method. The structure, photoluminescence and thermoluminescence properties were studied. The prepared samples are identified as pure garnet structure by the XRD results. The doping of a small amount of cerium ions has no influence on the structure of the host. Fluorescence spectra show that in the process of the preparation of $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.05}^{4+}$ there is self reduction of Ce^{4+} when calcined in air, which makes $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.05}^{4+}$ emit yellow light peaking at 531 nm when excited by blue light, because a part of Ce^{4+} have been reduced into Ce^{3+} . $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.05}^{3+}$ prepared in weak reducing atmosphere has long yellow afterglow lasting for 35 minutes after it is excited by ultraviolet light. Thermoluminescence measurements show that YAG samples doped with Ce^{3+} can emit light at higher temperature. There are two obvious thermoluminescence peaks located at 112 °C and 256 °C in the thermoluminescence curve of $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.05}^{3+}$ prepared in weak reducing atmosphere while there is only one located at 128 °C in the thermoluminescence curve of $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.05}^{4+}$ prepared in air. A conclusion that the thermoluminescence of YAG: Ce^{3+} originates mainly from the Ce^{3+} trapped by defect energy level can be made out by comparing the cases of doped samples and the un-doped ones.

Keywords: long afterglow, thermoluminescence at higher temperature, defect

PACS: 32.50.+d, 78.60.Kn, 71.55.-i

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand Nos. 20871033, 21071034).

† Corresponding author. E-mail: huyh@gdut.edu.cn