

文章编号: 1000-7032(1999)04-0316-04

掺杂 Gd^{3+} 对 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 发光特性的影响

李灿涛¹, 袁剑辉¹, 张万锴¹, 刘行仁²

(1. 陕西咸阳彩虹集团公司荧光粉厂, 陕西 咸阳 712021;

2. 中国科学院长春物理研究所, 吉林 长春 130021)

摘要: 在红色荧光粉 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 的制备过程中掺入了不同浓度的 Gd_2O_3 ; 发现在掺入适当浓度的 Gd_2O_3 的情况下, 可以增强发射强度并改善其电压特性, 即在保证所要求的发光颜色、粒径和其它物理及化学特性的条件下, 可改善发射强度与激发电压间的关系. 讨论和分析了发射强度被增强的起因. Gd^{3+} 对 Y^{3+} 的置换, 减少了因 Eu^{3+} 对 Y^{3+} 置换所引起的晶格的畸变, 从而减弱了无辐射过程及因晶格畸变所造成的能量损失. 这样, Eu^{3+} 离子晶场环境的改善, 增强了 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 阴极射线发射光谱中主发射峰 626nm, 704nm 的发射强度.

关键词: Gd_2O_3 ; 红色荧光粉; 发光亮度

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A

1 引 言

众所周知, 作为彩色电视用红色发光材料, 通常采用 Eu^{3+} 激活的 Y_2O_2S 、 Y_2O_3 、 YVO_4 等发光材料. 在这些发光材料中, Eu^{3+} 激活 Y_2O_2S 发光材料, 由于它采用较高的 Eu^{3+} 浓度, 产生交叉弛豫过程, 导致 Eu^{3+} 离子较高能级发射(蓝和绿)的猝灭, 从而得到具有较纯鲜红的发光颜色和高的发光强度^[1], 而且在使用条件下稳定等特点而得到广泛应用. 然而, 这些发光材料的电压特性(即电压的增加与发光亮度的关系)尚不能达到要求. 另外, 近年来, 随着计算机的普及和发展, 作为计算机终端用的彩色显示管, 其性能要求比彩色显像管高得多, 要求具有更高的清晰度、对比度和亮度. 这些有力地促进了 CRT 发光材料的研究和发展, 并在近几年内取得重大进展. 如人们已经发现痕量的 Tb 对以 Y_2O_2S 为基质的发光材料有较强的发光增强效应^[2~5], 于是采用了含有适当浓度 Tb 的 Y_2O_2 为基质原材料, 而对其中的稀土 Gd 等元素含量予以控制在一定指标以下. 然而, 我们通过多次反复实验发现, 一定浓度的 Gd 含量对 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 也有较强的发光增强效应. 同时, Gd 的引入, 还能在一定程度上改善其电压特性^[6]. 我们首次报道不同浓度 Gd 的引入对现已生产的 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 红色荧光粉在亮度、色度、粒度等方面影响进行的研究.

2 实 验

按现行红色荧光粉的化学配比精确称取一定量的 Y_2O_2 , Eu_2O_3 , S, 含 Gd_2O_3 的

收稿日期: 1999-01-25; 修订日期: 1999-05-23

作者简介: 李灿涛(1965—), 男, 河南洛阳人, 郑州工业大学化工系毕业, 工程师, 现在陕西咸阳彩虹集团公司荧光粉厂工作.

Y₂O₃, Na₂CO₃ 助熔剂, 在玛瑙研钵混和、磨均、装入刚玉坩埚, 在 1100~1300℃ 范围基本按照现大生产工艺方法高温灼烧 2h, 烧结物通过水渍、洗涤、过滤和干燥, 即得到洁白的细粒径粉末样品。

样品的亮度、色度及 CR 光谱, 采用压片法, 经日本进口的 EA-565A 型 CR 测试装置, 在 20kV, 1μA/cm² 条件下测试, 样品的粒度采用将荧光粉搅入 NaCl 溶液, 超声 5 分钟后, 按 Coulter-counter 法, 经日本 TA-2 型粒度测试仪器测试。

3 结果与讨论

Eu³⁺ 的发光主要来自 ⁵D₀ → ⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) 跃迁, 其中 ⁵D₀ → ⁷F₁ 跃迁是磁偶极跃迁, 它的特点是对环境的变化不灵敏; 而 ⁵D₀ → ⁷F_{0, 2, 4, 6} 为电偶极跃迁, 其跃迁几率与所处的环境有关, 尤其 ⁵D₀ → ⁷F₂ 为超灵敏跃迁, 对环境的变化特别敏感^[7], 因此 ⁵D₀ → ⁷F_{0, 2, 4, 6} 可用于指示 Eu³⁺ 离子所处的环境性质, 微量 Gd³⁺ 引入 Y₂O₂S : Eu³⁺ 将引起 Eu³⁺ 离子所处的晶场环境的改变, 从而影响到 ⁵D₀ → ⁷F_{0, 2, 4, 6} 的发射, 使 Eu³⁺ 离子的发光性质发生变化。图 1 表示相对基质掺以不同浓度 Gd 的 Y₂O₂S : Eu³⁺ 阴极射线发射光谱, 可看出, 最强的发射峰位于 626nm 处, 属 ⁵D₀ → ⁷F₂ 电偶极跃迁, 616nm 次发射峰也应归属 ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁, 这是因为 ⁷F₂ 在晶场中劈裂的结果。 ⁵D₀ → ⁷F₄ 跃迁也给出较强的发射, 位于 704nm 处。 595、586nm 发射峰应归属于 ⁵D₀ → ⁷F₁ 跃迁。 ⁵D₀ → ⁷F₁ 跃迁应归属于 Eu³⁺ 磁偶极跃迁, 由 ⁵D₀ → ⁷F₁ 和 ⁵D₀ → ⁷F₂ 的相对强度比较表明 Eu³⁺ 在 Y₂O₂S 基质中占据非对称中心位置, 造成 Eu³⁺ 所受到的奇晶场成份或奇振动发生相反宇称态的混杂, 导致电偶极跃迁允许, 因而表现出 ⁵D₀ → ⁷F₂ 发射较强, 也可理解为电-声子相互作用。造成声子诱导的电偶极跃迁及半径较大的 Eu³⁺ (r = 0.113nm) 取代半径较小的 Y³⁺ (r = 0.106nm), 导致晶格出现微小畸变, 格位对称性稍偏离反演对称性的缘故。由表 1 还可看到, 低浓度的 Gd 基本对 Y₂O₂S : Eu³⁺ 发射光谱影响不大, 而当 Gd 的浓度为 50at. % 取代 Y 时, 则造成 616 和 704nm 处两次强峰减弱幅度较大, 分别为 48.2% 和 29.2%,

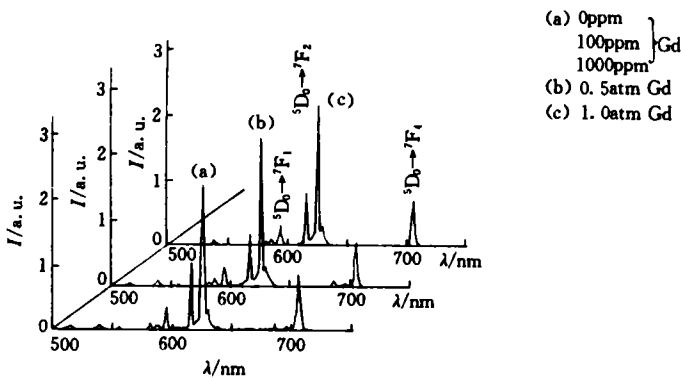


图 1 掺杂不同浓度 Gd 的 Y₂O₂S : Eu³⁺ 阴极射线发射光谱

Fig. 1 CR spectra of Y₂O₂S : Eu³⁺ doped with different concentrations of Gd³⁺.

但 626nm 主峰减弱幅度较小, 仅为 3%, 当 Gd 全部取代 Y 时(即 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$)626nm 主峰减弱 8%, 616 和 704nm 处两次强峰分别减弱 22.4 和 28%。

表 1 不同浓度 Gd^{3+} 的引入对 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 的几条发射峰相对强度影响

Table 1 The effects of Gd^{3+} concentration on intensity of the main emission peaks of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$.

引入 Gd 浓度		0ppm	100ppm	1000ppm	0.5atm	1.0atm
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	主峰 (626nm)	100	104	103	101	96
	次峰 (616nm)	46	47.3	47.3	24.5	36.7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	704nm	38.8	43.2	43.2	30.6	31.2

不同浓度 Gd^{3+} 的引入对 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 的发光性质影响如表 2 所示, 可以看到, 适当浓度 Gd^{3+} 的引入对 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 起到较大的发光增强效应, 同时基本不影响它的其它一次特性, 如色度、粒度等. 对色度不发生影响也可从低浓度的 Gd^{3+} 基本对 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 发射光谱不产生影响看出, 这些完全符合现大生产荧光粉质量考核指标. 而当引入 Gd^{3+} 浓度较大时, 不仅降低相对亮度, 同时造成色度的偏离. 至于低浓度的 Gd^{3+} 对 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 发光增强效应, 可初步理解为半径较大的激活剂 Eu^{3+} 取代半径较小的 Y^{3+} 所造成的晶格畸变的补偿, 起到改善晶格的作用, 使损失能量的无辐射过程及缺陷减少^[8]. 这种发光增强效应不便理解为稀土离子间的典型共振传递敏化作用, 其理由可参见文献[9].

表 2 引入不同浓度 Gd^{3+} 对 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 的发光性质影响

Table 2 The effects of Gd^{3+} concentration on luminescence character of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$.

引入 Gd 的浓度	相对浓度 (%)	色度		粒度 $d_{50}(\mu m)$
		x	y	
0ppm	100	0.6561	0.3368	6.5
100ppm	105	0.6561	0.3370	6.0
1000ppm	102	0.6558	0.3373	6.2
0.5atm	96	0.6460	0.3442	6.4
1.0atm	87	0.6502	0.3424	6.5

综上所述, 适当浓度 Gd_2O_3 引入 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 中, 不仅可改善其电压特性, 而且还能在保证色度和粒度及其它物理化学性质符合要求前提下大幅度地提高相对亮度(~5%), 为发展高亮度阴极射线显示、显像管用荧光粉具有重要的现实意义。

参 考 文 献

- [1] Dexpert-Ghys J, Charreire Y, Leskela M *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1985, 182:711.
- [2] Shrader R E, Yocom P N, Royce M R M *et al.*, Extended Abstract of the Electrochem. Soc., 1971, 41:114.
- [3] Yamamoto H, Kamo T. Extended Abstract of the Electrochem. Soc., 1977, 143:371.

- [4] Guo Changxin, Liu Xingren, Shen Wufu. Pro. of 1978 Inter. Lumin., p. 187.
[5] Yamamoto H, Kamo T. J. Electrochem. Soc., 1981, **126**:305.
[6] 日本特许公报昭 64-4691.
[7] Judd B R. Phys. Rev., 1962, **127**:750.
[8] Yuan Jianhui, Liu Xingren. *Guangpuxue yu Guangpufenzi*, 1998, **18**(1):11 (in Chinese).
[9] Liu Xingren. *Chin. J. Lumin.*, 1989, **10**(3):243 (in Chinese).

EFFECTS OF DOPING Gd^{3+} ON LUMINESCENCE CHARACTER OF $Y_2O_2S : Eu^{3+}$

LI Cantao¹, YUAN Jianhui¹, ZHANG Wankai¹, LIU Xingren²

(1. Phosphors Factory, IRICO Group Company, Xianyang 712021, China;

2. Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract

In this paper, different concentrations of Gd_2O_3 have been doped in the preparation of red phosphors $Y_2O_2S : Eu^{3+}$. It is discovered that the emission intensity is enhanced 5% and the voltage character (Relation between emission intensity and excitation voltage) is improved by doping proper concentration of Gd_2O_3 under the emission color, particle size and the properties of physics and chemistry are in keep with the request. The enhancement origins of emission intensity are discussed and analyzed preliminarily. It is likely that the abnormal change of crystal checks that is led by the substitution of larger radius Eu^{3+} ion for smaller radius Y^{3+} ion is improved by substitution of Gd^{3+} ion for Y^{3+} ion, the process of no radiation and crystal defect which lose energy are cut down. The improvement of Eu^{3+} ion's crystal field condition give rise to enhance of the main emission peak 626nm, 616nm (to be attributed to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) and 704nm (to be attributed to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) in the CR spectra of $Y_2O_2S : Eu^{3+}$.

Key words: Gd_2O_3 ; red phosphor; enhancement of emission intensity