

文章编号: 1000-7032(2019)07-0849-08

铕离子掺杂七铝酸十二钙蓝光 发射导电荧光粉的制备及其光学特性

高 旭, 杨 健, 张 猛, 刘春光, 祝汉成, 严端廷, 徐长山, 刘玉学*

(东北师范大学 物理学院, 吉林 长春 130024)

摘要: 采用碳包埋方法制备了不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的七铝酸十二钙 ($\text{C12A7}: x\% \text{Eu}^{2+}$) 导电荧光粉。在 254 nm 的紫外光激发下, 样品呈现出位于 444 nm 的蓝光宽带发射峰, 其来源于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1-4f^7$ 跃迁。当 Eu^{2+} 的掺杂浓度为 1.0% 时, 蓝光发射强度最大。通过漫反射吸收光谱结合经验公式可计算 $\text{C12A7}: 1.0\% \text{Eu}^{2+}$ 粉末样品的困陷于笼中的电子浓度为 $3.40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。在空气气氛下对 $\text{C12A7}: 1.0\% \text{Eu}^{2+}$ 样品进行热处理, 通过减少困陷于笼中的电子浓度, 即增加困陷于笼中的 O^{2-} 离子浓度, 可进一步提高样品的发光强度。阴极射线发光实验结果表明: 铕掺杂七铝酸十二钙蓝光发射导电荧光粉在低压场发射显示器件中有潜在的应用前景。

关键词: 稀土离子; 蓝光发射; 导电荧光粉; 场发射显示

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20194007.0849

Preparation and Optical Properties of Eu^{2+} Doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Blue Emitting Conductive Phosphors

GAO Xu, YANG Jian, ZHANG Meng, LIU Chun-guang,

ZHU Han-cheng, YAN Duan-ting, XU Chang-shan, LIU Yu-xue*

(School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

* Corresponding Author, E-mail: nenu_phy121@163.com

Abstract: Eu^{2+} doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{C12A7}: x\% \text{Eu}^{2+}$) conductive phosphors with different concentrations were synthesized by a melting solidification method. Upon 254 nm UV excitation, we can observe a broad blue emitting band peaked at 444 nm, which originates from the $4f^65d^1-4f^7$ transition of Eu^{2+} . As the Eu^{2+} doping concentration is 1.0%, the strongest emission intensity can be achieved. The conductive performance of Eu^{2+} doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phosphors can be attributed to the generation of encaged electrons and the calculated encaged electron concentration is $\sim 3.40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. After the conductive phosphor was annealed in air, its photoluminescence intensity increased with increasing the amount of encaged O^{2-} anions (*i. e.* decreasing the amount of encaged electrons). Our results suggest that $\text{C12A7}: \text{Eu}^{2+}$ blue emitting conductive phosphors have a potential application in field emission displays.

Key words: rare earth ion; blue emitting; conductive phosphor; FEDs

收稿日期: 2018-07-31; 修订日期: 2018-09-22

基金项目: 国家自然科学基金(11674050, 11374047)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11674050, 11374047)

1 引 言

近年来,在平板显示领域,低压场发射显示器因其响应速度快、尺寸大、视角宽及能耗低等优点,引起了科研工作者的广泛研究兴趣^[1-4]。然而,在低压电子束激发下,由于绝缘荧光粉出现的电荷积累效应,大大降低了荧光粉的发光强度。为了消除该效应的影响,硫化物基低压导电荧光粉的制备首先引起人们的重视。然而, $Y_2O_3:SrGa_2S_4:Ce^{3+}$ 、 $ZnS:Ag/Al/Au$ 等荧光粉在电子束轰击下易分解,且易挥发出的硫会污染周围环境^[5-7]。因此,制备化学及物理稳定性较好的低压场发射氧化物基导电荧光粉逐渐成为了低压场发射显示器研究中的热点。其中,稀土掺杂七铝酸十二钙(C12A7)导电荧光粉的研究近期取得了一系列进展。例如,采用燃烧法或固相烧结法结合氢气气氛下热处理的技术,通过 Sm、Dy、Pr、Ce 和 Gd 等三价稀土离子的掺杂,实现了对 C12A7 基质中 Ca 离子格位的取代^[8-12],获得了红色、黄色、蓝色和紫外发射的导电荧光粉。其导电特性与 C12A7 具有的特殊的笼状结构有关,即 C12A7 的单胞由具有 12 个亚纳米笼子的框架和游离于框架外的束缚在笼子中的两个自由氧离子(O^{2-})组成^[13]。其导电能力起源于 C12A7 笼中电子的产生(C12A7 笼中的 O^{2-} 离子在氢气气氛下生成的 H^- 在紫外光照射下转变为笼中电子)^[14-15]。但上述导电荧光粉都是只含有 f-f 禁戒跃迁发光中心,如何获得具有 d-f 允许跃迁发光中心的稀土掺杂 C12A7 导电荧光粉是目前面临的挑战。

众所周知, Eu^{2+} 的 5d-4f 跃迁属于电偶极允许跃迁,发光效率高,且在 C12A7: Eu^{2+} 中, Eu^{2+} 的发射波长在蓝光区^[16],可用于制备蓝光发射导电荧光粉。我们的前期工作表明,对燃烧法制备的 Eu^{3+} 掺杂的 C12A7 样品在氢气气氛下热处理,由于 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的反应过程需要消耗大量笼中 O^{2-} ,抑制了高温下 $H_2(gas) + O^{2-}(cage) \rightarrow OH^-(cage) + H^-(cage)$ 正向反应的进行。笼中 H 离子的减少导致了笼中电子减少,即氢气气氛下热处理条件只能实现 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ,抑制了笼中电子的产生^[17-18]。因此,目前迫切需要寻找新的方法制备具有蓝光发射的 C12A7: Eu^{2+} 导电荧光粉,对开发应用于低压场发射显示器的新型高效导电荧光粉具有重要的实际意义。

本文采用碳包埋方法制备了不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的 C12A7: Eu^{2+} 导电粉末样品。在 254 nm 的紫外光激发下,当 Eu^{2+} 掺杂浓度为 1.0% 时,样品位于 444 nm 的蓝光发射峰具有最大的发光强度。计算 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的困陷于笼中的电子浓度为 $3.40 \times 10^{19} cm^{-3}$ 。在空气气氛下对 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 样品进行热处理,通过减少困陷于笼中的电子浓度,增加困陷于笼中的 O^{2-} 离子浓度,进一步提高了样品的发光强度。对热处理后的样品进行了阴极射线发光谱测试,结果表明,钕掺杂七铝酸十二钙蓝光发射导电荧光粉在低压场发射显示器件中有潜在的应用前景。

2 实 验

2.1 材料制备

碳包埋法所用原料为 $CaCO_3$ (99.99%)、 Al_2O_3 (99.99%)、 Eu_2O_3 (99.9%)。首先,按照一定的化学计量比准确量取初始原料,将其放入玛瑙研钵中,加入适量的无水乙醇作为分散剂,充分研磨混合物。将研磨后的粉末样品置于箱式炉,空气气氛下 850 °C 煅烧 6 h,冷却至室温后再次进行研磨。然后将空气中煅烧后的粉末样品放入石墨坩埚内,再将半密封的石墨坩埚放入氧化铝坩埚中,并在石墨坩埚和氧化铝坩埚的缝隙部分填入碳粉。将加盖的氧化铝坩埚放在高温炉内,1600 °C 煅烧 1 h;冷却至室温后取出烧结的陶瓷样品,经研磨后得到 C12A7: $x\% Eu^{2+}$ 粉末样品。

2.2 样品表征

采用日本理学公司生产的 D/max-RA 型 X 射线衍射仪表征样品的结构和组分。样品的激发和发射光谱采用日本岛津公司生产的 RF-5301pc 型荧光分光光度计进行测试。采用 FEI 公司生产的 The Quanta FEG 型扫描电子显微镜表征样品的尺寸和晶粒的表面形貌。采用装配在扫描电子显微镜设备上的能谱仪进行样品的能谱和元素分析。样品的漫反射吸收光谱采用日本岛津公司生产的 UV-3600 型紫外可见近红外分光光度计进行测试。采用扫描电子显微镜设备的附件 MonoCL4 进行样品的阴极射线发光谱测试。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图 1 给出了碳包埋方法制备的具有不同钕掺

杂浓度的 C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$) 粉末样品的 XRD 谱。由图中可以看出,当 Eu^{2+} 的掺杂浓度小于等于 1.5% 时, C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ 粉末样品的 XRD 衍射峰皆与标准卡片的数据完全符合。在 XRD 谱中无相关稀土氧化物或其他杂质峰的出现,表明所制备的不同 Eu^{2+} 浓度的样品皆为纯相, Eu^{2+} 已均匀掺入到基质晶格中。由于 Eu^{2+} 离子半径(0.117 nm, CN 为 6)与 Ca^{2+} 离子半径(0.099 nm, CN 为 6)相近,大于 Al^{3+} 离子半径(0.039 nm, CN 为 4)^[19],因此, Eu^{2+} 掺入晶格时,取代晶格中 Ca^{2+} 的格位,这与其他已报道的结果相一致^[20-21]。我们的前期工作表明^[22-24],当三价稀土离子掺杂浓度大于 1.0% 时,将会出现与稀土氧化物相关的杂相。而 C12A7: Eu^{2+} 样品的稀土离子掺杂浓度较大,这可能与掺杂的二价稀土离子(Eu^{2+})与 Ca^{2+} 离子化合价相同、无电荷补偿效应有关。

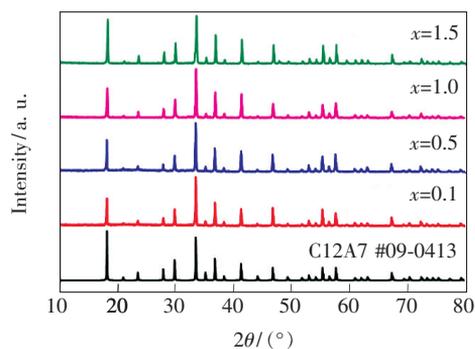


图1 不同铈掺杂浓度的 C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$) 粉末样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$) powders with different Eu^{2+} concentrations

3.2 光谱分析及形貌表征

图2为碳包埋方法制备的不同铈掺杂浓度的 C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$) 粉末样品的发射光谱和 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的激发光谱。在 254 nm 的紫外光激发下,随着铈掺杂浓度的增加,可以观察到在 444 nm 附近出现一个较宽的强蓝光发射峰,其对应于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1-4f^7$ 跃迁^[25]。从图中可以发现,蓝光发射峰的发光强度随铈掺杂浓度呈现先升高后降低的趋势;当铈掺杂浓度为 1.0% 时,发光强度最大;继续增加掺杂浓度,由于发生浓度猝灭效应,样品的发光强度减弱。此外,在 254 nm 的紫外光激发下,在发射光谱中可观察到位于 586 nm 和 613 nm 附近

的两个较锐利的红光发射峰,其分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_1$ 和 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁^[26],这说明碳包埋方法制备的 C12A7: Eu 粉末样品中仍然含有 Eu^{3+} 离子。另外,来源于 Eu^{2+} 的蓝光发射的强度远大于来源于 Eu^{3+} 的红光发射的强度,这进一步说明大部分 Eu^{3+} 离子在 CO 还原气氛下已被还原成 Eu^{2+} 离子。

当监测 444 nm 的蓝光发射时, C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的激发光谱在 220 ~ 380 nm 范围内存在两个激发带,峰值分别位于 254 nm 和 320 nm 附近,其对应于 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁吸收。因为 Eu^{2+} 占据了 C12A7 中 Ca^{2+} 的八面体格位,所以上述两个激发带分别对应于 $4f^7(^8S_{7/2})-4f^65d^1(e_g)$ 和 $4f^7(^8S_{7/2})-4f^65d^1(t_{2g})$ 的跃迁^[25]。综上所述,依据碳包埋方法制备的粉末样品的 XRD 谱和发射光谱的分析,选择 Eu^{2+} 掺杂浓度为 1.0% 的粉末样品进行随后的进一步性能优化处理。

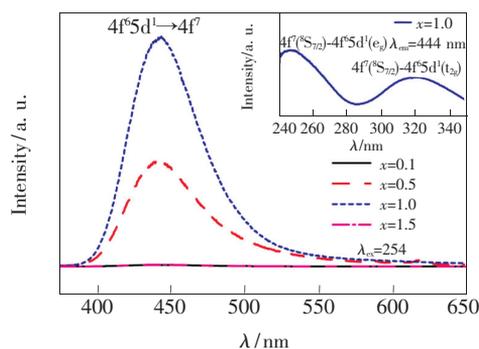


图2 具有不同铈掺杂浓度的 C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$) 粉末样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$)和激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 444 \text{ nm}$)

Fig.2 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) and excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 444 \text{ nm}$) of C12A7: $x\% \text{Eu}^{2+}$ powders with different Eu^{2+} concentrations ($x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$)

图3(a)给出了碳包埋方法制备的 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的扫描电子显微镜图像。测试前,粉末样品未进行喷金处理,但仍然得到了清晰的电镜图像,说明碳包埋方法制备的粉末样品具有良好的导电性。研磨后,样品的粒径尺寸约为 3 ~ 7 μm ,这与已报道的结果相一致^[27]。图3(b) ~ (f)是 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的能谱图(b)以及氧(c)、铝(d)、钙(e)、铈(f)的元素 mapping 图。可以观察到,制备的粉末样品中含有 O、Al、Ca 以及 Eu 的信号且各元素在样品中均匀分布,计算得到的 Eu 含量为 1.18%,和 Eu 的名义掺杂

浓度 1.0% 比较接近。

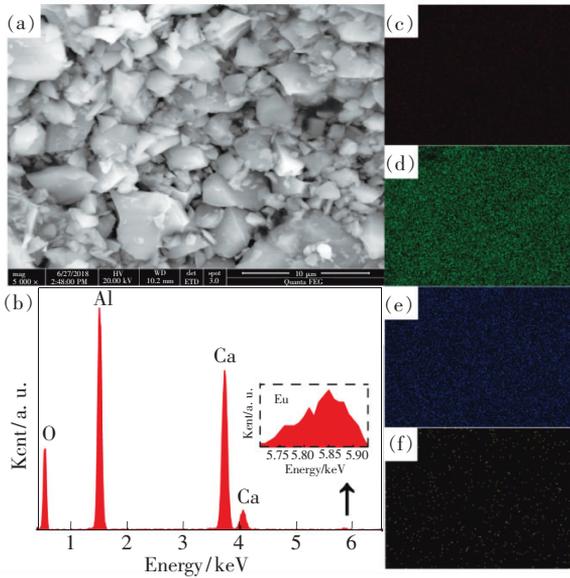


图 3 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的扫描电子显微镜图像(a)、能谱图(b)以及氧(c)、铝(d)、钙(e)、铕(f)的元素 mapping 图。

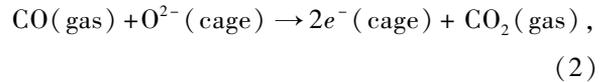
Fig. 3 SEM image(a) and EDS(b) of C12A7: 1.0% Eu^{2+} powders. Elemental mapping of O(c), Al(d), Ca (e) and Eu(f) of C12A7: 1.0% Eu^{2+} powders.

图 4 给出了碳包埋方法制备的 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的吸收光谱。由吸收光谱可以发现,在 2.80 eV 附近存在一个明显的吸收带,其可归因于 C12A7 基质中存在的类 F^+ 色心,即游离于框架之外的氧离子被电子所取代,产生了困陷于笼中的电子。随着困陷于笼中的电子浓度的增加,使得 C12A7 从绝缘体逐渐转变为半导体或导体,样品的表面颜色也会由白色转变为绿色或黑色^[14]。利用经验公式,可以得到困陷于笼中的电子浓度 N_e ^[15]:

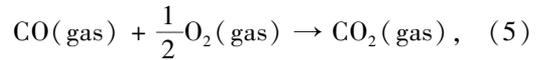
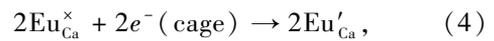
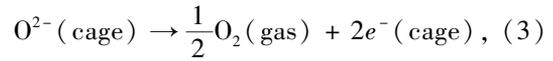
$$N_e = [- (E_{sp} - E_{sp}^0) / 0.119]^{0.782} \text{ cm}^{-3}, \quad (1)$$

其中, E_{sp} 对应于吸收光谱中吸收峰的峰位对应的能量值, $E_{sp}^0 = 2.83$ eV。计算得到 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 粉末样品的困陷于笼中的电子浓度为 $3.40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。此外,由 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 压片样品的照片(如图 4 中插图所示)可以看出,样品表面颜色呈绿色,说明碳包埋方法制备的样品中含有一定数量的困陷于笼中的电子,使其具有一定的导电能力^[14],可以满足低压场发射显示器对于荧光粉导电性能的需要。

困陷于笼中电子的产生是由于在高温、碳包埋条件下会在晶粒的表面发生如下反应^[28]:



即 CO 气体与游离于 C12A7 晶格框架外的氧离子基团发生反应生成了困陷于笼中的电子和 CO_2 气体。与此同时, Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的化学反应过程如下^[16]:



其中, $\text{O}^{2-}(\text{cage})$ 代表困陷于笼中的氧离子, $e^-(\text{cage})$ 代表困陷于笼中的电子, Eu_{Ca}^x 代表取代 Ca^{2+} 格位的 Eu^{3+} 离子, Eu'_{Ca} 代表取代 Ca^{2+} 格位的 Eu^{2+} 离子。

在碳包埋(还原气氛)条件下,位于荧光粉晶粒表面笼中的 O^{2-} 会反应生成氧气分子和困陷于笼中的电子,然后,生成的笼中电子会扩散到晶粒内部与位于 Ca^{2+} 格位上的 Eu^{3+} 离子发生反应,生成 Eu^{2+} 离子;同时,反应生成的氧气会与 CO 反应,生成 CO_2 气体。

由此可见,碳包埋方法制备的 C12A7: Eu^{2+} 中可直接引入困陷于笼中的电子而不涉及更多互相竞争的还原过程,由此解决了燃烧法或固相烧结法结合氢气气氛下热处理技术无法实现 Eu^{2+} 与困陷于笼中的电子共存的问题。

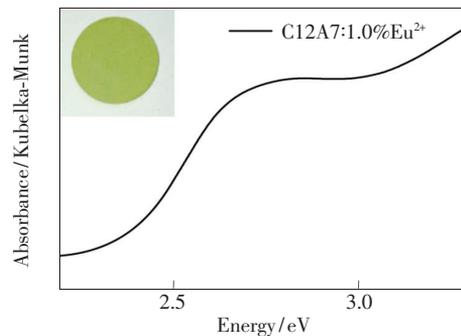


图 4 C12A7: 1.0% Eu^{2+} 样品的漫反射吸收光谱及压片样品的照片(插图)

Fig. 4 Absorption spectrum of C12A7: 1.0% Eu^{2+} powders and the photo of C12A7: 1.0% Eu^{2+} pellet (in the inset)

3.3 空气气氛下热处理对粉末样品发光与导电性能的影响

我们的前期工作表明,当三价稀土离子掺杂的 C12A7 的笼子中含有不同的笼中阴离子时,其

笼子的畸变程度会不同,即位于畸变笼子近邻的稀土离子的局域对称性会发生改变。发光中心局域环境对称性的变化将导致三价稀土离子的发光强度也发生改变,即当笼中阴离子为电子时,发光中心局域环境对称性变高,辐射跃迁速率较小,导致稀土离子发光相对较弱;相反,当笼中阴离子为 O^{2-} 离子时,发光中心局域环境对称性变低,辐射跃迁速率增大,此时稀土离子发光相对较强^[29]。由于 Eu^{2+} 的d-f跃迁相对于三价稀土离子的f-f跃迁对外部环境更加敏感,可以预期:在空气气氛下对C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品进行热处理,即通过减少困陷于笼中的电子浓度(也就是增加困陷于笼中的 O^{2-} 浓度),可进一步提高样品的发光强度。

图5给出了C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品在空气气氛下经不同温度热处理10 min后的发射光谱。在254 nm的紫外光激发下,随着退火温度从150℃增加到225℃,可以观察到位于444 nm的蓝光发射峰的发光强度呈现一直增加的趋势,这与困陷于笼中的电子数减少有关。即在空气中对样品进行热处理,将发生困陷于笼中的电子氧化,产生困陷于笼中的氧离子基团,反应如下^[28]:



(6)

根据相关文献报道,当热处理温度在125~225℃范围内时,随着空气气氛下热处理温度的升高,样品的导电性将降低^[28,30]。我们的实验结果进一步说明, Eu^{2+} 的d-f跃迁对外部环境比较

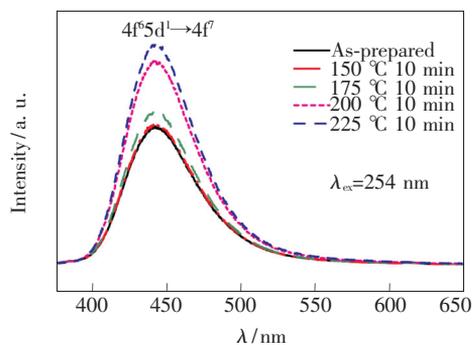


图5 在空气气氛下,在不同温度下热处理10 min的C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm)。

Fig. 5 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm) of C12A7:1.0% Eu^{2+} powders annealed in air at different temperatures for 10 min

敏感。在空气气氛下热处理后,随着困陷于笼中的电子浓度的减少(即困陷于笼中的 O^{2-} 离子浓度的增加),与 Eu^{2+} 的5d-4f跃迁相关的发光强度将会增大。此外,实验发现经225℃热处理10 min的样品发光最强,说明在该温度下未发生 Eu^{2+} 到 Eu^{3+} 的氧化过程,因此将后续热处理的温度设定为225℃。

图6为碳包埋方法制备的C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品在空气气氛下225℃温度下经不同时间热处理后的发射光谱。从图中可以看出,随着热处理时间从5 min增加到30 min,样品的蓝光发射强度逐渐增大。这说明在空气气氛下225℃热处理C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品,将继续发生困陷于笼中的电子氧化,产生困陷于笼中的氧离子基团。

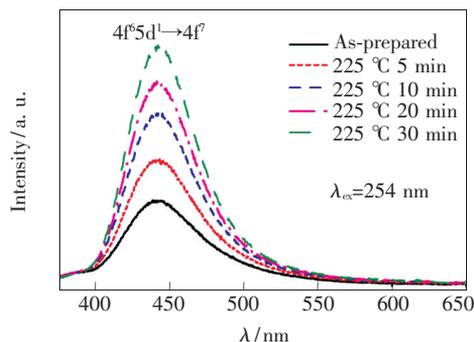


图6 在空气气氛下,225℃温度下热处理不同时间的C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm)。

Fig. 6 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm) of C12A7:1.0% Eu^{2+} powders annealed in air at 225℃ for different times

3.4 空气气氛下热处理条件对粉末样品阴极射线发光性能的影响

图7(a)给出了在空气气氛下225℃温度下热处理不同时间的C12A7:1.0% Eu^{2+} 粉末样品的阴极射线发光光谱。从图中可以观察到,在5 kV的低压电子束激发下, Eu^{2+} 的蓝光发射峰的阴极射线发光强度随着热处理时间增加,呈现先增大后减小的趋势。当热处理时间为10 min时,阴极射线发光强度最大。可以发现,阴极射线发光强度与光致发光强度对热处理时间的依赖关系呈现不同的变化规律。这是因为:对于C12A7基质材料,当困陷于笼中的电子浓度超过 10^{18} cm^{-3} 时,在价带、导带之间将会出现一个新的能带,即“笼腔导带”。当困陷于笼中的电子浓度降低时,导

电荧光粉传输电子的能力也会减弱^[28],随着热处理时间的增加,导电荧光粉中困陷于笼中的电子浓度减少,电子的传导能力变差,在低压电子束激发下克服电荷积累效应的能力降低,而电荷积累效应的存在会导致阴极射线发光强度降低;同时

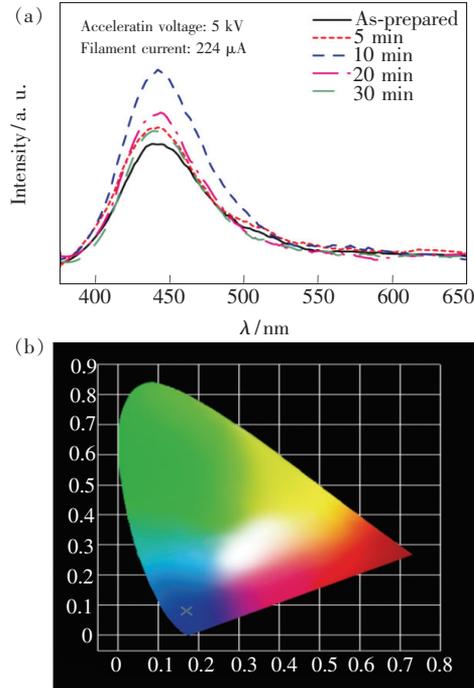


图 7 (a)在空气气氛下,225 °C 温度下热处理不同时间的 C12A7: 1.0% Eu²⁺ 粉末样品的阴极射线发光谱;(b)在空气气氛下,225 °C 温度下热处理 10 min 的 C12A7: 1.0% Eu²⁺ 样品的色坐标图。

Fig. 7 (a) CL spectra of C12A7: 1.0% Eu²⁺ powders annealed in air at 225 °C for different times. (b) CIE of C12A7: 1.0% Eu²⁺ powders annealed in air at 225 °C for 10 min.

参 考 文 献:

- [1] LI G G, LIN J. Recent progress in low-voltage cathodoluminescent materials: synthesis, improvement and emission properties [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(20):7099-7131.
- [2] ITOH S, TANAKA M. Current status of field-emission displays [J]. *Proc. IEEE*, 2002, 90(4):514-520.
- [3] 王小菊, 林祖伦, 祈康成. 场发射显示器阴极的制备方法及研究现状 [J]. *现代显示*, 2005, 16(3):46-50.
WANG X J, LIN Z L, QI K C. The preparation methods and research status in cathode of field emission display devices [J]. *Adv. Disp.*, 2005, 16(3):46-50. (in Chinese)
- [4] 武怀玉, 艾延平, 赵富宝. 场发射显示器阴极结构的发展 [J]. *现代显示*, 2010, 21(4):40-43.
WU H Y, AI Y P, ZHAO F B, et al.. Development of cathode structure of field emission display [J]. *Adv. Disp.*, 2010, 21(4):40-43. (in Chinese)
- [5] NA S H, SUNG H J, YOU Y C, et al.. Moderate voltage cathodoluminescence of Y₂O₂S: Eu, SrGa₂S₄: Eu, and ZnS: Ag, Al for CNT-FEDs [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2006, 27(10):1708-1711.
- [6] ZHANG F L, YANG S, STOFFERS C, et al.. Low voltage cathodoluminescence properties of blue emitting SrGa₂S₄: Ce³⁺

随着热处理时间的增加,困陷于笼中的氧离子基团的数目增加,使发光中心(稀土离子)局域环境对称性变低,辐射跃迁速率增大,此时稀土离子发光相对较强^[29],这将导致阴极射线发光强度增大。两种变化趋势的综合效果体现为在某一热处理时间条件下,阴极射线发光强度最大。图 7(b)给出了在空气气氛下 225 °C 温度下热处理 10 min 的 C12A7: 1.0% Eu²⁺ 样品的阴极射线发光色坐标图,其色坐标值为(0.17, 0.08),处于蓝光区。我们的实验结果表明,铕掺杂七铝酸十二钙蓝光发射导电荧光粉在低压场发射显示器件中具有潜在的应用前景。

4 结 论

本文采用碳包埋方法制备了不同 Eu²⁺ 掺杂浓度的七铝酸十二钙(C12A7: x% Eu²⁺)导电荧光粉,研究了空气气氛下热处理条件对导电荧光粉的光致发光强度和阴极射线发光强度的影响。在 254 nm 的紫外光激发下,观察到 Eu²⁺ 掺杂浓度为 1.0% 的样品位于 444 nm 的蓝光宽带发射峰具有最大的发射强度。计算 C12A7: 1.0% Eu²⁺ 粉末样品困陷于笼中的电子浓度为 $3.40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。在空气气氛下对 C12A7: 1.0% Eu²⁺ 样品进行热处理,通过减少困陷于笼中的电子浓度,即增加困陷于笼中的 O²⁻ 离子浓度,可进一步提高样品的发光强度。对热处理后的样品进行了阴极射线发光谱测试,结果表明,铕掺杂七铝酸十二钙蓝光发射导电荧光粉可克服电荷积累效应,在低压场发射显示器件中有潜在的应用前景。

- and ZnS: Ag, Cl phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(18):2226-2228.
- [7] GREEFF A P, SWART H C. Quantifying the cathodoluminescence generated in ZnS-based phosphor powders [J]. *Surf. Interface Anal.*, 2002, 34(1):593-596.
- [8] ZHANG X Y, LIU Y X, ZHANG M, *et al.*. Red-emitting nano-porous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ conductive phosphor for low-voltage field emission displays [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 86:51-56.
- [9] LIU X L, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Single-phased white-emitting $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with suitable electrical conductivity for field emission displays [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(33):16839-16843.
- [10] 刘畅. Pr^{3+} 掺杂 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的结构表征及其氧离子导电机理研究 [D]. 长春:东北师范大学, 2015.
LIU C. *Synthesis and Oxygen Ion Conductive Mechanism of Pr^{3+} Doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Powders* [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2015. (in Chinese).
- [11] LIU X L, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Encaged-anion tunable luminescence of Ce^{3+} -activated single host $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ phosphor for UV pumped multi-color LEDs [J]. *Mater. Des.*, 2016, 107:139-143.
- [12] LIU Y X, MA L, YAN D T, *et al.*. Effects of encaged anions on the optical and EPR spectroscopies of RE doped C12A7 [J]. *J. Lumin.*, 2014, 152:28-32.
- [13] LI S N, LIU Y X, LIU C G, *et al.*. Improvement of X-ray storage properties of C12A7: Tb^{3+} photo-stimulable phosphors through controlling encaged anions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 696:828-835.
- [14] HAYASHI K, MATSUSHI S, KAMIYA T, *et al.*. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor [J]. *Nature*, 2002, 419(6906):462-465.
- [15] ZHANG M, LIU Y X, ZHU H C, *et al.*. Enhancement of encaged electron concentration by Sr^{2+} doping and improvement of Gd^{3+} emission through controlling encaged anions in conductive C12A7 phosphors [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(28):18697-18704.
- [16] 边虹宇. 新型镧共掺杂 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 荧光粉的制备及其发光机理研究 [D]. 长春:东北师范大学, 2017.
BIAN H Y. *Study on Preparation and Luminescence Mechanism of Eu and Sr Co-doped $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ Phosphors* [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2017. (in Chinese)
- [17] BIAN H Y, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Light-induced electrons suppressed by Eu^{3+} ions doped in $\text{Ca}_{11.94-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ caged phosphors for LED and FEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(8):3467-3477.
- [18] BIAN H Y, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Spectral modulation through controlling anions in nanocaged phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(47):7896-7903.
- [19] PENG M Y, PEI Z W, HONG G Y, *et al.*. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(5):1202-1205.
- [20] ZHANG M, LIU Y X, YANG J, *et al.*. Enhanced emission of encaged-OH-free $\text{Ca}_{12(1-x)}\text{Sr}_{12x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:0.1\% \text{Gd}^{3+}$ conductive phosphors *via* tuning the encaged-electron concentration for low-voltage FEDs [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(20):12647-12654.
- [21] LIU X L, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. A multiphase strategy for realizing green cathodoluminescence in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaCeAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ conductive phosphor [J]. *Dalton Trans.*, 2013, 42(46):16311-16317.
- [22] 吕玲, 张猛, 祝汉成, 等. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ 透明陶瓷的制备及其闪烁特性研究 [J]. *发光学报*, 2015, 36(10):1101-1105.
LYU L, ZHANG M, ZHU H C, *et al.*. Synthesis and scintillation properties of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ transparent ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(10):1101-1105. (in Chinese)
- [23] 陈雪岩, 杨健, 张猛, 等. 笼中阴离子基团对 Nd^{3+} 掺杂 C12A7 粉体红外发光的影响 [J]. *发光学报*, 2015, 36(11):1240-1245.
CHEN X Y, YANG J, ZHANG M, *et al.*. Effect of encaged-anion groups on infrared luminescence of C12A7: Nd^{3+} powders [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(11):1240-1245. (in Chinese)
- [24] 闫宏, 宋婷, 张猛, 等. 高性能 X 射线影像存储 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的微结构及光学特性 [J]. *发光学报*, 2018, 39(7):895-902.
YAN H, SONG T, ZHANG M, *et al.*. Microstructure and optical properties of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphors for high quality X-ray imaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(7):895-902. (in Chinese)

- [25] ZHU H C, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Long lasting blue phosphorescence and photostimulated luminescence in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(11):1771-1775.
- [26] LI S D, MENG Q Y, LÜ S C, *et al.*. Study on optical temperature sensing properties of Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped CaMoO_4 phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2018, 200:103-110.
- [27] LI G G, XU X G, PENG C, *et al.*. Yellow-emitting $\text{NaCaPO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor for field emission displays [J]. *Opt. Express*, 2011, 19(17):16423-16431.
- [28] 张猛. 用于低压 FEDs 的基于导电荧光粉的稀土掺杂 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的设计及发光机制 [D]. 长春:东北师范大学, 2017.
ZHANG M. *Design and Luminescence Mechanism of Rare Earth Doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Based Conductive Phosphors for Low-voltage FEDs* [D]. Changchun:Northeast Normal University, 2017. (in Chinese)
- [29] SUSHKO P V, SHLUGER A L, HIRANO M, *et al.*. From insulator to electride; a theoretical model of nanoporous oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 129(4):942-951.
- [30] KIM S W, TODA Y, HAYASHI K, *et al.*. Synthesis of a room temperature stable $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride from the melt and its application as an electron field emitter [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(7):1938-1944.



高旭(1994 -),女,吉林省吉林市人,硕士研究生,2016年于东北师范大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的制备与应用的研究。
E-mail: gaox675@nenu.edu.cn



刘玉学(1967 -),男,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,2001年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事新型氧化物光电功能材料与应用的研究。
E-mail: yxliu@nenu.edu.cn