

# 红色显示用单晶荧光体

饶海波 成建波 杨开愚 黄宗琳

(电子科技大学光电子技术系, 成都 610054)

**摘 要** Ce 掺杂单晶石榴石  $\text{Ce} \cdot \text{V} \cdot (\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  是一种实现高亮度、高分辨率红色显示的理想荧光新材料。它具有宽带发光谱, 主峰位于 580 nm, 采用这种材料作荧光屏的  $\phi 54$  mm 阴极射线管投影管可以达到  $7300 \text{ cd/m}^2$  的高亮度, 效率为  $1.5 \text{ lm/W}$ , 通过优化电子枪设计, 整管分辨率可达到  $80 \text{ line/mm}$  以上。本文对这种新材料的发光机理、制备工艺进行了详细介绍, 并对一些实验中得到的有意义的结论进行了报道。

**关键词** 单晶发光屏, 高亮度、高分辨率显示, 荧光材料。

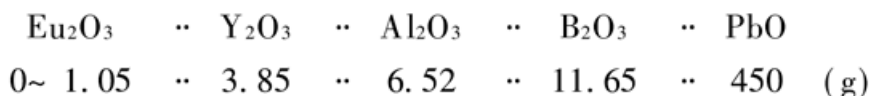
## 1 引 言

石榴石结构单晶(特别是 YAG)是优良的发光基质材料, 同时三价稀土离子( $\text{RE}^{3+}$ )的光吸收、光发射都来源于其未填满的  $4f$  壳层电子的跃迁, 其辐射跃迁从紫外到红外, 波长范围很宽, 因此稀土激活的石榴石作为较理想的高分辨率、高亮度显示材料在目前的研究中普遍受到重视, 属于  $\text{RE}^{3+} \cdot \text{YAG}$  结构的各种颜色的单晶荧光材料屡见报道<sup>[1~4]</sup>, 但在红色单晶荧光体研制方面, 尚未见到较成功的报道, 为此本文作者在这方面进行了多种尝试, 得到了许多有意义的结果, 并成功地研制出一种新型的能满足高亮度、高分辨率彩色显示用红色单晶荧光材料。

## 2 发光离子的选择

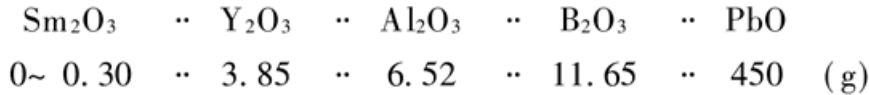
三价稀土离子中  $\text{Eu}^{3+}$  离子具有  $4f^6$  电子组态, 其基态为  $F_j (j = 0, 1, 2, \dots, 6)$  多重态,  $\text{Eu}^{3+}$  离子受激辐射跃迁  $D_0 \rightarrow F_j (j = 1, 2, \dots, 5)$  处于红色波段, 具有较高的荧光效率<sup>[5]</sup>;  $\text{Sm}^{3+}$  离子的受激辐射跃迁也处于红色波段<sup>[6]</sup>, 因此  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  是可用作红色荧光发光中心的离子。

根据熔料配方:



采用液相外延工艺, 通过逐渐增加熔料中  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  成分的比例, 在 YAG 衬底上外延生长了不同  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂浓度的  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{YAG}$  荧光膜, 其发光光谱如图 1 所示,  $\lambda_{\text{max}} \approx 590 \text{ nm} + 720 \text{ nm}$ 。

采用下述熔料配方:



在不同的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺入量时, 获得了多种  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度的  $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{YAG}$  荧光膜, 图 2 是其发光光谱,  $\lambda_{\max} \approx 620 \text{ nm}$ 。

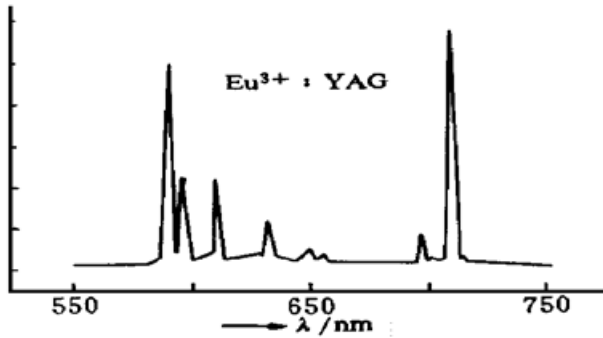


Fig. 1 Emission spectra of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{YAG}$

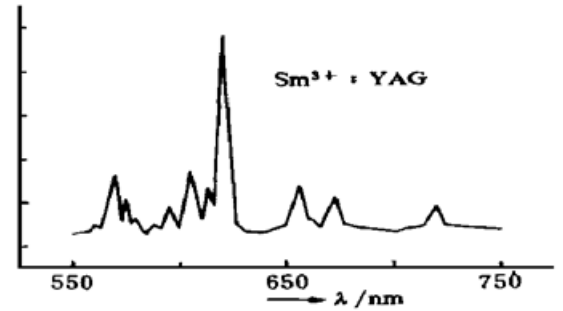


Fig. 2 Emission spectra of  $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{YAG}$

由此可见,  $\text{Sm}^{3+}$  离子的发光频谱特性较理想(色品度较好),  $\text{Eu}^{3+}$  离子的主要谱线均不在彩色显示要求的红色荧光范围内(600~640 nm)。

亮度测试发现,  $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{YAG}$  的荧光效率太低, 效率(内发光效率)低于 2%, 而且当熔料中  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  成分超过 0.2 g 时, 外延膜出现明显的发光浓度猝灭现象;  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{YAG}$  的发光内效率较高, 可达到 5%, 但当入射激发能量超过  $10^4 \text{ W/m}^2$  时,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光出现明显的饱和现象, 如图 3 所示, 发光线性变差, 无法满足高亮度的显示要求。

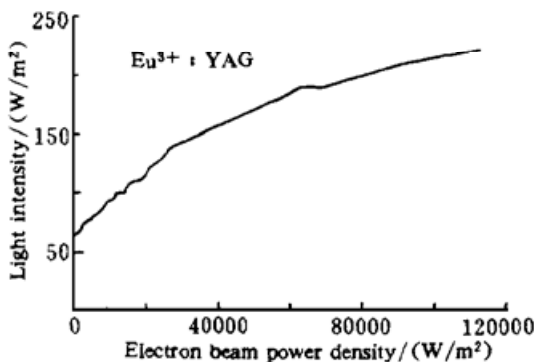


Fig. 3 Light intensity as a function of input electron beam power density for  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{YAG}$

针对上述两种稀土离子( $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ )激活的荧光体效率低且发光易饱和等缺点, 本文尝试采用以  $\text{Ce}^{3+}$  离子为激活中心的荧光材料来获得红色荧光, 这是因为研究表明  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光具有一系列的优良特性。

$\text{Ce}^{3+}$  离子具有  $4f^1$  电子组态, 基态能级为  $\tilde{F}_j (j = 5/2, 7/2)$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的受激辐射源于价电子的  $5d - 4f$  跃迁( $\tilde{D}_{5/2, 7/2} - \tilde{F}_{5/2, 7/2}$ ), 是一种宇称对称性容许的电偶极子跃迁。

当  $\text{Ce}^{3+}$  离子处于自由离子状态时, 其受激辐射跃迁的两个发射带能量较高, 处于紫外-蓝色区域。但当  $\text{Ce}^{3+}$  离子处于特定的晶格场中时, 由于处于电子壳层最外层的  $5d$  电子的波函数与所处晶格场有着强烈的相互作用, 特别是在共价键结构的石榴石晶体中, 晶格场作用下的  $5d$  能级劈裂成能带, 相应的辐射跃迁呈现为带状谱, 强度远大于其他稀土离子的线状发射, 其中  $\text{Ce}^{3+} \cdot \text{YAG}$  的量子内效率可达到 7%。由于  $5d$  能级的劈裂展宽,  $\text{Ce}^{3+}$  离子辐射跃迁能量降低, 加之  $5d$  能级重心受外场影响而降低, 所以不同的晶格场中,  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发射带可以处于从紫外一直到红色区域的不同位置, 如图 4 所示。图 5 是  $\text{Ce}^{3+} \cdot \text{YAG}$  的发光光谱, 可见其为宽带谱(带宽  $\Delta\lambda \approx 100 \text{ nm}$ ),  $\lambda_{\max} \approx 555 \text{ nm}$ 。

因此采用液相外延工艺在 YAG 衬底上生长一层  $\text{Ce}^{3+}$  离子激活的具有合适结构的石榴石相荧光膜是获得红色单晶荧光体的可行方案, 作者的实验使之得到了证实。

基于 YAG 基质中  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光的研究揭示出如下的经验规律<sup>[1, 2, 5-7]</sup>: 用离子半径相对

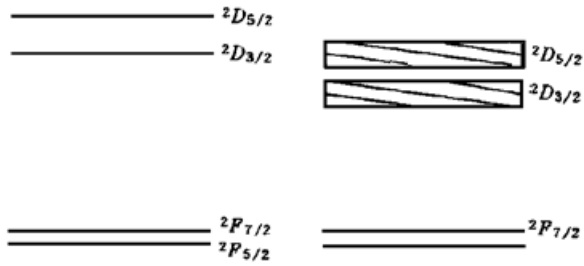


Fig. 4 The schematic energy level diagrams of crystal field splitting of 5d state of  $Ce^{3+}$  ion

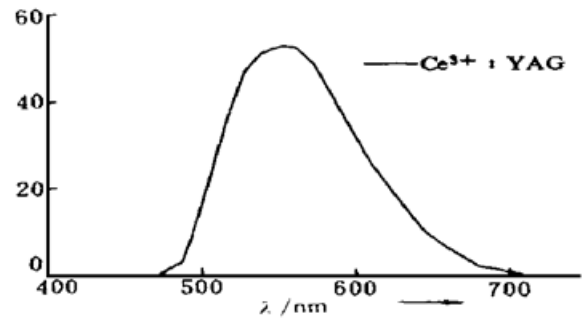


Fig. 5 The emission spectra of  $Ce^{3+}$  : YAG

较大的三价离子如  $Gd^{3+}$ 、 $La^{3+}$  等部分替代石榴石相晶格结构中十二面体中心位上  $Y^{3+}$  离子能有效地改变作用于  $Ce^{3+}$  离子的晶格场, 使其 5d 能级的劈裂程度增宽,  $Ce^{3+}$  离子发射带由黄绿色 ( $\lambda_{max} = 555 \text{ nm}$ ) 向橙红色区域转移。据报道,  $Ce^{3+} \cdot Gd_{1.5}Y_{1.5}Al_5O_{12}$  的  $\lambda_{max}$  可以达到  $575 \text{ nm}^{[8]}$ ; 而采用离子半径相对较小的三价离子部分替代晶格中八面体以及四面体中心位上的  $Al^{3+}$  离子也有类似的效果。所以  $La_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$  应是实现  $Ce^{3+}$  离子发光向红色方向转移的理想基质。

### 3 实验和结果

采用如下熔料配方:

$$\begin{matrix} CeO_2 & \cdot & Gd_2O_3 & \cdot & Al_2O_3 & \cdot & B_2O_3 & \cdot & PbO \\ 1.00 & \cdot & 6.18 & \cdot & 6.52 & \cdot & 11.65 & \cdot & 450 \text{ (g)} \end{matrix} \quad (1)$$

在  $935^\circ\text{C}$  的外延温度下, 利用 YAG 作衬底生长了一层  $Ce^{3+} \cdot Gd_3Al_5O_{12}$  的发光膜, 其发光谱见图 6,  $\lambda_{max} \approx 585 \text{ nm}$ , 频谱特性较理想, 色坐标  $x = 0.492$ ,  $y = 0.480$ 。

但由于  $Gd_3Al_5O_{12}$  与衬底  $Y_2Al_5O_{12}$  的晶格常数相差较大, 晶格失配严重, 外延膜出现严重刻面缺陷, 膜的生长速度也因之较低 ( $< 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ )。Robertson 等人<sup>[2]</sup>曾试图用  $Y_3Al_{5.5}Ga_{1.5}O_{12}$  (晶格常数为  $1.2119 \text{ nm}$ , 大于 YAG 的  $1.2000 \text{ nm}$ ) 作衬底来匹配  $Ce^{3+} \cdot Gd_3Al_5O_{12}$  外延膜, 但仍未能很好地解决刻面缺陷的产生。同时, 外延温度较低 ( $935^\circ\text{C}$ ) 也给外延膜的荧光效率带来不利影响, 因为发现当外延温度低于  $950^\circ\text{C}$  时, 熔料中的  $Pb^{2+}$  会掺入生长的外延膜中, 而  $Pb^{2+}$  离子的出现对  $Ce^{3+}$  离子发光有猝灭作用,  $Pb^{2+}$  离子和  $Ce^{3+}$  离子浓度随温度的变化曲线如图 7<sup>[6]</sup> 所示。

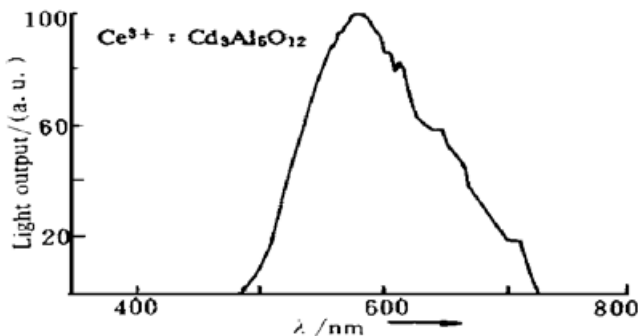


Fig. 6 Emission spectra of  $Ce^{3+} \cdot Gd_3Al_5O_{12}$

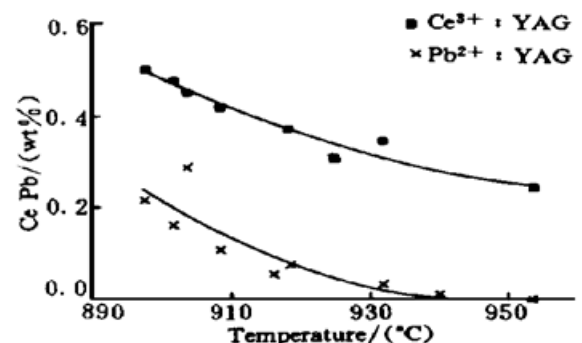
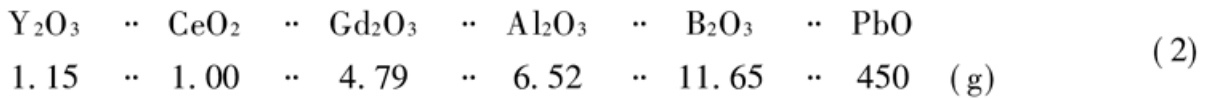


Fig. 7 The concentration of  $Pb^{2+}$ 、 $Ce^{3+}$  ion in YAG layers as a function of growth temperature

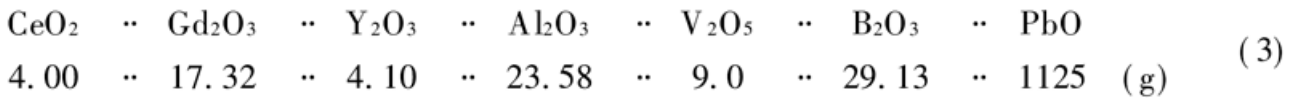
考虑到采用  $Gd_{3-x}Y_xAl_5O_{12}$  晶格结构作为发光基质既可改善外延层与 YAG 衬底的晶格匹配特性, 又可以提高熔料的饱和温度以及外延温度以利于降低外延层中的  $Pb^{2+}$  离子浓度, 本文在前述熔料配方<sup>[1]</sup>中掺入了适当的  $Y_2O_3$  成份:



外延温度可提高到  $1060^\circ C$ , 得到的外延膜成分为  $Gd_{1.7919}Y_{1.155}Ce_{0.012}Al_{5.014}O_{12}$ ,  $\lambda_{max} \approx 575$  nm, 接近于  $Ce^{3+} \cdot Gd_3Al_5O_{12}$  的发光谱特性, 其与 YAG 衬底的晶格匹配特性较之  $Ce^{3+} \cdot Gd_3Al_5O_{12}$  也有所改善, 但仍然存在着晶格失配的刻面缺陷。

这时在激光晶体中使用的敏化剂  $V^{3+}$  引起了注意。首先,  $V^{3+}$  离子半径比  $Al^{3+}$  离子小, 占据石榴石结构中四面体中心位的  $V^{3+}$  离子半径  $a(V^{3+}) = 0.0370$  nm 小于  $Al^{3+}$  离子半径  $a(Al^{3+}) = 0.0390$  nm。这样用  $V^{3+}$  离子部分替代  $Gd_{3-x}Y_xAl_5O_{12}$  中的  $Al^{3+}$  离子不仅可以加大  $Ce^{3+}$  离子  $5d$  能级的劈裂, 使  $Ce^{3+}$  离子发光向波长更长的红色区域转移; 而且  $V^{3+}$  离子半径较小可以补偿  $Gd^{3+}$  离子导致的外延膜与衬底的晶格差异, 改善膜与衬底的匹配; 再者  $V^{3+}$  离子对  $Ce^{3+}$  离子发光具有敏化作用能使材料的发光光效率大大提高。

所以  $Ce^{3+} \cdot Gd_{3-x}Y_xAl_{5-y}V_yO_{12}$  应是一种能在 YAG 衬底上实现良好晶格匹配外延并获得高效红色荧光的单晶材料。一般  $0 \leq x < 1.5, y > 0$ 。经过实验, 本文设计了一系列制备上述结构单晶荧光外延膜的熔料配方, 下面就是一个具体实例:



在  $1060^\circ C$  的外延温度下, 利用  $\{111\}$  取向的  $\phi 54$  mm YAG 单晶作衬底, 外延成功了晶格完整的无缺陷  $Gd_{1.740}Ce_{0.015}Y_{0.969}Al_{5.272}V_{0.002}O_{12}$  荧光膜, 其发光光谱如图 8 所示。由图 8 可见其  $\lambda_{max} \approx 580$  nm。经测试其色坐标  $x = 0.475, y = 0.509$ 。虽然这种材料直接作为红色荧光材料运用尚不能满足彩色显示要求, 但由于  $Ce^{3+}$  离子发光为宽带谱发射, 半高宽超过 100 nm, 故采用适当的滤波措施完全能够过滤出合乎要求的红色荧光成分。

发光强度测试表明  $V^{3+}$  离子对  $Ce^{3+}$  离子发光的敏化作用十分显著, 该材料的发光强度达到了早期工艺  $Ce^{3+} \cdot YAG$  材料的 3 倍, 如图 9 所示。

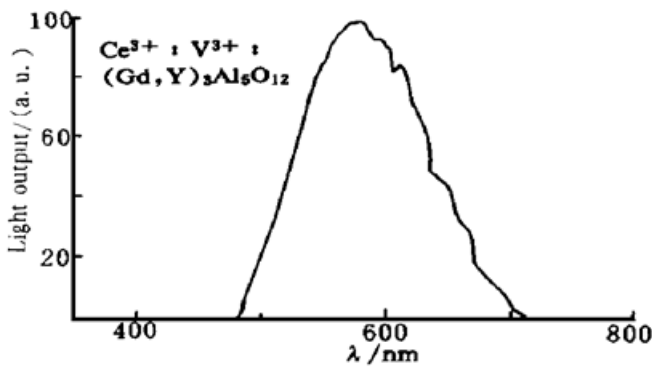


Fig. 8 The emission spectra of  $Ce^{3+} \cdot V^{3+} \cdot (Gd, Y)_3Al_5O_{12}$

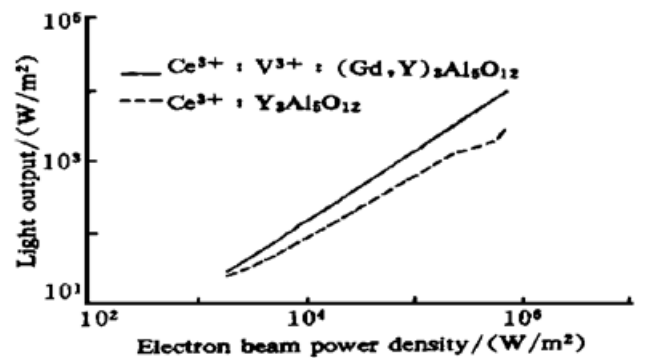


Fig. 9 Curves of light intensity as a function of input electron beam power density for  $Ce^{3+} \cdot V^{3+} \cdot (Gd, Y)_3Al_5O_{12}$  and  $Ce^{3+} \cdot YAG$

Robertson 等人<sup>[2]</sup>曾报道过一种光谱特性十分相近 ( $\lambda_{max} = 574$  nm) 的  $Ce_{0.010}Y_{1.587}Gd_{1.395}Al_{5.006}O_{12}$  外延膜, 但膜与 YAG 衬底失配严重, 材料的荧光效率也只有  $Ce^{3+} \cdot YAG$  的 90%。

目前, 采用这种材料作荧光屏, 制备成功了发光面积达到  $5.04 \text{ cm}^2$  的红色单晶屏阴极射线投影管, 在  $25 \text{ kV}$ ,  $1 \text{ mA}$  入射电子束流激发下, 采用  $10 \text{ cm}^2$  的扫描光栅, 整管亮度可达到  $7300 \text{ cd/m}^2$ , 效率达到  $1.5 \text{ lm/W}$ , 图 10 是该管的亮度测试曲线。

由于单晶屏不存在荧光粉物质对光线有散射作用的晶界结构, 故其屏上发光斑大小仅仅取决于电子束斑大小。通过优化电子枪设计, 这种单晶屏的投射管分辨率可达到  $80 \text{ line/mm}$  以上, 测试其扫描线亮度半高宽为  $34.0 \mu\text{m}$ , 如图 11 所示, 其中横坐标为 CCD 光敏元件个数, 纵坐标为相对亮度, 光敏元件间距为  $7 \mu\text{m}$ , 测试系统放大倍数为  $11.75$ 。

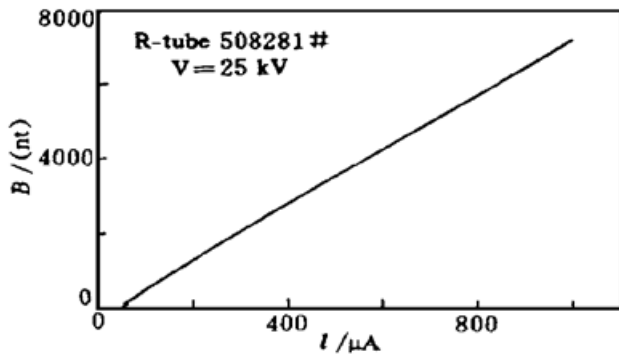


Fig. 10 Luminance as a function of the beam current at  $25 \text{ kV}$  for a projection tube

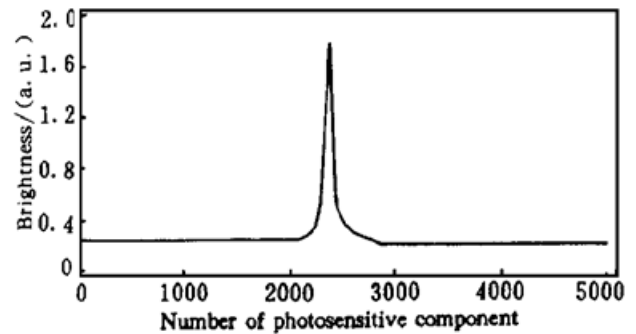


Fig. 11 Curve of linewidth for this projection tube at  $1 \text{ mA}$ ,  $25 \text{ kV}$

配合作者自行研制的其他两种颜色(绿色、蓝色)  $\phi 54 \text{ mm}$  单晶屏阴极射线投影管<sup>[9]</sup>, 目前已成功研制出了可实现高亮度、高分辨率彩色显示用的大屏幕投影显示样机。

**结 论**  $\text{Ce}^{3+} \cdot \text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  是一种光谱特性理想的石榴石相单晶荧光材料,  $\lambda_{\text{max}}$  可达  $585 \text{ nm}$ , 并由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光的宽带特性, 具有比  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{YAG}$ ,  $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{YAG}$  材料更高的荧光效率。但该材料晶格常数远大于衬底 YAG, 为了实现晶格结构完整的外延膜, 进行有选择性的掺杂十分必要:

掺入  $\text{Y}^{3+}$  离子部分替代  $\text{Gd}^{3+}$  离子以降低外延膜与衬底间失配程度, 同时能提高外延熔料的饱和温度以及外延温度, 防止助熔剂中的  $\text{Pb}^{2+}$  离子进入外延膜, 有利于发光性能的改善。

掺入  $\text{V}^{3+}$  离子部分替代  $\text{Al}^{3+}$  离子有利于补偿  $\text{Gd}^{3+}$  离子占据十二面体中心位而导致的外延膜晶格参数与衬底 YAG 的偏离, 同时  $\text{V}^{3+}$  离子对  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光具有十分显著的敏化作用, 测试表明  $\text{Ce}^{3+} \cdot \text{Gd}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$  外延膜荧光效率达到  $\text{Ce}^{3+} \cdot \text{YAG}$  的 3 倍, 其  $\lambda_{\text{max}}$  可达到  $580 \text{ nm}$ 。

这种外延单晶屏由于其良好的晶格结构, 具有与  $\text{Ce} \cdot \text{YAG}$  一样良好的导热率和分辨能力。在  $25 \text{ kV}$ 、 $1 \text{ mA}$  电子束流激发下, 光栅面积为  $10 \text{ cm}^2$  时  $\phi 54 \text{ mm}$  整管亮度可达到  $7300 \text{ cd/m}^2$ , 效率达到  $1.5 \text{ lm/W}$ , 可分辨扫描线条数达到  $80 \text{ line/mm}$  以上, 是一种理想的高亮度、高分辨率显示用材料。

## 参 考 文 献

- [1] Blasse G, Bril A. A new phosphor for flying spot cathode-ray tubes for yellow emitting  $Y_3Al_5O_{12} \cdot Ce^{3+}$ . *Appl. Phys. Letts.*, 1967, **11**(2) : 53~ 55
- [2] Robertson J M, Van Tol M W, Smits W H *et al.*. Colourshift of the  $Ce^{3+}$  emission in monocrystalline epitaxially grown garnet layers. *Philips J. Res.*, 1981, **36**(1) : 15~ 30
- [3] Van Tol M W, Esdonk J V. A high luminance high resolution cathode-ray tube for special purposes. *IEEE Transaction on Electron Devices*, 1983, **ED-30**(3) : 193~ 197
- [4] Wittenberg A M. Single-crystal garnet phosphors. *Information Display*, 1987, **5**(1) : 14~ 17
- [5] Rbbins D J, Cockayne B, Glasper J L *et al.*. The relationship between concentration and efficiency in rare earth activated phosphors. *J. Electrochem. Soc: Solid-State Science and Technology*, 1979, **9**(7) : 1556~ 1563
- [6] Robertson J M, Van Tol M W, Heynen J P H *et al.*. Thin single crystalline phosphor layers grown by liquid phase epitaxy. *Philips J. Res.*, 1980, **35**(6) : 354~ 371
- [7] Benderskii L A, Vedekhin A F, Topchiev G M *et al.*. Synthesis and luminescence properties of solid solutions in the system  $YAG \cdot Ce$   $GdAG \cdot Ce$ . *Bull, Acad, Sciences USSR Phys.*, 1974, **38**( ) : 72~ 77
- [8] Blasse G, Bril A. Investigation of some  $Ce^{3+}$ -activated phosphors. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(12) : 5139~ 5145
- [9] Rao Haibo, Cheng Jianbo, Yang Kaiyu. A high-luminance high-resolution blue CRT for projection display. *Chinese J. Electron.*, 1998, **7**(2) : 143~ 147

## Monocrystalline Phosphors with Red Emission

Rao Haibo      Chen Jianbo      Yang Kaivu      Huang Zonglin

(Department of Optoelectronic Technology,

University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

(Received 22 December 1997; revised 3 March 1998)

**Abstract** A cerium-activated garnet  $Ce \cdot V \cdot (Gd, Y)_3Al_5O_{12}$  with maximum intensity of broad red-band emission at 580 nm is a newly-developed luminescent material suitable for high brightness and high resolution display. The 2-inch CRT projection tube with the luminescent screen made of this material has reached the maximum brightness of 7300 cd/m<sup>2</sup> with a efficiency of 1.5 lm/W. By optimum-designed electron gun the resolution of this tube can be more than 80 lines per millimeter clearly resolved. The preparation processes and mechanism of this luminescent material are described in detail, and some interesting conclusions are presented here.

**Key words** monocrystalline luminescent screen, high brightness and high resolution display, fluorescent material.