

$\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 红色单晶荧光体

成建波 饶海波 黄宗琳 杨开愚

(电子科技大学光电子技术系, 成都 610054)

摘 要 报道外延生长的多激活中心掺杂的红色单晶荧光体 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$, 其直径达到 54 mm, 荧光色坐标为 $x = 0.6137$, $y = 0.3738$, 相当于波长 $\lambda = 599 \text{ nm}$ 的红色荧光, 具有较高的色饱和度。这种单晶材料具有很好的抗电子束灼伤能力, 在入射能量达到 10^5 W/m^2 时无发光猝灭现象, 是一种较理想的红色单晶荧光材料。

关键词 单晶荧光体, YAG, 激活中心, 红色荧光。

1 引 言

以石榴石相晶体 YAG 为基质的单晶荧光体, 其完整的晶格结构、良好的热学性能(热导率大于 $0.13 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$) 使之较传统的玻璃粉末屏具有更高的分辨率、更好的抗电子束轰击、抗灼伤能力, 更易实现高亮度显示^[13]。

在分子式为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 YAG 晶格中, Y^{3+} 离子占据晶体中有 8 个氧离子配位的十二面体中心位, Al^{3+} 离子则分别占据在晶体中有 6 个氧离子配位的八面体中心位和 4 个氧离子配位的四面体中心位上。由于 Y^{3+} 离子与三价稀土离子(RE^{3+}) 的半径接近, 稀土离子能容易地作为杂质掺入 YAG 晶格中占据相应的十二面体中心位, 形成荧光激活中心(如 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 离子等等)。同时, 三价 Al^{3+} 离子半径大小决定了其容易被其他的三价金属离子或三价过渡金属离子所替代从而在相应的八面体中心位和四面体中心位上形成新的荧光激活与敏化中心(如 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 离子等等)。

2 实验结果

三价稀土离子(RE^{3+}) 都具有 $4f^l$ ($l = 0, 1, 2 \dots \dots 14$) 的电子组态, 而 $4f$ 壳层的电子由于受到外部 $5s$ 、 $5p$ 电子壳层的屏蔽, 离子周围的配位体对其的库仑作用弱于其自旋-轨道相互作用, 故其能级与自由态的三价离子相似, 呈分离结构, 基质不同导致的配位场变化对其能级分布带来的影响较小, 而多数的三价稀土离子的受激辐射跃迁都具有 $4f \rightarrow 4f$ 的形式(Ce^{3+} 离子除外), 故其相应的特征荧光谱为线状谱, 且基本结构分布与基质材料无关, 如 Tm^{3+} 离子的能谱线处于蓝色波段, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 离子受激发射红光, 而 Tb^{3+} 离子则是一种荧光效率高、色品度好的绿色荧光激活中心^[4, 5]。当然, 如图 1、图 2 所示的谱线间相对强弱分布会由

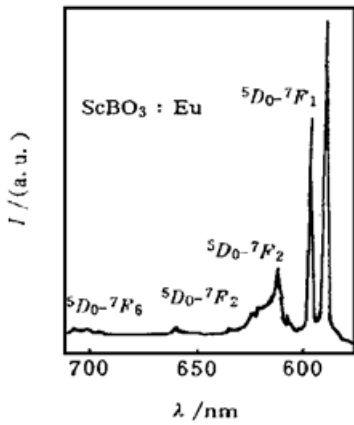


Fig. 1 Emission spectrum of ScBO₃: Eu³⁺

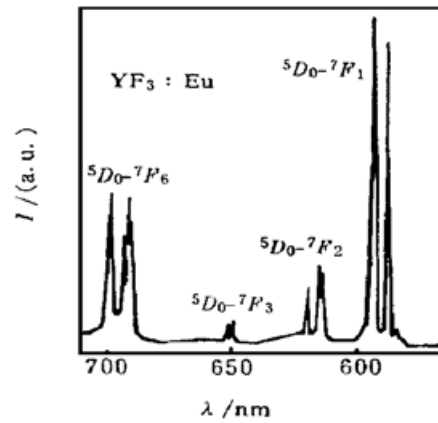
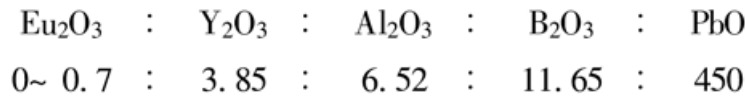


Fig. 2 Emission spectrum of YF₃: Eu³⁺

于基质材料结构对称性的不同以及配位体微扰对能级间电子跃迁几率矩阵的影响而有所变化^[4]。

因此, 可以认为, 正是由于其 4f 电子能态屏蔽于外场的性质决定了 Eu³⁺、Sm³⁺ 离子在 YAG 晶格中同样能够成为红色荧光激活中心。

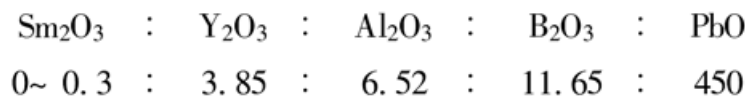
在用于 YAG 生长的液相外延配料中加入 Eu₂O₃ 并逐步增加其熔料中的含量, 通过液相外延工艺可在 YAG 单晶衬底上获得不同掺杂浓度的 Eu³⁺:YAG 荧光膜, 配方如下所示(单位为克):



熔料中相关成份浓度 (m) 比为 $m[\text{Eu}]/m[\text{Y}] = 0.0 \sim 0.12$, 相应外延荧光膜在电子束激发下的荧光光谱如图 3 所示, 其相关谱线可以确定为 $\tilde{D}_0 \rightarrow \tilde{F}_j (j = 1, 2, 3, 4)$ 相应能级间跃迁的结果, 其中以 $\lambda = 590 \text{ nm}$ 的 $\tilde{D}_0 \rightarrow \tilde{F}_1$ 的跃迁以及 $\lambda = 710 \text{ nm}$ 的 $\tilde{D}_0 \rightarrow \tilde{F}_4$ 的跃迁强度较大。

根据图 3 可以计算出 Eu³⁺:YAG 外延层的荧光色度坐标为 $x = 0.6163$ 、 $y = 0.3796$ 相当于波长 $\lambda = 598 \text{ nm}$ 的红色荧光, 色饱和度较好。

用 Sm₂O₃ 替代熔料中的 Eu₂O₃ 成分可以得到掺 Sm 的 Sm³⁺:YAG 外延荧光膜, 熔料中相关成份的浓度比为 $m[\text{Sm}]/m[\text{Y}] = 0 \sim 0.05$, 配方如下所示:



外延得到的 Sm³⁺:YAG 膜在电子束激发下的荧光光谱如图 4 所示, 主峰位于 620 nm 附近,

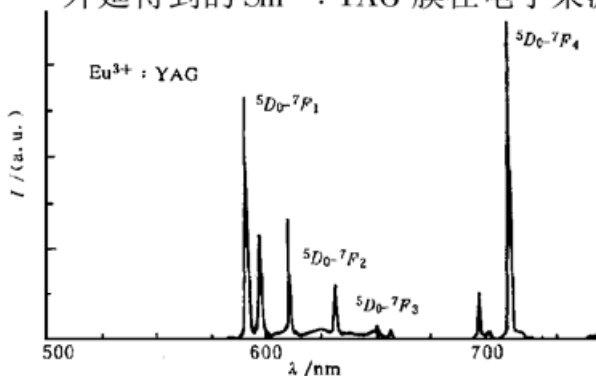


Fig. 3 Emission spectrum of Eu³⁺: YAG

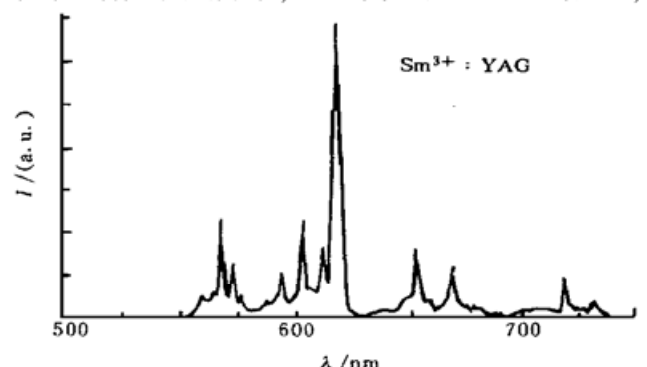


Fig. 4 Emission spectrum of Sm³⁺: YAG

Sm^{3+} 离子在 570 nm 左右有较强的黄光成分, 可以计算出色度坐标为: $x = 0.6042$ 、 $y = 0.3933$, 相当于波长 $\lambda = 596$ nm 的红色荧光, 颜色饱和度较好。但亮度测试, 发现 Sm^{3+} 离子在 YAG 晶体中的荧光效率较低, 且当熔料中相关成份浓度比 $m[\text{Sm}]/m[\text{Y}] > 0.035$ 时, 外延的 $\text{Sm}^{3+} : \text{YAG}$ 膜出现了明显的荧光猝灭现象。

三价的 Cr^{3+} 离子的半径与占据 YAG 晶格中八面体中心位的 Al^{3+} 离子大小接近, 可用其部份替代 Al^{3+} 离子, 而占据八面体中心位的 Cr^{3+} 离子与周围六个配位氧离子之间的静电相互作用具有立方对称性, 故其能态结构应与红宝石中的三价 Cr^{3+} 离子的能级分布相类似, 受激产生 700 nm 左右的荧光辐射^[6, 7]。

如果将三价 Cr^{3+} 离子掺入到 $\text{Eu}^{3+} : \text{YAG}$ 或 $\text{Sm}^{3+} : \text{YAG}$ 材料中, 而且荧光激活中心离子 (Cr^{3+} 与 Eu^{3+} , Cr^{3+} 与 Sm^{3+}) 相互间不发生荧光猝灭现象, 根据色度学原理, $\text{Cr}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$ 或 $\text{Cr}^{3+} + \text{Sm}^{3+}$ 离子荧光混和所产生的中间色仍处于红色波段, 并且色品度会较 Eu^{3+} 或 Sm^{3+} 离子单独发光有所改善。

在 $\text{Sm}^{3+} : \text{YAG}$ 的外延熔料中加入 Cr_2O_3 成分就可以实现掺有 Cr^{3+} 离子的 $\text{Sm}^{3+} : \text{YAG}$ 外延膜, 如下表:

Cr_2O_3	:	Sm_2O_3	:	Y_2O_3	:	Al_2O_3	:	B_2O_3	:	PbO
8.0	:	0.2	:	3.85	:	6.52	:	11.65	:	450

熔料中相关成份浓度比 $m[\text{Sm}]/m[\text{Y}] = 0.034$, $m[\text{Cr}]/m[\text{Al}] = 0.823$, 得到的 $\text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延膜外观呈浅红色, 相应的荧光光谱见图 5。

对比图 4 可知它是由 Sm^{3+} 离子的 4f 线状特征谱与新的 700 nm 附近带状谱所构成, 其中的带状谱应是属于受立方场作用的 Cr^{3+} 离子激发态 4T_2 、 2E 到基态 3A_2 的跃迁, 这与文献[7]一致, 其中 690 nm 处的线状锐谱应是 ${}^2E \rightarrow {}^3A_2$ 的跃迁所产生, 对应于红宝石中的 R_1 、 R_2 荧光谱线, 图 5 也清楚地表明占据不同晶格位置的 Cr^{3+} 离子和 Sm^{3+} 离子相互间没有明显的发光猝灭效应, $\text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延膜呈现双发光中心结构。

由图 5 可以算出 $\text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延膜的荧光色坐标: $x = 0.6237$, $y = 0.3741$ 相当于波长 $\lambda = 599$ nm 的红色荧光, 色品度较之 $\text{Eu}^{3+} : \text{YAG}$ 和 $\text{Sm}^{3+} : \text{YAG}$ 都好。

由于 Cr^{3+} 、 Sm^{3+} 离子的荧光效率都较低, 在上述 $\text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 材料的基础上进一步掺入 Eu^{3+} 离子以提高发光效率, 故在配料中相应加入了 Eu_2O_3 成份:

Eu_2O_3	:	Cr_2O_3	:	Sm_2O_3	:	Y_2O_3	:	Al_2O_3	:	B_2O_3	:	PbO
0.1	:	8.0	:	0.2	:	3.85	:	6.52	:	11.65	:	450

利用上述配料, 在直径达 50.8 mm 的 YAG 单晶衬底上外延生长了外观呈紫红色、透明度很高的 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶荧光膜, 熔料中相关成份浓度比为: $m[\text{Eu}] : m[\text{Sm}] : m[\text{Y}] = 1 : 2.0 : 60.0$; $m[\text{Cr}] : m[\text{Al}] = 1 : 1.22$, 成份间适当的比例关系保证了外延层与 YAG 单晶衬底间的晶格匹配, 从而实现了表面完整、无缺陷的高质量外延荧光层, 其在电子束激发下的荧光光谱如图 6 所示。

谱线为 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Cr^{3+} 三种荧光中心离子相应荧光谱线的叠加, 彼此间无明显的荧光猝灭迹象, 是一种三激活中心荧光物质。根据图 6 可以得到这种 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延荧光膜的荧光色度坐标: $x = 0.6137$, $y = 0.3738$, 从其 CIE1931 色度图上的位置可以看出其对应于波长 $\lambda = 599$ nm 的红色荧光, 色品度较之单纯的 $\text{Eu}^{3+} : \text{YAG}$ 也有所改善, 参见图 7。

而 Eu^{3+} 离子的掺入则使 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 材料具有了较高的发光效率, 其在电子束

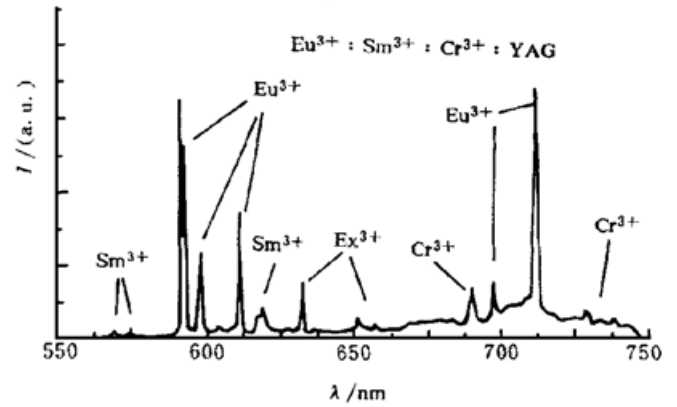
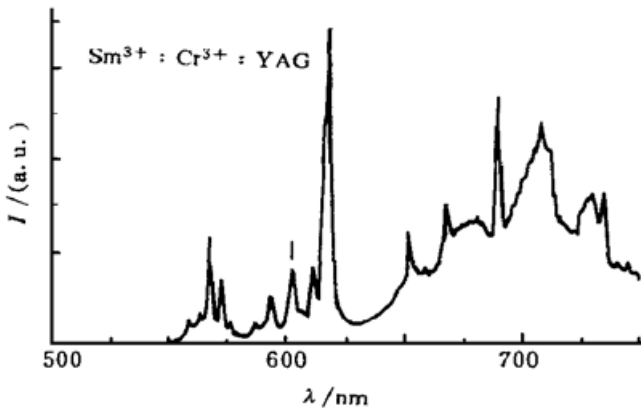


Fig. 5 Emission spectrum of $\text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$

Fig. 6 Emission spectrum of $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$

激发下的能量转换效率测试结果示于图 8。

图 8 显示材料的内效率虽然随着入射激励能量的增加有所饱和，但仍然能达到 1.5% 以上，只是由于 YAG 单晶材料的折射率 n 较大， $n = 1.83$ ，荧光膜中激活中心产生的光线出射受到界面全反射效应的抑制(出射角 $\leq 33^\circ$)，故整个材料荧光外效率只有其内效率的 $1/2n^2$

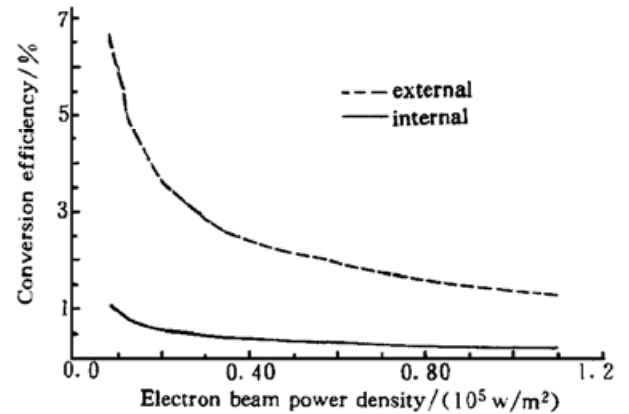
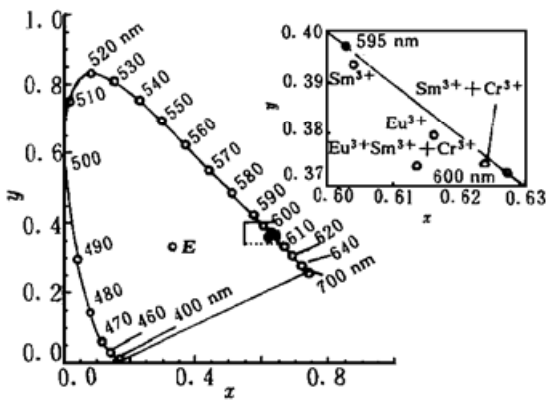


Fig. 7 CIE 1931 chromaticity diagram (partially enlarged)

Fig. 8 Curves of light efficiency as a function of input beam power for $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$

(即 $1/7$ 左右)，但总的来说外延膜 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 仍为一种颜色理想、效率较高的单晶荧光材料，且其单晶属性可保证实现 70 l/mm 以上的显示分辨率^[2, 3]，这使其在高分辨率红色显示方面会具有较大的运用价值。当然，如果能烧制出具有类似化学成份的多晶颗粒状 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 荧光粉，其发光的色品度应与上述外延荧光膜一致，而颗粒间界的存在会使材料荧光出射率有较大的提高，当然另一方面也会带来显示分辨率的下降。

结 论 三价 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Cr^{3+} 离子在 YAG 晶格中都是有效的红色荧光激活中心， Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 离子都趋向于占据晶格中的十二面体中心位，而 Cr^{3+} 离子则替代晶体中八面体中心位的 Al^{3+} 离子，在三激活中心同时掺杂情况下，三者之间无明显的荧光猝灭现象发生，荧光谱线为三种离子单独发光时相应谱线的叠加，故荧光效率及色度都较单一离子发光有所提高。本文中采用液相外延工艺生长的 $\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶荧光膜，直径可达到 54 mm ，发光颜色较理想，其荧光色坐标： $x = 0.6137$ ， $y = 0.3738$ 对应于波长 $\lambda = 599 \text{ nm}$ 的红色荧光，在入射激励电子束能量高达 10^5 W/m^2 时，荧光层无灼伤，也未出现温度猝灭效应，分辨率可达到 70 l/mm 以上，是一种可用于高分辨率红色显示的单晶荧光材料。

参 考 文 献

- [1] 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-3**(3): 193197
- [2] Rao Haibo, Cheng Jianbo, Yang Kaiyu. A high luminance high resolution blue CRT for projection display. *Chinese Journal of Electronics*, 1998, **7**(2): 143147
- [3] 饶海波, 成建波, 杨开愚等. 红色显示用单晶荧光体. *光学学报*, 1999, **19**(5): 683688
- [4] Blasse G, Bril A. Investigations of Tb^{3+} -activated phosphors. *Philips Res. Repts.*, 1967, **22**: 481504
- [5] 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.*, 1981, **35**(6): 354371
- [6] Sluzky E, Lemoine M. Phosphor development for α -silicon liquid crystal light valve projection display. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**(11): 31723176
- [7] Sugimoto A, Nobe Y, Yamagishi K. Crystal growth and optical characterization of Cr, Ca: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *J. Crystal Growth*, 1994, **140**: 349354

$\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ Monocrystalline Phosphor with Red Emission

Cheng Jianbo Rao Haibo Huang Zhonglin Yang kaiyu

(*Department of Optoelectronic Technology,*

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

(Received 21 December 1998; revised 17 May 1999)

Abstract A newly-developed multi-doped red emission single crystal phosphor ($\text{Eu}^{3+} : \text{Sm}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$) prepared by liquid phase epitaxy on a 54 mm diameter monocrystalline YAG substrate is reported. The chromaticity coordinates of the emission of this material are $x = 0.6137$, $y = 0.3738$, and it is equivalent to a red light of a wavelength of 599 nm with good color saturation. This novel monocrystalline phosphor can withstand incident electron beam with high energy (up to 10^5 W/m^2) without lighting quenching or "burning in". All these properties show that it's an ideal red emission material.

Key word monocrystalline phosphor, YAG, activator, red emission.