

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98124953.1

[43]公开日 2000年5月31日

[11]公开号 CN 1254747A

[22]申请日 1998.11.23 [21]申请号 98124953.1

[71]申请人 中国科学院长春物理研究所

地址 130021 吉林省长春市延安大路1号

[72]发明人 刘行仁 王晓君 马龙 谢宜华

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 宋天平

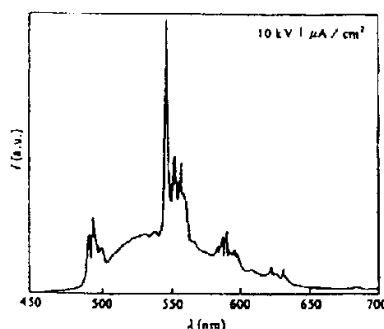
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 稀土石榴石绿色荧光体及制备方法

[57]摘要

本发明涉及具有立方结构的稀土石榴石绿色荧光体及制备方法。

该荧光体主要是由以 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 为主激活剂共激活的钇铝镓石榴石组成,其它少量三价稀土和钷离子可分别取代钇和铝(镓)离子。由相应稀土氧化物或它们共沉淀物分解后的氧化物与氧化铝和氧化镓按化学计量比混合,经高温固相反应制备其绿色荧光体,本发明的荧光体性能稳定,发光效率高,耐电子束轰击,特别适用作 CRT 的绿色荧光体。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、以 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 离子为主激活剂共激活的稀土石榴石绿色荧光体，其特征在于其化学组成可由下式表达：

$(Y_{1-x-y-z}Tb_xCe_yR_z)_3(Al_{1-a-b}Ga_aSc_b)_5O_{12}$ 其中R可为部分取代 Y^{3+} 离子的其它三价稀土离子，如 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 、或 Yb^{3+} 等，式中 $0 < x \leq 0.20$ ， $0 < y < 0.05$ ， $0 \leq z < 0.1$ ； $0 \leq a \leq 1.0$ ， $0 \leq b \leq 0.01$ 。

2、根据权利要求1的荧光体，其特征在于可按下述步骤制备：

(1) 按事先计算好的量称取三价稀土氧化物以及 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 Sc_2O_3 ，含铈的化合物 $CeCl_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ 或 CeO_2 等；

(2) 加入计算量的助熔剂 BaF_2 、 YF_3 或碱金属氟化物；

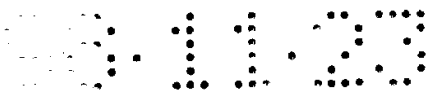
(3) 将上述原料充分磨混均匀，置入带盖的刚玉坩埚中，在 $1400-1600^\circ C$ 高温下在弱还原气氛或空气中，或在 $5-10\% H_2+95-90\% N_2$ 还原气氛中灼烧1-3小时；

(4) 待炉温降至 $1200^\circ C$ 以下，取出坩埚冷却至室温；

(5) 将灼烧产物放入约10%的热硝酸中浸泡1-3小时洗去残留的助熔剂；

(6) 用去离子水洗涤数遍至呈中性，产物在 $120^\circ C$ 烘箱中烘干并过筛。

3、根据权利要求1的荧光体及权利要求2的方法，其中将所用稀土氧化物 Y_2O_3 、 Tb_4O_7 、 CeO_2 及 R_2O_3 按比例称取后，用酸溶解，然后用草酸沉淀，稀土草酸盐共沉淀物，经约 $900^\circ C$ 灼烧后，得到混合均匀的氧化物 $(Y_{1-x-y-z}Tb_xCe_yR_z)_2O_3$ ，然后按化学比例与 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Sc_2O_3 混合进行高温反应合成。



说明书

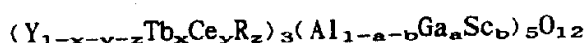
稀土石榴石绿色荧光体及制备方法

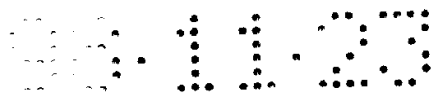
本发明属于无机发光材料领域,涉及到阴极射线管(CRT)使用的绿色荧光体及制备方法。

在电子束激发下使用的绿色稀土荧光体,有 $Zn_2SiO_4:Mn(PI)$, $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$, $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb^{3+}$, $InBO_3:Tb^{3+}$ 等体系。在照明用绿粉中常用多铝酸盐和磷酸盐体系。 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb^{3+}$ 一般称为稀土石榴石荧光体。作为一种改进,近年来中国专利报道了混合型稀土绿色荧光粉及它们在阴极射线管中的应用:93107662.5(CN1097455A)“发绿光荧光粉混合料及用它制造出来的阴极射线管”公开了混合以20-60wt%的 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb$, <30 wt%的 $LaOCl:Tb$ 和<60wt%的 $Y_2SiO_5:Tb$ 以及<20wt%的 $Zn_2SiO_4:Mn$ 制成的绿粉在高电流密度下有优异的发光性能,但这种使用4种不同荧光粉的方法给制造CRT荧光屏产生困难。中国专利95105477.5(CN1121524A)则报道了“混合绿色荧光粉及使用该粉的阴极射线管”,通过将 $InBO_3:Tb$ 及 $ZnS:Cu, Au, Al$ 及 $ZnS:Cu, Al$ 中选择之一,可任意选择与 $Zn_2SiO_4:Mn$ 混合制成绿粉,用该粉制成的阴极射线管不仅具有好的亮度及色纯度,而且具有增强的余辉及发光特性。这种材料有可能用作显示管的绿色荧光粉,而不能用作直观式和投影式CRT的绿色荧光体。据信, $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ 及 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb^{3+}$ 荧光体其发光颜色偏黄,色坐标X值较大,又因 Tb^{3+} 的荧光寿命较长,荧光体的白色体色影响对比度。近来,日本学者(J. Lumin. 1997, 72-74: 229)报道了掺入少量 Sc^{3+} 和 Yb^{3+} 可改善上述荧光体的老化性能。刘行仁和马龙(《发光学报》1984, 5(2), P93)首次在 $Y_3Al_5O_{12}$ (称YAG)系统中发现 Tb^{3+} 吸收激发能量后可以无辐射传递给 Ce^{3+} 离子。随后我们进行的研究工作(“中国物理学报”, 1989, 38卷430页; Phys. Rev. B. Condens. matter, 1989, Vol139, P10633; “中国发光学进展”1992, P166, 科学出版社; 中国稀土学报, 1994, 12(专辑), P425)表明, Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 共激活的YAG和 $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG)体系, 与 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 单一掺杂激活剂相比, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺杂后, 它们的发光性质发生了明显变化。这证实了, 主要由 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 共激活的稀土铝镓石榴石荧光体, 其发光强度光谱及色坐标, 荧光寿命和吸收光谱等可依据荧光体的组成和激活剂浓度进行调正。

本发明的目的在于通过主要是由 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 作共激活剂, 再添加少量 Yb^{3+} 、 Sc^{3+} 等杂质, 得到一类性能更优的稀土石榴石绿色荧光体并给出简便、可靠、无污染的制备方法。

本发明的荧光体为三价稀土离子激活的稀土铝镓石榴石, 其化学组成可用下式表达:





式中R可为部分取代 Y^{3+} 离子的其它三价稀土离子, 如 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 等;
 $0 < x \leq 0.20$, $0 < y < 0.05$, $0 \leq z < 0.1$, $0 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.01$ 。

本发明的绿色荧光体的制备方法如下述:

- 1、按事先计算好的量称取三价稀土氧化物以及 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 Sc_2O_3 , 含铈的化合物, 如 $CeCl_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ 或 CeO_2 等;
- 2、加入计算量的助熔剂 BaF_2 、 YF_3 或碱金属氟化物等;
- 3、将上述原料充分磨混均匀;
- 4、置入带盖的刚玉坩埚中在 $1400-1600^\circ C$ 高温下在弱还原气氛或空气中灼烧1-3小时;
- 5、待炉温降至 $1200^\circ C$ 以下, 取出坩埚冷却至室温;
- 6、将灼烧产物放入约10%的热硝酸中浸泡1-3小时洗去残留的助熔剂;
- 7、用去离子水洗涤数遍至呈中性;
- 8、产物在 $120^\circ C$ 烘箱中烘干, 过筛。

本发明的荧光体体色为绿色, 它与 Ce^{3+} 浓度以及 Al^{3+}/Ga^{3+} 的比例有关, 有利于绿色显示屏, 例如CRT对比度的提高。

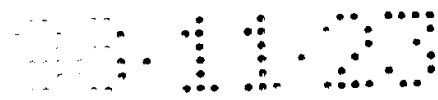
本发明荧光体的发射光谱是由 Ce^{3+} 的一个宽谱带及叠加其上的 Tb^{3+} 的强锐谱线所组成, 发射光谱和色坐标与 Ce^{3+} 的浓度及 Al^{3+}/Ga^{3+} 的摩尔比密切相关。因此色坐标X,Y值是可以变化的, 特别是X值减小, 有利于色纯度的提高, 色域扩大。本发明的荧光体中, 由于发生 $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的无辐射能量传递, Tb^{3+} 的荧光寿命减小, 有利于电视图像帧幅变换。

本发明由于采用高温固相反应合成荧光体, 因此方法简便、可靠、且无污染。获得的纯相石榴石荧光体, 耐32KV高压, 大电流密度的电子束轰击, 不易烧伤和老化。本制备方法也适用于 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Tb$ 石榴石($x=0-1$)荧光体的制备。

为了更清楚说明本发明, 给出图1为YAG:5% Tb, 0.3% Ce石榴石的阴极射线发光光谱, 图2为YGG:5% Tb, 0.3% Ce的阴极射线发光光谱, 它们是由一个宽发射带和一些锐谱线叠加在其上组成的。图3和图4分别是对比例, 只有 Tb^{3+} 激活的YAG钇铝和YGG钇镓石榴石的阴极射线发光光谱。

通过下面的实施例进一步描述本发明的特征。

实施例1、称取 Y_2O_3 60.000g, Al_2O_3 47.680g, Tb_4O_7 5.224g, $CeCl_3$ 0.415g以及 BaF_2 3.20g, 将上述原料磨混均匀, 放入带盖的刚玉坩埚中, 在 $1540^\circ C$ 下, 在弱还原气氛或空气中灼烧2小时,



待炉温降到1200℃以下时取出坩埚，冷却至室温。将产物放入约10%热硝酸水溶液中浸泡1-3小时，然后用去离子水洗涤为数遍至中性。产物于120℃烘箱中烘干1昼夜，过筛，得到体色为绿色，组成为 $(Y_{0.947}Tb_{0.05}Ce_{0.003})_3Al_5O_{12}$ ，或以 $Y_3Al_5O_{12}:0.05Tb, 0.003Ce$ 表示的绿色荧光体。该荧光体在电子束或紫外光激发下，发射强的绿光，发射峰为544nm。

实施例2、称取 Y_2O_3 60.000g, Tb_4O_7 11.053g, $CeCl_3$ 0.146g, Ga_2O_3 92.331g以及 BaF_2 3.294g。按上述实例1的方法制备，得到体色为线绿色的 $(Y_{0.929}Tb_{0.07}Ce_{0.001})_3Ga_5O_{12}$ 绿色荧光体，在电子束激发下，发射明亮绿光。

实施例3，称取 Y_2O_3 80.000g, Tb_4O_7 7.010g, Al_2O_3 31.854g, Ga_2O_3 58.559g, $CeCl_3$ 0.924g, BaF_2 3.56g, KF 17.8g。按上述实例一的方法在1480℃灼烧制备，得到体色为淡绿色的 $(Y_{0.945}Tb_{0.05}Ce_{0.005})_3(Al_{0.50}Ga_{0.50})_5O_{12}$ 荧光体。该荧光体用作7.5cm的CRT荧光屏，在30KV电子束激发下，发射强的绿光，荧光屏的色坐标值 $X=0.330, Y=0.550$ 。

实施例4，称取 Y_2O_3 60.000g, Tb_4O_7 7.484g, CeO_2 0.040g, Al_2O_3 30.532g, Ga_2O_3 33.04g, Yb_2O_3 0.0135g, Sc_2O_3 0.099g, BaF_2 3.40g, 按上述实施例1的方法，在1500℃灼烧制备，得到体色为浅绿色的 $(Y_{0.92948}Tb_{0.07}Ce_{0.0004}Yb_{0.00012})_3(Al_{0.6285}Ga_{0.37}Sc_{0.0015})_5O_{12}$ 绿色荧光体。该荧光体用作17.5cm的CRT荧光屏，在32KV, 束电流200 μA 的电子束激发下，发射强绿光，其色坐标值 $X=0.342, Y=0.545$ 。

实施例5，称取 Y_2O_3 54.019g, Tb_4O_7 5.269g, CeO_2 0.097g, Sc_2O_3 0.026g, Gd_2O_3 10.214g, Al_2O_3 28.710g, Ga_2O_3 35.210g, BaF_2 6.226 g。按上述实例1的方法制备，得到体色为浅绿色的 $(Y_{0.849}Tb_{0.05}Ce_{0.001}Gd_{0.10})_3(Al_{0.596}Ga_{0.40}Sc_{0.0004})_5O_{12}$ 绿色荧光体。

实施例6-7，按实施例1方法，另加 1×10^{-3} 摩尔 Dy_2O_3 (实施例6)，或 5×10^{-4} 摩尔 Sm_2O_3 (实施例7)。

实施例8，称取 Y_2O_3 56.779g, Tb_4O_7 4.954g, CeO_2 0.091g, 用硝酸溶解，然后加入草酸沉淀为稀土草酸盐，该稀土草酸盐在约900℃下热分解成混合均匀的 $(Y_{0.949}Tb_{0.05}Ce_{0.001})_2O_3$ 稀土氧化物。然后与45.018g Al_2O_3 , 3.00g BaF_2 磨混均匀，按上述实施例1方法制备，得到 $(Y_{0.949}Tb_{0.05}Ce_{0.001})_3Al_5O_{12}$ 绿色荧光体。

说明书附图

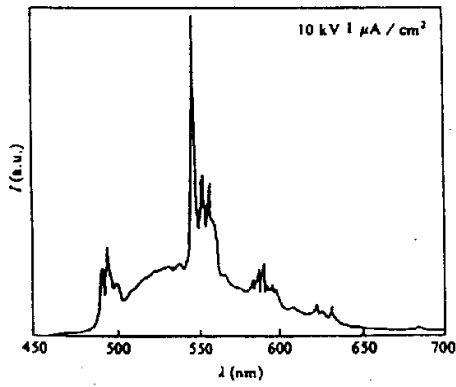


图 1.

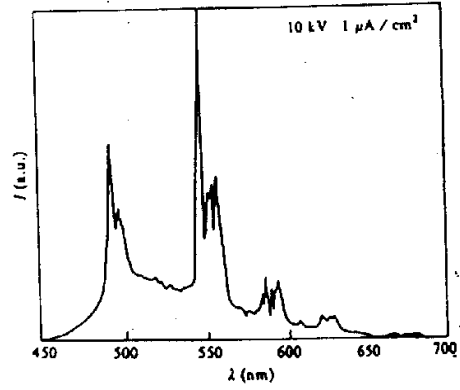


图 2.

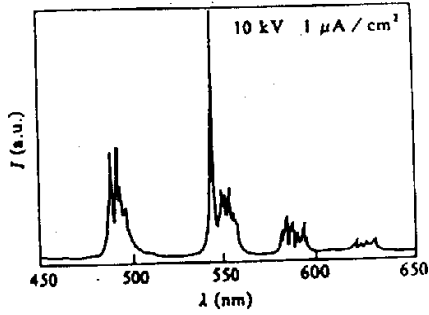


图 3.

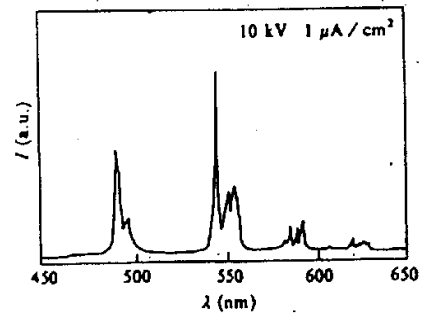


图 4.