

微波辐射合成 Y_2SiO_5RE (III) 荧光体及发光性能^{*}

王思发¹⁾ 李沅英¹⁾ 蔡少华¹⁾ 谢馥洲²⁾ 何汉波²⁾

(1) 中山大学化学系, 广州 510275; 2) 广州有色金属研究院)

摘 要 用微波辐射法合成硅酸钇基质掺稀土系列 6 种荧光体, 用 X-射线粉末衍射测定其相组成, 并测定了荧光体的激发光谱和发射光谱. 在 254 nm 光激发下, 测定其色坐标. 研究了激活剂浓度对发光强度的影响.

关键词 微波辐射, 荧光体, 合成

分类号 O 613.72, O 614.322

铈和铽激活的硅酸钇荧光粉是典型的 CRT 用荧光粉, 这类荧光粉由于具有化学和热稳定性高, 廉价易得, 有很好的应用价值. 通常都是采用传统的高温固相反应来合成^[1-5], 需在 1 500~1 650℃ 间多次长时间反应烧成, 耗能较大. 因此, 寻求高效率、低能耗的合成方法, 具有现实的意义.

本文继续报道用微波辐射法^[6-9]合成了掺稀土的硅酸钇基质系列 6 种荧光材料, 并用 X-射线粉末衍射分析了试样的相组成, 测定其激发光谱和发射光谱, 并在 254 nm 光激发下测定了色坐标. 研究了激活剂浓度对发光强度的影响.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

Y_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , Gd_2O_3 , 纯度 99.99%, CeO_2 , SiO_2 , KF 均为 AR 级.

合成反应在 E22E-3 型家用微波炉 (广东顺德出品) 中进行. D/M AX-3A 型 X-射线粉末衍射仪; 日立 850 型荧光分光光度计; FMS-1 型荧光测色系统仪.

1.2 合成方法

将反应物按一定配比准确称量, 充分研磨, 混匀装样, 用氧化铁作微波吸收介质, 用活性炭保护作还原气氛, 放于微波炉中, 在 800 W 功率下, 辐射 40~50 min, 待冷却后, 作适当处理, 即得合成产品.

* 广东省自然科学基金 (950107) 资助项目

收稿日期: 1996-09-05 王思发, 男, 27 岁, 硕士

2 结果与讨论

2.1 X-射线粉末衍射分析

表 1 是微波辐射法合成 $Y_{1.83}SiO_5 \cdot Tb_{0.17}$ (1), $Y_{1.82}SiO_5 \cdot Ce_{0.01}Tb_{0.17}$ (2), $Y_{1.84}Gd_{0.01}SiO_5 \cdot Tb_{0.15}$ (3), $Y_{1.99}SiO_5 \cdot Ce_{0.01}$ (4), $Y_{1.945}Gd_{0.05}SiO_5 \cdot Ce_{0.005}$ (5) 和 $Y_{1.862}SiO_5 \cdot Eu_{0.138}$ (6) 6 种荧光体 X-射线粉末衍射前 8 强实验数据, 其 d 值与 Y_2SiO_5 的 PDF 卡片 21-1458 的数据基本一致, 表明这些合成产物仍属单斜晶系结构.

表 1 $Y_2SiO_5 \cdot RE$ ($RE = Tb, Ce, Eu$) 微波辐射合成试样 X-射线衍射前 8 强数据

Tab. 1 X-ray diffraction intensity of $Y_2SiO_5 \cdot RE$ ($RE = Tb, Ce, Eu$) synthesized by microwave irradiation method

1		2		3		4		5		6		PDF21-1458	
d / nm	I / I_1	d / nm	I / I_1	d / nm	I / I_1	d / nm	I / I_1	d / nm	I / I_1	d / nm	I / I_1	d / nm	I / I_1
0.391 2	62.7	0.389 6	70.1	0.390 4	94.9	0.389 4	45.9	0.390 7	93.4	0.390 1	96.4	0.390	90
0.335 4	68.5	0.354 6	83.5	0.357 2	87.5	0.353 9	43.0	0.354 8	92.0	0.354 2	100	0.355	80
0.314 5	67.7	0.324 2	65.3	0.314 1	89.6	0.313 7	58.2	0.314 7	88.7	0.314 3	90.1	0.314	95
0.303 1	100	0.302 7	84.3	0.304 4	71.5	0.302 9	48.9	0.302 3	88.7	0.302 9	93.8	0.303	95
0.291 2	90.5	0.290 9	100	0.291 3	84.4	0.290 9	52.0	0.295 6	52.3	0.291 1	99.1	0.290 6	100
				0.279 8	100	0.279 4	100	0.291 3	100				
0.255 3	64.1	0.255 4	64.8	0.255 7	34.9	0.255 2	44.1	0.255 5	58.4	0.255 3	54.8	0.255 0	60
0.218 7	83.5	0.218 6	85.2	0.219 4	89.0	0.218 7	40.6	0.218 7	57.3	0.218 4	54.5	0.218 3	60
0.182 3	55.6	0.182 0	49.5	0.182 0	57.9	0.181 7	63.0	0.182 3	28.8	0.182 3	24.7	0.182 1	30

I / I_1 数据为相对强度值

2.2 激发光谱和发射光谱

对 1 (图 1a), 在对应 Tb^{3+} 的 $^5D_4 - ^7F_5$ 发射的激发光谱中, 合成试样的激发峰为 246 nm, 另外, 在长波侧 288 nm 处还有一个弱峰; 在 246 nm 光激发下, 有 486, 545, 584 和 622 nm 的发射峰, 其中以 545 nm 峰最强. 这些均属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 - ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 发射.

对 2 (图 1b), 在对应 Tb^{3+} 的 $^5D_4 - ^7F_5$ 发射的激发光谱中, 合成试样有 3 个激发峰, 分别位于 245, 300 和 355 nm, 其中 245 nm 峰最强; 在 245 nm 光激发下, 有 487, 545, 592 和 622 nm 4 个发射峰, 以 545 nm 最强, 这仍属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 - ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 特征发射.

对 3 (图 1c), 在 545 nm 发射的监测下, 合成试样的激发峰为 245 nm, 在长波侧 290 nm 处有一弱峰; 在 245 nm 光激发下, 有 487, 545, 585 和 632 nm 的发射峰, 以 545 nm 最强, 它的激发峰和发射峰均与 1 相似, 但强度为后者的 1/6.

对 4 (图 1d), 在对应 Ce^{3+} 的 $5d - 4f$ 发射的监测下, 合成试样的激发光谱有 3 个激发峰, 分别位于 354, 299 和 268 nm, 其中 354 nm 峰最强; 在 354 nm 光激发下, 有 399 nm 的宽带发射峰, 半高峰宽约为 65 nm, 归属于 Ce^{3+} 的 $5d - 4f$ 宽带发射.

对 5 (图 1e), 在 399 nm 发射监测下, 合成试样的 3 个激发峰分别位于 267, 298 和 355 nm 处, 其中 355 nm 最强; 在 355 nm 光激发下, 宽带发射峰为 397~399 nm, 半高峰约为 65 nm, 其激发峰和发射峰与 4 相似, 但强度约为后者的 80%.

对 6 (图 1f), 在对应 Eu^{3+} 的 $^5D_0 - ^7F_2$ 发射的激发光谱中, 合成试样的激发峰位于 257

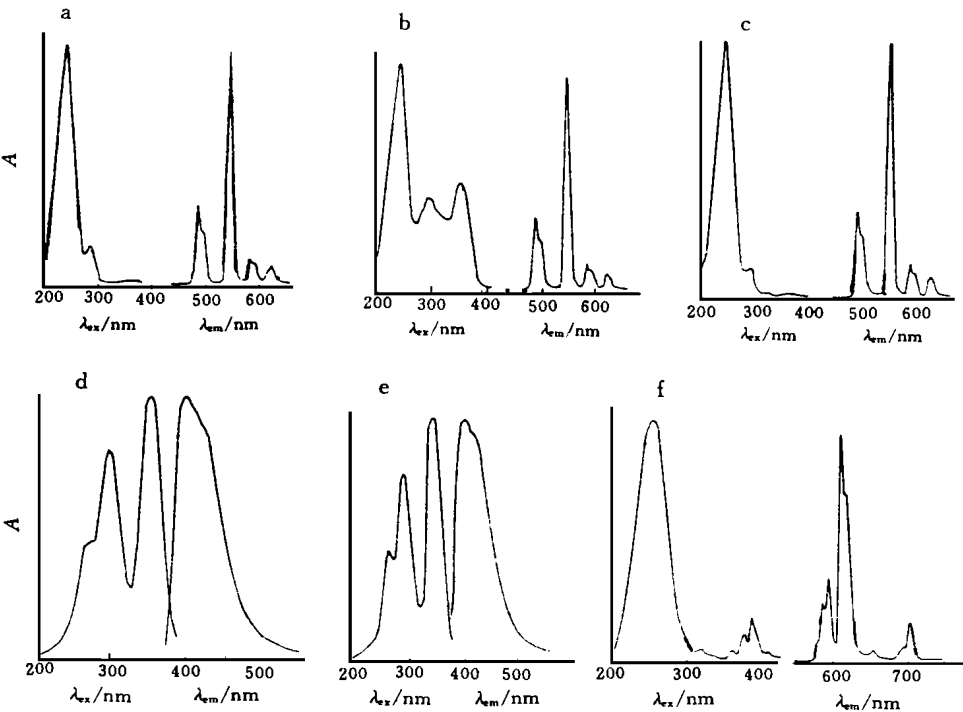


图 1 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{RE}$ (III) 的激发光谱和发射光谱

Fig. 1 Excitation and emission spectra of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{RE}$ (III)

a $\text{Y}_{1.83}\text{SiO}_5\text{:Tb}_{0.17}$ (1); b $\text{Y}_{1.82}\text{SiO}_5\text{:Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.17}$ (2); c $\text{Y}_{1.84}\text{Gd}_{0.01}\text{SiO}_5\text{:Tb}_{0.15}$ (3);
d $\text{Y}_{1.99}\text{SiO}_5\text{:Ce}_{0.01}$ (4); e $\text{Y}_{1.945}\text{Gd}_{0.05}\text{SiO}_5\text{:Ce}_{0.005}$ (5); f $\text{Y}_{1.862}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.138}$ (6)

nm, 在长波侧 395 nm 有一弱的激发峰; 在 257 nm 光激发下, 有 595, 612, 619 和 704 nm 的发射峰, 以 612 nm 最强, 归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 4$) 特征发射.

2.3 色坐标

表 2 为合成试样用 FMS- 型荧光测色系统在 254 nm 光激发下得到的色坐标.

表 2 合成试样在 254 nm 光激发下的色坐标

Tab. 2 The luminescent chromatic coordinate data of phosphors under 254 nm excitation

荧光体	1	2	3	4	5	6
x	0.335	0.330	0.333	0.176	0.176	0.644
y	0.579	0.569	0.577	0.094	0.095	0.352

2.4 激活剂浓度对发光强度的影响

由表 3 数据可发现激活剂浓度对 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 3 种荧光体发光强度的影响, 即随着激活剂浓度的增大, 3 种荧光体的亮度均呈现出先增加后减小的趋势. 表明激活剂浓度对荧光体发光强度有明显的影响.

表 3 激活剂浓度对 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:RE}$ 相对发光强度的影响

Tab. 3 The relation between concentration of activator and the luminescent intensity of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:RE}$

[Y]/[Tb]	0.047 (79)	0.058 (83)	0.070 (87)	0.081 (100)	0.093 (96)
[Y]/[Ce]	0.004 (67.6)	0.015 (78.9)	0.036 (100)	0.058 (91.5)	0.081 (90.1)
[Y]/[Eu]	0.020 (91.7)	0.042 (94.4)	0.064 (100)	0.087 (97.2)	0.111 (94.4)

括号内数据为百分亮度

参 考 文 献

1 Srank Z, Hajek B. Red-emitting yttrium-silica phosphors. Czech CS 236 389,1987

2 Bando S, Morimoto T. Cerium-activated yttrium silicate phosphors for cathode- ray excitation. Jpn Kokai Tokyo Koho JP 01 213 388,1989

3 Kynast V, Ronda C R. Methods for preparing terbium-activated yttrium silicate phosphors particles. Ger Offen DE 4 030 543,1992

4 Kell D W. Luminescent material. PCT Int Appl,WO 94 29 403,1994

5 Leske M, Suikkanen J. Cerium($3+$)- and terbium($3+$)-activated rare earth oxyorthosilicates. J Less Common Met, 1985, 112 71~ 74

6 李沅英,戴德昌,蔡少华.微波热效应法合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 荧光体. 高等学校化学学报, 1995, 16 (6): 844

7 李沅英,戴德昌,蔡少华. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}\text{:Eu}^{3+}$ 荧光体的微波热效应合成和发光性能. 中国稀土学报, 1996, 14(1): 16

8 李沅英,王旻,蔡少华.磷酸镧铈铽荧光体微波热效应法合成和发光性能. 应用化学, 1996, 13(3): 72

9 李沅英,蔡少华,王思发. 15种硅酸盐荧光体微波辐射合成和光致发光性能. 发光学报, 1996, 17 (增刊): 8

Microwave Irradiation Synthesis of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{RE(III)}$ and Their Photoluminescent Properties

Wang Sifa Li Yuanying* Cai Shaohua Xie Yuzhou He Hanbo

Abstract Six RE(III)-activated yttrium orthosilicates phosphors were synthesized with the microwave irradiation method. The X ray powder diffraction data show their structure belongs to monoclinic system. The maximum excitation spectra and the maximum emission spectra were measured. Under 254 nm excitation, the chromatic coordinates of the phosphors were measured. Effects of RE(III) concentration on the luminescence intensity of phosphors are also studied.

Keywords microwave irradiation, phosphors, synthesis

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>