稀土元素在PDP荧光粉合成中的应用*

胡小华，杨应国，庞明
（中国地质大学纳米科技中心，武汉 430074）

摘 要：介绍了几种稀土元素在PDP荧光粉合成中的应用，同时提出了制备PDP荧光粉的新思路。最后对稀土元素掺杂的PDP发光粉的发展前景进行了预测。

关 键 词：稀土元素；PDP（等离子体平板显示器）；能量传递；量子剪裁
中图分类号：YQ133.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1001－0076(2004)04－0044－03

Application of Rare－earth Elements in Synthesis of PDP Phosphors

HU Xiao－hua, YANG Ying－guo, PANG Ming
(Nanoscience Centre of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, some rare－earth elements used in synthesizing PDP phosphors were discussed, moreover, new ideas on preparing PDP phosphors were put forward. At last, it was predicated that the PDP phosphors doped with rare－earth elements are promising.

Key words: rare－earth elements; plasma display panel; energy transfer; quantum cutting

由于稀土离子具有丰富的能级和4f电子跃迁等独特的物理化学特性，使其在发光材料的合成中得到了广泛的应用，促进了发光材料制备技术的飞跃发展。也正是通过稀土元素掺杂技术，制备出了高质量的发光材料，并充分应用到了彩电、显像管、计算机显示器、照明、医学、核物理和辐射场、军事等领域[1,2]。

1 稀土元素的发光性能

稀土元素包括周期表中原子序数从57～71号的15种镧系元素，以及在化学性质上与它们相近的钪和钇，总共17种元素。常见价态是三价，电子层结构为[Xe][4f]^x，属于周期表中第ⅢB族。稀土元素具有独特的4f电子亚层结构、大的原子磁矩、很强的自旋轨道耦合等，因此化学性质较为活泼，具有典型的金属特性，易与其它元素相互作用。此外，稀土化合物的晶体结构也呈多样化。

稀土的发光性能是由于稀土的4f电子在不同能级之间的跃迁而产生的。当稀土离子吸收光子或X射线等的能量以后，4f电子可从能量低的能级跃迁至能量高的能级。当4f电子从高的能级以辐射弛豫的方式跃迁回到低能级时，就能发出不同波长的光。两个能级之间的能量差越大，发射的光波长越短[3,4]。

2 稀土元素在PDP荧光粉中的应用

我国稀土资源十分丰富，不仅储量大，占世界首位；而且品种齐全，资源优势得天独厚。稀土元素的发光，既可通过单掺实现；也可通过合适的稀土离子间的配合，经能量传递来实现；还可通过过渡性金属

* 收稿日期：2003－12－05；修回日期：2004－04－21
基金项目：武汉市重大科技项目——纳米稀土发光新材料的研制与开发（20011007088－8）
作者简介：胡小华（1978－），女，江西南昌人，硕士研究生，致力于发光材料的学习和研究。

万方数据

元素与稀土元素的结合来实现。PDP是一种气体放电的平板显示器,由上百万个发光电池组成,每个发光电池相互隔开为一个单元,池内涂有红、绿、蓝三色荧光粉,小池内部充有惰性气体,在电压作用下发生气体放电,使惰性气体变为等离子体状态放出紫外线,紫外线再激发荧光粉,发出各种颜色的光。

当前,轻稀土元素中的Eu、Ce以及重稀土元素中的Gd、Tb、Er、Y等在PDP荧光粉中的研究和实际应用都非常广泛。

到目前为止,Eu是报道最多的PDP红色荧光粉的稀土元素。它已成为商用PDP红色荧光粉(Y,Gd)BO_3:Eu和蓝色荧光粉$BaMgAl_{11}O_{17}$:Eu必不可少的激活剂。商用PDP红色荧光粉(Y,Gd)BO_3:Eu主发射波长为595nm,不是最佳的PDP显示色域。因此,通常用Y_2O_3:Eu(主发射波长在611nm)来扩大PDP显色色域,但又损失了发光亮度。最近,中国科学院长春应用化学研究所研发的$YP_{1-x}V_xO_4$:Eu荧光粉,在真空紫外区有较强发光强度,主发射波长为619nm,发射波长更长,具有更佳的显示色域,是一种较好的PDP荧光粉。由此可见,无论是过去,还是现在,作为激活剂Eu是制备PDP红色荧光粉、改善发光强度的非常有效的稀土元素。

在绿色荧光粉方面,Er与Mn、Ce与Tb共激发的绿色PDP荧光粉研究得比较多。由Mn单掺杂激发的以$ZnSiO_4$为基质的商用PDP绿色荧光粉由于余辉时间太长,将被过渡性金属元素与重稀土元素共激发的余辉时间更短的(Mn,Er)$ZnSiO_4$的荧光粉取代,不但能达到PDP荧光粉的要求,还使发光强度提高了十倍。(Mn,Er)$ZnSiO_4$绿色荧光粉的成功开发,使Er的应用不再局限于光纤放大器的核心材料,已成为PDP绿色荧光粉的共激活剂。另外,Ce与Tb共激发的(Ce,Tb)$MgAl_{11}O_{19}$绿色荧光粉则是目前PDP绿色荧光粉研究的热点。

在重稀土元素中,Gd本身可发射311nm的紫外光,同时它也是很好的敏化剂。当Gd作为发光基质时,它还能起中间体的作用,可以把吸收的能量通过Gd^{3+}离子之间的转移,最后传递给其他激活离子,从而可提高发光效率。因此,利用Gd^{3+}离子作为发光基质或部分取代,常可制得发光性能比用Y^{3+}作为发光基质更好的发光材料,如(Y,Gd)BO_3:Eu用作PDP显示用的红色荧光粉,发光强度比基质单独用YBO_3时更强。近年来,对Gd与Eu之间能量传递而产生的量子剪裁效率研究得比较多。荷兰科学家Wegh等人在$LiGdF_4$:Eu^{3+}研究中发现,Gd^{3+}与Eu^{3+}之间的能量传递和下转换效应而实现量子剪裁,成功将一个真空紫外(VUV)光子转换成两个可见光光子,量子效率高达到200%[5]。与此相应的一个研究实例是$Sr_3Gd_2(BO_3)_4$:Eu红色荧光粉。该荧光粉可被147nm、174nm真空紫外光激发而发射出591nm、612nm的红光;研究者还观察到,该荧光粉在275nm处会发生Gd的$8S_{7/2}\rightarrow 6I_j$的跃迁,表明存在Gd对Eu的能量传递,从而增强了Eu的发光。

此外,Ce、Gd、Tb三种稀土元素共掺的绿色荧光粉的研究、铥(Tm)作为激活剂的蓝色PDP荧光粉的研究,都是稀土元素掺杂的荧光粉研究的热点课题。特别值得一提的是,铥(Tm)激发的荧光粉很有可能成为一种极有前景的蓝色PDP发光粉,国外对此研究较多,而国内尚未见到这方面的报道。

3 PDP荧光粉的研究展望

要制得良好的PDP荧光粉,首先要求基质在真空紫外要有较好的吸收,其次还要有较好的发光效率。

不同基质的荧光粉有其特征的基质吸收带。当基质在真空紫外有较强的吸收时,就满足PDP荧光粉的需要。因此基质特征吸收带的研究也就成了制备良好PDP荧光粉的关键所在。也正是由于这个原因,近年来真空紫外光谱的研究倍受专家学者们的青睐。真空紫外光谱的研究为PDP荧光粉的真空紫外吸收提供了良好的理论依据,是制备高效PDP荧光粉必不可少的手段[5,6]。

在提高PDP荧光粉发光效率方面,近来研究较多的是量子剪裁理论。该理论的基本原理是,将选择配合好的稀土离子激发到高激发态,通过能量传输,把能量转移给其他激活离子,从而得到高效的发光材料。基于量子剪裁理论,我们提出了制备新型高效的PDP发光材料的新思路——在两个稀土离子的配合上达到高于100%量子效率的构思,也即,通过部分能量在离子间的传递,获得高达200%的量子效率。如果能寻找一种真空紫外有较好吸收的基质材料,并掺杂稀土离子,以实现高效的下转换效应,就能够制备出高效PDP荧光粉。

万方数据

4 结语

稀土元素无论是被用作发光材料的基质成分，还是被用作激活剂、共激活剂、敏化剂或掺杂剂，由于稀土离子特殊的4f电子组态能级、4f5d能级及电荷转移带结构，使稀土发光材料的吸收、激发和发射光谱展现出范围很宽且内涵丰富的光学光谱和发光特性，从真空紫外延伸到近红外光谱区，构成了取之不尽的光学宝库。因此，对稀土元素掺杂的发光材料进行深入的研究，充分发掘稀土元素的光学内涵，将促进PDP荧光粉的研发和应用技术的迅猛发展。

我国是世界上稀土资源最丰富的国家。国家极为重视我国稀土资源的开发利用工作。如果我们能够充分利用我国的稀土资源，开发稀土掺杂的发光材料，就能够将我国的稀土资源优势转化为经济和技术优势，同时也为今后占主导地位的PDP平板显示器用荧光粉的开发和创新提供可靠的资源和技术保证。

参考文献

[1] 苏锵，梁宏彬，赫泓，等. 重镧系离子在发光材料中的应用[J]. 中国稀土学报，2002，(6).

[2] 章伟光. 稀土发光材料的开发与应用[J]. 贵州化工，2001，(3).

[3] 李洁，张哲夫. 稀土发光材料研究与发展方向[J]. 稀有金属与硬质合金 2002，(2).

[4] 刘行仁. 我国稀土发光材料科学技术发展回顾与展望[J]. 世界科技研究与发展，2003，(1).

[5] 张林，张俊英，张中太. "量子切割"——一种实现高效下转换的新途径[J]. 液晶与显示，2003，18(1)：21－25.

[6] C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, D. U. Wechert quantum efficiency of dowm－conversion fluorescence $LiGdF_4$: Eu[J]. Journal of luminescence, 2001, 92: 245－254.

矸石－煤泥浆混烧发电的运行实践

兖州矿业(集团)公司南屯煤矿矸石热电厂设计燃料是矿选煤厂排出的矸石和中煤。近几年，由于煤炭销售市场的变化，选煤厂排出的煤泥堆积如山，不仅占用了大量的耕地，也污染了环境。为此，他们开发了利用矸石－煤泥浆混烧发电的技术，每天可烧掉煤泥150t，每月节约成本40万元。另外，由于混烧时入炉矸石减少，相应地延长了沸腾炉的运行周期，热效率提高了4%，效益十分显著。

该矿选煤厂的煤泥粘度低、析水量小，流动性和稳定性均不错，具有良好的成浆性。他们利用矿选煤厂排出的煤泥再加入清水并经过搅拌制成的煤泥浆，浓度为50%～60%，发热量约为8.4MJ/K。搅拌池内设有搅动小车，起到了初步制浆、储存和均匀浆料的作用。煤泥浆采用管道输送，输浆泵为单曲杆泵，可以通过电磁调速电机的调节直接向沸腾炉内喷入燃烧。厂内外的2个煤泥浆罐进一步将煤泥浆储存和精制过滤，避免输送管道堵塞，减少曲杆泵磨损。通过沸腾炉的煤泥浆喷枪，浆料以射流方式打入沸腾炉内燃烧。喷枪安装在溢流口以下原点火油喷枪的插口位置，属于正压供浆。这种安装方式不需要对炉体结构进行改动。当煤泥浆喷入沸腾段后，就和大量的灼热灰粒激烈混合碰撞，引起强烈的动量交换和质量交换，因而能很快被加热而迅速着火燃烧。通过实际运行，又在喷枪上增设了压缩空气作为二次进风，使燃烧更充分，还增加了喷浆速度，减少了喷枪内壁挂料。由于煤泥浆中的煤泥颗粒当量直径在0.5mm以下，所以沸腾床温设定在900～950℃时，浆料处于中间燃烧区域，在实际运行中适当提高床温对促进燃烧质量是有利的，所以操作中一般偏温度上限。

兖州矿务局设计院　李剑锋供稿

万方数据