

呈现蓝色发光。图 2-4 显示了 Zn/Ga 分别为 0.9/2.0、1.0/2.0、1.1/2.0 时 ZnGa_2O_4 的发射光谱。

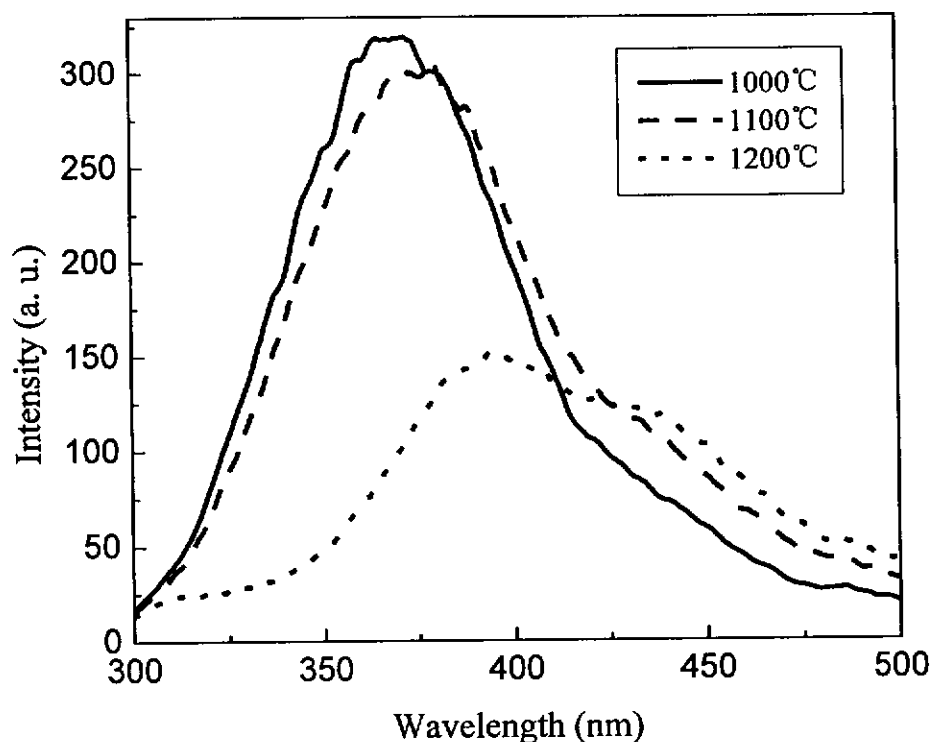
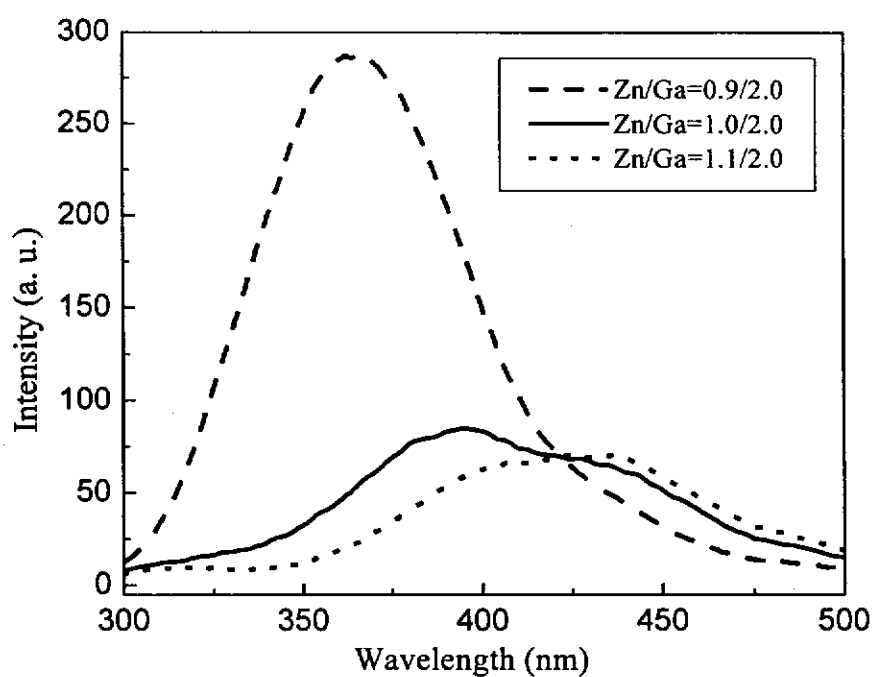
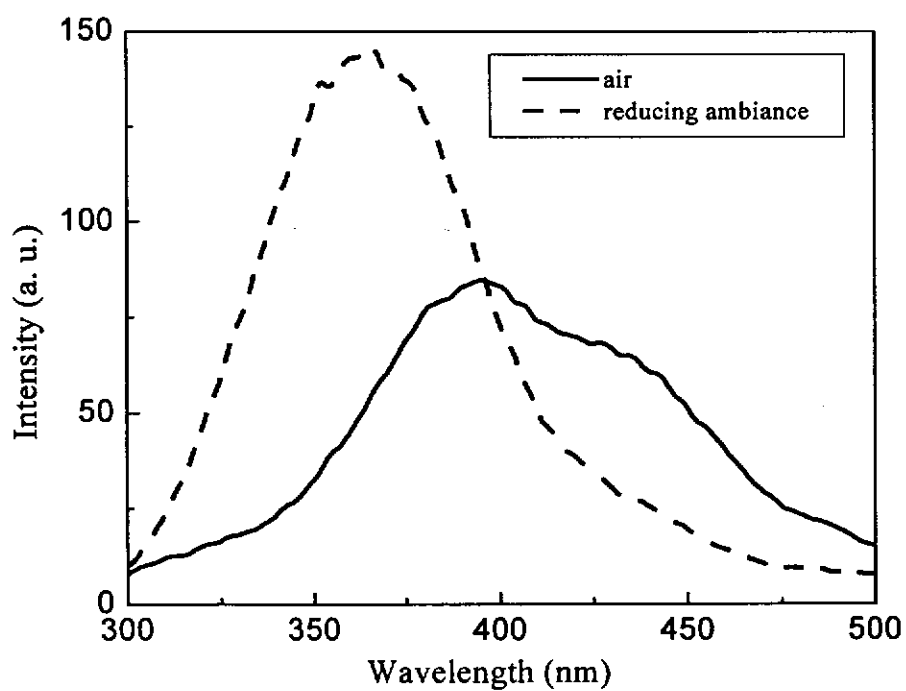


图 2-3 不同烧结温度下 ZnGa_2O_4 粉体的发射光谱

在样品烧结完成后,在一定温度下退火,可以增加荧光粉的发光强度。但是,在不同的气氛下退火,对 ZnGa_2O_4 的发光峰位置的影响比较大。图 2-5 是相同条件下烧结后的 ZnGa_2O_4 样品分别在空气气氛下和碳还原气氛下退火后的发射光谱。在还原气氛下退火后,镓酸锌的发光强度明显增强,但是其主发光峰蓝移到了紫外区域;在空气气氛下退火后,其发光强度略有增强,主发光峰不变。

2.6 ZnGa_2O_4 发光峰的调制

T.M.Chen 等人^[10]通过 Cd^{2+} 离子对 Zn^{2+} 的掺杂, G.C. Kim 等人^[11]通过 In^{3+} 对 Ga^{3+} 的掺杂成功实现了对 ZnGa_2O_4 蓝色发光带的发光峰位置和强度的调制。我们在研究制备条件与 ZnGa_2O_4 发光光谱相互关系的基础上,总结出了在不添加其他掺杂剂的前提下, ZnGa_2O_4 的紫外发光带和蓝色发光带的调控条件,如图 2-6

图 2-4 不同 Zn/Ga 对 ZnGa_2O_4 粉体发射光谱的影响图 2-5 不同退火气氛下 ZnGa_2O_4 粉体的发射光谱

所示。在烧结温度为 1100°C 、 $\text{Zn/Ga}=1/2.03$ 、 900°C 碳还原气氛下退火 2 小时的条件下我们分别获得了主发光峰在 365 nm 的高强度紫外发光 (图 2-7a); 在烧结温度为 1250°C 、 $\text{Zn/Ga}=1.04/2.0$ 、 900°C 空气气氛下退火 2 小时的条件下我们获得了主发光峰在 440 nm 的纯度较高的蓝色发光 (图 2-7b)。

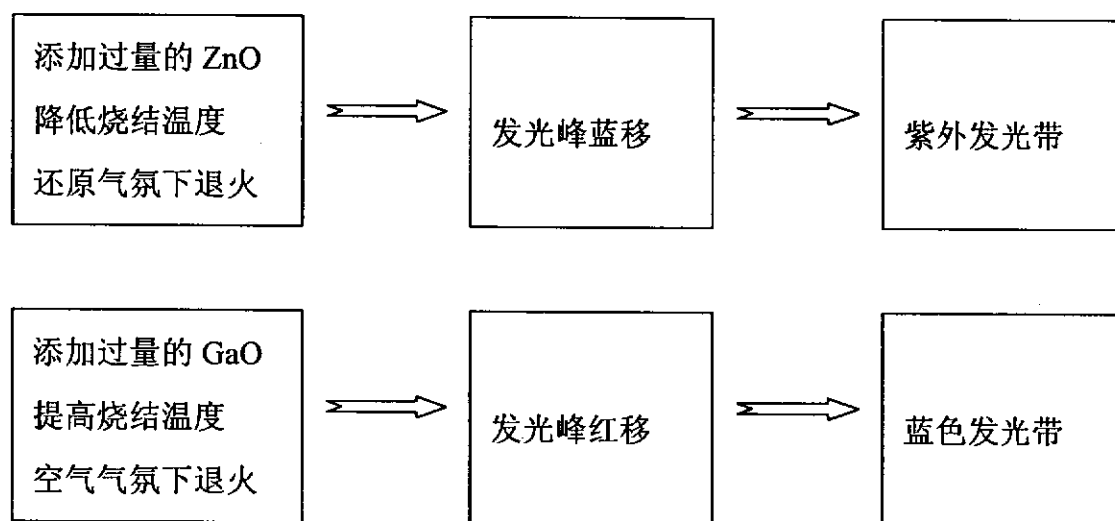


图 2-6 ZnGa_2O_4 粉体发光带的调制

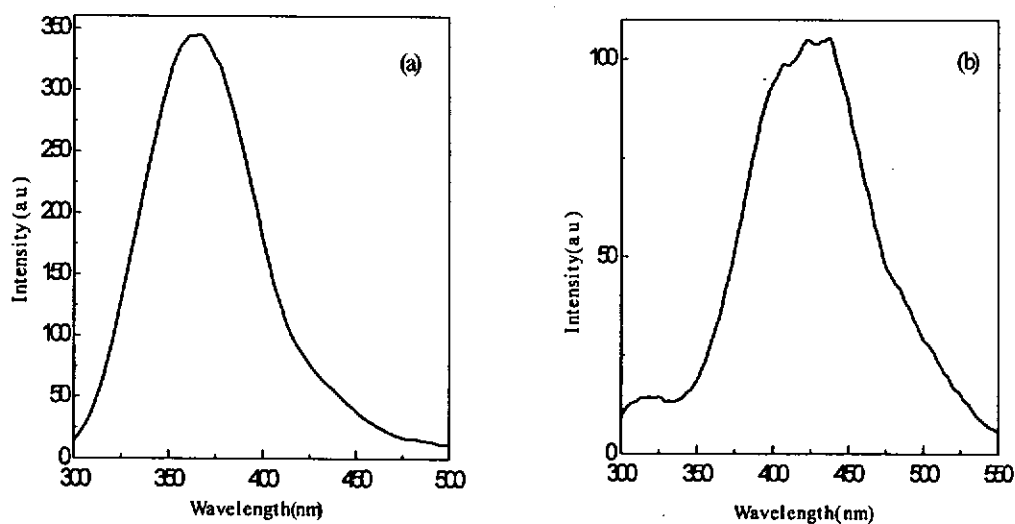
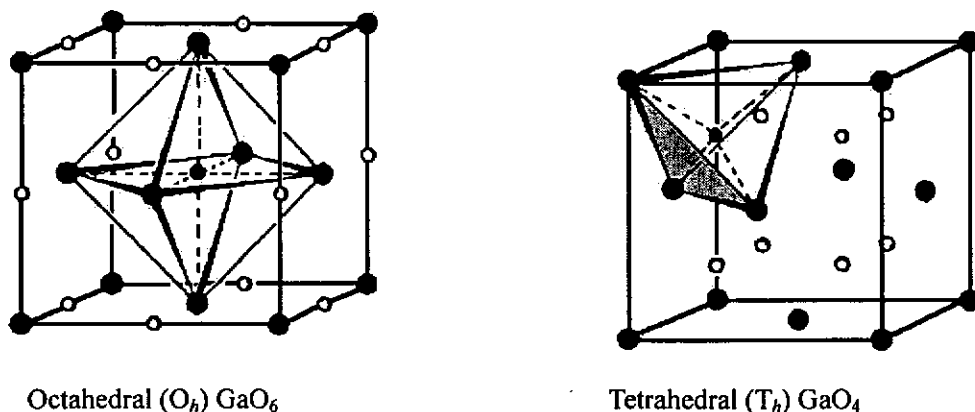


图 2-7 ZnGa_2O_4 粉体的紫外发光 (a) 和蓝色发光 (b)

2.7 ZnGa_2O_4 的本征发光机理

镓酸锌的发光属于基质的自激发发光, Zn^{2+} 和 Ga^{3+} 都具有 d^{10} 的电子构型, 这类化合物的发光不能归因于某个离子或原子的特征跃迁, 而通常被认为是金属离子和氧离子组成的基团内部电荷迁移 (Charge Transfer) 跃迁的结果, 这类化合物有 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 、 LiGaO_2 、 KSbSiO_5 、 $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ 等^[12]。对于镓酸锌的蓝色发光的机理, 研究人员普遍认为是镓酸锌中镓氧八面体 (GaO_6) 内部电荷跃迁的结果^[3,6,7]。但是, 关于镓酸锌紫外发光带的起因还没有定论, 目前主要有以下两种解释。

ZnGa_2O_4 属于 AB_2O_4 类型的尖晶石结构, 这种结构可以视作岩盐型结构和锌纤矿结构的一个复合, 其中为氧离子面心立方密堆积, 金属离子位于氧离子形成的四面体空隙和八面体空隙内。尖晶石结构分正尖晶石结构和反尖晶石结构, ZnGa_2O_4 属于正尖晶石结构, 其中 Zn^{2+} 占据 1/8 的四面体空隙, Ga^{3+} 占据 1/2 的八面体空隙。 NiFe_2O_4 则属于反尖晶石结构, Ni^{2+} 位于八面体空隙, 一半的 Fe^{3+} 位于八面体空隙, 另一半的 Fe^{3+} 位于四面体空隙, 因此其分子式也可以写成 $\text{Fe}(\text{NiFe})\text{O}_4$ 。也有一些处于两者之间的过渡结构, 如 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8})\text{O}_4$ ^[13]。I.K. Jeong 等人^[6]在研究了 ZnGa_2O_4 的本征发光后, 认为在镓酸锌的晶体结构中, Ga^{3+} 的占位并不是完全遵守正尖晶石结构规律, Ga^{3+} 不仅可以处在八面体空隙中形成 GaO_6 基团, 也可以处在四面体空隙中形成 GaO_4 基团, 如图 2-8 所示。他们进一步提出镓酸锌的蓝色发光起源于八面体的 GaO_6 基团的电荷跃迁, 而镓酸锌的紫外发光起源于四面体的 GaO_4 基团的电荷跃迁。

图 2-8 ZnGa_2O_4 中的镓氧八面体和镓氧四面体

J.S. Kim 等人^[7]在研究了还原气氛对 ZnGa_2O_4 本征发光的影响后提出了解释镓酸锌发光机理的另外一个模型。当镓酸锌样品呈现 360 nm 的紫外发光时, 他们利用电子顺磁共振 (EPR) 检测到了单电荷氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) 的存在。他们认为由于 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 的存在, 使部分正常的镓氧八面体 (regular GaO_6) 产生了畸变 (distorted GaO_6), 如图 2-9 所示, 这样减弱了处于中心位置的 Ga^{3+} 与周围 O^{2-} 的相互作用, 增加了 Ga、O 之间的结合能差异, 离子化程度增加, 从而导致发光蓝移至紫外区域。

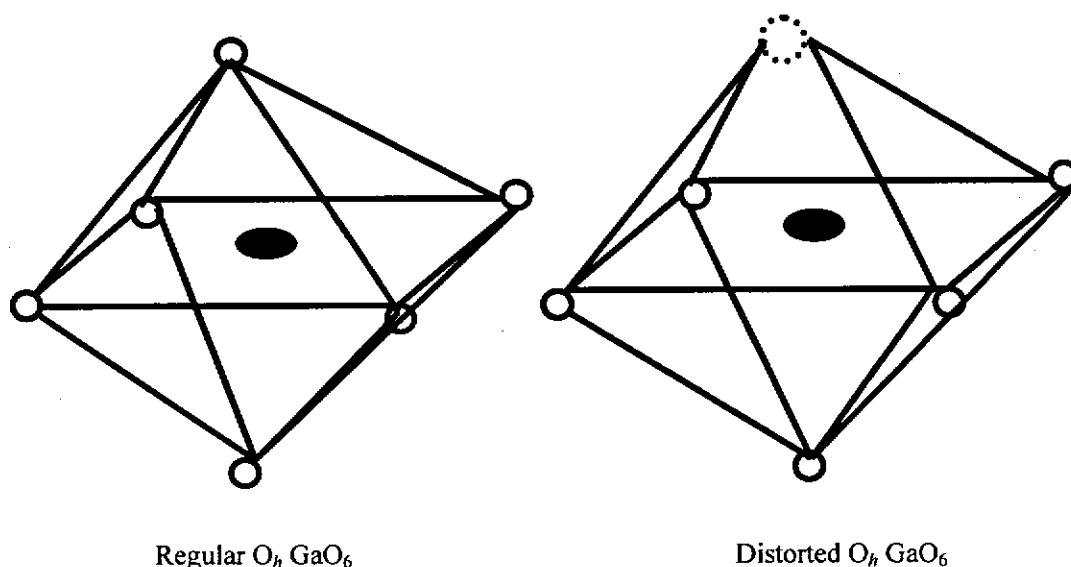


图 2-9 ZnGa_2O_4 中的正常镓氧八面体与畸变镓氧八面体

由于一些文献^[7,9]提到在 ZnGa_2O_4 的合成过程中 Ga 和 Zn 的含量会出现偏离化学计量比的现象, 而这势必会对镓酸锌的发光产生影响。为了进一步探讨 ZnGa_2O_4 的发光机理, 我们利用 X 射线荧光 (XRF) 分析对各种实验条件下合成的 ZnGa_2O_4 样品做了成分检测 (表 2-1)。从表中可以看出, 在空气气氛下烧结温度低于 1250°C 的条件下, 反应物和产物中的 Zn/Ga 并没有发生明显变化, 这说明 Zn 的挥发并不是很显著, 或是 Zn 和 Ga 的挥发率基本相同。但是, 烧结成的样品在还原气氛中退火后, 我们发现有明显的 Zn 的损失, 这说明在还原气氛中 Zn 的挥发性增强, 这与有关文献中的报道是一致的^[7]。我们的检测结果还表明, 当反应物中有过量的 ZnO 或 Ga_2O_3 存在时, 过量元素的挥发率要比不过量元素要大。

我们在 ZnGa_2O_4 本征发光的调制方面获得的实验结果表明, 在低烧结温度、过量 Ga 存在及还原气氛退火的环境下, 镓酸锌的发光光谱中紫外发光带占主导地位; 相反, 在高烧结温度、过量 Zn 存在及空气气氛退火的环境下, 镓酸锌的发光光谱中蓝色发光占主导。如果依照 I.K. Jeong 等人提出的发光机理模型来解释的话, 必须有部分的 Ga^{3+} 可以在不同的实验条件下从八面体空隙位置迁移到

表 2-1 反应物与产物中 Zn/Ga 比较

Samples	Reactants composition (molar ratio)		Heat treatment	Products composition (molar ratio)	
	ZnO	Ga_2O_3		ZnO	Ga_2O_3
A	1.0	1.0	850°C 2 hrs in air	1.0	1.0
B	1.0	1.0	1050°C 2 hrs in air	1.0	1.0
C	1.0	1.0	1250°C 2 hrs in air	1.0	1.0
D	1.0	1.0	1250°C 2 hrs in air, then 900°C 2 hrs in reducing atmosphere	0.98	1.0
E	1.0	1.1	1250°C 2 hrs in air	1.0	1.07
F	1.1	1.0	1250°C 2 hrs in air	1.08	1.0

四面体空隙位置, 即在低温时处在四面体间隙位置, 到高温时转换到八面体位置, 还原退火前处于八面体位置, 退火后迁移到四面体位置。但是到目前既没有相关理论可以解释也没有实验数据可以证明 Ga^{3+} 的这种迁移机制。

如果采用 J.S. Kim 的发光机理模型则可以比较好地解释我们的实验结果。当 ZnGa_2O_4 样品在还原气氛下退火时, 由于 Zn 因挥发而损失的量比 Ga 多 (这在我们的成分分析中得到了证明), 因此为了达到电价平衡, 势必会产生一些氧空位, J.S. Kim 等人用实验证明了这种氧空位为单电荷的氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$), 因此使得部分 GaO_6 中包含 $\text{V}_\text{O}^\bullet$, 原有的对称性在一定程度上被破坏, 产生畸变, 这些畸变的 GaO_6 基团成了新的发光中心, 从而使 ZnGa_2O_4 发光带蓝移到紫外区域; 而在空气气氛中退火时, 由于 Zn/Ga 没有发生变化, 没有氧空位的产生, 所以发光区域也不发生变化。当反应物中有过量 Ga_2O_3 存在时, 即反应物处在缺锌的环境下, 在形成 ZnGa_2O_4 晶相时容易形成一些 Zn 空位, 由于电价平衡的要求, 势必也要产生一些氧空位, 这与样品处在还原气氛下退火时一样, 也产生了新的发光中心:

畸变的 GaO_6 , 所以 ZnGa_2O_4 的发光主要位于紫外区域。而当 Zn 的供应量充足的时候, 在 Ga^{3+} 周围不容易形成氧空位, 所以发光中心还是正常的 GaO_6 , 发光主要集中在蓝光波段。至于不同烧结温度对 ZnGa_2O_4 发光波段的不同影响, 我们认为可能是在低烧结温度下, ZnGa_2O_4 的结晶不够完善, 存在一些氧空位和畸变的镓氧八面体, 从而使镓酸锌的主要发光波段位于紫外区域, 随着烧结温度的升高, 镓酸锌的晶相变得更加完善, 消除了大部分的氧空位和畸变 GaO_6 , 从而使 ZnGa_2O_4 的发光波段红移。

综上所述, 我们的实验结果更加支持 J.S. Kim 等人提出的镓酸锌发光机理模型, 即镓酸锌的蓝色发光来源于正常 GaO_6 的电子跃迁, 紫外发光来源于畸变 GaO_6 的电子跃迁。

2.8 本章小结

1. 在众多实验条件中, 烧结温度、反应物中 Zn/Ga、退火气氛对镓酸锌的发光光谱影响较大。低烧结温度时 ZnGa_2O_4 发光以紫外波段为主, 高烧结温度时以蓝色波段为主; 增加 Zn/Ga, ZnGa_2O_4 发光波段红移, 减小 Zn/Ga, 发光波段蓝移; 还原气氛下退火后, ZnGa_2O_4 发光波段主要处在紫外区域, 空气气氛下退火后, 发光波段主要处在蓝光波段。依据以上的调控机制, 我们分别制得了发射纯紫外光和纯蓝光的 ZnGa_2O_4 样品。

2. ZnGa_2O_4 样品的成分分析结果表明, 在还原气氛下退火时, Zn 有一定量的挥发损失, 结合 ZnGa_2O_4 发光光谱数据, 我们支持 J.S. Kim 对镓酸锌的本征发光机理的解释, 即镓酸锌的蓝色发光来源于正常 GaO_6 的电子跃迁, 紫外发光来源于畸变 GaO_6 的电子跃迁。

参考文献

- [1] S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, T. Kishino, "The ZnGa_2O_4 phosphor for low-voltage blue cathodoluminescence", J. Electrochem. Soc. 138 (5) 1991, 1509-1512.
- [2] I.J. Hsieh, K.T. Chu, C.F. Yu, M.S. Feng, "Cathodoluminescent characteristics of ZnGa_2O_4 phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys. 76(6), 1994, 3735-3739.
- [3] K. Park, H. L. Park, S. Mho, "Compositional dependence of photoluminescence of

- $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Li}^+$; Li^+ ion incorporated as LiGa_5O_8 , LiGaO_2 and Li_2O ", J. Lumin. 93 (2001) 205-212
- [4] K.G. Lee, K.H. Park, B.Y. Yu *et al.*, "Photoluminescence and low-voltage cathodoluminescence characteristics of blue phosphor, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{M}^+$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$)", Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1071-1083.
- [5] H.I. Kang, J.S. Kim, M. Lee, *et al.*, "Tunable color emission of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Si}^{4+}$ phosphors with enhanced brightness due to donor formation", Solid State. Comm. 122 (2002) 633-636.
- [6] I.K. Jeong, H.L. Park, S. Mho, "Two self-activated optical centers of blue emission in zinc gallate", Solid State Comm. 105 (3) pp. 179-183, 1998.
- [7] J.S. Kim, H.I. Kang, W.N. Kim, *et al.* "Color variation of ZnGa_2O_4 phosphor by reduction-oxidation processes", Appl. Phys. Lett. 82 (13) 2029-2031, 2003.
- [8] J.W. Moon, H.S. Moon, E.S. Oh, *et al.*, "Dependence of the structural and the optical properties of ZnGa_2O_4 phosphors on the mixture molar ratio of ZnO and Ga_2O_3 ", Inter. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 575-578.
- [9] I.K. Jeong, H.L. Park, S. I. Mho, Solid State Commun. 105 (1998) 179.
- [10] S.K. Choi, H.S. Moon, S.I. Mho *et al.*, "Tunable color emission in a $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ phosphor and solid solubility of CdGa_2O_4 in ZnGa_2O_4 ", Mater. Res. Bull. 33 (1998) 693-696.
- [11] I.k. Jeong, H.L. Park, S.I. Mho, "Photoluminescence of ZnGa_2O_4 mixed with InGaZnO_4 ", Solid State Commun. 108 (1998) 823-826.
- [12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [13] R.K. Datta, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967) 578.

第三章 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Tb}$ 的发光特性与机理研究

3.1 引言

ZnGa_2O_4 在近近年来受到越来越多的重视,除了其本征的蓝色发光在平板显示上具有很好的应用前景外,还因为它是一种优良的金属氧化物基质材料,通过掺杂不同的激活剂离子,可以实现红、绿、蓝三基色发光,例如 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ 是良好的红光材料^[1], $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 则是一种倍受关注的绿光材料,其发光峰位于 505 nm ^[2-5], T. Minami 小组^[6]和 A.H. Kitai 小组^[7]分别制备出了以 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 为发光层的高亮度薄膜电致发光 (TFEL) 器件。但是 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 具有余辉时间长、两价 Mn^{2+} 不稳定等缺点^[8],这限制了它在显示领域上的应用。

由于具有发光效率高、光谱窄等优点,稀土 (Re) 离子作为的发光材料的激活剂得到广泛的应用,尤其应用在三基色荧光粉及显示用于荧光粉方面。但是关于稀土离子在 ZnGa_2O_4 基质中发光特性的研究却并不多, P.D. Rack 等人^[9]研究了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ 的阴极射线发光, T. Minami^[9]等人研究过稀土离子掺杂的 ZnGa_2O_4 的电致发光现象。铽离子(Tb^{3+})是在发光材料中应用很广泛的一种稀土离子,如三基色荧光粉的绿光材料 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{:}(\text{Tb,Ce})$, X 射线荧光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ 等^[10]。在本课题中,我们选取 Tb^{3+} 作为研究对象,研究其在 ZnGa_2O_4 基质中的发光性能和机理,目的是为了制备出一种新型的绿色发光材料,同时也是为了丰富有关稀土离子掺杂镓酸锌系列发光材料的研究。

在本章中,我们将讨论 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Tb}$ 荧光粉的制备、光致发光性能、机理以及 X 射线激发发光性能、机理等方面的内容。

3.2 实验

以 Ga_2O_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 Tb_4O_7 (分析纯)为原料,采用高温固相法工艺在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度下合成了化学计量式分别为 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4\text{:xTb}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:xTb}$ 、 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4\text{:xTb}$ ($x = 0.001-0.05$)三个系列的荧光粉。

制得样品后,利用 Rigaku D/max 2550v 衍射仪对样品进行了 X 射线衍射 (XRD)分析,采用 LS-55 发光光谱仪 (Perkin-Elmer) 测量了样品的紫外激发光谱和发射光谱,样品的 X 射线发光光谱采用 Flourmain X 射线发光光谱仪 (W 靶, 80 kV , 4 mA) 测试。

3.3 XRD 分析

由于在不同制备条件下得到的镓酸锌基质的发光有很大的区别,为了研究不同的镓酸锌基质发光对 Tb^{3+} 发光的影响,我们分别按化学计量式为 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 、 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ ($x = 0.001-0.05$)制备了三个系列的荧光粉,由于三种基质中 Zn/Ga 不同,它们的发光也不同,从上一章的讨论中我们可以得知按化学式为 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4$ 制得的基质发光以紫外发光带为主, ZnGa_2O_4 的基质发光中紫外和蓝色发光带共存,而 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4$ 的基质发光以蓝色发光为主。XRD 分析结果表明,当 Tb 离子的掺杂浓度 x 小于 0.02 时,三种不同掺杂的荧光粉都呈现和纯 ZnGa_2O_4 一样的衍射谱图;当 x 等于 0.02 时, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 的衍射图中出现了一个氧化铽的小衍射峰,如图 3-1 中的箭头所示,而 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 和 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 还是呈现和未掺杂的 ZnGa_2O_4 相同的结构;当 $x=0.05$ 时,三种荧光粉的 XRD 谱图上都出现了与铽相关的衍射峰,这说明在 ZnGa_2O_4 基质中,铽离子的掺杂浓度不宜过高。

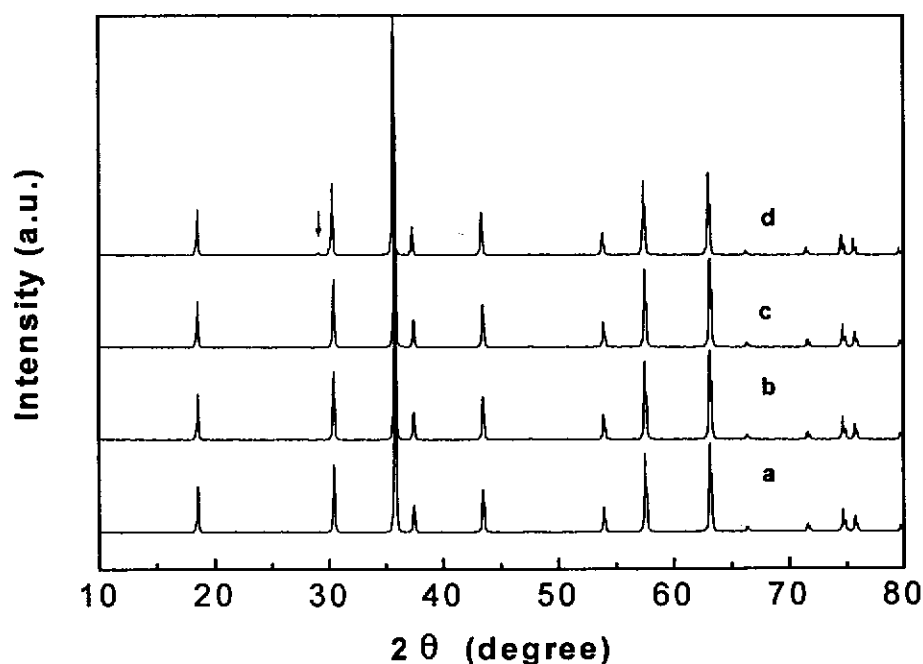


图 3-1 ZnGa_2O_4 (a)、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ (b)、 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ (c) 和 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ (d) 粉末的 XRD 图谱

3.4 发射光谱

$\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 三个系列的荧光粉都是在如上所述的相同条件下制得, 但它们的发光光谱却有着明显的不同。在 245nm 的紫外激发下, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 系列的样品呈现的是强紫外发光, 并没有我们预期的 Tb^{3+} 特征发光, 其发光与未掺杂的在缺锌环境下制备出来的 ZnGa_2O_4 紫外发光带类似, 这说明在样品 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 的发光属于基质发光, 没有激活剂的发光。而在同样的 245nm 紫外激发下, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 两个系列的荧光粉的发光光谱中, 我们既观察到了位于紫外到蓝光区域的 ZnGa_2O_4 基质发光, 也观察到了峰值分别位于 489 nm、548 nm、589 nm 和 624 nm 的 Tb^{3+} 特征 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 跃迁发光, 其中最高峰值为 548 nm 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ 绿色发光。通过比较我们还可以发现, 在相同的 Tb 离子掺杂浓度下, $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 样品的 Tb^{3+} 特征发光的强度要比 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 高, 而基质发光的强度却要比 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 低, 如图 3-2 所示。由此可以看出掺杂离子 Tb^{3+} 的发光受基质发光的影响很大。

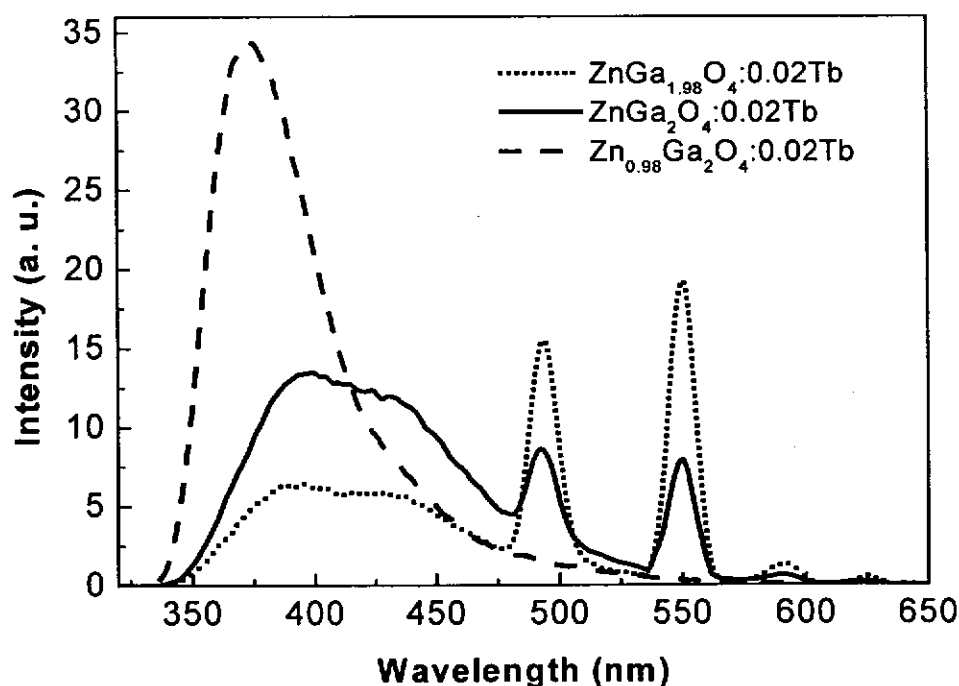


图 3-2 $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_2\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 、 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 的发射光谱 (激发波长 245 nm)

为了进一步研究基质发光和激活剂发光之间的关系,我们对在空气气氛下合成的样品 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xTb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-\text{x})}\text{O}_4:\text{xTb}$ 在碳还原气氛下进行了退火处理,我们发现经过退火处理之后的样品,发光光谱发生了很大的变化,所有的样品都呈现相似的强紫外发光,而观察不到原有的 Tb^{3+} 特征发光。图 3-3 显示了还原退火前后 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 样品发射光谱的差别。从上一章的讨论中,我们得知在还原气氛处理后, ZnGa_2O_4 的本征发光呈现强紫外发光带,因此我们可以断定还原处理后的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xTb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-\text{x})}\text{O}_4:\text{xTb}$ 样品的发光为 ZnGa_2O_4 的本征紫外发光。

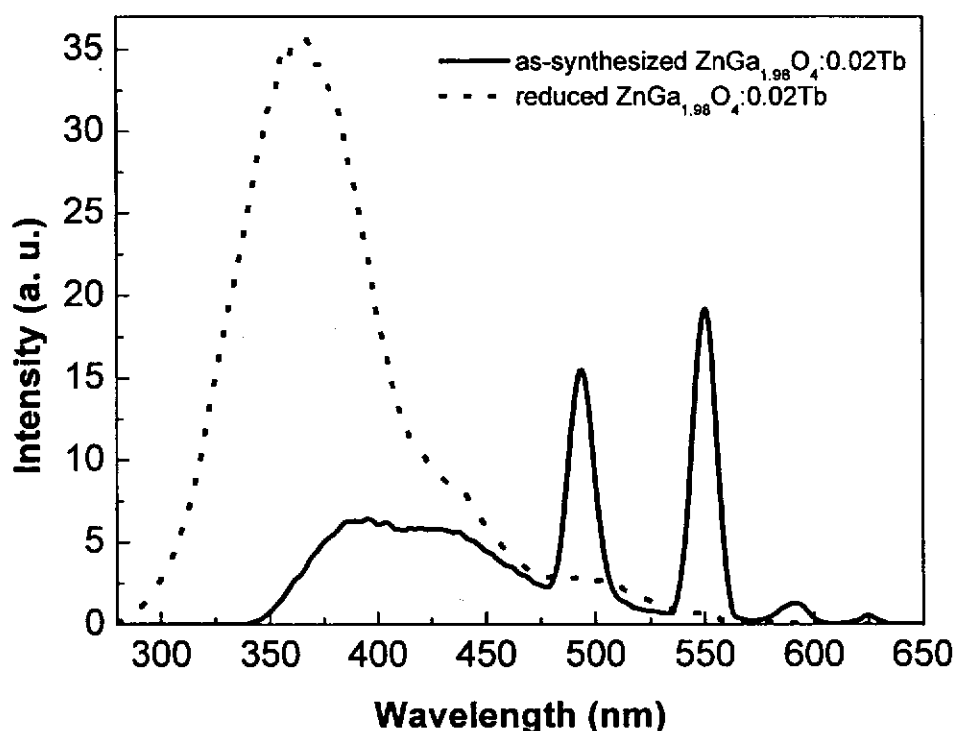


图 3-3 还原气氛下退火前后 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 的发射光谱 (激发波长 245)

从上述的实验结果可以看出,在镓酸锌基质中, Tb^{3+} 的发光强烈地依赖于基质的发光。当镓酸锌基质的发光带处于紫外区时,我们观察不到 Tb^{3+} 的特征发光;当镓酸锌基质的发光带处于蓝光区是,则可以同时观察到 Tb^{3+} 的特征发光,蓝光在基质发光中的比例越高, Tb^{3+} 的发光也就越强。当我们分别取镓酸锌两个本征发光带的峰值 365 nm 和 440 nm 处的强度 I_{365} 和 I_{440} 分别代表两个发光带的

强度, 则可以利用两个发光带峰值强度的比值 I_{365}/I_{440} 来分析 Tb^{3+} 的特征发光强度。在 $Zn_{(1-x)}Ga_2O_4:xTb$, $ZnGa_2O_4:xTb$ 和 $ZnGa_{(2-x)}O_4:xTb$ 三个系列的荧光粉中, I_{365}/I_{440} 的值依次减小, Tb^{3+} 的特征发光强度依次增大, 因此作为绿色荧光粉应用时, $ZnGa_{(2-x)}O_4:xTb$ 是最佳选择。

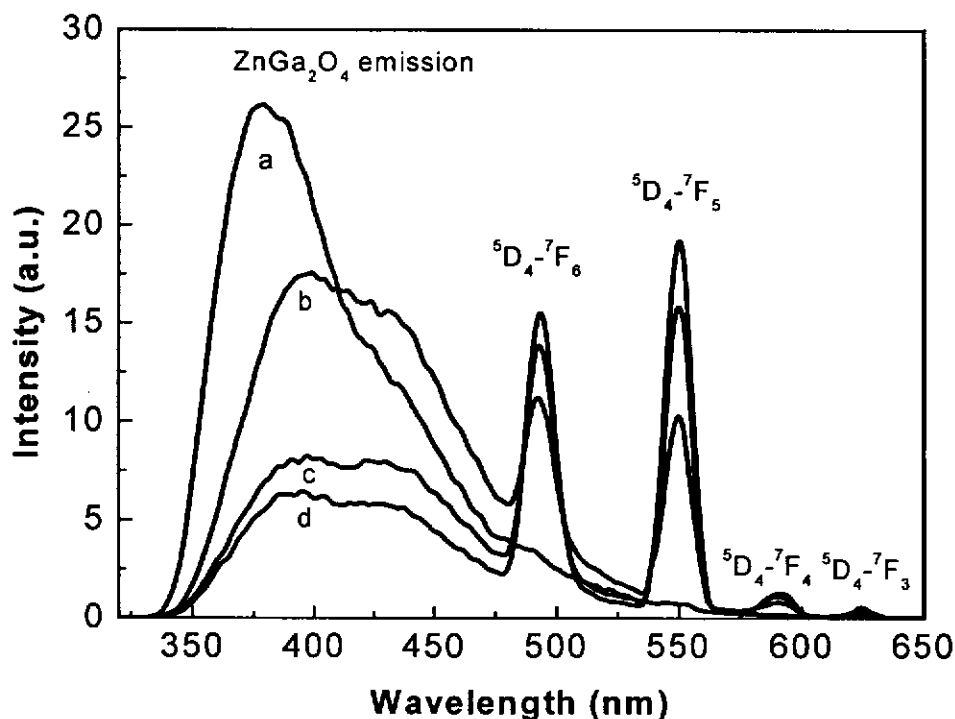


图 3-4 $ZnGa_{(2-x)}O_4:xTb$ 发射光谱 (激发波长 245 nm), (a): $x=0.001$, (b): $x=0.005$, (c): $x=0.01$, (d): $x=0.02$

图 3-4 是不同铽离子掺杂浓度 x 的 $ZnGa_{(2-x)}O_4:xTb$ 发光光谱。当 $x=0.001$ 时, 荧光粉的发光以紫外至蓝光波段的基质发光为主, Tb^{3+} 的特征发光很弱。随着 x 值的增大, Tb^{3+} 的发光逐渐增强, 而基质发光不断减弱并有所红移。当 $x=0.01$ 时, Tb^{3+} 的发光强度开始超过镓酸锌基质的发光强度, 位于 548 nm 的 Tb^{3+} $^5D_4-^7F_5$ 的特征发光峰成了荧光粉的主发光峰。当 x 值增大到 0.02 左右后, Tb^{3+} 的发光强度开始趋于稳定, 而后随着 x 值的继续增大, Tb^{3+} 的发光强度开始缓慢下降, 这说明 Tb^{3+} 的掺杂浓度达到了浓度猝灭的限制。因此在 $ZnGa_{(2-x)}O_4:xTb$ 荧光体中, 当掺杂浓度 x 在 0.02 左右为最佳掺杂浓度。

图 3-5 更详细地对比了 $ZnGa_{(2-x)}O_4:xTb$ 发光粉体中基质 $ZnGa_2O_4$ 的发光强度

和激活剂 Tb^{3+} 的发光强度随 x 的变化情况。基质和激活剂发光强度的变化趋势表明两者之间可能存在能量传递,而基质发光的始终存在又表明两者之间的能量传递并不是很充分。

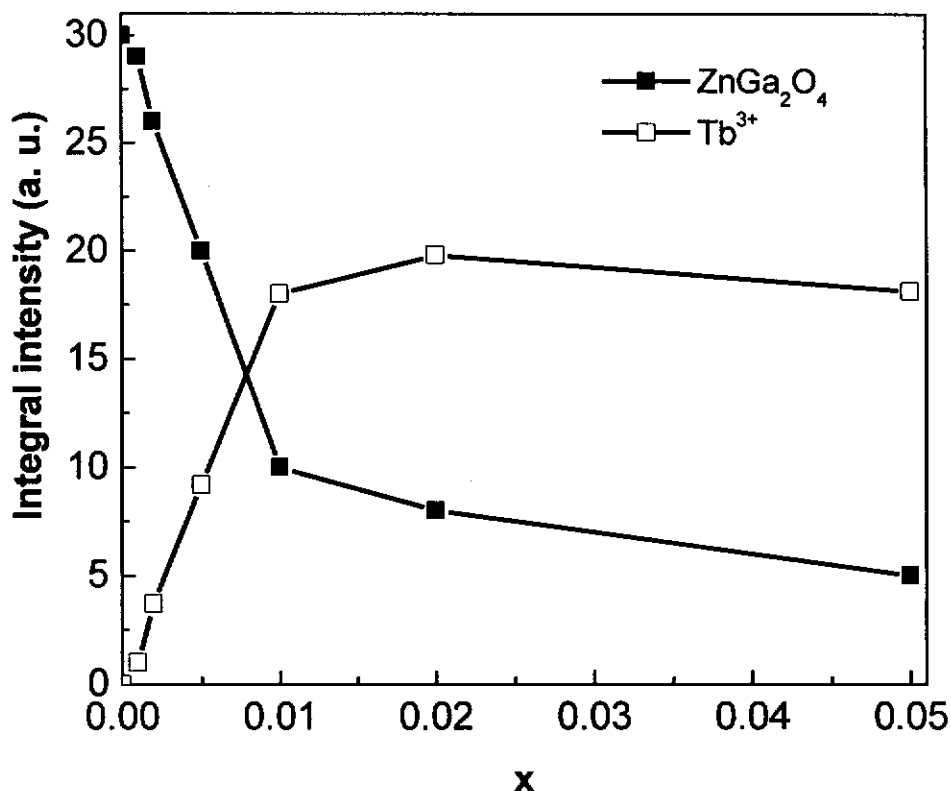


图 3-5 $\text{ZnGa}_{2-x}\text{O}_4:\text{xTb}$ 样品中 ZnGa_2O_4 与 Tb^{3+} 发光强度与 x 值的相对关系

3.5 激发光谱

$\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 的激发光谱如图 3-6 中 b 曲线所示, 其主激发峰位于 245 nm 和 260 nm 左右, 在 350-500 nm 的区域内有一系列小激发峰, 如图 3-6 中的插图所示。其中位于 245nm 的的激发峰可以判定为 ZnGa_2O_4 基质吸收而引起的, 因为该峰的位置与未掺杂的纯 ZnGa_2O_4 的激发峰的位置重合 (见图 3-6 中的 a 曲线)。剩余的激发峰应该属于加入的 Tb^{3+} 引起的。通常三价 Tb 离子存在两类电荷跃迁方式: $4f-4f$ 跃迁和 $4f-4f5d$ 跃迁。由于 $4f-4f5d$ 跃迁属于选择定则所允许的跃迁, 所以吸收峰的强度比较高, 而且吸收峰的位置受基质的影响比较大; 而

4f-4f 轨道内部跃迁属于自旋选择定则所禁戒的跃迁, 因此这些吸收峰的强度一般比较弱, 同时这些吸收峰的位置很固定, 受基质的影响很小。因此可以判定, 260 nm 处的激发峰属于 Tb^{3+} 的 4f-4f 5d 跃迁, 350-500 之间的小峰属于 Tb^{3+} 的 4f-4f 跃迁。

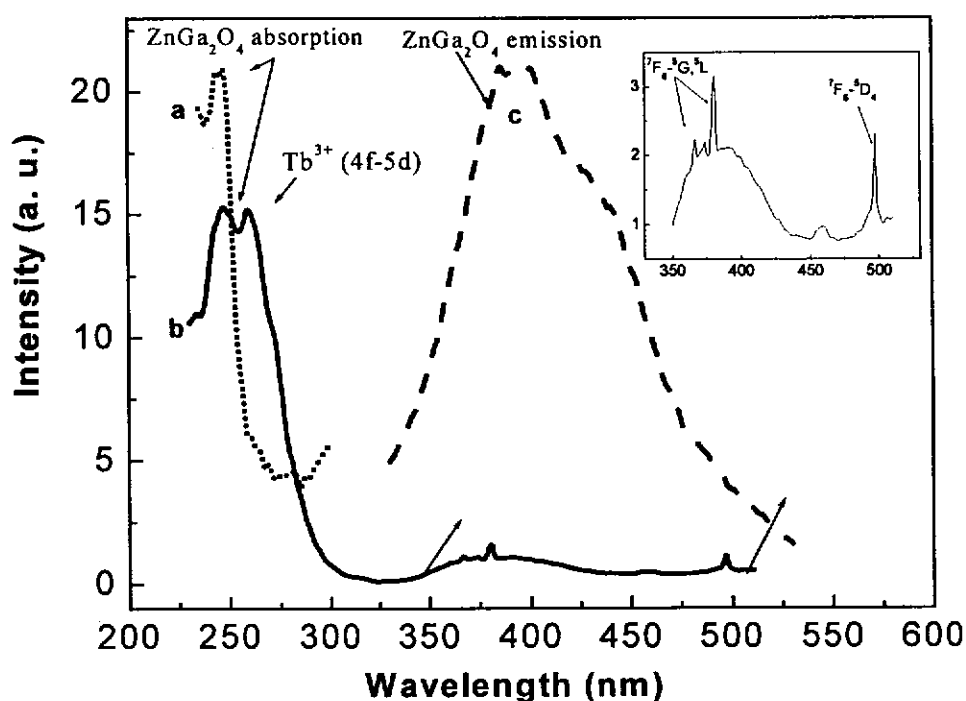


图 3-6 $ZnGa_2O_4$ 激发光谱 (a) 和发射光谱 (c), $ZnGa_{1.98}O_4:0.02Tb$ 激发光谱 (b)

3.6 能量传递

G. Blasse 等人^[11]曾经讨论了各种方法来判断一个包含敏化剂 (S) 和激活剂 (A) 的系统内部是否存在能量传递。其中一个方法就是检测 A 发光的激发光谱, 如果 S 的吸收峰出现在 A 的激发光谱中, 则可以判定能量可以从 S 传递到 A。在 Tb^{3+} 激活的 $ZnGa_2O_4$ 发光体中, 对于激活剂 Tb^{3+} (A) 的发光来说, $ZnGa_2O_4$ 基质起到了一个敏化剂 (S) 的作用。从图 3-6 中我们可以发现, 镓酸锌基质的吸收峰在 Tb^{3+} 的激发光谱中出现, 这证明了镓酸锌基质和激活剂 Tb^{3+} 之间存在能量传递, Tb^{3+} 的发光属于基质敏化发光。

在不考虑电荷载体的运动时, 敏化剂和激活剂之间的能量传递主要有两种方

式：辐射再吸收和无辐射共振传递。辐射再吸收是指敏化剂吸收激发能量后辐射发光，发射光波在基质中行进过程中被激活剂再吸收，激活剂依靠再吸收的能量辐射发光。由于输运能量是靠光子完成的，要使再吸收发生，必须有激活剂吸收光谱和敏化剂发射光谱之间很好的重叠，而且要求激活剂离子在该区域有较强的吸收强度。从图 3-6 中可以看出，铽离子的激发光谱和镓酸锌基质的发射光谱的重叠部分很小，只有铽离子的一些 4f 内部跃迁吸收处于镓酸锌的发射带内，这些吸收峰的强度都很弱，因此能量传递不可能通过辐射再吸收的方式进行。

无辐射共振传递是指两个中心间通过近场力的相互作用，一个在激发态的中心把能量传给另一个中心，而使前者从激发态回到基态，后者从基态变为激发态。根据共振理论，无辐射跃迁主要包括两个作用机制，即电多极作用机制和交换作用机制。能量传递效率 (P_{SA}) 可以由式 3.1 表示^[11]：

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{h} \left| \langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle \right|^2 \cdot \int g_S(E) \cdot g_A(E) dE \quad (3.1)$$

其中积分部分表示光谱重叠， $g_S(E)$ 和 $g_A(E)$ 为归一化了的 S 和 A 中心的光线性函数， H_{SA} 表示相互作用的哈密顿算符，矩阵元表示 S 和 A 始终态的相互作用，其大小取决于 S、A 两者之间的距离 R。对于电多极相互作用， P_{SA} 与 R^{-n} 成正比（电偶极—电偶极和电偶极—电四偶极相互作用的 n 值分别为 6 和 8）；对于交换作用， P_{SA} 与 R 成指数关系。因此要获得较大的能量传递率 P_{SA} ，需要满足以下两个条件：1. S 的发射光谱与 A 的吸收光谱重叠大；2. S 与 A 之间的距离 R 尽可能的小。

从图 3-6 我们可以得知， ZnGa_2O_4 的发射光谱与 Tb^{3+} 的激发光谱的重叠部分很小，而且处于重叠部分的 Tb^{3+} 的 4f 轨道内部跃迁属于选择定则所禁戒的跃迁。对于通过电多极相互作用实现的共振传递来说，光学跃迁的强度决定电多极相互作用的强度，只有在所涉及到的跃迁是选择定则所允许的电偶极子跃迁，才可能实现较高的能量传递率 P_{SA} 。因此在 Tb^{3+} 激活的 ZnGa_2O_4 体系内，共振传递应该主要通过交换作用进行。

通过交换作用实现能量传递必须有小的 R 值，发生交换作用 R 值不能超过临界距离 R_C 。在 Tb^{3+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 体系内，能量需要从 ZnGa_2O_4 的宽发射带往 Tb^{3+} 的线吸收峰传递。对于这类体系 G. Blasse 等^[11]曾做过估算， R_C 一般在数个埃以内。

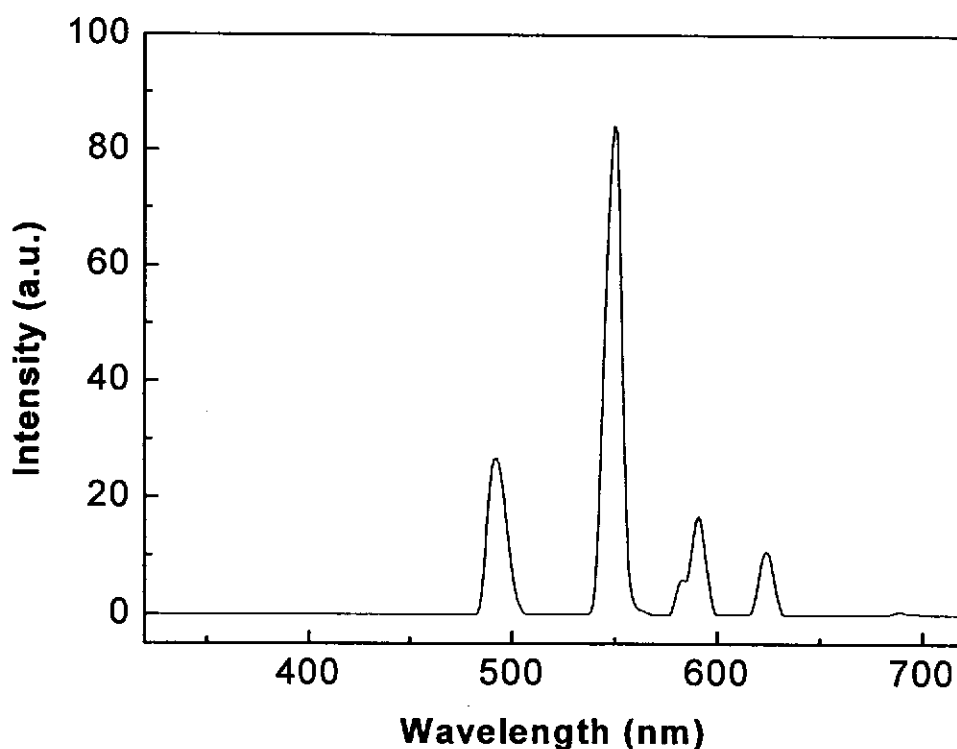
由于价态的原因，在 ZnGa_2O_4 基质内， Tb^{3+} 应该主要占据 Ga^{3+} 的位置，这可

以参考 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 在镓酸锌中的占位情况^[1]。在这个体系中激活剂(A)是 Tb^{3+} , 敏化剂(S)应该是 ZnGa_2O_4 基质的发光中心。从上一章的讨论中我们可以得知, 镓酸锌有两个不同的自激发发光中心, 正常 GaO_6 基团为蓝光发光中心, 畸变 GaO_6 基团为紫外发光中心。有一点必须提出的是, 无论 ZnGa_2O_4 发蓝光还是紫外光, 畸变 GaO_6 在所有 GaO_6 基团中的比例是很小的, 因为氧空位的数量在所有氧格点中占的比例很小。因此可以预计, 在 ZnGa_2O_4 基质晶格中, 由于 Tb^{3+} 占据 Ga^{3+} 的位置, 所以 Tb^{3+} 与正常 GaO_6 的平均距离 R 很小, 可以发生交换作用; 由于畸变 GaO_6 在所有 GaO_6 基团中的比例很小, 所以 Tb^{3+} 与畸变 GaO_6 的平均距离 R 应该很大, 超过了临界值 R_c , 交换作用无法发生。由此我们可以进一步推断出: 镓酸锌蓝色发光带的能量可以通过无辐射共振传递传输给 Tb^{3+} , 而其紫外发光带的能量无法通过共振传递传输给 Tb^{3+} 。

$\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 三个系列荧光粉不同的发光现象验证了我们的分析。 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 的基质发光为紫外发光带, Tb^{3+} 无法通过共振传递吸收到能量, 所以我们不能观察到 Tb^{3+} 的特征发光; $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 的基质发光中包含有蓝光带, 其能量可以通过共振传递传输给 Tb^{3+} , 所以可以观察到 Tb^{3+} 的特征发光; $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 中 Tb^{3+} 的发光比 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 强, 是因为在 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 的基质发光中蓝光部分所占的比例(I_{440}/I_{365})比较大所致。同时我们也看到, 即使在 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 中 Tb^{3+} 的掺杂浓度 x 很高, 在其发射光谱中还是有部分镓酸锌的本征蓝光发射存在, 说明镓酸锌的蓝光发射带与 Tb^{3+} 之间的能量传递率不高, 这是两者之间的光谱重叠太小所导致的。

3.7 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 的X射线激发发光

为了进一步深入对 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 发光特性的研究, 在研究了其紫外激发发光之后, 我们又检测了这类荧光粉的 X 射线激发发光, 发现两者之间存在一定的差异。图 3-7 是 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 在 X 射线激发下的发射光谱, 该光谱主要由 Tb^{3+} 的四个 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 特征跃迁发光峰组成, 而在紫外到蓝光区域基本观察不到发光带, 这说明在 X 射线激发下, 镓酸锌的本征发光被充分地抑制了。

图 3-7 $\text{ZnGa}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Tb}$ 的 X 射线激发发光光谱

固体样品在诸如高速电子、 γ 射线、X 射线等高能激发源作用下，被激发的总是基质，而不可能是激活剂离子直接被激发，只有紫外线或可见光等低能激发源才可能直接激发激活剂^[11]。那是什么原因导致 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 样品在 X 射线激发下，反而使得基质 ZnGa_2O_4 的发光被彻底的抑制呢？可解释为在 X 射线激发下 ZnGa_2O_4 基质到 Tb^{3+} 的能量传递率 P_{SA} 很高，使 ZnGa_2O_4 基质发光带的能量全部传输到了 Tb^{3+} 的特征发光峰。但是发生共振能量传递的条件没有改变，其能量传递率也不会明显地提高，这说明在 X 射线激发下， $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 内部存在另外一种能量传递方式。

在 X 射线的高能辐射下， $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 样品会产生一定程度的离子化，离子化产生许多次电子，次电子热化后形成电子、空穴等载流子，也会形成一些激子。如果吸收了能量的载流子和激子可以在基质晶格中自由移动，然后在激活剂 (A) 中心复合形成辐射，这就在基质和激活剂之间形成另一种能量传递方式：载流子传输或激子传输。这类能量传递方式要能够进行的前提条件是基质具有一

定的导电性, ZnGa_2O_4 的 E_g 约为 4.4 eV, 但是由于其 AB_2O_4 的尖晶石结构, 使它具有一定的导电性, 这在 T. Sei 及 T. Omata 等人^[12-13]的文献已有报道。因此我们认为 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 在 X 射线激发下的发光现象与紫外激发下的明显不同, 在很大程度上是载流子或激子传输这种能量传输方式起了作用。当然, 进一步证明需要对试样进行光电导测试。

3.8 本章小结

1. 在 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Tb}$ 和 $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 三个系列荧光粉中, $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 可以获得最强的 Tb^{3+} 的特征绿色发光。

2. Tb^{3+} 在 ZnGa_2O_4 基质中的发光是基质到激活剂能量传递的结果, 属于基质敏化发光, 能量传递的方式主要是通过交换作用的无辐射共振传递。由于发光中心与激活剂的距离不同, 镓酸锌的蓝光发射带与 Tb^{3+} 之间存在能量传递, 紫外发光带与 Tb^{3+} 之间不发生能量传递。

3. 在 X 射线激发下, $\text{ZnGa}_{(2-x)}\text{O}_4:x\text{Tb}$ 的发光光谱中的基质发光被充分抑制, Tb^{3+} 的发光强度显著增强, 其原因是基质与激活剂之间的能量传递效率得到了提高。

参考文献

- [1] P.D. Rack, J.J. Peterson, M.D. Potter, W. Park, "Eu⁺³ and Cr⁺³ doping for red cathodoluminescence in ZnGa_2O_4 ", J. Mater. Res. 16 (5) 2001, 1429-1433.
- [2] Y.E. Lee, D.P. Norton, J.D. Budai, "Enhanced photoluminescence in epitaxial $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ thin-film phosphors using pulsed-laser deposition", Appl. Phys. Lett., 74 (21), 1999, 3155-3157.
- [3] H.K. Jung, D.S. Park, Y.C. Park, "Preparation and characterization of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors by multistage precipitation method", Mater. Res. Bull., 34 (1) 43-51, 1999.
- [4] A.C. Tas, P.J. Majewski, F. Aldiger, "Chemical synthesis of crystalline, pure or Mn-doped ZnGa_2O_4 powders at 90°C", J. Mater. Res. 17 (6), 2002, 1425-1433.
- [5] C.F. Yu, P. Lin, "Luminescent characteristics of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphor thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 5726-5729.
- [6] T. Minami, T. Maeno, Y. Kuroi, S. Takata, "High-luminance green-emitting thin-film

- electroluminescent devices using $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphor", Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 684-687.
- [7] M. Flymn, A.H. Kitai, "ZnGa₂O₄:Mn phosphors for thin-film electro luminescent displays exhibiting improved brightness", J. Electrochem. Soc. 148 (10) 2001, 149-153.
- [8] K. Uheda, T. Maruyama, H. Takizawa, T. Endo, "Synthesis and long-period phosphorescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ spinel", J. Alloys Comp. 262-263 (1997) 60-64.
- [9] T. Mianami, Y. Kuroi, T. Miyata, H. Yamada, S. Takata, "ZnGa₂O₄ as host material for multicolor-emitting phosphor layer of electro luminescent devices", J. Lumin. 72-74 (1997) 997-998.
- [10] M.D. Faucher, R. Morlotti, O.K. Moune, J. Lumin. 96 (2002) 37-49.
- [11] G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [12] T. Sei, Y. Nomura, T. Tsuchiya, "Preparation of ZnGa_2O_4 thin film by sol-gel process and effect of reduction on its electric conductivity", J. Non-Crys. Solids, 218 (1997) 135-138.
- [13] T. Omata, N. Ueda, K. Ueda, H. Kawazoe, "New ultraviolet-transport electroconductive oxide, ZnGa_2O_4 spinel", Appl. Phys. Lett. 64 (9), 1994, 1077-1078.

第四章 镓酸锌系发光材料的软化学法合成

4.1 引言

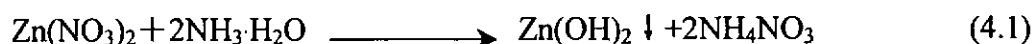
由于高温固相法具有设备和工艺简单, 便于工业化生产等优点, 是目前在科研和工业化生产中最主要的一种陶瓷粉体的制备方法。这在镓酸锌系材料的研究中也不例外, 大部分文献报道都是采用固相法作为制备手段^[1-3]。但固相法同时又具备反应温度高、产物粒径不均、组分微观分布不均一等缺点, 因此为了克服固相法的缺点, 提高材料的发光性能, 研究人员对许多软化学的方法合成镓酸锌系发光材料作了研究。例如, Y. Li等^[4]采用水热法合成了 ZnGa_2O_4 粉体; H.K. Jung等人^[5]采用分步沉淀的方法合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$; A.C. Tas等人^[6]采用化学法工艺在 90°C 下合成了 ZnGa_2O_4 粉体。

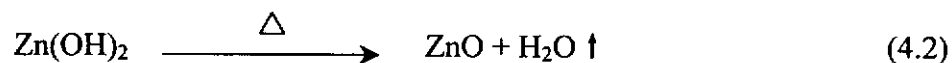
微包裹(异相沉淀)法不仅具有具有微观组分均一、烧结温度低等优点, 对过程条件的控制又不需要象共沉淀那么严格, 是制备高质量粉体的一种低成本工艺^[7]。Pechini(聚合物前驱体)法同样是一种具有成本低和适用范围广的软化学法制备工艺, 在合成复杂的氧化物方面尤其具有优势^[8]。在本章中, 我们将分别讨论微包裹法制备 ZnGa_2O_4 和Pechini法制备 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ 发光粉体的制备过程、粉体微观结构、发光性能等方面的内容。

4.2 微包裹法制备 ZnGa_2O_4 粉体

4.2.1 实验

在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)配成的水溶液中, 加入一定比例经过研磨的 Ga_2O_3 (99.999%)粉体, 在不断搅拌下形成悬浮液, 然后加入逐渐滴加入一定比例的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 使 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 形成沉淀并包裹在 Ga_2O_3 颗粒表面, 在持续搅拌5小时后, 将悬浮液陈化后进行真空抽滤, 得到的粉体用去离子水清洗后在 160°C 下干燥20小时, 然后在不同的温度下烧结得到 ZnGa_2O_4 粉体, 流程见图4-1, 反应方程式可以表示如下:





制得的样品利用 Rigaku D/max 2550v 衍射仪对样品进行了 X 射线衍射(XRD) 分析, 采用 LS-55 发光光谱仪 (Perkin-Elmer) 测量了样品的紫外激发光谱和发射光谱, 使用 Netzsch/STA429C 分析仪对样品进行热失重 (TG) 和差示扫描量热 (DSC) 分析, 采用 PW2404 型 X 射线荧光 (XRF) 分析仪 (Philips) 对样品进行了元素成分分析。

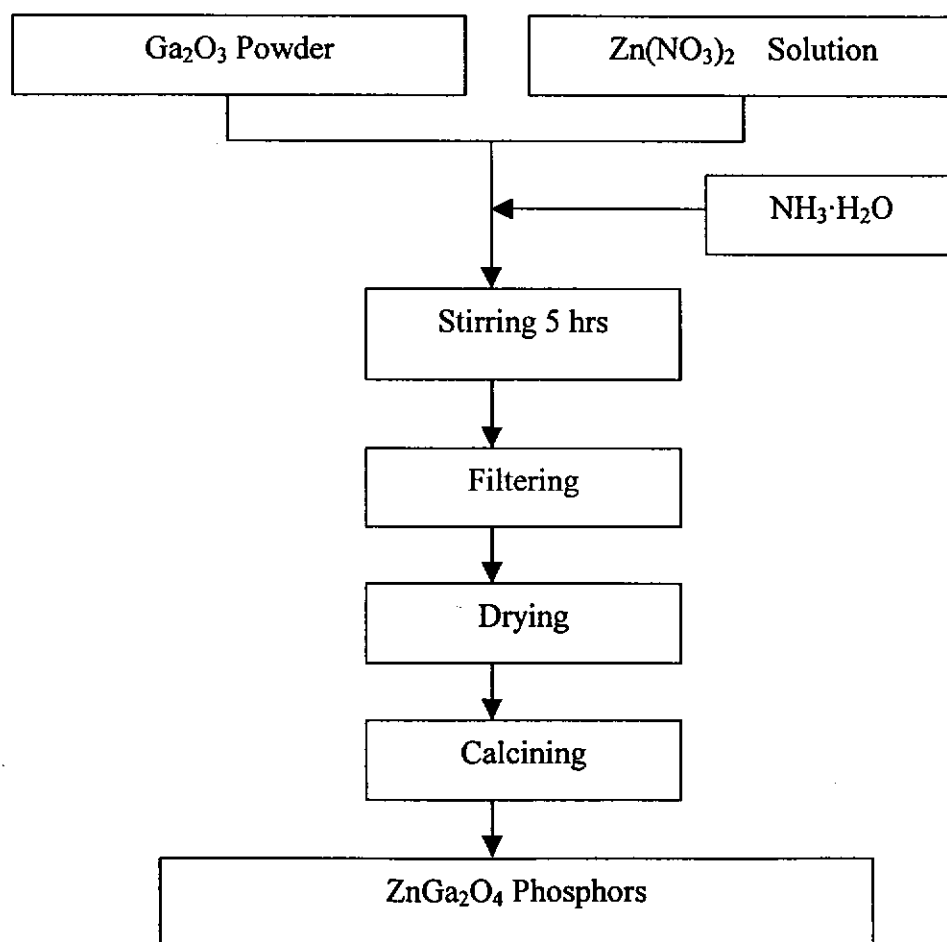


图 4-1 微包裹法制备 ZnGa_2O_4 粉体流程

4.2.2 成分分析

采用微包裹法制备复合氧化物的一个关键是要保证各组分的化学计量比, 由

于在沉淀及洗涤过程中都有可能使部分元素流失,因此有必要对合成的最终产物进行成分分析,以确定最佳的反应物配比。我们采用 XRF 对不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 Ga_2O_3 配比条件下制得的最终产物进行了成分分析,结果如表 4-1 所示,从中我们可以看出在微包裹工艺条件下 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 Ga_2O_3 的起始配比在 1.1/1 时可以制得化学计量比的 ZnGa_2O_4 粉体。

表 4-1 不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — Ga_2O_3 配比下制得产物的成分分析

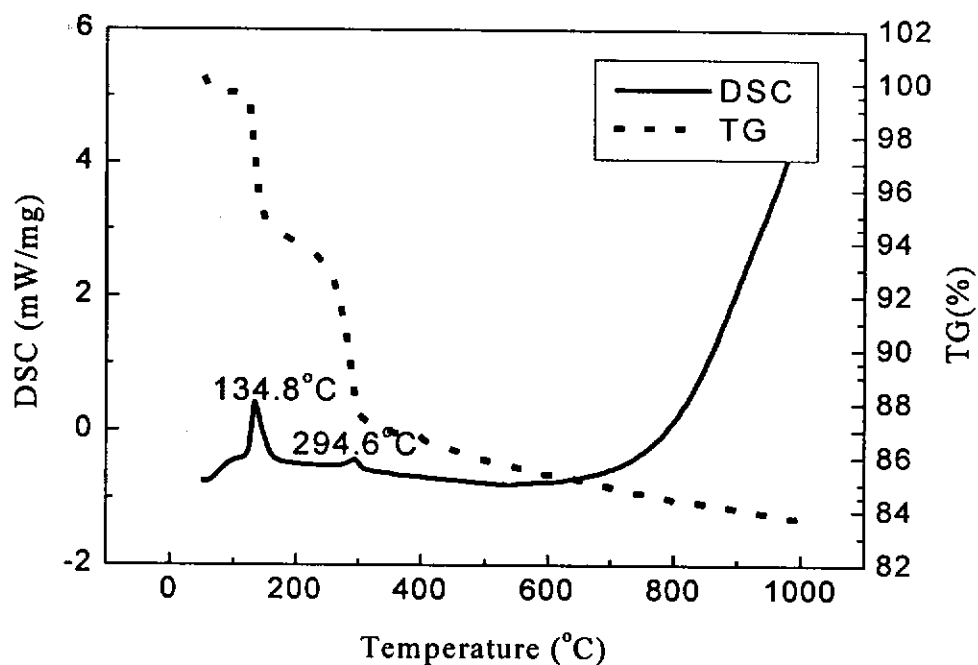
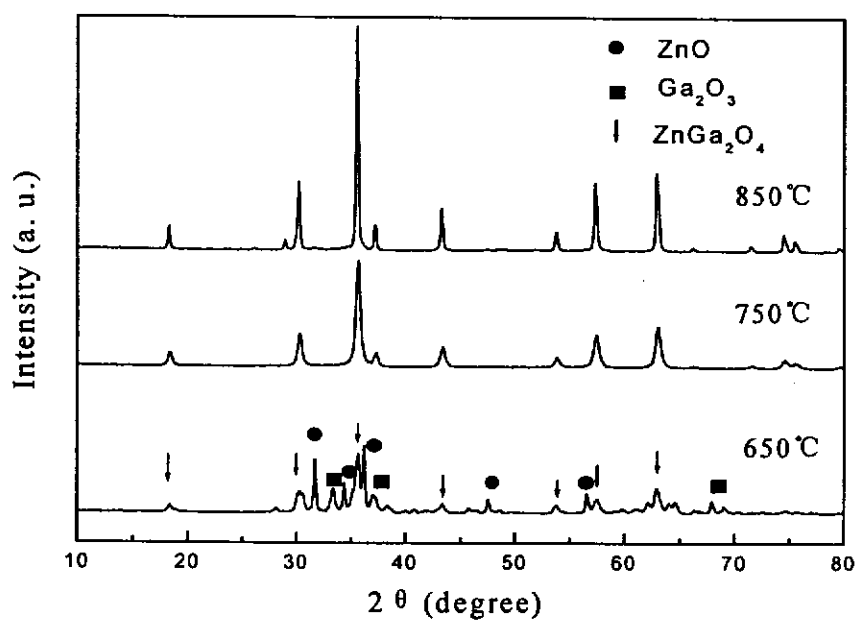
Samples	Reactants composition (molar ratio)		Heat treatment	Products composition (molar ratio)	
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Ga_2O_3		ZnO	Ga_2O_3
A	1.0	1.0	1000°C 2 hrs in air	0.92	1.0
B	1.05	1.0	1000°C 2 hrs in air	0.96	1.0
C	1.10	1.0	1000°C 2 hrs in air	1.0	1.0
D	1.15	1.0	1000°C 2 hrs in air	1.03	1.0

4.2.3 TG-DSC 分析

为了研究制得的沉淀样品的热分解过程,我们对样品进行了 TG-DSC 测试,结果如图 4-2 所示。在热失重曲线上主要体现了两个失重过程,分别处于 80-180 °C 和 180—250 °C 的温度范围内。在第一个失重温度区域内的 DSC 曲线上有一个峰值在 135 °C 左右的吸热峰,这部分失重和吸热过程是由于样品所吸附的水分挥发所引起的。在第二个失重过程的温度区域内的 DSC 曲线上有一个峰值在 295 °C 左右的吸热峰,从这个温度上判断应该是 Ga_2O_3 颗粒表面包裹的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀受热分解生成 ZnO 所引起的。在更高的温度区域内没有明显的失重过程出现,在 DSC 曲线上也没有明显的吸热或放热峰出现,这说明 ZnGa_2O_4 晶相是一个温度区域内逐步形成的。

4.2.4 XRD 分析

将制得的沉淀烘干后,在不同的温度下煅烧 4 小时后,对所得样品进行 XRD 测试,结果如图 4-3 所示。从图上可以得知,当样品的煅烧温度是 650 °C 时,在

图 4-2 微包裹法制备 ZnGa_2O_4 所得沉淀的 TG-DSC 曲线图 4-3 微包裹法制得 ZnGa_2O_4 在不同温度下烧结的 XRD 图谱

其衍射图谱上可以清楚地看到 ZnO , Ga_2O_3 , ZnGa_2O_4 三个相共存的现象, 这说明在 650°C 的温度下 ZnGa_2O_4 晶相开始形成, 但是反应还不是很充分。当烧结温度上升到 750°C 时, 所得样品的 XRD 图谱上我们只看到单一的 ZnGa_2O_4 晶相, 说明 Ga_2O_3 与包裹在表面的 ZnO 已经充分反应了, 而且两者的量没有偏离化学计量比。在第二章我们得知, 采用高温固相法制得单一晶相的 ZnGa_2O_4 样品的最低温度在 1000°C 左右, 这说明微包裹法在降低烧结温度方面具有明显的优势。

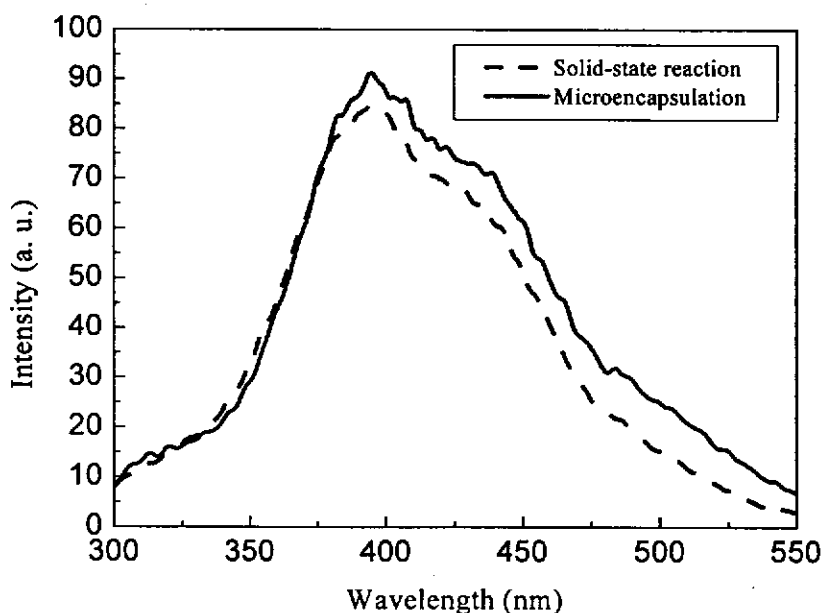


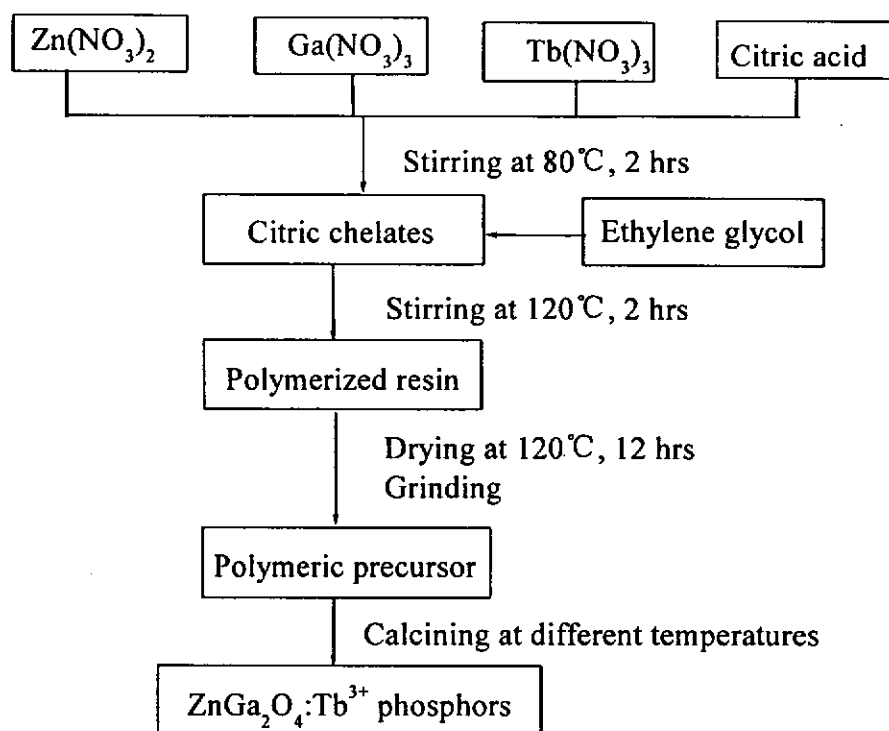
图 4-4 微包裹法和高温固相法制得 ZnGa_2O_4 样品的发射光谱(激发波长 245 nm)

4.2.5 光谱分析

从微包裹法制得的样品的荧光光谱测试结果看, 与固相合成法制得的样品基本相同。图 4-4 是同在 1200°C 烧结温度下, 分别用微包裹法和固相合成法制得两个样品的发射光谱对比图。可以看出在相同的烧结温度时, 微包裹法制得的样品发光强度稍大于固相法制得的样品, 且发光峰更靠近蓝光区, 这说明在相同烧结温度下, 采用微包裹法制得的样品结晶状况要优于固相法制得的样品。微包裹制得的 ZnGa_2O_4 样品的发光性能随不同实验条件而变化的特性, 与采用固相法制得的 ZnGa_2O_4 样品基本相同, 具体可参考本文第二章内容及参考文献[9]。

4.3 Pechini 法制备 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}$

4.3.1 实验

图 4-5 Pechini 法制备 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ 发光粉体流程图

实验过程如图 4-5 所示, 采用 Ga (99.999%)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 Tb_4O_7 (分析纯) 作为起始原料, 将 Ga 和 Tb_4O_7 分别溶于相应比例的 HNO_3 (分析纯) 溶液中制备成相应的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。然后在 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 的混合溶液中加入一定量的柠檬酸 CA (分析纯) 在 80°C 持续搅拌 2 小时。然后加入一定量乙二醇 EG (分析纯), 升温至 120°C 搅拌 2 小时左右后溶液形成粘稠状聚合物。将聚合物凝胶在 120°C 下干燥 12 小时后, 经研磨在不同温度下煅烧即可得到目标产品 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ 发光粉体。其中柠檬酸与金属离子的比例为 2:1, 柠檬酸与乙二醇的比例为 1:1, Tb^{3+} 掺杂浓度从 0.001 至 0.05。

利用 Netzsch/STA429C 分析仪对聚合物前驱体进行了热失重 (TG) 和差示扫描量热 (DSC) 分析; 利用 Rigaku D/max 2550v 衍射仪对在不同温度下煅烧的样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析; 采用 LS-55 荧光光谱仪 (Perkin-Elmer) 测量了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ 样品的紫外激发光谱和发射光谱; 分别利用 JSM-6700F 扫描电镜 (SEM) 和 JEM2010 透射电镜 (TEM) 对样品的微观形貌进行观测。