

前言

发光材料是人们日常生活中不可缺少的物质,广泛应用于照明设备、电视荧光屏、电脑显示器、X 射线增感屏、X 射线断层扫描 (CT) 等诸多领域,其中照明和显示无疑是两个最主要的应用领域。对于发光材料的开发研究虽然由来已久,但是随着应用领域的不断扩大和深入,对于发光材料的研究还在继续,以满足不断涌现的新的需求。例如,随着信息技术的发展,各种平板显示 (Flat Panel Display, FPD) 技术得到蓬勃发展,正在逐步取代传统的阴极射线管 (CRT) 显示技术,而液晶显示 (LCD)、等离子体显示 (PDP)、电致发光显示 (ELD)、场发射显示 (FED) 及真空荧光显示 (VFD) 等平板显示技术的发展对发光材料的性能提出了各自不同的要求^[1]。

在众多的发光材料中,硫化物和氧化物 (包括含氧酸盐) 是应用最为广泛的两大类材料,而在各种平板显示技术中, PDP、ELD、FED、VFD 等主动发光型的显示技术要得到进一步的发展,目前必须解决的一个问题是发展高效、稳定、宽使用温度范围的非含硫发光材料。在 ELD 和 FED、VFD 中硫化物发光材料诸如 ZnS:Cu,Al , ZnS:Ag,Cl , GdOS:Tb , $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ 等还在广泛的使用,但硫化物材料化学稳定性差,在电子轰击下硫化物分解造成对元器件的损害是长期以来需要解决的一个问题,并且其具有对水汽敏感,长期使用后发光效率下降等缺点不但对器件的制造工艺提出了更高的要求,而且影响器件的长期稳定性。这些缺点是硫化物内在的化学特性所造成的,很难通过研究得到改善。而金属氧化物发光材料具有化学稳定性好、材料种类多,容易得到三基色等优点,成为取代硫化物材料的极佳候选,近年来在国际上成为该领域的研究热点。在 PDP 技术中应用的发光材料以氧化物为主,但是在色纯度、余辉时间和发光效率等方面都还需要进一步提高。因此在平板显示技术发展的关键时期,大力发展新型金属氧化物发光材料有其重要意义。

在照明领域,以金属氧化物为基质的稀土荧光粉由于具有窄带发射、短紫外 (185 nm) 辐射下稳定性好、高温下发光强度稳定等优点在许多新型荧光灯中得到了很好的应用,如三基色荧光灯、紧凑型荧光灯、高显色指数灯以及一些高质量的特殊用灯。但稀土荧光粉要全面取代传统的卤磷酸钙荧光粉不仅需要降低生

产成本,还需要提高其光输出、显色指数等方面的性能。因此开发研究以新型金属氧化物为基质材料的稀土荧光粉对于照明用荧光灯的更新换代也将起到很大的促进作用。

在各国研究人员的共同努力下,近些年来一批非常具有应用前景的新型金属氧化物发光材料相继得到研究开发,如 ZnGa_2O_4 ^[2], $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ ^[3], $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ ^[4] 等。但是,与传统的硫化物发光材料相比,这些氧化物发光材料在发光强度、效率及色纯度方面都还有不足,在目前还不能全面取代硫化物材料。要提高氧化物发光材料的竞争力,无非从两方面进行:1. 改善和提高已有氧化物发光材料的性能;2. 开发新型的高性能发光材料。

本课题正是从以上的思路出发,研究 ZnGa_2O_4 和 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 两个系列的金属氧化物发光材料。其中 ZnGa_2O_4 系的发光材料由于在平板显示方面有良好的应用前景,从十多年前就开始被科学家们所关注并得到了广泛的研究,已取得相当多的进展,但还存在一些问题亟待解决,如其蓝色发光的纯度和强度需要提高,其本征发光的机理还不是很明确等^[5-10]。而 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 系列的荧光粉是我们首次研究的新型发光材料。

我们认为本文的创新之处在于:首次比较系统地研究了各种制备条件对 ZnGa_2O_4 本征发光的影响,在未掺杂其他元素的前提下,实现了对 ZnGa_2O_4 两个发光带的有效调控,分别制备了纯紫外发光和纯蓝色发光的镓酸锌粉体,同时为镓酸锌发光机理模型的确立提供了新的实验依据;首次系统研究了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ 的紫外与 X 射线激发发光的特性及机理,提供了一种新的 ZnGa_2O_4 基绿光材料;首次采用 Pechini 法制备 ZnGa_2O_4 系发光材料,降低了材料的合成温度并提高了发光性能;首次合成了 Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Bi^{3+} 掺杂的 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 发光粉体,实现了高亮度的红、绿、兰、紫等各种颜色的发光,为显示和照明用荧光粉提供了新的选择。

参考文献

- [1] R. Young, Market Opportunities for New Display Technologies, SID'01, San Jose, California, USA, 2001, 1-125.
- [2] 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.
- [3] 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) pp. L684-L687.
- [4] L.Tian, S. Mho, "Enhanced luminescence of $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ by incorporation of Li^+ ion", Solid State Commun. 125 (2003) 647-651.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

第一章 文献综述与课题设计

1.1 光的本质与光的产生

光具有波粒二相性。光的波动性是指光是一种电磁，图 1-1 显示出了各种不同波长的电磁波谱，从中可以看出，作为可见光来说，它只占极小的一部分。和其它电磁波一样，它也具有波长、频率、发射、吸收、传播速度等特性，其波长范围为 380—760 nm。光的微粒性就是指光束是微粒流，发光体不断发射出微粒，微粒的运动速度就是光速，这些粒子就是光。不同波长的光，具有不同的能量，即由不同能量的光子组成的。光子具有的能量正比于光的频率：

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

光子所具有的能量 $h\nu$ 是频率为 ν 的光所具能量的最小单位，不能再分割了，故光子又称光量子。在光和其它物质相互作用时，能量的交换是以 $h\nu$ 的形式一份一份地进行的，也就是说，能量是不连续的。

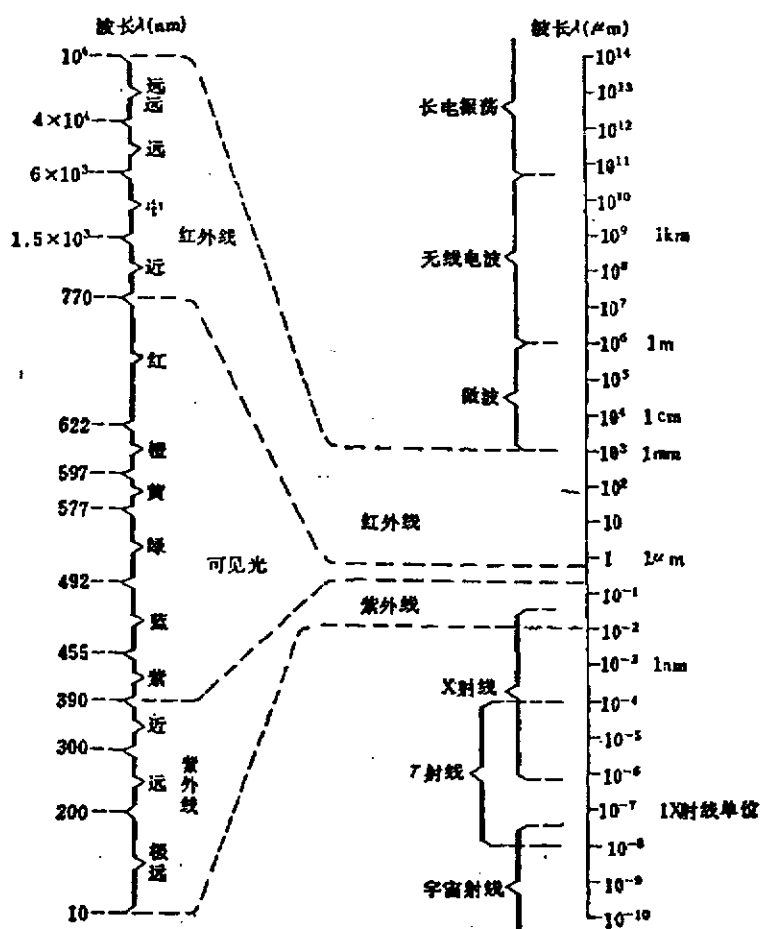


图 1-1 电磁波谱

通常光可以由两种方式产生,即温度辐射和发光。温度辐射又称热辐射,就是指物质在高温下辐射出热能。蜡烛、白炽灯的发热就是众所周知的现象。在热辐射过程中,发出辐射的物体的内部能量并不改变,只依靠加热来维持它的温度,使辐射得以持续地进行下去。低温时辐射红外光,温度愈高,短波长的辐射便更丰富,1500℃时即发出白炽光,其中相当多的是紫外光。对某一温度下,在所有波长上作为最大温度辐射的物体,称为黑体,这种辐射即是黑体辐射。黑体辐射的能量分布曲线可由普朗克公式描述^[1]。

发光是指物体依靠除温度以外的原因产生可见光的现象的总称。发光就是其它任何种类能量变换成光能的过程,通常通过激发过程来完成,所以又称激发发光,由于物质的种类和激发的种类不同,它发出光的波长范围也不同。按激发的方式不同分如下几类:

表 1-1 常见的发光现象

名称	激发方式
光致发光	光的辐照
电致发光	电场作用
阴极射线发光	电子束轰击
X 射线发光	X 射线照射
摩擦发光	机械压力
化学发光	化学反应
放射线发光	核辐射
生物发光	生物过程

1.2 固体发光理论

1.2.1 发光的基本过程

光的吸收和发射是电子在不同能量状态间跃迁的结果。在没有外界作用的情况下,处在基态的电子的数目总是占绝大多数。当电子受到能量为 $h\nu_{21}$ ($=E_2-E_1$)的光子照射时,处于低能态 E_1 的电子会吸收这部分能量而跃迁到能态 E_2 ,这个过

程称为受激吸收(简称吸收)。处于激发态 E_2 的电子,由于电子本身的内部作用,跃迁到低能态 E_1 ,放出相应的能量,这个过程称为自发发射。而处于高能态 E_2 的电子,在外来光子的带动下也会跃迁到低能态 E_1 ,并放出一个光子,它与外来光子有着全同的特性:频率相同、相位相同、传播方向相同、偏振方向相同。这叫做受激发射。发光现象大多都是自发发射现象,电子处于激发状态有一定的时间,称为电子在该激发状态的平均寿命,辐射期间就是电子处于激发态的平均寿命。因此,用辐射期间作为发光的判据,把发光的宏观参量和微观机构联系起来,反映了发光的本质^[2]。

所谓固体发光就是指固体发光材料受到紫外线、X射线、电子轰击、摩擦或其他激发方式作用时,产生辐射的一种物理过程。一般来说,固体发光过程可分为三步:(1)基质晶格吸收激发能;(2)基质晶格将吸收的激发能传递给激活离子,使其激发;(3)被激发的离子发出荧光而返回基态。

1.2.2 能量传输理论

发光材料吸收了激发光,就会在内部发生能量状态的改变:离子被激发到较高的能量状态,或晶体内产生了电子和空穴等。而电子和空穴一旦产生就将任意运动,这样,激发状态也就不会局限在一个地方,而将发生转移。即使只是离子被激发,不产生自由电子,处于激发态的离子也可以和附近的离子相互作用而将激发能量传出去,即原来被激发的离子回到基态,而附近的离子则转到激发态。这样的过程可以一个接一个的继续下去,形成激发能量的传输。能量传输包括以下两个过程:(1)能量传递,指某一激发的中心,把激发能的全部或一部分转交给另一个中心的过程;(2)能量输运,指借助电子、空穴、激子等的运动,把激发能从晶体的一部分带到晶体的另一部分的过程。能量传输的机制大致有四种不同的方式:

(1) 再吸收

再吸收是指晶体的某一部分发光后,发射光波在晶体中行进而又被晶体本身吸收的现象。这时,输运能量是靠光子完成的,要使再吸收发生,必须有吸收光谱和发射光谱的重叠,而且输运的速度较高,输运距离可近可远。

(2) 共振传递

两个中心间若有近场力的相互作用,一个在激发态的中心有可能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。这两个中心能量的变化值应当相等。Dexter 首先把这种传递机制用于固体材料中发光中心间的能量传递过程,并认为中心之间的相互作用力应根据中心的具体情况,考虑电偶极子、电四极子和磁偶极子之间的相互作用。中心间相距更近时,量子力学的交换作用会显得比较重要。在非导电性的材料中,尤其是稀土或过渡元素激活的材料以及有机晶体中共振传递是极为重要的能量传递方式。这种方式传递能量的距离可以从一个原子的线度一直到100 Å 左右,而不借助其它邻近原子。但也有人指出从敏化中心到激活中心的传递,可以越过25到50个阳离子格点,而从一个敏化中心到另一个敏化中心的传递,可以越过150到600个阳离子格点。这种传递能量的方式也被认为不太强烈的依赖于温度。

(3) 借助于载流子的能量输运

在所有的光导型、半导体及半绝缘体材料中,载流子的扩散、漂移现象是主要的能量输运机构。如II-VI、III-V和VI-IV族材料中大都如此。显然,电流和光电导是这种能量输运机构的特点,而且温度对输运过程会有明显的影响。

(4) 激子的能量传输

随着对激子现象研究的深入,它在能量传输中的作用也愈加显得重要。激子一方面可以看作一个激发中心,与其他中心之间通过再吸收、共振传递的机制交出它的激发能,另一方面激子的运动本身,也直接把它从晶体的某一部分输运到晶体的另一部分。激子的出现,往往可以看到它的特征光谱,激子传输能量可以达到极大的距离。离子晶体中激子现象较普遍,在低温和高密度激发下激子的能量交换有更新的现象。

在无机磷光体中,吸收辐射能量的中心叫作敏化剂(S);能量转移的目标中心叫作激活剂(A)。假如不考虑电荷载体的运动,从一个敏化剂到一个激活剂的能量传递机制主要有两种:

- (1) 敏化剂S的辐射跃迁和激活剂A的再吸收;
- (2) 敏化剂S和激活剂A之间通过共振作用而产生的无辐射跃迁。

辐射再吸收的几率决定于敏化剂S的发射光对激活剂A的激发效率。即它需要敏化剂S的发射带和激活剂A的吸收带有较大的交叠,而且激活剂A的吸收

强度要很大。在无机固体磷光体中, 激活剂A 的吸收强度一般较小, 因而发生辐射再吸收过程的几率较小。

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。通常敏化剂(S)和激活剂(A)的所有带电粒子之间存在库仑作用, 在敏化剂离子和激活剂离子间的距离相对较大, 以至于它们的电子云不发生交叠的条件下, 若发生能量传递, 此过程一定由电多极作用机制决定。如果敏化剂离子和激活剂离子间的电子云发生交叠, 此时若发生能量传递, 该过程也可能由交换作用机制决定。这两种作用机制的主要差别在于在交换作用过程中, 敏化剂和激活剂的电子发生了交换, 而在电多极作用过程中, 电子仍存在于各自的离子或离子团中^[3]。

1.2.3 浓度淬灭理论

通常为了获得高的发光效率, 就要使激活剂浓度尽可能地高, 但在很多情况下, 当激活剂浓度超过一定值(临界浓度)后, 发光强度随激活剂浓度的增加而下降, 这种现象被称为浓度淬灭现象。浓度淬灭现象的发现最早起源于对有机荧光体系发光特性的研究^[4-6], 早在1889年, Walter就提出有机荧光溶液中, 随着激活剂浓度的增大, 导致二聚体的形成和荧光分子的进一步缩聚, 从而引起浓度淬灭。这种聚合机制的说法受到当必须考虑由扩散控制的同类激发和未激发荧光分子因相互碰撞而导致吸收能量无辐射释放现象的挑战, 用聚合机制解释浓度淬灭现象时, 不发射荧光的聚合体虽然降低了荧光单体(或称孤立分子)的浓度, 但未影响剩余荧光单体的跃迁几率, 即荧光效率虽然降低, 但弛豫时间不变。而用碰撞机制来解释浓度淬灭现象时, 每一个激活分子都可能通过碰撞而去激活, 这种去激活的速率快于因发射荧光而去激活的速率, 因此由碰撞引起的淬灭比不由碰撞引起的淬灭的弛豫时间要短, 即荧光效率下降的同时, 弛豫时间也同步缩短。Perrin为了解释相隔相对较远(几十埃)的激活离子和同类未激活离子之间的能量传递而导致的无辐射跃迁现象, 提出了共振机制。在这种机制作用下, 起始激活分子跃迁回基态, 同时第二个分子跃迁到激发态, 通过这种共振过程的重复进行, 吸收能就从一个分子转移到另一个分子, 直到传递到一个淬灭分子而被释放。

随着对无机磷光体发光研究的深入,许多在有机体系中使用的概念已逐渐被应用到无机体系中,如Johnson和Williams拓展了Walter的聚合模型,认为如果 Z 个最近邻晶格范围内存在另一个激活剂,那么该激活剂不能发射荧光。他们认为 Z 大约等于4000。Dexter和Schulman^[7]则进一步拓展了共振模型,他们认为每一个激活剂只存在两个有用的电子态—基态和固定的激发态,电子激活能通过共振传递过程从一个原子或分子转移到另一个同类分子,最终转移到某个淬灭点而产生浓度淬灭。这个理论现已成为解释无机体系浓度淬灭问题的经典。

1.2.4 稀土发光理论

稀土元素通常指元素周期表中镧系元素加上钪和钇在内的十七种元素。稀土元素具有许多独特的物理化学性质,被广泛地用于各个领域,在发光领域中尤为引人注目。

1.2.4.1 稀土离子的电子构型与能级

稀土离子具有丰富的能级和电子跃迁特性,使之成为一个可以利用的发光宝库。稀土离子的一般电子构型为 $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^6$,其中 $[\text{Xe}]$ 为氙原子的电子层结构, $n=0(\text{La})$ 至 $n=14(\text{Lu})$ ^[8]。稀土元素可以作为优良的荧光、激光和电光源材料,是与其未充满的 $4f$ 电子层结构,并由此而产生的多种多样的电子能级分不开的。发光主要来源于 $4f$ 能级间的电子跃迁。按照选择定则, $f \rightarrow f$ 跃迁应是禁戒的,但在基质晶格内由于晶场环境的影响,这种禁戒会被部分解除或完全解除,使电子跃迁有可能实现。可以说,在描述稀土离子的各种性质,特别是光学性质的时候,主要是描述 $4f$ 轨道上电子的运动状态。表1-2 列出了三价稀土离子的基态电子配布^[9-11]。

1.2.4.2 稀土离子的 $d \rightarrow f$ 跃迁和电荷转移带

稀土离子除 $f \rightarrow f$ 跃迁外,还存在 $d \rightarrow f$ 跃迁和电子从配位体离子轨道转移到稀土离子内部的部分填充的 $4f$ 壳层而产生的宽带电荷迁移带,这些能带在很大程度上取决于晶体场。

所谓 $d \rightarrow f$ 跃迁就是指因 $4f$ 激发态能级的下限高于 $5d$ 能级的下限而使 $5d$ 电子

表 1-2 三价稀土离子的基态电子配布

镧系离子	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
$m_z \backslash n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
2	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
-1	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
-2	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-3	—	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓

跃迁到较高的4f能级而产生 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁。5d能级因裸露于离子表面，其能级分裂会受到外在晶体场的强烈影响，因而 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁往往表现为有一定带宽的吸收峰，而4f能级由于受外层电子轨道的屏蔽，其能级分裂受到外在晶体场的影响很小，因而 $f \rightarrow f$ 跃迁往往表现为特征的尖锐吸收峰。另外，根据选择定则， $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁是允许跃迁，吸收强度比 $f \rightarrow f$ 跃迁大四个数量级，因此本征荧光寿命比 $f \rightarrow f$ 跃迁短得多。在稀土离子中，Ce³⁺、Tb³⁺、Pr³⁺、Eu³⁺和Eu²⁺离子都存在5d能级，其中Tb³⁺、Pr³⁺、Eu³⁺的5d能级位置较高，难以实现 $d \rightarrow f$ 跃迁，Ce³⁺和Eu²⁺则由于其5d能级位置相对较低，因而可观察到由 $d \rightarrow f$ 跃迁所引起的宽带发光光谱。

所谓电荷迁移就是指晶格周围配位阴离子电子中的某个电子跃迁到中心稀土离子的4f轨道上，这是一个电子交换过程，因而对应于电荷迁移态，这个能态是由晶格周围的离子性质决定的。如Eu³⁺离子的吸收光谱就属于这种类型，但在Eu³⁺离子的发射过程中，电荷迁移能带并不起作用，这是因为激发的离子先从电荷迁移带弛豫到5d能级，然后再进行荧光辐射跃迁至基态。

1.2.4.3 稀土离子的发光特征

稀土离子的特征光学性质主要归因于未完全充满的4f电子层的存在。一般

三价稀土离子的发光是典型的分立中心发光，其特点如下：

- (1) 被激发的稀土离子中处于激发态的电子寿命比普通原子激发态寿命长得多；
- (2) 稀土离子在固体中，特别是在晶体中会形成发光中心，磷光体被激发时，晶体中会出现电子和空穴，激发停止后磷光体仍可发光，即存在长余辉过程；
- (3) 稀土离子激活的磷光体容易实现掺杂和敏化；
- (4) 可制备出各种不同特征的磷光体，如不同余辉、不同颜色等；
- (5) 亮度高、耐烧伤、化学稳定性好。

稀土离子的光谱特征是：稀土族中间元素的发射与吸收峰形状主要是线状的，而两端元素（Ce, Yb）则是连续带状的。在光谱的远紫外区所有的稀土元素都有连续的吸收带，这相应于外层电子的跃迁。线谱是4f壳层中各能级之间的电子跃迁结果，而连续谱则是由于4f中各能级与外层各能级之间的电子跃迁产生的。

1.3 常见的发光材料及应用

在发光材料中，被广泛使用的是在基质中掺杂激活剂的材料。被用来掺杂的激活剂离子主要是过渡金属离子和稀土离子。激活剂离子的含量一般比较少，为1%左右。有时候，材料内含有两种以上的激活剂离子，通过掺杂激活剂离子可以改变发光材料的性能。掺杂激活剂离子的发光材料种类很多，一般按基质分类，比较重要的有：硫化物、硫氧化物、及氧化物；磷酸盐及卤磷酸盐；硅酸盐；钒酸盐；锆酸盐；钨酸盐；铝酸盐等。在本文中，我们分硫化物和氧化物（包括含氧酸盐）两大类进行介绍。

1.3.1 硫化物发光材料

硫化物发光材料的应用历史很长，目前在EL、CRT、FED等显示技术及X射线成像方面仍然得到广泛应用。

在硫化物发光材料中，以ZnS为基质的一系列发光材料占有非常重要的地位。ZnS:Mn是研究最早，亮度、效率最高的电致发光材料，它的发光为从540~680 nm左右的带谱，峰值在585 nm左右，呈橙黄色，通过加滤色片的方法，可以

从中获得全色显示所需要的红色和绿色发光^[12]；ZnS:Tb的电致发光亮度和效率仅次于ZnS:Mn，它的发光光谱很窄，峰值在540 nm附近，是一种绿色荧光粉；ZnS:Ag 则是一种蓝色荧光粉，峰值在450nm左右，被广泛用于CRT、FED及X射线成像等领域。ZnS:Cu,Al是一种绿色低压阴极射线发光材料，另外还有ZnS:Sm,Cl，ZnS:Tm,F等^[13]。

碱土金属硫化物是另外一大类硫系发光材料。由于蓝光波长短，要求基质材料的禁带宽度要大，ZnS难以满足这一要求，人们自然想到了与ZnS性质类似、而禁带宽度又较大的CaS，SrS等。SrS:Ce也就成了最早发现的性能较好的蓝色电致发光材料，加拿大的G. Liu等^[14]则采用厚介电层的结构，用电子束蒸发制备了SrS:Ce的TFELD，在60Hz驱动下获得了155 cd/m²的发光。SrS:Cu则因为电致发光峰值在430~460nm，蓝光的色纯度很好，因而引起了广泛的关注。早在1985年,Kane等人^[15]就报道过SrS:Cu的电致发光，但由于其亮度很低,未引起人们的注意。1997年,美国Planar公司的S.S. Sun等人^[16]采用新的处理手段,将其亮度提高了约30倍。CaS:Eu则是一种红色电致发光材料，其最高亮度和效率分别为12 cd/m²和0.05 lm/w^[16]。

硫代镓酸盐(MGa₂S₄)是另一类硫化物基质材料。SrGa₂S₄:Eu和SrGa₂S₄:Ce分别是良好的绿色和蓝色低压荧光材料，应用于FED^[17]。MGa₂S₄:Ce(M=Ca,Sr)还作为蓝色电致发光材料引起了人们的兴趣，利用溅射的方法,美国Planar公司的W.A. Barrow等^[17]制备的CaGa₂S₄:Ce在60 Hz驱动下,亮度达到10 cd/m²,峰值波长459 nm,进而他们试制了全色TFELD^[18]。最近，iFire公司在此基础上成功研制出高亮度的蓝色电致发光材料Mg_xBa_{1-x}Al₂S₄:Eu，在120 HZ、60 V的电流激发下，其亮度达到了200 cd/m²，色坐标为(0.135, 0.105)，以该材料为基础，该公司成功制备出17英寸的彩色显示器样机^[19]。

在含硫发光材料中金属硫氧化物又是另外一大类，如Y₂O₂S:Eu，Y₂O₂S:Tb，Gd₂O₂S:Eu，Gd₂O₂S:Tb等都是广泛使用的阴极射线显示材料，Gd₂O₂S:Pr，Gd₂O₂S:Pr,Ce,F，La₂O₂S:Eu，La₂O₂S:Tb等材料还被应用于X射线成像。

硫化物材料由于具有优良的发光性能，长久以来一直得到广泛的应用。但是硫化物普遍存在着热、化学稳定性差和对水汽敏感的缺点。在电子束轰击下硫化物容易分解，释放出腐蚀性的含硫气体，造成器件使用寿命的降低；硫化物还非

常容易吸潮降解,使发光性能急剧下降,因此在使用前都要增加一道包裹处理的程序,这不仅增加了加工成本,也限制了其使用范围。因此近些年来世界各地的研究人员都在寻找更加稳定、高效的发光材料来替代硫化物的使用。

1.3.2 氧化物发光材料

相对于硫化物发光材料,氧化物发光材料的应用更加广泛,从传统的灯用荧光粉到现在的三基色稀土荧光粉,从传统的CRT显示材料到现在发展起来的各种主动发光型的平板显示材料,以及在X射线成像和闪烁材料等领域,氧化物发光材料都发挥了非常重要的作用。氧化物基质材料包括单元氧化物,如 Ga_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO 等;二元氧化物,如 SrAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 , ZnSiO_4 等;多元氧化物,如 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$, $(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 等。

磷酸盐是氧化物发光材料中的一大类,一般包括正磷酸盐和卤磷酸盐。正磷酸盐主要集中在稀土正磷酸盐荧光粉上。上世纪八十年代,日本成功将 $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ 及 $(\text{La,Ce,Tb})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ 作为绿色荧光粉应用于荧光灯中^[20]。 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ 是一种发蓝光的荧光粉,发射波长为405nm,主要用于光化学反应荧光灯中^[21]。 $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ 则是一种非常有用的黑光灯用荧光粉,也可用作阴极发光材料的飞点扫描管用荧光粉,在紫外线激发下发射主峰为330 nm,次峰为360 nm的紫外光^[22]。掺杂锡的正磷酸锶镁 $(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 是一种紫外线激发下发射波长为625 nm橙红色的荧光粉,主要用作高显色灯用荧光粉^[21]。卤磷酸盐作为第二代灯用荧光粉目前还得到广泛使用。1942年,McKeag^[22]研究小组成功合成出 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCl}_2:\text{Sb,Mn}$,通过改变Sb和Mn离子的比例,可以得到从蓝白色到橙黄色的一系列不同色温的荧光粉,使得荧光灯最终代替了白炽灯。 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 是一种发蓝光的荧光粉,在紫外线激发下发出波长为447nm的蓝光,主要用作三基色荧光粉中的蓝粉,或高压汞灯用发光材料^[21]。

硼酸盐是另一类应用较广的氧化物发光材料,主要包括正硼酸盐、三硼酸盐和多硼酸盐。 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 是目前广泛使用的PDP红粉材料, $\text{InBO}_3:\text{Re}$ 及 $\text{ScBO}_3:\text{Re}$ 等材料应用于阴极射线显示及等离子体显示领域^[23-25];近些年来 $\text{Ca}_4\text{SmO}(\text{BO}_3)_3$ ^[26], $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ^[27], $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3(\text{R}=\text{Lu,Tb,Gd})$ ^[28], $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ ^[29], $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu,Sm}$ ^[30]等三硼酸盐也相继得到了开发研究;

由于以硼酸盐为基质的发光材料因其具有合成温度低、易制备,亮度高等特点,被认为是很有实用价值的发光基质。近几年对硼酸盐基质的荧光粉研究越来越多,各种多硼酸盐基质荧光粉也得到了充分的研究,如 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 是一种优良的紫外荧光体,它的发射波长在367nm,可作防伪的荧光灯用^[31]。 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ 可用作测量高压的光学传感器^[32]。因为它位于684.5nm的不被劈裂的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 非简并跃迁的谱带随压力而位移,可根据谱带的位移来测定压力。

铝酸盐发光材料由于具有优异的化学稳定性、热稳定性、良好的抗辐射性能,是使用最广泛的氧化物发光材料。上世纪六、七十年代,人们就对二价铕离子(Eu^{2+})激活的碱土铝酸盐作为灯用和阴极射线管用发光材料进行了广泛的研究^[33-35]。1974年,Philips公司的J.M.P.J. Versteegen^[36]等先后合成了发绿光和蓝光的稀土铝酸盐荧光粉 $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $(\text{Ba},\text{Mg},\text{Eu})_3\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 。这两种荧光粉,加上稀土红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$,构成了后来的稀土三基色荧光粉,开创了荧光灯的新时代。Palilla^[34]和Abbruscato^[37]观察到 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 的持续发光现象,使得对长余辉发光材料的研究进入了一个新的阶段,90年代以来,人们成功研制出了以稀土离子为激活剂,碱土铝酸盐为基质的高效长余辉稀土发光材料^[38-39]。另外, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$, $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 等材料还广泛应用于CRT、FED、PDP等显示领域。

其他氧化物发光材料还很多,如硅酸盐系列的 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 是很重要的灯用和显示用发光材料^[40-41],钨酸盐中的 ZnWO_4 ^[42]和 PbWO_4 ^[43]是重要的闪烁材料,铌酸盐中 $\text{YNb}_4\text{O}_{15}:\text{Bi}^{3+}$ ^[44],钛酸盐中的 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ^[45]都是近些年来倍受关注的氧化物发光材料。

由于氧化物发光材料具有化学稳定性好、材料的种类多,容易得到三基色等优点,一直以来是发光材料领域的研究重点,世界各地的研究人员在如何提高氧化物的发光性能以及寻找新型高效的氧化物发光材料以取代硫化物材料等方面已经做了大量的工作。近些年来,一些金属一元和二元甚至是多元金属氧化物尤其成了研究的热点,如 Ga_2O_3 、 ZnO 、 ZnGa_2O_4 、 Zn_2GeO_4 等^[46-50]。其主要原因是各种显示和照明技术的进一步发展对荧光体的抗老化性能、热稳定性及化学稳定性等指标的要求越来越高,而金属氧化物在稳定性上具有天然的优势,其稳定性不仅比硫化物要好,也比磷酸盐、硅酸盐等非金属氧化物要好。有人做过研究,

荧光体的老化或在电子束轰击下的稳定性依次如下：氟化物<硫化物<硅酸盐<铝酸盐^[51]。

1.4 氧化物发光材料的制备方法

合成氧化物发光材料的传统方法是高温固相合成法，由于氧化物在水中一般都具有良好的稳定性，其合成还可以采用一些湿化学的方法，如溶胶—凝胶法、沉淀法、聚合物前驱体法、水热法、燃烧法等。

高温固相法是将高纯的原料按一定的比例称量，加入一定量的助熔剂充分混合磨匀，然后再一定的条件下（温度、气氛）进行灼烧得到产品，又称高温烧结法。固相法合成氧化物发光材料一般都要求在高温下进行，如早期Victor^[52]在合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 荧光体时，温度高达 1700°C ，这成了开发研究的一大障碍。在原始成分中加入助熔剂，则有助于降低合成温度，如 B_2O_3 被普遍用作合成 SrAl_2O_4 系列发光材料的助熔剂^[53]。在目前，高温固相法还是发光粉体工业生产总应用最广泛的一种合成方法，但是该方法也存在一些不足之处。例如，反应温度高，对于一些在高温下易挥发的金属如Pb、Zn等氧化物的合成是很不利的；原料的混合依靠机械的方式完成，不仅耗时耗能，对于基质和激活剂组分复杂的氧化物很难等到混合高度均一的产品，从而会影响烧结后材料的发光效率及强度；固相法得到的产物一般晶粒较粗且分布不均，在使用前需要球磨粉碎，这在一定程度上会破坏荧光粉的结晶状态，从而影响其发光性能。

溶胶—凝胶法一般采用液体化学试剂或溶胶为原料，在液相中均匀混合并进行反应，生成稳定且无沉淀的溶胶体系，经放置一定时间后形成凝胶，再经脱水处理，在一定温度下烧结而成最终产品。利用溶胶—凝胶法制备发光材料开始于上世纪八十年代，1987年美国贝尔实验室的E.M. Rabinovich^[54]等人以硝酸盐和正硅酸乙酯为原料成功合成了 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ 发光薄膜，此后又有 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$ ^[55]发光薄膜的报道。九十年代后出现了大量利用溶胶—凝胶法合成氧化物发光粉体的报道，国内也开始了相关的研究，主要集中在硅酸盐发光粉体方面^[56-57]。溶胶—凝胶法制备发光材料具有烧结温度低、激活剂离子分布均一等优点，但也具有原料成本高，使用的醇盐对人体有害、处理周期长等不足，另外溶胶—凝胶法一般局限于硅酸盐、钛酸盐等材料的合成。

化学沉淀法是利用可溶于水的物质,通过在水溶液中进行化学反应,生成难溶物质,并从水溶液中沉淀出来,沉淀物经洗涤后加热分解制得最终产品。沉淀法可分为共沉淀和异相沉淀。张中大^[58]等采用缓冲溶液沉淀法制备出性能较好的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu,Dy}$ 荧光粉。采用这种方法,最重要的是沉淀条件的控制,要使不同金属离子尽可能同时生成沉淀,以保证复合粉体化学组分的均匀性。采用异相沉淀(微包裹)法,对条件的控制则不需那么严格,又可以保证组分的均一性(见图1-2),K.H. Hsu等^[59]就采用微包裹法在较低的温度下合成了高性能的 ZnGa_2O_4 发光粉体。

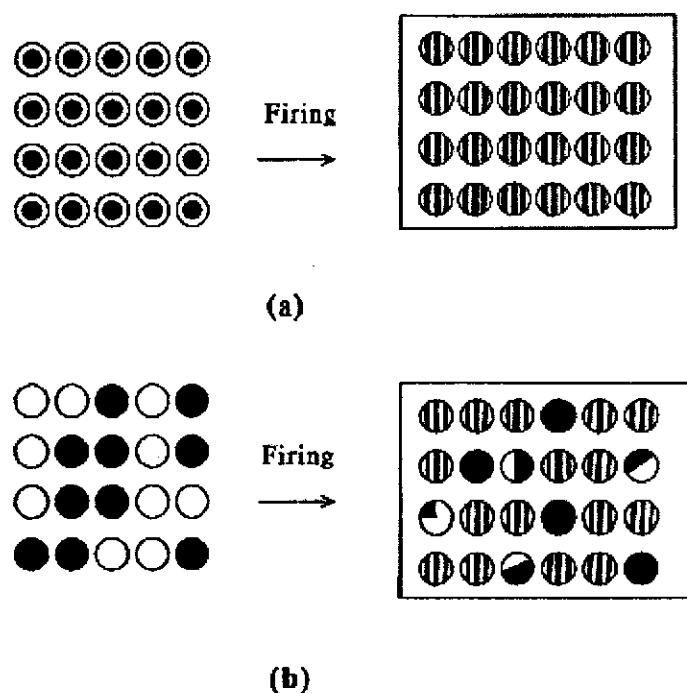


图 1-2 微包裹法 (a) 和传统机械混合法 (b) 制备粉体烧结效果示意图

聚合物前驱体法,又称Pechini法,是利用有机多元酸和金属离子进行络合生成金属离子的多元酸络合盐,然后与多元醇在一定温度下进行酯化反应生成高分子网络型前驱体,再将前驱体进行热处理得到目标产品的一种方法。该方法是由Pechini于1967年首先使用并申请了专利^[60]。这种方法具有成本低和适用范围广的特点,在合成复杂的氧化物方面尤其具有优势,因此得到广泛的使用。R. Zhang等人^[61]应用了Pechini法合成了性能优良的 SnO_2 锂离子电池材料,并将其反应过程描述如图1-2所示。由于氧化物发光材料的化学组分一般都比较复杂,应用溶胶

凝胶法或沉淀法制备都有一定的难度,而pechini法在这方面具有明显的优势,近年来已有一些关于应用pechini法制备氧化物发光材料的报道^[62-64]。

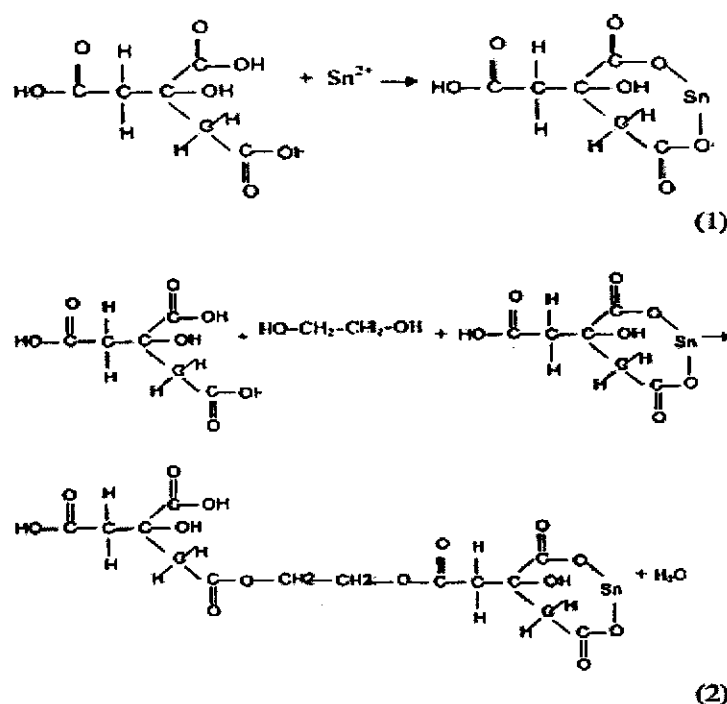


图 1-3 Pechini 法反应过程

另外,如水热合成、燃烧合成等方法也是制备氧化物发光材料的一些比较常用的方法,由于各种方法具有不同的特点,他们的适用范围也有所不同。

1.5 ZnGa₂O₄与Y₃Ga₅O₁₂相关材料的研究进展

1.5.1 ZnGa₂O₄基发光材料的研究进展

ZnGa₂O₄是一种由Ga₂O₃和ZnO合成的二元氧化物,具有AB₂O₄的尖晶石结构,其中O²⁻呈面心立方密堆积,Ga³⁺占据1/2的八面体空隙,Zn²⁺占据1/8的四面体空隙,如图1-4所示。ZnGa₂O₄的禁带宽度为4.4 eV,是一种自激发蓝色发光材料,在掺杂Cr³⁺,Mn²⁺的激活剂之后可实现红、绿等全色发光^[65]。

对于镓酸锌发光性能的研究起始于上世纪九十年代,S. Itoh等^[65]研究了镓酸锌的低压阴极射线发光性能,发现这种荧光粉的发射峰位于470 nm,色坐标为(0.170, 130),在30V直流电源驱动下可获得0.7 lm/W的VFD发光,是一种优良的蓝光材料。与传统的蓝色荧光粉ZnS:Cl相比,镓酸锌有更好的热稳定性和化学

稳定性,不会对VFD的器件造成损伤。1995年, T. Minami等^[66]制备出了以 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 为发光层的绿色薄膜电致发光(TFEL)器件,在1 kHz和60 Hz的正弦电流驱动下分别获得了 710 cd/m^2 和 230 cd/m^2 的高亮度绿色发光。这两项研究成果极大的激发了人们对镓酸锌发光材料的研究热情。

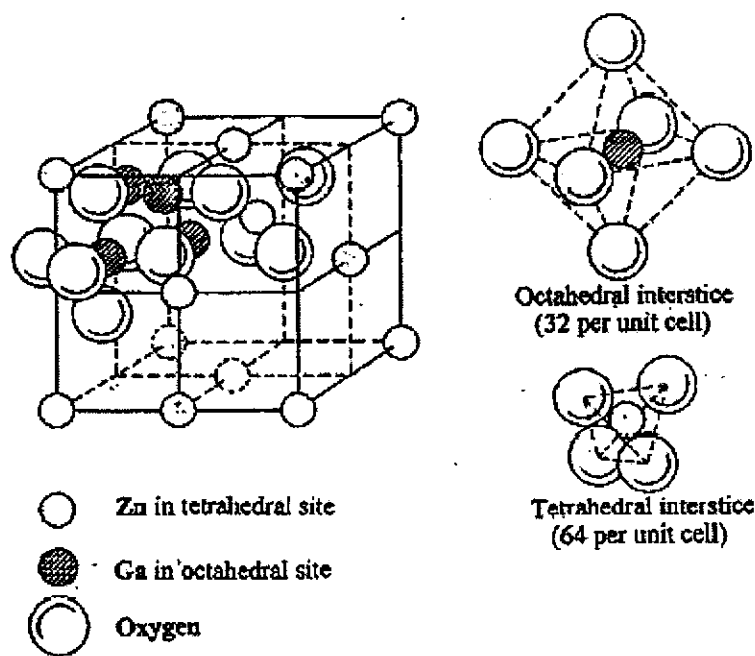


图 1-4 ZnGa_2O_4 晶体结构示意图

在接下来一段时期许多研究人员就 ZnGa_2O_4 薄膜和粉体的合成工艺进行了全面的探索。I.J. Hsieh等^[67]利用射频磁子溅射的方法制备了 ZnGa_2O_4 薄膜,并研究了其阴极射线发光; T. Sei等^[68]采用溶胶凝胶工艺制备了 ZnGa_2O_4 薄膜并研究了其电导特性; Y.E. Lee^[69]等人采用激光脉冲沉积的工艺制备了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 薄膜,对比了单晶基片和玻璃基片对薄膜质量的影响。在粉体制备方面, Y. Li等^[70]采用水热法合成了 ZnGa_2O_4 粉体; H.K. Jung等人^[71]采用分步沉淀的方法合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$; A.C. Tas等人^[72]采用化学法工艺在 90°C 下合成了 ZnGa_2O_4 粉体。

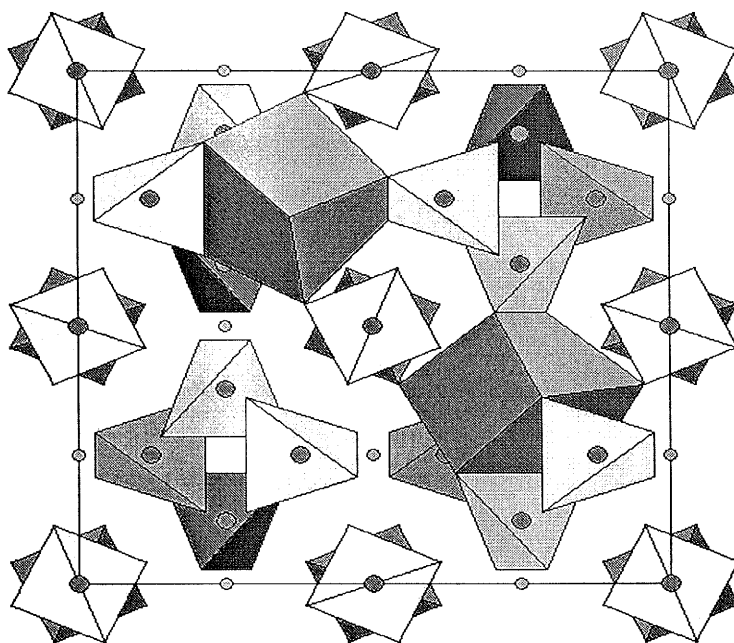
近些年来,针对 ZnGa_2O_4 体系发光材料的研究主要集中在了两个方面:一是如何提高 ZnGa_2O_4 本征蓝光的强度;二是如何解释 ZnGa_2O_4 本征发光的机理。S. Mho小组^[73-74]分别研究了 Li^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 等一价金属离子的掺杂对 ZnGa_2O_4 发光的影响,并在不同程度上提高 ZnGa_2O_4 的蓝色发光; H.I. Kang等人^[75]通过 Si^{4+} 的

掺杂也实现了 ZnGa_2O_4 蓝色发光的大幅度提高。对于 ZnGa_2O_4 本征发光的机理, I.K. Jeong等人^[76]最初认为, 镓酸锌的蓝色发光带来源于镓氧八面体的电子跃迁, 而其紫外发光带来源于镓氧四面体的跃迁; K.G. Li等人^[74]则认为360nm的紫外发光是由于镓氧八面体的周围环境改变以及氧空位的产生所造成的; 最近, J.S. Kim等人^[77]提出了一个新的模型, 他们认为 ZnGa_2O_4 的蓝色发光是由正常的镓氧八面体的跃迁造成的, 而其紫外发光则是由包含有单电荷氧空位(V_{O}^*)的畸变镓氧八面体的跃迁造成的。

虽然在各国科研人员的努力下, 人们对镓酸锌这种材料的认识已经相当深入了, 但是到目前为止, 还是存在一些亟待解决的问题。例如, 虽然镓酸锌的蓝色发光具有很强的应用前景, 但是其蓝色发光并不是很稳定, 受制备条件的影响比较大, 通常都是和紫外发光共存, 在提高其蓝色发光强度的同时, 如何提高其蓝色发光的纯度? 又如, 虽然已经有一些对镓酸锌发光机理研究的报道, 但是到目前为止还没有形成一个被普遍接受的定论, 而要进一步提高其发光性能则要求我们对其发光机理有更清晰的认识。因此, 开展对这种材料的进一步研究具有相当的必要性。

1.5.2 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相关材料的研究现状

镓酸钇($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$)具有 $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ 型的石榴石结构, 其中 Ga^{3+} 分别位于四面体空隙和八面体空隙, Y^{3+} 则占据八配位的十二面体空隙, 如图1-5所示。C. Landron等人^[78]利用EXAFS对其晶体结构进行了研究, 但长期以来没有关于该材料发光特性的系统报道。直到最近, 在我们开展对这种材料发光性能研究的同时, 日本的T. Minami等人^[79]报道了以 $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3)\text{:Mn}$ 为发光层的薄膜电致发光器件, 在不同 Y_2O_3 和 Ga_2O_3 的比例下分别实现了亮度为7250 cd/m^2 的黄色发光和亮度为1258 cd/m^2 的黄绿色发光, 文章中涉及到了 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 这种结构。


 图 1-5 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体结构示意图

1.6 课题的提出及设计

根据文献调研,我们认为,相对于硫化物及非金属氧化物,金属氧化物发光材料无论是在照明领域还是在显示领域都有更大的应用前景,因此也更具研究价值。所以本课题选择金属氧化物发光材料作为研究方向,主要研究两个体系的材料: ZnGa_2O_4 体系和 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 体系。选择这两个体系作为研究对象的理由分别如下:

1. ZnGa_2O_4 是近些年来倍受关注的一种金属氧化物发光材料,在FED、VFD、EL等平板显示领域具有很好的应用前景。但是到目前为止,对这种材料的研究还存在以下一些不足和空白:(a). 镓酸锌的蓝色发光纯度不高,受制备条件影响较大,但还没有关于镓酸锌的蓝色发光与制备条件之间相互关系的系统报道;(b). 镓酸锌的本征发光机理还不是很清楚;(c). $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 具有很强的绿色发光,但是余辉时间较长,限制了在显示领域的应用;(d). 稀土离子作为发光材料中应用最广的一类激活剂,但是关于稀土离子在 ZnGa_2O_4 基质里的发光特性的研究却很少。针对以上存在的问题进行研究,必将对加速镓酸锌体系材料的实用化起到积极的作用。

2. 新型材料的探索对于推动氧化物发光材料的发展有着至关重要的作用。

$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (YGG)是具有石榴石结构的金属氧化物,由于其结构特点,这类物质具有极好的热稳定性、化学稳定性和抗辐射能力。与 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 具有相同结构的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)就是因为具有这些优良的特性使其不仅广泛用于激光材料,而且广泛用于照明用和显示用荧光粉^[80-82]。与 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相比,作为发光材料 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 具有明显的优势: $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的合成温度低,只需在1000℃左右即可,而 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的合成温度一般要在1500℃以上,过高的合成温度不仅耗能,而且也限制了一些相对易挥发的掺杂离子的使用,例如 Bi^{3+} ; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 由于导电性能较差,在用于FED、VFD等显示器件时容易造成电荷积累,从而导致器件使用寿命降低,由于Ga的电负性比Al要大,因此Ga—O之间的电负性差要比Al—O之间的电负性差小,因此 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的导电性能要优于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[83],更适合在显示器件上应用;另外, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 在制备过程中易出现 YAlO_3 (YAP)和 YAl_4O_9 (YAM)等杂相,不易制得纯相的YAG,而在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的制备过程中不会出现其他杂相。因此我们认为 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 是比 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 更有应用前景的金属氧化物基质材料。另外,由于 Y^{3+} 的离子半径和价态都适合于稀土离子的取代,有利于研究稀土离子在该基质上的发光特性。综合以上因素,我们决定选择 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 作为我们探索新型金属氧化物发光材料的研究对象。

经过综合考虑,我们对本课题的实验内容进行了如下的设计:

1. 研究各种制备条件对 ZnGa_2O_4 本征发光的影响,摸索 ZnGa_2O_4 的紫外和蓝色两个发光带的调制手段,根据获得的发光光谱数据,结合元素成分分析,对 ZnGa_2O_4 的本征发光机理进行探讨。
2. 研究稀土离子在镓酸锌基质中的发光特性,重点研究铽(Tb)离子在 ZnGa_2O_4 中的发光性能,以期找到一种绿色发光材料,并研究其发光机理。
3. 分别研究微包裹法和Pechini法两种软化学方法合成 ZnGa_2O_4 基发光粉体的制备工艺,并与固相法制备的材料对比性能。
4. 以 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 为基质,研究各种不同激活剂在该基质中的发光性能,以期合成出高亮度的红、绿、蓝三基色发光粉体。

参考文献

- [1] 方志烈编著,“半导体发光材料和器件”,上海:复旦大学出版社,1992.
- [2] 固体发光编写组编,“固体发光”,中国科学院吉林物理所,1976.

- [3] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [4] J. Ranc and R. Livingston, *Revs. Modern Phys.*, 1979, (21) 515-521.
- [5] 李铭华, 黄竹坡, 廖复辉, “ Eu^{2+} 在碱土金属氯磷酸盐中的发光”, *中国稀土学报*, 1999, 8 (1) :26-29.
- [6] 王齐祖, 田军, 杨晓鸿, 高昕, “ Tb^{3+} , Dy^{3+} 激活的 LaBO_3 的发光和能量传递”, *发光学报*, 1995, 16 (1) : 57-62.
- [7] D. L. Dexter, “A theory of sensitized luminescence in solids”, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21: 836-850.
- [8] 刘光华编著, “稀土固体材料学”, 机械工业出版社, 1995: 35.
- [9] 张若桦编著, “稀土元素化学”, 天津: 天津科技出版社, 1987.
- [10] 徐祖耀, 李鹏兴主编, “材料科学导论”, 上海: 上海科技出版社, 1986.
- [11] 师昌绪主编, “材料大辞典”, 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [12] S. Kobayashi, S. Tanaka, *SID Journal*, 4 (3) 1996, 157.
- [13] P. D. Rack, P. H. Holloway, *Mater. Sci. Eng.*, R21 (1998), 171-219.
- [14] G. Liu, T. Xiao, K. Lobban, *et al.* 9th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, USA, (1998) extended abstract [c]. 179.
- [15] J. Kane, W. Harty, M. Ling, *Symposium of Information Display, USA [C]*. 1985, 163.
- [16] S.S. Sun, *Displays*, 1999, 19:145.
- [17] S. Yang, S. Stoffers, F. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72 (2) 158.
- [18] W. Barrow, R. Coover, E. Dickey *et al.* *Symposium of Information Display, USA [C]*. 1993, 761.
- [19] Full Color Inorganic EL iFire Displays, X. Wu, 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (2000).
- [20] S. Nakajima, K. Ichinomiya, K. Okada, K. Tushikura, M. Kashiwagi, *Tech. Digest, Phosphor Res. Soc. 186th Meeting*, 1981.
- [21] 余宪恩, “实用发光材料与光致发光机理”, 中国轻工业出版社, 1997.
- [22] Y. Aoke, *Japanese Patent Publication (Kokoku)* 29-967, 1954.
- [23] C.R. Ronda, *J. Lumin.* 1997, 72/74: 492541.
- [24] K. Tannaka, N. Tamura, K. Hirao, N. Soga, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 59: 822871.
- [25] G. Blasse *et al.* *Solid State Comm.* 1994, 92 (3) : 68726881.

- [26] T.N. Khamaganova, V.K. Trunov, B.F. Dzhurinski, "Luminescence of $\text{Ca}_4\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_4$ ", Russ. J. Inorg. Chem., 1991, 36: 4841.
- [27] G.J. Dirkse, G. Blasse, "Photoionization of $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ", J. Alloy Comp., 1993, 191:1211.
- [28] A.B. Zlynkhin, B.F. Dnhurinskii, "Preparation of $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ ", Russ. J. Inorg. Chem., 1993, 38: 4871.
- [29] 孟宪林, 张怀金, 祝俐, " $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ 的激光发射", 中国激光, 1999, 26 (2): 1081.
- [30] 黄国华, 陈卫, 于亚勤等, " $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 的发光及离子间的能量转移", 应用化学, 2000, (4): 18321851.
- [31] 苏锵, "稀土化学", 郑州: 河南科学技术出版社, 1993. 261—304.
- [32] A. Lacam, C. Chateau, "Study of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ", J. Appl. Phys., 1989, 66 (1): 3361.
- [33] G. Blasse, A. Bril, Philips Research Reports, 23, 201, 1968.
- [34] F. C. Palilla, A. K. Levine, M. R. Tminkus, J. Electrochem. Soc., 115, 642, 1968.
- [35] V. Abbruscato, J. Electrochem. Soc., 118, 930, 1971.
- [36] J.M.P.J. Verstegen, J. Electrochem. Soc., 121, 1623, 1974.
- [37] F.C. Palilla, A.K. Levine, M.R. Tomkus, J. Electrochem. Soc., 115, 642, 1968.
- [38] B. Smets, J. Rutten, G. Hoels, J. Electrochem. Soc., 136, 2119, 1989
- [39] T. Welker, J. Electrochem. Soc., 48-49, 49, 1991.
- [40] J. Lin, D.U. Sanger, m. mennig, k. barner, Mater. Sci. eng. B, 64(2), 73-78, 1999.
- [41] 林君, 庞茂林, 韩银花, 周永慧, 于敏, 张洪杰, 无机材料学报, 17, 153-160, 2001.
- [42] 臧竞存, 材料导报, 6, 35, 1995.
- [43] W.V. Loo, Phys. Stat. Sol. (a), 28, 227, 1975.
- [44] C.H. Han, H.J. Kim, H. Chang, S.K. Lee, H.D. Park, "Luminescent properties of $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ phosphors", J. Electrochem. Soc., 147 (7) 2800-2804, 2000.
- [45] L. Tian, S. Mho, "Enhanced luminescence of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by incorporation of Li^+ ion", Solid State Comm. 125 (2003) 647-651
- [46] T. Minami, T. Maeno, Y. Kuroi, S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 34 L684-l687 (1995)
- [47] T. Miyata, T. Minami, J. Eto, S. Takata, Proc. of the 6th Int. Workshop on Electroluminescence, pp.228-233 (1992).
- [48] T. Minami, "Thin-film oxide phosphors as electroluminescence materials", Mat. Res. Soc.

- Symp. Proc. Vol. 558 29-40, 2000.
- [49] T. Xiao, A.H. Kitai, G. Liu, A. Nakau, SID'97 Int. Symp. Digest of Tech. Papers, pp.415-418 (1997)
 - [50] A.H. Kitai, T. Xiao, G. Liu, J.H. Li SID'97 Int. Sump. Digest of Tech. Papers, pp. 419-422 (1997).
 - [51] 刘行仁等, "PDP、FED 及 LED 发光材料的最新进展", 液晶与显示, 13 (3) 155-162, 1998
 - [52] V. Abbruscato, "Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ", J. Electrochem. Soc., 1971, 118 (6):930-933.
 - [53] D. Wang, Q. Yin, Y. Li, M. Wang, "Influence of Ba_2O_3 on matrix forming process and luminescent properties of $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor", J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (3):1-3.
 - [54] E.M. Rabinovich, J. Shmulovich, V.J. Fratello, "Sol-Gel deposition of $\text{Tb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ cathodoluminescent layers", Am. Ceram. Soc. Bull., 1987, 66(10):1505.
 - [55] D.M. Deleeuw, W.K. Zwicher, R. Bhargava, Eur. Pat. Appl. 232941, 1987, Aug. 19.
 - [56] Q. Su, J. Lin, B. Li, "A study on the luminescence properties of Eu^{3+} and Dy^{3+} in the $\text{M}_2\text{Re}_8(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{Re}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$)", J. Alloys Comp., 1995, 225:120.
 - [57] J. Lin, Q. Su, "Comparation study of $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6$: A phosphor prepared by Sol-Gel and dry methods ($\text{A}=\text{Pb}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)". J. Mater. Chem., 1995, 5(4):603.
 - [58] 林元华, 张中太, 张枫等, "铝酸盐长余辉光致发光材料的制备及发光机理的研究", 材料导报, 2000, 14 (1) :35-37.
 - [59] K.H. Hsu, K.S. Chen, "Photoluminescence of ZnGa_2O_4 phosphor prepared by a microencapsulation method", Ceram. Inter. 26 (2000) 469-473.
 - [60] M. P. Pechini, US Patent, 3330697 (1967).
 - [61] R. Zhang, J.Y. Lee, Z.L. Liu, "Pechini process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries", J. Power Sources, 112 (2002) 596-605.
 - [62] M. I. B. Bernardi, S. Cava, C. O. Paiva-Santos, E. R. Leite, C.A. Paskocimas, E. Longo J. Euro. Ceram. Soc. 22 (2002) 2911 - 2919
 - [63] C. A. Kodairaa, H. F. Britoa, O. L. Maltab, O. A. Serra, J. Lumin. 101 (2003) 11 - 21
 - [64] M. L. Pang, J. Lin, J. Fu, R. B. Xing, C. X. Luo, Y. C. Han, Opt. Mater. 23 (2003) 547 - 558.

- [65] 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.
- [66] 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) pp. L684-L687.
- [67] 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.
- [68] 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. Crys. Solid, 218 (1997) 135-138.
- [69] 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.
- [70] Y. Li, X. Duan, H. Liao, Y. Qian, "Self-regulation synthesis of nanocrystalline ZnGa_2O_4 by hydrothermal reaction", Chem. Mater. 1998, 10, 17-18.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.

- [77] 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.
- [78] C. Landron, N. Gautier, A. Douy, *et al.*, "Temperature dependent EXAFS measurements on YGG during a sol-gel process", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 97 (1995) 351-353.
- [79] T. Minami, T. Miyata, Y. Suzuki, "High-luminance multicolor-emitting thin-film electro luminescent devices using $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3)\text{:Mn}$ phosphors", *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) pp. L1018-L1020.
- [80] D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, *et al.* "Fabrication of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Eu}$ thin film and powders for field emission display applications", *J. Lumin.* 71 (1997) 291-297.
- [81] J.Y. Choe, D. Ravichandran, S.M. Blomquist, *et al.*, "Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Tb}_x$ phosphors", *J. Lumin.* 93 (2001) 119-128.
- [82] Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park, K. Okuyama, "YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 789-798.
- [83] P. Guo, F. Zhao, G. Li, *et al.*, "Novel phosphors of Eu^{3+} , Tb^{3+} or Bi^{3+} activated Gd_2GeO_5 ", *J. Lumin.* 105 (2003) 61-67.

第二章 镓酸锌本征发光的调制和发光机理研究

2.1 引言

对于 ZnGa_2O_4 的本征发光, 最初的报道只提及了其蓝色发光带^[1], 但是随着对这种材料研究的深入, 研究人员发现在某些制备环境下 ZnGa_2O_4 的本征发光带位于紫外区, 而在很多情况下则是紫外发光和蓝色发光共存^[2-5]。在平板显示的应用背景下, 我们希望获得是高纯度高亮度的蓝色发光, 而不是紫外发光。当然, 高强度的紫外发光, 则可以在医疗用灯、黑光灯等领域获得应用。根据我们的文献调研, 还没有系统研究 ZnGa_2O_4 的本征发光与制备条件之间的相互关系以及如何调控其本征发光的报道, 而这方面的研究无疑会对 ZnGa_2O_4 的实用化起到积极的推动作用。

ZnGa_2O_4 本征发光的控制与其发光机理的研究是紧密结合的, 对于发光机理的清晰认识无疑会帮助我们控制和提高材料的发光性能。到目前为止已有数篇文献涉及到了 ZnGa_2O_4 发光机理的研究^[6-7], 也取得了很大的进展, 但是至今还未有一个能普遍接受的理论。在本章中我们将结合 ZnGa_2O_4 本征发光调制的实验结果对其发光机理进行讨论。

2.2 实验

以一定比例的 Ga_2O_3 (分析纯)和 ZnO (分析纯)为原料, 在玛瑙研钵内充分研磨和混合后, 装在氧化铝坩锅内, 以一定的升温速率升至一定的温度后保温一定的时间烧结后, 在一定的温度、气氛下退火后制得样品。

制得样品后, 我们利用 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, 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。

2.3 XRD 分析

图 2-1 显示了不同温度下烧结 4 小时合成的 ZnGa_2O_4 粉体的 XRD 分析结果, 从图中可以看出, 当烧结温度为 900°C 时, 合成的样品中还包含有 Ga_2O_3 和 ZnO

的相；当烧结温度上升到 1000℃ 时，样品呈现了单一的 ZnGa_2O_4 晶相(JCPDS # 38-1240)。由此可以看出，采用高温固相法合成 ZnGa_2O_4 粉体的烧结温度需要控制在 1000℃ 以上。

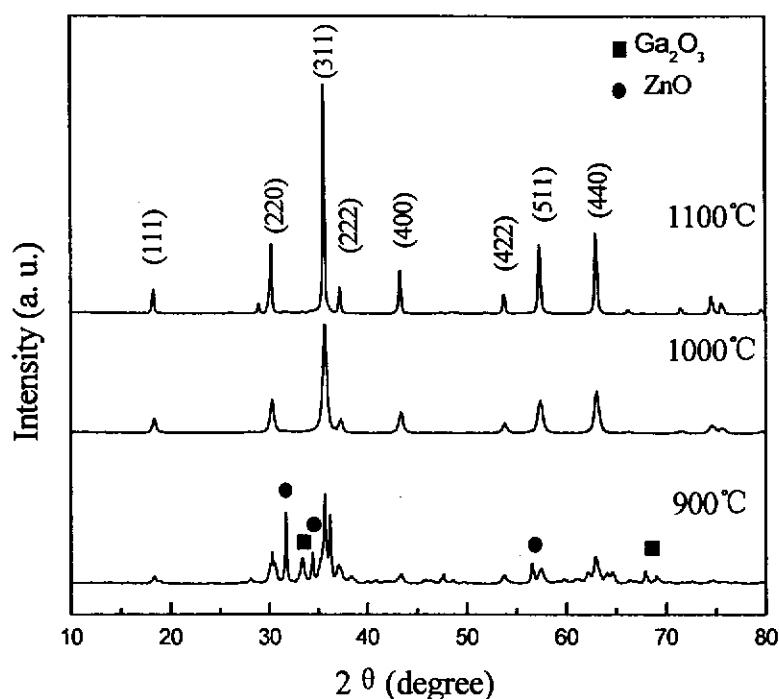


图 2-1 不同温度下合成 ZnGa_2O_4 粉体的 XRD 图谱

2.4 ZnGa_2O_4 的激发和发射光谱

在不同的实验条件下，合成的 ZnGa_2O_4 粉体的激发光谱的主峰都大致位于 245 nm 左右，而发射光谱的变化范围则比较大，主峰位置可以从 360 nm 移动到 450 nm,这与有关文献的报道是一致的^[7-8]。图 2-2 是在 1250℃ 空气气氛下合成的 ZnGa_2O_4 粉体的激发、发射光谱，其发射光谱为一宽带谱，利用高斯拟合可以将其分解成两个谱带，谱带 I 的主峰位于 380 nm 的紫外区域，谱带 II 的主峰位于 450 nm 的蓝光区域。

2.5 制备条件对 ZnGa_2O_4 发射光谱的影响

由于在实验过程中，我们发现在不同条件下合成的镓酸锌的发光光谱变化很

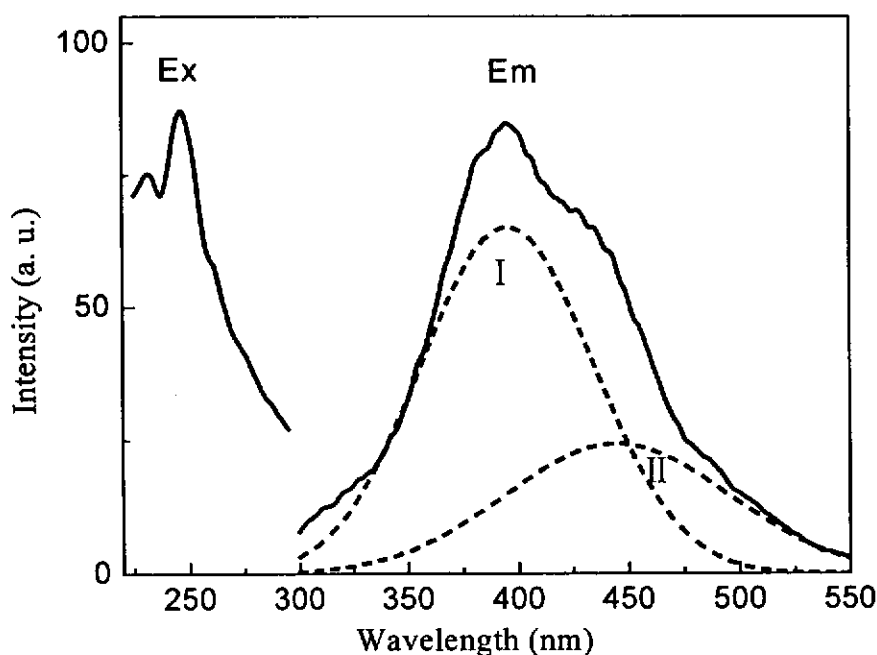


图 2-2 ZnGa_2O_4 粉体激发光谱(Ex)和发射光谱(Em)

大, 因此我们比较系统地研究了各种实验条件对镓酸锌发光光谱的影响, 包括升温速率、烧结温度、保温时间、反应物中 ZnO 和 Ga_2O_3 的配比 (Zn/Ga)、退火气氛等不同的实验条件, 通过实验结果发现烧结温度、 Zn/Ga 及退火气氛对 ZnGa_2O_4 粉体的发光影响比较大, 而升温速率和保温时间对其发光光谱影响很小。

烧结温度对 ZnGa_2O_4 发光光谱的影响如图 2-3 所示, 在 1000°C 的烧结温度下, 主要发光带位于紫外区域, 随着烧结温度的提高, 紫外区的发光逐渐减弱, 而蓝光区的发光逐渐增强, 整个发射光谱呈现红移的趋势。如果要获得比较纯的蓝色发光, ZnGa_2O_4 的合成温度需要在 1200°C 以上。

由于 Zn 的高饱和蒸气压, 在高温下易挥发, 一些研究人员猜测采用高温固相法合成的 ZnGa_2O_4 中 Zn 和 Ga 的比例不是等化学计量比的, 他们认为这可能是一个影响其发光光谱的重要因素^[9]。实验中, 我们在 $0.9/2.0$ — $1.1/2.0$ 的范围内研究了不同 Zn/Ga 对 ZnGa_2O_4 发射光谱的影响。当起始反应物中 Zn 的比例小于化学计量比 $1.0/2.0$ 时, 所得到的产物的发射光谱呈现强烈的紫外发光, 蓝色发光很弱; 当 Zn 的比例大于化学计量比 $1.0/2.0$ 时, 所得到的产物的发射光谱主要