

蓝色发光材料 $M\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$) 发光特性的研究*

王林军 陈忠传 赵伟明
唐春玖 蒋雪茵 张志林 许少鸿
(上海大学嘉定校区无机材料系 上海 201800)

摘 要

制备了可用于蓝色 TFEL 的粉末发光材料 $M\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$) 并对其晶体结构进行了 X 射线分析, 测量并研究了其激发光谱和发射光谱, 研究了 Ce^{3+} 浓度的变化对 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的激发光谱、发射光谱、色纯度及发光强度的影响, 同时研究了基质组份的改变对发光特性的影响. 结果表明, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 可发射纯蓝色光, 色纯度好. 对 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 来说, 实现其高效率的、纯蓝色发射的最佳 Ce^{3+} 浓度为 6 mol%, 而 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的最佳 Ce^{3+} 浓度为 3~4 mol%.

关键词 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, 光致发光, 蓝色发光材料

1 引言

薄膜电致发光 (TFEL) 显示器件是可与液晶显示相竞争的一类显示器件, 缺乏蓝光发射 EL 基质材料一直阻碍着实用全色 TFEL 显示屏的发展, 目前实现全色 TFEL 显示实用化的关键就是寻找高效率、高稳定性、高色纯度的蓝色发光基质材料. 掺 Ce 的碱土金属硫化物 SrS 被认为是较有发展前景的蓝色 TFEL 基质材料. 但从近年来的研究进展来看, 采用基质材料 SrS 制得的 TFEL 器件其亮度和色纯度均不佳, 而且这种基质材料易潮解, 稳定性不好.

T. E. Pecters 等人^[1]对 Ce 激活的碱土金属硫代镓酸盐 $M\text{Ca}_2\text{S}_4$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 阴极射线发光特性的研究结果表明: $M\text{Ca}_2\text{S}_4$ 稳定性好、不易潮解, 而且色纯度极佳. W. A. Barrow 等人^[2]采用 $M\text{Ca}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 制备的器件实现了纯蓝色发射, 初始老化数据表明, 硫代镓酸盐蓝色 EL 荧光粉具有足够的稳定性. 国内对 Ce 激活的碱土硫代镓酸盐 $M\text{Ga}_2\text{S}_4$ 的 PL 和 EL 研究至今未见报道, 鉴于蓝色发光材料 $M\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 在 TFEL 全色显示上所具有的巨大应用潜力, 本文制备了 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 化合物, 并在国内首次报道了 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的光致发光特性.

2 实验过程

材料合成: 掺 Ce 的碱土硫代镓酸盐 $M\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$) 粉末材料是通过高温固态反应制备的. 首先分别制备碱土 M 和 Ga 的硫化物, 即 Ga_2S_3 和掺 Ce 的 MS , 然后将 $\text{MS}:\text{Ce}$ 和 Ga_2S_3 按化学计量比混合、研磨均匀后在 900~1000°C 的 H_2S 气氛中灼烧, 得到粉末状

* 1996 年 2 月 14 日收到初稿, 4 月 29 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59583004)

发光材料 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 的制备采用文献 [3] 报道的方法, 即将一定量的 Ce^{3+} 和助溶剂与 MSO_4 混合均匀后, 在 1000°C 的 H_2 气氛中灼烧得到 $\text{MS}\text{:Ce}$. Ga_2S_3 的制备是将 Ga_2S_3 在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 的 H_2S 气氛中灼烧而成.

X 射线衍射分析: 用日本理学电机会的 D/max-3C X 射线衍射仪测定了样品的晶体结构.

激发光谱和发射光谱的测定: 采用日立 M850 荧光分光光度计测量了粉末样品的激发光谱和发射光谱, 用 Xe 灯作激发光源, 激发光狭缝大小为 3nm , 发射光狭缝大小为 2nm .

3 结果与讨论

3.1 晶体结构的确定

制备的 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 粉末的 X 射线衍射图分别如图 1 和图 2 所示, 其衍射数据与 CaGa_2S_4 、 SrGa_2S_4 的粉末衍射卡片相对比可见, 试样衍射峰的位置和相对强度与 CaGa_2S_4 、 SrGa_2S_4 相应比较基本符合, 表明合成的材料是 CaGa_2S_4 、 SrGa_2S_4 晶体结构, 部分 Ce 对晶格格点的取代, 对晶系和结构参数并没有造成显著的改变. 这两种材料的结构属于空间群 $D_{2h}^{24}-Fddd$, 为斜方晶系. $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的晶格常数为 $a=20.087\text{\AA}$, $b=20.087\text{\AA}$, $c=12.112\text{\AA}$. $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的晶格常数为 $a=20.840\text{\AA}$, $b=20.495\text{\AA}$, $c=12.212\text{\AA}$, 可见这种硫代镓酸盐结构的晶胞参数很大.

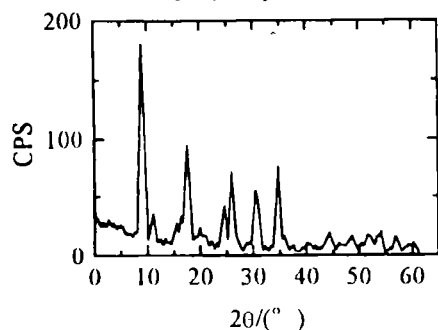


图 1 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 粉末的 X 射线衍射图
Fig.1 X-ray diffraction spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ powder

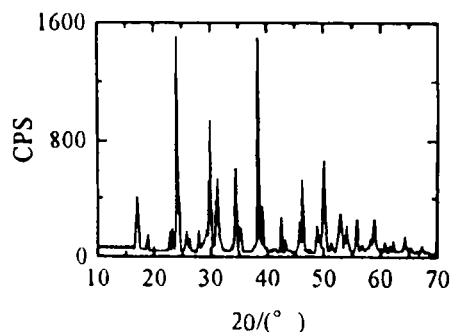


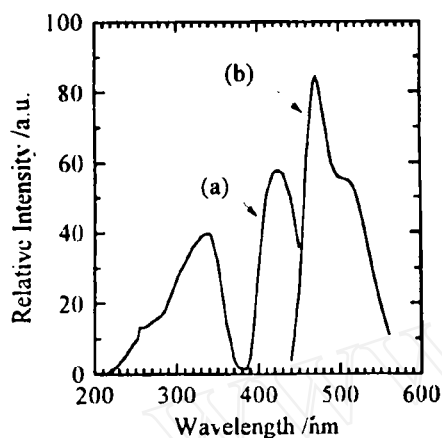
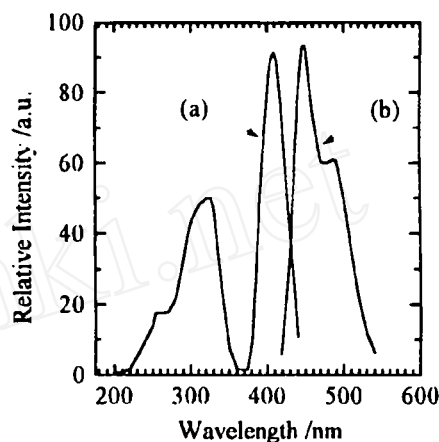
图 2 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 粉末的 X 射线衍射图
Fig.2 X-ray diffraction spectra of $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ powder

3.2 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的激发光谱和发射光谱

图 3、4 分别给出了 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 粉末的激发光谱和发射光谱, 所测样品中 Ce^{3+} 的浓度为 $1.0\text{mol}\%$.

$\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的激发光谱由两个带组成, 峰值波长分别为 338 和 430nm , 高能峰 338nm 的产生为基质的吸收, 低能峰 428nm 为通常的激活剂 Ce^{3+} 的吸收, 对应于 Ce^{3+} 基态 $^2F_{5/2}(4f)$ 到激发态 $^2T_{2g}(5d)$ 之间的跃迁. 在 430nm 激发下, $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的发射光谱由两个发射峰组成, 波长为 470 和 510nm , 高能峰对应于 Ce^{3+} 的 $^2T_{2g}(5d) \rightarrow ^2F_{5/2}(4f)$ 跃迁, 低能峰对应于 Ce^{3+} 的 $^2T_{2g}(5d) \rightarrow ^2F_{7/2}(4f)$ 跃迁. 从图中可以看到, Ce^{3+} 的吸收明显强于基质的吸收, 可见, 相对基质的带间跃迁吸收来说, Ce^{3+} 的 $5d-4f$ 跃迁吸收更能有效地引起 Ce^{3+} 的发光.

$\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的激发光谱和发射光谱的形状与 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 基本相似, 其激发光谱的两个峰值在 320 和 410nm 处, 而发射光谱的两个峰值在 450 和 482nm 处, 可见, $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 的蓝光发射较 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 更纯.

图 3 $CaGa_2S_4:Ce$ 的激发和发射光谱Fig.3 Excitation and emission spectra of $CaGa_2S_4:Ce$ (a) Excitation spectrum ($\lambda_{em}=480nm$); (b) Emission spectrum ($\lambda_{ex}=340nm$)图 4 $SrGa_2S_4:Ce$ 的激发和发射光谱Fig.4 Excitation and emission spectra of $SrGa_2S_4:Ce$ (a) Excitation spectrum ($\lambda_{em}=450nm$); (b) Emission spectrum ($\lambda_{ex}=320nm$)

3.3 Ce^{3+} 浓度的变化对 $MCa_2S_4:Ce$ 光谱、色纯度及发光强度的影响

为了观察 Ce^{3+} 浓度的变化对激发、发射光谱和色纯度的影响, 制作了 Ce^{3+} 浓度不同的样品. 随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 激发光谱中基质激发峰峰值位置向长波方向移动, 而杂质激发峰没有移动, 图 5 给出了基质激发峰峰值波长随 Ce^{3+} 浓度的变化曲线. 基质激发峰向长波方向的移动, 这可能是由于随着 Ce^{3+} 浓度的增大, 制备的 $CaGa_2S_4:Ce$ 和 $SrGa_2S_4:Ce$ 中形成 Ce_2S_3 杂质相, 而 Ce_2S_3 与 $CaGa_2S_4$ 、 $SrGa_2S_4$ 之间容易形成固溶体, 导致 $CaGa_2S_4:Ce$ 和 $SrGa_2S_4:Ce$ 的光学带隙减小, 其具体机理还有待深入研究.

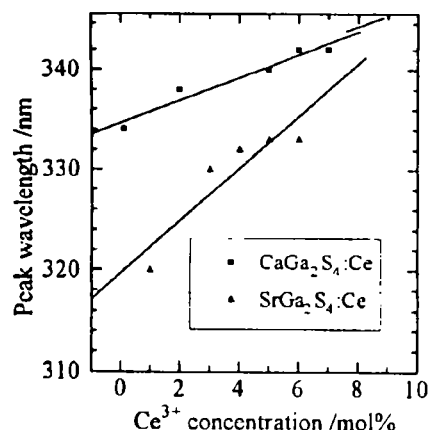
图 5 基质激发峰峰值波长随 Ce^{3+} 浓度的变化

Fig.5 Peak wavelength of host excitation with various Ce doping concentrations

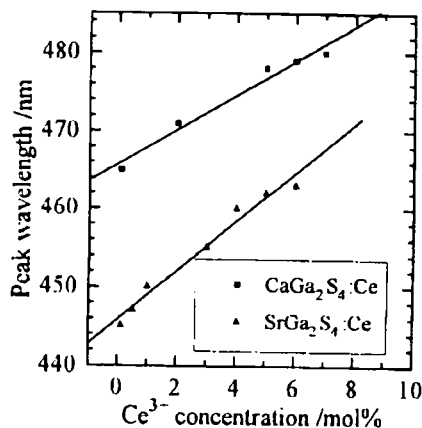
图 6 发射峰峰值波长随 Ce^{3+} 浓度的变化

Fig.6 Peak wavelength of PL emission with various Ce doping concentrations

图 6 给出了发射峰峰值波长随 Ce^{3+} 浓度的变化曲线. 随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 发射光谱的峰值波长有所变化. 从 0.1~0.6mol%, $CaGa_2S_4$ 和 $SrGa_2S_4$ 的发射峰值位置朝长波方向大

约有十几个 nm 的移动, 这可能是由于激活剂 Ce^{3+} 进入 CaGa_2S_4 和 SrGa_2S_4 晶格而占据晶格中 Ca^{2+} 或 Sr^{2+} 格点, 一方面由于两种离子半径的差异, 引起 Ce^{3+} 离子周围的晶体场的变化, 另一方面, Ce^{3+} 浓度增加, Ce^{3+} 的外层 5d 电子相互作用增强, 引起 5d 态电子能级分裂增强, 形成的 5d 态能带越接近 4f 基态, 导致跃迁发射波长向长波方向移动。

表 1 给出了 Ce^{3+} 浓度的变化对色纯度的影响。从表中看到 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的色纯度明显好于 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, 这两种材料的色纯度虽然随着 Ce^{3+} 浓度的改变而发生变化, 但所有浓度下的色纯度都比 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 要好, 后者的色坐标为 $x=0.17, y=0.38$ 。

表 1 $\text{MGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 粉末的 PL 测量结果

Table 1 The results of PL measurement for $\text{MGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ powder

Concentration of Ce^{3+} /mol%	$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ CIE coordinate		$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ CIE coordinate	
	x	y	x	y
0.1	0.130	0.24	0.135	0.104
0.5			0.133	0.110
1.0	0.131	0.314	0.133	0.114
3.0			0.128	0.156
4.0			0.128	0.184
5.0	0.134	0.381	0.120	0.205
6.0	0.134	0.385	0.119	0.199
7.0	0.136	0.386		

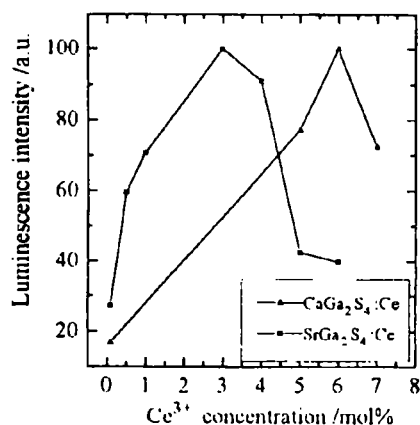


图 7 $\text{MGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 发光强度随 Ce^{3+} 浓度的变化

Fig.7 The relative luminescence intensity of $\text{MGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ powder with various Ce doping concentrations

3.4 基质组份的改变对 Ce^{3+} 发光的影响

为了得到基质组份的改变对基质中 Ce^{3+} 发光特性的影响, 制作了不同 x 值的 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 样品, 所有样中 Ce^{3+} 的浓度为 6mol%。图 8、9 分别给出了发射峰值波长和发光强

图 7 给出了发光强度随 Ce^{3+} 浓度的变化曲线。从图中可以看到: 随着 Ce^{3+} 浓度的增加, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的发光强度逐渐增强, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 在 3mol% 附近其发光强度达到最大, 浓度为 6mol% 时的强度已降为 3mol% 时的 40% 左右, 而 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 在 6mol% 附近其发光强度达到最大, 可见 3~4mol% 之间为实现 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 高效率蓝色发射的 Ce^{3+} 的最佳浓度, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的最佳浓度为 6mol%。

碱土硫代镓酸盐中 Ce^{3+} 的浓度关系和二元碱土硫化物完全不同, $\text{SrS}:\text{Ce}$ 的蓝光发射的最佳浓度 0.1mol%, 当 Ce^{3+} 的浓度为 1.0mol% 时, $\text{SrS}:\text{Ce}$ 已几乎看不到发光。而 Ce 激活的碱土硫代镓酸盐的最佳浓度却要大一个数量级以上, 这是由于 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 有着较大的晶胞, 在同样 Ce^{3+} 摩尔浓度下, Ce 之间的距离在 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 中较 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 大得多, 这样发光中心之间的相互作用明显减弱。

度随 Sr 含量的变化曲线. 从图中可看到, 随着 Sr 含量的增加, $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 的发射峰值波长向短波方向移动. 在 $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 中, Ce^{3+} 的发射峰值位置依赖于基质中晶体场强度. 在 $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 中 Ce^{3+} 取代晶格中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的格点. Sr^{2+} 比 Ca^{2+} 半径大, 电负性弱. Sr 含量的增大, 使得基质中半径大的阳离子成份增多, 由于 Sr 的电负性小于 Ca 的电负性, 基质阳离子的电负性降低, 这样 Ce^{3+} 的外层 5d 电子受到基质二价阳离子的影响减弱, 5d 态电子能级分裂减弱, 因而从 5d 态到 4f 基态跃迁发射的光子能量增大, 波长变短.

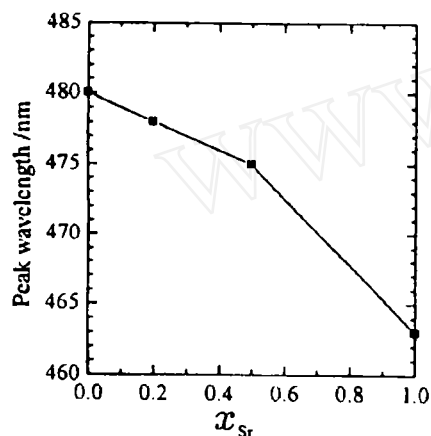


图 8 发射峰值波长随 Sr 含量的变化

Fig.8 Peak wavelength of PL emission of $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ powder with various x values

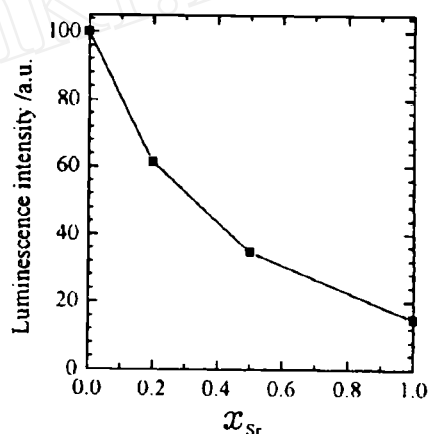


图 9 发光强度随 Sr 含量的变化

Fig.9 The relative luminescence intensity of $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ with various x values

从图 9 中看到, 随着 Sr 含量的增加, Ce^{3+} 的发光强度明显减弱, 纯的 $SrGa_2S_4:Ce$ 的发光强度已下降为纯的 $CaGa_2S_4:Ce$ 的 20% 左右. 在 $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 中, 由于 $R_{Ca^{2+}} < R_{Ce^{2+}} < R_{Sr^{2+}}$, Ce^{3+} 更易取代 Sr^{2+} , 当 Ce^{3+} 不等价取代晶格中的阳离子时, 即使加入电荷补偿剂也会产生缺陷. Sr 含量的增大, Ce^{3+} 更易进入晶格, 导致 Ce^{3+} 近邻环境产生更多的缺陷, 缺陷可作为能量传递或迁移过程中的陷阱而降低发光效率, 从而使发光强度下降.

表 2 列出了不同 x 值时 $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 发光的色纯度变化, 可见 Sr 含量越大, $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 的蓝光发射越纯.

表 2 $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$ 的 CIE 坐标
Table 2 The CIE coordinate of $(Ca_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4:Ce$

	CIE coordinate	
	x	y
$CaGa_2S_4:Ce$	0.134	0.385
$Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ga_2S_4:Ce$	0.134	0.376
$Ca_{0.5}Sr_{0.5}Ga_2S_4:Ce$	0.132	0.327
$SrGa_2S_4:Ce$	0.119	0.199

4 结论

X 射线衍射分析表明,本文制备的 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的晶体结构属于 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的晶体结构,这种硫代镓酸盐结构的晶胞参数很大。

从粉末的 PL 研究结果表明,发射光谱由两个发射峰组成,分别对应于 Ce^{3+} 的 $^2T_{2g}(5d) \rightarrow ^2T_{5/2}(4f)$ 和 $^2T_{2g}(5d) \rightarrow ^2F_{7/2}(4f)$ 的跃迁。蓝光发射色纯度好,可作为三基色中的蓝色部分。

Ce^{3+} 浓度的改变会对光谱和色纯度产生影响。随着 Ce^{3+} 浓度的增加,发射光谱峰值波长朝长波方向移动,对于 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 实现高效率蓝光发射的最佳 Ce^{3+} 浓度为 6mol%, 而 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的最佳浓度为 3~4mol%。

基质组份的改变对 Ce^{3+} 的发光产生影响,在 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 中,随着 Sr 含量的增加,发射峰值波长向短波方向移动,而且发光强度明显下降。

对 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的发光特性研究表明, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 的发光强度明显高于 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, 但其色纯度不如 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, 两种材料的发光色纯度已足以满足 TFEL 显示器件的要求。

致谢 法国 C. N. R. S 固体化学实验室 Paul Hagenmuiler 教授提供了部分原料,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Peters T E, Baglio J A. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119 (2): 230.
- 2 Barrow W A, Coover R C, Dickey E, et al. *DIGEST 93 SID*, 1993. 761.
- 3 陈建荣, 蔡 昆, 沈 悦等. 薄膜科学与技术, 1995, 8 (1): 25.

Study for Photoluminescence Characteristics of the Blue-emitting Phosphor $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)

WANG Linjun CHEN Zhongchuan ZHAO Weiming

TANG Chunjiu JIANG Xueyin ZHANG Zhilin XU Shaohong

(School of Materials Sci. and Eng., Shanghai Univ. Shanghai 201800 China)

Abstract

The blue-emitting phosphor $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) was prepared, and its crystallinity was analysed by X-ray diffraction. The excitation and emission spectra of $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ were measured and investigated, and the effects of the cerium concentration and the composition of host material on the PL properties for $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ powder were studied. The results of PL measurement showed that $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ phosphor achieved an even more saturated blue emission, and the optimum cerium concentration for high efficiency and more saturated blue emission was about 6mol% for $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, 3.0~4.0mol% for $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$.

Key words $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, photoluminescence, blue-emitting phosphor