

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C09K 11/88 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

G01L 1/24 (2006.01)

专利号 ZL 03816640.2

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1271170C

[22] 申请日 2003.7.11 [21] 申请号 03816640.2

[30] 优先权

[32] 2002.7.12 [33] JP [31] 203781/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008853 2003.7.11

[87] 国际公布 WO2004/007637 日 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.12

[71] 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

共同专利权人 独立行政法人产业技术总合研究所

[72] 发明人 徐超男 秋山守人 师文生

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

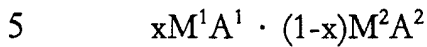
[54] 发明名称

高亮度机械发光材料及其制备方法

[57] 摘要

一种即使重复施加应力而无发光亮度衰减的新的
高亮度机械发光材料，其中包含通式 $xM^1A^1 \cdot (1-x)M^2A^2$ 的复合半导体晶体(式中每个 M^1 和 M^2 独立地表示选自 Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、Fe、Co、Ni、Mg 和 Ca 中的原子，而每个 A^1 和 A^2 是独立地选自硫属元素中的原子， M^1A^1 和 M^2A^2 不同和 x 是小于 1 的正数)；以及生产所述高亮度机械发光材料的方法。

1. 一种高亮度机械发光材料，该材料由以下列通式表示的复合半导体晶体组成，所述通式为



(式中，每个 M^1 和 M^2 互相独立地选自 Zn、Mn、Cd 和 Cu 中的元素，每个 A^1 和 A^2 互相独立选自 S、Te、Se 和 O 中的原子， M^1A^1 和 M^2A^2 彼此不同，且 x 在 0.01~0.99 的范围)。

2. 按权利要求 1 所述的高亮度机械发光材料，其中复合半导体晶体具有纤锌矿型结构和闪锌矿型结构的混合结构。

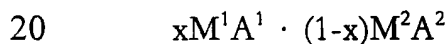
3. 按权利要求 1 所述的高亮度机械发光材料，其中 M^1 是 Mn，而 A^1 和 A^2 为相同的选自 S、Te、Se 和 O 中的元素。

4. 按权利要求 1 所述的高亮度机械发光材料，其中 M^2 由 Zn、Cd 或 Zn 与 Cu 组合构成。

5. 一种制备权利要求 1 所说的高亮度机械发光材料的方法，该方法包括的步骤有：

把组分成分的原材料加以混合；

于低于产物升华点温度下的真空中加热所获得的混合物，产生下列通式所表示的的组合物，所述通式为



(在通式中，每个 M^1 和 M^2 互相独立地选自 Zn、Mn、Cd 和 Cu 中的一种元素，每个 A^1 和 A^2 互相独立地选自 S、Te、Se 和 O 中的一种原子，而 x 在 0.01~0.99 的范围， M^1A^1 和 M^2A^2 彼此不同)；

使该组合物在等于或高于该组合物升华点的温度下升华；和

25 通过在低于升华点的温度下冷凝使如此产生的升华物结晶。

高亮度机械发光材料及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及一种新的机械发光材料，或者说，涉及一种通过机械能转化成光能的发光材料以及制备它的方法。

背景技术

- 10 作为受到来自外部激发而发光的发光体，至今已知的有受到紫外光激发的荧光灯用无机发光材料、等离子体显示器用的无机发光材料、受到电子束激发的高速电子激发用的无机发光材料、荧光显字管用的无机发光材料、由照射如 X-射线等的可激发辐射用的无机发光材料、受热或红外线激发如用于固体闪烁器等产生荧光的无机发光材料、加速无机发光材料、红外-可见光转化无机发光材料以及其它无机发光材料。

- 15 至于能借助于外部的机械力发光的材料，一方面，在制备由铝酸盐组成的高亮度应力发光材料时，该铝酸盐具有非化学计量的组成和具有受机械能的激发带电粒子返回基态时发光的晶格缺陷，或者，在用铝酸盐作基体材料制备高亮度发光材料时，所述铝酸盐含有选自碱土金属离子或过渡金属离子
- 20 作发光材料中心的中心离子的金属离子(日本专利公开公报号 2001-49251)，本发明者们预先已提出过许多建议，对于一种制备高亮度发光材料的方法来说(日本专利公开公报号 2002-220587)，其特征是包括：使铝醇盐与除铝外的成分金属水溶性化合物在含水的介质中混合，接着将其转化成碱性以形成胶体，再使其在添加分散稳定剂下快速干燥，形成具有沉积在胶体粒子表面上的分散-稳定剂的干燥材料，之后将这种干燥的材料于 500 ~ 900 °C 的氧化性
- 25 气氛中煅烧，再把这种煅烧的材料研磨成粉末，该粉末在成型之前或之后，于 1000 ~ 1700 °C 的还原性气氛中烧结。

但是，至今已知的机械发光材料的应用领域不可避免的受到限制，因为它的发光亮度不足，并且当应力重复施加其上时，它的发光亮度衰减。

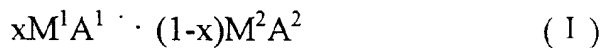
30

发明的公开

由于克服了现有技术的机械发光材料所具有的缺陷，因而在这种情况下使本发明在以提供新的机械发光材料为目的下得以完成，该发光材料具有高亮度和即使重复施加应力，发光亮度也不衰减。

- 5 本发明者们连续进行深入细致的研究，为的是改善现有技术机械发光材料所具有的缺陷，也为了研制出新的机械发光材料，使机械能转化成光能的效率能极大的改进，由此发现了一种材料，该材料具有形成特定半导体的复合物的组成，和通过改进制备方法而使其能适当控制晶粒尺寸和晶格缺陷或应变，本发明还提供一种稳定的且亮度高的机械发光材料，它导致基于该发现而完成本发明。

换句话说，本发明提供一种高亮度机械发光材料，该材料是由通式所表示的复合半导体晶体组成的，所述通式为



- (通式中的 M^1 和 M^2 ，彼此互相独立，是选自 Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、
- 15 Fe、Co、Ni、Mg 和 Ca 中的一种原子； A^1 和 A^2 ，彼此互相独立，是选自硫属元素中的一种原子，但 M^1A^1 和 M^2A^2 彼此不同且 x 是小于 1 的正数)，本发明还提供一种制备上述高亮度机械发光材料的方法，该方法包括的步骤有：使组成元素的原材料以规定的比例混合，在低于产物升华点温度下的真空中加热如此获得的混合物，形成相当于上述通式(I)的组合物，使该组合物
- 20 在等于或高于所述组合物的升华点温度下升华，再于低于升华点温度下使产生的升华物冷凝结晶。

附图说明

- 图 1 是纤锌矿型结构模式的平面图。
- 25 图 2 是闪锌矿型结构模式的透视图。
- 图 3 是用于实施例 1 中的摩擦试验机结构的图解。
- 图 4 表明实施例 1 一段时间内发光强度的变化曲线图。
- 图 5 表明实施例 1 装载重量与发光强度间的关系曲线图。

30 实施方案

本发明是由通式 $M^1A^1(II)$ 表示的半导体和 $M^2A^2(III)$ 表示的半导体的复

合体组成。这些通式中的 M^1 和 M^2 选自 Zn、Mn、Cd、Cu、Eu、Fe、Co、Ni、Mg 和 Ca，而且相对于每一种 M^1 和 M^2 来说，它们可以是一种，也可以是两种或更多种的组合。尽管取决于这些情况，但使用替代传统半导体已知的其它金属来替代部分这些金属也是可能的，例如对于 Zn 可用 Al 或 Ga 替代，对于 Cd 可以用 Hg 替代，而对于 Ca 可用 Sr 等替代。

其次，能与这些金属结合形成半导体的有用非金属的 A^1 和 A^2 ，包括硫属元素，或即氧族元素。硫属元素包括氧、硫、硒、碲和钋，而钋由于其高金属性而不太适用。尽管这些硫属元素分别在 A^1 和 A^2 中可单独使用，但如有需要，它们可以是两种或更多种的组合。进一步可以任选用其它的非金属元素，例如硅、氮、硼、砷等，可在制作半导体时不会引起性能下降的范围内替代硫属元素。

本发明的机械发光材料作主要成分优选由氧化物、硫化物、硒化物或碲化物组成，其具有纤锌矿型结构和闪锌矿型结构共存的结构。这里所指的纤锌矿型结构是一种晶体结构，其中带正电荷元素 M^1 (用●标注) 和带负电荷的元素 A^1 (用○标注) 按图 1 所示排列，该晶体结构是由各角连接的 $M^1A^1_4$ 四方晶系形成的。如图 2 所举例说明的，此处所指的闪锌矿型是这样的一种结构，其中由 M^1 (●符号) 和 A^1 (○符号) 形成的闪锌矿型结构的单位层以 M^1 (●符号) 立方密堆积结构排列的方式设置在另一层上。

在本发明的机械发光材料中，为了得到特别高的应力发光强度，优选的是， M^1 是 Mn，而 M^1A^1 和 M^2A^2 或，即 A^1 和 A^2 的每一种为带负电荷元素的硫属元素，与作为示范组合物例如 $Mn_xZn_{1-x}S$ 、 $Mn_xZn_{1-x}Te$ 、 $Mn_xCd_{1-x}S$ 、 $Mn_xZn_{1-x-y}Cu_yS$ ($0 < x < 0.5$ 和 $0 < y < 1-x$) 中的相同。此外，当该材料由没有或很小应变的微晶组成时则显示的强应力发光类似于激光束。

在下文中，对本发明机械发光材料的制造方法加以说明。把用于形成以上述通式(II)表示的半导体原材料和以上述通式(III)所表示的半导体原材料，以特定的比例例如 x 在 0.01 ~ 99.99 或优选 0.1 ~ 99.9 范围加以混合，称取后装入石英管于真空下加热，借助于温度梯度，使原料在较高的温度端升华而在较低的温度端重结晶。在这种情况下，优选使用少量的硫属元素或卤素作循环气体，以促进升华。每 1cm^3 单位体积石英管所使用的循环气体为 0.01 ~ 10mg。

按这种方式，在低于升华点的温度下由装入石英管的原料合成所要求的

半导体，接着在等于或高于升华点的温度下使其升华，再使其于低温区冷凝，从而获得高亮度机械发光材料。在这种情况下，将石英管抽成真空，用氩气或氢气冲洗后，再使管内达到 10^4 帕或以下的高真空度，或者优选 10^{-2} 帕或以下，以便完成高发光强度的改善。

5 在本发明的机械发光材料中，应力发光材料取决于晶粒直径和晶格应变。换句话说，当晶粒直径升高时，发光强度降低，而当晶粒直径减少时，例如达到纳米级晶粒，发光强度升高。通常优选的晶粒直径不超过 35nm，尤其是不超过 20nm。晶粒直径可以用 X-射线衍射仪测量。

10 此外，在晶粒中存在应变时发光强度显著地下降，以至于为了获得高发光强度，应当制备几乎没有应变的细晶粒。可以采用 X-射线衍射仪同时进行晶粒尺寸和晶格中应变的分析。也就是说，晶粒尺寸和晶格中的应变可以同时获得，办法是把 Pseudo-Voigt 方程式代入适合于宽范围衍射图的剖面图，独立地测定 Gaussian 分布和 Lorentz 分布中的半值宽(见“Material analyses by powder X-ray diffractometry”，作者 Takamitsu YAMANAKA，Kodan-sha 出版，1993 年 6 月 1 日，第 95 页)。

15 本发明机械发光材料的发光强度，依赖于激发源的机械能大小，或者说，取决于机械的相互作用。然而，机械发光材料的发光强度一般随着机械的相互作用力的升高而升高，从而，在引起光发射的机械相互作用力中存在最小的能值，或阈值。该阈值受材料组分变化的支配，而该材料变化范围之宽，甚至从低于 1N 的小能量下能发光到施加大到能破坏材料的能量也能发光，本发明机械发光材料只要从外部施加很小的外力即可发光。

20 尽管本发明的机械发光材料的形状可以是粉末的，但是它也可以是块状的或涂层状，进一步还可制成叠层体或者与塑料的复合体。

25 就本发明的机械发光材料来说，通过控制其制备时的烧结条件，可以按需要获得粒径在纳米级到 mm 级中的任何一种发光材料。以这样的方式获得的亚微米或较小粒径的超细晶粒，通过接受机械外力的激发可以发射象激光束一样的强光，这种发光即使重复施加机械外力其稳定性也不易发生衰减。

30 在下文，将通过实施例对本发明进行更详细的说明，虽然本发明不受这些实施例的限制。

30

实施例 1

把以摩尔比 9.9:0.1 的 ZnCuS 和 MnS 混合物装入石英管，接着将石英管内的压力降低至 10^{-2} 帕(Pa)，并于 900 °C 下加热和烧结 24 小时。之后，通过使用适合于控制温度分布梯度的电炉，在石英管的一端部收集上述形成的 ZnCuMnS，并将该端的温度升至 1100 °C，同时将另一端保持在 900 °C 下连续加热 7 天，致使 ZnCuMnS 通过在高温一侧升华而在低温一侧冷凝而结晶。

使按这种方式获得的细晶体的晶粒直径通过 X-射线衍射仪加以测定，结果示于表 1 中。

其次，通过重复激发使按这种方式获得的机械发光材料进行发光处理，处理条件是，使用图 3 所示结构的摩擦试验机(60rpm 旋转，使用透明树脂制造的端点直径为 1mm 的摩擦棒)和施加 0.2N 的负载。图 4 是表明发光随时间变化的曲线图。正如从该图所理解的，这种发光即使重复施加负荷也不会衰减。

表 1 示出应力发光强度对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 的相对值。

其次，通过在连续增加负荷重量的条件下测量发光强度变化所获得的发光强度与应力的关系。结果作为曲线示于图 5 中。当利用该曲线时，有可能通过测量发光强度获得所施加的机械相互作用力的值。

实施例 2 ~ 10

按与实施例 1 相同的方式，制备如表 1 所示的 9 种具有不同组分和不同晶粒直径的机械发光材料。把晶体晶粒的直径和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 的发光强度作为 100 时的相对发光强度列于表 1 中。

表 1

试料	组成	相对发光强度	晶粒的粒径(nm)
对照	SrAl ₂ O ₄ :Eu	100	50
实施例 1	0.99ZnCuS · 0.01MnS	3124000	10
实施例 2	0.9ZnTe · 0.1MnTe	1999000	12
实施例 3	0.9ZnCuS · 0.1MnS	51300	32
实施例 4	0.9ZnTe · 0.1CdSe	4600	25
实施例 5	0.9CdS · 0.1MnS	298	30
实施例 6	0.9CdSe · 0.1MnTe	980	50
实施例 7	0.9ZnS · 0.1MnS	869000	20
实施例 8	0.1ZnS · 0.9MnS	5800	500
实施例 9	0.9ZnSe · 0.1CdTe	6700	60
实施例 10	0.8ZnO · 0.2MnCuS	1880	15

正如从该表所理解的，特别是 M¹ 为 Zn 或部分被 Cu 替代的 Zn，M² 为 Mn 和 A¹ 与 A² 各为例如 S 或 Te 元素时，能显示高的发光强度。此外，作为
5 晶粒直径不超过 20nm 时，能显示强的发光强度的倾向。

工业上的可利用性

本发明提供一种新的机械发光材料，该材料通过机械外力如摩擦力、剪切力、冲击力、压力、拉伸力、扭曲力以及其它力的作用均能发出很强的光，
10 通过使用上述材料，机械能直接转化成光能，从而可用于传感器、显示器、娱乐装置、应力分布检验以及其它方面。

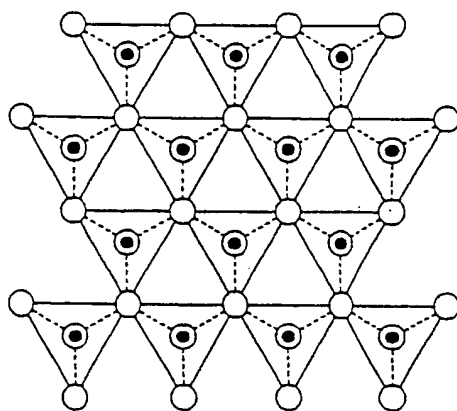


图 1

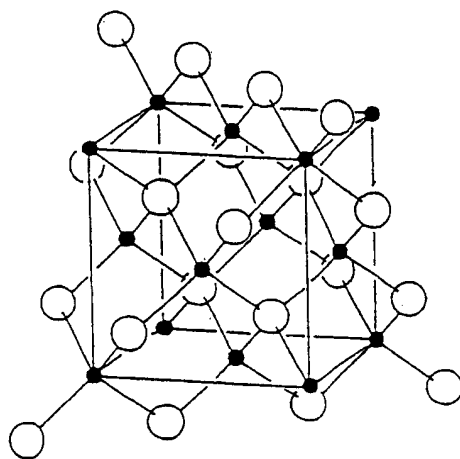


图 2

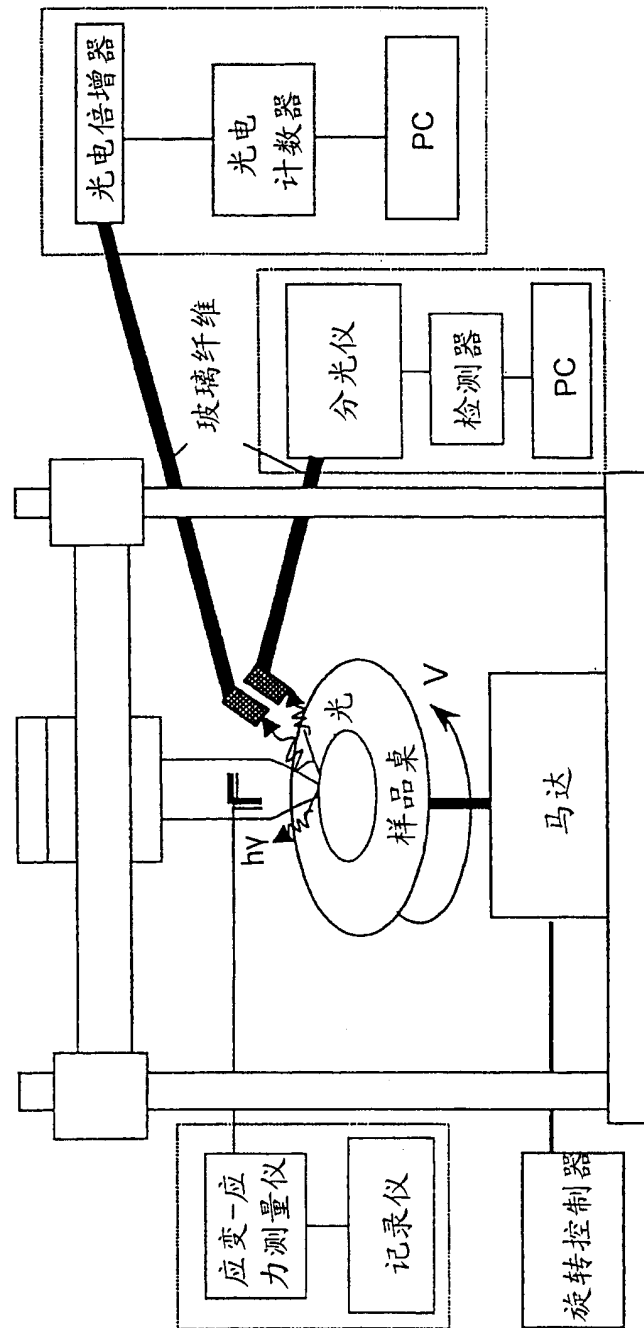


图 3

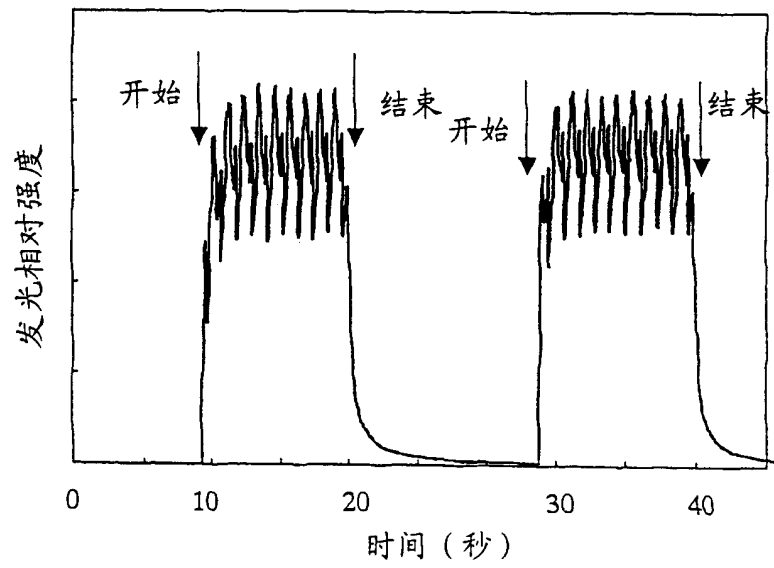


图 4

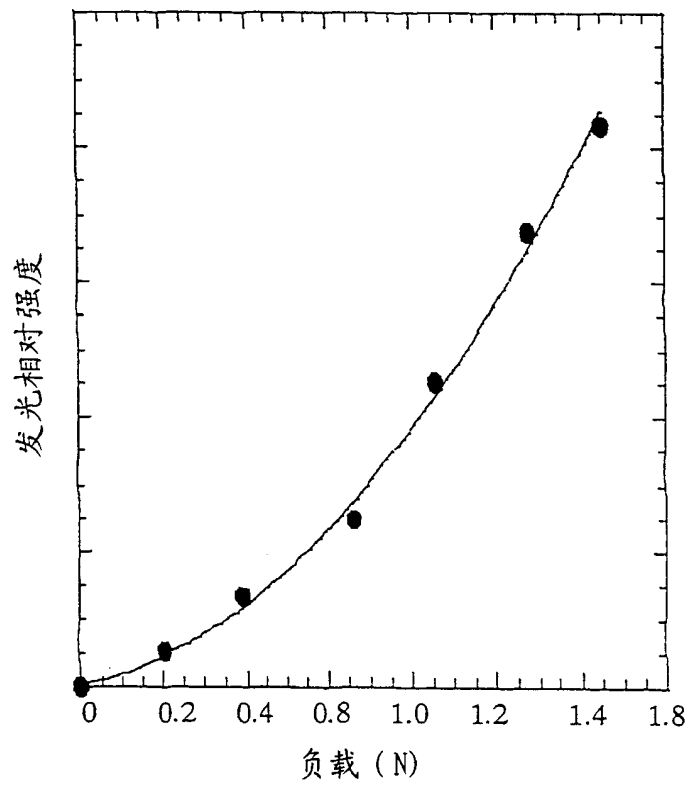


图 5