

文章编号: 1000-324X(2000)05-0791-06

微波场作用下球形亚超细 CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} 的快速合成

张迈生¹, 臧李纳¹, 严纯华²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 2. 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 在微波场作用下, 首次快速合成了球形亚超细尺寸的 $\text{CaS:Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ 深红色荧光体, SEM 照片显示其粒径为 250 ~ 400nm, 并可观察到纳米粒子的团聚现象, 呈现零维纳米材料的特性. 实验结果证实, Mn^{2+} 与 Eu^{2+} 离子间存在着能量传递过程, 因而 Mn^{2+} 对 Eu^{2+} 的发光具有明显的敏化和增强作用.

关 键 词: 微波场; 球形; 亚超细; 发光; 能量传递

中图分类号: 0611 文献标识码: A

1 引言

材料的微波合成是近几年来刚刚兴起的一个研究领域. 它的出现为快速制备高质量的新材料提供了一个重要的技术手段, 同时也为材料科学提出了许多新的研究课题^[1]. 在微波场 (Microwave field) 作用下, 通过固相反应制备各种新的无机物, 既可用于合成具有常规粒径或亚超细粒径的无机荧光材料^[2,3], 也可用于合成介孔分子筛^[4~6], 它是一种快速高效、省电节能和环境污染少的绿色合成方法.

CaS:Eu^{2+} 呈深红色发光, 发射峰值位于 645nm 附近, 但其发光效率不太令人满意. Mn^{2+} 具有宽带 (480~620nm) 特征发射, 是一种很有效的杂质离子. Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 掺杂的碱土金属硫化物因在电致发光、光致发光以及阴极射线发光等方面的潜在应用前景一直为日本人所关注^[7,8], 但所采用的是在 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 还原气氛下的高温固相合成法, 此法的缺点是 H_2S 较难控制, 且有毒性, 易产生环境污染, 同时反应时间较长, 一般需花 2h 左右. 本文首次采用微波场, 在空气条件下, 用升华硫作还原剂, Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 为激活剂和敏化剂, 快速 (25min 内) 合成了球形亚超细尺寸的 $\text{CaS:Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ 荧光体. SEM 照片显示, 球形粒径大小为 250 ~ 400nm, 并可观察到纳米粒子的团聚现象, 呈现零维纳米材料的特性. 荧光光谱测定结果表明 Mn^{2+} 的发射带与 Eu^{2+} 的激发带相互重叠, 故 Mn^{2+} 与 Eu^{2+} 离子间存在着能量传递过程, 因此 Mn^{2+} 对 Eu^{2+} 的发光有明显的敏化和增强作用.

2 实验

2.1 $\text{CaS:Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ 荧光体的微波合成

收稿日期: 2000-02-15, 收到修改稿日期: 2000-04-24

基金项目: 广东省自然科学基金 (960078); 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室基金资助项目

作者简介: 张迈生 (1944-), 男, 副教授.

所用的试剂均为分析纯, Mn^{2+} 离子采用 $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 掺入, Eu_2O_3 的纯度为 4N. 按一定的摩尔配比称量, 经研磨, 混合均匀后, 置于刚玉坩埚内, 在复盖微波吸收剂的条件, 放入 Wirlpool AVM 614 家用微波炉中, 控制功率 $\leq 750\text{W}$ 和在 8~25min 时间范围内反应, 即得所需样品. 为了便于各种性质的比较, 分别合成了 CaS 纯基质, 以及 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 单双掺杂荧光体.

2.2 结构和性能检测

用日本岛津 D/max-3A 型 X 射线粉末衍射仪进行晶相分析, 用日立 S-520 型扫描电镜和 850 型荧光计分别检测样品晶粒大小和形貌以及荧光性质.

3 结果和讨论

3.1 微波场作用下快速合成的最佳条件

快速合成的最佳条件的选择参照文献^[9], 基质的原料采用 $\text{CaCO}_3:\text{S}=1:2$ 摩尔配比. 在微波场作用下, 由于反应体系是同时采用升华 S 作还原剂和具有还原性的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作助熔剂, 升华 S 的存在一方面作为反应物, 另一方面由于它的升华作用可驱除或降低反应体系周围环境中的含氧量, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 助熔剂分解释放出 CO, 也将营造良好的还原气氛, 致使 CaCO_3 与 S 之间的氧化还原反应得以顺利进行, 因此本法合成反应的优点之一是无需象高温固相合成法那样使用特殊还原保护气氛.

3.2 X 射线衍射分析

纯 CaS 基质和双掺杂样品的 XRD 测定结果如表 1, 它们与 CaS 的 XRD(8-464) 卡片值基本相一致, 说明样品的晶型属于面心立方结构.

表 1 样品的 X 射线衍射分析数据
Table 1 XRD data of the samples

CaS (ASTM)		CaS (exp)		CaS: $\text{Mn}_{0.3}^{2+}\text{Eu}_{0.3}^{2+}$ (exp)	
$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0
3.28	<1	3.28	2.8	3.127	10
2.846	100	2.846	100	2.857	100
2.013	70	2.013	80	2.018	60
1.717	<1	1.715	1.6	1.7971	12
1.6439	21	1.6439	19	1.6439	16
1.4238	10	1.423	7.0	1.424	7.2
1.2737	20	1.273	14	1.2743	21
1.1627	14	1.162	11.3		

3.3 SEM 照片

Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 单、双掺样品的 SEM 照片如图 1 所示, 在单掺样品中, 图 1(a) $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ 的形貌为较规则的立方形, 粒径约为 500nm~1 μm 左右; 图 1(b) $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 的晶体形貌不太规则, 介于立方形~球形之间, 平均粒径较小 (约为 200nm), 纳米粒子的团聚现象较严重; 在图 1(c) 中, 由于 Mn^{2+} 的掺入, 促使 $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} 双掺样品的晶体形貌变成较规则的

球形, 粒径均为 250~400nm 左右, 但由于纳米粒子表面活性大, 故也可观察到呈鹅蛋形的团聚体.

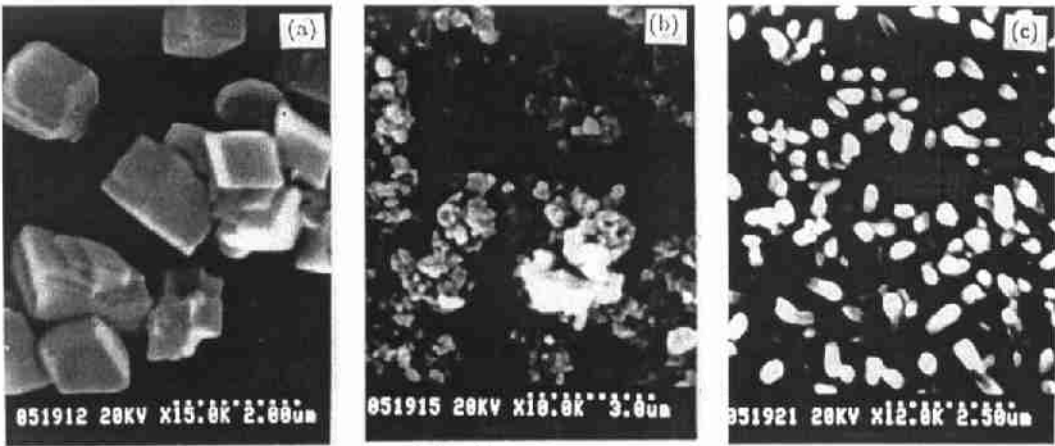


图 1 单、双掺杂样品的 SEM 照片
Fig. 1 SEM photographs of the phosphors
(a) CaS:Mn^{2+} ; (b) CaS:Eu^{2+} ; (c) $\text{CaS:Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$

3.4 荧光光谱

随不同双掺浓度变化制得 CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} 的激发 (EX) 和发射 (EM) 光谱数据见表 2.

表 2 $\text{CaS:Mn}^{2+x}, \text{Eu}^{2+y}$ 的荧光光谱峰值和相对发光强度 (Int%) 值
Table 2 Fluorescent spectra of $\text{CaS:Mn}^{2+x}, \text{Eu}^{2+y}$ and their relative intensities

$x/\text{mol}\%$	$y/\text{mol}\%$	EX/nm (main peak)		EM/nm	Int/%
0	0	254	430,480	575	28.31
0.3	0	260	350	580	39.0
0.6	0	261	350	580	97.43
0.55	0.05	261	480,528,537	645	77.21
0.50	0.10	261	470,514,530	645	70.22
0.40	0.20	261	470,528,330	645	92.28
0.30	0.30	263	494,530,540	645	100
0.25	0.35	263	494,530,547	645	74.26
0.15	0.45	263	495,530,544	645	63.24
0.10	0.50	264	494,530,545	645	56.99
0	0.60	265	475,525,540	643	65.77
0	0.30	261	475,538,540	643	52.10

从表 2 中可知, Mn^{2+} 和 Eu^{2+} 浓度各掺入 0.3mol% 时, 可使相对荧光强度增大到 100%, 故此两离子浓度为最佳掺杂浓度. 在相应最佳单掺浓度下, 即 $\text{CaS:Mn}_{0.3}^{2+}$ 的发射谱与 $\text{CaS:Eu}_{0.3}^{2+}$

激发谱相互重叠情况见图 2(a). $\text{CaS:Eu}_{0.3}^{2+}$ 与 $\text{CaS:Mn}_{0.3}^{2+}$, $\text{Eu}_{0.3}^{3+}$ 荧光光谱比较为图 2(b) 所示.

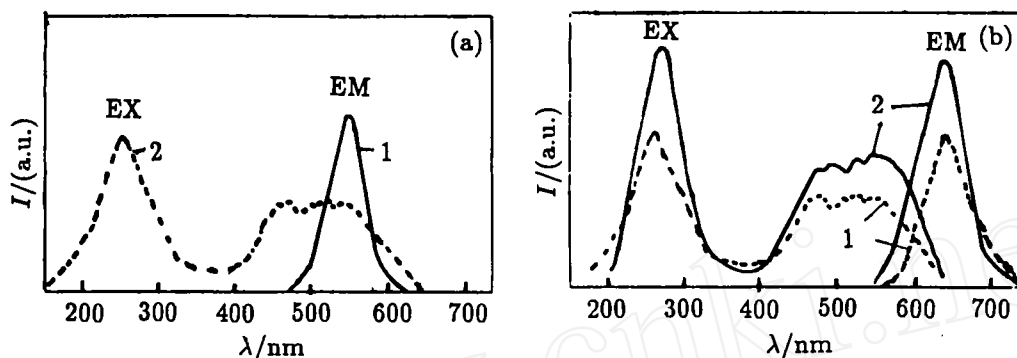


图 2 单、双掺样品的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescent spectra of the samples

(a) The emission spectrum of CaS:Mn^{2+} (1) and excitation spectrum of CaS:Eu^{2+} (2); (b) The excitation and emission spectra of CaS:Eu^{2+} (1) and CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} (2)

3.5 讨论

3.5.1 微波场对合成的晶体尺寸和形貌的影响

实验结果表明,微波场作用下, CaS 基质的荧光体合成时间与传统高温固相法^[7,8]相比可缩短 4~5 倍. 因为微波辐射可促进反应动力学和反应扩散能力,在微波合成中,由于体系的损耗正切大^[1],因而可产生大量的热,促使温度升高. 温度的升高对绝大多数的材料而言,其损耗正切是增大的. 这种互相促进的结果使升温速度可以很快达到很高的值 (10~20°C/s),由此产生的热可驱动反应的加速进行. 由于反应速度快,成晶速度也快,粒度则变小,故容易形成所谓亚超细尺寸的粉末晶体. 同时 Mn^{2+} 的掺入,导致晶体由立方型向球形转变 (其机理有待进一步的深入研究).

3.5.2 单掺浓度对荧光性质的影响

由作者前期的研究结果^[9]可知, Mn^{2+} 单掺的荧光体 CaS:Mn^{2+} 可以观察到主峰位于 580nm 的橙红色带谱, Mn^{2+} 在立方晶体中的发光是由于 ${}^4T_1 - {}^6A_1$ 跃迁引起的. 微波合成条件下,当 $\text{Mn}^{2+}=0.2\text{mol}\%$ 时,荧光体发光强度最大. 当 Mn^{2+} 在低浓度 ($<0.8\text{mol}\%$) 范围变化时,样品的发射峰始终保持在恒定值 580nm 处,表明在低浓度范围内,形成单一的 Mn^{2+} 离子发光中心,当 Mn^{2+} 处于高浓度 ($>0.8\text{mol}\%$) 时,发射峰值则产生红移,表明在高浓度时, Mn^{2+} 发生簇集而形成了 Mn^{2+} 离子对.

微波场作用下,合成 Eu^{2+} 单掺的 CaS:Eu^{2+} 荧光体发光具有深红色,当 Eu^{2+} 浓度为 0.6mol% 时,具有最大发光强度值:随着 Eu^{2+} 浓度的不断增大,其发射峰值始终保持在 643nm 恒定不变. 实验表明,当 Eu^{2+} 浓度 $>0.6\text{mol}\%$ 时,其荧光衰减很快. 例如,当 Eu^{2+} 浓度从 0.6mol% 升高到 2.0mol% 时,它的相对强度便迅速降低. 这可能是由于 CaS 中产生了 Eu^{2+} 离子的簇集,或者说已形成了离子对,从而导致了很强的浓度猝灭.

3.5.3 双掺浓度对荧光性质的影响

从表 2 可知, CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} 荧光体双掺浓度在 $x(\text{Mn}^{2+})+y(\text{Eu}^{2+})=0.6\text{mol}\%$ 范围变

化时, 随着 Mn^{2+} 浓度的减少和 Eu^{2+} 离子浓度的增加, 激发光谱的主峰逐渐红移, 即由 254nm(基质) 激发峰逐渐移至 264nm 处, 但发射峰却始终恒定于 645nm 处, 这与常规高温固相法 [7,8] 所得的结果不同, 后者所得的发射峰随掺杂离子浓度的增加, 发射峰波长发生显著的红移, 表明形成了离子簇, 发生了浓度猝灭效应; 而用微波快速合成的双掺荧光体的发射峰并没有红移, 说明微波场作用下合成能够有效地抑制离子簇的形成, 即可抑制浓度猝灭效应. 实验证明, 双掺最佳 mol% 浓度为 0.3(Mn^{2+}), 0.3(Eu^{2+}), 偏离这两浓度值, 均使荧光强度值下降.

3.5.4 Mn^{2+} 与 Eu^{2+} 间的能量传递

从单掺的荧光光谱中可知, CaS:Eu^{2+} 的激发光谱是由两个激发带组成, 第一个激发谱带峰值位于 250nm 左右, 属于基质所特有的电荷转移谱带, 第二个激发谱带位于 470~600nm 之间的宽带谱, 它们是由 Eu^{2+} 的 $4f^7 - 4f^65d^1$ 的跃迁所致. Eu^{2+} 离子的第二个激发带谱与 Mn^{2+} 离子的位于 480~620nm 波长范围的宽带发射谱刚好发生相互重叠, 使得 Mn^{2+} 吸收的能量向 Eu^{2+} 产生传递(图 2(a)) 提供了必要条件 [10]. 所以当在 CaS:Eu^{2+} 中掺入少量的 Mn^{2+} 时, Mn^{2+} 发射所释放出的能量就可以有效地传递给 Eu^{2+} , 从而使双掺的相对发光强度远远大于单掺 Eu^{2+} 的相对强度. 例如, 当单掺 Eu^{2+} 浓度为 0.3mol% 时, $\text{CaS:Eu}_{0.3}^{2+}$ 的发射相对强度为 52.1%, 若同时掺入 0.3mol% Mn^{2+} 时, 则 $\text{CaS:Mn}_{0.3}^{2+}$, $\text{Eu}_{0.3}^{2+}$ 荧光体的相对强度就提高到了 100%, 即增强近两倍, 证明了 Mn^{2+} 向 Eu^{2+} 的能量传递作用.

文献 [8] 研究结果表明: 这两离子间的能量传递有两种方式: 一种是以辐射形式存在, 另一种则以无辐射形式存在. 在 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 双掺 CaS 荧光体中, Mn^{2+} 发射的衰减曲线由两部分组成: 开始是快速衰减, 然后是缓慢的指数衰减. 当 Eu^{2+} 浓度增加时, 快速衰减部分占主导地位, 表明 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 之间存在很强的相互作用, 证实 CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} 荧光体中无辐射形式的能量传递的存在. 对于 Eu^{2+} 衰减时间的延长, 则是因为再吸收导致的辐射能量传递的结果. 本实验所得的结果与文献是一致的, 都表明 Mn^{2+} 与 Eu^{2+} 之间存在着明显的能量传递作用.

4 结论

微波场作用下, 可制得 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 双掺的 CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} 深红色荧光体, 其晶体形貌为球形, 粒径为 250~400nm. 这种亚超细荧光体基质由于小粒度, 大比表面积和低密度以及强扩散能力, 因而可大大提高杂质离子的掺入量, 并能阻止杂质离子的簇集, 延缓离子对的形成. 实验表明, Mn^{2+} 是 Eu^{2+} 离子非常有效的敏化剂, Mn^{2+} 和 Eu^{2+} 离子之间存在能量传递作用, 因此 CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} 荧光体的发光效率可大大增强. 微波新合成法比传统高温固相法的反应时间快 4~5 倍, 具有省时、省电、节能, 无须 H_2 - H_2S 等特殊还原保护气氛, 环境污染少, 以及操作方便等优点.

参考文献:

- [1] 张汉林, 刘韩星, 欧阳世翁. 材料导报, 1996, 4: 44-47.
- [2] 张迈生, 陈瑞耘, 杨燕生. 发光学报, 1996, 17(Supp): 74-77.
- [3] 张迈生, 祁家雄, 杨燕生 (ZHANG Mai-Sheng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials),

1999, **14** (3): 479-482.

- [4] 张迈生, 杨燕生, 陈接胜, 等. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, **37** (2): 128-130.
- [5] Meng X P, Xu W G, Tang S Q, *et al.* *Chin. Chem. Lett.*, 1992, **3**: 69-70.
- [6] 宋天佑, 徐家宁, 徐如人, 等. 高等学校化学学报, 1992, **13** (10): 1209-1210.
- [7] Nobohiko Yamashita, Shuji Maekawa, Kaizo Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **9** (29): 1729-1732.
- [8] Nathalie Ruelle, Mai Pham-Thi, Claude Fouassier, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 2786-2790.
- [9] 张迈生, 杨燕生, 区瑞明. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, **37** (4): 76-79.
- [10] 李 彬, 欧昌俊, 田一光, 等. 化学研究与应用, 1993, **5** (4): 14-19.

Rapid Synthesis of Phosphor CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} with Submicro-Scale in Microwave Field

ZHANG Mai-Sheng¹, ZANG Li-Na¹, YAN Chun-Hua²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Beijing 100083, China)

Abstract: CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} phosphor materials were firstly synthesized in microwave field. The materials synthesized were characterized by XRD, SEM and the fluorescent spectroscopy. The experimental results of XRD and SEM show that the CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} phosphors possess the crystalline structures with sphere, the mean grain sizes of phosphors are 250~400nm. The introduction of Mn^{2+} into CaS:Eu^{2+} , makes the fluorescence of the CaS:Mn^{2+} , Eu^{2+} phosphor efficiently enhanced since the energy transfer from Mn^{2+} into Eu^{2+} ions. This new synthesis method compared to the traditional high temperature solid reaction exhibits interesting features, such as rapid reactions without H_2 - H_2S protective atmosphere, phosphors with high purity, submicro-scale crystallines, and higher efficient luminescence.

Key words microwave field; sphere; submicro-scale; fluorescence; energy transfer