

CaS: Mn²⁺ 荧光体的微波辐射合成及发光特性^{*}

张迈生 杨燕生 区瑞明

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 用微波辐射法合成了 CaS: Mn²⁺ 橙红色荧光化合物, 用 XRD 测定了它们的晶体结构, 系统考察了各种不同浓度下的 Mn²⁺ 离子激活剂对发光性能影响. 初步认为, 微波辐射能使 Mn²⁺ 离子在 CaS 基质晶格中均匀扩散, 并能提高激活剂的掺入量, 阻止 Mn²⁺ 离子的簇集, 延缓 Mn²⁺ 离子对的形成. 合成方法可得到晶相纯、粒度细小均匀、稳定性高、防潮性好和发光效率高的 CaS: Mn²⁺ 荧光体.

关键词 微波辐射, 锰, 硫化钙, 荧光性质

分类号 O 611.4

近年来, 微波辐射逐渐成为化学合成中一种新方法而越来越受到人们的重视^[1], 它可被用于有机合成^[2], 无机金属簇合物和分子筛合成^[3,4]. 微波辐射法与高温固相反应合成法比较, 具有反应速度快, 温度低, 时间短, 操作简易, 能耗小, 产物晶相纯, 粒度精细均匀等优点.

碱土金属硫化物是一类重要的发光基质, 它通过无机离子的掺杂, 可制成阴极射线光致发光、热释发光和电致发光材料^[5]. 作者^[6]曾用微波辐射法合成了 YBO₃: Eu³⁺, Bi³⁺ 红色荧光体. 本文应用微波辐射法, 以升华硫作还原剂, 在空气条件下研制了 CaS 纯基质和 Mn²⁺ 离子掺杂的橙红色 CaS: Mn²⁺ 荧光化合物. 系统地考察了掺入不同浓度 Mn²⁺ 对发光性质的影响. 结果表明, CaCO₃ 与升华硫原料最佳配比为 1: 3 时可获得 CaS 纯立方晶相, Mn²⁺ 掺杂的最佳摩尔分数 (r) 为 0.2%, 产物平均粒度 (\bar{d}) 为 2.8~3.0 μm .

微波辐射能使 Mn²⁺ 在 CaS 晶格形成过程中比较均匀地扩散, 提高激活剂 Mn²⁺ 的掺入量, 并能阻止 Mn²⁺ 簇集, 延缓 Mn²⁺ 离子对的形成, 因此能使发光效率增强.

1 实验部分

1.1 CaS 纯基质和 CaS: Mn²⁺ 荧光体的微波合成

采用国产 AR 试剂, CaCO₃ 和升华硫作基质原料, K₂C₂O₄ 作助溶剂, MnSO₄·2H₂O 作 Mn²⁺ 激活剂. Wirlpool AV M 614 微波炉, 在微波吸收剂存在条件下, 控制功率 ≤ 750 W, 反应时间为 20~50 min, 可得所需产物.

^{*} 广东省自然科学基金 (960078) 和中山大学自然科学基金资助项目

收稿日期: 1997-10-28 张迈生, 男, 52 岁, 副教授

1.2 性质检测

用日本岛津 XD-3 AX 粉末衍射仪进行晶相分析,用日立 850 型荧光分光光度计测定产物荧光光谱,采用国产 JWY 激光粒度分析仪测定粉体粒度.

2 结果与讨论

2.1 微波合成纯 CaS 基质的最佳原料配比

在 CaS 基质合成中,采用不同原料配比所得的产物,进行 X 射线衍射测定(表 1). 结果得,若 $n(\text{CaCO}_3) > 1.0 \text{ mol}$, $n(\text{S}) < 3.0 \text{ mol}$ 时产物不同程度上含有 CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等杂相. 但若采用 $n(\text{CaCO}_3) : n(\text{S}) = 1 : 3$ 配比时,产物没有任何其他杂相,能获得纯 CaS 单一晶相. 产物 d 为 $2.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$.

表 1 X 射线衍射实验数据

Tab. 1 X-ray diffraction data for the samples

CaS 8-464 ¹⁾		CaS		$\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ ²⁾		CaS 8-464		CaS		$\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$	
\bar{d}/nm	I/I_0	\bar{d}/nm	I/I_0	\bar{d}/nm	I/I_0	\bar{d}/nm	I/I_0	\bar{d}/nm	I/I_0	\bar{d}/nm	I/I_0
3.28	< 1	3.28	2.8	3.23	6.7	1.643 9	20	1.643 9	19	1.643	15.81
2.846	100	2.848	100	2.851	100	1.423 8	10	1.423	7.0	1.423	6.62
2.013	70	2.013	80	2.014	54.1	1.273 7	20	1.273	14	1.272	14.5
1.717	< 1	1.715	1.6	1.686	0.1	1.162 7	14	1.162	11.3	1.163	15

1) 为理论值; 2) $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.2\%$

2.2 $r(\text{Mn}^{2+})$ 与发光强度变化关系

随不同 $r(\text{Mn}^{2+})$ 变化时,产物体色由白变黄随后变灰. 纯基质 CaS 和最佳 Mn^{2+} 离子浓度下,产物 $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱如图 1, 产物的相对发光强度 (ΔF) 随 $r(\text{Mn}^{2+})$ 变化如图 2.

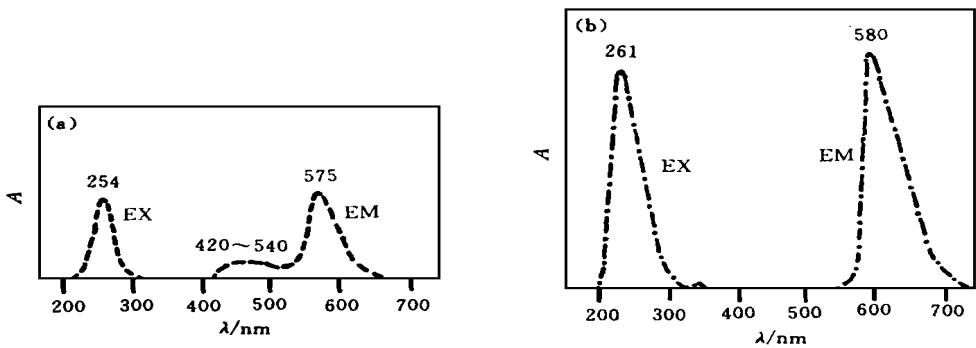


图 1 产物的激发光谱和发射光谱

Fig. 1 The excitation and emission spectra

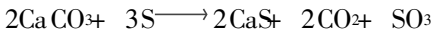
(a) 纯基质 CaS (b) $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$

当 $r(\text{Mn}^{2+})$ 为 0 时, CaS 纯基质的激发峰为 254 nm, 发射主峰在 575 nm 处, 次峰为一平台区位于 420~ 540 nm 范围. 当 $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.1\%$ 时, 其激发峰和发射峰分别移至 259 和 580 nm, 而平台发射峰已完全消失. 若 $0 < r(\text{Mn}^{2+}) < 1.0\%$ 时, 激发峰在 259~ 262 nm 范

围略有变化,但发射峰值始终保持不变,为 580 nm. 当 $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.2\%$ 时,具有最大的发光强度,为纯基质的 5 倍. 当 $r(\text{Mn}^{2+}) > 0.3\%$ 即产生浓度猝灭,发光强度开始下降,当 $r(\text{Mn}^{2+}) \geq 1.0\% \sim 8.0\%$,激发峰从 250 nm 移到 242 nm,而发射峰从 582 nm 移到 592 nm,且激发峰和发射峰带宽均有扩张,但随 $r(\text{Mn}^{2+})$ 的增加,发光强度又迅速下降.

2.3 微波合成对反应物最佳配比的影响

CaCO_3 与升华 S 反应生成 CaS



$n(\text{CaCO}_3) : n(\text{S})$ 为 1 : 1.5, 但本实验 $n(\text{CaCO}_3) : n(\text{S})$ 的最佳配比为 1 : 3. 表明微波合成时,升华 S 用量比理论值要大,因为合成是在没有任何保护气氛下进行的, S 在微波合成条件下自身形成还原气氛,使得生成 CaS 基质的氧化还原反应能够顺利地进行,此外, S 有升华作用,随微波功率增大,加热温度的升高, S 的升华速度加快,消耗部分 S, 因此要生成纯 CaS 基质,微波辐射合成所需 S 粉要比理论量大.

2.4 微波合成条件下 Mn^{2+} 对基质发光性能的影响

实验表明, $r(\text{Mn}^{2+})$ 由稀变浓使产物体色由白变黄随后又变灰. Mn^{2+} 特征发射为 580 nm, 与基质材料发射主峰 575 nm 比较略有红移,此外, CaS 基质在 420~540 nm 范围有一宽的平台发射峰. 在短波紫外光激发下,黄区出现一很强宽带,峰值为 580 nm,从 500~700 nm 的黄带是 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁所发射,而蓝绿区是基质的发射; 当 $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.1\%$ 时,此区的发射已全被猝灭. 表明 CaS 基质发射中心很易与微量杂质 Mn^{2+} 发生偶合作用,将所吸收的能量传递给 Mn^{2+} . 表明此过程发生了高效基质— Mn^{2+} 辐射能量传递.

2.5 微波合成对基质晶格中 Mn^{2+} 离子对形成的影响

$\text{CaS} : \text{Mn}^{2+}$ 发射衰减曲线是由快速衰减和慢速衰减两成分组成,发光的快速衰减成分是由 Mn^{2+} 中心对造成的,慢速衰减成分则由单一 Mn^{2+} 中心造成的,因长衰减时间是立方晶体中单一 Mn^{2+} 中心 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{G})$ 禁戒跃迁的特性,随 $r(\text{Mn}^{2+})$ 增加,连续发射光谱的峰值红移,表明 Mn^{2+} 中心对的形成^[7]. 而 Mn^{2+} 在较低浓度范围 (0.1%~0.8%) 发光强度大小变化趋势类似于发光衰减曲线的慢速衰减成分,而在较高浓度下 (1.0%~8.0%), 则类似于衰减曲线之快速衰减成分. 即在微波合成条件下,当 Mn^{2+} 在较低浓度时,发射峰保持恒定值,即不产生红移,此结果是因为形成了单一 Mn^{2+} 离子发光中心之故; 而在较高浓度时发射峰产生红移,则由此表明形成了 Mn^{2+} 离子对.

当 $r(\text{Mn}^{2+}) \geq 0.25\%$ 时, Mn^{2+} 就以单一 Mn^{2+} 和 Mn^{2+} 离子对并存^[5]. 本实验条件下,当 $r(\text{Mn}^{2+}) < 1.0\%$ 时仍是单一 Mn^{2+} 发光中心,只当 $r(\text{Mn}^{2+}) \geq 1\%$ 时,才形成 Mn^{2+} 离子对,可认为,微波合成能阻止 Mn^{2+} 簇集,延缓 Mn^{2+} 对的形成.

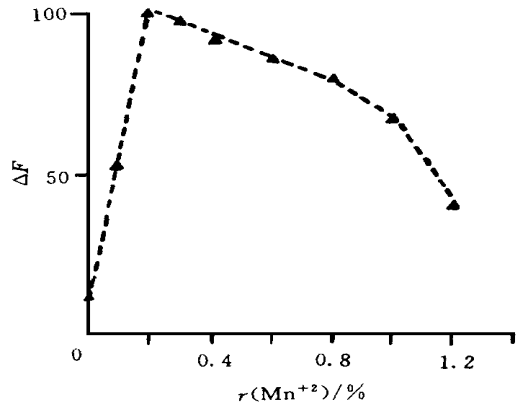


图 2 不同 $r(\text{Mn}^{2+})$ 时荧光体的相对荧光强度变化关系曲线

Fig. 2 Curve of the relative fluorescent intensities of Mn^{2+} -doped phosphor with its mole fraction of Mn^{2+} ($r(\text{Mn}^{2+})$)

参 考 文 献

- 1 Mingo D M P, Baghurst D R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem Soc Rev*, 1991, 20: 1
- 2 Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27: 279
- 3 Whittaker A G, Mingo D M P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1995: 2073
- 4 张迈生, 李莉, 杨燕生, 等. MCM-41 中孔分子筛的全微波辐射快速合成. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1998, 37 (2): 128~130
- 5 Nobuhiko Y, Shuji M, Kaizo N. Influence of paired Mn^{2+} centers on the luminescence spectra of $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 9 (29): 1729
- 6 张迈生, 陈瑞耘, 杨燕生. $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 磷光体的微波固相合成及其发光性质. *发光学报*, 1996, 17 (增刊): 74
- 7 Nathalie R, Mai P T, Claude F, et al. Cathodoluminescent properties and energy transfer in red calcium sulfide phosphors ($\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$). *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 2786

Synthesis of $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ Phosphors by Microwave Radiation and Studies of Their Luminescent Properties

Zhang Maisheng* Yang Yansheng Ou Ruiming

Abstract A pure crystalline form of CaS and its Mn^{2+} -doped phosphors were prepared for the first time by microwave radiation method (MRM). The crystal structures and the luminescent properties of $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ were determined. The influence of different Mn^{2+} concentration on luminescent properties of these phosphors was discussed. It indicates that MRM is a promising method for synthesis of inorganic phosphors.

Keywords microwave radiation, manganese, calcium sulfide, luminescent properties

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China