

文章编号: 1000-7032(2015)02-0147-05

纯相稀土硫化物红色发光材料的高温微波合成及其光谱性质

张长江¹, 王保安¹, 王银超¹, 王延泽¹,
马健^{1*}, 毛智勇², 苏柳¹, 孙亮², 王达健^{2*}

(1. 邯郸市盛德技术玻璃有限公司, 河北 邯郸 056000; 2. 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要: 采用工业频率为 2.45 GHz 的高温微波法制备了纯基质相的 CaS: Eu²⁺ 红色发光材料, 激发波段为 410~580 nm, 发射峰值波长为 654 nm。在微波输入功率为 1.0~1.1 kW 的条件下, 可以获得纯基质相 CaS: Eu²⁺ 发光材料; 在 1.2~1.3 kW 功率范围, 获得的样品中含有 CaO 杂质相, 且颗粒团聚严重。其中, 1.1 kW 制备的 CaS: Eu²⁺ 样品相纯度最高, 发光性能最优。微波功率的变化本质上揭示了固体颗粒的介电损耗因子及其加热特性的变化, 体系涉及的非平衡反应机制促使了纯基质相的形成, 并影响材料晶相结构、粒径、形貌和发光性能。结果显示, 高温微波制备技术通过控制输入功率及其物料的介电损耗性质, 能够获得纯基质相并且颗粒小、团聚少的荧光粉。

关键词: 高温微波合成; 荧光粉; CaS: Eu²⁺

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153602.0147

Microwave-prepared Pure Host Phase CaS: Eu²⁺ Phosphor and Its Photoluminescence Property

ZHANG Chang-jiang¹, WANG Bao-an¹, WANG Yin-chao¹, WANG Yan-ze¹,
MA Jian^{1*}, MAO Zhi-yong², SU Liu¹, SUN Liang², WANG Da-jian^{2*}

(1. Shengde Technology Glass Co., Ltd., Handan 056000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

* Corresponding Authors, E-mail: majian19860514@126.com; djwang@tjut.edu.cn

Abstract: Classical blue-green excitable CaS: Eu²⁺ phosphor with desired red emission was synthesized by microwave (MW) field with a high frequency of 2.45 GHz. The phosphors can be excited in a wavelength range from 410 nm to 580 nm. In particular, the phosphors exhibit a 476 nm excitable 654 nm peaked red emission. The effect of MW power on material crystal structure, particle size, morphology and luminescent properties was researched by varying the firing power of MW. It has been established that the dielectric property of materials affects MW heating process. MW power supply acts as an effective indicator to predict the viability of dielectric property of materials due to the MW energy. The results show that the variation of MW power can not affect the crystal field of Eu²⁺ in lattice matrix. It is obvious that the phase purity, particle size, and morphology are different with the variation of applied MW power. The phase purity CaS: Eu²⁺ phosphor with smaller particle size can be obtained in the MW power range of 1.0 kW to 1.1 kW. However, the samples contain CaO impurity phase and the particles are severely agglomerated in the MW power range of 1.2 kW to 1.3 kW. In conclusion, a maximum PL intensity at 1.1 kW of MW power is acquired for the obtained purer host phase.

收稿日期: 2014-10-20; 修订日期: 2014-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(21076161, 50872091)资助项目

Key words: microwave firing; phosphor; calcium sulfide

1 引言

红色发光材料及红光 LED 器件在暖白光照明及显示领域具有重要意义。在暖白光 LED 照明产品中,采用 COB(Chip on board)封装的红光 AlGaInP 芯片与蓝光 InGaN 芯片结合可获得高显色性白光光源。采用热稳定性高且蓝光和近紫外光可有效激发的氮化物 CaAlSiN₃: Eu²⁺^[1]作为红光补充,是获得暖白光光源的另外一条有效途径。其他发光材料,如量子点(QDS)^[2]等也可发射红光用于产生暖白光。目前,稀土离子激活的 CaS 基质发光材料已经被广泛研究^[3-5],最典型的是 Eu²⁺掺杂的 CaS 发光材料。由于 CaS: Eu²⁺发光材料可被蓝绿光有效激发及它的低成本特性,迄今仍然被广泛应用于白光 LED^[6]和太阳光转光领域^[7],例如廉世勋教授课题组进行的一系列工作^[8-10]。然而,CaS: Eu²⁺发光材料一直以来存在两个突出的问题:一是合成过程中很难获得纯基质相的 CaS: Eu²⁺,另一个是硫化物材料的热稳定性和化学稳定性。对于稳定性问题,可以通过 SiO₂^[11-12]、Al₂O₃^[13-14]或 BN^[15]包覆来提高材料的化学稳定性能和热稳定性能。而关于高效可控的合成纯基质相的 CaS: Eu²⁺发光材料一直是研究人员所关注的重要话题^[16-20]。

高温微波法作为一种节能型、容易工业化的新型材料合成工艺,被广泛应用于无机材料的合成^[21]。本研究小组曾经采用高温微波法成功合成了具有 660 nm 特征发射的 (Ba,Sr)₃MgSi₂O₈: 0.06Eu²⁺, 0.1Mn²⁺ (AMS-EM) 发光材料^[22-23]。对于典型的硫化物基质发光材料,有学者曾采用微波燃烧法合成了 CaS: Mn²⁺, Eu²⁺发光材料^[24],但产物中存在杂质相,发光性能有待提高。本文采用高温微波固相法,通过微波功率变化优化非平衡反应过程,获得了高纯相的 CaS: Eu²⁺发光材料,并考察了微波功率对材料粒径、形貌和发光性能的影响。

2 实验和表征

选用纯度为 99.5% 的硫酸钙、99.99% 氧化铕和 AR 级的升华硫作为合成原料,99.5% 的 NH₄Cl 为助熔剂。以一定比例将原料和适量无水

乙醇混合,采用玛瑙研钵研磨 120 min,置于 80 ℃烘箱中烘干,再磨碎均匀。将干燥后的样品放于 HAMiLab-V3000 微波炉,控制微波功率为 0.9 ~ 1.3 kW,加热 30 min 得到所需样品。

采用日本理学(Rigaku) D/max-2500/PC 衍射仪分析样品的结构和物相,用日本 Hitachi F-4600 荧光分光光度计(激发狭缝宽度为 2.5 nm,发射狭缝宽度为 1.0 nm,扫描速度为 240 nm/min)测试样品的发射光谱,用日本 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜测试样品的形貌,用 BT-9300ST 型激光粒度仪测试样品的粒径分布。

3 结果与讨论

3.1 微波功率对材料发光性能的影响

图 1 为不同微波功率下合成的 CaS: Eu²⁺发光材料的激发光谱和发射光谱。由图可以看到,在蓝绿光区 410 ~ 580 nm 存在宽带激发谱,对应于 Eu²⁺的 4f⁷-4f⁶5d¹(t_{2g})跃迁激发,最强激发峰位于 476 nm 处。样品的发射谱的峰值波长位于 654 nm,半高全宽约为 70 nm,覆盖了 600 ~ 750 nm 的红光和近红外区域。无论是发射光谱还是激发光谱,波形和峰值波长都没有任何改变,说明加热微波功率的变化没有引起 Eu²⁺在 CaS 基质晶格中的晶体场环境。随着微波功率的增加,样品的激发和发射强度先增大再减小,在功率为 1.1 kW 制备条件下,样品的发光最强。另外,随着微波功率的增加,合成温度有一定升高,势必会影响 Eu³⁺还原到 Eu²⁺,但是由于反应时间充足,我们认为该因素对样品发光强度的影响较小。

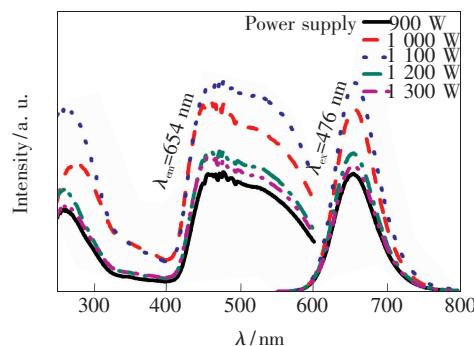


图 1 不同微波功率制备样品的激发和发射光谱

Fig. 1 PL and PLE spectra of as-prepared samples with various MW power supply

图2为微波法和传统固相法在1 000 ℃下合成30 min所得样品在476 nm激发下的发射光谱,由图可以看出微波法合成样品的发光强于传统固相法。微波加热过程中会产生热效应和非热效应,其发光强度的差异有可能是微波的非热效应导致的。

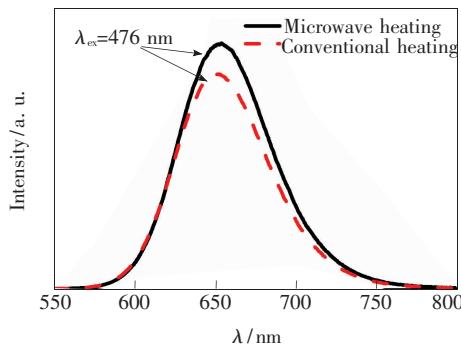


图2 微波法和传统固相法在相同温度下制备样品的发光强度

Fig. 2 PL intensity of the samples prepared with microwave heating and conventional heating at the same temperature

3.2 微波功率对材料相纯度的影响

图3为不同微波功率下所得样品的X射线衍射(XRD)谱。与标准粉末的衍射卡片对比,0.9 kW制备的样品,基质中除了含有CaS,还有部分CaSO₄杂相;1.0 kW和1.1 kW合成条件下得到了纯基质相的CaS:Eu²⁺红光发光材料;随着微波功率的增强,在1.2 kW和1.3 kW功率下合成的样品除了包含CaS目标产物外,还监测到了CaO杂质相。

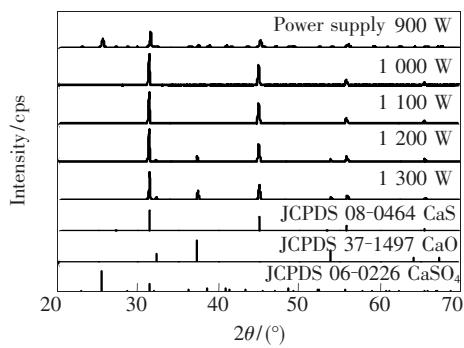
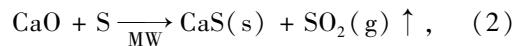
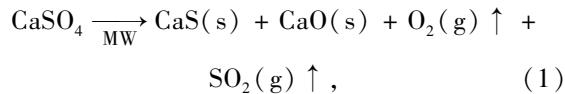


图3 不同微波功率制备样品的XRD谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of samples prepared with various MW power supply

XRD数据表明,加热微波功率的变化对CaS发光材料的物相纯度有着重要的影响,式(1)、

(2)为微波合成CaS的反应方程:



从中可以看到,最终可能有副产物CaO或CaSO₄生成。在微波功率为0.9 kW下所制备样品中含有CaSO₄杂相,说明此时温度过低,CaSO₄未全部分解,所以样品中有残留的CaSO₄;当微波功率在1.0~1.1 kW时,不仅CaSO₄能够全部分解,而且升华硫能够促进产生的CaO全部转化为CaS,合成的样品为纯相;但是当微波功率增加至1.2~1.3 kW时,由于升华硫的升华速率加快,导致参与反应的原料中S不足,使得部分CaO不能转化为CaS,从而使样品中存在CaO杂质相。由此可见,微波功率对材料的相纯度有很大的影响,而相的纯度是影响材料发光性能的最重要因素。从图1可知,在功率为1.1 kW时得到的材料发光最强,说明此时得到的样品的相纯度最高,这与XRD观察到的结果一致。

3.3 微波功率对粒径大小及形貌的影响

图4为不同微波功率下所得样品的漫反射光谱,可以发现样品主要对400~600 nm的可见光有较强吸收,随着微波功率的增加,吸收能力逐渐增强。对比图1发现,在1.3 kW制备的样品吸收能力是最强的。一般而言,对于材料体系相同、材料粒径分布等其他特性相近的发光材料,其发光强度与吸收特性存在线性关系,吸收越强其发光强度也最大。但实际情况并非如此,一个重要的原因可能是不同微波功率制备的样品其颗粒大小和形貌不同,影响了光的吸收和散射能力。当然,杂相的存在很可能影响光在样品中的传播过

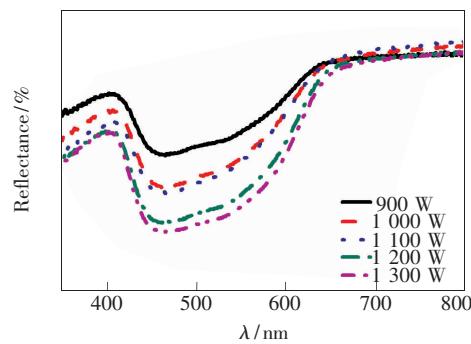


图4 不同微波功率制备样品的漫反射光谱

Fig. 4 Diffuse reflection spectra of samples with various MW power supply

程,特别是在异质颗粒界面处可能耗损了激发光和发射光的部分能量。

图5为不同微波功率制备样品的粒径分布图和部分样品的形貌。图中表明样品粒径主要分布在5~10 μm,但是不同功率合成样品的颗粒大小依然存在着较大的差异性。这与材料在微波场中

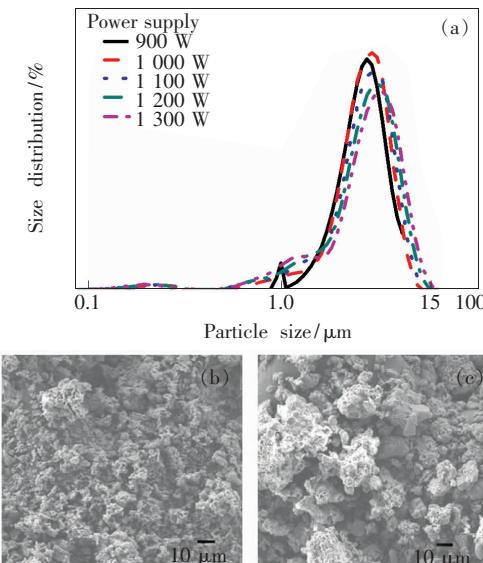


图5 不同微波功率制备样品的粒径分布(a),以及1 100 W(b)和1 300 W(c)功率下制备样品的形貌。

Fig.5 Particle size of the samples with various MW power supply (a), and morphology of the samples as fired by 1 100 W (b) and 1 300 W (c) power supply, respectively.

的升温速率相关。当介质吸收微波能之后,升温速率由式(3)表达:

$$\frac{T - T_0}{t} = \frac{0.566 \times 10^{-10} \varepsilon_{\text{eff}}'' f E^2}{\rho C_p}, \quad (3)$$

式中, ρ 为介质的密度, C_p 为介质的比热, f 为微波频率, $\varepsilon_{\text{eff}}''$ 为介质的有效损耗因子, E 是被加热材料内部的电场强度。由式(3)可知,当微波频率不变时,升温速率与材料的介电损耗因子 $\varepsilon_{\text{eff}}''$ 和电场强度 E^2 成正比。在微波场中, E 和微波功率是紧密联系的,所以在特定的功率下,特定的电磁场、特定的损耗因子以及介质对微波能的吸收能力决定了晶体特定的生长能力。另外,不同功率制备样品的形貌依然也存在着差异性,如图5(b)、(c)的扫描电镜图像所示,1.1 kW制备样品的颗粒较小,颗粒分布较均匀;1.3 kW制备的样品颗粒偏大,团聚现象较明显,这也是导致样品吸收能力较强的一个重要原因。

4 结 论

采用高温微波法,通过输入功率的控制,也就是调整物料的介电性质及其加热制度,能够获得纯相的CaS: Eu²⁺红色发光材料。在本实验条件下的1.1 kW微波功率时合成的CaS: Eu²⁺红色发光材料具有相纯度高、发光强度大、颗粒尺寸较小且分布均匀的优点。实验结果表明,高温微波法不仅可以节能,而且在纯基质相以及颗粒大小、形貌的控制方面具有明显的优越性。

参 考 文 献:

- [1] Uheda K, Hirosaki N, Yamamoto Y, et al. Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃: Eu²⁺, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9:22-25.
- [2] Dai J, Ji Y, Xu C X, et al. White light emission from CdTe quantum dots decorated n-ZnO nanorods/p-GaN light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(6):063112-1-3.
- [3] Singh V, Zhu J J, Rao T K G, et al. Luminescence and ESR studies of CaS: Dy phosphor [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, 22(12):3182-3185.
- [4] Liu Y P, Chen Z Y, Fan Y W, et al. The study on optically stimulated luminescence dosimeter based on the SrS: Eu, Sm and CaS: Eu, Sm [J]. *Chin. Phys. B*, 2008, 17(8):3156-3162.
- [5] Chen Z J, Tian D B. Electronic and optical properties of pure and Ce³⁺-doped CaS single crystals: A first-principles prediction [J]. *Chin. Phys. B*, 2010, 19(11):117103-1-5.
- [6] Guo C, Huang D, Su Q. Methods to improve the fluorescence intensity of CaS: Eu²⁺ red-emitting phosphor for white LED [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, 130:189-193.
- [7] Lian S X, Rong C, Yin D, et al. Enhancing solar energy conversion efficiency: A tunable dual-excitation dual-emission phosphors and time-dependent density functional theory study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113:6298-6302.

- [8] Lian S X, Li C Z, Mao X H, et al. On application of converting green to red of CaS: Eu in agriculture [J]. Chin. Rare-Earths (稀土), 2002, 22(3):37-40 (in Chinese).
- [9] Lian S X, Mao X H, Wu Z G. Process optimization and application principle of rare earth inorganic luminescent material CaS: Eu, Cl in farm film [J]. Chin. Rare-Earths (稀土), 1996, 17(3):27-31 (in Chinese).
- [10] Lian S X, Mao X H, Wu Z G. Photoluminescence and application of CaS: Cu⁺, Eu²⁺ [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 1997, 18(2):166-173 (in Chinese).
- [11] Guo C, Chu B, Wu M, et al. Oxide coating for alkaline earth sulfide based phosphor [J]. J. Lumin. , 2003, 105:121-126.
- [12] Yoo S H, Kim C K. Changes in the moisture stability of CaS: Eu²⁺ phosphors with surface coating methods [J]. Macromol. Res. , 2009, 17:907-911.
- [13] Guo C, Chu B, Su Q. Improving the stability of alkaline earth sulfide-based phosphors [J]. Appl. Surf. Sci. , 2004, 225:198-203.
- [14] Avci N, Musschoot J, Smet P F, et al. Microencapsulation of moisture-sensitive CaS: Eu²⁺ particles with aluminum oxide [J]. J. Electrochem. Soc. , 2009, 156:J333-J337.
- [15] Lin J, Huang Y, Bando Y, et al. BN tubular layer-sheathed CaS: Eu²⁺ nanowires as stable red-light-emitting nano-phosphors [J]. Chem. Commun. , 2009, 43:6631-6633.
- [16] Patil M, Lawangar R. Thermoluminescence of CaS: Ag, Dy phosphors [J]. Mater. Res. Bull. , 1981, 16:109-116.
- [17] Rao R. The preparation and thermoluminescence of alkaline earth sulphide phosphors [J]. J. Mater. Sci. , 1986, 21:3357-3386.
- [18] Pham-Thi M, Ravaux G. Calcium sulfide phosphors prepared by the flux method I: Growth parameters and luminescent efficiency [J]. J. Electrochem. Soc. , 1991, 138:1103-1106.
- [19] Wauters D, Poelman D, Van Meirhaeghe R, et al. Photoluminescent, electroluminescent and structural properties of CaS: Cu and CaS: Cu, Ag thin films [J]. J. Phys. : Condens. Mater. , 2000, 12(16):3901-3905.
- [20] Wachtel A. CaS: Cu, Eu electroluminescent phosphors [J]. J. Electrochem. Soc. , 1960, 107:199-206.
- [21] Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis [J]. Nanoscale , 2010, 2:1358-1374.
- [22] Cao L S, Lu Q F, Wang L C, et al. Microwave-induced small size effect of (Ba, Sr)₃MgSi₂O₈: 0.06Eu²⁺, 0.1Mn²⁺ phosphor for 660 nm-featured bio-lighting [J]. Ceram. Int. , 2013, 39:7717-7720.
- [23] Wang L C, Lu Q F, Li J, et al. Effect of microwave on energy transfer of Mn²⁺ 660 nm-emitting in (Ba, Sr)₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2013, 34(8):976-981 (in Chinese).
- [24] Zhang M S, Zang L N, Yan C H. Rapid synthesis of phosphor CaS: Mn²⁺, Eu²⁺ with submicro-scale in microwave field [J]. J. Inorg. Mater. , 2000, 15:791-796.



张长江(1961-),男,江西潘阳人,高级工程师,1982年于江西师范大学获得学士学位,主要从事玻璃深加工、生态转光玻璃和稀土发光材料方面的研究。

E-mail: Z07936701236@163.com



马健(1986-),男,山西朔州人,2014年于天津理工大学获硕士学位,主要从事半导体与稀土发光材料及器件的研究。

E-mail: majian19860514@126.com



王达健(1963-),男,四川内江人,教授,1997年于昆明理工大学获得博士学位,主要从事半导体与稀土发光材料及器件的研究。

E-mail: djwang@tjut.edu.cn