

文章编号: 0253-2239(2003)05-0604-05

微波合成的纳米球形 CaS:Ag⁺ 荧光体的荧光光谱*

李君君^{1,2} 张迈生^{* * 1,2} 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,快速合成了 CaS:Ag⁺ 荧光体,用 X 射线粉末衍射(XRD)分析证实了它们是立方晶相。测定了它们的激发光谱和发射光谱,发现其发射峰位于 372 nm、450 nm 和 577 nm,分别是由 Ag⁺Ca-V_S²⁺ 中心的 Ag⁺ 离子、间隙 Ag⁺ 离子、Ag⁺Ca 的 Ag⁺ 离子和 CaS 基质自激活产生的,随着 Ag⁺ 的掺杂浓度和助熔剂的改变,Ag⁺ 离子的几个发光中心互相转化,荧光体发出不同颜色的荧光。用扫描电镜(SEM)观察了它们的晶体形貌和尺寸大小,结果表明 CaS:Ag⁺ 荧光体的晶体形貌都是球形的,但其粒径和晶体的分散性受 Ag⁺ 的掺杂浓度和助熔剂的影响,出现了纳米晶(7~100 nm)和亚微米晶(125~300 nm)。

关键词: 微波合成; CaS:Ag⁺; 纳米; 球形; 激发光谱; 发射光谱

中图分类号: O482.3 文献标识码: A

1 引 言

Ag⁺ 离子是一种重要的激活剂,它具有 4d¹⁰ 电子组态,基态是¹S₀。随着合成条件、Ag⁺ 掺杂浓度、发光材料基质类型及激发条件的变化,Ag⁺ 占据不同的发光中心,当它被激发到 4d⁹5s 后,会出现几个不同颜色的发射带。这种现象很早就被观察到并被应用于实际生产中。例如:将 Ag⁺ 掺入到 ZnS 基质中,可发出浅蓝色、蓝色、黄色或红色的荧光;掺入到 ZnS·CdS 基质中,可得到具有绿色、黄绿色、黄色或红色发光的荧光体;掺入到 ZnSe 基质中,可发出蓝光、绿光或红光。它们分别用作彩色电视显像管的蓝色和绿色发光材料、夜视仪的阴极射线发光材料和飞点扫描管的 X 射线发光材料等^[1,2]。我们尝试将 Ag⁺ 掺入硫化钙基质中获得了一种新的荧光材料。

硫化钙(CaS)是最佳发光基质材料之一^[3],我们通过掺入不同的无机离子,已用微波合成法制备了一类高效、多色的光致发光材料^[4~9]。微波合成法与高温固相反应法相比较,体现出省时、省电、操作简单、快速清洁、可大幅提高掺杂浓度及掺杂的均匀性等优势,我们在研究中发现当荧光体出现球形晶粒和颗粒分散性好以及晶体粒径趋于纳米级时,

都会使其荧光强度显著增强^[4~8]。在本文中,我们成功地用微波法快速合成了分散性较好的纳米级的规则球形的 CaS:Ag⁺ 荧光体,并发现随着 Ag⁺ 浓度或助熔剂改变,它可得到不同波长的发射带。

2 实 验

2.1 CaS:Ag⁺ 的微波快速合成

合成磷光体所用的 CaCO₃、升华硫、助熔剂(Na₂C₂O₄、K₂C₂O₄·H₂O 和 NH₄Cl)及 AgNO₃ 的纯度均为分析纯,先将 AgNO₃ 溶于水,配成 0.03 mol/L 的溶液,以摩尔比为 1:2 称取 CaCO₃ 和升华硫,添加少量助熔剂,掺入相应摩尔比 AgNO₃ 溶液,再放进烘箱中低温烘干,冷却后研磨均匀,放入坩埚,覆盖上微波吸收介质,用格兰仕 WD900L23-2 微波炉加热 20~30 min,即得样品。

2.2 分析测试

分别采用日本岛津 XD-3AX 粉末衍射仪和 F4500 型荧光分光光度计进行晶体结构和荧光光谱分析;用 AMRAY-1910FE 型扫描电镜观察晶体形貌及颗粒尺寸。

3 实验结果与讨论

3.1 CaS:Ag⁺ 荧光体的 X 射线衍射图分析

图1是微波快速合成 CaS:Ag⁺ 的 X 射线衍射图,试样 *d* 值及相对强度的变化趋势与 CaS(JCPDS

* 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课题。

* * 联系人。E-mail: cc01@zsu.edu.cn

收稿日期:2001-10-29;收到修改稿日期:2002-02-15

8-464)的 X 射线衍射数据值基本一致,说明制得的 CaS 基质纯度较高,属立方晶相,而且少量的激活剂

Ag⁺ 的掺入并没有改变基质的原来晶型,由此可知, CaS:Ag⁺ 仍属立方晶相。

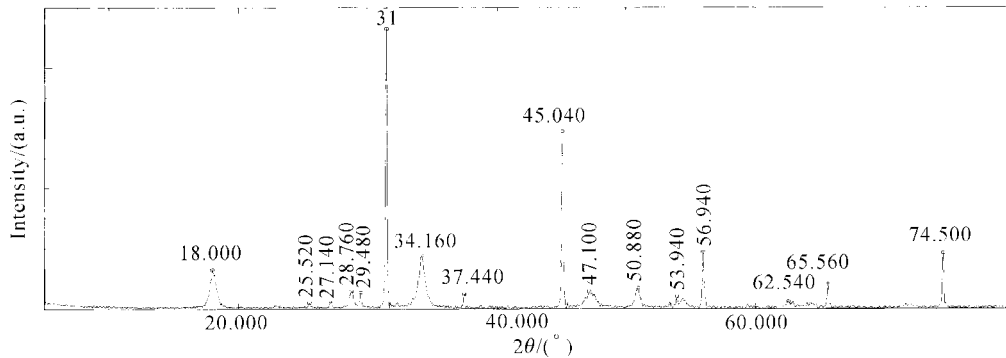


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of CaS:Ag⁺ powder sample

3.2 不同 Ag⁺ 掺杂浓度对 CaS:Ag⁺ 荧光光谱的影响

图2是以 Na₂C₂O₄ 为助熔剂,Ag⁺ 离子摩尔分数分别是 0.0004、0.0008、0.0010、0.0012 的 CaS:Ag⁺ 的荧光光谱。由图 2(a)可知,在 450 nm 的监测下,CaS:Ag⁺ 的激发峰位于 273 nm 附近,是由 Ag⁺ 的 4d¹⁰(¹S₀)→4d⁹5s(³D₁)跃迁引起的,随着 Ag⁺ 浓度的增大,峰值稍稍向长波方向移动。当 Ag⁺ 浓度增大到 0.0012 时,在 292 nm 处还出现另一个峰,是由 Ag⁺ 的 4d¹⁰(¹S₀)→4d⁹5s(³D₂)跃迁引起的^[9]。

由图 2(b)可知,随着 Ag⁺ 浓度的变化,CaS:Ag⁺ 的发射峰的强度不显示一般的浓度猝灭机理,

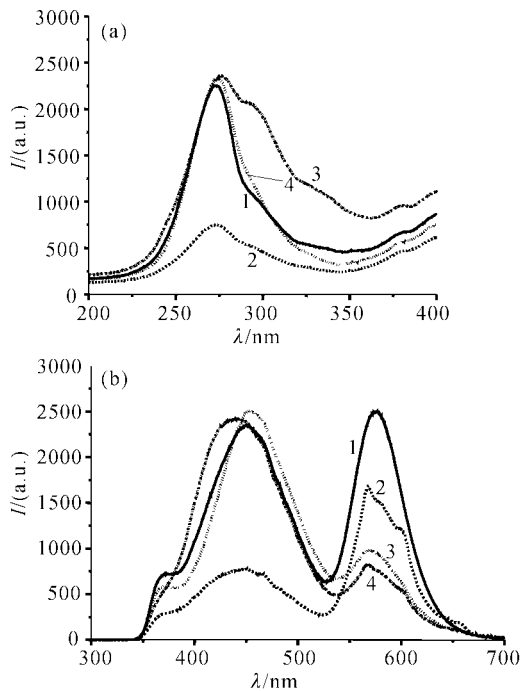


Fig. 2 The fluorescent spectra of CaS:Ag⁻ in different concentrations of Ag⁻ ion. (a) Excitation spectra; (b) Emission spectra

而是变化比较复杂,是由不同发光中心的 Ag⁺ 离子引起的。在 273 nm 的监测下,发射光谱中有三个发射峰,它们分别是 372 nm、450 nm 及 577 nm。其中 372 nm 峰是由 Ag'_{Ca}-V²⁺ 中心的 Ag⁺ 离子发射产生的,即由于纯 CaS 基质中存在 V²⁺ 空位,Ag⁺ 在靠近 V²⁺ 空位取代 Ca²⁺ 离子时,引起 4d¹⁰ 电子云发生很大的形变,电子激励到高能级的亚稳基态,因而发出紫光,属于 Ag⁺ 离子的 4d⁹5s(³D₁)→4d¹⁰(¹S₀)跃迁发射。该峰随着 Ag⁺ 浓度的增大先减弱后增强,在 Ag⁺ 的浓度为 0.0012 时完全消失,当 Ag⁺ 的浓度为 0.0004 时最强。450 nm 发射峰是由间隙 Ag⁺ 离子形成双离子复合荧光中心造成的,它是由两个 Ag⁺ 共占一个由 S²⁻ 堆积而成的空隙之中,是 Ag⁺ 离子的 4d⁹5s(³D₂)→4d¹⁰(¹S₀)跃迁发射。随着 Ag⁺ 浓度的增加,它的峰位出现向短波移动的趋势,峰的强度变化不大(除 Ag⁺ 的浓度为 0.0008 外)。577 nm 是由 Ag'_{Ca} 和 CaS 基质自激活产生的,此时一个 Ag⁺ 离子取代一个 Ca²⁺ 位置,属于 4d⁹5s(³D₃)→4d¹⁰(¹S₀)跃迁发射^[11]。此峰随着 Ag⁺ 浓度的增加,峰位向短波移动了 9 nm,峰强减弱,Ag⁺ 最佳浓度是 0.0004。综上所述,Ag⁺ 由于占据的发光中心不同,它的 4d¹⁰ 电子云的形变程度不同,电子被激励到不同能级的亚稳基态,从而发出不同颜色的荧光。比较图 2(b)的曲线 1~4,得到它们的 I_{blue}/I_{yellow}(发射峰 450 nm 与 577 nm 的荧光强度之比)比值分别是 0.94、0.46、2.57、2.93。由此可见,在较低的 Ag⁺ 浓度时,Ag⁺ 离子占据 Ag'_{Ca} 发光中心的几率较大。例如:当 Ag⁺ 浓度为 0.0004 时,荧光体发出几乎强度相同的蓝光和黄光;随着 Ag⁺ 浓度的增大,Ag⁺ 离子由 Ag'_{Ca} 发光中心向间隙 Ag⁺ 发光中心转化,导致当 Ag⁺ 浓度为 0.0012,蓝光的成分最高。

与 ZnS:Ag^+ 相似,改变 Ag^+ 的不同含量, CaS:Ag^+ 也可得到不同发射波长的荧光体^[1,10]。

3.3 不同助熔剂对 CaS:Ag^+ 荧光光谱的影响

在微波场作用下,分别采用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 三种不同助熔剂,固定 Ag^+ 离子的掺杂浓度为 0.0004,快速合成 $\text{CaS:Ag}_{0.04}^+$ 荧光体。由图 3(a)和表 1 可知,以各自的发射主峰为监测波长,三种助熔剂的 CaS:Ag^+ 的激发峰都位于 274 nm 附近,且随着助熔剂的阳离子半径增大,激发峰位置向长波方向移动,但当助熔剂为 NH_4Cl 时,在 361 nm 还有一个小峰,是由 Ag^+ 的 $4d^{10}(^1S_0) \rightarrow 4d^95s(^3D_3)$ 跃迁引起的。

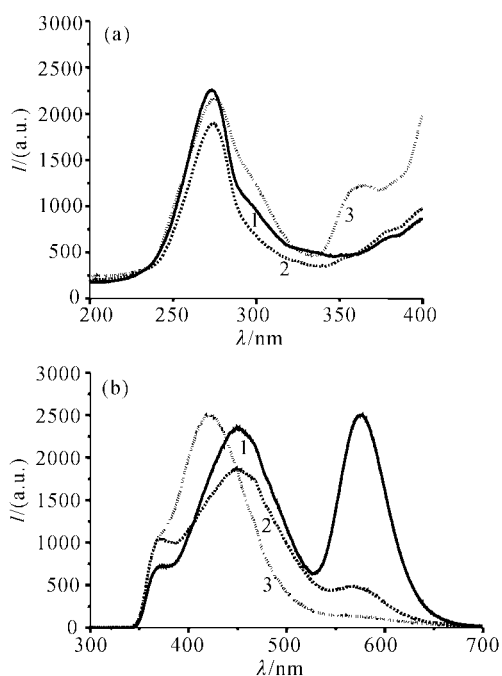


Fig. 3 The influence of fluorescent spectra of CaS:Ag^+ with different fluxes. (a) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (2) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (3) NH_3Cl . (a) Excitation spectra; (b) Emission spectra

由图 3(b)和表 1 可知,以 273 nm 作为监测波长,采用三种不同助熔剂制备的荧光体的发射光谱带范围都是位于 340~700 nm,但峰型和峰值却有很大的差别:当助熔剂用 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时,577 nm 附近的峰值大大下降,而 371 nm 的峰高明显增强,同时 450 nm 左右的峰成为宽带主峰并发生蓝移;当助熔剂为 NH_4Cl 时,577 nm 左右的峰完全消失,伴随着 371 nm 峰变得很不明显,成为一个肩峰,且在 450 nm 左右的峰显著向短波移动了 25 nm 左右。这是由于助熔剂的

阳离子大小不同,电子能被激发到不同能级的亚稳基态。随着助熔剂的阳离子半径增大(如 K^+), Ag^+ 的电子云形变程度加强, Ag^+ 离子由 Ag'_{Ca} 发光中心向间隙 Ag^+ 发光中心转化,黄色发射峰减弱;当助熔剂为 NH_4Cl 时,577 nm 左右的峰完全消失,说明 Ag^+ 离子由 Ag'_{Ca} 发光中心完全向间隙 Ag^+ 发光中心转化,同时发生了基质 $\rightarrow\text{Ag}^+$ 的能量传递作用,此时处于间隙 Ag^+ 发光中心的 Ag^+ 的 $4d^{10}$ 的电子云形变进一步加大,从而蓝色峰的位置向短波移到 424 nm^[2,5,9~13]。综上所述,固定 Ag^+ 离子的掺杂浓度为 0.0004,使用不同的助熔剂,也可得到不同荧光颜色的 CaS:Ag^+ 荧光体,如要提高 570 nm 左右的黄色发射,应优先选择 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为助熔剂,若想得到较纯的 420 nm 附近的蓝光发射,最佳助熔剂则是 NH_4Cl 。

Table 1 The fluorescent spectra data of $\text{CaS:Ag}_{0.04}^+$ samples in different fluxes

Fluxes	Excitation spectra /nm	Emission spectra /nm ($\lambda_{\text{ex}}=273$ nm)
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	273 ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm)	374,450(max), 577(max)
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	274 ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm)	372,449 (max),570
NH_4Cl	275 ($\lambda_{\text{ex}}=422$ nm)	424

3.4 不同助熔剂和 Ag^+ 浓度对晶体形貌及粒径的影响

从图 4(a)~图 4(c)可以看出,不同助熔剂对 $\text{CaS:Ag}_{0.04}^+$ 荧光体晶粒的大小和分散性影响较大,但对晶体的形貌影响不大,它们都是球形。以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为助熔剂时,可得到粒径在 80 nm 左右的大小均匀的纳米球形微粒,但其团聚现象较严重,由于 r_{Ag^+} (Ag^+ 的离子半径)(0.113 nm)大于 $r_{\text{Ca}^{2+}}$ (0.104 nm),当 Ag^+ 取代 Ca^{2+} 时,会使 CaS 晶体结构因膨胀而变形,加入离子半径小于 Ca^{2+} 的 Na^+ ($r_{\text{Na}^+}=0.098$ nm)后,这种变形得以减弱,因而微粒的尺寸很小,另一方面,由于纳米粒子的表面量子效应大,其表面能大,因此粒子倾向于团聚;用 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作助熔剂时,颗粒尺寸增大到亚微米级(~200 nm),但大小趋于均匀,沿平面方向,球形粒子相互聚集成小圆环,小圆环又相互聚集成大圆环。由于 K^+ ($r_{\text{K}^+}=0.133$ nm)的掺入进一步加大了 CaS 晶体结构的变形,使得微粒的粒径增大,表面量子效应减弱,团聚现象减弱;当助熔剂为 NH_4Cl 时[如图 4(d)],在扫描电镜下已能清晰地看

到规则的球形晶粒,它们由一种亚微米粒子 (~300 nm)和大约五种大小不同的纳米粒子 (~75 nm、~40 nm、~30 nm、15 nm和~7 nm)组成的,其中亚微米粒子稍有团聚,但纳米粒子分散性

很好。这是由于 NH₄Cl 在反应中受热完全分解,放出大量气体,加速了微粒的扩散运动,导致颗粒尺寸变小且十分分散。由此可见,随着助熔剂阳离子的半径增大,其分散性增强,最大晶粒的粒径增大。

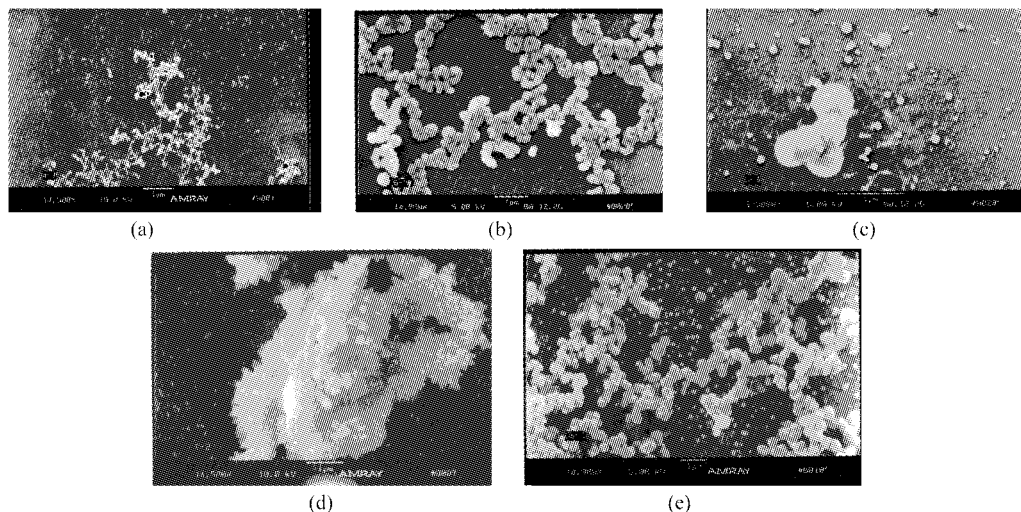


Fig. 4 The SEM photograph of CaS:Ag⁺ phosphors with different fluxes and different concentrations of Ag⁺ ion. (a) Na₂C₂O₄, 0.0004; (b) K₂C₂O₄, 0.0004; (c) NH₄Cl, 0.0004; (d) Na₂C₂O₄, 0.0008; (e) Na₂C₂O₄, 0.12

由图 4(a)、图 4(d)、图 4(e)可知,不同 Ag⁺ 掺杂浓度也是对微粒的尺寸大小和分散性有影响,而对晶体的形貌无影响。以 Na₂C₂O₄ 为助熔剂,CaS:Ag_{0.08}⁺ 荧光体与 CaS:Ag_{0.04}⁺ 荧光体相比,团聚现象更加严重,但在团聚体的表面也可以看出粒径为约 200 nm 的球形粒子;而 CaS:Ag_{0.12}⁺ 荧光体则是由两种粒径大小不同的亚微米晶 (~250 nm 和 ~125 nm)组成的,它们的晶粒形貌都是十分规则的球形,晶粒尺寸大小也相当均匀,其中大球相互堆积成蜂窝状,小球均匀地分散在大球组成的蜂窝空隙中。结果还表明:CaS:Ag_{0.04}⁺ 粉末的晶粒最小, CaS:Ag_{0.08}⁺ 荧光体的分散性最差。CaS:Ag_{0.12}⁺ 的大晶粒尺寸最大,小晶粒的分散性最好。

由于球形晶粒比任何其它形状的晶粒的比表面积都大,最容易吸收外来的激发光,而同时对自身发出的发射光在各个方向的反射作用也最强,因而球形晶粒最有利于荧光强度的增强。另一方面,当晶粒的大小从大变小趋于纳米级时,且同时分散性增强时,晶粒的比表面积增大,更有利于光的吸收^[4,8]。从而可以推断,微波合成的分散均匀的亚微米及纳米球形 CaS:Ag⁺ 荧光体是一种非常优良的荧光材料。

对照图 2(b)、图 3(b)和图 4,我们还可看出荧光体的晶粒分散性越好, $I_{\text{blue}}/I_{\text{yellow}}$ 比值越大。在改变 Ag⁺ 离子浓度时,CaS:Ag_{0.08}⁺ 晶体的分散性最差,

则它的 $I_{\text{blue}}/I_{\text{yellow}}$ 比值最小;CaS:Ag_{0.12}⁺ 的粒子分散性最好,则它的 $I_{\text{blue}}/I_{\text{yellow}}$ 比值最大。同样的道理,使用不同的助熔剂时,以 NH₄Cl 作助熔剂,荧光体颗粒的分散性最好,所以它能发射出纯度很高的蓝光。由此也可说明:荧光粉的晶粒分散性好,有利于 Ag⁺ 占据间隙 Ag⁺ 发光中心。

结论 用微波快速合成的 CaS:Ag⁺ 荧光体,其发射光谱位于 ~273 nm、~450 nm 和 ~576 nm 的 Ag⁺, 分别是由 Ag'_{Ca}-V₃²⁺ 中心的 Ag⁺、间隙 Ag⁺ 和 Ag'_{Ca} 三种不同的发光中心引起的。研究表明,随着 Ag⁺ 离子浓度和助熔剂的改变,这三种发光中心可发生转化,表现在发出不同颜色的荧光。对 CaS:Ag⁺ 荧光体晶体形貌及粒径的分析结果显示:荧光体是粒径为 7~300 nm 的球形纳米晶和亚微米晶,而且晶粒分散性越好, $I_{\text{blue}}/I_{\text{yellow}}$ 比值越大。

参 考 文 献

- 1 Kazanjn O H, Maerkefusijden JI Я *et al.*. *Inorganic Luminescence Materials* (无机发光材料). Transl. Ding Qingxiu, Liu Hongkai. Beijing: Science Industry Press, 1980. 149~182 (in Chinese)
- 2 Ivanova G N, Kasiyan V A, Nedeoglo N D *et al.*. Photoluminescence of ZnSe:Ag single crystals. *J. Luminescence*, 1999, **82**(4):277~283
- 3 Xu Guangxian. *Rare Earths*, Vol. 2 (稀土, 下). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 144~145 (in Chinese)

- 4 Zhang Maisheng, Li Junjun. Rapid synthesis and fluorescent spectra of phosphor CaS:Eu²⁺ in a microwave field. *Spectroscopy and Spectra Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, **21**(3):304~307 (in Chinese)
- 5 Zhang Maisheng, Yang Yansheng, Zhang Jianhui. Synthesis of CaS:Cu⁺ photoluminescence material by microwave radiation method and luminescence properties. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni* (中山大学学报), 1999, **38**(Suppl.):42~45 (in Chinese)
- 6 Zhang Maisheng. Rapid synthesis of submicrometer-sized red phosphor CaS:Cu⁺, Eu²⁺ in a microwave field. *J. Rare Metals*, 2000, **19**(4):230~236
- 7 Zhang Maisheng, Zang Lina. Rapid synthesis of the near-spherical phosphor CaS:Sm³⁺ with submicron-scale in microwave field and its fluorescent properties. *Chinese J. Rare Metals* (稀有金属), 2000, **24**(6):410~414 (in Chinese)
- 8 Zhang Maisheng, Liu Weibiao, Zang Lina. CaS:Sb³⁺ phosphors with submicroscale synthesized by microwave radiation method and the fluorescent properties. *J. Wuhan University* (武汉大学学报), 2000, **46**(Special Issue), 202~203 (in Chinese)
- 9 Zhang Maisheng, Wang Lige, Yang Yansheng. SrS:Bi³⁺, Cu^I phosphors quick-synthesized by microwave radiation method and their photoluminescence properties. *J. Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报), 2000, **6**(2):95~100 (in Chinese)
- 10 Yu Xiancn. *Practical Luminescence Materials and Mechanism of Photoluminescence* (实用发光材料与光致发光机理). Beijing: Chinese Light Industry Press, 1997. 157~161 (in Chinese)
- 11 Zhang Zhongyi, Su Qiang, Lu Yuhua. Preparation and luminescence properties of CaS:Cu^I phosphors. *Chinese J. Luminescence* (发光学报), 1991, **12**(4):312~317 (in Chinese)
- 12 Evans D R, Sun Sey-Shing, Dennis W M. Thermoluminescence and thermal quenching measurements in SrS:Cu. *J. Luminescence*, 1999, **83**~**84** (Chapter 8): 453~456
- 13 Madhusoodanan U, Jose M T, Tonita A *et al.*. A new thermostimulated luminescence phosphor based on CaSO₄:Ag, Tm for applications in radiation dosimetry. *J. Luminescence*, 1999, **82**(3):221~232

The Fluorescent Spectra of the Spherical CaS:Ag⁺ Phosphor with Nano-Scale Synthesized Microwave Radiation Method

Li Junjun^{1,2} Zhang Maisheng^{1,2} Yan Chunhua²

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(2 State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, 100083 Beijing)

(Received 29 October 2001; revised 15 February 2002)

Abstract: The fluorescent spectra of the phosphors CaS:Ag⁺ prepared rapidly by microwave radiation method are studied. The XRD analysis shows that the structure of the phosphors belongs to cubic system. The SEM photographs show that all the CaS:Ag⁺ phosphors possess spherical shapes, but the effect of different fluxes and silver concentrations on crystal size and distribution is different, they are nano-scale (7~100 nm) and submicron-scale (125~300 nm) crystallines. The excitation and emission spectra of the phosphors CaS:Ag⁺ are measured and explained. In emission spectra, three peaks located at 372 nm, 450 nm and 577 nm have been observed, respectively. With different fluxes and with different silver concentrations, the emission spectra of CaS:Ag⁺ phosphors change complicatedly. The peak of 372 nm is produced by Ag_{Ca}^I-V_S²⁺ centers. The peak of 450 nm migrates to shorter wavelength with the increase of silver concentrations. It is caused by interstitial Ag⁺ ions. The peak of 577 nm is quenched by increase of silver concentrations. It is produced by substitutive Ag⁺ ions and fundamental emission of CaS. In addition, the good distribution of crystal attributes to the increase of $I_{\text{blue}}/I_{\text{yellow}}$. During the preparation of CaS:Ag⁺ in microwave field, three colors powders have been obtained. They are white powder, light gray and brown. The quantitative analysis based on their XRD experimental data shows that the microwave reaction mechanism is that the diffusions of ions in the microwave field are enhanced.

Key words: microwave synthesis; CaS:Ag⁺; nano-scale; spherical; excitation spectrum; emission spectrum