

制备 XS ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$) 的一种优化工艺

贾 炜 侯 洵 过晓晖 刘 英 程科华

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 710068)

摘 要 本文利用一种新的制备工艺进行了 XS ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$) 基质发光材料的合成; 利用 X-射线衍射等手段进行了反应效率、产物纯度、化学稳定性和材料的结晶学参数等研究。实验结果表明, 该方法比目前广泛采用的工艺具备更多优点。

关键词 AES; 制备工艺; 生产成本

0 引 言

人们很早就认识到硫化钙 (CaS)、硫化锶 (SrS) 等碱土金属硫化物 (AES) 是一类优良的、多功能发光基质材料。这类 II A—VI A 族化合物半导体具有 NaCl—型晶体结构、间接带隙、大的禁带宽度和大的离子半径¹。这些特性决定了对 AES 进行掺杂时有很宽的选择范围和很大的灵活性, 能设计出众多的、特性各异的光电材料。如在 AES 中掺入合适的稀土 (RE) 离子时, 它们能够在 UV~近 IR 的范围内产生各种颜色的光发射。这类光电材料已经在目前几类重要的光电器件上显露出很大的应用潜力: 用 AES: D (D: 掺杂剂) 可以制备出发射白光或多种颜色光的 TFEL (薄膜电致发光) 显示屏, 而且具有亮度高的优点; 可应用在 HDTV (高清晰度电视) 上; 当把 AES: D 应用在辐射照相/剂量测量技术上时, 具有响应时间快、空间分辨率高、动态剂量范围和能量范围大等特点, 而且很容易实现实时成像和图像数字化处理¹。用 AES 发展出的发光涂料具有发光效率高, 无放射性等优点¹。

虽然 AES 作为典型的“Lenard 发光材料”和热离子材料具有很悠久的历史, 但是对这类材料进行的研究工作比较少, 应用更是有限, 这是由于几方面的原因造成的: 1) AES 很难制备; 2) 由传统工艺制备出的 AES 材料化学稳定性差, 容易与空气中的水、二氧化碳等发生作用, 造成偏离化学比, 引起工艺上重复性差、处理困难等问题。AES 走向应用的第一步, 首先是要发展新工艺, 制备出化学性质稳定的优质 AES 基质材料。F. Okamoto 和 K. Kato²将制备稀土硫氧化物的助熔剂方法用来制备 CaS 和 SrS, 比较成功地解决了这一问题。

用 F. Okamoto 和 K. Kato 等人的方法生长出的 CaS、SrS 晶粒大, 化学稳定性得到显著改善, 目前在 CaS 和 SrS 制备中已被广泛采用^{3,4}。但是, 我们在实践中发现他们的配方产生了一些新的问题, 有一定的局限性, 主要表现在: 反应效率和产率低, 成本高, 污染问题严重, 等等。

本文报道了我们在实验中摸索出的一种新的制备 CaS、SrS 等的助熔剂配方, 它保

收稿日期: 1992-07-29

留了 F. Oamoto 等人的方法的优点, 同时克服了其不足, 是一种更适合推广到批量生产中的制备优质 XS (X=Ca, Sr) 的优化工艺。

1 实 验

1.1 样品制备

实验中所采用的化学试剂除硫是化学纯之外, 其余试剂都是分析纯。将钙和锶的硫酸盐或碳酸盐与合适的助熔剂 (如果是制备某种特定的发光粉, 再掺入适量的、特定的掺杂剂) 按事先设计好的配比称量好, 放入球磨机或玛瑙研钵中充分混合均匀, 放入石英坩埚或氧化铝坩埚中, 加盖密封, 送入管式炉或马福炉中; 在炉子中引入氮气或氩气, 形成保护气氛。根据配料多少以及所采用的特定温度 (加热温度可以在 $800 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 或更高的范围内变化), 选取合适的加热时间 (1~24 小时) 进行灼烧; 样品随炉冷却至室温, 取出后用冷的去离子水 (约 0°C) 洗去残余的助熔剂; 用无水乙醇漂洗, 最后在约 100°C 下将样品烘干。

1.2 X 射线衍射

产物成份及晶体类型、晶体常数等用 X 射线衍射进行分析。所用仪器为日本理学 D/max-ra 型 X 射线衍射仪。靶是 Cu/K α , 采用石墨单色器滤波。电压为 45kV, 电流为 80 mA。衍射狭缝 (DS) = 散射狭缝 (SS) = 1° 。接收狭缝 (RS) 为 0.15 mm, 采用步进扫描, 步宽: 0.02° , 预置时间是 0.1 s, 探测器是闪烁计数器 (SCINTILLOMETER), 测量时环境温度为 20°C , 湿度为 68%。

2 结 果

通过多次尝试最后定出最佳配方。将用此配方得到的混合物放入通有 N_2 气、温度为 $950 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的管式炉中煅烧。转化率 η (定义为 CaS 或 SrS 在最后产物中所占的百分比) 随煅烧时间的变化关系 (S-1 样品, 实线) 给出在图 1 中; 图中虚线表示的是利用用 F. Okamoto 等人的配方在相同条件下 (除煅烧时间不同外) 制备的样品 (S-2) 的结果。

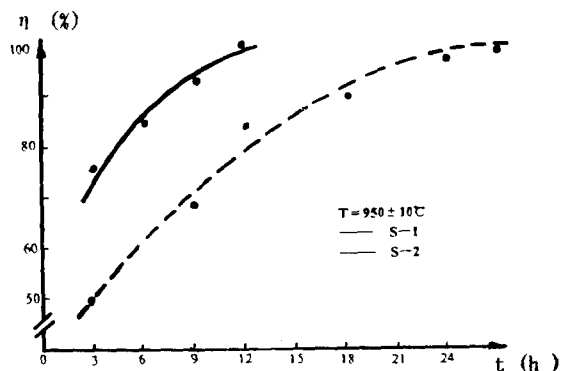


图 1. S-1 样 (实线) 及 S-2 样 (虚线) 转化率随煅烧时间的变化关系

Fig. 1. Sample-1 (solid curve) and Sample-2 (broken curve) The relationship between the conversion efficiency η and the firing time t .

图 2 是 S-1 样品经过在冷水中处理约 90 分钟后测量到的 X 射线衍射图。

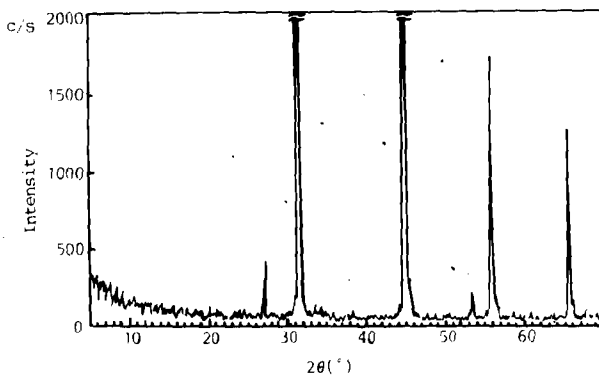


图 2. S-1 样品 X 射线衍射图

Fig. 2. The X-Ray diffraction pattern of Sample-1.

图 3 是 S-2 样品经过与 S-1 相同条件处理后得到的 X 射线衍射图。

S-1 为 CaS, 测得的晶格常数 $a_0 = 0.5695\text{nm}$, 分析计算密度 $D = 2.594$, 空间群为 Fm3m, 与 F.Okamoto 等人的结果符合得很好²。

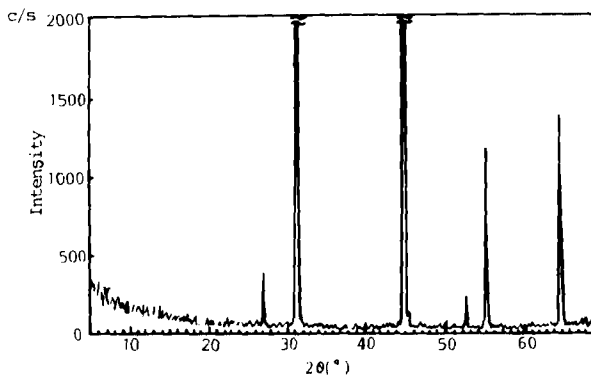


图 3. S-2 样品 X 射线衍射图

Fig. 3. The X-Ray diffraction pattern of Sample-2.

3 讨 论

我们从以下几个方面对我们的配方和 F.Okamoto 等人的配方做一比较:

1) 对图 2 和图 3 结果分析表明, S-1 和 S-2 中 CaS 成份都接近 100% (在仪器检出限范围内未观察到其他成份)。另外, 将 S-1 样在空气中敞开放置两周后重新测量 X 射线衍射图, 未观察到有明显变化。这表明 S-1 和 S-2 两个样品结晶特性、化学稳定性和纯度等方面可以媲美; 测得的晶格常数数据也证明了这一点。

2) 图 1 表明, 在相同的制备条件下, S-1 (实线) 具有更高的转化率, 这意味着利用新的配方可在同等的实验条件下获得更高的反应产额, 从而缩短反应周期, 降低生产成本。另外, 新配方中助熔剂的总用量仅为 F.Okamoto 等人配方中助熔剂总量的

60~70 mol %, 提高了产物/反应物之比, 使生产成本进一步降低。

3) 在 F. Okamoto 等人的配方中, 为了避免在高温过程中硫化物转变为硫酸盐、亚硫酸盐等含氧化合物, 并保证工艺上好的重复性, 反应物中要求有超出化学计量比的过量的硫^{2, 5}, 这在工艺上引起一些新的问题: 如大量的硫蒸气及硫的氧化物挥发出来, 造成环境污染等; 同时该配方下得到的产物异常坚硬, 在与容器分离的过程中常常损坏容器, 结果抬高了生产成本。

而在新配方中, 由于减小了硫的用量, 既减轻了环境污染, 又不容易损坏容器, 延长了容器的寿命; 同时容易将产物与容器分离, 从而也降低了工艺难度。

我们还利用新的配方进行了 SrS 合成, 得到了与 CaS 相似的结果。

综上所述, 利用我们的新配方生长出的 CaS 和 SrS 在结晶特性、化学稳定性、产物的相纯度等方面都可与 F. Okamoto 等人的结果相媲美, 同时, 它具有更高的反应效率, 降低了生产成本, 减轻了环境污染, 延长了容器寿命, 减小了工艺难度, 是一种更适合在大批量生产中应用的优化工艺。

参 考 文 献

- 1 贾炜, 侯洵. 光子学报, 1993, 22(2): 121~125
- 2 Okamoto F, Kate K. J Electrochem Soc, 1983, 130(2): 432~437
- 3 Kim G C, Park H L, Yun S I, Moon B G. J Mater Sci Lett, 1986, 5(2): 359~360
- 4 Pham - Thi M, Raraux G. J Electrochem Soc, 1991, 138(4): 1103~1106
- 5 Lehmann W, Ryan F M. J Electrochem Soc. 1971, 118(3): 477~482

AN OPTIMAL METHOD FOR SYNTHESIS OF QUALITY XS PHOSPHOR HOST MATERIALS

Jia Wei Hou Xun Guo Xiaohui Liu Ying Cheng Kehua

Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, Xi'an 710068

Received date: 1992-07-29

Abstract Properly-doped alkaline-earth sulfides (AES:Ds) are a promising group of versatile phosphor materials for many important optronic and photonic devices, such as HDTV, full-color TFEL panels, and optical information processing elements, etc. One of the key issues to successful practical applications of AES:Ds is to first grow quality XS ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$, etc) base materials. This paper proposes a new method for preparing XS with which CaS and SrS were successfully synthesized. The also given is a study on the reaction efficiency of the new technique; the phase purity, chemical and crystallographic characteristics of the materials tailored with the new method. The experimental results indicate that the newly-developed preparing method is more advantageous over the currently widely used method.

Keywords AES; Synthesis method; Production-Cost



Jia Wei born in 1964 in Xi'an, obtained the B.S. and M.S. degrees from Lanzhou University in 1986 and 1989, respectively. He is presently working in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, toward his Ph. D. degree. His current research work is focused on development of novel optronic and photonic materials and devices, and previous research interests were centered around fabrication of opto-electric conversion devices with amorphous semiconductor materials.