

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

利用 SnO₂:Sb 干凝胶部分升华产物处理 ZnS:Mn 荧光粉

周宏伟 李怀祥* 姜正伟 左相青

(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

摘要: 以 SnCl₂·2H₂O、SbCl₃ 为原料, 通过溶胶-凝胶法制备 SnO₂:Sb 干凝胶. 利用干凝胶氧化过程中的部分升华产物对新制的 ZnS:Mn 荧光粉进行了表面处理. 在固定氧气流量和氧化时间的条件下, 考察了 SnO₂:Sb 干凝胶与 ZnS:Mn 荧光粉的质量比和氧化温度对处理后荧光粉电阻率的影响. 当干凝胶粉与荧光粉的质量比为 3.0, 氧化温度为 500 °C 处理后荧光粉的电阻率明显下降. 对处理后的荧光粉进行了室温光致荧光(PL)光谱、X 射线衍射(XRD)以及透射电镜(TEM)分析. 结果表明对荧光粉进行表面处理没有改变荧光粉的光致发光性质和晶体结构.

关键词: 溶胶-凝胶; 荧光粉; 二氧化锡; 升华

中图分类号: O649

Treatment of ZnS:Mn Phosphors by Partial
Sublimation of SnO₂:Sb Xerogel

ZHOU Hong-Wei LI Huai-Xiang* JIANG Zheng-Wei ZUO Xiang-Qing

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China)

Abstract: SnO₂:Sb xerogel was prepared using the sol-gel technique with SnCl₂·2H₂O and SbCl₃ as the starting materials. Partial sublimation of SnO₂:Sb xerogel during oxidation was utilized to treat the as-prepared ZnS:Mn phosphor. The mass ratio of SnO₂:Sb xerogel to ZnS:Mn phosphors changed from 0.5 to 4.0 and the range of the oxidation temperature was 300–600 °C under the given oxygen flux (0.2 L·min⁻¹) and oxidation duration (30 min). The treated phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), transmittance electron microscopy (TEM), and electrical resistance measurements. The results showed that the conductivity of the treated ZnS:Mn phosphors was obviously improved when the mass ratio of SnO₂:Sb xerogel to ZnS:Mn phosphors and the oxidation temperature were 3.0 and 500 °C, respectively. The photoluminescence characteristics and crystal structure of the treated ZnS:Mn phosphors remained the same as the as-prepared phosphors.

Key Words: Sol-gel; Phosphor; SnO₂; Sublimation

二氧化锡(SnO₂)是一种宽禁带 *n* 型半导体材料, 通过掺杂 F、Sb^[1,2] 等不同元素, 可获得透明导电性薄膜. SnO₂ 薄膜的制备通常采用化学气相沉积^[3]、物理气相沉积^[4]、激光脉冲沉积^[5]、磁控溅射^[6,7] 等方法. 近年来发展起来的溶胶-凝胶技术用于制备 SnO₂ 薄膜获得巨大成功, 该技术有以下优点^[8]: (1) 反应温度低, 反应过程易于控制; (2) 制品的均匀度、纯度高(均匀

性可达分子或原子水平); (3) 化学计量准确, 易于改性, 掺杂的范围宽(包括掺杂的量和种类); (4) 工艺简单, 不需要昂贵的设备. 另外通过溶胶-凝胶技术还可以制备 SnO₂ 纳米粉体, 但以往的研究都围绕产品的结构、性质和应用方面. 我们在制备 SnO₂:Sb 导电粉末过程中发现, 由于干凝胶转化成粉体的氧化过程中出现部分升华现象, 并且升华部分很容易成膜, 该

Received: July 17, 2006; Revised: September 13, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: lihuaixiang@sdu.edu.cn; Tel: +86531-86271517.

国家自然科学基金(60671010)和山东省自然科学基金(Y2002G11)资助项目

薄膜在可见光范围具有良好的透光性.

硫化物场致发射显示(FED)用荧光粉,在电子激发下表面会发生化学反应产生SO₂、H₂S等气体,这些气体可能会使发光器件中毒而降低荧光^[9].为了使荧光粉避免由于表面反应而降解,通常在其表面包覆TaSi₂、MgO、ITO、磷酸盐、SiO₂、ZnO^[10]等物质.

本研究利用 SnO₂:Sb 干凝胶氧化升华现象对 ZnS:Mn 荧光粉进行表面处理,与传统的化学气相沉积或磁控溅射等方法相比,具有设备简单,温度温和以及不破坏被处理样品的内部结构的特点.

1 实验

1.1 样品的制备

参照文献[11]的方法,用分析纯的 SnCl₂·2H₂O、SbCl₃(n_{Sn}:n_{Sb}=10:1)和无水乙醇合成 SnO₂:Sb 溶胶,然后把得到的澄清透明溶胶在室温下陈放一段时间,接着把陈放后的溶胶在120℃烘干,得到SnO₂:Sb干凝胶.

ZnS 粉(荧光纯)和 MnCl₂·4H₂O(分析纯)按照摩尔比 100:1.5 在研钵中研磨混匀,然后加水调成糊状,烘干后再研磨,最后在 860℃氮气气氛下热处理 2 h,经过选粉即可得到 ZnS:Mn 黄色荧光粉.

将 SnO₂:Sb 干凝胶研磨后放入管式石英炉作为升华源,以石英片和实验室新制备的黄色荧光粉 ZnS:Mn 为沉积目标,通高纯氧气(0.2 L·min⁻¹)氧化 30 min,必要时旋转样品以使涂层均匀.

1.2 样品的表征

用北京普析通用仪器公司TU-1901双光束紫外可见分光光度计测量石英衬底上升华薄膜的透光率,相同厚度的石英片作参比,测量范围200–800 nm.

将 0.1 g 不同包覆条件和热处理温度下所得到的包覆荧光粉装入电阻率测量盒中,在一定的压力下压块,室温下用数字万用表(深圳市胜利高电子科技有限公司 VC9800 系列数字万用表)测其电阻值,再按下式来计算粉体的电阻率: $\rho_s = R_s \times A/L$, 式中 ρ_s (Ω·cm)是荧光粉的电阻率, R_s (Ω)是荧光粉电阻的测量值, A (cm²)、 L (cm)分别是测量盒中荧光粉压块后的横截面积和厚度.

用德国产 Bruker-X8 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行结构分析, Cu靶, K_α为射线源,入射射线波长 $\lambda=0.15406$ nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA.用英国爱丁堡稳态/瞬态荧光仪(仪器型号: FLS 920)测试沉积前后荧光粉的室温激发和发射

光谱.

2 结果与讨论

2.1 SnO₂:Sb 干凝胶升华沉积薄膜的透光性质

将 SnO₂:Sb 干凝胶放入通有氧气的管式石英炉中氧化时,随着温度的升高会观察到明显的凝胶的部分升华现象.如果把升华产物沉积到透明底片上,会得到一种透明薄膜.图 1 是石英基片距升华源(0.8 g 干凝胶)10 cm, 500℃沉积 1 h 得到的薄膜的透射光谱.从图中可以清楚地看到,薄膜在可见光区(400–800 nm)的平均透过率大于 80%,在 ZnS:Mn 荧光粉的发光位置(583 nm)透过率更是高达 90%,因此选定上述工艺处理 ZnS:Mn 荧光粉,不会导致其发光强度显著下降.

2.2 包覆前后 ZnS:Mn 荧光粉的荧光性质

图 2 曲线 A 是新制备的 ZnS:Mn 荧光粉室温激发光谱,其激发峰位在 343 nm,并以此选为发射光谱测量的激发波长.曲线 B 是相应荧光粉的室温光致发射光谱,主峰在 583 nm,黄色荧光.曲线 C 是经过 SnO₂:Sb 干凝胶 500℃升华处理 30 min 后 ZnS:Mn 荧光粉的室温光致发射光谱.从图中可以看出,经过处理后的荧光粉发光位置基本没有改变,只是发光强度略微减弱,可能是由于沉积层对光线的反射、散射和吸收等作用,影响入射线紫外光(343 nm)的强度.总起来看,上述处理后的荧光粉仍然具有良好的光致荧光性能.

2.3 荧光粉的电阻率

图 3 是改变 SnO₂:Sb 干凝胶粉与 ZnS:Mn 的质量比值,然后在氧气气氛 500℃下进行升华沉积 30 min,所得到的荧光粉电阻率.随着干凝胶质量比的

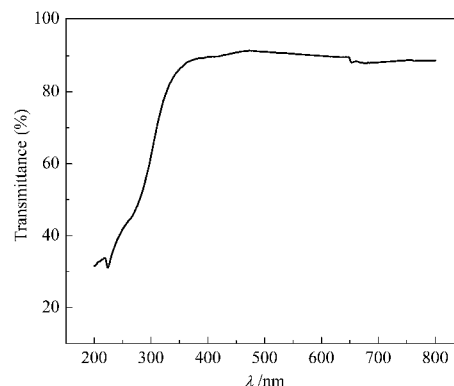


图 1 升华沉积在石英基底上薄膜的紫外可见透射光谱
Fig.1 UV-Vis transmittance spectrum of the film deposited on quartz substrate

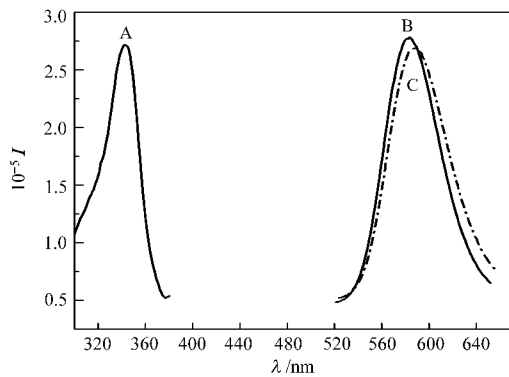


图2 ZnS:Mn 荧光粉的室温激发与发射光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of ZnS:Mn phosphors at room temperature

- (A) excitation spectrum of un-coated phosphors;
- (B) emission spectrum of un-coated phosphors;
- (C) emission spectra of SnO₂:Sb-coated phosphors

增大 ZnS:Mn 荧光粉的电阻率下降, 当溶胶粉与荧光粉的质量比值超过 2.0 时, 相应荧光粉的电阻率变化趋于平缓, 基本趋于一个稳定值. 在考察温度对荧光粉电阻率的影响时, 固定溶胶粉与 ZnS:Mn 的质量比值为 3.0.

把溶胶粉和荧光粉的比值固定为 3.0, 氧化时间 30 min, 不同温度进行处理, 荧光粉的室温电阻率变化结果如图 4 所示. 300 °C 时荧光粉的电阻率较大, 300–400 °C 电阻率逐渐降低, 并且在 450 °C 时荧光粉的电阻率到达最小值, 然后随着温度的进一步升高, 电阻率又逐渐变大. 经测试表明新制备的 ZnS:Mn 荧光粉本身的电阻率大于 2000 MΩ·cm, 热沉积处理后荧光粉的电阻率下降的原因是其表面上沉积了 SnO₂:Sb 的导电薄膜. 而 SnO₂:Sb 的导电薄膜材料的电导率主要是由载流子浓度和迁移率决定的. SnO₂:Sb 薄膜的载流子(电子)浓度主要由掺杂的施

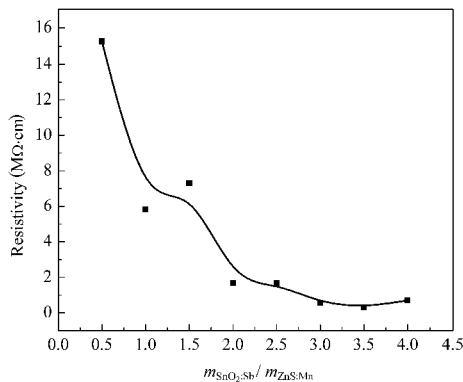


图3 干凝胶质量($m_{\text{SnO}_2\text{:Sb}}$)/荧光粉质量($m_{\text{ZnS:Mn}}$)比值对荧光粉电阻率的影响

Fig.3 Effect of the mass ratio ($m_{\text{SnO}_2\text{:Sb}}/m_{\text{ZnS:Mn}}$) on the resistivity of ZnS phosphors

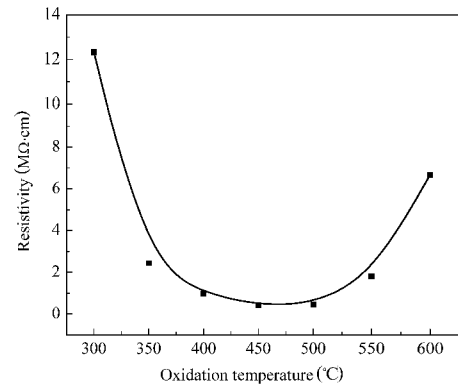


图4 氧化温度对荧光粉室温电阻率的影响

Fig.4 Effect of oxidation temperature on the room temperature resistivity of treated phosphors

主提供. 替位式杂质元素 Sb 在 SnO₂ 中可以有 Sb³⁺, Sb⁵⁺两种价态形式存在^[11,12]. 当温度 ≤ 300 °C 时, 干凝胶的升华量达不到形成连续 SnO₂:Sb 薄膜的程度, 表观上所得荧光粉的电阻率较高. 当氧化温度在 400 °C 左右时, 掺杂元素主要以 Sb³⁺形式固溶于 SnO₂ 中, 取代 Sn⁴⁺的格位生成受主缺陷, 该受主在 SnO₂ 的禁带中引入的局域能级在价带顶附近, 室温下就能发生受主电离而在价带中留下可以导电的空穴^[13]. 随着氧化温度的升高, Sb³⁺取代 Sn⁴⁺格位的反应更容易进行, 即施主掺杂的有效性增大. 另外, 随着温度的升高, Sb³⁺部分被氧化为 Sb⁵⁺, 由于 Sb⁵⁺半径 (62 pm) 小于 Sn⁴⁺的半径 (71 pm), 取代反应更容易^[14]. 当一个 Sb⁵⁺取代一个 Sn⁴⁺时, 因 Sb⁵⁺比 Sn⁴⁺多一个正电荷, 生成的缺陷相当于一个正一价离子上松弛地束缚着一个电子 (Sb_{Sn}[•]+e⁻), 其有效电荷符号写作 Sb_{Sn}[•], 它可按式 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\times} \xrightarrow{E_D} \text{Sb}_{\text{Sn}}^{\bullet} + e'$ 电离给出电子, 同样表现为施主缺陷, 它所形成的局域能级仍位于导带底附近

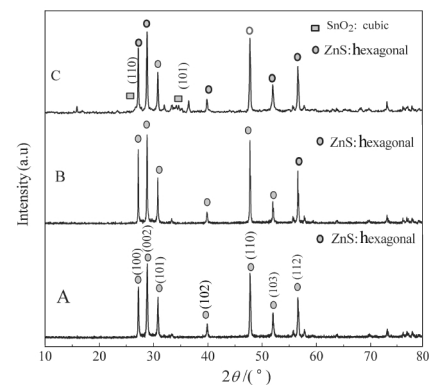


图5 ZnS:Mn 荧光粉的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the ZnS:Mn phosphors

- (A) as prepared;
- (B) only annealed at 500 °C in O₂ atmosphere;
- (C) treated by sublimating at 500 °C in O₂ atmosphere

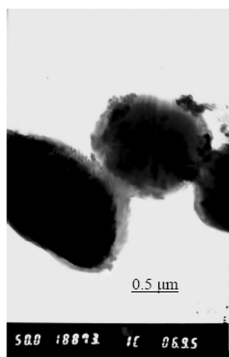


图6 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶处理后 ZnS:Mn 荧光粉的TEM照片

Fig.6 TEM image of ZnS:Mn phosphors coated by $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ films

的禁带中, 当该电子接受大于或者等于 E_D 的能量时, 就可激发至导带中形成载流子. 因此在 400–500 $^{\circ}\text{C}$, 随着氧化温度的升高被处理荧光粉的电阻率下降. 当氧化温度高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 一方面是当温度较高时, ZnS:Mn 和 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 薄膜膨胀系数不一致, 导致膜层晶格破损; 另一方面, 高温时 ZnS:Mn 被部分氧化, 这两方面的因素都会降低被处理粉体的导电性, 表现为电阻率随氧温度的升高又增大. 虽然氧化温度对样品的电阻率有如此影响, 但是对相应样品的荧光特性(发射光谱的峰位和强度)影响不大.

2.4 处理前后荧光粉的 XRD、TEM 分析结果

图 5 为 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶处理前后 ZnS:Mn 荧光粉的 XRD 图谱. 可以看出新制备的荧光粉(图 5A), 500 $^{\circ}\text{C}$ 升华 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶处理的荧光粉(图 5C) 和只进行同条件热处理的荧光粉(图 5B), 它们的衍射峰谱基本相似, 对照标准 JCPDS 卡片, 均为六方相的 ZnS 结构. 说明 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶处理后, 荧光粉的晶体结构并没有发生变化. 但在图 5C 中 $2\theta=27.0^{\circ}$ 、 33.7° 处有两个新的衍射峰, 与标准 JCPDS 卡片对照, 分别对应 SnO_2 的 (110)、(101) 晶面, 说明样品中部分存在 SnO_2 . 另外, 从图 5(B) 中还可以看出, 经过 500 $^{\circ}\text{C}$ 、氧气气氛热处理 30 min, ZnS 的晶体结构没有变化, 说明在上述温度和氧气气氛条件下 ZnS 基本没有被氧化. 图 6 为 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶 500 $^{\circ}\text{C}$ 升华处理 30 min 后 ZnS:Mn 荧光粉的透射电子显微照片. 虽然包覆不十分均匀, 但在 ZnS:Mn 荧光粉体的表面基本上附着一层 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 膜.

3 结论

以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 和无水乙醇为原料, 通过溶胶凝胶法制备 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶. 利用干凝胶氧化

过程中的部分升华产物对新制的 ZnS:Mn 荧光粉进行了表面处理. 在固定氧气流量 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 30 min 氧化时间条件下, 考察了 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶与 ZnS:Mn 荧光粉的质量比从 0.5 到 4.0, 氧化温度范围从 300 $^{\circ}\text{C}$ 到 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理后荧光粉的电阻率变化情况. 结果显示, 当干凝胶粉与荧光粉的质量比为 3.0, 氧化温度和时间分别为 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 30 min 时, ZnS:Mn 荧光粉体的表面基本上附着一层 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 膜, 处理后荧光粉的导电性得到了显著的提高. 室温光致荧光以及 X 射线衍射结果表明, 处理后荧光粉的荧光特性和晶体结构没有发生变化. 通过 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 干凝胶氧化升华现象对 ZnS:Mn 荧光粉进行表面处理, 具有简单、温和以及不破坏样品内部结构的优点.

References

- Goyal, D. J.; Agashe, C.; Marathe, B. R.; Takwale, M. G.; Bhide, V. G. *J. Appl. Phys.*, **1993**, *73*(11): 7520
- Abass, A. K.; Mohammad, M. T. *J. Appl. Phys.*, **1986**, *59*(5): 1641
- Mo, J. L.; Chen, H.; Cao, Y. Y.; Liu, Q. Y.; Wang, J. X.; Weng, W. J.; Han, G. R. *Acta Energetica Solaris Sinica*, **2004**, *25*(2): 152 [莫建良, 陈华, 曹涯燕, 刘起英, 汪建勋, 翁文剑, 韩高荣. 太阳能学报, **2004**, *25*(2): 152]
- Park, S. H.; Son, Y. C.; Willis, W. S.; Suib, S. L.; Creasy, K. E. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*(9): 2389
- Prins, M. W. J.; Grosse-Holz, K. O.; Cillessen, J. F. M.; Feiner, L. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *83*(2): 888
- Goodchild, R. G.; Webb, J. B.; Williams, D. F. *J. Appl. Phys.*, **1985**, *57*(6): 2308
- Wang, Y. H.; Ma, J.; Ji, F.; Yu, X. H.; Ma, H. L. *Rare Metal Materials and Engineering*, **2005**, *34*(11): 1747 [王玉恒, 马瑾, 计峰, 余旭浒, 马洪磊. 稀有金属材料与工程, **2005**, *34*(11): 1747]
- Huang, J. F. Principle and technology of sol-gel. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 13 [黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 2005: 13]
- Park, W.; Yasuda, K.; Wagner, B. K.; Summers, C. J.; Do, Y. R.; Yang, H. G. *Mater. Sci. Eng. B.*, **2000**, *76*: 122
- Zhao, J.; Li, H. X.; Wang, A. H.; Zhou, H. W.; Zuo, X. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2006**, *22*(3): 286 [赵婧, 李怀祥, 王安河, 周宏伟, 左相青. 物理化学学报, **2006**, *22*(3): 286]
- Terrier, C.; Chatelona, J. P.; Berjoanb, R.; Rogera, J. A. *Thin Solid Films*, **1995**, *263*: 37
- Ovenston, A.; Sprinceana, D.; Walls, J. R.; Caldaru, M. *J. Mat. Sci.*, **1994**, *29*: 4946
- Bo, Z. M. *J. Inorg. Mater.*, **1990**, *5*(4): 324 [薄占满. 无机材料学报, **1990**, *5*(4): 324]
- Tan, J. R.; Shen, L. Z.; Fu, X. S.; Hou, W. X.; Chen, X. Z. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2003**, *31*(9): 892 [谭俊茹, 沈腊珍, 付贤松, 侯文祥, 陈秀增. 硅酸盐学报, **2003**, *31*(9): 892]