

文章编号: 1007-2780(2010)02-0181-05

PDP 用 BAM 蓝色荧光粉的制备及表面包覆

王娟娟^{1,2}, 袁曦明^{1,2*}, 李予晋³, 王永钱^{1,2}, 尚淑娟^{1,2}

(1. 中国地质大学 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北 武汉 430074, E-mail: juanjuanwang726@163.com;

2. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 3. 吉林大学 测试中心, 吉林 长春 130026)

摘 要: 采用高温固相法制备 PDP 用 BAM($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) 蓝色荧光粉, 并用硅酸钠对其进行表面包覆。采用 PDP 真空紫外测试系统、SEM、IR 和 XRD 等分析手段对荧光粉的光学性能、形貌、结构等进行表征。结果表明: Sr^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的掺杂有效提高了荧光粉的相对发光强度(约为 50%); BAM 蓝色荧光粉表面包覆了一层致密的硅氧化合物无机膜, 经过表面包覆后, 荧光粉的热稳定性显著提高, 包覆后亮度衰减比例降低了 10%。

关 键 词: BAM 蓝色荧光粉; SiO_2 ; 表面包覆; 相对发光强度

中图分类号: TN104.3

文献标识码: A

Preparation and Surface Coating of BAM Blue Phosphors

WANG Juan-juan^{1,2}, YUAN Xi-ming^{1,2*}, LI Yu-jin³,WANG Yong-qian^{1,2}, SHANG Shu-juan^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Nano-Mineral Materials and Application, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China, E-mail: juanjuanwang726@163.com;

2. Faculty of Material Science & Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. Testing Center of Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: BAM phosphors which were prepared by high temperature solid-state method were coated with Na_2SiO_3 . The spectral properties, surface morphology and the crystal structure were characterized by PDP testing, SEM, IR and XRD, respectively. The results indicated that the relative luminescence intensity increased by 50% through ion doping of Sr^{2+} , Ce^{3+} , Zn^{2+} and Mg^{2+} . The surface of BAM phosphors was evenly coated by SiO_2 . The performance of anti-degradation has been significantly improved by surface coating. The attenuation of the relative luminescences intensity decreases about 10%.

Key words: BAM blue phosphor; SiO_2 ; surface coating; relative luminescence intensity

1 引 言

BAM 是一种以二价铕离子(Eu^{2+})为发光中心的蓝色荧光粉, 在真空紫外线(VUV)激发下具有发光效率高和色纯度好等优点, 是常用的 PDP

蓝色荧光粉^[1-3]。然而, 由于自身结构性能的不稳定, BAM 蓝色荧光粉在 PDP 面板烤屏工序的焙烧过程中常常出现相对发光强度下降、色坐标值漂移等劣化现象, 最终导致显示屏色彩失真、亮度下降^[4,5]。因此, 如何改善 BAM 蓝色荧光粉的稳

收稿日期: 2009-09-26; 修订日期: 2009-10-14

基金项目: 湖北省科技攻关计划项目(No. 2005AA105A05); 武汉市重大科技项目(No. 20041003068-01)

作者简介: 王娟娟(1982—), 女, 河南鹤壁人, 博士研究生, 主要从事稀土发光材料的研究。

* 通讯联系人, E-mail: yanqi726@163.com

定性、减轻热劣化现象已成为 BAM 蓝色荧光粉研究中的重要问题^[6]。

本文采用高温固相法合成了 PDP 用 BAM 蓝色荧光粉,通过掺杂 Sr^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} ,提高荧光粉的相对发光强度,并采用硅酸钠作包覆剂,在 BAM 蓝色荧光粉的表面包覆一层 SiO_2 膜,以提高其热稳定性。

2 实 验

按化学计量比称取 BaCO_3 (分析纯)、 MgO (分析纯)、 SrCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 Al_2O_3 (分析纯)、 Eu_2O_3 (分析纯)、 CeO_2 (分析纯)、 BaF_2 (分析纯)以及 H_3BO_3 (分析纯),研磨均匀后在氢氮保护气氛下 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温焙烧 4 h,得到荧光粉前期产品。

采用乙醇作分散剂,对前期得到的 BAM 蓝色荧光粉进行超声分散处理,再选择硅酸钠作包覆剂,加适量表面活性剂(聚乙二醇),在振荡水浴条件下 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 4 h,经水洗、离心、干燥等一系列步骤后,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中恒温 3 h,即得到表面包覆二氧化硅膜的 BAM 蓝色荧光粉。

采用 PDP 真空紫外荧光粉测试系统(浙江大学三色仪器有限公司)测定经过表面包覆 SiO_2 膜的荧光粉在真空紫外(VUV, $\lambda_{\text{ex}}=147\text{ nm}$)激发下的光谱性能;X 射线衍射仪(荷兰 X'pert MPD Pro)测定荧光粉的晶体结构,工作电压为 40 kV,电流 40 mA,所用阳极金属为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线波长为 $0.154\,18\text{ nm}$,Ni 滤波;扫描电镜(JSM35-CF)表征荧光粉的形貌;傅里叶变换红外光谱仪表征包膜前后荧光粉表面红外光谱的变化。

3 结果与讨论

3.1 Sr^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺杂对 BAM 蓝色荧光粉发光性能的影响

Sr 和 Ba 是同主族元素,而 Ba 是第八周期, Sr 处于第六周期,因此 Sr^{2+} 离子半径小于 Ba^{2+} 离

子半径。离子半径较大的 Ba^{2+} (离子半径 $0.138\text{ nm}^{[7]}$)被离子半径较小的 Sr^{2+} (离子半径 $0.120\text{ nm}^{[7]}$)取代后,晶格参数减小、晶胞缩小,使得作为发光中心的 Eu^{2+} 与其周围的 O^{2-} 的密排程度增加,在接受外界的能量(热处理、真空紫外光照射、X 射线辐照)后不易引起 O^{2-} 严重偏离平衡位置,从而减小了 Eu^{2+} 发生无辐射跃迁的几率,而这种无辐射跃迁可能是引起 BAM 性能劣化的主要原因之一。 Ce^{3+} 只有一个 4f 电子,一般只表现为电偶极允许的 d-f 跃迁,由于 d-f 跃迁具有高的振子强度,可以有效地吸收辐射能,另外,由于 d 带受基质晶场和共价性的影响较大,随基质类型和结构的改变,发光颜色可以从紫色到红色,因而 Ce^{3+} 具有较宽的能量分布,可作为一种良好的敏化剂。当用紫外光(328 nm 左右)激发其掺杂样品时, Ce^{3+} 被激发到 $33\,100\text{ cm}^{-1}$ 能级,然后晶格弛豫到 $33\,100\text{ cm}^{-1}$ 以下和 $28\,600\text{ cm}^{-1}$ 以上的某一能级, Ce^{3+} 将激发能直接通过一步或多步能量迁移后,以共振方式传给 Eu^{2+} 发光中心,使得 Eu^{2+} 发射增强。 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 属于同周期, Mg^{2+} 离子半径稍大, Zn^{2+} 离子半径略大于 Al^{3+} , Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 容易取代 Al^{3+} 位置而进入晶格,补偿电荷的同时能够提高相对发光强度。从 Oshio 的机理模型^[8]可以看出:过量的氧化铝不利于 BAM 的稳定性, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的掺杂可以通过降低基质物质的含量,达到提高 BAM 稳定性的效果。

通过正交实验确定了 Sr^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离子掺杂的最佳量,采用浙大三色真空紫外荧光粉测试系统对所制备的荧光粉样品进行了发光性能检测,经离子掺杂后荧光粉的相对发光亮度为 149(设定目前市场上应用的 BAM 蓝色荧光粉的相对亮度为 100),比商用荧光粉提高了约 50%。光谱性能如表 1 所示,发射光谱如图 1 所示(图中 a 为商用 BAM 蓝色荧光粉的发射光谱, b 为实验室制备 BAM 蓝色荧光粉的发射光谱)。

表 1 BAM 蓝色荧光粉在真空紫外(147 nm)激发下的发光性能
Table 1 Luminescence properties of the BAM blue phosphors under the 147 nm excitation

样品	相对发光强度 (a. u.)	色坐标		色纯度	主波长 (nm)	峰波长 (nm)	带宽 (nm)	余辉时间 (ms)
		x	y					
商用荧光粉	100	0.179 5	0.107 1	0.840 2	468	460.5	59.2	3.13
制备荧光粉	149	0.156 6	0.119 5	0.869 7	473	459.8	62.2	2.42

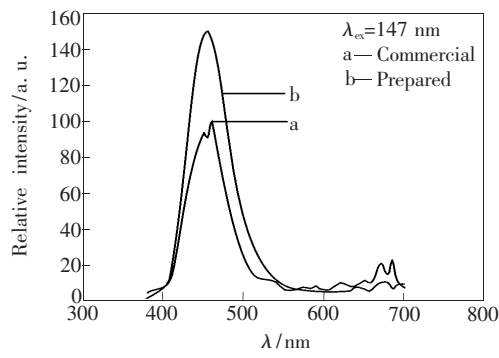


图 1 BAM 蓝色荧光粉发射光谱图

Fig. 1 Emission spectra of BAM blue phosphors

3.2 微观形貌分析

图 2 为未经表面包覆的 BAM 蓝色荧光粉和经过 SiO₂ 包覆的 BAM 蓝色荧光粉的扫描电镜图。图 2(a)为未经包覆的 BAM 蓝色荧光粉,从图 2(b)可以看出,BAM 蓝色荧光粉经表面包覆处理后,荧光粉表面的微观形貌发生了明显的变化,包膜后荧光粉的表面明显附着了一层薄膜,该层膜表面平滑、均匀完整,而且具有较高的致密度。

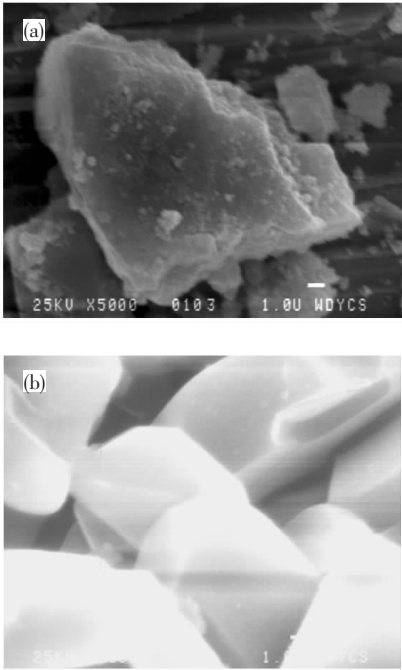


图 2 表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉 SEM 照片。(a)未包覆;(b)包覆 SiO₂。

Fig. 2 SEM images of BAM blue phosphors. (a) Uncoated BAM phosphors; (b) BAM phosphors coated with SiO₂.

3.3 IR 分析

图 3 中,(a)、(b)、(c)分别为 SiO₂、未经包覆

的 BAM 蓝色荧光粉和表面包覆 SiO₂ 的 BAM 蓝色荧光粉的红外光谱图。从图 3 图谱(a)可以看出,SiO₂ 的红外光谱谱峰主要为 1 084,780,689 cm⁻¹,归属于 Si—O 键的伸缩振动峰。图 3 图谱(b)中,BAM 蓝色荧光粉的红外光谱谱峰全部归属于 BAM 蓝色荧光粉的伸缩振动峰。图 3 图谱(c)中,Si—O 键的 780,689 cm⁻¹ 伸缩振动峰和 BAM 蓝色荧光粉的伸缩振动峰重叠,但图谱(c)比图谱(b)多出 1 084 cm⁻¹ 的伸缩振动峰,说明经包覆后的 BAM 蓝色荧光粉既有 Si—O 键的伸缩振动峰,又有 BAM 蓝色荧光粉的伸缩振动峰。上述红外光谱分析结果证明 BAM 蓝色荧光粉表面确实被包覆上了一层 SiO₂。

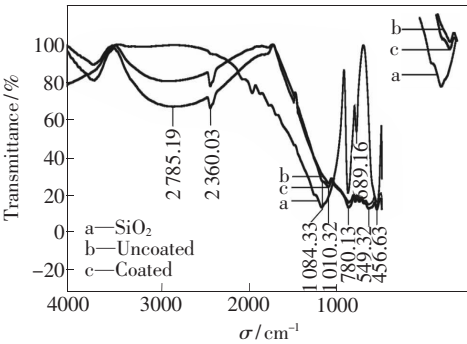


图 3 表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉的 IR 图谱

Fig. 3 IR spectra of BAM blue phosphor before and after surface-coating

3.4 XRD 分析

图 4 中,(a)和(b)分别为未经包覆处理的 BAM 蓝色荧光粉和经过 SiO₂ 包覆处理的 BAM 蓝色荧光粉的 XRD 谱线。从图中 2 条曲线可以看出,荧光粉在包覆前后衍射特征峰没有发生明

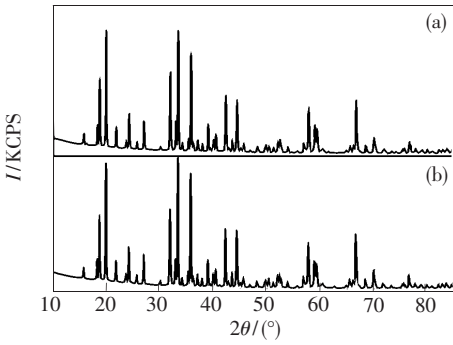


图 4 表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉 XRD 图。(a)未包覆;(b)包覆。

Fig. 4 XRD patterns of uncoated BAM blue phosphor and BAM blue phosphor coated with SiO₂

显变化,包覆处理后不存在 SiO₂ 晶体的特征峰。结果表明,SiO₂ 已经在 BAM 蓝色荧光粉的表面形成无定形的膜层,包覆 SiO₂ 不改变 BAM 蓝色荧光粉的晶体结构。这与 IR 分析的结果一致。

3.5 劣化性能分析

表 2 和图 4 给出了表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉的相对发光亮度随焙烧温度的变化情况,即包膜处理对 BAM 蓝色荧光粉抗热劣化特性的影响。从图 5 可以看出,未经表面包覆的 BAM 蓝色荧光粉在 500 ℃焙烧时相对亮度有小幅下降,但随着焙烧温度的升高,下降趋势加剧,在 600 ℃时,下降幅度达 34.06 %,表现出显著的热劣化倾向。与未包膜的 BAM 蓝色荧光粉相比,随着温度的升高,表面包覆后的 BAM 蓝色荧光粉的相对发光强度在不同焙烧温度下的下降幅度均有明显改善。在 600 ℃时,其相对发光强度仍维持在 74.63%,比未经表面包覆的 BAM 蓝色荧光粉高出 8.69 %。分别在 500,550,600,650 ℃温度下焙烧,经过 SiO₂ 表面包覆的 BAM 蓝色荧光粉亮度衰减比例均低于未经 SiO₂ 表面包覆的

表 2 表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉的劣化性能对比
Table 2 Deterioration performances of the uncoated BAM phosphor and BAM phosphor coated with SiO₂

劣化条件	样品	相对亮度	剩余亮度比例(%)	衰减亮度比例(%)
500 ℃焙烧 1 h	包覆前	110	79.71	20.29
	包覆后	111	82.84	17.16
550 ℃焙烧 1 h	包覆前	106	76.81	23.19
	包覆后	106	79.10	20.90
600 ℃焙烧 1 h	包覆前	91	65.94	34.06
	包覆后	100	74.63	25.37
650 ℃焙烧 1 h	包覆前	91	65.94	34.06
	包覆后	100	74.63	25.37

表 3 表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉的光谱性能对比
Table 3 Spectral properties of BAM blue phosphors before and after surface modification

焙烧条件	样品名称	色坐标		色纯度	主波长(nm)	峰波长(nm)
		x	y			
未焙烧	未包覆	0.148 3	0.114 5	0.889 8	473	459.9
	包表面覆	0.147 5	0.118 2	0.889 8	474	460.7
600 ℃焙烧 1 h	未包覆	0.157 8	0.092 8	0.895 2	469	452.7
	包表面覆	0.155 4	0.093 2	0.900 8	470	452.2

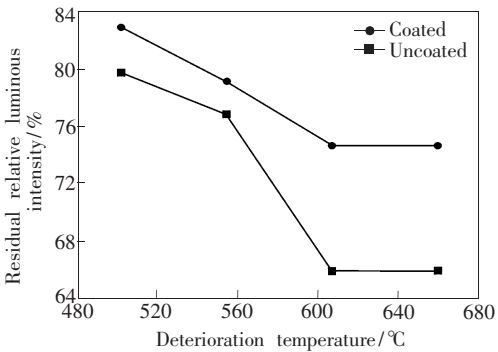


图 5 表面包覆前后 BAM 蓝色荧光粉的劣化分析
Fig.5 Deterioration analysis of the BAM phosphors before and after surface-coating

BAM 蓝色荧光粉,这是由于膜层的存在,减少了 BAM 荧光粉表面与空气中氧的接触,从而降低了 Eu²⁺被氧化成 Eu³⁺的概率,光衰问题得到有效改善^[9]。

3.6 光谱性能分析

在 147 nm 激发下,BAM 蓝色荧光粉的发光中心 Eu²⁺吸收能量,发生 4f-5d 的电子宽带跃迁,发射主波长为 450 nm 的蓝色光。从表 3 中可以看出,未经包覆的 BAM 蓝色荧光粉和经过 SiO₂ 包覆的 BAM 蓝色荧光粉,经焙烧后发射主峰都在 452 nm 左右,发射峰位置基本没有变化,归属 Eu²⁺ 的 4f-5d 的电子宽带跃迁。因此,经过 SiO₂ 包覆处理后,原有 BAM 蓝色荧光粉的晶格没有被破坏,Eu²⁺ 仍是 BAM 晶格的发光中心。经过表面包覆处理后,粉体的相对亮度略有所降低,这是由于 SiO₂ 的存在,使得荧光粉的部分发射被其吸收或发射,而 SiO₂ 对光的透射率较高,所以降低幅度很小。

从表 3 可以看出未包覆和经过 SiO₂ 表面包覆的 BAM 蓝色荧光粉,经过焙烧后色坐标有所变化,这是由于高温灼烧下 BAM 晶格的发光中

心 Eu^{2+} 发生漂移, Eu^{2+} 在新的位置发射长波导致色坐标偏移^[10]。经过焙烧后, 表面包覆后的 BAM 蓝色荧光粉色坐标 x 值减小, y 值增大, 改善了 BAM 蓝色荧光粉的性能。

可见, 在 147 nm 紫外激发下, 包膜处理不但可以有效改善 BAM 蓝色荧光粉的热劣化性能, 提高荧光粉的热稳定性, 同时可以改善荧光粉的光谱性能。

4 结 论

通过 Sr^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的掺杂, 采用高温固相法制备的 BAM 蓝色荧光粉具有良好的光谱性能, 相对发光强度比商用 BAM 蓝色荧光

粉提高了 50%, 余辉时间比商用 BAM 蓝色荧光粉缩短了 0.71 ms(见表 1)。利用硅酸钠水解成功地在 BAM 蓝色荧光粉表面包覆了一层致密的硅氧化合物无机膜, 表面包覆 SiO_2 后的 BAM 蓝色荧光粉不改变原有 BAM 蓝色荧光粉的晶体结构和发光中心。包膜处理后的 BAM 蓝色荧光粉经过相同条件的热处理, 衰减程度明显低于未包膜的 BAM 蓝色荧光粉, 色坐标有所漂移, 色纯度提高, 改善了荧光粉的光谱性能。包膜处理不但可以有效改善 BAM 蓝色荧光粉的热劣化性能, 提高荧光粉的热稳定性, 还可以改善荧光粉的光谱性能。

参 考 文 献:

[1] Lu Hsiao-chi, Chen Hongkai, Tseng Tzuyi, *et al.* Photoluminescence of phosphors for PDP with VUV excitation [J]. *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 144-147:983-985.

[2] 谢鸿, 陈哲, 严有为. 彩色 PDP 纳米荧光粉的研究 [J]. 材料导报, 2006, 20 (6): 24-27.

[3] 倪海勇, 李许波, 丁建红, 等. 离子显示器用荧光粉的研究进展 [J]. 材料研究与应用, 2008, 2 (2): 83-88.

[4] 沈静飞, 王海波, 黄如喜, 等. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 的 MgF_2 表面包覆[J]. 发光学报, 2008, 29 (2):264-268.

[5] 侯志青, 刘东州, 侯双印, 等. SiO_2 含量对绿色荧光粉包膜效果的影响[J]. 表面技术, 2007, 36 (3): 74-79.

[6] 邢德松, 龚孟谦, 邱学青, 等. 等离子显示用稳定发光 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备及其性能[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46 (1): 57-61.

[7] 尹承烈. 简明化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983:18.

[8] Oshio S, Matsuoka T. Mechanism of luminance decrease in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by oxidation [J]. *J. Electrochemical Society*, 1998, 145(11):3903-3907.

[9] Kazuyoshi Yokota, Zhang Shuxiu, Katsuaki Kimura. Eu^{2+} -activated barium magnesium aluminate phosphor for plasma displays-phase relation and mechanism of thermal degradation [J]. *J. Lumin.*, 2001, 92(3): 223-227.

[10] Zhang Zhanhui, Wang Yuhua, Li Xiaoxia, *et al.* Photoluminescence degradation and color shifts of annealed $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2007, 122-123:1003-1005.



网上看《液晶与显示》

向《液晶与显示》投稿,经审查发表,将以印刷版、光盘版、网络版同时出版。若您想从网上阅读《液晶与显示》,请点击:

<http://www.yjyxs.com>(《液晶与显示》期刊网址);<http://yjys.chinajournal.net.cn>(“中国期刊网”《液晶与显示》的网址);<http://yjyxs.periodicals.net.cn/default.html>(“万方数据资源系统(ChinaInfo)”《液晶与显示》的网址)。