

# Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 的 VUV 和 UV 光谱特性

尤洪鹏<sup>1</sup>, 洪广言<sup>1,\*</sup>, 曾小青<sup>1</sup>,

Kim Chang-hong<sup>2</sup>, Pyun Chong-hong<sup>2</sup>, Park Cheol-hee<sup>2</sup>

(1 中国科学院长春应用化学研究所 稀土化学与物理开放研究实验室, 吉林 长春 130022;

2 Division of Applied Science, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Seoul 130-650, Korea)

**摘要:** 采用高温固相反应法以硅酸为原料合成了等离子显示用荧光体 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn, 研究了 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 的 VUV 和 UV 光谱特性, 表明波长小于 200nm 的部分的基质吸收带主要是氧的 2p 轨道到锌的 3d 轨道跃迁产生的, 波长大于 200nm 的部分的基质吸收带是氧的 2p 轨道到硅的 3p 轨道跃迁吸收。在 VUV 和 UV 激发下, Mn<sup>2+</sup> 的浓度与发射强度的相关性研究表明, 在不同区域激发时荧光体的发射强度随着 Mn<sup>2+</sup> 的浓度的变化存在明显不同。

**关键词:** Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn; VUV 光谱特性; Mn<sup>2+</sup> 的浓度

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0349-04

## 1 引 言

近年来, 大屏幕平板显示技术特别是彩色等离子体平板显示(PDP)技术的飞速发展, 其显示材料—等离子体荧光体的研究引起人们的广泛兴趣<sup>[1,2]</sup>。目前 PDP 用等离子体荧光体主要有: 红粉(Y, Gd)BO<sub>3</sub> Eu, 绿粉 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 和 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Mn, 蓝粉 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> Eu 和 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> Eu。在这些材料中, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 以其亮度高、色纯度好而成为良好的绿色成分, 而且它在阴极射线管和荧光灯等方面也得到广泛的应用。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 的光谱性质文献中已有报道<sup>[1~4]</sup>。而以硅酸为原料合成 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 以及 VUV 与 UV 的光谱特性的对比研究尚未见详细报道。由于硅酸在高温分解时生成的二氧化硅活性较高, 可能会使反应温度明显降低。为此, 我们利用硅酸为原料, 采用固相反应法合成 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn, 研究了 VUV 和 UV 光谱特性, 发现在激发光波长不同时, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Mn 的发射强度随着 Mn<sup>2+</sup> 浓度的变化存在明显不同。

## 2 实验部分

样品制备采用固相反应法, 按一定的摩尔比称取一定量的硅酸(4N)、氧化锌(分析纯)和碳酸锰(分析纯), 在玛瑙研钵中充分研混后放入刚玉

坩埚中, 在高温炉内, 于 1300℃ 反应 2h 即可制得所需样品。

样品用 Rigaku X 射线衍射仪(D/max-B)检测。样品的真空紫外激发光谱由自制的真空紫外光谱仪测定, 激发光谱由水杨酸钠校正。紫外激发和发射光谱由 HITACHI MPF-4 荧光分光光度计测得。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线分析

Zn<sub>1.92</sub>SiO<sub>4</sub> 0.08Mn 的粉末 X 射线衍射谱示于图 1, 由图 1 可见, 其数据与 JSPDS 标准卡

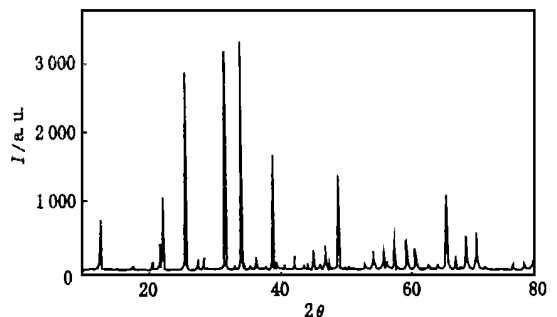


图 1 Zn<sub>1.92</sub>SiO<sub>4</sub> 0.08Mn 的粉末 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of Zn<sub>1.92</sub>SiO<sub>4</sub> 0.08Mn powder.

37-1485 符合得较好。可见, 在合成温度较低时, 以硅酸为原料可以较好地制备出 Zn<sub>1.92</sub>SiO<sub>4</sub>

0.08Mn 荧光体。这一结果与我们预想的一致,它表明硅酸是合成  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  荧光体的较好原料。

### 3.2 $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ 的紫外-可见激发与发射光谱

在 525nm 监控下,  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  的 340~520nm 区域内的紫外-可见激发光谱示于图 2。可见,其激发光谱主要有峰值位于 360nm、384nm、424nm、436nm、470nm 附近的激发带构成,位于 340~410nm 区域内的激发带属于  $Mn^{2+}$  离子的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4D$  跃迁吸收,位于 410nm 以后的激发带是由于  $Mn^{2+}$  离子的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4G$  跃迁吸收引起的。

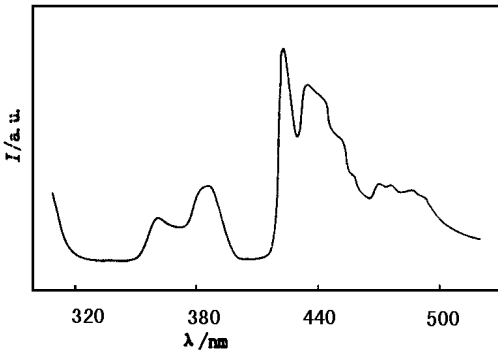


图 2  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  的紫外-可见激发光谱

Fig. 2 UV-visible excitation spectra of  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ .

在 254nm 激发下,  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  的发射光谱示于图 3。可见,其发射谱是由位于 525nm 附近的宽带构成,对应于  $Mn^{2+}$  离子的 3d 组态内自旋禁戒的  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  跃迁发射。在一般情况下,  $Mn^{2+}$  离子的发光特性与它所占据的格位的配位情况有关。在铝酸盐体系中  $Mn^{2+}$  离子取代四配位的铝离子的格位时发绿光,它取代六配位的铝离子的格位时发射红光<sup>[7]</sup>。在  $LnM B_5O_{10}$  ( $M = Mg, Zn, Cd$ ) 中,  $Mn^{2+}$  离子取代六配位的  $M$  离子格位,也发射红光<sup>[8]</sup>。从  $Zn_2SiO_4$  的晶体结构数据可知,  $Zn^{2+}$  离子在其结构中有四个氧离子与它配位,其配位数为 4,因此,在  $Zn_2SiO_4$  中,  $Mn^{2+}$  离子取代 4 配位的  $Zn^{2+}$  离子格位,这与它发绿光是一致的。

### 3.3 $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ 的真空紫外激发光谱

$Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  真空紫外激发光谱示于图 4。由图 4 可知,120~300nm 的范围内其真空紫外激发谱主要由几个峰值位于不同区域内的激

发带构成,它们属于基质的吸收带。可见,其真空紫外区域内和紫外区域内都存在较强的基质吸收,表明基质与  $Mn^{2+}$  离子之间存在高效的能量传递。因此,它是一种优良的荧光粉,在诸多方面得到广泛的应用。

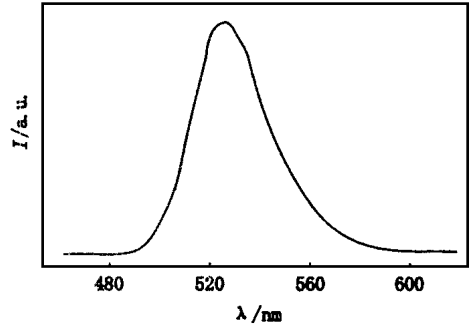


图 3 254nm 激发下  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  excited by 254nm.

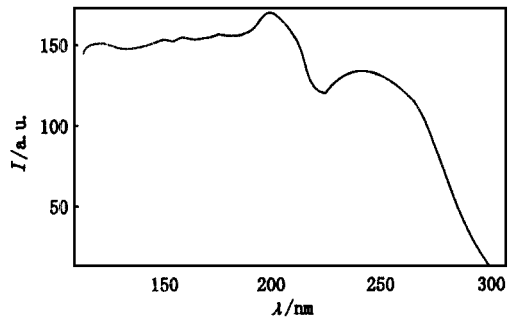


图 4  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  的真空紫外激发光谱

Fig. 4 Vacuum UV excitation spectra of  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ .

尽管文献对  $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$  研究的较多,但是对真空紫外区域的光谱特性研究的较少,特别是基质吸收带的归属目前尚无详细的报道。从基质的结构看,该基质是由硅氧四面体和锌氧四面体构成,一般情况下,硅氧四面体的吸收带的波长小于 190nm,也就是说,  $O^{2-}$  的 2p 价带到  $Si^{4+}$  的 3p 导带的跃迁产生的吸收带的波长小于 190nm<sup>[2,5]</sup>。而且,在不同的基质中硅氧四面体的吸收带的位置由其的连接方式不同而不同。例如,在  $Y_2SiO_5:Ce$  中硅氧四面体的吸收带位于 175nm 附近,在  $Sr_4Si_3O_8Cl_4:Eu$  中硅氧四面体的吸收带位于 160nm。因此,波长小于 190nm 的吸收带主要是氧的 2p 轨道到硅的 3p 轨道跃迁吸收产生的。而在离子型化合物中锌氧四面体吸收带的位置目前未见实验报道,不过,在离子型  $ZnO$

中<sup>[6]</sup>,理论计算表明,氧的 2p 轨道到锌的 3d 轨道的直接禁带为 6.54eV,间接禁带为 5.54eV,其禁带宽度与波长大于 190nm 部分的两个基质吸收带相近,因此,这两个基质吸收带可能是氧的 2p 轨道到锌的 3d 轨道跃迁产生的。

### 3.4 $Mn^{2+}$ 的浓度与发射强度的相关性

$Zn_2SiO_4$  Mn 作为优良的发光材料,它在许多方面都具有广泛的应用,要获得最佳的应用效果,其发射强度是一个主要的因素,激发形式不同,其发射达到最大强度时掺杂  $Mn^{2+}$  离子的浓度是否相同?为此,我们研究了不同激发波长下发射强度与  $Mn^{2+}$  离子浓度的关系。图 5 示出 147nm、200nm 和 254nm 激发下的发射强度与  $Mn^{2+}$  离子的浓度  $x$  的关系。可见,在 147nm 激发下,  $Mn^{2+}$  离子的浓度介于 0.06 和 0.08 之间,其发射最强,随着  $Mn^{2+}$  离子的浓度继续增加,其发射强度逐渐减弱。在 200nm 激发下,  $Mn^{2+}$  离子的浓度在 0.08 左右,其发射最强,其后发射逐渐减弱。而在 254nm 激发下,  $Mn^{2+}$  离子的浓度在 0.10 附近,其发射最强,其后逐渐减弱。由此可见,在激发波长不同时,其发射强度达到最大值的  $Mn^{2+}$  离子浓度不同,表明不同的区域内基质和  $Mn^{2+}$  离子的作用形式不同。它揭示 254nm、200nm 和 147nm 附近的激发带是由氧的 2p 轨道到不同的

离子之间或不同能级之间的跃迁产生的,这一结果与上面对基质的吸收带的归属是一致的。

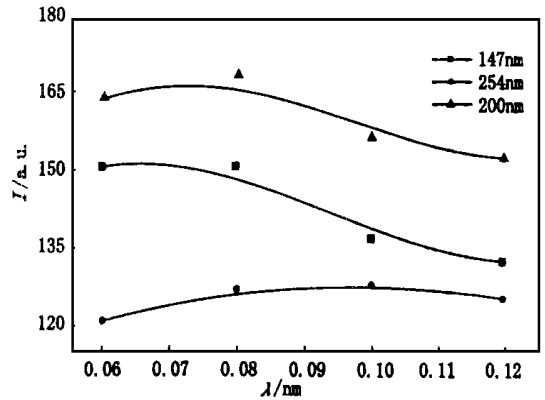


图 5 147nm、200nm 和 254nm 激发下的发射强度与  $Mn^{2+}$  离子浓度  $x$  的关系

Fig. 5 Relationship between the concentration of  $Mn^{2+}$  ion and emission intensity under 147nm, 200nm and 254nm excitation.

除了发射强度外,荧光粉的寿命也是一个重要因素,作为 PDP 用荧光粉的最佳寿命在 5ms 左右。而  $Zn_2SiO_4$  Mn 荧光粉的寿命随着  $Mn^{2+}$  离子的浓度的增加,寿命从几十毫秒降低到几个毫秒,真空紫外激发下具有最大发射强度的荧光粉的寿命过长,不能很好地满足图像显示应用的 PDP 荧光粉的需要,为此,二者必须兼顾。

### 参 考 文 献:

- [1] Hong Guangyan, Zeng Xiaoqing. Luminescence materials for plasma display panels [J]. *J. Functional Mater.*, 1999, **30** (3): 225-231 (in Chinese).
- [2] Junro Koike, Takehiro Kojima, Ryuya Toyonaga. New tricolor phosphors for gas discharge display [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**(6): 1008-1010.
- [3] Ronda C R, Amrein T. Evidence for exchange-induced luminescence in  $Zn_2SiO_4$  Mn [J]. *J. Lumin.*, 1996, **69**: 245-248.
- [4] Robbins D J, Mendez E E, Giess E A, et al. Pairing effects in the luminescence spectrum of  $Zn_2SiO_4$  Mn [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**(1): 141-144.
- [5] Brien W L O, Jia J, Dong Q Y, et al. Intermediate coupling in L2-L3 core excitations of MgO,  $Al_2O_3$ , and  $SiO_2$  [J]. *Phys. Rev. B.*, 1991, **44**(3): 1013-1018.
- [6] Jaffe J E, Ravindra Pandey, Kunz A B. Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO [J]. *Phys. Rev. B.*, 1991, **43**(17): 14030-14034.
- [7] Sommerdihk J L, Stevels A L N. The behaviour of phosphors with alumina host lattices [J]. *Philips Technical Rev.*, 1977, **37**(9/10): 221-233.
- [8] Jagannathan R, Manoharan S P, Rao R P, et al. Luminescence and energy levels of  $Mn^{2+}$  in  $LnMB_5O_{10}$  (Ln = La, Gd and Y; M = Mg, Zn and Cd) [J]. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**(10): 1991-1996.

## VUV and UV Spectral Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ Mn

YOU Hong-peng<sup>1</sup>, HONG Guang-yan<sup>1</sup>, ZENG Xiao-ting<sup>1</sup>,

Kim Chang-hong<sup>2</sup>, Pyun Chong-hong<sup>2</sup>, Park Cheol-hee<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2 Division of Applied Science, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Seoul 130-650, Korea)

**Abstract:**  $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4 \cdot x\text{Mn}$  phosphors were synthesized at 1300 °C by high temperature solid state reaction with silicic acid. X-ray powder diffraction data of  $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4 \cdot x\text{Mn}$  are in agreement with those of the JSPDS 37-1485 standard card, indicating that silicic acid is a good starting material for the synthesis of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  Mn. Vacuum UV excitation and emission spectra were studied in detail. Considering the absorption from  $\text{O}^{2-}$  2p orbital to  $\text{Si}^{4+}$  3p orbital transition and that from  $\text{O}^{2-}$  2p orbital to  $\text{Zn}^{2+}$  3d orbital transition in the compounds, the absorption in the range from 200nm to 300nm may be mainly due to  $\text{O}^{2-}$  2p orbital to  $\text{Zn}^{2+}$  3d orbital transition, the absorption below 190nm may be mainly assigned to  $\text{O}^{2-}$  2p orbital to  $\text{Si}^{4+}$  3p orbital transition. The absorption peaks at about 346nm, 386nm, 420nm, 440nm, and 480nm are due to  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{D}, {}^4\text{G}$  transition, respectively. The emission spectrum under 254nm excitation consists of a band peak at about 525nm, this band is attributed to  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  transition. Considering the positions of  $\text{Mn}^{2+}$  emission in different hosts, it reveals that  $\text{Mn}^{2+}$  ions occupy tetrahedral sites. This result is in good agreement with surroundings of  $\text{Zn}^{2+}$  ions, indicating that  $\text{Mn}^{2+}$  ions replace  $\text{Zn}^{2+}$  ions in the host. The relationship between the emission intensity and the concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  under VUV and UV excitation was also investigated. It was also found that the  $\text{Mn}^{2+}$  concentration of the maximum emission under 147nm excitation is about 0.07, that of the maximum emission under 200nm excitation about 0.08, and that of the maximum emission under 254nm excitation about 0.10. This result shows that the mechanism on luminescent quench under VUV excitation is different from that of on luminescent quench under UV excitation. This result indirectly reveals that the absorption band peak at about 240nm is due to  $\text{O}^{2-}$  2p orbital to  $\text{Zn}^{2+}$  3d orbital transition.

**Key words:**  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  Mn; VUV spectral property; quenching concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  ions