

# 不同制备条件对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 粉末发光性能的影响

谢晶, 万辉, 张俊英, 丛亮, 张巍巍

(北京航空航天大学材料物理与化学中心, 北京 100083)

**摘要:** 利用溶胶-凝胶法制备了  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末, 探讨了体系 pH 值、热处理温度、煅烧气氛对材料结构和发光性能的影响。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、光致发光 (PL) 谱等分析手段对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末的结构、颗粒大小、形貌、发光性能进行了表征。结果表明: 溶胶的 pH 值影响制备的粉体的结晶性和颗粒大小, 当溶胶 pH 值为 4.34 时, 体系水解缩聚反应充分, 所得荧光粉的光致发光强度最强; 煅烧气氛显著影响荧光粉的发光强度, 前驱体在  $N_2(90\%) + H_2(10\%)$  的还原气氛下煅烧得到的发光粉发光强度最强; 最佳热处理温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**关键词:**  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ; 溶胶-凝胶; pH 值; 煅烧气氛; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

$Zn_2SiO_4$  作为发光基质, 与硫化物发光材料 (如  $ZnS$ 、 $SrS$  等) 相比, 环境适应性强, 化学稳定性好, 抗湿性强, 易于制备, 价格低廉, 因此在发光材料研究中倍受关注。 $Mn$  掺杂  $Zn_2SiO_4$  是一种高效绿色荧光体, 广泛使用在等离子体显示器、阴极射线管、荧光灯<sup>[1-3]</sup>、电致发光器件<sup>[4]</sup> 中。

近年来人们广泛研究了影响  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末发光性能的因素。Wan Junxi 等<sup>[5]</sup> 研究了退火方式及表面活性剂的添加对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末纳米颗粒晶相、形貌及其发光强度的影响。Kee-Sun Sohn 等<sup>[6]</sup> 讨论了还原气氛对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  晶体场结构以及粉末发光性能的影响。Morell A 等<sup>[1]</sup> 发现  $Mn$  的掺杂量对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末的发光强度及发光波长有影响。人们还发现发光材料的发光性能很大程度上取决于发光物质的晶相、颗粒形状及大小<sup>[7]</sup>。而不同合成方法对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末颗粒的形貌、尺寸大小都有影响。Ryuichi Morino 等<sup>[8]</sup> 发现对于  $Mn$  的掺杂量为 2% 的  $Zn_2SiO_4$ , 醇盐法合成出的样品的发光强度高于传统固相法合成的样品。Kang Y C 等<sup>[2]</sup> 用气相反应合成出尺寸均一的球形  $Zn_2SiO_4$  :

$Mn^{2+}$  颗粒。Xiong Liangming 等<sup>[9]</sup> 用内孔硅模板法合成出具有规则的绳状显微结构的  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末。

到目前为止, pH 值对  $SiO_2$  溶胶-凝胶形成过程及性能影响的研究已经很透彻了<sup>[10-11]</sup>。但是对于溶胶-凝胶法制备  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末过程中溶胶 pH 值对所制备的荧光粉的发光强度的影响还没有系统研究。Temer S Ahmad 等<sup>[12]</sup> 报道溶胶 pH 在 6.2~7.3 之间对发光粉末的结晶性能没有影响, 从而不影响发光性能。本文利用溶胶-凝胶法制备了  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  发光粉, 研究了溶胶的 pH 值在 1.21~6.53 之间变化时对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末结晶性、颗粒大小和发光强度的影响, 同时也较系统的研究了不同煅烧气氛对  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  粉末发光行为的影响。

## 2 实验

### 2.1 制备工艺

将 4.48 mL 正硅酸乙酯 (TEOS)、4.32 mL 水、5.83 mL 乙醇、7.2 mL 浓度为 38% 的盐酸混合, 充分搅拌使其形成  $SiO_2$  溶胶。将 8.758 g  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  和 0.0215 g  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  溶于 40 mL 水中, 充分搅拌使其形成无色透

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-10-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50672003); 教育部新世纪优秀人才计划 (NCET-06-0179) 资助项目

作者简介: 谢晶 (1983-), 女, 吉林省吉林市人, 主要从事无机发光材料的研究。

Email: sandie\_buaa@\_g\_m\_a\_i\_l\_c\_o\_m, Tel: (010) 82315351

明溶液,并缓慢倒入  $\text{SD}_2$  溶胶中,于  $50\text{ }^\circ\text{C}$  水浴加热搅拌逐渐形成  $\text{Zn}_{1.995}\text{Mn}_{0.005}\text{SD}_4$  的前驱体溶胶。相同工艺制取六组前驱体溶胶,在这六组溶胶中分别加入浓盐酸  $0\ 1\ 0\ 1\ 5\ 2\ 0\ 3\ 5\ \text{mL}$  和浓度为  $25\%$  的氨水  $1\ 5\ \text{mL}$ ,测得  $\text{pH}$  值分别为  $5\ 23\ 4\ 34\ 3\ 04\ 2\ 47\ 1\ 21$  和  $6\ 53$ 。其中  $\text{pH}$  值为  $5\ 23$  的样品从开始混合到形成凝胶的时间为  $15\ \text{min}$ ,  $\text{pH}$  值为  $4\ 34$  的溶胶  $4\ \text{h}$  后成凝胶,  $\text{pH}$  值为  $3\ 04$  的溶胶  $88\ \text{h}$  后成凝胶,  $\text{pH}$  值为  $2\ 47$  和  $1\ 21$  的溶胶搅拌到最后形成白色粘稠状液体,不能形成凝胶,而  $\text{pH}$  值为  $6\ 53$  的溶胶在滴加氨水后马上形成凝胶。

各参量的变化如表 1 所示。将以上样品放入  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中,烘干后在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  下空气中预烧  $5\ \text{h}$  以便排除有机物,然后在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  石墨密闭的环境内煅烧  $5\ \text{h}$  得到最终的发光粉末。同时再将  $600\text{ }^\circ\text{C}$  预烧后的 2 号样品分别在  $\text{N}_2$ 、空气和  $\text{N}_2(90\%) + \text{H}_2(10\%)$  还原气氛中煅烧  $5\ \text{h}$ 。所有条件下制备的  $\text{Zn}_2\text{SD}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末都呈白色。

表 1 成胶时间随  $\text{pH}$  值的变化

样品标号	1	2	3	4	5	6
加盐酸量 (mL)	0	1	1.5	2	3.5	0
加氨水量 (mL)	0	0	0	0	0	1.5
$\text{pH}$ 值	5.23	4.34	3.04	2.47	1.21	6.53
成胶时间 (h)	0.25	4	88	-	-	0

## 2.2 性能测试

X 射线衍射 (XRD) 图谱用日本理学 (Rigaku) D MAX-2200 型自动 X 射线衍射仪测定。扫描电子显微镜 (SEM) 图谱用 HITACHI S-4200 型场发射扫描电子显微镜测定。光致发光光谱由 HITACHI F-4500 型荧光分光光度计测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 结果与讨论

图 1 为体系  $\text{pH}$  值不同时,在石墨密闭的环境内煅烧后的  $\text{Zn}_2\text{SD}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末的 X 射线衍射谱,所有粉末的 X 射线衍射峰均与 JCPDS (37-1485) 相一致,确定组成均为纯  $\text{Zn}_2\text{SD}_4$  相。 $\text{pH}$  值为  $1\ 21$  和  $2\ 47$  的两个样品在  $2\theta = 22^\circ$  附近出现较明显的漫散包,其上叠加有较尖锐的衍射峰,表明此  $\text{pH}$  值下合成的样品存在非晶态,结晶性

较差。 $\text{pH}$  值在  $1\ 21 \sim 4\ 34$  的范围内,随着  $\text{pH}$  值的变大,样品的结晶性逐渐增强;而当  $\text{pH}$  值大于  $4\ 34$  时,衍射峰宽化,结晶性又明显减弱,这是因为  $\text{pH}$  值对  $\text{Zn}_2\text{SD}_4:\text{Mn}^{2+}$  体系溶胶凝胶反应的水解和缩聚反应有影响。

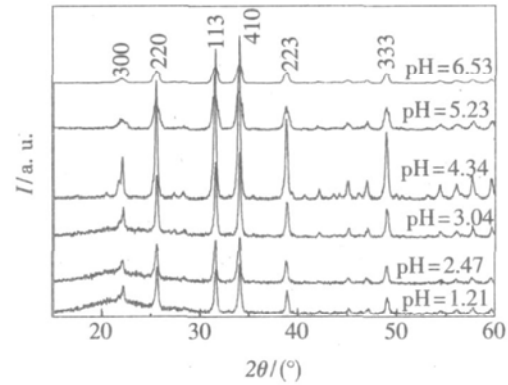
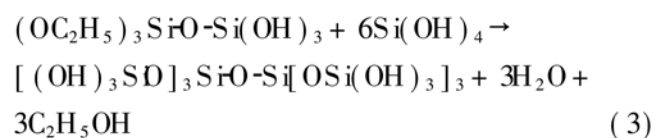
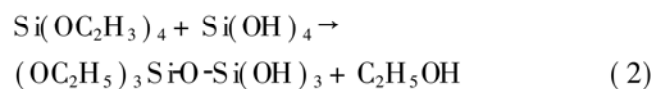
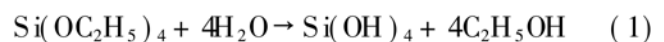


图 1 不同  $\text{pH}$  值溶胶制备的  $\text{Zn}_2\text{SD}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末 X 射线衍射谱

Fig 1 XRD patterns of  $\text{Zn}_2\text{SD}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphors obtained from the sols with different pH values

TEOS 的水解和缩聚反应是一个很复杂的过程<sup>[13]</sup>,式 (1) 是 TEOS 主要的水解反应方程式,式 (2)、(3) 是其主要的缩聚反应方程式:



从这三个方程式可以看出,向体系中滴加盐酸后, $\text{H}^+$  的存在有利于水解反应进行,因为水解和缩聚反应是同时进行的,所以水解反应占优势,就减慢了缩聚反应速率。 $[\text{H}^+]$  越大,水解反应越剧烈,缩聚反应进行得越慢,导致体系胶凝时间越长;而当体系中滴加氨水后, $\text{OH}^-$  的存在不利于水解反应,此时缩聚反应的过渡态为以硅氧键为轴的三棱柱态  $\equiv \text{SDSi}(\text{OH})^-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,过渡态失去对位  $-\text{OH}$ ,转化为产物。由于  $\text{OH}^-$  的存在,使得  $\equiv \text{SD}^-$  离子容易产生,反应的过渡态容易形成,缩聚反应进行得快,体系胶凝时间短<sup>[14]</sup>。 $\text{pH}$  值为  $1\ 21$  和  $2\ 47$  时, $[\text{H}^+]$  很大,体系水解速度快,导致在缩聚反应中  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  不足量,缩聚反应进行得不完全,在本实验所用时间范围内不会形成凝胶, $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  不能很均匀地与  $\text{SD}_2$  体系交联;将此前驱体溶液进行烘干煅烧会导致

最终样品不能很好地结晶, 部分呈现非晶态。而 pH 值在 3.04~6.53 的范围内, 随着 pH 值的增加, 体系缩聚反应速度越来越快, 凝胶时间越来越短, 如果胶凝时间过短, 水解反应不充分, 形成的晶粒尺寸小, 导致图 1 中溶胶的 pH = 5.23 和 pH = 6.53 时所得发光粉末的衍射峰明显宽化, 同时也会导致  $Mn^{2+}$  不能在大范围内均匀分散。而当 pH = 4.34 时, 体系中  $[H^+]$  恰好使水解和缩聚反应都进行得很彻底,  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  也能很好地均匀镶嵌在  $SD_2$  凝胶中, 使得最终样品结晶性好。

### 3.2 SEM 结果与讨论

图 2 为当溶胶的 pH = 3.04 (a) 和 6.53 (b) 时所制备的  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末的一次颗粒的 SEM 图, 从图中可以看出在这两个 pH 值下合成出的样品的一次颗粒均为球状。由 pH = 3.04 的溶胶所制备的样品的一次颗粒大小约为 100 nm, 由 pH = 6.53 的溶胶所制备的样品的一次颗粒大小约为 30 nm, 由 pH = 5.32 的溶胶所制备的样品一次颗粒大小与由 pH = 6.53 的溶胶所制备的样品的一次颗粒接近 (SEM 未列出); 由 pH = 4.34 的溶胶

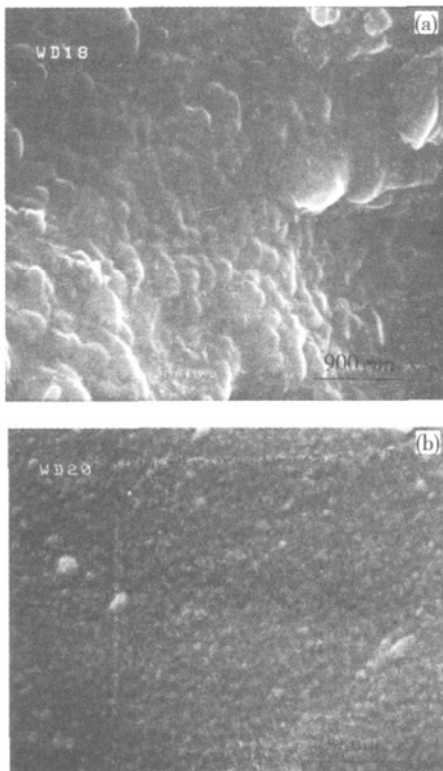


图 2 溶胶 pH = 3.04 (a) 和 6.53 (b) 时所得  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末颗粒的扫描电镜照片

Fig 2 SEM images of  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  phosphors obtained from sols with pH value of 3.04 (a) and 6.53 (b).

所制备的样品与由 pH = 3.04 的溶胶所制备的样品的一次颗粒大小接近 (SEM 未列出)。

### 3.3 光致发光谱及讨论

图 3 为  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末的激发和发射光谱。 $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末发光是源于  $Mn^{2+}$  的  $3d^5$  轨道中的电子从  ${}^4T_1$  能级到  ${}^6A_1$  能级的跃迁,  $Mn$  在硅酸锌中作为掺杂发光中心, 在 252 nm 的紫外光激发下, 其发射光的峰位在 525 nm 附近, 对应于可见光范围内的绿色荧光。

溶胶的 pH 值并不影响制备的发光粉末的激发和发射谱的形状, 但是对其发光强度却有明显的影响。图 4 为溶胶的 pH 值不同时所得  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末在 252 nm 紫外光激发下的发光强度。从图中可看出, 溶胶的 pH 值在 1.21~4.34 的范围内, 随着 pH 值的变大, 样品的光致发光强度逐渐增强, 当 pH = 4.34 时, 发光强度达到最大。而当 pH 值大于 4.34 后, 随着 pH 值的增加, 样品的发光强度逐渐减弱, 这是由于样品的发

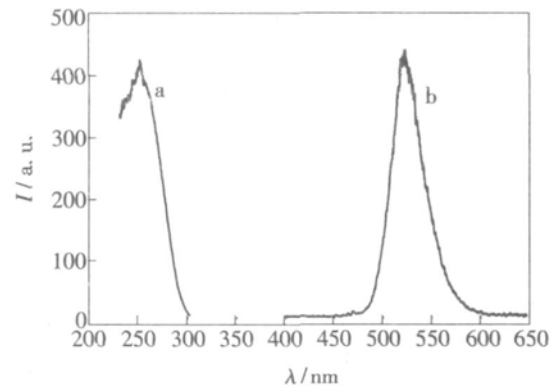


图 3  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig 3 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  phosphors

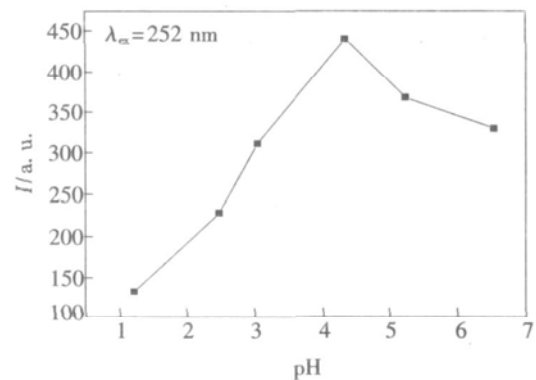


图 4 不同 pH 值溶胶所制备  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  粉末的发光强度

Fig 4 Photoluminescent intensity of  $Zn_2SD_4:Mn^{2+}$  phosphors obtained from sols with different pH values

光强度与结晶性、颗粒大小和胶凝时间有关。首先,样品的发光强度主要由它的结晶性决定,结晶性越好,发光强度越强。其次,颗粒的大小也影响样品的发光强度,溶胶  $\text{pH} = 5.23$  时所制备的粉末颗粒约为  $30 \text{ nm}$ , 发光强度较弱; 溶胶  $\text{pH} = 4.34$  时所制备的粉末颗粒约为  $100 \text{ nm}$ , 发光强度较强, 说明颗粒越小, 发光强度越弱。这是因为颗粒越小, 比表面积越大, 晶体中的缺陷就越多, 非辐射跃迁越多, 发光强度就越弱<sup>[5]</sup>。最后, 胶凝时间也是样品发光强度的影响因素之一, 胶凝时间过短, 会导致形成颗粒尺寸小, 而且  $\text{Mn}^{2+}$  不能在大范围内均匀分散, 造成体系局部  $\text{Mn}$  离子过多或过少, 而  $\text{Mn}$  离子过多又会产生浓度猝灭, 影响荧光粉的发光强度, 而随着胶凝时间的增加,  $\text{Mn}$  离子分布越来越均匀, 作为发光中心进入晶格中的  $\text{Mn}$  离子就越多, 发光强度也随之增强。但对于胶凝时间过长, 在本实验时间范围内不能形成凝胶的体系, 在干燥和煅烧过程中也会出现成分不均匀的现象, 因此发光性能较差。由  $\text{pH} = 4.34$  的溶胶合成出的样品结晶性最好, 颗粒尺寸较大, 溶胶凝胶反应最充分,  $\text{Mn}$  离子分布最均匀, 晶格中作为发光中心的  $\text{Mn}$  离子最多, 所以发光强度最强。

图 5 为不同气氛下煅烧制备的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末在  $252 \text{ nm}$  紫外光激发下的发射光谱。从图中可以看出在还原气氛(石墨或氮氢混合气体)下煅烧制备的样品的发光强度大于保护气氛(氮气)制备的样品, 氧化气氛(空气)下制备的样品的发光强度最弱, 而氮氢混合气氛下煅烧得到的样品发光最强。这是因为在  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的制备过程中,  $\text{Mn}^{2+}$  容易被氧化成  $\text{Mn}^{4+}$ , 而在还原气氛下进行热处理可以使  $\text{Mn}^{4+}$  还原为  $\text{Mn}^{2+}$ , 而只有  $\text{Mn}^{2+}$  才可以作为发光中心发出绿光。而且在  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  极易形成  $\text{Mn-Mn}$  对<sup>[15]</sup>, 在还原气氛下  $\text{Mn-Mn}$  对容易被劈裂<sup>[5]</sup>, 形成孤立  $\text{Mn}^{2+}$ , 所以还原气氛下孤立  $\text{Mn}^{2+}$  的数量比保护气氛和氧化气氛下的都多, 可形成发光中心的  $\text{Mn}^{2+}$  越多, 发光强度就越强。此外,  $\text{Zn}^{2+}$  在氢气的气氛下容易被蒸发, 产生更多  $\text{Zn}$  空位, 能够让更多  $\text{Mn}^{2+}$  占据  $\text{Zn}^{2+}$  位置, 因此发光强度随发光中心增多而增强。另一方面,  $\text{Mn}^{2+}$  的半径 ( $0.080 \text{ nm}$ ) 略大于  $\text{Zn}^{2+}$  半径 ( $0.074 \text{ nm}$ ), 氧化气氛会导致四面体中的  $\text{Mn}$  畸变严重<sup>[6]</sup>, 非辐

射跃迁增多, 发光变弱。所以在氮氢混合气氛中煅烧的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末发光强度最强, 其次为石墨还原气氛, 然后是氮气保护气氛, 发光强度最弱的是空气氧化气氛。

图 6 为热处理温度从  $800 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末在  $252 \text{ nm}$  紫外光激发下的发射光谱, 从图中可以看出,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末发光强度先随煅烧温度的升高而变强, 在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  时发光强度达到最大值, 当温度超过  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  时发光强度随温度的升高反而降低。

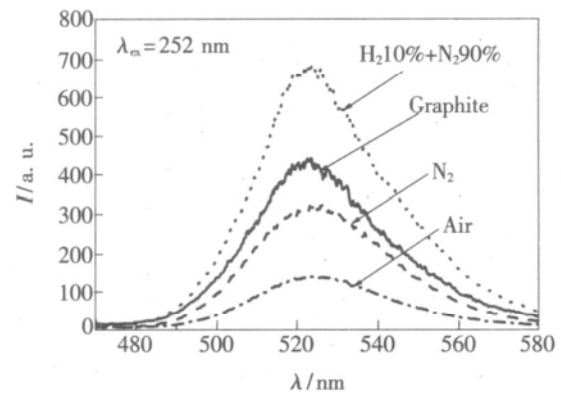


图 5 不同气氛中煅烧的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末的发射光谱  
Fig 5 The emission spectra of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphors calcined in different atmosphere

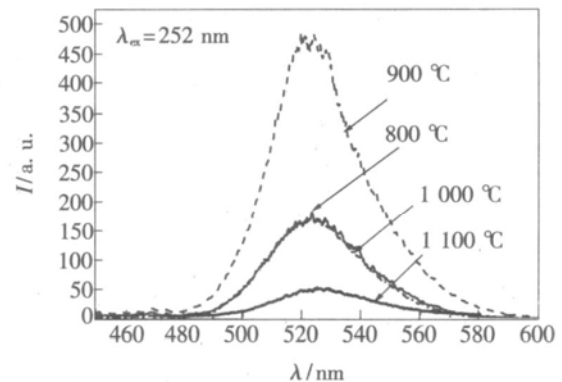


图 6 不同煅烧温度制备的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末的发射光谱  
Fig 6 The emission spectra of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphors calcined at different temperatures

## 4 结 论

用溶胶-凝胶法合成  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末的过程中, 控制体系溶胶阶段的  $\text{pH}$  值可控制其最终发光强度。溶胶的  $\text{pH}$  值不同, 成凝胶时间不同,  $\text{pH}$  值越大, 胶凝时间越短。不同的凝胶时间对样品的结晶性和粉末颗粒大小有影响, 溶胶的最佳

pH 值为 4.34。

不同煅烧气氛对  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  粉末发光强度有很大影响。氮氢混合气氛中制备的发光粉末

其发光中心最多, 发光强度最强; 氧化气氛会导致部分  $\text{Mn}^{2+}$  被氧化成  $\text{Mn}^{4+}$ , 而且非辐射跃迁增多, 发光强度最弱。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Morell A, El Khiafi N. Green phosphors for large plasma TV screens [ J ]. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140** ( 7 ): 2019-2022
- [ 2 ] Kang Y C, Parks S B.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator [ J ]. *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35** ( 7 ): 1143-1151
- [ 3 ] Xie Pingbo, Zhang Weiping, Xia Shangda. Preparation by sol-gel process and photoluminescence of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  nanocrystalline thin films [ J ]. *J. Univ. Sci. Tech. China* ( 中国科学技术大学学报 ), 1997, **27** ( 4 ): 389-393 ( in Chinese ).
- [ 4 ] Liu Kun, Ji Zhenguang, Wang Chao, et al. Emission from a planar structured electroluminescent device on silicon wafer [ J ]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **121** ( 1-2 ): 145-150
- [ 5 ] Wan Junxi, Wang Zhenghua, Chen Xiangying, et al. Controlled synthesis and relationship between luminescent properties and shape/crystal structure of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor [ J ]. *J. Lumines.*, 2006, **121** ( 1 ): 32-38
- [ 6 ] Kee-Sun Sohn, Bonghyun Cho, Hee Dong Park, et al. Pairing effects of heat treatment on photoluminescence behavior of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  [ J ]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20** ( 8 ): 1043-1051
- [ 7 ] Jung H K, Park D S, Park Y C. Preparation and characterization of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  phosphors by multistage precipitation method [ J ]. *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34** ( 1 ): 43-51
- [ 8 ] Ryuichi Morimura, Koji Matsuoka. Preparation of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  phosphors by alkoxide method [ J ]. *Mater. Res. Bull.*, 1989, **24** ( 2 ): 175-179
- [ 9 ] Xiong Liangning, Shi Jianlin, Gu Jinbo, et al. A mesoporous template route to the low-temperature preparation of efficient green light emitting  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  phosphors [ J ]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** ( 2 ): 731-735
- [ 10 ] Spencer R W, Middleton A B, Merrill R C. Gelation times of various silica sols [ J ]. *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43** ( 5 ): 1129-1132
- [ 11 ] Loy D A, Mather B, Stummanis A R, et al. Effect of pH on the gelation time of hexylene-bridged polysilsesquioxanes [ J ]. *Chem. Mater.*, 2004, **16** ( 11 ): 2041-2043
- [ 12 ] Temer S, Almadj, Markus Haase, Horst Weller. Low-temperature synthesis of pure and Mn-doped willemitite phosphor ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ) in aqueous medium [ J ]. *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35** ( 11 ): 1869-1879
- [ 13 ] Yu Xibing, Wu Hong. Studies on the hydrolysis and polycondensation process of TEOS [ J ]. *J. Inorgan. Mater.* ( 无机材料学报 ), 1996, **4** ( 10 ): 703-707 ( in Chinese ).
- [ 14 ] Huang Jianfeng. *Principle and Technique of Sol-gel* [ M ]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2005
- [ 15 ] Robbins D J, Mendez E E, Giess E A. Pairing effects in the luminescence spectrum of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  [ J ]. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131** ( 1 ): 141-146

## Effect of Preparation Condition on the Luminescent Properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Phosphors

XIE Jing, WAN Hui, ZHANG Jun-ying, CONG Liang, ZHANG Weiwei

( Center of Material Physics and Chemistry, Beihang University, Beijing 100083, China )

**Abstract** Owing to its properties of high-luminescent efficiency, chemical stability and wet-resistance,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  exhibits more excellent performance than the sulfides as luminescent host material.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

(w ille m ite) is an efficient phosphor for plasma display, cathodoluminescent and electroluminescent displays. Over the past few decades, researchers have studied intensely about factors influencing on the photoluminescent properties of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , such as calcining temperatures, concentration of  $Mn^{2+}$ , atmosphere of heat treatment, various preparation methods. However, the pH value of the  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  precursor sol also plays an important role in its luminescent properties. Herein, we investigate the effects of pH value of the precursor sol, heating atmosphere (oxidizing, neutral protecting and reducing) and calcining temperature on the photoluminescent intensity of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphor powder.

$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphors have been prepared via a sol-gel route. Different pH values of the sol resulted in different gelling time and the sol with pH value lower than 3 could not be gelatinized. After pre-heating at 600 °C,  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  precursors were calcined in different atmosphere (air,  $N_2$  and mixture of 10%  $H_2$  + 90%  $N_2$ ) at heating temperature varying from 800 °C to 1100 °C.

The structure of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  has been characterized by X-ray diffraction (XRD), which shows that all the phase of phosphors is with  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  phase. The phosphor prepared from the sol with pH of 4.34 has the best crystallinity. Scanning electron microscope (SEM) is used to measure the particle size of the  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphors and the mean size of the phosphor obtained from the sol with pH value of 4.34 is about 100 nm, larger than the size of the phosphors obtained from sols with pH values of 5.32 and 6.53. The results of photoluminescent (PL) spectra indicate that the PL intensity of the phosphor increases with increasing the pH value of precursor sol and the maximum was obtained when the pH value of precursor sol is 4.34. Because the phosphor obtained from the sol with pH value of 4.34 has best crystallinity, and its particle size is larger, leading to smaller specific surface area. When the specific surface area is smaller, there are lower defects in the surface of particles and fewer nonradiative transitions appear. Additionally, the hydrolysis and polycondensation reactions of the precursor sol with pH value of 4.34 have been carried throughly and properly, resulting in the well dispersion of the Mn ions. The emission intensity of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphors calcined in the mixture of nitrogen and hydrogen is stronger than those of the phosphors calcined in the other heating atmosphere. Reducing atmosphere could easily split Mn-Mn pair and produce large number of isolated Mn ions. With  $H_2$  existing in the heating atmosphere, more Zn ions incline to be volatilized and more Mn ions would substitute for Zn ions. Therefore, the PL intensity of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphors is the strongest when the pH value of the precursor sol is 4.34 and the phosphors are calcined in the mixture of  $N_2$  and  $H_2$  at 900 °C.

**Key words**  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ; sol-gel; pH value; calcining ambience; photoluminescent