

文章编号: 1000-7032(2010)01-0075-04

溶胶-凝胶法制备绿色 发光粉 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 及其发光性能

蔡进军¹, 王 忆^{2*}, 潘欢欢¹, 曾庆光², 胡社军²

(1. 五邑大学 化学与环境工程系, 广东 江门 529020; 2. 五邑大学 纳米与薄膜材料研究所, 广东 江门 529020)

摘要: 利用溶胶-凝胶法在加入 H_3BO_3 助熔剂的环境下制备了掺杂不同量 Mn^{2+} 的 Zn_2SiO_4 绿色发光粉。用 X 射线衍射仪和荧光光谱仪对其结构和光致发光性能进行了测试分析。结果表明: 900 °C 还原气氛下退火后, 样品呈现明显的绿色, Mn^{2+} 最佳掺杂摩尔分数为 2%, 当掺杂量超过 2% 后光谱发生强烈的浓度猝灭效应。最后, 对这种物质的发光机理进行了分析。

关键词: 溶胶-凝胶; 绿色发光粉; 光致发光; 掺杂

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

溶胶-凝胶法因其具有温和的反应条件和灵活多样的操作方式而成为一种很有潜力的合成发光材料的方法^[1]。 Zn_2SiO_4 作为发光基质具有环境适应性强, 化学稳定性好, 抗湿性强等特点, 因此在发光材料研究中倍受关注。 Mn^{2+} 掺杂 Zn_2SiO_4 是一种高效绿色荧光体, 由于它具有高饱和颜色, 发光强度高, 余辉寿命长, 缺乏潮湿敏感度和化学稳定性已被广泛使用在等离子体显示板、阴极射线管和荧光灯上, 同时它还可以用于医疗成像探测器低电压摄影和透视^[2]。

虽然国内外对 Mn^{2+} 离子掺入的 Zn_2SiO_4 发光粉体的研究工作已有很多报道^[2~5], 但系统地利用溶胶-凝胶方法在 H_3BO_3 存在时制备较宽范围的 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的 Zn_2SiO_4 发光粉, 并对材料结构和发光性质影响的系统研究工作还很少。本文在前期工作^[6~8]的基础上采用改进的溶胶-凝胶法在 900 °C 还原气氛退火的条件下制备了掺杂不同 Mn^{2+} 含量的 Zn_2SiO_4 绿色发光粉, 并对其结构和光致发光性能进行了测试研究, 得到了一些有趣的结果。

2 实 验

2.1 材料的制备

实验以正硅酸乙酯 (TEOS)、ZnO、甲醇、硝酸、 MnCO_3 和冰乙酸等为初始原料 (均为分析纯), 适当添加硼酸作为助熔剂。按目标产物 $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 的化学计量比称取反应原料, 量取适量 TEOS 加入盛有甲醇溶剂的三颈烧瓶 A 中; 称取 ZnO、 MnCO_3 和 H_3BO_3 于烧杯 B 中, 用 1:1 的硝酸溶液搅拌溶解, 并加入适量的去离子水制成均匀溶液; 待溶解完全后将 B 中混合溶液倒入 A 中, 在 80 °C 水浴条件下磁力搅拌 2 h, 成功制备出溶胶前驱体。净置陈化一段时间, 在 80 °C 条件下烘干 24 h 制备得干凝胶, 经玛瑙研钵研磨后将所得干凝胶在 900 °C 还原气氛下退火煅烧 4 h, 制备出 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色发光粉。

2.2 分析测试

用北京大学仪器厂 BD90 型 X 射线衍射仪对样品的结构进行测量 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 管电压为 36 kV, 管电流为 30 mA, 步宽采用 0.02, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$)。采用日本日立公司 F-4500 型荧光分光光度计来测定样品的激发和发射光谱, 所有测试都在室温下进行。

收稿日期: 2009-05-11; 修订日期: 2009-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(10874160); 广东省科技计划基金(粤科计字[2007]173号); 江门市科技计划基金(江财工[2007]28号)资助项目

作者简介: 蔡进军(1987-), 男, 湖南常德人, 主要从事稀土发光材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: junjin1028ever@yahoo.cn, Tel: (0750)3296392

3 结果与讨论

用正 TEOS 作为原料,用 H_3BO_3 作为助熔剂,采用溶胶-凝胶法制备了不同量 Mn^{2+} 掺杂的 Zn_2SiO_4 样品。实验得到的湿凝胶主要呈透明、稍带乳白色(不同浓度间稍有差异,但色度无明显规律)、布丁状凝胶,这与我们以前在制备硅基玻璃粉体中的工作大致相似^[6-8]。样品在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 4 h 退火处理后得白色粉末状固体,但随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加样品的颜色明显呈现出灰色,这可能是由于过量的 Mn^{2+} 引入超过了基质的溶解极限。

图 1 为掺杂不同量 Mn^{2+} 样品的 XRD 图。从图中可以看到:2% 和 3% 浓度 XRD 结构非常相近,6% 和 8% 高掺杂量 Mn^{2+} XRD 也呈现出相近的结构特征, Zn_2SiO_4 样品的 XRD 图形状基本相同,衍射峰与 JCPDS (37-1485) 标准卡符合得很好,确定材料组成为 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 纯相,这表明 Mn^{2+} 已经完全固溶到了基质晶格中。掺 Mn^{2+} 以后, Zn_2SiO_4 的结构并没有太大的变化,其原因可能是 Mn^{2+} 与 Zn^{2+} 半径相近($R_{\text{Mn}} = 0.080\text{ nm}$, $R_{\text{Zn}} = 0.074\text{ nm}$), Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 形成了固体溶胶^[4]。但值得注意的是:当处于中间浓度(4% ~ 5%) 掺杂时,晶体衍射峰相对于低掺杂量和高掺杂量的样品均出现了比较明显的变化,结构已经不再为单纯的 Zn_2SiO_4 相。可能是由于掺入了硼而影响了 Mn^{2+} 的取代;也可能是高掺杂量时因离子取代位置的复杂性而造成的晶格畸变。对于低浓度掺杂,由于部分离子替代晶格位置不足以破坏晶体的整体结构,因此主体呈现 Zn_2SiO_4 的结构特征。而对于高掺杂量,整个晶体中离子取代的位置已

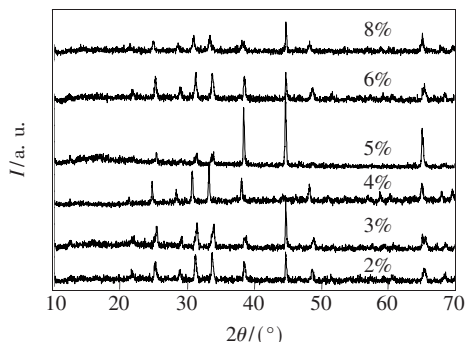


图 1 不同 Mn^{2+} 掺杂量的 Zn_2SiO_4 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Zn_2SiO_4 with different Mn^{2+} doping dosage

完全达到饱和,其结构仍呈 Zn_2SiO_4 的结构特征,晶体结构并没有显著变化,此种特性在以前的工作中并没有发现。作者认为,如果提高退火的温度,如 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 或以上,这种现象可能就不会这么明显。对于低 Mn^{2+} 掺杂量时其衍射图谱形状虽没有明显变化,但衍射峰强度明显随着掺杂量的改变而改变,这可能也是由于在原料中掺入了硼从而影响了颗粒在焙烧过程中晶粒的长大过程,其根本原因还有待进一步研究。从发射图谱中也可以看到掺杂量为 2% 的样品发光强度明显强于其他掺杂量下的样品,表明晶体结晶性的完整程度与样品的发光性能是成正比例关系的,这与其他研究工作者^[9-11]所得出的结论一致。

图 2 为 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱图。由图可见,所有样品的激发光谱形状及峰值位置基本一致,均有一位于 264 nm 左右的强宽带激发峰,为 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁吸收。实验结果与郝艳等^[11]采用燃烧法制备的样品激发谱图相比产生了 10 nm 的红移,这可能是由于溶胶-凝胶法使得激活离子更加均匀地分布在基质晶格中,燃烧法的高温使得晶体颗粒在煅烧过程中表面能增大,从而导致激发光谱有所变化,说明材料的发光情况与制备方法有很大的关系。从激发光谱可知, 300 nm 以下的紫外光都可有效地激发 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 发光粉而发出绿色光,而高于 300 nm 的紫外光,则不能用来激发此类材料发光。

图 3 为 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱图。由图可见,所有样品的发射谱的峰值都在 524 nm 附近,发射光谱均为 524 nm 左右的一宽带谱,对应于 Mn^{2+} 的 3d 电子组态内自旋禁戒的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁发射。同时也可看到,所有的发射光谱图中均只出现一个宽带发射峰,说明 Mn^{2+} 在 Zn_2SiO_4 基

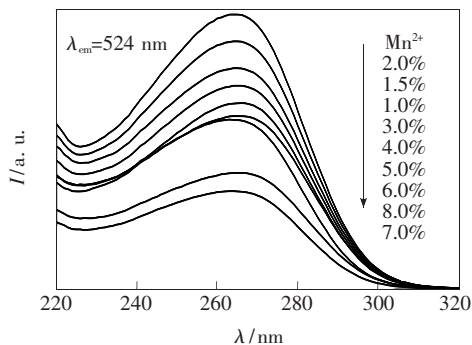
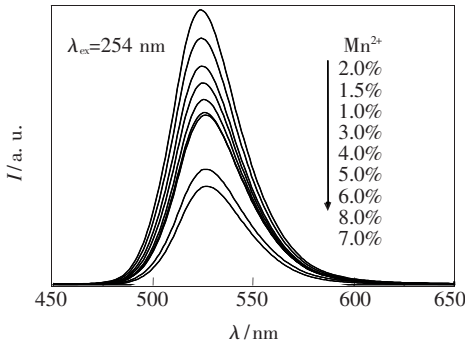


图 2 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱

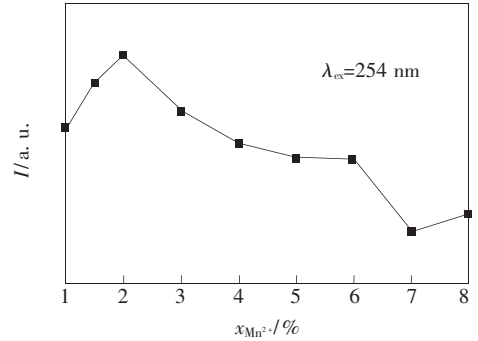
Fig. 2 Excitation spectra of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

图3 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱Fig. 3 Emission spectra of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

质晶格中只占据一种格位,即如前所述的 Mn^{2+} 取代了 Zn^{2+} 形成固体溶胶。掺杂离子的量对发光粉末的激发和发射谱的形状谱图并没有影响,但对其发光强度却有明显的影响。助溶剂 H_3BO_3 的添加,使得发光强度较文献[12]所报道的结果增强了将近50%。

图4为最大发射光谱强度随 Mn^{2+} 掺杂量的变化曲线。从图中可以明显看出,发射光谱峰值很明显地经历了从弱→最强→弱→渐强的过程。当 Mn^{2+} 掺杂的摩尔分数为2%时,样品发光强度最强,随着 Mn^{2+} 的掺杂量增加,荧光强度反而大幅度减弱,即出现了所谓的浓度猝灭现象,原因可能是所谓的激活剂饱和效应^[2]。当激活剂 Mn^{2+} 的摩尔分数增加到一定程度时, Mn^{2+} 离子之间的位置相互靠近,形成离子簇,使得激发电子能够从一个 Mn^{2+} 离子传递到另一个 Mn^{2+} 离子。在这个过程中,激发电子可能被缺陷俘获形成无辐射跃迁,从而增加了新的能量损耗机理,导致发光强度的减弱。对于掺杂摩尔分数7%后又出现了发

射光谱强度增强的趋势,这在我们前期的工作^[6-8]中已经发现了类似的实验现象。换句话说,浓度猝灭现象是存在的,但是随之掺杂浓度的增加,发射光谱的强度并不严格随之单调下降,而会出现一定的波动现象。

图4 发光强度随 Mn^{2+} 掺杂量的变化图Fig. 4 Emission intensity of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ with the amount of Mn^{2+} doping

4 结 论

在添加助熔剂 H_2BO_3 的环境下,采用溶胶-凝胶法成功的制备了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ ($x=1\% \sim 8\%$) 绿色发光粉。其中硼元素的加入使得发光强度提高将近50%,最强激发峰位于264 nm左右,归属于 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁吸收。最强发射峰位于524 nm左右的一宽带峰,半峰全宽为44 nm,对应于 Mn^{2+} 的3d电子组态内自旋禁戒的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁发射。 Mn^{2+} 是发光中心,发光强度与 Mn^{2+} 的含量有关,当掺入2%的杂质离子时发光性能最好,掺杂量大于2%反而产生荧光猝灭效应。

参 考 文 献:

- [1] Lin Jun, Su Qiang. Sol-gel method and its application in rare-earth luminescent materials synthesis [J]. *Chin. Rare Earths* (稀土), 1994, **15**(1):42-46 (in Chinese).
- [2] Zhang Maisheng, Qi Jiexiong, Yang Yansheng. Synthesis of photophosphor $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ with sub-nanometer size by sol-gel and microwave radiation methods [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1999, **14**(3):479-482 (in Chinese).
- [3] Taghavinia N, Lerondel G, Makino H, et al. Activation of porous silicon layers using $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor particles [J]. *J. Lumin.*, 2002, **96**(2-4):171-175.
- [4] Lukic S R, Petrovic D M, Dramicanin M D, et al. Optical and structural properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol-gel method [J]. *Scripta Materialia*, 2008, **58**:655-658.
- [5] Xie Jing, Wang Hui, Zhang Junying, et al. Effect of preparation condition on the luminescent property of $\text{Zn}_2\text{Si}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):973-978 (in Chinese).
- [6] Wang Yi, Chen Zhiwei, Huang Chaoqun, et al. Preparation and characterization of Eu^{3+} doped SiO_2 glass by sol-gel

- method [J]. *J. Chin. Rare. Earth Soc.* (中国稀土学报), 2007, **25**(6):676-681 (in Chinese).
- [7] Wang Yi, Ling Langsheng, Zhu Huiqun, *et al.* Anneal and concentration effect on PL properties of sol-gel derived Eu^{3+} doped SiO_2 glass [J]. *J. Rare Earths*, 2006, **24**(z2):199-203.
- [8] Wang Yi, Liu Jinchun, Lai Shaoquan, *et al.* Sol-gel derived $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanocomposites and their PL properties [J]. *J. Rare Earths*, 2007, **25**(Spec. Iss.):277-282.
- [9] Zhang Ruijun, Yan Weiping, Ma Lingzhi. Sol-gel synthesis of organic-inorganic composite phosphor and luminescence properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):126-130 (in Chinese).
- [10] Xie Jing, Wan Hui, Zhang Junying, *et al.* Effect of preparation condition on the luminescent properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):973-978 (in Chinese).
- [11] Han Xiumei, Lin Jun, Yu Min, *et al.* Patterning and luminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ films by sol-gel soft lithography [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2003, **24**(2):177-180 (in Chinese).
- [12] Hao Yan, Wang Yuhua, Zhang Zhanhui. Preparation and photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphor by combustion technique [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(4):441-445 (in Chinese).

Preparation and Photoluminescence of Green $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ Phosphor by Sol-gel Method

CAI Jin-jun¹, WANG Yi², PAN Huan-huan¹, ZENG Qing-guang², HU She-jun²

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. Institute of Thin Films and Nano Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: Different content of Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 green phosphors were prepared by sol-gel method under the dopants of boron ions. The photoluminescent properties and structure of the samples were studied by fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction, respectively. Results showed that, after annealed at 900 °C in reducing atmosphere, the sample exhibits a clear green color and the best doping mol fraction is 2%. A strong concentration quenching effect is presented when the concentration of $x_{\text{Mn}^{2+}} > 2\%$, the possible luminescence mechanism of the samples was also analyzed in this paper.

Key words: sol-gel; green phosphors; photoluminescence; doping

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A