

文章编号: 1000-7032(2010)04-0543-06

纳米 $Zn_2SiO_4:Mn$ 包覆 SiO_2 颗粒的制备及表征

王雷燕, 徐光青, 郑治祥

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用水热合成方法添加 KOH 在 SiO_2 颗粒表面包覆 Mn^{2+} 掺杂纳米 Zn_2SiO_4 , 通过 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱、光致发光 (PL) 光谱仪对产物的晶体结构、形貌及光学性能进行表征, 并对 Zn_2SiO_4 晶体在水热反应过程中的反应机制进行了讨论。XRD 测试结果表明: 220 °C 水热条件下, 添加少量 KOH, 反应不同时间后, 可在石英砂表面生成一层 Zn_2SiO_4 ; SEM 照片显示所生成的 Zn_2SiO_4 为六棱柱形, 并且不同反应条件下 Zn_2SiO_4 的包覆程度不同。反应产物经光致发光性能研究表明: Mn^{2+} 掺杂纳米 Zn_2SiO_4 包覆 SiO_2 样品中显示两套光致发光谱, 一套为 250 nm 左右激发产生的 522 nm 绿色发光带, 另一套为 340 ~ 410 nm 宽带激发的 440 nm 蓝色发光带, 前者为典型的 Mn^{2+} 离子发光, 后者 440 nm 发光带则有可能来源于基体 SiO_2 的氧空位缺陷。

关键词: 水热合成; Mn^{2+} 掺杂 Zn_2SiO_4 ; SiO_2 ; 光致发光

中图分类号: TB34

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

SiO_2 因具有良好的化学稳定性和热稳定性而在工业生产中得到广泛的应用。天然石英是玻璃、陶瓷、铸造、耐火材料、冶金等行业的主要原料^[1], 经过细化的粉石英、硅微粉、白炭黑等微米甚至纳米级 SiO_2 更是在橡胶补强、紫外屏蔽、电子封装材料等化工领域应用广泛^[2,3], 对颗粒 SiO_2 进行表面功能性包覆, 使其具有相应的光、电等特性, 这将进一步拓展其应用范围。

以硅酸盐为基质的发光材料具有良好的化学稳定性和热稳定性, 长期以来受到人们的普遍关注, 并且在发光材料领域占据了很重要的地位^[4]。 $Zn_2SiO_4:Mn$ 早在 1983 年即被用作荧光灯发光材料, 作为高效的绿色发光材料也是目前商用荧光材料中应用最为广泛的一种, 其中包括荧光灯管、阴极射线发光显示屏 (CRT) 和等离子显示屏 (PDP) 等方面^[5]。目前, 商用的硅酸盐等荧光材料普遍采用高温固相反应的方式进行合成^[6~8], 这种方式相对来说设备简单、原料价廉易得, 但荧光粉的合成温度高, 颗粒形貌不规则并且

相对较粗。另外, 实验室中也有采用溶胶-凝胶法、水热合成法等制备 Zn_2SiO_4 发光材料的研究^[9,10], 但在 SiO_2 颗粒表面采用水热合成的方式包覆 Mn^{2+} 掺杂 Zn_2SiO_4 发光材料的, 目前尚未有见报道。

本文通过水热合成法在 SiO_2 颗粒表面包覆 Mn^{2+} 掺杂 Zn_2SiO_4 , 并对包覆层的结构、形貌, 以及光致发光特性进行了研究。

2 实 验

2.1 样品制备

Mn^{2+} 掺杂 Zn_2SiO_4 包覆 SiO_2 的制备所用原料有 200 ~ 300 目的石英砂、KOH、乙酸锌、氯化锰、蒸馏水, 以上各种试剂均为分析纯。

典型制备工艺如下:

首先称取 1 g 200 ~ 300 目的石英砂于反应釜中, 再分别取 16 mmol (3.504 g) 的乙酸锌、氯化锰 (Mn 与 Zn 的量的分数为 1% 和 5%) 置于烧杯中, 并用 50 mL 的去离子水充分搅拌溶解, 按照 0.1% 的浓度称取 KOH 0.05 g, 在搅拌过程中加入到乙酸锌和氯化锰的混合溶液中, 将形成的悬

收稿日期: 2009-08-17; 修订日期: 2009-11-11

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金新教师课题 (20070359030) 资助项目

作者简介: 王雷燕 (1985 -), 女, 安徽池州人, 主要从事 SiO_2 颗粒的表面物性和功能化的研究。

E-mail: yan123574@126.com

浊液倒入反应釜中,并在磁力搅拌器上剧烈搅拌 30 min,然后放入干燥箱 220 °C 恒温,反应时间分别为 6,12,24,48,144 h。水热反应完成后,将反应釜取出冷却,再将得到的产物水洗数次,并经离心机分离,烘干得到所需样品。

水热产物的热处理在真空管式炉中进行,气氛为 H_2 ,热处理温度为 800 °C,保温 1 h,样品在 H_2 中处理前,先经过空气中 600 °C 处理,以去除其中的水分以及部分有机物残留。

2.2 性能测试

样品的物相和纯度用 D/max- γ B 旋转阳极 X 射线衍射仪(管压 40 kV,管流 100 mA,RS 狭缝 0.3 mm,靶: Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$,SS 狭缝 1°)测定。用扫描式电子显微镜观察样品的形貌、能谱仪检测组成样品的元素,以确定样品的组成和状态。采用 FL-4500 型荧光分光光度计测量样品的激发光谱和发光光谱,激发源为氙灯(波长范围 200~900 nm,光谱分辨率小于 1 nm),激发和发光的狭缝带宽为 2.5 nm。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 1 为经不同时间反应产物的 XRD 图谱,反应时间分别为 6,12,24,48,144 h,该 XRD 图谱经过了归一化处理。当水热反应时间为 6 h 时,样品中存在三种物相,分别为: SiO_2 (JCPDS 卡片号为 05-0490), Zn_2SiO_4 (JCPDS 卡片号为 37-1485) 和 ZnO (JCPDS 卡片号为 65-3411),其中主相为基体 SiO_2 。 Zn_2SiO_4 和 ZnO 的衍射峰强度远远低于基体 SiO_2 ,并且这二者的衍射峰强度相当(以 2θ

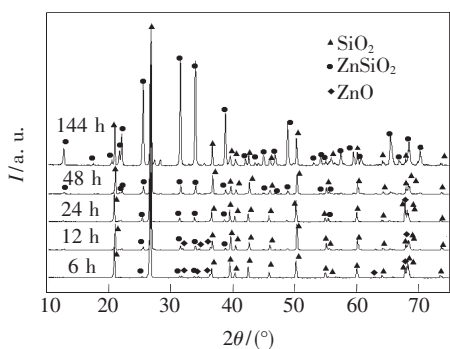


图 1 220 °C 水热反应不同时间的 $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 包覆的 SiO_2 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ wrapping SiO_2 prepared at 220 °C for different time

角度为 31.34°的 Zn_2SiO_4 衍射峰与 31.66°的 ZnO 衍射峰进行比较)。随着反应时间由 6 h 延长至 12,24 h, Zn_2SiO_4 的相对含量增加,而 ZnO 的相对含量降低,但这二者总量相对于 SiO_2 基体来说没有太大的变化。当反应时间延长到 48 h 时, ZnO 的衍射峰完全消失,可知 ZnO 此时完全转变为 Zn_2SiO_4 。继续延长反应时间到 144 h, Zn_2SiO_4 的衍射强度急剧上升,其衍射强度基本与基体 SiO_2 相当。

由 XRD 的结果可知,此水热反应过程可能如下:当往乙酸锌溶液中加入 KOH 溶液后,形成细小的 ZnO 水合物颗粒,并在搅拌过程以及后续水热过程中沉积在 SiO_2 颗粒表面,通过计算可知所添加的 KOH 并不能使所有的 Zn 离子沉积,仍有部分 Zn 离子存在于溶液中。在高温条件下沉积在 SiO_2 颗粒表面的 ZnO 与 SiO_2 反应生成 Zn_2SiO_4 。 Zn_2SiO_4 颗粒的长大则是溶液中的 Zn 离子向 Zn_2SiO_4 颗粒表面迁移的结果。

3.2 扫描电镜结果

为了更好的区别包覆后的 SiO_2 和未包覆的 SiO_2 ,特对未包覆的 SiO_2 进行扫描,扫描照片如图 2。可以清楚的看出未包覆的 SiO_2 表面光滑、棱角分明、富有光泽,而包覆后的 SiO_2 棱角已不清晰,表面几乎完全被覆盖。

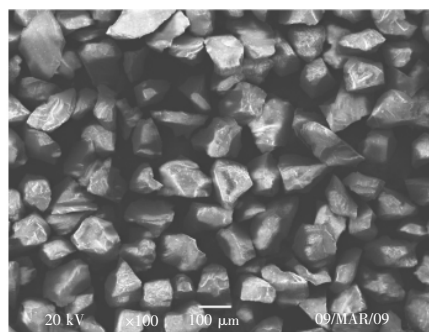


图 2 未经包覆的 SiO_2 的扫描照片
Fig. 2 SEM image of no wrapping SiO_2

图 3 所示为 220 °C 水热反应 48 h 所制备 Zn_2SiO_4 包覆 SiO_2 的扫描照片,其中 a 图为放大 400 倍下的包覆的整体形貌,可以看到几乎所有 SiO_2 颗粒表面都被完全包覆,致密度较高。(b) 图为放大 10 000 倍下所拍的某个 SiO_2 颗粒表面的形貌,由该图可看出 Zn_2SiO_4 为六棱柱状,大小较为均匀,长 600~700 nm,宽 400~500 nm。

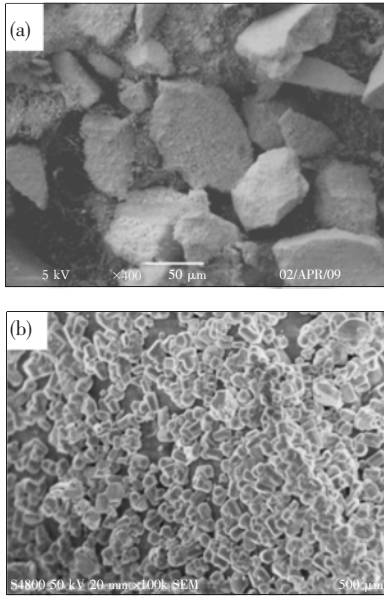


图 3 220 °C 水热反应 48 h 所制备的 Zn₂SiO₄: Mn²⁺ 包覆 SiO₂ 扫描照片

Fig. 3 SEM images of Zn₂SiO₄: Mn²⁺ wrapping SiO₂ prepared at 220 °C for 48 h

3.3 能谱分析

表 1 和表 2 所示为 220 °C 水热反应 48 h 所制备的 Zn₂SiO₄: Mn(1%) 包覆 SiO₂ 的能谱分析结果,为便于比较分析,选取的 SiO₂ 颗粒包覆不完全。表 1 为对 SiO₂ 颗粒表面上的包覆层进行的能谱分析,主要成分为 O、Si、Zn 极少量的 C 元素应为实验误差所导致。从原子数分数看,Zn/Si

表 1 未完全包覆的 SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn 能谱分析结果

Table 1 The energy spectrum results of SiO₂ particles coated partly by Zn₂SiO₄: Mn %

元素	质量分数	原子数分数
C	0.16	0.29
O	53.38	73.02
Si	25.04	19.52
Zn	21.42	7.17

表 2 完全包覆的 SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn 能谱分析结果

Table 2 The energy spectrum results of SiO₂ particles coated fully by Zn₂SiO₄: Mn %

元素	质量分数	原子数分数
C	0.13	0.21
O	65.04	77.23
Si	32.24	21.81
Zn	2.59	0.75

大约为 1:3,而不是完全 Zn₂SiO₄ 成分的 2:1,其原因是 SiO₂ 表面的包覆层仅为单颗粒层,厚度较薄,能谱所显示的成分受到基体 SiO₂ 的影响,从而 Zn/Si 比中 Si 的含量明显偏高。谱图 2 为对基体 SiO₂ 所做的能谱分析,成分中含有 0.75% 的 Zn 原子,应该是由于反应产物清洗不完全而导致的残留。

从该能谱中无论是基体成分还是包覆层上均未能发现 Mn 的存在,可能的原因是实际加入的 Mn 并未能完全进入反应的包覆层的晶体中。

3.4 光致发光光谱分析

首先对石英基体的光致发光性能进行测试,结果示于图 4 中。以 264 nm 激发产生的发光谱中从 350 nm 一直延伸到 600 nm 的宽带为仪器振动误差所产生,其主发光峰波长位于 543 nm,另外在 488,495 nm 存在双头发光峰。以 543 nm 发光监测形成的激发光谱显示为双峰结构,其波长分别位于 238 nm 和 264 nm。

图 5 所示为 1% 和 5% Mn 含量的 Zn₂SiO₄: Mn 包覆 SiO₂ 样品的光致发光谱,该样品经 48 h

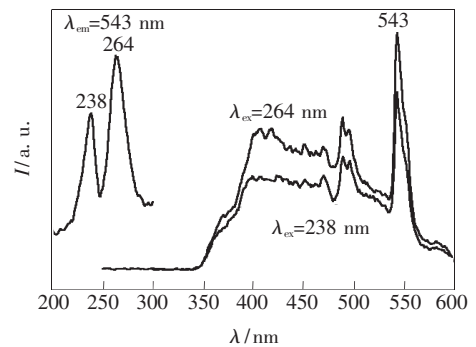


图 4 SiO₂ 颗粒的 PL 光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of SiO₂ particles

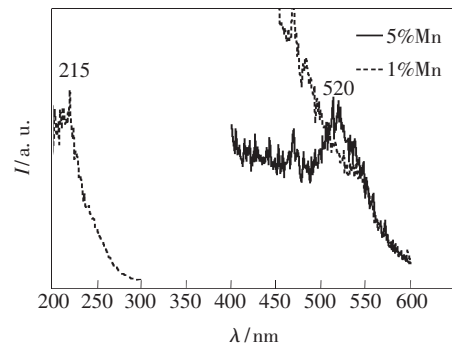


图 5 Mn 含量不同的 Zn₂SiO₄: Mn 包覆 SiO₂ 样品光致发光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of 1% and 5% Mn doped nanosized Zn₂SiO₄ wrapping SiO₂

的水热反应并干燥后未经任何热处理。从图中可以看出 Mn 含量为 1% 的样品中基本未出现任何发光峰,而 Mn 掺杂量为 5% 时,样品中出现了微弱的波长位于 520 nm 的绿色发光带,其激发波长为 215 nm。

图 6 所示为分别经过不同时间水热反应的 $Zn_2SiO_4:Mn(5\%)$ 包覆 SiO_2 样品的光致发光谱,水热反应时间分别为 6, 12, 24, 48, 144 h, 激发波长均为 215 nm。当反应时间为 6 h 时,样品在紫外激发下无任何发光现象,故在本谱中没有显示。反应时间延长到 12, 24, 48, 144 h 时,样品均存在 215 nm 激发下的 520 nm 的绿色发光峰,由于所用激发波长接近光源 200 nm 的极限波长,致使发光谱的噪音较大。从发光谱中可以看出 4 个时间反应产物的发光强度都比较弱,强度相差不大。

图 7 所示为经 H_2 气氛, 800 °C 保温处理 1 h 的 $Zn_2SiO_4:Mn(5\%)$ 包覆 SiO_2 样品的光致发光谱。

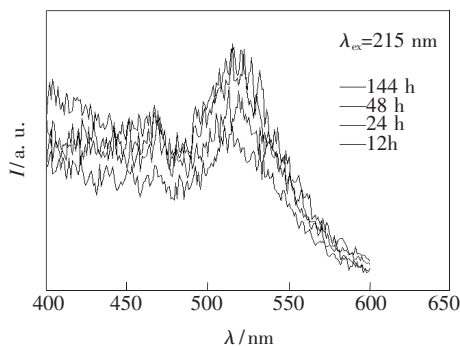


图 6 分别经过不同时间水热反应的 $Zn_2SiO_4:Mn(5\%)$ 包覆 SiO_2 样品的光致发光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of $Zn_2SiO_4:Mn(5\%)$ wrapping SiO_2 samples with different reaction time

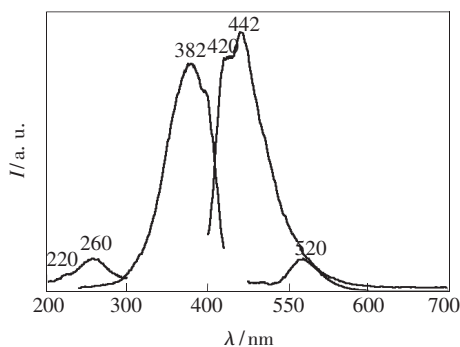


图 7 经 H_2 气氛 800 °C 保温 1 h 处理 $Zn_2SiO_4:Mn(5\%)$ 包覆 SiO_2 样品的光致发光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of $Zn_2SiO_4:Mn(5\%)$ wrapping SiO_2 heat treated in H_2 ambience at 800 °C for 1 h

该样品经 H_2 气氛处理后显示出两套光致发光谱,其一为 442 nm 蓝色发光峰,并且在 420 nm 处存在一肩峰,主激发波长位于 382 nm,有效激发光区可由 360 nm 延伸至 400 nm;另一套为 260 nm 激发产生的波长位于 520 nm 的绿色发光带,该发光相对于 442 nm 的蓝色发光带明显强度较低。

Mn 掺杂 Zn_2SiO_4 的发光一般起源于处于 Zn 位的二价 Mn 离子,其 3d 电子能级在 Zn_2SiO_4 弱晶场作用下有较低的能级分裂,从而产生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁的绿色发光,发光波长一般位于 520 ~ 530 nm,其激发波长一般低于 260 nm。本实验中包覆样品中在 Mn 含量较高时产生了 520 nm 的绿色发光峰,并且经 H_2 气氛 800 °C 处理后的样品发光强度明显高于未处理样品,但总体来说该发光强度较弱,可能的原因是只有很少量的 Mn 离子进入了 Zn_2SiO_4 晶体中,这一点也可由能谱的结果得到验证,1% Mn 掺杂样品在能谱下未能检测到 Mn 元素的存在,如何提高 Mn 离子的有效掺杂是下一步工作需要进一步研究的。

在 H_2 处理样品中除了 520 nm 的绿色发光峰外,还存在强烈的 442 nm 蓝色发光,其强度明显高于 520 nm 的绿色发光。该发光在未处理样品中未被检测到,经 H_2 处理后在 1% Mn 和 5% Mn 掺杂样品中都明显存在,在 Mn 掺杂 Zn_2SiO_4 发光材料的研究中未发现类似发光,该发光应是由石英颗粒在 H_2 气氛中处理所产生。 SiO_2 晶体具有 8.8 eV 的光学带隙,是一种不能产生发光的光学惰性材料,但 SiO_2 中存在的各种富氧或缺氧型缺陷却能产生高效发光。经过 H_2 气氛中的热处理,会在 SiO_2 颗粒表面形成缺氧型缺陷,从而形成 442 nm 的蓝色发光。

4 结 论

采用水热合成技术在颗粒 SiO_2 表面包覆上一层 Mn 掺杂 Zn_2SiO_4 , 主要研究结论如下:

1) 添加 0.1% KOH 在 220 °C 水热反应一定时间后可实现在 SiO_2 颗粒表面上包覆一层 Mn 掺杂 Zn_2SiO_4 , 反应过程为沉积在 SiO_2 颗粒表面的 ZnO 与 SiO_2 在水热条件下反应生成 Zn_2SiO_4 。

2) 包覆在 SiO_2 颗粒表面的 Zn_2SiO_4 为六棱柱状,颗粒尺寸较为均匀,六棱柱高约 600 ~ 700 nm,棱边长 400 ~ 500 nm。

3) 样品未经热处理时, Mn 掺杂量为 1% 的样品不发光, 而 Mn 掺杂量为 5% 时, 样品中出现了微弱的波长位于 520 nm 的绿色发光带; 含 Mn 量为 5% 的样品经 H_2 气氛 800 °C 保温 1 h 处理后则

显示出两套光致发光谱, 其一为 442 nm 蓝色发光峰, 主激发波长位于 382 nm, 另一套为 260 nm 激发产生的波长位于 520 nm 的绿色发光带, 该发光相对于 442 nm 的蓝色发光带明显强度较低。

参 考 文 献:

- [1] Xu Tianyong. On the comprehensive utilization of quartz tail-sands [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources* (矿产综合利用), 2005, **35**(6): 33-35 (in Chinese).
- [2] Jia Zhixin, Luo Yuanfang, Zhou Yangbo, et al. Preparation of natural rubber/modified fumed silica nano-composites [J]. *J. South China University of Technology* (Natural Science Edition) (华南理工大学学报, 自然科学版), 2008, **36**(11): 147-152 (in Chinese).
- [3] Yan Yong, Jiang Zhenzhi, Zhu Weichang, et al. Investigation on purifying process of quartz powders [J]. *Non-metallic Mines* (非金属矿), 2008, **31**(5): 22-24 (in Chinese).
- [4] Lou T J, Wang T G, Gu Y Q, et al. Synthesis and characterization of YAG: Ce nanoparticle phosphors by the citrate decomposition [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2007, **36**(4): 931-934 (in Chinese).
- [5] Xi Junhua, Ji Zhenguo, Liu Kun, et al. Influence of tiny ZnO on luminescence intensity of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ films [J]. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2006, **21**(6): 1506-1510 (in Chinese).
- [6] Cho T H, Chang H J. Preparation and characterizations of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ green phosphors [J]. *Ceramics International*, 2003, **29**(6): 611-618.
- [7] Yan Hao, Wang Yuhua. Luminescent properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor under UV, VUV and CR excitation [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**: 1006-1008.
- [8] 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).
- [9] Su F H, Ma B S, Ding K, et al. Pressure dependence of Mn^{2+} luminescence in differently sized ZnS: Mn nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2003, **107**(29): 6991-6996.
- [10] Kong D Y, Yu M, Lin C K, et al. Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}/\text{SiO}_2$ spherical core-shell particles [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(9): H146-H151.

Preparation and Optical Characterization of SiO_2 Particles Coated with Nanosized $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

WANG Lei-yan, XU Guang-qing, ZHENG Zhi-xiang

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Mn^{2+} doped nanometer Zn_2SiO_4 was synthesized through adding KOH and was coated on the surface of SiO_2 by a hydrothermal method. The crystal structure, shape and optical properties of the products were analyzed with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum and photoluminescence (PL). Also, the reaction of Zn_2SiO_4 crystals during the hydrothermal process was discussed based on these data. The XRD patterns showed that Zn_2SiO_4 was obtained on the surface of SiO_2 particles at the reaction temperature of 220 °C for different reaction time. SEM results showed that the shape of Zn_2SiO_4 is hexagonal prism. The amount of Zn_2SiO_4 coated on the SiO_2 is decided on reactive conditions. The photoluminescence measurements indicated there are two photoluminescence spectra. One is green emission with peak

wavelength at 522 nm ,which excited at 250 nm. The other is blue emission with peak wavelength at 442 nm with a wide excitation band in the range of 340 to 410 nm. The former is obviously resulted from Mn^{2+} ions in the crystal , and the latter is originated from the oxygen vacancies in SiO_2 particles.

Key words: hydrothermal method; Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 ; SiO_2 ; photoluminescence

CLC number: TB34

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2009-08-17

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。同时,竭诚欢迎社会各界洽谈广告业务、合作组织技术交流与信息发布活动。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 30 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。广告经营许可证号:2200004000068。

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431) 86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号: CN 22-1259/04

国际标准刊号: ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN): YYXIFY

传 真: (0431) 84695881

网 址: www.yjxs.com