

文章编号:1673-9981(2009)03-0175-04

等离子显示屏用 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉的研究

丁建红^{1,2}, 宋练鹏¹, 王 英², 李许波^{1,2}

(1. 中南大学材料科学与工程, 湖南 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘 要:采用高温固相法制备 PDP 绿色荧光粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, 研究了 Zn/Si 摩尔比、激活剂 Mn^{2+} 含量的变化对荧光粉真空紫外光谱、相对亮度、余辉时间及色坐标的影响. 试验结果表明, 当 Zn/Si 摩尔比为 1.905, Mn^{2+} 含量为 0.11 mol 时, 所制备的荧光粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的色坐标 $x=0.2109, y=0.7115$, 发射波长 525 nm, 余辉时间 $t_{1/10}$ 为 3.5 ms.

关键词:高温固相法; $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉; 性能
中图分类号: TF123.1 **文献标识码:** A

等离子平板显示器(PDP)用荧光粉应具有发光效率及发光亮度高、余辉时间 $t_{1/10} < 5$ ms、粉体中心粒度为 $3 \sim 7 \mu m$ 等特点. 在真空紫外(VUV)激发条件下能发出绿光的荧光粉基质主要有硅酸盐、铝酸盐及硼酸盐类, 激活离子一般为 Mn^{2+} 和 Tb^{3+} . 当前研究较多的是 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 和 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 荧光粉^[1-4], 其中 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 色坐标及相对辐射效率较佳、相对亮度高、价格低廉, 但是余辉时间较长, 约为 12 ms^[5-6]; $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 的发光亮度较低, 且合成温度高; 稀土硼酸盐荧光粉 $YBO_3:Tb^{3+}$ 和 $LuBO_3:Tb^{3+}$ 的量子效率比 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的高一些, 但色纯度比 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 差. 针对 PDP 对荧光粉的要求, 为研发高性能 PDP 用绿色荧光材料, 进一步寻找激活中心与基质的最佳组合及适宜的制备工艺显得尤为重要.

本文采用高温固相法合成 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉, 研究其基质组分 Zn/Si 摩尔比及激活剂 Mn^{2+} 含量对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉发光性能及余辉时间的影响, 从而制备出色坐标佳、相对亮度高、余辉时间短的 PDP 用绿色荧光粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

1 实验部分

收稿日期:2008-10-27

作者简介:丁建红(1979-), 山西朔州人, 工程师, 硕士研究生.

1.1 样品制备

原料:氧化锌(4N)、硅微粉(4N)、碳酸锰(分析纯)、 H_3BO_3 (分析纯).

首先将原料按一定比例混合, 然后球磨 10 h, 球料质量比为 1:1, 将球磨后的原料放在刚玉坩埚内, 在 1200 °C 下烧结 3 h, 再用去离子水将所得产物洗至中性, 最后烘干, 获得 PDP 用 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 绿粉试样.

1.2 测试仪器

用日本理学 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪(Cu, $K\alpha$ 靶)测试 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 绿粉的相结构, 扫描范围为 $15^\circ \sim 75^\circ$; 用国家同步辐射实验室(NSRL)进行真空紫外光谱测试, 监测波长为 172 nm; 用杭州远方产 PMS-50 型光谱仪进行色品坐标测试; 用美国产 EDINBURGHFLS920 型测试仪进行余辉测试.

2 结果及讨论

2.1 Zn/Si 摩尔比对晶体结构的影响

研究 Zn/Si 不同摩尔比对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 结晶性能的影响, 从而确定最佳的基质组分的比例. 图 1

为 Zn/Si 不同摩尔比下 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉的 X 衍射图谱,其中 Zn/Si 摩尔比值分别为 2.0, 1.905, 1.818, 1.739 和 1.667, 相应的样品编号分别为 a, b, c, d 和 e. 从图 1 可见, 样品 a、样品 b 和样品 c 的图谱都没有出现杂质峰, 其特征衍射峰 (300)、(220)、(113)、(410)、(223)、(333) 和 (713) 均与 JCPDS 标准卡片 85-0453 相吻合, 表明组成均为 Zn_2SiO_4 . Zn_2SiO_4 为斜方六面体结构, 属于 R-3 空间群. 样品 d 和样品 e 在 $2\theta=26.599^\circ$ 处多了一个杂质峰(图中标有 * 的位置), 即衍射峰(002). 此外, 从衍射峰形来看, 样品 b 的衍射峰强而尖锐, 表明该样品的结晶程度较好, 晶格完整、有序. 因此, 确定 Zn/Si 最佳摩尔比值为 1.905.

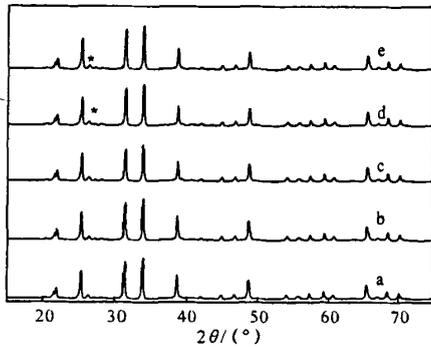


图 1 Zn/Si 不同摩尔比下 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ under different Zn/Si ratio

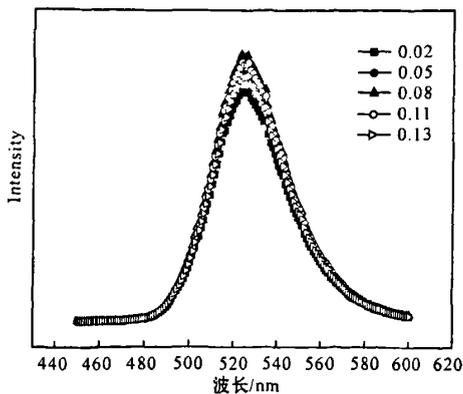


图 2 不同 Mn^{2+} 含量的 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的 VUV 发射光谱

Fig. 2 VUV emission spectra of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

2.2 激活离子 Mn^{2+} 含量对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 真空紫外光谱及发光亮度的影响

在 Zn/Si 摩尔比值为 1.905 的条件下, 研究 Mn^{2+} 含量对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉真空紫外光谱及发光亮度的影响. Mn^{2+} 含量即 1 mol $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 中 Mn^{2+} 所占的摩尔数, 当 Mn^{2+} 含量为 0.15 mol 时, 粉末为暗灰色, 几次重复出现同样的结果, 说明在 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的合成过程中, Mn^{2+} 含量应该小于 0.15 mol.

图 2 和图 3 分别为不同 Mn^{2+} 含量下 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的真空紫外发射光谱和真空紫外激发光谱, 其中真空紫外发射光谱的监测波长为 172 nm, 真空紫外激发光谱的监测波长为 525 nm. 从图 2 可见, Mn^{2+} 的不同含量并不改变 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的真空紫外发射光谱的形状及发射峰的位置, 发射主峰波长均为 525 nm. 这是因为 Mn^{2+} 含量的改变, 并不影响其电子跃迁形式, 它属于 Mn^{2+} 的 3d 组态内自旋禁戒的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁. 从图 3 可见, Mn^{2+} 的含量大小并不改变 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的真空紫外激发光谱的形状及激发峰的位置, 其激发峰分别位于 136, 151, 172, 199 和 234 nm 处. 这是由于在 Zn_2SiO_4 体系中 ZnO_4 四面体的 e 轨道和 t 轨道的能量能级差为 9.529 eV^[7], 因此, 在 136 nm 处(即能级差 9.11 eV) 的激发峰认为是基质 ZnO_4 的吸收峰. 根据文献[8]报道, 在 SiO_4 中最高占据能级与最低能级差为 7.232 eV, 表现在波长 171 nm 处有激发峰, 与激发

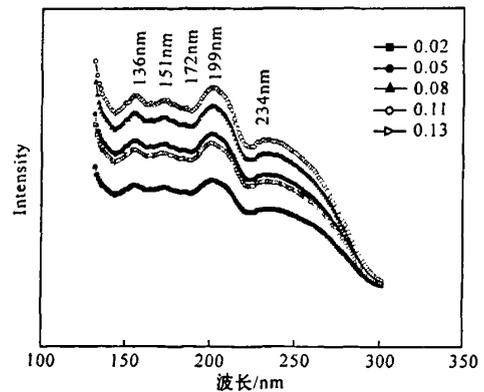


图 3 不同 Mn^{2+} 含量的 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的 VUV 激发光谱

Fig. 3 VUV excitation spectra of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ under different Mn^{2+} content

光谱图中 172 nm 处的激发峰相吻合,因此,在 172 nm 处的激发峰认为是基质 SiO_4 的吸收峰.在 199 nm 和 234 nm 处的激发峰为 Mn^{2+} 电荷迁移带的吸收峰.从波长 136 ~ 189 nm 的真空紫外光谱可见,能量的传递是从基质 ZnO_4 和 SiO_4 到发光中心 Mn^{2+} .这是由于 Mn^{2+} 的电子组态为 d^5 ,其 d 轨道受外界晶体场影响较大,在 Zn_2SiO_4 体系中 Zn^{2+} 以 ZnO_4 四面体形式存在, Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 后形成 MnO_4 四面体,发生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 能级跃迁.

图 4 为 172 nm 激发条件下 Mn^{2+} 含量与 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 相对发光亮度的关系曲线图.从图 4 可见,随着 Mn^{2+} 含量的增加, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的相对亮度先增后减;当 Mn^{2+} 含量为 0.08 mol 时相对亮度最高; Mn^{2+} 含量在 0.08 ~ 0.11 mol 之间时,相对亮度的变化下降较小; Mn^{2+} 含量大于 0.11 mol 时,相对亮度急剧下降.这是因为 Mn^{2+} 含量增大会使晶格中发光中心离子的密度增大,使得相对亮度提高,但当 Mn^{2+} 含量增加到一定程度后,出现含量猝灭现象,因此相对亮度开始下降.

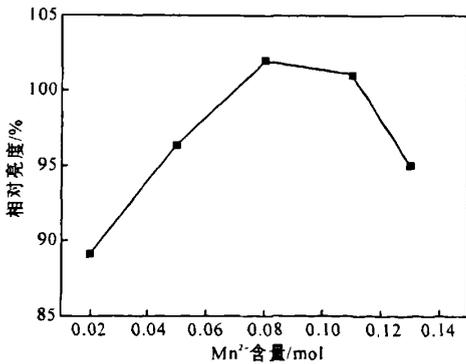


图 4 Mn^{2+} 含量对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 相对亮度的影响

Fig. 4 Effect of Mn^{2+} content on relative brightness of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

2.3 激活离子含量对 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 余辉时间及色坐标的影响

清晰的电视要求荧光粉的余辉时间不能太长,实际应用中要求荧光粉的余辉时间 $t_{1/10} < 5 \text{ ms}^{[9]}$.

图 5 为不同 Mn^{2+} 含量的 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 余辉时间曲线.从图 5 可见,余辉时间随着 Mn^{2+} 含量的增加而缩短.当 Mn^{2+} 含量增加到 0.11 mol 时,余辉时间 $t_{1/10} = 3.5 \text{ ms}$;当 Mn^{2+} 含量在 0.11 ~ 0.13 mol

时,余辉时间基本没有变化.考虑到 PDP 对荧光粉发光亮度及余辉时间的要求,确定 Mn^{2+} 含量为 0.11 mol.

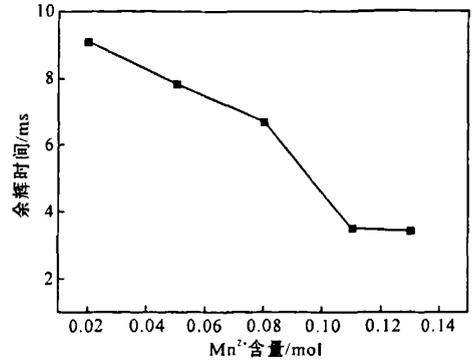


图 5 不同 Mn^{2+} 含量的 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 余辉时间对比曲线

Fig. 5 Afterglow time curve of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ under different Mn^{2+} content

色坐标是表征荧光粉发光颜色的重要参数,国际标准 NTSC 绿基色坐标为 (0.21, 0.71).表 1 给出了 Mn^{2+} 含量对荧光粉色坐标的影响.由表 1 可知, Mn^{2+} 含量的改变对荧光粉的色坐标有较大的影响,色坐标 x 值从 0.2032 增加到 0.2128,色坐标 y 值从 0.7185 减小到 0.7102.当 Mn^{2+} 含量在 0.08 ~ 0.11 mol 之间,荧光粉的色坐标与 NTSC 绿基色坐标接近.

综上所述,当 Zn/Si 摩尔比值为 1.905 及 Mn^{2+} 含量为 0.11 mol 时,能制备出色坐标 $x = 0.2109$, $y = 0.7115$,余辉时间 $t_{1/10} = 3.5 \text{ ms}$,发射主峰波长 525nm 的荧光粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$,满足了 PDP 用绿色荧光粉的要求.

表 1 Mn^{2+} 含量对荧光粉色坐标的影响

Table 1 Effect of different Mn^{2+} content on color coordinate of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

Mn^{2+} 含量/mol	色坐标 x	色坐标 y
0.02	0.2032	0.7185
0.05	0.2060	0.7165
0.08	0.2105	0.7120
0.11	0.2109	0.7115
0.13	0.2128	0.7102

3 结论

(1) Zn/Si 摩尔比值为 1.905 时,样品的结晶度最佳;随着 Mn^{2+} 含量的增大,荧光粉的发光亮度增大后减小,余辉时间逐渐减小,荧光粉的色坐标 x 值逐渐增大.当 Mn^{2+} 含量为 0.11 mol 时,发光亮度、余辉时间均较佳,色坐标接近国际标准 NTSC 绿基色坐标.

(2) 采用最佳的基质组分制备出色坐标 $x=0.2109$, $y=0.7115$,发射主峰波长 525nm,余辉时间为 3.5 ms 的荧光粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$.

参考文献:

- 光科学与光化学,2004,22:229-232.
- [4] 邵义,武祥,康煜平. 稀土掺杂对绿色荧光粉 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 性能的影响[J]. 中国陶瓷工业,2005(12):5-6.
- [5] 曾宇乔,董岩,张超,等. PDP 用 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 绿粉的研究现状[J]. 江苏冶金,2003,31:1-2.
- [6] TAE H C, HO J C. Preparation and characterizations of $Zn_2SiO_4:Mn$ green phosphors[J]. *Ceramics International*,2003,29:611-618.
- [7] YAN Hao, WANG Yuhua. Luminescent properties of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor under UV, VUV and CR excitation[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 122/123: 1006-1008.
- [8] KANG Y C, PARK H D. Brightness and decay time of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles with spherical shape and fine size[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003,77: 529-532.
- [9] TEMER S A, MARKUS H, HORST W. Low temperature synthesis of pure and Mn-doped willemite phosphor (Zn_2SiO_4, Mn) in aqueous medium[J]. *Materials Research Bulletin*,2000,35:1869-1879.
- [1] 袁曦明,王永钱. 彩色 PDP 纳米稀土荧光粉 $Zn_2SiO_4:Mn,Er$ 的制备与性能研究[J]. 材料导报,2004,18: 152-153.
- [2] 施朝淑,张国斌. 同步辐射在稀土发光材料研究中的应用[J]. 中国稀土学报,2002,20(6):510.
- [3] 曾冬铭,付长城,程建良. Mn^{2+} 在铝酸盐中的发光[J]. 感

Study on the of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor for PDP

DING Jian-hong^{1,2}, SONG Lian-peng¹, WANG Ying², LI Xu-bo^{1,2}

(1. School of Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Green emitting phosphor $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ for PDP was synthesized by high temperature solid state method. The effects of the Zn/Si ratio and Mn^{2+} content on the VUV spectra, relative brightness, afterglow time and chromaticity coordinate of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ were studied. When Zn/Si ratio and Mn^{2+} content of the phosphor was 1.905 and 0.11, the chromaticity coordinate was $x=0.2109$, $y=0.7115$, the emission wavelength and afterglow time of the phosphor was 525 nm and 3.5 ms, respectively.

Key words: high temperature solid phase synthesis; $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor; properties