

Mg²⁺ 掺杂 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 的溶胶-凝胶法合成 及真空紫外发光特性研究*

刘吉地 王育华[†]

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2009 年 8 月 3 日收到; 2009 年 9 月 23 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法(sol-gel method)于不同气氛条件下成功合成了 Zn_{1.92-x}Mg_xSiO₄:0.08Mn²⁺ (0 ≤ x ≤ 0.12) 系列粉末样品. 利用 X 射线衍射(XRD)、光致发光(PL)谱等分析手段对 Zn_{1.92-x}Mg_xSiO₄:0.08Mn²⁺ 系列荧光粉的结构、晶胞参数、发光性能进行了表征. 结果表明: Zn_{1.92-x}Mg_xSiO₄:0.08Mn²⁺ 样品中掺杂的 Mg²⁺ 取代了 Zn²⁺ 离子格位并形成 MgO₄ 四面体, 由于 MgO₄ 基团约在 154 nm 处有吸收, 掺杂适量 Mg²⁺ 提高了样品的发光强度, Mg 最佳掺杂浓度约为 0.06 mol; 热处理气氛显著影响荧光粉的发光强度, 先驱体在 N₂ 保护气氛下于 1100 °C 保温 4 h, 缓冷至 900 °C 于 N₂(95%) + H₂(5%) 的还原气氛下进行热处理, 得到的系列荧光粉发光强度最强; 经低温还原热处理所得最佳样品 Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO₄:0.08Mn²⁺ 的发光强度是商用粉的 105%, 衰减时间(3.89 ms)较商用粉缩短了 1.33 ms.

关键词: Mg²⁺ 掺杂, Zn₂SiO₄:Mn²⁺, 溶胶-凝胶法, 真空紫外(VUV)

PACC: 7855E, 7855, 3320N

1. 引 言

等离子体显示器(PDP)因具有亮度均匀、视角广阔、画面响应速度快、绿色环保、重量轻等优点, 成为优秀的视频显示设备和高清晰度电视的最佳显示屏幕^[1-2]. PDP 的性能和效率与其使用材料荧光粉^[3-7]密切相关, Zn₂SiO₄ 作为发光基质, 是一类含有有限硅氧基团的正硅酸盐, 硅和锌两种原子分别以 SiO₄ 基团和 ZnO₄ 四面体的配位形式存在于该结构中. 锰掺杂 Zn₂SiO₄^[8-12] 中, Mn²⁺ 取代了 Zn²⁺ 的位置形成发光中心, 得到发光效率高、化学稳定性好、色纯度佳的绿色荧光粉, 被广泛应用于等离子体显示器与无汞荧光灯等显示照明器件上. Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 作为商用真空紫外发光材料引起了世界各国研究者的普遍关注, 然而由于 Mn²⁺ 的⁴T₁ → ⁶A₁ 跃迁是自旋和宇称双重禁戒, 导致该荧光粉的余辉时间较长, 还达不到显示显像技术的要求 (< 5 ms), 容易在显示中产生拖尾, 影响画质, 制约

了其在 PDP 中的应用.

近年来, 为了进一步改善 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 的发光性能, Barthou 等^[13] 提出增加激活剂离子 Mn²⁺ 的浓度可以缩短荧光粉的余辉时间, 但提高 Mn²⁺ 浓度同时会降低荧光粉的发光强度. Pappalardo 等^[14-17] 发现在基质中掺杂一些其他金属离子(Cr³⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Gd³⁺, Ba²⁺, Ga³⁺ 等)可改变荧光粉的发光强度和余辉时间, 但效果并不明显. 如掺杂 Cr³⁺, Ba²⁺ 金属离子虽能缩短荧光粉的余辉时间, 同时却降低了发光强度; Cd²⁺, Fe²⁺ 的掺入使发光减弱、余辉延长; Ga³⁺ 在提高发光强度的同时, 却延长了荧光粉的余辉时间. 基于上述原因, 亟需寻求一种或多种掺杂离子, 既能明显提高荧光粉的发光强度, 又能有效缩短其余辉时间. 由于 Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 的离子半径比较接近(Zn²⁺ 为 0.074 nm, Mg²⁺ 为 0.072 nm), MgO₄ 基团的吸收能量约为 8.1 eV (154 nm), 和激活剂 Mn²⁺ 之间可能会存在能量传递, 故考虑在硅酸锌基质中掺杂 Mg²⁺^[18], 通过调整 Mg²⁺ 掺杂浓度考察其对荧光粉发光强度和衰减时间的影响, 并对

* 国家自然科学基金(批准号:10874061), 广东省教育部产学研结合项目(批准号:0712226100023)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wyh@lzu.edu.cn

Mg^{2+} 掺杂硅酸锌荧光粉发光性能的变化机理进行深入地探讨. 另一方面, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉的性能与其制备工艺有关^[10], 发光材料的制备通常采用高温固相反应法 (solid state reaction method), 由于反应温度高, 晶粒尺寸大、晶粒形状不规则, 尺寸分布范围广等优点, 在很大程度上降低了材料的发光性能^[12]. 溶胶-凝胶法作为近年来发展起来的一种新的湿化学合成方法^[10,19], 其热处理温度比高温固相反应温度低, 产品的纯度高, 均匀性好, 因此有着广阔的应用前景. 此外, 溶胶-凝胶法所得样品的后续热处理工艺和气氛环境对荧光粉的发光性能影响较大, 较之空气环境, N_2 保护或 H_2 还原气氛 (防止 Mn^{2+} 被氧化成 Mn^{4+} 等高价态, 使发光中心 Mn^{2+} 离子的数量得到有效保证) 均能明显提高样品的发光强度. 鉴于成分配比和合成工艺对荧光粉性能的影响, 为了进一步提高荧光粉发光强度和缩短余辉时间, 在前期工作的基础上^[17,18,20,21], 本文首次将 Mg^{2+} 掺杂、溶胶-凝胶法和不同气氛热处理 (N_2 保护、95% $N_2 + 5%$ H_2 还原) 等有效手段结合起来, 合成了 Mg^{2+} 掺杂 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 系列荧光粉, 并系统研究了其真空紫外 (VUV) 发光特性.

2. 实 验

本实验以 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99%) 和 $Si(C_2H_5O)_4$ (SiO_2 含量为 28.0%) 为初始原料, 按化学计量比 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 用电子天平精确称取适量初始原料, 首先在正硅酸乙酯中加入适量乙醇形成 TEOS 的乙醇溶液, 然后将硝酸锌、醋酸锰、硝酸镁等初始原料置入 TEOS 的乙醇溶液中, 超声波分散下形成均匀的混合溶液, 缓慢滴加稀氨水, 经不断搅拌后形成半透明的溶胶, 然后在空气中静置 1—2 d 形成凝胶, 将凝胶于 110 °C 烘箱中烘干, 然后将干凝胶研成粉末分别于管式炉不同气氛下进行热处理: 1) 空气环境下于 1100 °C 保温 4 h; 2) N_2 保护气氛下于 1100 °C 保温 4 h; 3) N_2 保护气氛下先于 1100 °C 保温 4 h, 随后缓冷至 900 °C 于 95% $N_2 + 5%$ H_2 还原气氛下保温 1 h. 以上样品最后均随炉冷却至室温经研磨便得到白色粉末样品, 即为 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ 系列样品.

粉末样品的物相采用 Rigaku D/max - 2400 型 X 射线粉末衍射仪进行检测, 工作条件为 40 kV/60mA, X 射线发生器采用 $CuK\alpha$, 射线束波长为 1.54178 Å, 扫描步进为 0.02°, 扫描范围为 10—80°. VUV 性质通过 FLS920T 分光光度计和 VM504 真空紫外单色器进行测试, 其激发光谱通过水杨酸钠在相同的测试条件下进行校正.

3. 结果与讨论

3.1. XRD 结果分析

采用溶胶-凝胶法于管式炉不同气氛下制备的 Mg^{2+} 掺杂系列样品, 经 XRD 检测均为硅酸锌单相. 图 1 给出了 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 在还原气氛 3) 下所得系列样品的 X 射线衍射图谱, 通过 XRD 分析可知所得系列样品衍射峰形一致, 指标化后均为六方硅酸锌 (willemite) 单相, 与标准卡片 JCPDS 37-1485 符合得很好. 由图可见, 随着镁元素掺杂量的增加, 没有出现杂质峰, 这主要是由于镁橄榄石 Mg_2SiO_4 和硅锌矿 Zn_2SiO_4 部分互溶, 在掺杂少量的 Mg^{2+} 离子时, Mg^{2+} 可进入 Zn^{2+} 格位形成固溶体. 图 2 给出了 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 系列样品的晶胞参数 (a, c) 随 Mg^{2+} 浓度变化曲线. 从图中可看出, 在 $x \leq 0.10$ 时, 随着 Mg^{2+} 浓度的增大, 样品的晶胞参数 a 和 c 值都呈减小的趋势, 这主要是由于 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的半径非常接近 (Zn^{2+} 为 0.074nm, Mg^{2+} 为 0.072nm)^[22], 同时也表明 Mg^{2+} 掺杂系列样品中 Mg^{2+} 取代了 Zn^{2+} 的位置进入 Zn^{2+} 的格点.

3.2. $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 < x \leq 0.1$) 系列荧光粉在真空紫外区的发光特性

真空紫外激发过程分为发光中心的直接激发和基质晶格将部分能量传递给发光中心的间接激发, 图 3 是在 525 nm 监控下 $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 和 $Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 荧光粉的激发光谱 (100—300 nm). 从图中可看出, 光谱 (a) 主要是由位于 158 nm, 174 nm, 191 nm, 245 nm 和 275 nm 的激发带构成. 根据文献报道^[23], 位于 158 nm 处的激发峰属于 $[ZnO_4]$ 基团的吸收; 位于 174 nm 处的激发峰可归属于 $[SiO_4]$ 基团的吸收; 位于 191 nm 的激发峰是属于 Mn^{2+} 的 $3d^5 \rightarrow 3d^44s$ 跃迁吸收^[24]; 位

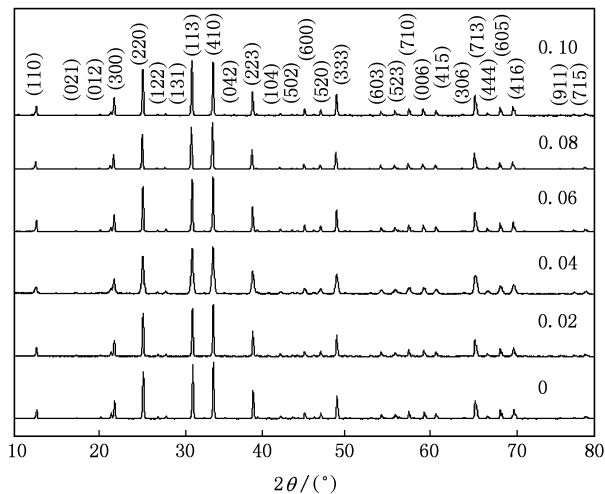


图1 不同 Mg^{2+} 掺杂浓度 $\text{Zn}_{1.92-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 的 XRD 图

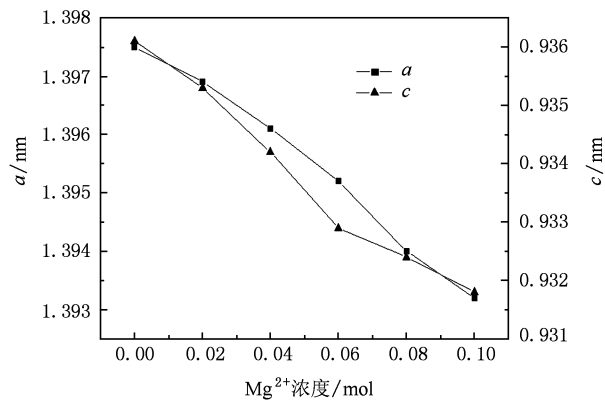


图2 $\text{Zn}_{1.92-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 粉末样品的晶胞参数随 Mg^{2+} 浓度的变化关系

于 245 nm 的激发峰主要属于 $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ 电荷转移跃迁吸收, 位于 275 nm 的吸收峰属于 Mn^{2+} 内部的基态能级 6A_1 向 ${}^4A_2({}^4F)$ 的跃迁^[25]. 根据 Dexter^[26,27] 理论, 从 130 nm 到 200 nm 的光谱重叠可看出样品在真空紫外区存在从基质到 Mn^{2+} 的能量传递, 能量是通过交换作用传递的. 较之光谱 (a), 光谱 (b) 中位于 158 nm 处的激发峰明显增强, 光谱强度的增加可归属于 MgO_4 基团的吸收^[28], 并且根据 130—220 nm 的光谱重叠, 可知 MgO_4 基团和发光中心 Mn^{2+} 离子之间存在有效的能量传递^[26,27].

荧光粉的发光强度会随热处理气氛、掺杂离子浓度的不同而发生变化, 图 4 给出了不同煅烧气氛

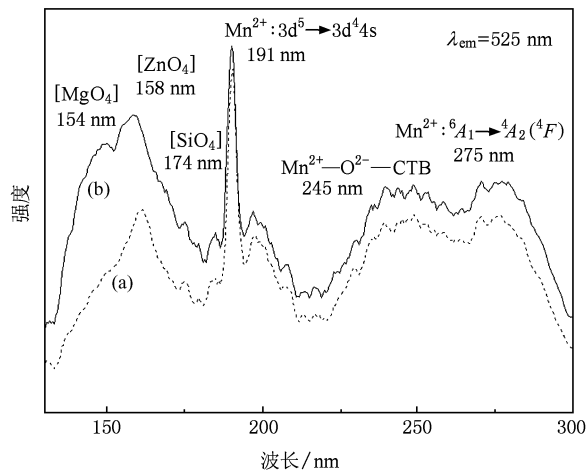


图3 $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ (a) 和 $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ (b) 的激发光谱

下 $\text{Zn}_{1.92-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 系列样品的发光强度随 Mg^{2+} 浓度的变化关系. 从图中可看出 N_2 保护和低温还原两种气氛下所得样品的发光强度明显高于空气环境下制备的样品, 经过低温还原处理的样品的发光强度最强, 略高于只用 N_2 保护气氛. 这是因为在 $\text{Zn}_{1.92-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 系列荧光粉的制备过程中, 发光中心 Mn^{2+} 容易被氧化成 Mn^{4+} 等高价态, 使用 N_2 保护可部分防止 Mn^{2+} 的氧化, 使用还原气氛可使 Mn^{4+} 还原为 Mn^{2+} , 成为有效的绿色发光中心, 当发光中心 Mn^{2+} 的数目越多, 其发光强度就越强. 此外, 在相同煅烧气氛下, 掺杂适量的 Mg^{2+} 离子可以提高荧光粉的发光强度, 开始随着 x 的增加样品的发光强度逐渐增强, 约在 $x = 0.06$ 处达到最大值; 当 Mg 掺杂浓度 $x > 0.06$ 时, 样品的发光强度随着 x 的增加而逐渐下降, 因此 Mg 的最佳掺杂浓度为 0.06 mol. 掺杂适量 Mg^{2+} 离子后, 样品的发光强度有明显的提高, 主要归因于 MgO_4 基团能够吸收 VUV 光子, 并将能量有效地传递给发光中心 Mn^{2+} .

图 5 是荧光粉单掺锰样品 (a) $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$, (b) 商用粉和 Mn^{2+} , Mg^{2+} 共掺发光最佳样品 (c) $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 在 147 nm 激发下的发射光谱. 从图中可看出三个样品的最强发射峰为位于 527 nm 处的宽带峰, 属于 Mn^{2+} 的 3d 电子组态内自旋禁戒的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁发射. 掺杂 Mg^{2+} 离子后样品的发光强度有明显的提高, $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的发光强度比样品 $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 提高了 13%, 是商用粉发光强度

的 105%.

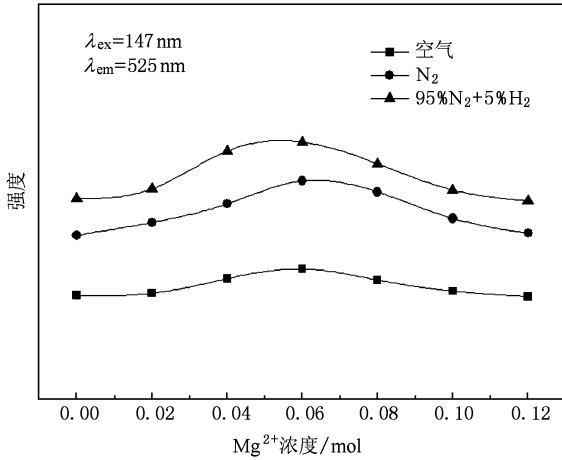


图 4 不同气氛下 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 样品中 Mg^{2+} 浓度与发光强度的关系

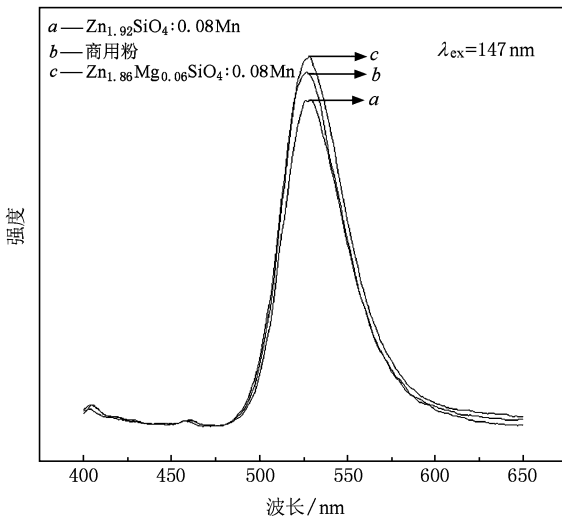


图 5 样品 (a) $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn^{2+}$, (b) 商用粉和 (c) $Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 在 147 nm 激发下的发射光谱

对于发光材料而言,色坐标是衡量其色质好坏的一个重要参数.表 1 列出了 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 系列样品的色坐标值 (x, y).由表可知, Mg^{2+} 离子的少量引入没有对 $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 荧光粉的色坐标及色纯度产生明显影响.图 6 给出了荧光粉 $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 和 $Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 的色坐标在 CIE 1931 色品图中的位置.由图知掺杂 Mg^{2+} 离子后,荧光粉的色坐标基本没变,能够完全满足显示显像技术的要求.

表 1 $Zn_{1.92-x}Mg_xSiO_4:0.08Mn^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 系列荧光粉的色坐标值

Mg^{2+} 的浓度	x	y	色纯度/%
0	0.229	0.713	87.6
0.02	0.228	0.713	87.6
0.04	0.228	0.714	87.6
0.06	0.227	0.713	87.5
0.08	0.229	0.711	87.3
0.10	0.226	0.712	87.2

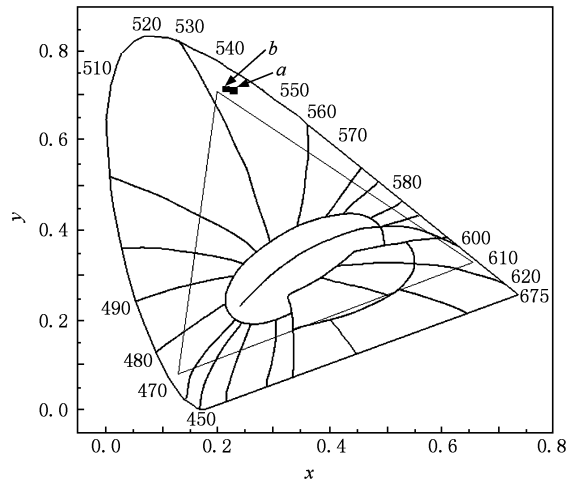


图 6 荧光粉 (a) $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 和 (b) $Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 的色坐标

3.3. 荧光粉衰减曲线分析

除了发光强度、色纯度外,发光材料的余辉时间对于其在显示器件上的应用有着至关重要的制约作用.图 7 给出了商用粉、样品 $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 和 $Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 在 147 nm 激发下以 525 nm 为监控的衰减曲线.衰减曲线可利用下式进行拟合:

$$Fit = A + B_1 \cdot e^{(-t/\tau_1)} + B_2 \cdot e^{(-t/\tau_2)} \quad (1)$$

拟合后三样品的 $\tau_{1/e}$ 余辉时间分别为:(a) 5.22 ms, (b) 4.23 ms 和 (c) 3.89 ms.其中商用粉的余辉时间最长,约为 5.22 ms; Mg 掺杂样品 $Zn_{1.86}Mg_{0.06}SiO_4:0.08Mn^{2+}$ 的余辉时间最短,比商用粉余辉时间缩短了 1.33 ms.这是由于样品中掺杂 Mg^{2+} 后,由于 Mg^{2+} 和 Mn^{2+} 之间存在能量传递以致荧光粉余辉的衰减速度加快,即余辉时间缩短.

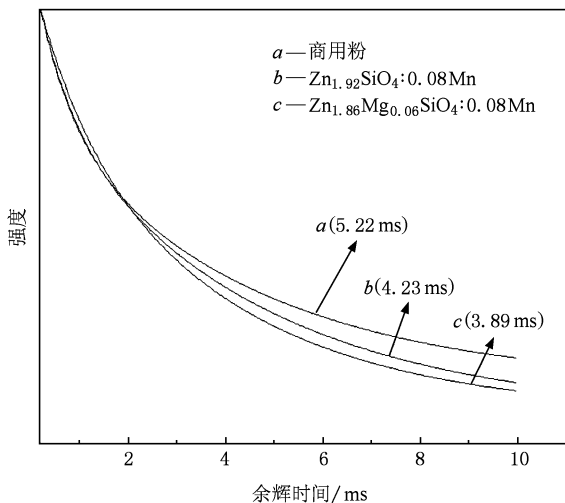


图7 样品 (a) 商用粉, (b) $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 和 (c) $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 的衰减曲线

4. 结 论

采用溶胶-凝胶法于不同煅烧气氛下制备的 Mg^{2+} 掺杂系列样品, 经 XRD 检测均为硅酸锌单相。 $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 样品中掺杂适量 Mg^{2+} , 提高了样品的发光强度, 这是由于 MgO_4 基团能够吸收 VUV 光子, 并将能量有效地传递给发光中心 Mn^{2+} , Mg^{2+} 最佳掺杂浓度为 0.06 mol. 不同热处理气氛对荧光粉的发光强度有很大影响, 氮氢混合气氛下制备的荧光粉发光强度最强, 其中 Mg^{2+} 掺杂最佳样品 $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 的发光强度是商用粉的 105%, 相对 $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ 提高了 13%, 衰减时间 (3.89 ms) 比商用粉 (5.22 ms) 缩短了 1.33 ms.

[1] Kreng V B, Wang H T 2009 *Comput. Ind. Eng.* doi:10.1016/j.cie.2009.05.008

[2] Liu D L, Tu Y, Yang L L 2009 *Vacuum Electronics* **01** 39 (in Chinese) [刘德龙、屠彦、杨兰兰 2009 真空电子技术 **01** 39]

[3] Wu C F, Meng X, Li J, Wang Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6518 (in Chinese) [吴春芳、孟彦、李杰、王育华 2009 物理学报 **58** 6518]

[4] Liao Q R, Zhuang W D, Xia T, Liu R H, Hu Y S, Teng X M, Liu Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2776 (in Chinese) [廖秋荣、庄卫东、夏天、刘荣辉、胡运生、滕晓明、刘元红 2009 物理学报 **58** 2776]

[5] Deng C Y, He D W, Zhuang W D, Wang Y S, Kang K, Huang X W 2004 *Chin. Phys.* **13** 473

[6] Gou J, Wang Y H, Li F, He L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4310 (in Chinese) [苟婧、王育华、李峰、何玲 2006 物理学报 **55** 4310]

[7] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]

[8] Zeng J H, Fu H L, Lou T J, Yu Y, Sun Y H, Li D Y 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 1106

[9] Mai M, Feldmann C 2009 *Solid State Sci.* **11** 528

[10] Lukić S R, Petrović D M, Dramićanin M D, Mitrić M, Dačanin L 2008 *Scripta Mater.* **58** 655

[11] Wan J X, Wang Z H, Chen X Y, Mu L, Yu W C, Qian Y T 2006 *J. Lumin.* **121** 32

[12] Cho T H, Chang H J 2003 *Ceram. Int.* **29** 611

[13] Barhou C, Benoit J, Benalloul P 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 524

[14] Pappalardo R G, Miniscalco W J, Peters T E 1993 *J. Lumin.* **55** 87

[15] Kolk E V, Dorenbos P, Eijk C V, Bechtel H, Justel T, Nikol H, Ronda C R, Wiechert D U 2000 *J. Lumin.* **87-89** 1246

[16] Kang Y C, Lim M A, Park H D, Han M 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** H7

[17] Hao Y, Wang Y H 2009 *J. Alloy. Compd.* **470** 565

[18] Hao Y, Wang Y H 2006 *Electrochem. Solid St.* **9** H100

[19] Sharma P, Bhatti H S 2009 *J. Alloy. Compd.* **473** 483

[20] Hao Y, Wang Y h 2007 *J. Lumin.* **122-123** 1006

[21] Wang Y h, Hao Y, Li h, Yu w 2006 *J. Alloy. Compd.* **425** 339

[22] Im S J, Choi S Y, Manashirov O Y, Lee W T, Lee S J, Lee J W, Kim J M 1999 *Proceedings of the 19th International Display Research Conference*, Berlin Germany, September 6-9, 1999 P61

[23] Mishra K C, Johnson K H, DeBoer B G, Berkowitz J K, Olsen J 1991 *J. Lumin.* **47** 197

[24] Masaaki, Tamatani 1974 *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** 950

[25] Morimo R, Mochinaga R, Nakamura K 1994 *Mater. Res. Bull.* **29** 751

[26] Dexter D L 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063

[27] Lin Y h, Tang Z L, Zhang Z T, Nan C W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 996

[28] Harlow G E, Shankland T J 1974 *Geochim. Cosmochim. Acta.* **38** 589

Synthesis and luminescent properties of Mg^{2+} doped $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor under VUV excitation*

Liu Ji-Di Wang Yu-Hua[†]

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 3 August 2009; revised manuscript received 23 September 2009)

Abstract

A series of phosphors of $\text{Zn}_{1.92-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) were successfully synthesized at various heating atmosphere via sol-gel method. The structure and luminescent properties of the samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and the FLS920T Spectrophotometer, respectively. The results indicated that in the $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}$ system, the Mg^{2+} doped could substitute for the Zn^{2+} site and result in the decrease of lattice parameters. The absorption band of the MgO_4 cluster was located at about 154 nm in vacuum ultraviolet region. Mg^{2+} ion doping has favorable influence on the photoluminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, the optimum concentration of Mg^{2+} being 0.06 mol under 147 nm excitation. The emission intensity of $\text{Zn}_{1.92-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ phosphors calcined in the mixture of nitrogen and hydrogen were stronger than those of the phosphors calcined in other heating atmospheres, and the emission intensity of $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ calcined in the mixture of N_2 and H_2 was 113% of that of $\text{Zn}_{1.92}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$, being 5% higher than that of commercial phosphor. After Mg^{2+} doping the decay time of phosphor was much shortened and the decay time of $\text{Zn}_{1.86}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4:0.08\text{Mn}^{2+}$ was 3.89 ms, which was shorter by 1.33 ms than that of commercial product.

Keywords: Mg^{2+} doped, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, sol-gel method, vacuum ultraviolet (VUV)

PACC: 7855E, 7855, 3320N

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874061) and the Industry and Research by the Ministry of Education and Guangdong Province (Grant No. 0712226100023).

[†] Corresponding author. E-mail: wyh@lzu.edu.cn