

文章编号: 1006-4710(2013)01-0061-05

CaF₂ 包覆 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 绿色荧光粉的 发光性能研究

李峰¹, 梅楨¹, 张卫华¹, 杨彬亚², 杨激², 席增卫², 王伍宝²

(1. 西安理工大学, 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048;

2. 陕西彩虹荧光材料有限公司, 陕西 咸阳 712021)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉颗粒表面包覆一层 CaF₂ 薄膜, 研究 CaF₂ 膜对 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的表面形貌以及发光性能的影响。利用扫描电子显微镜、XPS 光电子能谱仪、荧光光度计分析包膜荧光粉的表面形貌、成分、紫外发射特性, 并在模拟的等离子显示器工作条件下测试材料的真空紫外特性, 与未包覆的 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的各项性能进行比较。结果表明, CaF₂ 在 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉表面呈细小颗粒状弥散分布, 包覆后的荧光粉的亮度得到了明显的提高, 余辉时间没有改变, 色坐标未发生较大漂移, 此结论对于改善 PDP 的显示性能及降低其成本均具有重要意义。

关键词: 溶胶-凝胶法; Zn₂SiO₄:Mn²⁺; 包覆; 氟化钙; 亮度; 色坐标

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

Luminescent Characterization of CaF₂-Coated Zn₂SiO₄:Mn²⁺ Phosphors

LI Feng¹, MEI Zhen¹, ZHANG Weihua¹, YANG Binya², YANG Wei², XI Zengwei², WANG Wubao²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. IRICO Phosphor Material Co., Ltd., Xianyang 712021, China)

Abstract: CaF₂ is coated on the surface of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor particles by a sol-gel method. Luminescent characterization of CaF₂-coated Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphors are investigated. The morphology and surface composition of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphors are measured by scanning electron microscope and X-ray Photoelectron Spectroscopy, and the ultraviolet emission spectra of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphors are obtained by a fluorescence spectrometer, the relative brightness, the decay time and the color coordinate under VUV conditions are measured by the simulated plasma display conditions. The results show that the CaF₂ as granular grains distribute and disperse on the surface of Zn₂SiO₄:Mn²⁺, the relative brightness is significantly improved. Moreover, the decay time is kept to be 6 ms and the color coordinate are nearly unchanged as well, accordingly, this conclusion is of great significance for improving PDP function and reducing costs.

Key words: sol-gel; Zn₂SiO₄:Mn²⁺; coated; CaF₂; brightness; color coordinate

近年来,3D 显示技术发展迅速。由于和其它显示器相比等离子显示器(Plasma display panels, PDPs)具有易于实现大屏幕制造、刷新频率快、自发光、响应快、视野开阔、无辐射^[1-2]等优势而成为实现

3D 技术的最佳显示器件。对于 3D 显示器用荧光粉而言,为了保证显像质量,不但要求亮度合适而且其余辉时间要小于 5 ms,在显示器用三基色荧光粉中红粉和蓝粉的亮度和余辉时间都能够较好地满足要求,

收稿日期: 2012-11-12

基金项目: 陕西省教育厅科学技术研究计划基金资助项目(11JK0825);陕西省科学技术研究发展计划基金资助项目(2011JQ6005)。

作者简介: 李峰,男,讲师,博士,研究方向为发光材料。E-mail: fli02@126.com。

而作为主流绿粉的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, 由于其余辉时间过长(11.9 ms), 一般增加 Mn^{2+} 的浓度来降低余辉时间, 但余辉时间降低的同时其亮度也被降低。由于绿粉对 PDP 的光通贡献最大, 其亮度占总亮度的 40%^[3-4], 如果绿粉亮度降低将会影响显示器的整屏亮度并降低显示效果, 因此为了保证显示器具有良好的显示质量必须提高 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的亮度。

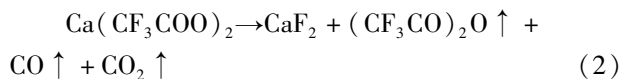
目前, 提高荧光粉的亮度和发光效率的主要方法有两种, 即^[5-7], 掺杂和制备工艺的设计与改进。这些方法对改善 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色荧光粉的发光效率和亮度起到了一定的作用, 但是经过多年的研究无论是技术和理论都已经成熟, 很难再有新的突破, 而且和普通 PDP 用 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 相比, 3D PDPs 对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的亮度和余辉时间的要求更为苛刻, 因此在保证足够短的余辉时间的同时还要进一步提高 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色荧光粉的亮度就需要另辟蹊径。目前, 有成效的提高荧光粉亮度的较新颖的方法是表面包覆, 已有研究表明^[8-11] 表面包覆能够提高荧光粉的发光强度, 因此本研究采用表面包覆的技术, 利用溶胶-凝胶法在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 表面包覆一层 CaF_2 无机膜, 研究 CaF_2 膜对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 绿色荧光粉发光性能的影响。

1 实验部分

在包覆实验前首先配置包覆溶胶, 利用 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与 CF_3COOH 反应制备 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 溶胶, 反应式为:



包覆溶胶制成后可以对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉进行包覆, 本研究所用荧光粉为陕西彩虹荧光材料有限公司提供的商用 $\text{Zn}_{1.86}\text{Mn}_{0.14}\text{SiO}_4$ 荧光粉。在 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 溶胶荧光粉中加入 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, 并进行搅拌、蒸干、研磨, 最后经过 350 °C 热处理最终形成 CaF_2 包膜荧光粉, 热处理过程中发生的化学反应为:



将制备出的包膜 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜和 Kratos Axis Ultra DLD 型 XPS 光电电子能谱仪检测样品的表面形貌和成分, 用 FLUPROMAX-4 荧光光谱仪检测其在紫外 UV 激发下的发射光谱, 利用模拟的等离子显示器工作条件检测其真空紫外 VUV 激发下的亮度、余辉

时间及色坐标。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 XPS 分析

图 1 是未包覆的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的扫描电镜照片, 图 2 是 CaF_2 包覆质量分数为 0.8 % 的包膜 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的扫描电镜照片。

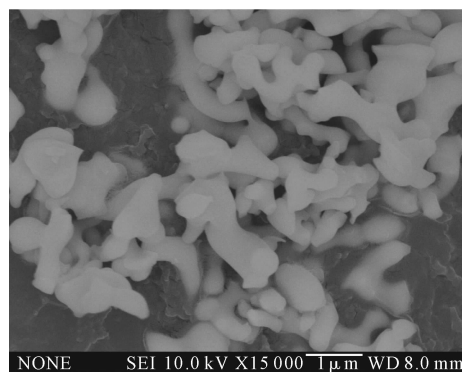
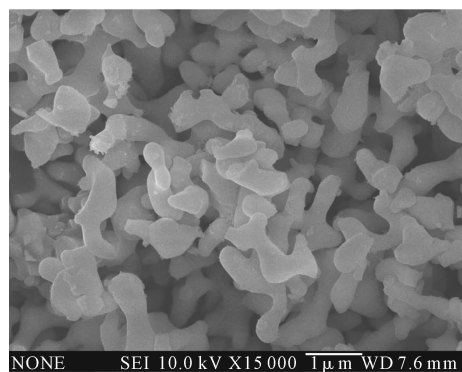
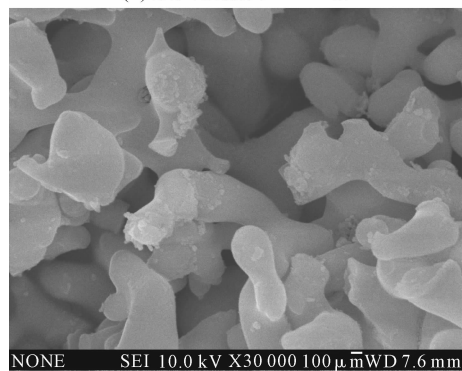


图 1 未包覆的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 SEM 照片
Fig. 1 The SEM photos of uncoated $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$



(a) 放大倍数为 15 000 倍



(b) 放大倍数为 30 000 倍

图 2 包覆量为 0.8 % 的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 SEM 照片
Fig. 2 The SEM photos of the sample with a coated mass ratio of 0.8%

由图 1 可见 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉颗粒呈枝晶状。图 1 中未包覆 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉颗粒表面光滑平整, 而图 2 则清楚地显示出 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉颗粒表面弥散分布着一些细小的颗粒。由 XPS

光电子能谱检测发现 F 元素的 F 1s (见图 3) 和 Ca 元素的 Ca 2p 电子轨道的光电子能谱峰。其中 F 1s 结合能为 685.0 eV, 与标准 CaF₂ 的 F 1s 结合能 684.9 eV 非常接近, 而 Ca 2p 的结合能为 347.3 eV, 也与标准 CaF₂ 的 Ca 2p 结合能 347.2 eV 相符, 再结合 SEM 扫描电镜照片, 可以断定这些细小的颗粒状物质是 CaF₂ 的颗粒。

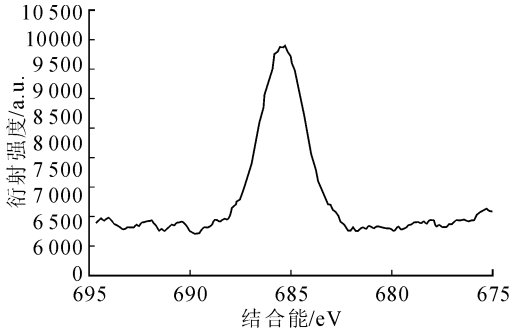


图3 F1s的XPS谱
Fig. 3 XPS spectrum of F1s

2.2 UV 光谱分析

图4和图5分别是未包覆的 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉和 CaF₂ 包覆质量分数为 0.8% 的 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉在 254 nm 紫外光激发下的发射光谱图。

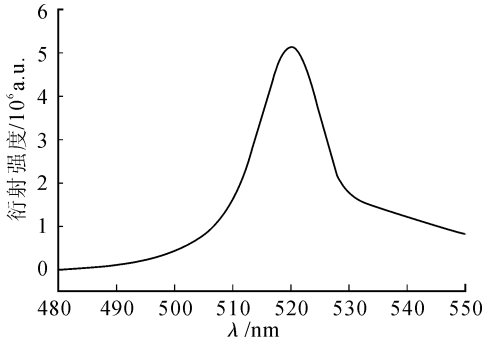


图4 未包覆的 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的发射光谱, λ_{ex} = 254 nm

Fig. 4 The emission spectrum of the uncoated Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphors, λ_{ex} = 254 nm

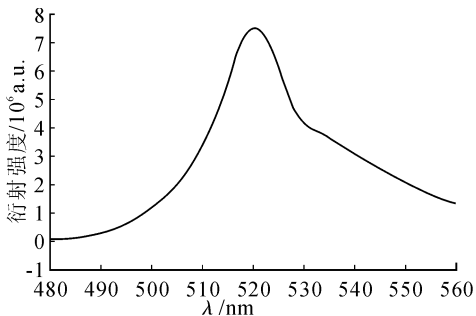


图5 包覆量为 0.8% 的 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的发射光谱, λ_{ex} = 254 nm

Fig. 5 The emission spectrum of coated amount of 0.8% of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphors, λ_{ex} = 254 nm

对比图4和图5可以看出, 包膜 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的发射光谱峰值在 525 nm 左右, 由 Mn²⁺ 的 3d 电子组态内自旋禁戒的 ⁴T₁ → ⁶A₁ 能级跃迁产生^[12], 峰位没有发生明显移动, 峰的形状也都保持宽带发射没有发生明显的变化, 可见, CaF₂ 并没有对 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的发射光谱造成明显的影响, Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 的发光中心仍然是 Mn²⁺ 离子。

2.3 VUV 激发特性

2.3.1 VUV 激发后的亮度

图6是包膜 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉在模拟等离子显示器工作条件下测试的真空紫外激发相对亮度与 CaF₂ 包覆量的关系曲线, 其真空紫外激发波长为 147 nm。

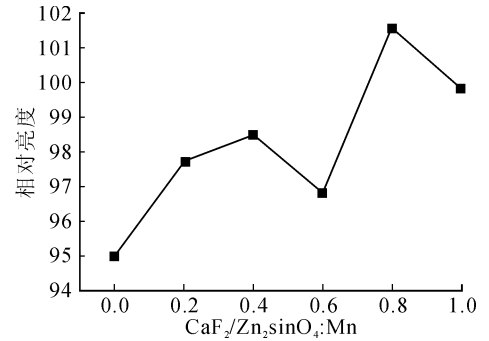


图6 包膜 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉真空紫外亮度与 CaF₂ 包覆质量关系曲线

Fig. 6 The relationship between the relative brightness of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphors excited by VUV and coated amount of CaF₂

从图6可以看出 CaF₂ 包覆后样品的真空紫外相对亮度均比未包覆时样品的亮度高, 特别是在包覆质量比为 0.8% 时样品的亮度达到最高并高出未包覆荧光粉样品的相对亮度 6.6, 说明用 CaF₂ 包覆 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉确实能够很有效地提高荧光粉的真空紫外亮度, 只是一般来说荧光粉表面包覆后其亮度降低的情况较为普遍^[13-15], 在为数不多的有关包覆提高荧光粉的亮度和光效的相关文献中^[8-11], 其亮度和光效的提高效果较小, 但本研究中的实验结果发现包覆 CaF₂ 能够较大幅度的提高 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 荧光粉的亮度, 对于包覆能够提高荧光粉的亮度和光效的现象目前没有成熟的理论来解释, 但是有一种较为合理的解释是薄膜干涉效应, 相应公式为^[11]:

$$\delta = 2e \sqrt{n_1^2 - n_2^2 \sin^2 i} =$$

$$\begin{cases} K\lambda, k = 1, 2, \dots \text{加强} \\ (2k + 1) \frac{\lambda}{2}, k = 0, 1, 2 \dots \text{减弱} \end{cases} \quad (1)$$

其中, δ 为光程差, e 为薄膜厚度, n_1 为膜材折射率, n_2 为空气折射率, i 为折射角, λ 为入射光波长。

从公式(1)中可以看到, 当入射光穿过包膜荧光粉的膜层时, 由于薄膜干涉效应会发生干涉加强或干涉减弱现象, 在干涉减弱时, 薄膜外层反射掉的人射光减少, 产生减反现象^[8,9,16], 导致激发光源的反射损失减少, 使得荧光粉发光中心对激发光的吸收几率增大, 而同时转换后形成的出射光也因薄膜干涉效应在荧光粉膜层内表面的反射损失得到减少, 使出射光强度增大, 最终提高了荧光粉的亮度和光效。在本实验中包覆的 CaF_2 膜的厚度及形态可能由于达到薄膜干涉的要求而产生了减反现象, 由此提高了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的亮度。

2.3.2 VUV 激发后的余辉时间

表1是在模拟等离子显示器的工作条件下测试的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉包覆前后真空紫外激发后的余辉时间。

表1 包覆与未包覆 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的余辉时间

Tab.1 The decay time of the coated and the uncoated

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors

CaF_2 包覆量/%	余辉时间/ms
0	6
0.2	6
0.4	6
0.6	6
0.8	6
1.0	6

从表1可以看出, 无论 CaF_2 的包覆量如何调整, 包膜 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的余辉时间都是 6 ms, 没有发生任何改变, 可见包覆 CaF_2 对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的余辉时间没有任何影响。

2.3.3 VUV 激发后的色坐标

由于显示器用荧光粉的色坐标 y 值对于电视等显示器图像的真实性有重要影响, 因此, 国际电视标准委员会 (National Television Standards Committee, NTSC) 规定了红、绿、蓝显示器用荧光粉的标准色坐标, 称之为 NTSC 基色坐标^[3]。本研究对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 包覆前后在模拟的等离子显示器工作条件下的色坐标做了检测并与 NTSC 绿基色坐标 y 值进行比较, 结果如表2所示。由表2可见, 未包覆样品的色坐标为 $y=0.6982$, NTSC 绿基色坐标为 $y=0.71$, 可见未包覆样品的色坐标值已经非常接近 NTSC 绿基色坐标值, 色度较好, 而包覆后的样品色坐标 y 值基本上都在 0.6982 附近, 没有色坐标大幅度漂移。可见包覆 CaF_2 后并没有对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的色品造

成影响。

表2 包覆与未包覆 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的色坐标 ($\lambda_{\text{ex}}=147\text{nm}$)

Tab.2 The color coordinate of the coated and the uncoated

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}}=147\text{nm}$)

样品名称	色坐标 y 值
NTSC 绿样品	0.71
未包覆样品	0.6982
包覆量为 0.2% 样品	0.6884
包覆量为 0.4% 样品	0.6907
包覆量为 0.6% 样品	0.6963
包覆量为 0.8% 样品	0.6914
包覆量为 1.0% 样品	0.6894

3 结论

采用溶胶凝胶法制备出一系列 CaF_2 包覆 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的样品。结果表明:

1) 溶胶-凝胶法确实能够将 CaF_2 成功地包覆到 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉表面, 且 CaF_2 在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉枝晶状颗粒表面呈细小弥散分布状态;

2) CaF_2 对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的紫外发射特性造成的影响很小;

3) CaF_2 对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的余辉时间没有任何影响;

4) CaF_2 能够明显提高 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的真空紫外亮度, 且色漂移很小, 特别是在包覆质量分数为 0.8% 时, 亮度提高值达到最大为 6.6。

本研究结果为解决提高 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉亮度的问题开拓了新思路, 对改善 PDP 的显示性能及降低其成本均具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 王林生, 文小强, 周健, 等. 国内 PDP 用绿色荧光粉的研究进展[J]. 江西有色金属, 2006, 20(4): 17-20.
Wang Linsheng, Wen Xiaoqiang, Zhou Jian, et al. Development of domestic PDP green phosphors[J]. Jiangxi Non-ferrous Metals, 2006, 20(4): 17-20.
- [2] 郝艳. PDP 用绿色荧光体 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的合成及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2005.
Hao Yan. Research of synthesis and Luminescent properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ green phosphors for PDP [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2005.
- [3] 余泉茂. 无机发光材料研究及应用新进展[M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [4] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

- [5] Tian Jun Lou, Zeng Jing Hui, Lou Xiang Dong, et al. A facile synthesis to Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor with controllable size and morphology at low temperature[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007;510-513.
- [6] Hao Yan, Wang Yuhua, Zhang Zhanhui. Photoluminescence of Zn₂SiO₄: Mn²⁺ prepared by combustion technique [J]. Journal of Rare Earths, 2003,21:28-32.
- [7] Chang Hee Lee, Yun Chan Kang, Kyeong Youl Jung, et al. Phosphor layer formed from the Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles with spherical shape and fine size[J]. Materials Science and Engineering,2005:210-250.
- [8] Jung I Y, Cho Y, Lee S G, et al. Optical properties of the BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor coated with SiO₂ for a plasma display panel [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87:191908.
- [9] Sohn S H, Lee J H, Lee S M. Effects of the surface coating of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor with SiO₂ nano-particles [J]. Journal of Luminescence, 2009,129:478-481.
- [10] Hyeong Seok Lee, Jung Whan Yoo. Yellow phosphors coated with TiO₂ for the enhancement of photoluminescence and thermal stability [J]. Applied Surface Science,2011,257:8355-8359.
- [11] 邵奎甦,龚曼玲,姚光庆,等. 表面处理对 BaFCl:Eu²⁺ 发光性质的改进[J]. 功能材料,1993,24(6):500-503. Shao Kuisu, Gong Manling, Yao Guangqing, et al. Luminescence improvement of BaFCl:Eu²⁺ phosphors by surface treatment[J]. Journal of Functional Materials,1993, 24(6):500-503.
- [12] Yan Hao, Yuhua Wang. Luminescent properties of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor under UV, VUV and CR excitation[J]. Journal of Luminescence,2007, 122-123:1006-1008.
- [13] 杨茜,邱克辉,赵昆,等. LED用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉包覆 SiO₂ 膜的研究[J]. 化工新型材料,2011,39(3):100-102. Yang Qian, Qiu Kehui, Zhao Kun, et al. Research of SiO₂-coated YAG:Ce³⁺ phosphor for LED [J]. New Chemical Materials,2011,39(3):100-102.
- [14] Haikun Liu, Zhiguo Xia, Jiaqing Zhuang. Surface treatment investigation and luminescence properties of SiO₂-coated Ca₂BO₃Cl:0.02Eu²⁺ phosphors via sol-gel process [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,2012, 73:104-108.
- [15] Han Sang Do, Kim Jung Duk, Myung Kwang Shik, et al. Uniform and continuous SiO₂ coating on ZnS phosphor [J]. Materials Chemistry and Physics,2007,103:89-94.
- [16] 张林,杜凯,周兰,等. 紫外激光 SiO₂ 减反膜的制备[J]. 光学学报,1996,16(7):998-1001. Zhang Ling, Du Kai, Zhou Lan, et al. Preperation of SiO₂ coating for ultraviolet laser anti-reflection [J]. Acta Optica Sinica, 1996,16(7):998-1001.

(责任编辑 李虹燕)