

Ca 掺杂的 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能

解文杰^{*,1} 徐 鑫²

(¹ 安徽建筑工业学院, 材料与化学工程学院, 功能材料实验研究中心, 合肥 230022)

(² 中国科学技术大学, 材料科学与工程系, 能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 通过固相反应制备了系列 Ca 掺杂的 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉, 发现当半径较大的 Ba 被 Ca 取代后导致了晶格的收缩, 通过 X 射线衍射(XRD)测量和 Unitcell 软件计算发现 Ca 的最大掺杂量在 20%。Ca 掺入 $\text{Eu}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4$ 荧光粉后, 可有效地提高光转换性能, 并使激发光谱发生一定程度的红移和宽化, 从而被近紫外宽波段光有效激发, 与近紫外 LED 的发射光谱匹配。同时 Ca 的掺杂也使发射光谱发生了可控的红移, 可以由 520 nm 的绿光红移至 548 nm 的黄光区域。进一步发现 Eu^{2+} 的淬灭浓度随着 20% Ca 的掺入而降低, 这是由于 Ca 掺入导致的晶格收缩使 Eu^{2+} 离子间距离减小。最后在 CIE 色度图中对不同 Ca, Eu 浓度的荧光粉的色坐标位置进行比较, 发现可通过 Ca, Eu 浓度的变化在很大范围内调制荧光粉的发光性能。

关键词: $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4$; 激发光谱; 发射光谱; 氮氧化物荧光粉

中图分类号: TQ422 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)09-1738-05

Luminescence Properties of Ca Doped $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ Phosphor

XIE Wen-Jie^{*,1} XU Xin²

(¹Research Center for Functional Materials, Anhui Institute of Architecture and Industry, Hefei 230022, China)

(²Laboratory of Materials for Energy Conversion, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The Ca doped $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors were prepared by a solid-state reaction method. From XRD results, only the single-phase region was found under 20% Ca content. Based on parameters calculated by Unitcell, the crystal lattice shrinks after the Ca incorporation because of the smaller radius of Ca^{2+} . The photoluminescence (PL) properties of Ca doped $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors were investigated. The excitation spectra cover the UV-Visible spectral region from 250~400 nm. The red shifts of excitation and emission spectra are from 300 nm to 320 nm and 520 nm to 548 nm, respectively. The emission intensity and wavelength of Ca doped $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors as a function of Eu^{2+} concentration were also studied. The CIE 1931 chromaticity of Ca doped $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors could be adjusted over a wide range concentration of Ca^{2+} and Eu^{2+} .

Key words: $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4$; excitation spectrum; emission spectrum; oxy-nitride phosphor

1993 年和 1997 年, 日本日亚公司的 Nakamura 研制成功了蓝光^[1]和紫外 LED, 并且在 1996 年以蓝光 LED 为基础开发出了白光 LED^[2], 从而引发了一场照明方式的革命。白光 LED 相对于传统白炽灯和荧光灯具有体积小(颗粒小、易组合)、发热量低(无热辐射)、耗电小、寿命长(大于 10 000 h)、反应快、环保

(无污染、可回收)等优点。目前白光 LED 实现白光的方式主要有两种: 一种是以蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉(如: YAG:Ce^{3+}), 通过 LED 的蓝光和荧光粉发出的黄光合成白光。第二种是以近紫外 LED 芯片激发以一定比例组合的红、绿、蓝 3 种颜色的荧光粉发光形成白光^[3-4]。其中以紫外 LED 芯片为基础的白光

收稿日期: 2011-03-25。收修改稿日期: 2011-05-25。

国家自然科学基金(No.50702056), 安徽省自然科学基金(No.KJ2011B039)安徽建筑工业学院硕博基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjxie@aia.edu.cn

LED,由于其具有红绿蓝三基色发光,理论上可以调配成任何色温的光源,而且其显色性更好,制备更加简单。作为白光LED不可缺少的部分,荧光粉成为白光LED发展的关键之一。

传统荧光粉的基质材料主要由硫化物^[5]、铝酸盐^[6]、硅酸盐^[7]等构成。近来,国内外相继出现了以稀土掺杂氮化物和氮氧化物荧光材料的报道^[8-9],如Sr₂Si₃N₈:Eu²⁺^[10],Ca- α -SiAlON:Eu²⁺^[11]等。氮化物和氮氧化物相对于硫化物和氧化物来说,由于氮具有相对较小的电负性和较大的电子云膨胀效应,有效促进稀土离子5d能级在晶体场中的分裂,从而使5d-4f之间的能级差减小,激发-发射波长红移,与紫外或蓝光LED匹配。同时可以通过在很大范围的调节氮氧比例来控制激发-发射波长,使荧光粉具有较优的可控性,提高白光LED的性能。同时氮以及氮氧化物还具有稳定的化学性质和优良的高温发光性能。

本文研究的Ba₂Al₂Si₁₀N₁₄O₄属于制备 α -SiAlON过程中发现的S相(M₂Al_xSi_{12-x}N_{16-x}O_{2+x},M:金属离子,其中在通常情况下x=2)^[12],它与 α -SiAlON共存,属于正交晶系,由(Si,Al)和(N,O)组成的四面体相互连接构成的一个网络结构,金属离子位于这些四面体之间的间隙位置。其中的金属离子为Ba,Sr的S相^[13-14]都有详细研究,由于Sr和Ba半径较相似,所以在S相中Ba和Sr也可以任意比例的掺杂。通过其为基质的荧光材料也有报道,如文献报道Ba₂Al₂Si₁₀N₁₄O₄:Eu²⁺荧光粉^[15]在300 nm的激发下发出480~500 nm的发射光,在以前的研究中我们也对Ba稳定的Sr₂Al₂Si₁₀N₁₄O₄:Eu²⁺荧光粉进行了研究,其激发光谱在320 nm左右,发射光为508~538 nm,根据上述文献可以看出由于Sr的半径比Ba小,所以Sr-S相的激发发射光谱都发生了红移。由于近紫外LED芯片的发射波长在365 nm左右,为了使S相荧光粉与其完美匹配,我们考虑到了与Sr,Ba同族的且半径更小的Ca来掺杂希望能得到更大的红移。目前没有关于合成Ca-S相的报道。所以本文以较为稳定的Ba₂Al₂Si₁₀N₁₄O₄:Eu²⁺相为基质,通过对其进行一定浓度的Ca的掺杂来考查Ca-S相的稳定性,并重点研究Ca掺杂后的Ba₂Al₂Si₁₀N₁₄O₄:Eu²⁺荧光粉的发光性能。

1 实验部分

BaCO₃(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),

CaCO₃(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),Si₃N₄(日本宇部兴产,E10),AlN(日本德山公司,Grade F),Eu₂O₃(广州有色金属研究所,99.999%),SiO₂(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),Al₂O₃(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。

准确称量上述粉体,配制系列Ca和Eu掺杂的Ca_{2x}Ba_{2(1-x-y)}Eu_{2y}Al₂Si₁₀N₁₄O₄的起始粉料,在Si₃N₄研钵中长时间研磨,使其混合均匀。烧结在氧化铝管式炉(合肥日新高温技术有限公司,CVD(G)-06/30/1)中进行,升温速率为5℃·min⁻¹,N₂气氛中1550℃的温度下保温4 h,然后自然降至室温。

所得的荧光粉采用飞利浦公司的PW 1700型X射线衍射仪采集样品的粉末衍射数据,收集条件为Cu K α_1 辐射($\lambda=0.154\ 06\text{nm}$),管电压40 kV,电流40 mA。步进扫描,扫描速度为4°·min⁻¹,步长为0.02°,扫描范围10°~80°。

样品的激发光谱和发射光谱由荧光光谱仪(日本日立公司F-4600)进行测定。激发光源为氙灯,扫描速度为1200 nm·min⁻¹,激发狭缝宽度为1.0 nm,发射狭缝宽度为2.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 Ca掺杂对物相结构的影响

图1为固定y=0,x=0,0.1,0.2,0.3时Ba-S相的X射线衍射图。通过与文献比对可以看出,当x=0.2的时候仍然可以保持纯的Ba-S相,没有出现杂相的衍射峰,当x达到0.3时出现了Ca- α -SiAlON相的杂峰。所以在Ba-S相中Ca相对于Ba的最大掺杂量为20%。进一步将XRD图放大后,可以明显看到Ca

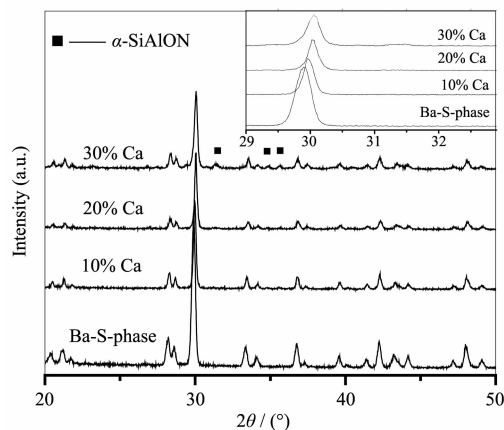


图1 不同Ca掺杂量的X射线衍射图

Fig.1 XRD patterns for samples with different Ca concentrations

的掺杂量为 10% 和 20% 的样品的 X 射线衍射峰相对于 Ba-S 相向高角度方向偏移, 但是 30% 掺杂量的样品相对于 20% 的却没有发现明显的偏移。这表明了在不超最大的 Ca 掺杂量的时候, Ca 可以取代 Ba 的位置进入晶格, 并且由于 Ca 的半径较小, 在取代 Ba 的同时导致了晶格的收缩从而引起了 X 射线衍射峰的偏移。但是当 Ca 超过了最大掺杂量的时候就不再进入晶格, 所以表现在 X 射线衍射图上的峰位偏移就不再明显, 而且根据杂相的衍射峰可知多余的 Ca 以 Ca- α -SiAlON 的形式存在。通过 Unitcell 软件的计算, 得到的具体晶体结构参数都列

表 1 不同 Ca 掺杂量的结构参数变化

Table 1 Lattice parameters for samples with different Ca concentrations

	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
S Phase	0.819 57	0.964 07	0.488 79	0.386 207 0
10%Ca	0.818 79	0.962 54	0.488 10	0.384 678 6
20%Ca	0.818 11	0.961 02	0.487 55	0.383 325 0
30%Ca	0.818 26	0.960 97	0.487 46	0.383 678 6

2.2 Ca 掺杂对激发和发射光谱的影响

图 2 给出了 $\text{Ca}_{2x}\text{Ba}_{2(0.9-x)}\text{Eu}_{0.2}\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_4$ 在不同 Ca 含量的激发光谱图, 掺入 Ca 的量分别为 $x=0.1, 0.2, 0.3$ 。可以看出在掺杂 Ca 之后, 激发峰相对于没有掺入 Ca 的样品向红光波段偏移 20 nm, 从 300 nm 移至 320 nm, 这个红移主要是因为 Ca 掺入后, 晶格收缩导致的晶体场能量增加, 在晶体场能量的影响下, Eu^{2+} 的 5d 能级分裂加强, 从而影响 4f-5d 能级跃迁的能量强度, 所以导致激发光谱的红移。但是由于 Ca 含量的变化对晶格的影响有限, 所以可以看出在 Ca 掺入后, 再改变 Ca 的含量对于激

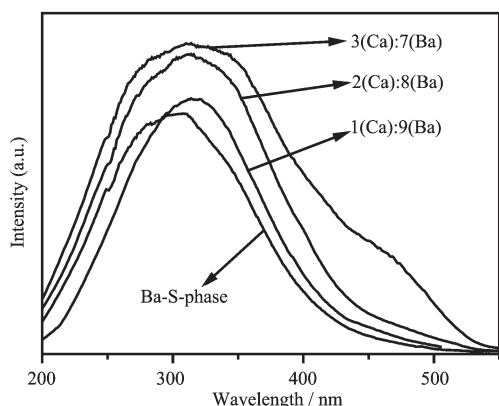


图 2 不同 Ca 掺杂量的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra for samples with different Ca concentrations

在表 1 中。在表中可以看到, 在掺入 10% 和 20%Ca 的 Ba-S 相的 a, b, c 的值都随着 Ca 的增加而减小, 而且 b 的值减少较多可知 b 方向晶格的收缩较大, 但是当 Ca 掺入量达到 30% 时, 晶格参数的值并没有随着 Ca 的增加而有较明显的减小, 可见 30% 的 Ca 已经超过晶格所能容纳的 Ca 的最大量, 当 Ca 的量继续增加时由于晶格收缩已经达到极限, 过量的 Ca 只能和原料反应生成 Ca- α -SiAlON。以上结果也说明, 纯的 Ca-S 相不能存在, 这可能是由于 Ca^{2+} 离子的半径太小, 不能稳定 Si-Al-O-N 骨架。

发峰的影响不是非常明显。从图中还可以看出激发光谱的半峰宽也有一定的增加, 覆盖了从 250~400 nm 的波段, 使其在近紫外波段都有着较高的激发, 所以它可以和 254 nm 以及 365 nm 等的近紫外 LED。相匹配。在图中还可以看出当 Ca 掺杂量达到 30% 的时候, 在 450 nm 出现一个激发峰, 这个激发峰正好对应于 Ca- α -SiAlON 掺 Eu^{2+} 的激发位置, 这也在另一个方面说明了在 Ca 过量的情况下会生成 Ca- α -SiAlON 杂相, 也进一步证明了 X 射线衍射的结果。

图 3 是 Ca 掺杂量为 10% 和 20% 与未掺杂 Ca 的 Ba-S-相的发射光谱的比较。从图中可见发射光谱从未掺杂 Ca 时的 520 nm 随着 Ca 掺杂量的增加分别红移到 536 和 548 nm, 从绿光向黄绿光转变。这个发射光波段是由 Eu^{2+} 的 4f⁶5d-4f⁷ 的电子跃迁产生的。红移的产生是由于 Ca 掺入导致的晶格收缩, 在增加的晶体场能量的情况下, 5d 能级分裂加剧, 从而使得 4f⁶5d-4f⁷ 跃迁的能量降低, 所以发射光谱发生红移动。同时由图 3 还可以看出随着 Ca 的含量增加发射光的强度同时也在增加, 这是由于 Ca 的熔点比较低, 当 Ca 掺入时会充当一定的助溶剂的作用, 所以在同样的温度下使得样品结晶得更好, 由于结晶度的提高也可以提高荧光粉的亮度, 所以使得样品发射光谱的强度有所提高。但是为了避免

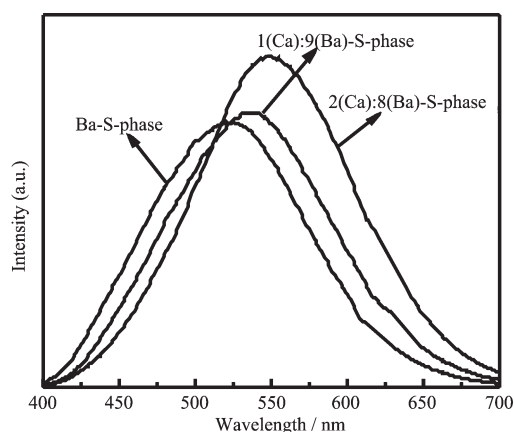


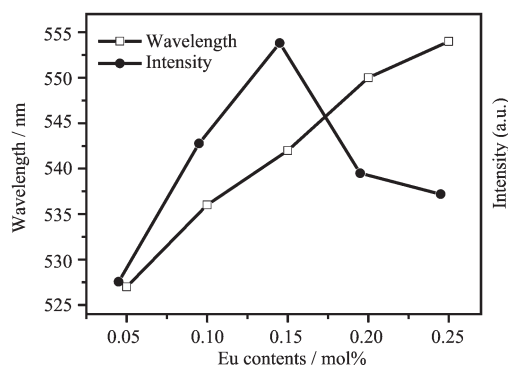
图3 不同Ca掺杂量的发射光谱

Fig.3 Emission spectra for samples with different Ca concentrations

杂相的出现,Ca的掺入浓度只能保持在最大掺入量以下,因此我们也会通过后续的研究来提高Ca在Ba-S相中的掺入量。

2.3 Eu的含量对发射光谱的影响

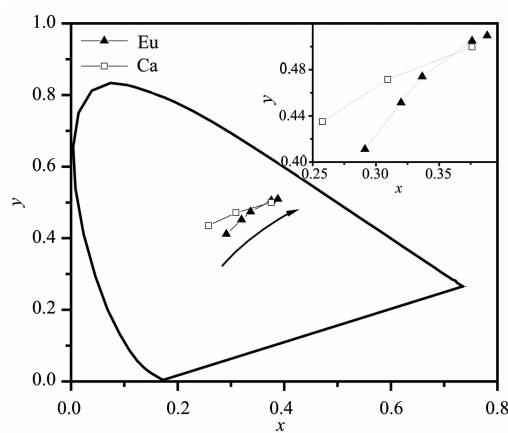
图4是在保持20%Ca掺杂量的前提下,即Ca_{0.4}Ba_{2(0.8-y)}Eu_{2y}Al₂Si₁₀N₁₄O₄中Eu²⁺浓度对于发光的强度和发射波长的影响,其中y=0.05,0.10,0.15,0.20,0.25。首先从强度的曲线上可以看出随着Eu²⁺的含量增加,在Eu²⁺含量为0.15时发射光强度达到最大值然后产生淬灭开始下降。这种情况发生的主要原因是Eu²⁺离子之间的能量传递导致的,当发射光强度随Eu²⁺的含量增加而增强的同时,Eu²⁺之间也会发生能量传递,当能量传递达到一定量时就会导致发射光强度的减少,当发射强度开始减少时的浓度被称为淬灭浓度。淬灭浓度主要由Eu²⁺之间的距离决定,距离越小Eu²⁺之间能量传递越容易,从而淬灭浓度就越小。根据我们先前的研究发现

图4 发射光谱强度和波长与Eu²⁺浓度的关系Fig.4 Emission intensity and emission band as a function of Eu²⁺ concentrations

在Ba稳定的Sr-S相中,Eu²⁺的淬灭浓度为0.2^[15],要大于Ca掺杂的Ba-S相中的0.15。这个原因主要是离子半径较小的Ca掺入而导致的晶格的收缩,使得Eu²⁺离子之间的距离减小,从而能量传递在Eu²⁺粒子之间更容易发生,所以在较小的Eu²⁺含量之下就会发生浓度淬灭现象。另一个由Eu²⁺含量引起的现象是发射光的红移,如图4中所示发射波长和Eu²⁺的浓度关系,可以看出随着Eu²⁺量的增加发射波长呈现出红移的趋势,由522 nm红移到了557 nm。这可能是因为当Eu²⁺取代Ba²⁺的位置,晶格变化引起的晶体场能量的变化使得5d能级发生分裂,从而5d激发态到4d基态之间跃迁的能量变小,导致发射光产生红移^[8]。

2.4 Eu,Ca含量对荧光粉色坐标的影响

图5分别给出了Ca含量和Eu含量的改变对于发射光谱在CIE色度图中的位置的影响。在图中可以看出,当Eu²⁺含量不变,Ca含量为0,0.1,0.2时所对应的色坐标分别是:(0.2578,0.4351),(0.3095,0.4715),(0.3545,0.4997)在图中可以看出随着Ca含量的增加,发射光从蓝绿色向黄绿色转变。而当固定Ca的含量,Eu含量分别为0.05,0.10,0.15,0.20,0.25时,所对应的色坐标分别是(0.2914,0.4112),(0.3199,0.4514),(0.3366,0.4741),(0.376,0.505)和(0.388,0.5096),可以看出随着Eu的含量变化发射光从绿色向黄色转变,所以我们可以



Eu: from 0.05%, 0.10%, 0.15%, 0.20%, 0.25% in ascending order as indicated by the arrow with constant Ca concentration
Ca: from 0, 0.1, 0.2% in ascending order as indicated by the arrow with constant Eu concentration

图5 不同Eu²⁺浓度Ca掺杂Ba-S-phase:Eu²⁺的CIE色度图Fig.5 Chromaticity diagram of Ca/Ba-S-phase: Eu²⁺ with different Eu²⁺ and Ca concentrations

利用发射光谱随 Ca 和 Eu 含量改变而发生变化的性质, 根据所需合成光的要求, 通过改变 Ca 和 Eu 的含量来对其发射光进行调制。

3 结 论

(1) 在 Ba-S 相中最多可掺入 20% 的 Ca, 但由于 Ca 的离子半径比 Ba 小, 导致晶格参数的减小, 当增加 Ca 的含量时生成杂相 Ca- α -SiAlON。

(2) 在 Ba-S 相中掺入 Ca, 产生了激发和发射光谱的红移现象, 激发光谱从 300 nm 红移至 320 nm, 且半峰宽的范围得到增加。发射光谱也随 Ca 的掺入产生红移从 520 nm 红移至 548 nm。

(3) 发射光谱随着 Ca 以及 Eu^{2+} 浓度的增加而产生红移, 通过 CIE 色度坐标可以看出从绿光到黄光的一个转变, 同时 Ca 的掺入导致晶格缩小也使得 Eu^{2+} 的淬灭浓度变小。

参考文献:

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **64** (13):1687-1689
- [2] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*. Berlin: Springer-Verlag, **1997**:5-20
- [3] Ken Sakuma, Koji Omichi, Naoki Kimura, et al. *Opt. Lett.*, **2004**, **29**:2001-2003
- [4] Li Y Q, J E J van Steen, J W H, et al. *J. Alloys. Compd.*, **2006**, **417**:273-279
- [5] Xu Z, Li Y, Liu Z, et al. *Mater Sci Eng. B*, **2004**, **110**:3002-3015
- [6] Yang P, Yao G Q, Lin J H. *Opt. Mater.*, **2004**, **26**:327-331
- [7] PAN Zheng-Wei(潘政薇), HE Hong(何洪), SONG Xiu-Feng(宋秀峰), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2009**, **37**(9):1590-1596
- [8] Xie R J, Naoto Hirosaki, Mamoru Mitomo, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(26):5404-5406
- [9] Xu X, T Nishimura, Huang Q, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**:4047-4049
- [10] Li Y Q, J E J van Steen a, J W H van Krevel, et al. *J. Alloys. Compd.*, **2006**, **417**:273-279
- [11] WANG De-Liu(王德刘), FU Ren-Li(傅仁利) HE Hong(何洪), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2009**, **37**(4):713-716
- [12] Hwang C J, Susnitzky D W, Beaman D R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, **78**:588-592
- [13] Shen Z J, Grins Jekabs, Esmailzadeha Saeid, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**:1019-1022
- [14] Esmailzadeh S, Grins J, Shen Z, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:2113-2120
- [15] Xie W J, Wang Y C, Xu X, et al. *Chem. Lett.*, **2008**, **37**:498-499