

SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺荧光粉的制备及性能研究

孟小康^{1,2} 谭劲^{*,1,2} 雷婷¹ 张玮¹ 鄢维¹ 李聪明¹ 孙夏微¹

(¹ 中国地质大学材料与化学学院, 武汉 430074)

(² 中国地质大学教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 武汉 430074)

摘要: 以 SrCO₃, Si₃N₄, Eu₂O₃ 为原料, 在 N₂ 气氛下, 采用自还原高温固相法制备了 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 荧光粉。研究了该荧光粉的物相结构、发光性能和晶体形貌, 同时对比在不同气氛下合成的荧光粉。结果表明, 在 N₂ 气氛与 N₂/H₂ 气氛下分别合成的 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 荧光粉物相结构和光谱特性基本一致。显示出合成了主晶相 SrSi₂O₂N₂, 但还含有少量未知的中间项。Eu²⁺ 浓度的变化不影响激发状态, 而发射光谱的波长在 Eu²⁺ 浓度为 1mol%~20mol% 之间, 从 530 nm 的绿光红移至 550 nm 的黄绿光区域。同时, 激发光谱覆盖的范围宽, 均能有效的被 UV 或蓝光激发, 这意味着该类荧光粉在白光 LED 方面有可能得到广泛的应用。

关键词: SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺; 荧光粉; 发光性能; 白光 LED

中图分类号: O614.33*8; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0893-05

Preparation and Properties Characterization of SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ Phosphors

MENG Xiao-Kang^{1,2} TAN Jin^{*,1,2} LEI Ting¹ ZHANG Wei¹ YAN Wei¹ LI Cong-Ming¹ SUN Xia-Wei¹

(¹ Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(² Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Eu²⁺ doped SrSi₂O₂N₂ phosphors were prepared by the auto-reduction solid-state reaction method using the SrCO₃, Si₃N₄, and Eu₂O₃ as the starting materials under N₂ atmosphere. The structural characterization, luminescence spectra and the crystal morphology of the synthesized phosphors were investigated. The phosphors synthesized under different atmosphere were also analyzed. The X-ray diffraction patterns of synthesized phosphors are indexed to the SrSi₂O₂N₂ phase and an unknown intermediate phase. The shape and position of excitation band are not greatly influenced by the Eu²⁺ concentration. However, a systematic red shift of the emission band is observed as the Eu²⁺ concentration increase from 1mol% to 20mol%, resulting in a green-greenish yellow emission peaking from 530 to 550 nm. Meanwhile, this oxynitride phosphors have a broad excitation band extending from ultraviolet to visible light rang, enabling them to be used for white light-emitting diodes (LED) when an ultraviolet or blue LED chip is combined.

Key words: SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺; phosphors; luminescence; white LED

发光二极管(Light-emitting Diodes, LED)是一种能够直接将电能转化为光能的半导体, 具有体积小、寿命长、光效高、无辐射与低功耗等优点, 被誉为是“21 世纪绿色光源”。目前 LED 已广泛应用于

景观照明、交通、室内装饰性以及显示等领域^[1-3]。白光 LED 技术主要是利用 LED 芯片发射的蓝光激发荧光粉而实现白光发射^[4]。荧光粉作为白光 LED 不可缺少的部分, 其作用至关重要, 它的性能直接影

收稿日期: 2011-10-31。收修改稿日期: 2011-12-05。

国家自然科学基金(No.40643018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jintan_cug@163.com

响白光 LED 的亮度、色坐标、色温及显色性等^[5-7]。

荧光粉根据基质体系的不同可分为硅酸盐体系、铝酸盐体系、磷酸盐体系、钇铝石榴石体系、硫化物体系和氮(氧)化物体系等。氮(氧)化物体系作为一类新型的无机发光材料,以其优良的发光性能和化学稳定性受到广泛的关注,并得到迅猛发展。近年来,国内外相继出现了以稀土掺杂的硅基氮(氧)化物荧光材料的报道,如:MSi₂O₂N₂:Eu²⁺^[8-10], M₂Si₃N₈:Eu²⁺(M=Ca, Sr, Ba)^[11-13], CaAlSiN₃:Eu²⁺^[14-15]等。氮(氧)化物相对于硫化物和氧化物来说,它弥补了氧化物体系在可见光区的吸收效率比较低,很难与 Ga(In)N 蓝光芯片匹配;硫化物体系的热稳定性比较差,并且容易潮解等缺陷。同时,由于 N³⁺具有相对较小的电负性,与 Eu²⁺之间的共价性较强,使得电子云膨胀效应扩大,有效的促进稀土发光离子的 5d 能级在晶体场中的分裂,从而使 5d→4f 之间能级跃迁的能量减小,导致荧光粉的宽带激发和宽带发射特性,谱峰位置表现出红移现象^[3,16-17]。利用这一性质,我们可以通过改变 Eu²⁺浓度来调节荧光粉的发光范围,从而满足不同场合的需要^[10]。氮(氧)化物结构的多样性决定了它具有多种发光颜色,近乎覆盖了全可见光区域,且激发范围宽,与近紫外或蓝光(发射波长为 450~470 nm)的半导体芯片匹配较好,因此这类荧光粉可以作为一种适合封装白光 LED 的荧光材料。

目前报道的大部分合成条件是在 N₂/H₂ 气氛下进行,如在 ZHANG^[17]研究 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺, GU^[10]报道 CaSi₂O₂N₂:Eu²⁺和 Li^[9]报道的 MSi₂O₂N₂:Eu²⁺(M=Ca, Sr, Ba)中都加入了 H₂ 作为还原气氛。关于在只有纯 N₂ 气氛下反应的报道较少,由于原料反应过程中能产生还原气体,此还原气体足以提供反应进行下去。这种方案不仅节约资源,降低成本,同时减少 H₂ 存在可能造成的危险。为了进一步查明化学成分和合成条件对这种很有发展潜力的荧光材料的影响,本实验以氮化物为基质,以稀土离子 Eu²⁺为发光中心,采用高温固相法分别在 N₂/H₂ 和纯 N₂ 气氛下合成 SrSi₂O₂N₂ 黄绿色荧光粉,重点分析讨论了纯 N₂ 气氛下合成荧光粉的物相结构、光谱特性和晶体形貌。

1 实验部分

1.1 发光材料 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺的合成

采用自还原高温固相法合成 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺,根据化学计量比称取原材料 SrCO₃(99.99%, 国药集团

化学试剂有限公司), Si₃N₄(99%, 合肥开尔纳米能源科技股份有限公司), Eu₂O₃(99.99%, 上海跃龙新材料股份有限公司)。并添加一定量的 NH₄F(1wt%)作为助熔剂。采用无水乙醇作为研磨介质,在玛瑙研钵中充分研磨约 1 h,使其均匀混合。然后装入刚玉坩埚,放入氧化铝管式气氛炉(合肥科晶材料科技有限公司, GSL-1600X)中进行,分别为在 V_{N₂}/V_{H₂}=10/1 和 N₂ 气氛中 1 400 °C 下保温 6 h。经冷却,研磨后得到样品粉末。

合成化学方程式如下^[18]:



1.2 表征

采用德国 Bruker AXS D8-Focus 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD), Cu 靶, Kα 辐射(λ=0.154 059 8 nm),工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,步长为 0.01°的测试条件对样品进行物相结构分析;采用 Flouromax-4P 型荧光光谱仪测定样品的激发光谱和发射光谱,激发光源为 150 W Xe 灯,扫描速度 2 nm·s⁻¹,狭缝宽度 0.5 nm。采用 FEG450 型扫描电子显微镜(SEM),对样品的表面形貌,显微结构进行表征以及简单的粒径测试。

2 结果与讨论

2.1 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺的物相及烧结体形貌分析

图 1 为分别在 V_{N₂}/V_{H₂}=10/1(a)和纯 N₂(b)气氛下,在 1 400 °C,保温 6 h 合成 Sr_{1-x}Eu_xSi₂O₂N₂(x=3mol%)样品的 XRD 图,图中显示出两者峰基本一致,说明是否通入 H₂ 对样品的结构没有影响。这是因为参加反

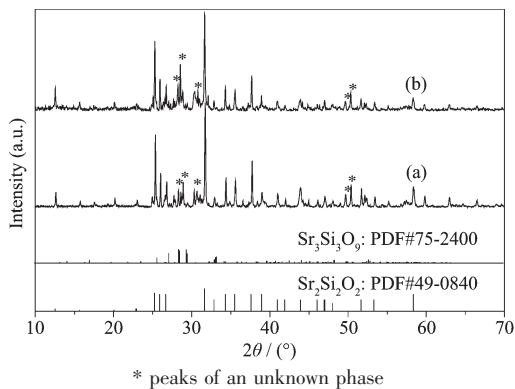


图 1 Sr_{1-x}Eu_xSi₂O₂N₂(x=3mol%)样品在 V_{N₂}/V_{H₂}=10/1 (a) 和 N₂ (b) 气氛下合成的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Sr_{1-x}Eu_xSi₂O₂N₂ (x=3mol%) phosphors under V_{N₂}/V_{H₂}=10/1 (a) atmosphere and under N₂ (b) atmosphere, respectively

应原料在高温下产生 CO, 从而自身能够提供合成所需的还原气氛, 其合成反应的关系如式(1)所示。

图1显示出主晶相 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 已经合成, 衍射峰较强, 结晶较好, 主要衍射峰的位置分别位于 $2\theta=12.73^\circ, 25.42^\circ$ 和 31.76° 。对照前人合成的 $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ 化合物^[8-9], 其 XRD 较强峰的峰值位于 $2\theta=12.61^\circ, 25.39^\circ, 31.72^\circ$, 与我们所合成样品的 XRD 图中数据比较符合。与 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的 PDF 标准卡片 (No. 49-0840) 对比发现, 合成样品的 X 射线衍射峰位置与标准图符合良好。实验合成的样品为 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($x=3\text{mol}\%$) 连续固溶体。 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 化合物为单斜晶系结构^[19-20], 空间群为 $P2_1/m$, 这种化合物为 $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$ 层状结构材料, 由 SiON_3 四面体组成。1 个 N 原子连接 3 个 Si 原子, O 原子的末端连接 2 个 Si 原子, 在这个四面体结构中, 存在 4 个阳离子 Sr^{2+} 位置, 每个 Sr^{2+} 都被 6 个 O 配位^[8,18-19]。由此可见, 当 Eu^{2+} 代替 Sr^{2+} 进入晶格时, 每个 Eu^{2+} 都被 6 个 O 配位。

同时样品(a)和(b)的 XRD 衍射峰还显示出少量

的杂相, 前人报道^[19,21] 采用高温固相法合成的 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 样品常产生中间杂相 (图中标 * 谱峰), 所产生的中间相为 Sr_2SiO_4 和 SrSiO_3 。这是因为在制备样品过程发生了过氧化反应^[22]。结合本实验合成样品的衍射峰观察到杂相为 SiO_2 相 (有多种 SiO_2 晶型) 和 $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 相 (No. 75-2400), 这是因为 Sr/Si 比例的控制对合成纯相氮氧化物 ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$) 影响很大, 同时由于氮氧化物反应条件苛刻, 对外界因素反应很敏感, 从而很难制备出纯相的 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 荧光粉。

图2为煅烧温度 1400°C 时, N_2 气氛下保温 6 h 合成的 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 样品的烧结状态 SEM 图, 通过高温固相法合成的样品形貌不太规则, 但主要呈现片状特点, 如(a)所示, 出现局部尺寸较大的片状晶体。部分晶体未生长完全, 晶体大小分布不均, 大小约为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。图2(b)为在更高放大倍数下的晶体形貌图, 观察到晶体发育的片状晶形更明显, 并呈现多孔烧结现象。这与高温固相法的煅烧温度高和保温时间长有关。

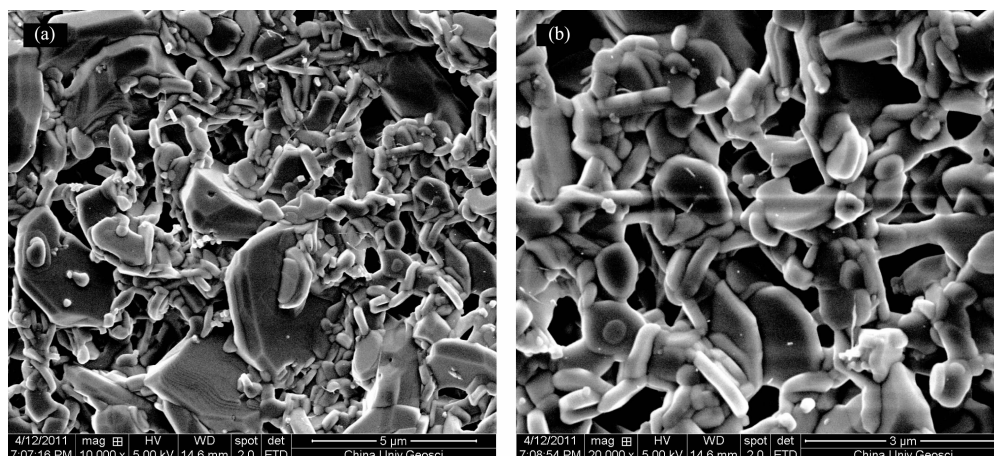


图2 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 样品的 SEM 图
Fig.2 SEM images of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ samples

2.2 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的光谱特性

图3为在不同气氛下合成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($x=3\text{mol}\%$) 的激发和发射光谱, 从图中可看到其光谱形状一致, 说明在这两种不同气氛下对合成的样品没有影响。从图中可看到其激发和发射光谱都是宽波段的单峰结构, 激发范围很好的覆盖了从蓝光到近紫外的大部分区域, 峰值位于 $410\ \text{nm}$ 处。这是由于 Eu^{2+} 离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 的跃迁。发射光谱峰值位于 $533\ \text{nm}$ 处, 发射黄绿光。从发射光谱的宽带特征来看, $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的发射主要对应着 Eu^{2+} 离子 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁^[23-24]。另外, 从激发光谱所覆盖的范围还可以看到, 这类荧光粉可以有效的被 UV 或蓝光激发,

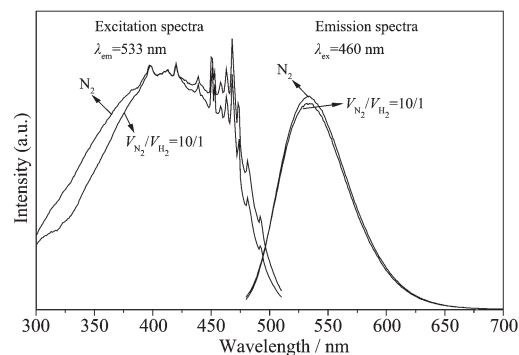


图3 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($x=3\text{mol}\%$) 样品的激发和发射光谱
Fig.3 Excitation and emission spectra of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($x=3\text{mol}\%$) phosphors

因此在白光 LED 领域有着很广阔的应用前景。

2.3 Eu^{2+} 浓度对发光性能的影响

图 4a 为掺杂不同 Eu^{2+} 浓度的 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($x=1\text{mol}\%\sim 20\text{mol}\%$) 荧光粉的激发光谱,可以看出激发带的位置与 Eu^{2+} 浓度无关,为 320~480 nm 之间的宽带激发 (激发光谱在 450~500 nm 之间的锐线峰为仪器

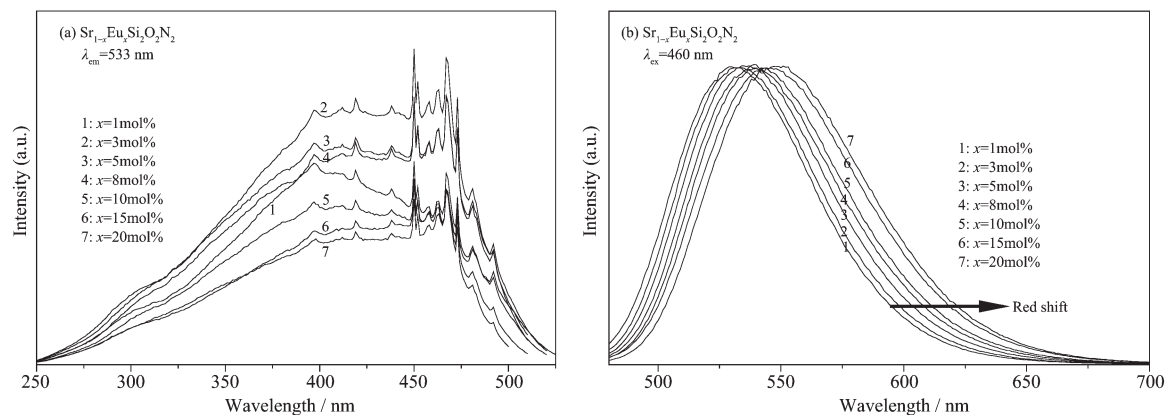


图 4 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($x=1\text{mol}\%\sim 20\text{mol}\%$) 样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.4 Excitation (a) and emission (b) spectra of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($x=1\text{mol}\%\sim 20\text{mol}\%$) phosphors with various Eu^{2+} concentrations

图 5 是发射光谱的波长与 Eu^{2+} 浓度 ($x=1\text{mol}\%\sim 20\text{mol}\%$) 的关系曲线,可见随着 Eu^{2+} 浓度的增加,发射峰值向长波方向移动。这是因为 Eu^{2+} 离子的半径 (0.109 nm) 小于 Sr^{2+} 离子半径 (0.113 nm), Eu^{2+} 浓度增加使晶格发生收缩,晶体场强度增大^[25-26], $5d$ 能级在晶体场中的分裂,从而使 $5d\rightarrow 4f$ 之间的能级差减小^[3,16],导致发射波长由 530 nm 红移至 550 nm。

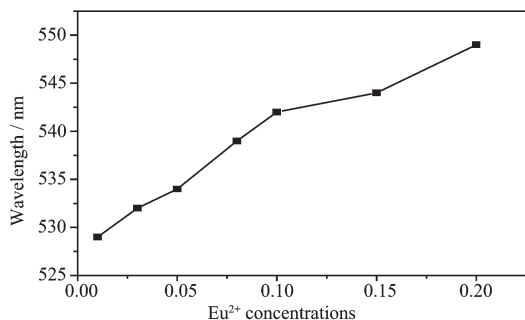


图 5 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ ($x=1\text{mol}\%\sim 20\text{mol}\%$) 样品的发射光谱峰值随 Eu^{2+} 浓度变化

Fig.5 Dependence of emission peak on the Eu^{2+} concentration in $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ phosphors

3 结 论

采用自还原高温固相法在 N_2 气氛下, 1400 $^{\circ}\text{C}$, 保温 6 h 条件下成功合成了 $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉, XRD 分析结果显示 $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 相中包含少量 SiO_2 相和 $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 相。这表明氮氧化物荧光粉合成条件较

本身产生了信号干扰, 是 Xe 灯的背景峰, 图 3 也是如此)。但图 4b 显示出发射波长随 Eu^{2+} 浓度的增加而增加, Eu^{2+} 浓度在 $x=1\text{mol}\%\sim 20\text{mol}\%$ 之间, 峰值在 530~550 nm 范围内, 观察到发射峰有明显的红移现象。利用这一性质, 我们可以通过改变 Eu^{2+} 浓度来调节荧光粉的发光范围, 从而满足不同场合的需要^[10]。

苛刻, 较难合成纯相。光谱分析显示 $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 具有优良的发光性能, 激发峰位于蓝光至近紫外光波段, 另外还发现, 随着 Eu^{2+} 浓度由 1mol% 增加至 20mol%, 发射波长由 530 nm 的绿光红移至 550 nm 的黄绿光波段。通过 SEM 观察到样品形貌不规则, 呈现片状特点, 粒子大小约为 1~5 μm 。可见 $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉可以和蓝光或近紫外光 LED 芯片配合使用, 对制成高光效的白光和黄绿光-黄光 LED 光源具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Xie R J, Hirosaki N. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2007**, *8*(7/8): 588-600
- [2] Yamamoto H, Matsuzawa T. *J. Lumin.*, **1997**, *72*(4):287-289
- [3] LUO Xi-Xian (罗昔贤). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, *36*(9):1335-1342
- [4] XU Xu-RONG (徐叙琰), SU Mian-Zeng (苏勉曾). *Luminescence and Luminescent Materials* (发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:477
- [5] Xie R J, Hirosaki N, Mitomo M. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*(10):101104
- [6] Piao X Q, Horikawa T, Hanzawa H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*(16):161908
- [7] LIN Hai-Feng (林海凤), WANG Hai-Bo (王海波), ZHANG Rui-Xi (张瑞西), et al. *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2010**, *24*(11):10-13

- [8] Bachmanna V, Justela T, Meijerink A, et al. *J. Lumin.*, **2006**,**121**(2):441-449
- [9] Li Y Q, Delsing A C A, Hintzen H T, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(12):3242-3248
- [10] GU Yun-Xin(谷鋆鑫), WANG Hong-Zhi(王宏志), LI Yao-Gang(李耀刚), et al. *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2008**,**29**(4):689-694
- [11] Hoppe H A, Lutz H, Morys P. *Phys. Chem. Solid.*, **2000**,**61**(12):2001-2006
- [12] Xie R J, Hirosaki N, Suehiro T, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(23):5578-5583
- [13] Teng X M, Zhuang W D, Hu Y S, et al. *Rare Earths*, **2008**, **26**(5):652-655
- [14] Uheda K, Hirosaki N, Yamamoto Y. et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2006**,**9**(4):H22-H25
- [15] Piao X Q, Machida K, Horikawa T. et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(18):4592-4599
- [16] NI Hai-Yong(倪海勇). *Mater. Res. Appl. (Cailiao Yanjiu Yu Yingyong)*, **2008**,**2**(04):486-489
- [17] ZHANG Mei(张梅), HE Xin(何鑫), DING Wei-Jia(丁维嘉), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2010**,**22**(2/3):376-383
- [18] Kechele J A, Oeckler O, Stadler F, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**(2):537-543
- [19] Oeckler O, Stadler F, Schnick W, et al. *Solid State Sci.*, **2007**(9):205-212
- [20] Stadler F, Oeckler O, Hoppe H A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**(26):6984-6990
- [21] Yun B G, Miyamoto Y, Yamamoto H. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(10):J320-J325
- [22] Song Y H, Park W J, Yoon D H. et al. *J. Phys. Chem. Solids.*, **2010**,**71**(4):473-475
- [23] Hoppe H A, Stadler F, Oeckler O, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(41):5540-5542
- [24] Zhang M, Wang J, Zhang Z. et al. *Appl. Phys. B: Lasers O.*, **2008**,**93**(4):829-835
- [25] BAI Zhao-Hui(柏朝晖), LU Fei-Fei(卢菲菲), YU Jing-Jing(于晶晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(06):1003-1007
- [26] Bachmann V, Ronda C, Oeckler O, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(2):316-325