

文章编号: 0253-2239(2010)s100102

# BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉体的合成及发光性能研究

王 倩 华有杰 苏醒宇 李高峰 邓德刚 徐时清

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 采用超声波悬浮液法,合成了组成为 Ba<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:xEu<sup>2+</sup> (0.01≤x≤0.08)的蓝色荧光粉,用 X 射线衍射仪、荧光光谱仪分别对其结构及发光性能进行了表征。结果表明,这种荧光粉的主晶相是 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,在 287~460 nm 的宽波段范围内可以得到有效激发,发射出很强的蓝光。发射光谱显示出峰值在 λ=487 nm 的单峰宽带特征,这对应着 Eu<sup>2+</sup> 的 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> 跃迁, Eu<sup>2+</sup> 在 303 nm 的波长激发下,由于无辐射弛豫现象,比在 397 nm 的波长激发下,有更大的斯托克斯位移。随着 Eu<sup>2+</sup> 浓度增加,发光强度也增加,发射峰红移,当 x 超过 0.02 时,出现浓度猝灭现象,发射强度逐渐减弱。在白光 LED 用荧光粉方面,这种新型蓝色荧光粉有广阔的应用前景。

**关键词** 材料;白光 LED;氮氧化物荧光粉;超声波悬浮液法;浓度猝灭

**中图分类号** O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201030.s100102

## Synthesis and Luminescence Properties of Eu<sup>2+</sup>-Doped BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Phosphors

Wang Qian Hua Youjie Su Xingyu Li Gaofeng Deng Degang Xu Shiqing

(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** Blue-emitting Ba<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:xEu<sup>2+</sup> (0.01≤x≤0.08) phosphor has been synthesized via an ultrasonic suspension route. The microstructure and photoluminescence properties of the as-synthesized phosphor are characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy, respectively. Its XRD pattern indicates that the BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> is the major crystalline phase for all compositions. It can be efficiently excited over a broad excitation band extending from 287 to 460 nm. The BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor has strong blue emission. The emission spectrum consists of a single-peak broadband with a maximum at 487 nm, which may be ascribed to the 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> transition of Eu<sup>2+</sup>. A larger Stokes shift of Eu<sup>2+</sup> luminescence is expected at the excitation wavelength of 303 nm than at 397 nm due to nonradiative relaxation. The luminescence intensity is enhanced and a red shift is observed upon increasing Eu<sup>2+</sup> concentration. When x exceeds 0.02, the emission intensity tends to monotonically decrease due to the Eu<sup>2+</sup> concentration quenching. This new phosphor has promising applications in phosphor-converted white LED.

**Key words** material; white LED; oxynitride phosphor; ultrasonic suspension route; concentration quenching

**OCIS codes** 230.0230; 300.0300; 160.0160; 020.0020

## 1 引 言

紫光激发的白光 LED 荧光粉的市场需求在逐步扩大,LED 荧光粉的应用非常广泛,它可以用作手机、等离子体显示器和液晶显示器的背景光源,在指示灯和荧光灯等许多发光体上都得到了应用<sup>[1,2]</sup>。目前市

场上可利用荧光粉获得白光发射的主要方法是由 InGaN 基蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉组合,其中典型的是的 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉<sup>[3]</sup>。这种由黄光与蓝光组合成的白光<sup>[4]</sup>,发光效率高,但是显色指数低<sup>[5]</sup>。与普通的白炽灯和日光灯相比,LED 荧光粉的粒子尺寸

**基金项目:** 国家自然科学基金(50772102)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0786)和浙江省科技计划(2009C11149)资助课题。

**作者简介:** 王 倩(1986—),女,硕士研究生。主要从事白光 LED 荧光粉方面的研究。E-mail:wq0205228.good@163.com

**导师简介:** 邓德刚(1975—),男,博士,副研究员,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail:dengdegang@cjlu.edu.cn(通信联系人)

小,寿命较长(10000 h 以上)、能量转换效率很高、对环境污染少。白光 LED 有望成为下一代普通照明光源。与常见的稀土激活的硫化物、氧化物和硫氧化物相比,稀土离子激活的氮(氧)化物荧光粉,以其优良的物化性能和发光性能受到人们的广泛关注,在市场中具有很强的竞争优势。这类荧光粉具有很强的共价键<sup>[6]</sup>,化学性质非常稳定,且热猝灭温度高、量子效率也很高<sup>[7,8]</sup>,以  $\text{Eu}^{2+}$  为发光中心、氮氧化物(氮化物)为基质的荧光粉成为当前应用于白光 LED 的最有前景的一类光转换发光材料,是使白光 LED 实现全光谱、高显色性和低色温的新光源<sup>[9,10]</sup>。根据最近的报道,荧光粉  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 \cdot x\text{Eu}^{2+}$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 具有优越的发光性能<sup>[11]</sup>。调节这种荧光粉的发光颜色有两种方法:改变  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度;用  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  取代基质中  $\text{Sr}^{2+}$  的位置<sup>[12]</sup>。

本文除了详细介绍溶胶超声波悬浮液法制备  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $0.01 \leq x \leq 0.08$ ) 的工艺过程外,还重点对荧光粉  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的发光机理进行了详细分析,并着重讨论了  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度对发光性能的影响。

## 2 实 验

本文采用超声波悬浮液法合成了化学组成为  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的荧光粉。使用的化学原料有:正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、去离子水、聚乙二醇 (PEG)、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和盐酸。

首先称取适量的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,溶解在一定量的乙醇中,加去离子水并不断地搅拌,配制成溶液;然后往烧杯中加入正硅酸乙酯 (TEOS),待搅拌 1 h 后,得到透明的溶胶;再按与溶胶总质量比为 1:3 的比例加入聚乙二醇 (PEG),加入一定量的盐酸调节溶液的 PH 值至 1.0~2.5。接着往烧杯中加入  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,搅拌 10 min 后,在超声波振荡器中振荡 8~10 min,得到稳定的悬浮液,在 200 °C 环境中煅烧 20~30 min,得到前驱物,最后在研钵中研磨成均匀的前驱体粉末。

采用固相反应法,利用真空还原炉进行荧光粉的灼烧合成。先将前驱体粉末置于石墨中,然后放在真空还原炉中,通以氮氢比例为 95/5 的混合气,合成温度设为 1100 °C,比普通的固相法要低 100~200 °C,保温时间为 7 h,升温速度为 150 °C/h,完成合成后样品随炉冷却。经研磨后,对粉末样品进行发光光谱的测定。发光光谱采用法国 Jobin-Yvon Frolog-3 荧光光谱仪进行测试。荧光粉的物

相分析采用美国热电公司的 X'TRA 粉末衍射仪,  $\text{Cu-K}\alpha$  靶。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

与 Y. Q. Li 等报道的  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的 X 射线衍射 (XRD) 峰<sup>[11]</sup> [图 1(b)] 进行对比,图 1(a) 所示的 X 射线衍射图的主晶相为  $\text{Ba}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$ 。其中也有极少数的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$  杂晶相生成,但由于这些杂晶相的数量非常少,对  $\text{Eu}^{2+}$  的激发、发射光谱的影响非常小,可以忽略不计。在这种荧光粉中,  $\text{Eu}^{2+}$  的光谱性质主要受主晶相  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的支配。

根据 Y. Q. Li 和 Volker Bachmann 等的报道<sup>[11,12]</sup>,  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  是一种具有单斜晶系结构的化合物,晶格常数  $a=533.5(3)\text{pm}$ ,  $b=482.9(2)\text{pm}$ ,  $c=1437.8(7)\text{pm}$ 。晶体结构研究显示:这种化合物具有由  $\text{Ba}^{2+}$  和  $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$  组成的交替层状结构,与  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}^{[13]}$  的层状结构很相似,其中  $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$  层是由  $\text{SiON}_3$  四面体通过 N 原子连接而成,其中每个 N 原子与三个 Si 原子形成 Si-N 键,O 原子则只与 Si 原子形成 Si-O 键,具有正交对称的特征,并且  $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$  具有很强的共价性。

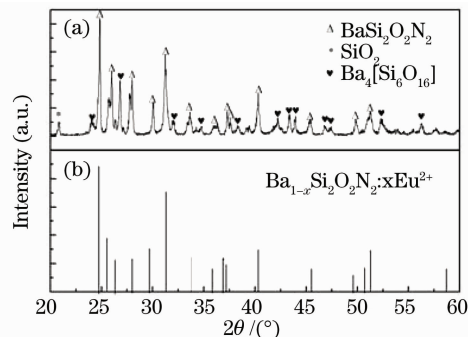


图 1 (a)  $\text{Ba}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$  的 XRD 衍射图; (b) Y. Q. Li 等报道的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 \cdot x\text{Eu}^{2+}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.08$ ) 的 X 射线衍射图

Fig. 1 (a) XRD pattern of  $\text{Ba}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 0.02\text{Eu}^{2+}$ ; (b) XRD pattern of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 \cdot x\text{Eu}^{2+}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.08$ ) reported by Y. Q. Li etc

### 3.2 光谱分析

#### 3.2.1 $\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的光致发光 (PL) 光谱

图 2 为  $\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的激发光谱、发射光谱。其中,激发光谱 [图 2(a)] 为峰值分别为  $\lambda_1=303\text{nm}$  和  $\lambda_2=397\text{nm}$  的双峰宽带结构,覆盖的范围很宽,从深紫外延伸到了蓝光区域。与深紫外区域的激发光谱相比,近紫外区域的激发峰谱更宽、更强。随着 4f-5d 电子偶合作用增强,同时受晶

体场环境的影响很严重,4f<sup>6</sup>5d 混合系统成为连续的能带,使 Eu<sup>2+</sup> 在蓝光区域的激发光谱呈现出宽带特征。其中  $\lambda_1 = 303$  nm 的激发峰为基质的电荷迁移吸收,吸收的部分能量传递给 Eu<sup>2+</sup>,产生 4f<sup>7</sup>→4f<sup>6</sup>5d 跃迁, $\lambda = 382 \sim 415$  nm 的宽带激发峰则直接对应着 Eu<sup>2+</sup> 的 4f→5d 跃迁。如图 2(b)所示,Eu<sup>2+</sup> 取代基质晶格中的 Ba<sup>2+</sup> 后,在不同激发峰  $\lambda_{1ex} = 303$  nm 和  $\lambda_{2ex} = 397$  nm 的分别激发下,均发生 4f<sup>6</sup>5d→4f<sup>7</sup> 跃迁,除了发射强度的变化外,发射光谱的峰值都位于 487 nm 处,这进一步证明了 Eu<sup>2+</sup> 在基质 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

中只占据一种格位。当基质 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 在深紫外波段的激发下,只有少部分的能量传递给发光中心 Eu<sup>2+</sup>,剩余的能量由于无辐射弛豫过程,以热能的形式失散在晶格中,出现的斯托克斯位移为  $\Delta R = 12469.4$  cm<sup>-1</sup>,而在近紫外波段的激发下,斯托克斯位移明显减小到  $\Delta R = 4655$  cm<sup>-1</sup>。由于在  $\lambda_{2ex} = 397$  nm 的激发下,主晶相 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 在  $\lambda = 487$  nm 发射出很强的蓝光,这表明这种荧光粉在白光 LED 用荧光粉中有很广阔的应用前景。

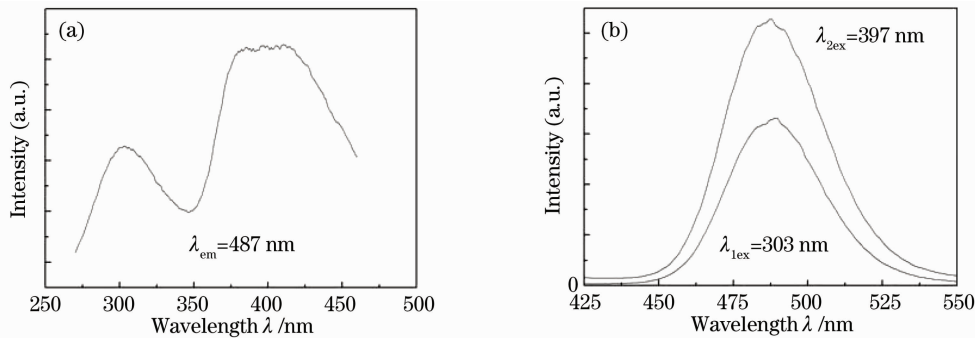


图 2 Ba<sub>0.98</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:0.02Eu<sup>2+</sup> 的 (a) 激发光谱和 (b) 发射光谱

Fig. 2 (a) Excitation spectrum and (b) emission spectrum of Ba<sub>0.98</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:0.02Eu<sup>2+</sup>

### 3.2.2 Eu<sup>2+</sup> 浓度对发光性能的影响

图 3 为 Ba<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:xEu<sup>2+</sup> (0.01 ≤ x ≤ 0.08) 的激发光谱和发射光谱。从图 3(a)可以看出,这种荧光粉在 287~460 nm 的宽波段范围内可以得到

有效激发。图 3(c)显示,随着 Eu<sup>2+</sup> 浓度增加,发射光谱的峰值位置出现红移。利用这一性质,可以改变 Eu<sup>2+</sup> 的浓度来调节荧光粉的发光范围。如图 3(b)所示,在近紫外波段激发峰[如图 3(a)]的激

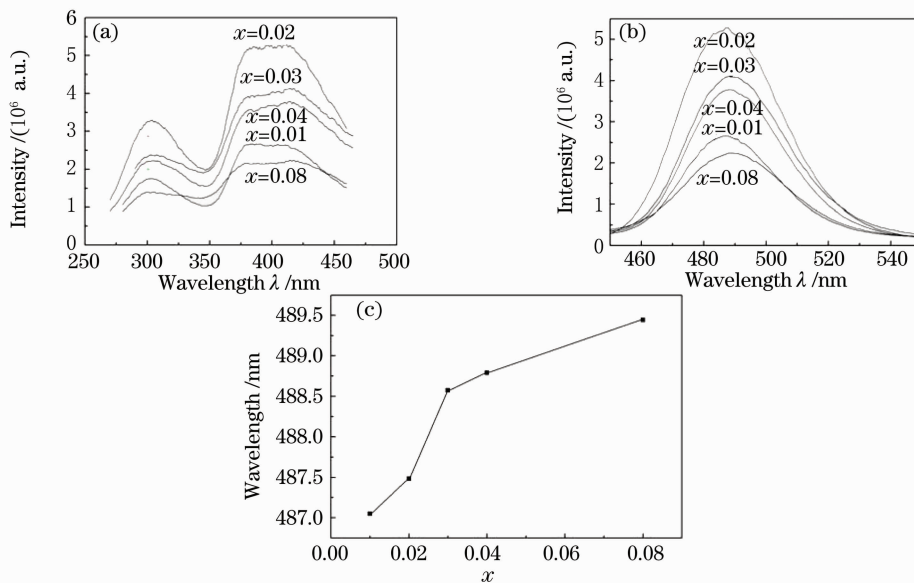


图 3 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 的 (a) 激发光谱 (0.01 ≤ x ≤ 0.08,  $\lambda_{em} = 486$  nm), (b) 发射光谱 (0.01 ≤ x ≤ 0.08,  $\lambda_{1ex} = 303$  nm;  $\lambda_{2ex} = 397$  nm) 和 (c) 发射峰的波长与 Eu<sup>2+</sup> 浓度的关系曲线

Fig. 3 (a) Excitation spectra (0.01 ≤ x ≤ 0.08,  $\lambda_{em} = 486$  nm), (b) emission spectra of Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (0.01 ≤ x ≤ 0.08,  $\lambda_{1ex} = 303$  nm,  $\lambda_{2ex} = 397$  nm) and (c) dependence of emission peak wavelength on Eu<sup>2+</sup> concentration

发下,当  $x \leq 0.02$  时,随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加, $\text{Eu}^{2+}$  取代  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度也在增加,受激发的  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度也增加,发射峰的强度也随之增强。而当  $x \geq 0.02$  时,随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,由于  $\text{Eu}^{2+}$  之间的距离足够地近,发生能量转移,转移的能量通过猝灭杂质中心消耗于基质晶格振动中,导致发光强度下降,产生浓度猝灭效应。

## 4 结 论

超声波悬浮液与固相反应法合成的  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉具有优越的发光性能,较常规的固相反应,合成温度降低  $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。激发峰位于深紫外至近紫外的光波段,发射峰位于  $487 \sim 490\text{ nm}$ ,可以和近紫外光 LED 芯片、红绿色荧光粉共同组合,转换成白光 LED 照明光源。从研究中发现,随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加,发射峰发生红移。当  $x \geq 0.02$  时,随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加,产生浓度猝灭,发射峰强度明显降低。

## 参 考 文 献

- 1 Su Q, Wu H, Pan Y X, *et al.*. Rare earth luminescent materials for white LED solid state lighting [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2005, **23**(5): 513~517  
苏 锵, 吴 昊, 潘晓跃等. 稀土发光材料在固体白光 LED 照明中的应用[J]. *中国稀土学报*, 2005, **23**(5): 513~517
- 2 Rongjun Xie, Naoto Hirotsaki, Yuanqiang Li, Takashi Takeda. Photoluminescence of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ ) phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2010, **130**(2): 266~269
- 3 K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi *et al.*. Luminescence enhancement of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  co-doped  $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13-\delta}\text{N}_\delta$  phosphors [J]. *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**(3): 620~623
- 4 Li D. P, Miao C. Y, Liu L. F. *et al.*. Progress on research of blue LED converted white materials  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2005, **20**(6): 526~531  
李东平, 缪春燕, 刘丽芳等. 白光 LED 用  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2005, **20**(6): 526~531
- 5 X. Q. Piao, K. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, preparation of  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 4592~4599
- 6 Tomoyuki Nakano, Yoshitaka Kawakami, Kazuyoshi Uematsu *et al.*. Novel Ba-Sc-Si-oxide and oxynitride phosphors for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2009, **129**(12): 1654~1657
- 7 R-J Xie, N Hirotsaki, K Sakuma, N Kimura. White light-emitting diodes (LEDs) using (oxy)nitride phosphors [J]. *J. Phys. O: Appl. Phys.*, 2008, **41**(14): 4013-1~5
- 8 Li J. W, Watanabe T, Wada H, Setoyama T, Yoshimura M. Low-temperature Crystallization of Eu-Doped red-emitting  $\text{CaAlSiN}_3$  from alloy-derived ammonometallates [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 3592~3594
- 9 Xie R-J, Hirotsaki N, Liu X-J, Takeda T, Li H-L. Crystal structure and photoluminescence of  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$  codoped gamma aluminum oxynitride (Y-AlON): A promising green phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(20): 1905-1~3
- 10 Li YQ, Hirotsaki N, Xie R-J, Takeda T, Mitomo M. Crystal and electronic structures, luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Si}_6\text{zAl}_2\text{O}_2\text{N}_{8z}$  and  $\text{M}_y\text{Si}_{6z}\text{Al}_{2y}\text{O}_{z+y}\text{N}_{8zy}$  ( $\text{M} = 2\text{Li, Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(12): 3200~3210
- 11 Li YQ, Delsing ACA, de With G, Hintzen HT. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline-earth silicon-oxynitride  $\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2/3\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ): A promising class of novel LED conversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(12): 3242~3248
- 12 Volker Bachmann, Cees Ronda, Oliver Oeckler. Color point tuning for  $(\text{Sr,Ca,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  for white light LEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(2): 316~325
- 13 J. Sjörg, G. Helgesson, I. Idrestedt. Refinement of the structure of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  [J]. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1991, **C 47**: 2438~2441