Sr₂SiO₄:Eu²⁺一维纳米棒的合成及性能研究

郑继明¹ 徐 $斑^2$ 吕 4^2 郭崇峰^{1,2*} 任兆玉¹

¹ 陕西省光电技术与功能材料省部共建国家重点实验室培育基地,国家级光电技术与应用国际科技合作基地, 西北大学物理系光子学与光子技术研究所,陕西 西安 710069

² 华中科技大学武汉光电国家实验室,湖北 武汉 430074

摘要 采用 Stöber 工艺合成含 SiO₂ 微球的前驱体溶液,以其为原料合成了白光发光二极管(LED)用的荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺。利用粉末 X 射线衍射(XRD)、能谱仪(EDS)和场发射扫描电镜(FE-SEM)对样品的结构和形貌进行了 分析,发现这种方法合成出的 Sr₂SiO₄:Eu²⁺荧光粉具有一维纳米棒结构。同时还对影响此荧光粉发光性能的重要因 素,包括煅烧温度、时间、激活剂浓度及助熔剂等相关参数进行了研究,在加入适量的助熔剂 H₃BO₃和 1300 ℃的还原 气氛煅烧 3 h,Eu²⁺原子数分数为 1.0%时得到的荧光粉且有最佳发光强度。同时发现 Eu²⁺在 α'-Sr₂SiO₄ 结构中占据 两个不同的 Sr 格位,随浓度增加其发射峰有红移趋势,且不同格位的 Eu²⁺之间存在共振型能量传递。

关键词 材料;荧光粉;硅酸盐;纳米棒;发光二极管

中图分类号 O482 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1116002

Preparation and Luminescent Properties of One-Dimensional Nanorods Sr_2SiO_4 : Eu²⁺ Phosphors

Zheng Jiming¹ Xu Yan² Lü Feng² Guo Chongfeng^{1,2} Ren Zhaoyu¹

¹ National Key Laboratory of Photoelectric Technology and Functional Materials (Cultivation Base) in Shaanxi Province, National Photoelectric Technology and Functional Materials and Application of Science and Technology International Cooperation Base, Institute of Photonics and Photon-Technology, Department of Physics, Northwest University,

Xi'an, Shaanxi 710069, China

² Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract Phosphors $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ with one-dimensional nanorod structure are prepared by a modified sol-gel method. The solution precursor containing SiO_2 micro-spheres prepared by a Stöber method is used as raw materials to synthesize. These phosphors are characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy disperse spectroscope (EDS). It is found that uniform $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ nanorods are synthesized by this method. Their luminescent properties are investigated. In addition, factors that affect their luminescent properties including the Eu^{2+} ion concentration, heating time, sintering temperature and flux are also studied.

Key words materials; phosphor; silicates; nanorods; light-emitting diode OCIS codes 160.0160; 250.0250; 300.0300

1引言

发光二极管(LED)具有能耗低、寿命长、无污染 和响应速度快等传统光源不可比拟的优点^[1,2]。它 在照明、大屏幕显示、汽车尾灯、交通信号灯和液晶 显示器(LCD)背光源等方面有着广阔的市场前景。 随着 LED 芯片制备工艺和新型光转换材料的开发, 以 LED 为基础的半导体固体光源已走进人们的生 活且被认为是 21 世纪的新一代节能光源。作为照

收稿日期: 2011-05-25; 收到修改稿日期: 2011-06-13

基金项目:国家自然科学基金 (50802031)和教育部博士点新教师基金 (20070487076)资助课题。

作者简介:郑继明(1977—),男,博士,讲师,主要从事凝聚态物理方面的研究。E-mail: zjm@nwu.edu.cn

^{*} 通信联系人。E-mail: gcfzsu@yahoo.com.cn

明光源,光转换型白光 LED 已实现产业化。由于简 单方便的制作技术和相对较低的生产成本,光转换 型白光 LED 成为当前及今后一段时间 LED 市场的 发展主流。目前市场上的白光 LED 器件大多是利用 蓝光 InGaN 芯片与(Y_{1-a}Gd_a)₃(Al_{1-b}Ga_b)₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG)黄色荧光粉组合制造而成;由于缺乏红光成 份,此法得到的白光 LED 器件存在显色指数低、色彩 还原性差和色温高等问题[3,4]。为解决这些问题,提 出了近紫外光(380~410 nm)LED 芯片激发三基色荧 光粉得到三波长白光 LED 的方法。此类白光 LED 的颜色由荧光粉决定,色彩还原性和显色指数高,颜 色稳定,色温可调,被认为是新一代白光 LED 照明的 主导,目已成为目前国际上该领域研发的热点之一。 目前,由于与近紫外光管芯相匹配的白光荧光粉缺 乏,目发光性能不理想,因此研发性能更好的紫外光 LED 用的新型光转换材料成为了热点。

硅酸盐化学性质稳定,价格低廉,而且耐高温、 耐腐蚀、耐紫外线照射,具有良好的发光性质,因此 以硅酸盐为基质的荧光材料正受到越来越多的关 注^[5~8],其中 Eu²⁺激发的 Sr₂SiO₄ 曾被广泛研 究^[4,9,10]。但是,硅酸盐基荧光粉合成通常采用高温 固相法,此法得到的荧光粉颗粒外形不规整、大小不 均;而荧光粉的颗粒形貌、粒径及分布等对荧光粉的 发光效率、光衰和涂敷特性等有较大影响^[11,12]。本 文用软化学方法合成了具有一维纳米棒结构的 Sr₂SiO₄:Eu²⁺荧光粉。

2 实 验

采用软化学法合成了荧光粉 $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$,按 化学计量比量取分析纯的正硅酸乙酯 (TEOS), $SrCO_3$, Eu_2O_3 , H_3BO_3 。先采用 Stöber 工艺合成 SiO_2 微球的前驱体溶液,并把 $SrCO_3$ 和 Eu_2O_3 用 稀硝酸溶解得到透明溶液,然后把含有 Sr^{2+} 和 Eu^{3+} 的溶液加入到 SiO_2 微球的前驱体溶液中,并加入反 应物总质量 3%的 H_3BO_3 作为助熔剂,搅拌均匀后 烘干、研磨,将样品在 600 ℃下预烧 5 h,最后置于碳 还原气氛中,在 1300 ℃下煅烧 3 h,冷却到室温后研 磨,即得到成品。

采用荷兰帕纳科公司 PANalytical B. V. (原飞 利浦分析仪器)生产的 X'Pert PRO 粉末 X 射线衍 射仪(XRD)测定样品的晶体结构。射线源为 Cu 靶,K $_{\alpha_1}$, λ =0.154056 nm,管电压为 60 kV,管电流 为 55 mA。荧光光谱采用日本 Jasco FP-6500 型荧 光光谱仪测得,以氙灯为光源。而荧光粉的微观形 貌和成份能谱分析则采用美国 FEI 公司生产的 SIRION200 型场发射扫描电镜(FE-SEM)进行分 析。以上测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

Sr₂SiO₄ 有两种结构,即低温相(a'相)和高温相 (β相),分别属于单斜晶系和正交晶系^[10,13,14]。Lee 等^[9]曾报道了当 Eu²⁺浓度较高时,合成出的荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺为a'相。图 1 为 1300 ℃时得到的样 品 Sr_{1.97} Eu_{0.03}SiO₄ 和不同温度得到的样品 Sr_{1.99} Eu_{0.01}SiO₄ 的 XRD 粉末衍射谱与a'-Sr₂SiO₄ 标准 XRD谱(JCPDS ♯ 39-1256)。从图 1 中可以看出, 随着温度的升高,样品的纯度增加,在 2 θ = 25°时的 杂相峰在 1300℃时消失;当 Eu²⁺ 原子数分数为 1% 和 3%时,样品的衍射峰与标准谱 JCPDS 39-1256 基本一致,得到了a'- Sr₂SiO₄:Eu²⁺。



- 图 1 荧光粉 Sr₂SiO₄: Eu²⁺ (Eu 原子数分数 3%)(a)及 Sr₂SiO₄: Eu²⁺ (Eu 原子数分数 1%)[(b)~(d)]在 不同温度时的 XRD 谱
- Fig. 1 XRD patterns of standard JCPDS card 39-1256, phosphors (a) $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ (Eu atom fraction 3%) and (b) ~ (d) $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ (1%) at different sintering temperatures

荧光粉颗粒尺寸的大小、形状对其发光效率和 器件性能的影响是十分明显的,尺寸分布窄、形状规 则对提高其相关性能是十分必要的。图 2(a)给出 了荧光粉 Sr₂SiO₄: Eu²⁺ (Eu 原子数分数 1%)的 SEM 图。从图 2(a)中可以看出,以 Stöber 工艺制 得的含 SiO₂ 微球溶液为前驱体合成的荧光粉颗粒 具有一维的纳米棒结构,其直径和长度均匀。为了 进一步证实纳米棒的组成,图 2(b)给出了对图 2(a) 中的纳米棒进行能谱仪(EDS)元素成份分析的结 果,其锶、硅、氧的原子数分数比接近 2:1:4,可以认 定其成份为 Sr₂SiO₄。





(Eu atom fraction 1%) phosphors

在 α' -Sr₂SiO₄相中,Sr²⁺有两个不同的格位— Sr(1)和Sr(2),Sr(1)为氧十配位,Sr(2)为氧九配位。 Eu²⁺掺杂Sr₂SiO₄时,Eu²⁺分别占据Sr(1)和Sr(2)两 个格位。由于处于不同的晶体场环境中,因此会有 Eu(1)和Eu(2)两个不同的发光中心^[4,9,15]。图3为 1300 ℃下煅烧3h后得到的Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu原 子数分数1%)的荧光光谱图。从图3(a),(b)中可 以观察到,在323 nm和379 nm的光激发下, Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu原子数分数1%)发射波长在 474 nm和537 nm处均有两个宽带发射峰,这两个发 射峰是由Eu(1)和Eu(2)的5d-4f跃迁引起的^[5,16]。 依据预测Eu²⁺在不同格位发射峰位置的经验公式 可以算出Eu(1)和Eu(2)发射峰的大致位置为^[17]

 $E = Q[1 - (V/4)^{1/V} 10^{-(nE_ar)/80}]$, (1) 式中 Q 为自由离子的低 d 带边缘的能量位置,V 为 激活剂离子的化合价,n 为激活剂离子的配位数,E_a 是形成阴离子的配位原子(团)电子亲和能,r 为被 激活剂离子所取代的阳离子半径。对于 Sr₂SiO₄: Eu²⁺,Q=34000 cm⁻¹,E_a=1.6 eV,Sr²⁺在十配位 和九配位时半径分别为 0.132,0.125 nm^[18]。根据 (1)式计算出的 Eu²⁺分别占据 Sr(1)和 Sr(2)两个 格位时的发射峰位置为 478 nm(E=20909 cm⁻¹)和 508 nm(E=19681 cm⁻¹),与实际观察到的发射峰 位置接近。两者之间的差异可能是由掺杂时晶体场 强度和共价性的变化引起的^[15]。

分别以 474 nm 和 537 nm 为监测波长,得到 Eu(1)和 Eu(2)的激发光谱。通过比较两个激发光 谱,可以发现 Eu(1)的激发光谱中只有一个较宽的单 峰,中心波长在 323 nm;而 Eu(2)的激发光谱中则有 一个300~450 nm的宽激发带,峰值波长为 379 nm。 从图 3 可以清楚,看到 Eu(1)的发射峰与 Eu(2)的 激发光谱有部分重叠,由此可知两个发光中心间存 在着从 Eu(1)到 Eu(2)的共振型能量传递。



图 3 Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu 原子数分数 1%)的发射和 激发光谱

Fig. 3 Photoluminescence (PL) and excitation spectra of $Sr_2\,SiO_4:Eu^{2+}\,(Eu\,atom\,fraction\,1\%)$

图 4 为在 379 nm 光激发下不同掺杂浓度的 Sr_{2-x}Eu_xSiO₄ 的发射光谱。从图 4 中可以看出,当 Eu²⁺原子数分数从 0.3%开始增加时,荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺在 474 nm 处的发射峰强度逐渐降 低,而在 537 nm 处的发射峰强度则逐渐增大。这 可能是由于随着 Eu²⁺浓度升高,占据 Sr(2)的离子 数增大和能量传递共同作用所致。当 Eu²⁺原子数 分数为 1%时,537 nm 处发光强度达到最大值。伴 随 Eu²⁺浓度的进一步增大,两个发射峰的发光强度 都明显下降,这表明产生了浓度猝灭效应。这是由 于占据不同格位的 Eu²⁺之间的能量传递消耗了 Eu²⁺的能量所致^[18]。



图 4 不同 Eu²⁺原子数分数的 Sr_{2-x} Eu_x SiO₄ 发射光谱 Fig. 4 PL spectra of Sr_{2-x} Eu_x SiO₄ with different Eu²⁺ ion concentrations

图 5 给出了在不同温度下煅烧 3 h 所得的 Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu 原子数分数 1%)的发射光谱。 在图 5 中可以看到,在 379 nm 波长的光激发下,煅 烧温度为 1100 ℃时,在 600 nm 处有较弱的 Eu³⁺发 射峰,说明此时 Eu³⁺没有完全被还原成 Eu²⁺。当 煅烧温度升高到 1200 ℃时,537 nm 处的发射峰并 不明显。只有当温度达到 1300 ℃时,在 379 nm 的 光激发下才可以清楚地同时看到 Eu(1)和 Eu(2)的 发射峰。同时,随着煅烧温度的升高,Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 的发光强度显著提高,荧光粉的体色也逐渐加深,由 白变黄。







在1300℃下的还原气氛中调节煅烧时间所得 的 Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu 原子数分数 1%)的发射光谱 如图 6 所示。随着煅烧时间的增加,Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 在 323 和 379 nm 光激发下的发射光谱的位置和形 状基本一致,只是发射强度发生了一定变化,都是先 增大后减小。在煅烧时间为 3 h 的情况下,荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺的亮度达到了最大值。



图 6 在 1300 ℃下改变煅烧时间所得的 Sr₂SiO₄:Eu²⁺ (Eu 原子数分数 1%)的发射光谱

Fig. 6 PL spectra of $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ (Eu atom fraction 1%) fired at 1300 °C for various time

在相同的实验步骤和反应条件下,对比助熔剂硼酸对荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu 原子数分数 1%)的发光性能影响。在这两种情况下都可以得到纯的 α' -Sr₂SiO₄:Eu²⁺,但掺硼酸时制得的荧光粉体色偏黄,发光亮度也明显提高。观察图 7 可以看出,与不掺硼

酸相比,掺硼酸时 Eu(1)和 Eu(2)的发射峰强度都明 显增加,特别是 537 nm 处 Eu(2)的发射峰,与文献 [19]结果一致。不掺硼酸时荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 与掺硼酸时低温下制得的荧光粉 Sr₂SiO₄:Eu²⁺的 发射光谱曲线比较接近。这说明硼酸能有效地提高 荧光粉的亮度,同时降低反应温度,节约成本。



图 7 在 379 nm 光激发下 Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu 原子数 分数 1%)的发射光谱 Fig. 7 PL spectra of Sr₂SiO₄:Eu²⁺(Eu atom fraction 1%)

4 结 论

采用以 Stöber 工艺合成的含有 SiO₂ 微球的前 驱体溶液,再以其为原料合成一系列不同 Eu²⁺浓度 的荧光粉 Sr₂SiO₄: Eu²⁺。以球形 SiO₂ 为原料合成 出的 Sr₂SiO₄: Eu²⁺荧光粉为一维的纳米棒。由于 在 Sr₂SiO₄ 中 Eu²⁺ 占据两个 Sr²⁺ 格位的 5d-4f 跃 迁, Sr₂SiO₄: Eu²的发射光谱由}和 Eu(2)两个发光 中心产生的宽发射峰组成,中心波长分别位于 474 nm和 537 nm。两个发光中心间存在着从Eu(1) 到 Eu(2)的共振型能量传递。随着 Eu²⁺浓度的增加, Eu(1)的发射峰强度逐渐降低,而 Eu(2)的发射峰在 Eu²⁺原子数分数为 1%时达到最大值,同时两个发射 峰都出现了一定程度的红移。在 1300 ℃煅烧时间为 3 h,加入适量的 H₃BO₃ 助熔剂情况下,荧光粉的发 光强度最高。

参考文献

1 J. S. Kim, S. W. Mho, Y. H. Park *et al.*. White-light-emitting Eu^{2+} and Mn^{2+} -codoped silicate phosphors synthesized through combustion process [J]. *Solid State Comm.*, 2005, **136**(9-10): 504~507

2 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang *et al.*. Luminescence properties of CaSi₂N₂O₂:Eu²⁺ phosphors co-doped with Dy³⁺ or Gd³⁺[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 844~848 苏醒宇, 鞠海东, 叶仁广等. Eu²⁺, Dy³⁺ (Gd³⁺) 共掺杂 CaSi₂N₂O₂ 荧光粉发光性质[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 844~848

- 3 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors for white light emitting diodes [J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 白生茂,王 晶, 苗洪利等. 用于白光 LED 的 Y_{3-x-y} Pr_xGd_yAl₅O₁₂:Ce³⁺荧光粉发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 4 Sun Xiaoyuan, Zhang Jiahua, Zhang Xia *et al.* A green-yellow emitting β-Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphor for near ultraviolet chip whitelight-emitting diode [J]. J. Rare Earths, 2008, 26(3): 421~424
- 5 J. K. Park, K. J. Choi, S. H. Park *et al.*. Application of Ba²⁺, Mg²⁺ co-doped Sr₂SiO₄: Eu²⁺ yellow phosphor for whitelight-emitting diodes [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, **152**(8): H121~H123
- 6 J. S. Kim, P. E. Jeon, Y. H. Park et al.. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(17): 3696~3698
- 7 J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon *et al.*. Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba²⁺ co-doped Sr₃SiO₅: Eu²⁺ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(4): 043511
- 8 H. S. Jang, D. Y. Jeon. Yellow-emitting Sr₃SiO₅: Ce³⁺, Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(4): 041906
- 9 J. H. Lee, Y. J. Kim. Photoluminescent properties of Sr₂SiO₄: Eu²⁺ phosphors prepared by solid-state reaction method [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, **146**(1-3): 99~102
- 10 S. H. M. Poort, W. Janssen, G. Blasse. Optical properties of Eu²⁺-activated orthosilicates and orthophosphates [J]. J. Alloys Compd., 1997, 260(1-2): 93~97
- 11 Liao Jinsheng, Qiu Bao, Wen Herui et al.. Synthesis and

luminescence properties of monodispersed spheres for $BaWO_4$: Tb³⁺ green phosphors [J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(3): 839~843

廖金生,邱 报,温和瑞等.单分散球形 BaWO4:Tb³⁺绿色荧 光粉合成及光谱性能[J].光学学报,2010,**30**(3):839~843

- 12 Guo Chongfeng, Zhang Wei, Luan Lin et al.. A promising redemitting phosphor for white light emitting diodes prepared by solgel method [J]. Sensors and Actuators B, 2008, 133(1): 33~39
- 13 G. Pieper, W. Eysel, T. H. Hahn. Solid solubility and polymorphism in the system Sr₂SiO₄-Sr₂GeO₄-Ba₂GeO₄-Ba₂SiO₄ [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55(12): 619~621
- 14 B. G. Hyde, J. R. Sellar, L. Stenberg. The β⇒α' transition in Sr₂SiO₄ (and Ca₂SiO₄, K₂SeO₄ etc.), involving a modulated structure [J]. Acta Cryst. B, 1986, 42: 423~429
- 15 He Hong, Fu Renli, Song Xiufeng et al.. White light-emitting Mg_{0.1}Sr_{1.9}SiO₄:Eu²⁺ phosphors [J]. J. Lumin., 2008, **128**(3): 489~493
- 16 J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim *et al.*. White light-emitting diodes of GaN-based Sr₂SiO₄: Eu and the luminescent properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(5): 683~685
- 17 Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun et al.. Preparation and luminescence characteristics of Sr₃SiO₅:Eu²⁺ phosphor for white LED [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, **53**(7): 974~977
- 18 N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju. White-light generation in Sr₂SiO₄: Eu²⁺, Ce³⁺ under near-UV excitation [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, **152**(9): H152 \sim H156
- 19 H. Guo, X. F. Wang, X. B. Zhang *et al.*. Effect of NH₄ F flux on structural and luminescent properties of Sr₂SiO₄ : Eu²⁺ phosphors prepared by solid-state reaction method [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(8): J310~J314

栏目编辑: 韩 峰