

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备与发光性能

柏朝晖 卢菲菲 于晶晶 张舒婷 张云鹏 张希艳*

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, SrCO_3 , Eu_2O_3 为原料, 采用碳热还原氮化法制备了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉。研究了材料的结构与光谱特性, 分析了影响材料发光性能的工艺因素。结果表明, 石墨粉含量和助熔剂的用量对 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 相的形成和发光性能有重要影响。当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}}=1.5$, 助熔剂用量为 4wt% 时, 合成样品的主晶相为正交晶系 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, 在 400~550 nm 可见光激发下, 可发射峰值波长位于 609 nm 荧光。激发带的位置与 Eu^{2+} 离子浓度无关, 为 400~550 nm 之间的宽带激发; 但发射强度随 Eu^{2+} 离子浓度的增加而增加, Eu^{2+} 离子浓度达到 5mol% 时发射强度达最大值, 在 Eu^{2+} 离子浓度为 2mol%~5mol% 之间, 观察到发射峰的红移现象。

关键词: 发光; 碱土金属氮硅化物; 荧光粉; Eu^{2+}

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)06-1003-05

Preparation and Photoluminescence Properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ Phosphors

BAI Zhao-Hui LU Fei-Fei YU Jing-Jing ZHANG Shu-Ting ZHANG Yun-Peng ZHANG Xi-Yan*

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: Eu^{2+} -doped $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ phosphors were prepared by the carbothermal reduction and nitridation (CRN) method using the $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, SrCO_3 and Eu_2O_3 as the starting materials. The structure and spectroscopic properties were studied. The influencing factors on luminescence properties were analyzed. The results indicate that the contents of graphite powders and fluxing agents have great influence on the phase formation and luminescence properties. The orthorhombic $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ was obtained with $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}}=1.5$ and flux 4wt% showing a broad emission band peaking at 609 nm when exciting at 400~550 nm. The shape and position of excitation band are not greatly influenced by the Eu^{2+} ions contents. However, the emission intensity increases with increasing Eu^{2+} ions content and reaches its maximum with Eu^{2+} ions at 5mol%. Meanwhile the red-shift of the emission peaks was observed for the samples of Eu^{2+} ions at 2mol%~5mol%.

Key words: luminescence; alkaline-earth-silicon-nitride; phosphor; europium

1993 年, 日亚化学公司率先在蓝色 GaN LED 技术上取得突破, 并很快产业化, 于 1996 年研制出白光 LED, 1998 年推上市场, 引起了业内外人士极大的关注。与传统照明光源相比, 白光 LED 有许多优点, 如: 体积小、能耗少、响应快、寿命长、无污染等, 因此被喻为第四代照明光源。白光 LED 的诸多优点, 使其有着庞大的未来照明市场和显著节能前

景, 因此受到国内外的高度重视^[1]。

目前使用荧光粉与 LED 组合实现白光的工艺是白光 LED 实现的主流方案^[2], 在此方案中, 荧光粉的性能对白光 LED 的质量有重要影响。在众多的荧光材料中, 具有紫外至可见光宽带激发的红色荧光粉种类很少, 且存在物理化学性能不稳定等问题。因此, 研制高效、物理化学性能稳定、温度稳定性优异,

收稿日期: 2009-12-14。收修改稿日期: 2010-02-27。

吉林省科技发展计划项目(No20080511 和 20090348)资助。

*通讯联系人。E-mail: xiyzhang@126.com

第一作者: 柏朝晖, 女, 42 岁, 教授; 研究方向: 稀土发光材料。

且激发光谱范围宽的红色荧光粉迫在眉睫。三元、四元以及多元系共价氮化物,特别是 Si-基氮化物,因其键强大、结构稳定性好、存在适于激活剂原子占据的结晶位置以及多样的结构,成为白光 LED 用发光材料理想的发光基质^[3]。本工作以氮化物为基质,以稀土离子 Eu^{2+} 为发光中心,采用碳热还原氮化法制备了发光性能优良的红色荧光粉。

1 实验部分

1.1 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的合成

采用碳热还原氮化法制备 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (A.R.), SrCO_3 (A.R.), Eu_2O_3 (99.99%) 为原料,将各原料按化学计量比称量,按 $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}$ 比 0.4~2.0 的比例引入石墨粉(A.R.),并加入一定量的铵盐作为助熔剂,在玛瑙研钵中充分研磨后放入刚玉坩埚并置于管式气氛炉中,通以高纯 N_2 气,以 $200\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 升温速率加热至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h,经冷却、研磨,并在 $600\sim700\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 0.5 h 以除去多余的石墨粉,后经洗涤、干燥,制得粉末样品。

1.2 表征

采用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶, 工作电压 40 kV; 工作电流 20 mA, $K\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 步进扫描, $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 衍射狭缝 $\text{DS}1^\circ$, 记录 2θ 为 $10^\circ\sim90^\circ$ 衍射数据。采用日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计测定样品的激发光谱和发射光谱, 激发光源为 150W Xe 灯, 扫描速度 $2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 狭缝宽度 3 nm。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的结构分析

图 1 为 $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}=1.5$, 灼烧温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 保温 12 h 合成 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (5mol%) 样品的 XRD 图, 与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的 PDF 标准卡片(卡号: 85-0101)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,

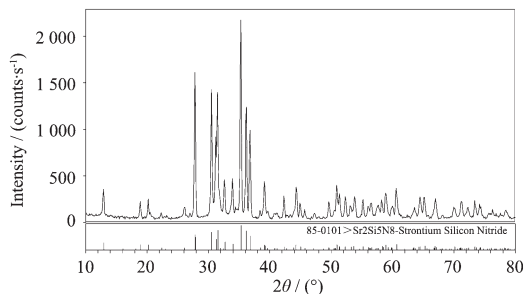


图 1 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

表明所制得的样品为正交晶系 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体, 空间群为 $Pmn2_1$, 少量稀土离子 Eu^{2+} 的掺入并未改变其晶体结构。与硅酸盐晶体结构中的 Si-O 共价结合相对应, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体结构中 Si-N 共价结合, 结构中原子(离子)排列情况 Hoppe 等^[4]作了深入的研究, 他们认为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体是 Si-N 共价结合形成的结构单元通过共用的 N 连接而成的三维网络结构, 结构单元中的 N 原子一半与邻近的 2 个硅原子相连, 另一半与邻近的 3 个硅原子配位。 Sr^{2+} 存在于网络间隙中, 相邻的 Sr^{2+} 离子的配位环境不同。Duan 等研究认为, 结构中相邻 2 个 Sr^{2+} 离子 Sr1 和 Sr2 的配位数分别为 8 和 10; 平均键长 $\text{Sr1-N}=0.286\text{5(6)}\text{ nm}$, $\text{Sr2-N}=0.292\text{8(7)}\text{ nm}$ ^[5]。

2.2 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的光谱特性

图 2 是 Eu^{2+} 离子掺杂浓度为 5mol% 样品的光谱图。由图 2(a)可见, 样品具有 $350\sim550\text{ nm}$ 的宽激发带, 可被 NUV-蓝绿区有效激发。该激发带源于 Eu^{2+} 离子的 $4f^7\rightarrow4f^65d^1$ 跃迁。其宽带激发产生的原因是 $\text{Eu}_{\text{Sr}}\text{-N}$ 间强烈的共价作用以及基质中 N 的存在而引起的大的晶场劈裂, 导致 $5d$ 激发带位于低能量端。由于 Eu^{2+} 离子占据了具有低点对称的 Sr1 和 Sr2 两种不同的格位, 导致出现多条的 $5d$ 激发带, 与 $\text{Li}^{[6]}$

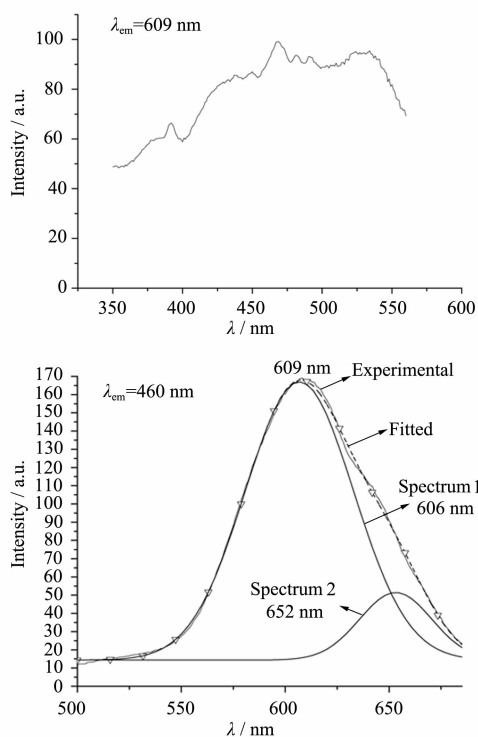


图 2 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.2 Excitation spectrum(a) and emission spectrum(b) of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

报道的研究结果类似。由图 2(b)可见,样品的发射光谱为宽带发射,没有观察到与三价 Eu 离子对应的 $f-f$ 线状发射峰,所有 Eu 离子掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的 Eu 离子均以二价态形式存在,对应的红色宽带发射源于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁。由于 Eu^{2+} 离子在晶体结构中占据了 Sr1 和 Sr2 两个不同节点位置,因此观察到 2 个发射带,通过分峰拟合可知,发射光谱可由峰值波长为 606 nm(谱 1;606 nm) 和峰值波长为 652 nm(谱 2;652 nm) 2 个子发射带组合而成。谱 2: 652 nm 子发射带来源于与八个氮配位的发光中心 Eu^{2+} 离子,而谱 1-606 nm 子发射带来源于与十个氮配位 Eu^{2+} 离子。因基质中 Eu^{2+} 离子浓度较低,由于离子取代引起的晶场变化不明显,使 Eu^{2+} 离子产生的两条发射带产生了较大程度的重叠,从而观察到一条峰值波长为 609 nm 的不对称宽带谱。

2.3 Eu^{2+} 离子浓度对发光性能的影响

图 3 是 Eu^{2+} 离子掺杂浓度为 2mol%~10mol% 样品的光谱图。由图 3(a)可见,样品的激发光谱均为 400~550 nm 之间的宽带激发,随着 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的增加,激发光强度增大,至 5mol% 时达最大值。当 Eu^{2+} 离子掺杂浓度大于 5mol% 时,激发光强度下降。由图 3(b)可见,不同 Eu^{2+} 离子掺杂浓度样品的发

射峰均位于 550~650 nm 之间。但随 Eu^{2+} 离子浓度的不同,发射峰值位置及发光强度都发生变化。随 Eu^{2+} 离子浓度增加发光强度呈现上升趋势,这主要是因为 Eu^{2+} 为激活剂, Eu^{2+} 离子浓度增大时,发光中心的数目增加, Eu^{2+} 吸收的能量增加,同时 Eu^{2+} 离子位置相互靠近,相互作用增强,能量传递加快,发光强度升高直至达到极大值,此时 Eu^{2+} 离子浓度为 5mol%。继续增加 Eu^{2+} 浓度,发光强度逐渐减小,这是因为随着 Eu^{2+} 浓度的进一步增加,处于激发态的激活剂离子间发生相互作用增加了新的能量损耗机制,即发生了浓度猝灭现象^[7],其变化规律与激发光谱的相同。当 Eu^{2+} 离子浓度从 2mol% 增加到 5mol% 时,发射光谱的峰值波长向长波长方向移动,这是因为 Eu^{2+} 离子的半径 (0.109 nm) 小于 Sr^{2+} 离子半径 (0.112 nm), Eu^{2+} 离子浓度增加单位晶胞呈线性减小,使晶场强度增大,导致发射波长由 590 nm 红移至 609 nm。

2.4 合成工艺对发光性能的影响

本研究采用碳热还原氮化法制备 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$, 高温下发生的反应如式(1~9 式)所示。实验发现,石墨粉的含量对样品的物相形成及发光性能产生重要影响。高温下石墨粉参与反应,起到还原剂的作用。相应反应可描述如(2~5)式。经石墨粉还原得到的金属铈和铕均为中间相,高温下在高纯氮气存在的条件下,金属铈和铕被氮化并与 Si_3N_4 作用形成 Si-基氮化物 $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{Si}_5\text{N}_8$ 。当石墨粉含量低时,金属氧化物不能完全被石墨粉还原, SrO 的存在时高温下发生的反应如式(9)所示,导致结构中存在 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 相。高温下 Eu^{2+} 离子占据 Sr^{2+} 的晶格节点,成为发光中心。

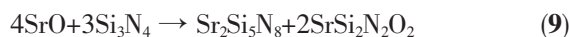
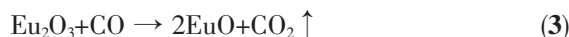


图 4 给出了不同 $n_{\text{d}}/n_{\text{Sr}}$ 比与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ (5mol%) 样品发射光强度的关系曲线。由图可见,随着 $n_{\text{d}}/n_{\text{Sr}}$ 比的增加发射光强度增大,且发射主峰位置红移,当 $n_{\text{d}}/n_{\text{Sr}}$ 比为 1.5 时发光强度最大,发射主峰位于 609 nm。分析可能产生的原因认为,当石墨粉含量

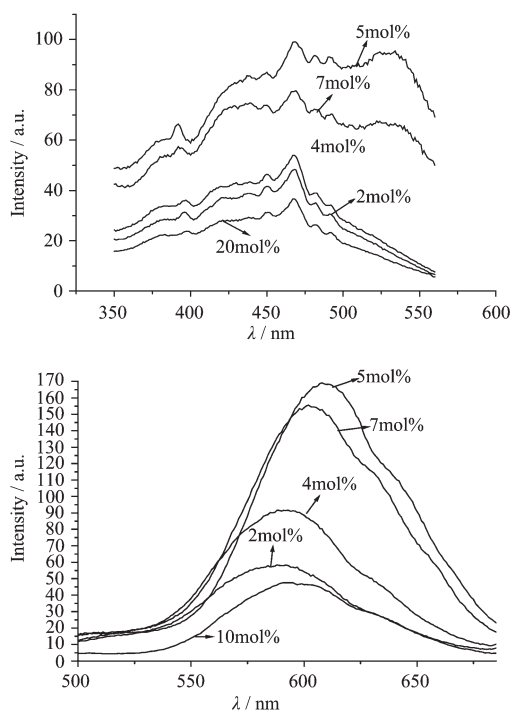


图 3 不同 Eu^{2+} 离子掺杂浓度样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.3 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ phosphors with various Eu^{2+} concentrations

低时,石墨粉末不能将金属氧化物完全还原,导致形成的物相中含有一定量的氮氧化物 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 影响其红光发射。不同 C/Sr 比制备样品的 XRD 图如图 5 所示, 由图可见, 石墨粉含量低时, 组成中存在 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (PDF 卡号 49-0840), $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}=0.4$ 时, 样品中的主晶相为 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 对应图 4 中曲线 3, 为峰值位于 540 nm 左右的宽带发射。当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}=1$ 时, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 相中含有一定量的 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 使发射光谱表现为不对称的宽带谱, 可看作峰值为 604 nm 和峰值为 538 nm 的 2 个子发射带组成, 由于 Eu^{2+} 离子进入晶格一部分占据了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中 Sr^{2+} 的节点位置, 另一部分占据 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 中 Sr^{2+} 的节点位置, 由于 Eu^{2+} 离子在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中能级劈裂更明显, 因此峰值为 604 nm 子发射带来源于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中 Eu^{2+} 离子, 而峰值为 538 nm 的子发射带来源于 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 中 Eu^{2+} 离子。当

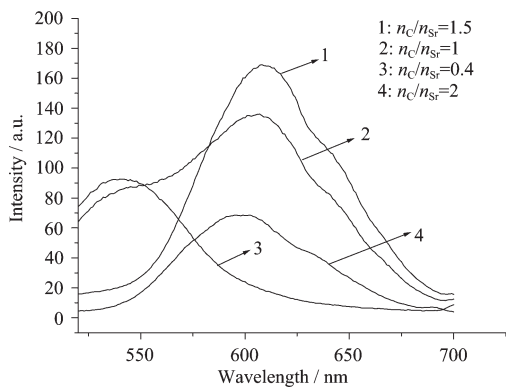


图 4 不同 $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}$ 比样品的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of Eu^{2+} -activated $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ phosphors with various molar ratios of $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}$

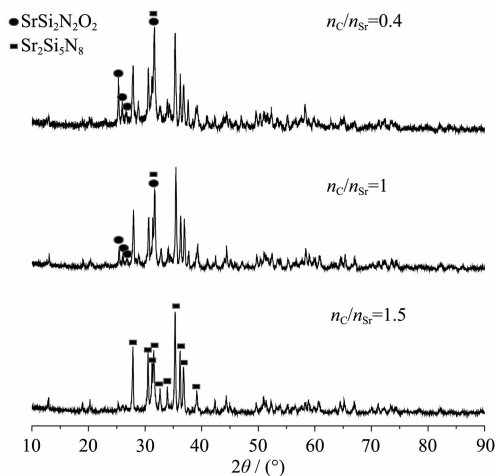


图 5 不同 $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}$ 比样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of Eu^{2+} -activated $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ phosphors with different molar ratios of $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}$

$n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}=1.5$ 时, 样品中的主晶相为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, 发射光谱为峰值波长为 609 nm 的宽带发射。继续增加石墨粉的用量, 发光强度减弱, $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}=2$ 时样品的发射光谱, 由图可见其发光强度明显降低, 主要由于材料存在较多残留石墨所致。

为降低样品的合成温度, 采用铵盐作为助熔剂。实验发现, 助熔剂对晶相形成和发光性能有重要影响。图 6 为 1400 °C 保温 12 h 不同助熔剂含量制备样品在 460 nm 光激发下测试样品的发射光谱图。由图可见, 发射峰为峰值波长位于 600 nm 左右的宽带发射。随着助熔剂加入量的增加发光强度增大, 当助熔剂含量为 4wt% 时, 发光强度达极大值, 进一步增加助熔剂的用量, 发光强度下降。不同助熔剂含量样品的 XRD 图如图 7 所示, 将样品的 XRD 衍射峰与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的 PDF 标准卡片对比发现, 2θ 位于 27.845°、30.528°、31.586°、35.373° 的 4 个最强衍射

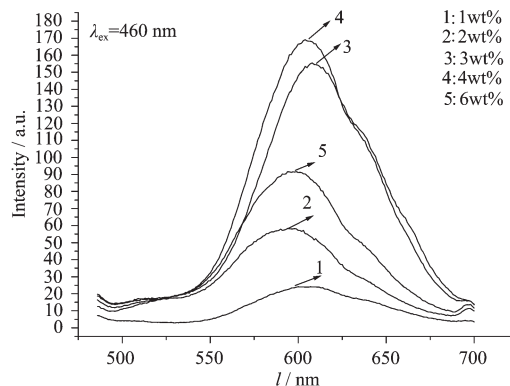


图 6 不同助熔剂含量样品的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with various flux concentrations

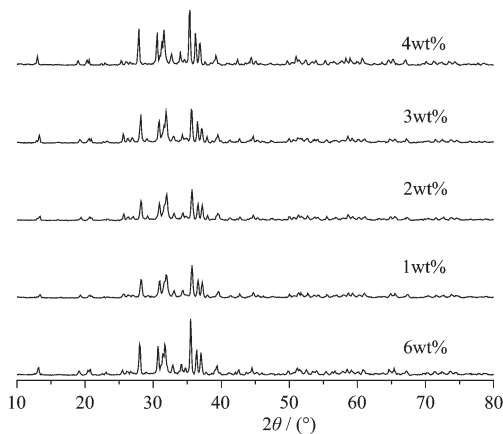


图 7 不同助熔剂含量样品 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with various flux concentrations

峰值与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的标准卡吻合,说明所制样品主晶相均为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$,且随着助熔剂用量的增加,衍射峰强度增大,说明随着助熔剂的增加晶粒发育愈加完善,从而使发光强度增强。当助熔剂含量为 6wt% 时,晶粒发育完善而样品发光强度下降的原因与样品烧结状态有关,实验发现引入过量的助熔剂,样品烧结现象明显,可见晶粒间产生了一定量的玻璃相,使进入晶格中发光中心离子减少,导致发光强度下降。因此,助熔剂含量为 4wt% 时晶粒发育良好并具有最佳发光性能。

3 结 论

石墨粉在碳热还原氮化法合成 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的工艺中起还原剂的作用,当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Sr}}=1.5$ 时可使 SrCO_3 , Eu_2O_3 还原,使用 4wt% 助熔剂并在高纯 N_2 气中于 1400 °C 氮化 12 h 得到正交晶系的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体。Eu 离子以 +2 价态形式占据 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶格中相邻的八配位和十配位的 Sr^{2+} 的节点, Eu^{2+} 离子的最佳掺杂浓度

为 5mol%。此时样品在 400~550 nm 可见光激发下,可发射峰值波长位于 609 nm 红色荧光,可用于白光 LED 用光转换荧光粉。

参考文献:

- [1] Yam F K, Hassan Z. *Microelectronics J.*, **2005**,**36**:129-137
- [2] XIAO Zhi-Guo(肖志国). *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2008**, **71**(2):91-96
- [3] XIE R J, Hirosaki N. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2007**,**8**: 588-600
- [4] Hoppe H A, Stadler F, Oeckler O, et al. *Chem.* **2004**,**116**: 5656-5659.
- [5] Duan C J, Otten W M, Delsing A C A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**:751-757
- [6] Li Y Q, Van Steen J E J, Van Krevel J W H. *J. Alloys Compd.*, **2006**,**417**:273-279
- [7] MA Ming-Xing(马明星), ZHU Da-Chuan(朱达川), TU Ming-Jing(涂铭旌). *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2009**,**58** (8):5826-5830