

文章编号: 1000-7032(2026)04-0657-08

用于紫光激发类太阳光 LED 的 Sb^{3+} 共掺 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 青光荧光粉

蒋广翔¹, 董浪平^{1*}, 陈海杰², 杨 帅¹, 曾庆云³, 赵国营¹,
豆 帆³, 杨 磊⁴, 侯京山¹, 王连军², 房永征^{1*}

(1. 上海应用技术大学 材料技术学部, 上海 201418;

2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620;

3. 烟台希尔德材料科技有限公司, 山东 烟台 264000;

4. 浙江亿米光电科技有限公司, 浙江 嘉兴 314100)

摘要: 研究了 Sb^{3+} 共掺对 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的调控机制。采用高温固相法合成了 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 0.10$) 系列样品, 发现微量 Sb^{3+} 共掺能有效调控 Eu^{2+} 的局域晶体场环境, 从而提升其发光性能。并结合球磨后处理优化粒径分布。在最佳共掺量 $x=0.03$ 时, 样品性能显著优化: 其发光强度提升至未共掺样的 3 倍; 在 400 nm 激发下的发射强度达到 380 nm 激发的 91%; 共掺 Sb^{3+} 后荧光粉内/外量子效率分别由 20.7%/18.9% 提升至 47.7%/43.6%; 在 120 °C 下荧光热猝灭性能为 87.2%。基于该优化荧光粉封装的紫光激发类太阳光 LED 器件, 在 35 mA (0.5 W) 驱动下, 展现出优异的性能: 显色指数 R_a 为 98, 色保真度 R_f 达 97.25, 色饱和度 R_g 为 100.4, 发光效率 η 为 121.5 lm/W。该研究表明, Sb^{3+} 共掺是提升该类荧光粉性能的有效策略, 在高质量类太阳光照明领域具有应用潜力。

关键词: 青光荧光粉; 紫光激发; 类太阳光; LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250249

CSTR: 32170.14.CJL.20250249

Sb^{3+} -co-doped $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ Cyan-emitting Phosphor for Violet-light-excited Sunlight-like White LED

JIANG Guangxiang¹, DONG Langping^{1*}, CHEN Haijie², YANG Shuai¹, ZENG Qingyun³,
ZHAO Guoying¹, DOU Fan³, YANG Lei⁴, HOU Jingshan¹, WANG Lianjun², FANG Yongzheng^{1*}

(1. Faculty of Materials Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. Yantai Shield Advanced Materials Co., Ltd., Yantai 264000, China;

4. Zhejiang Emitting Optoelectronic Technology Co., Ltd., Jiaxing 314100, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lpdong@sit.edu.cn; fyz1003@sina.com

Abstract: This study investigates the regulatory mechanism of Sb^{3+} co-doping on the luminescent properties of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ phosphors. A series of $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 0.10$) samples were synthesized via the high-temperature solid-state method. It was found that trace Sb^{3+} co-doping effectively modulates the local crystal field environment of Eu^{2+} , thereby enhancing its luminescence performance. Combined with post-treatment ball milling to optimize the particle size distribution, the sample with the optimal co-doping level ($x=0.03$) exhibited significantly improved properties. Its emission intensity increased to three times that of the undoped sample. The emission intensity under 400 nm excitation reached 91% of that under 380 nm excitation. The internal and external quantum

收稿日期: 2025-11-22; 修订日期: 2025-12-18

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3500500, 2021YFB3500502, 2021YFB3500504)

Supported by National Key Research and Development Program of China (2021YFB3500500, 2021YFB3500502, 2021YFB3500504)

efficiencies were enhanced from 20.7% and 18.9% to 47.7% and 43.6%, respectively. The phosphor retained 87.2% of its initial luminescence intensity at 120 °C. A violet-light-excited sunlight-like white LED device fabricated using the optimized phosphor demonstrated excellent performance under a driving current of 35 mA (0.5 W): a color rendering index (Ra) of 98, a color fidelity (Rf) of 97.25, a color gamut (Rg) of 100.4, and a luminous efficacy (η) of 121.5 lm/W. This study indicates that Sb^{3+} co-doping is an effective strategy for enhancing the performance of such phosphors, showing promising potential for applications in high-quality sunlight-like lighting.

Keywords: cyan phosphor; violet-light-excited; sunlight-Like; LED

1 引 言

由于LED照明具备节能高效、超长寿命、环保无害、响应迅速且小巧灵活的优势,正快速取代传统照明,而荧光粉的性能则是实现高效、稳定白光输出的关键协同因素之一。随着生活品质提升,“类太阳光健康照明”越来越受到人们的重视,其通过模拟自然光光谱来改善视觉舒适度、调节生物节律并促进心理健康,逐渐成为研究热点。实现这一目标的关键在于紫光激发LED技术,它能同时高效激发多色荧光粉,有效实现高显色指数(CRI>95)和连续光谱。然而,当前紫光激发荧光粉体系,特别是青光组分(~490 nm),普遍存在效率低、热稳定性差等问题,制约了高品质LED的发展^[1-5]。因此,开发高效、稳定且色温可调的新型紫光激发荧光粉,尤其是性能优异的青光材料,对推动健康照明技术进一步发展至关重要。

在众多荧光粉体系中,氮氧化物具有结构稳定、声子能量低、可容纳丰富价态离子等特点,这使得它具有较好的发光性能及热/化学稳定性。其中, $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 作为一种高性能氮氧化物青光荧光粉,凭借其高量子效率、卓越的热猝灭抗性 & 良好的化学稳定性,成为蓝光激发LED领域不可或缺的关键材料。其发光为 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 允许跃迁,表现为峰值位于~490 nm的单峰宽带发射。然而,其固有的激发光谱主要集中于蓝光区域,对紫光的响应比较微弱^[6-9]。这一特性使得传统 $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 难以满足紫光激发LED对高效青光组分的迫切需求,极大地限制了其在全光谱照明,特别是类太阳光LED中的应用潜力。

Eu^{2+} 的发光特性(激发/发射峰位、带宽、效率)依赖于其5d轨道所处的晶体场环境。其 $4f^65d^1$ 激发态能量受基质晶格的晶体场劈裂和共价性影响,这为通过基质组分调控其发光行为提供了理论基础。目前,针对 $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 的性能调控主

要有以下几种方案。阳离子取代调控晶体场: Ba^{2+} 位点掺杂,通过引入离子半径不同的阳离子(如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Ho^{3+})来改变 $[BaO_6]$ 多面体尺寸和键长,直接影响 Eu^{2+} 的配位环境,调整晶体场强度和对称性,进而调制激发/发射光谱峰位及带宽; Si^{4+} 位点掺杂:引入 Ge^{4+} 、 Al^{3+} 等离子改变 $[Si(O,N)_4]$ 四面体的连接方式和键长/键角,间接影响 Eu^{2+} 位点的晶体场,同时可能改变基质带隙^[10-15]。合成工艺优化:合成方法(固相法、包覆法、气相法等)、助熔剂(如 BaF_2 、 NH_4Cl 、 H_3BO_3 等)、反应气氛、形貌控制及粒径分布等工艺参数,对产物相纯度、晶格完整性、缺陷浓度、颗粒形貌乃至发光离子 Eu^{2+} 的局域环境均有显著影响,最终影响其光学性能^[16-20]。

在稀土掺杂荧光粉体系中,引入 Sb^{3+} 离子可以通过多重协同机制显著改善材料性能。首先,其独特的 ns^2 电子构型产生强自旋轨道耦合效应,形成高效的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 辐射跃迁(300~500 nm),通过与稀土离子(如 Eu^{2+} 、 Ce^{3+})的激发带重叠构建 $[Sb^{3+} \rightarrow RE]$ 能量传递通道,能量转移效率可达80%以上。同时, Sb^{3+} 特殊的离子半径(0.076 nm)和配位需求会引发晶格畸变,利用调控稀土离子局域配位环境,实现发光峰位和半峰宽调控。这种多机制协同作用为新型高效荧光材料的设计开发提供了重要思路^[21-22]。

本文采用高温固相法,在 $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 体系中引入 Sb^{3+} 离子进行共掺,构建了 $Ba(Si_{1-x}Sb_x)_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ 新型荧光粉体系。 Sb^{3+} 离子的引入导致晶格局部畸变,通过调控 Eu^{2+} 周围的晶体场环境,有效改善了传统 $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 在紫光区域激发效率低的问题,实现了紫光激发下高效、稳定的青光发射。进而系统探究了 Sb^{3+} 共掺对荧光粉发光效率、色坐标、热猝灭特性等关键性能的影响规律与作用机理。同时,通过优化后处理工艺,精细调控了荧光粉的粒径及微观形貌。最后,通

过将 $Ba(Si_{0.97}Sb_{0.03})_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ 荧光粉与红、绿、蓝荧光粉混合,成功封装出可被紫光激发的高显色指数、高光效类太阳光白光LED。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法合成了 $Ba(Si_{1-x}Sb_x)_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ 系列化合物荧光粉。以 $BaCO_3$ (泰坦,99.95%)、 SiO_2 (麦克林,99.5%)、 Si_3N_4 (泰坦,99.99%)、 Eu_2O_3 (阿拉丁,99.99%)、 Sb_2O_3 (泰坦,99.99%)为原料,依据化学计量比称取各试剂,在玛瑙研钵中手动搅拌使其初步混合后研磨20 min。在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温6 h制备第一步前驱体 $Ba_2SiO_4:0.05Eu^{2+}$;合成的前驱体再与一定比例的 Si_3N_4 、 Sb_2O_3 用玛瑙研钵研磨20 min,将所得粉末置于氧化铝坩埚内,在 $5\%H_2/95\%N_2$ 还原气氛下,于 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结。待合成样品自然冷却至室温后,进行后续处理:采用湿法球磨(氧化铝球为研磨介质,粉料:球:溶剂质量比=1:3:1,转速400 r/min,时间为0~12 h)将其细化,经筛网过筛后获得粒径较小的样品粉末,用于后续结构、光学表征及器件封装。

2.2 样品表征

使用X射线衍射仪(Ultima IV-185, Rigaku)测试样品的物相及纯度,辐射源为Cu靶 $K\alpha$ 射线($\lambda =$

0.15405 nm),扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度 $0.02^\circ/s$,工作电压/电流为 $40\text{ kV}/40\text{ mA}$ 。采用荧光光谱仪(F-7000, HITACHI)及其附件测试样品的激发、发射光谱和荧光热猝灭性能,激发源为150 W 氙灯。利用扫描电子显微镜(JSM-6510, JEOL)观察样品的形貌及尺寸分布。使用绝对量子效率测试系统(AQS-1000, EVERFINE)测量样品的量子效率。采用OHSP-350M LED Fast-Scan Spectrophotometer (HOPOCOL-OR)测试封装后的类太阳光LED的电致发光特性。

3 结果与讨论

3.1 物相与结构分析

图1(a)为共掺不同浓度 Sb^{3+} 的 $BaSi_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ 样品的X射线衍射(XRD)图谱。如图1(a)所示,样品的绝大部分衍射峰与单斜晶系 $BaSi_2O_2N_2$ 的标准衍射卡片(PDF#97-041-9451)吻合良好,为 $BaSi_2O_2N_2$ 为样品的主相。同时,在 $2\theta\approx 13.0^\circ, 26^\circ, 29^\circ$ 位置观察到若干微弱的额外衍射峰。通过与标准PDF卡片比对,这些杂峰说明样品中存在微量 $Ba_3Si_6O_9N_4$ (PDF#97-041-5918),但杂相峰强度相对较低。杂相的产生主要归因于反应过程中 SiO_2 原料局部混合不均以及反应温度($1450\text{ }^\circ\text{C}$)下 Ba_2SiO_4 向 $BaSi_2O_2N_2$ 的转化可能不够充分。尽管存在微量杂相, $BaSi_2O_2N_2$ 的主相结构特征清晰。

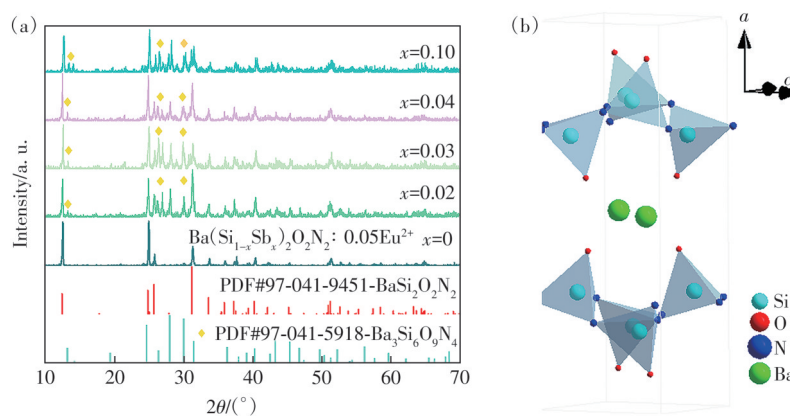


图1 (a)共掺不同浓度 Sb^{3+} 的 $BaSi_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ 的XRD图谱;(b) $BaSi_2O_2N_2$ 的晶体结构图

Fig.1 (a)XRD patterns of $BaSi_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ with different Sb^{3+} . (b)The crystal structure of $BaSi_2O_2N_2$

如图1(b)所示, $BaSi_2O_2N_2$ 属于正交晶系,空间群为 $Pbcn$, SiX_4 ($X=O, N$)四面体在本材料中为 $SiON_3$,N共顶角,O的另一端接Ba。这种材料的结构是一种层状结构,形成一个Ba的上下各是一个O,O的另一端是Si,Si的另一端是3个N,这3个N被3个Si共用,从而形成N、Si、O、Ba、O、Si、N的连续层次结构。 Sb^{3+} 的有效阳离子半径更接近

Si^{4+} , Sb^{3+} 作为共掺物质按照离子半径大小匹配原则占据Si的位置^[23-24]。

3.2 激发光谱与发射光谱

图2(a)所示的 $Ba(Si_{1-x}Sb_x)_2O_2N_2:0.05Eu^{2+}$ 样品的激发光谱覆盖250~480 nm的宽谱范围,可分为两个谱带:250~350 nm及350~480 nm范围的能带。其中,最强激发峰位于380 nm,为 Eu^{2+} 离子的

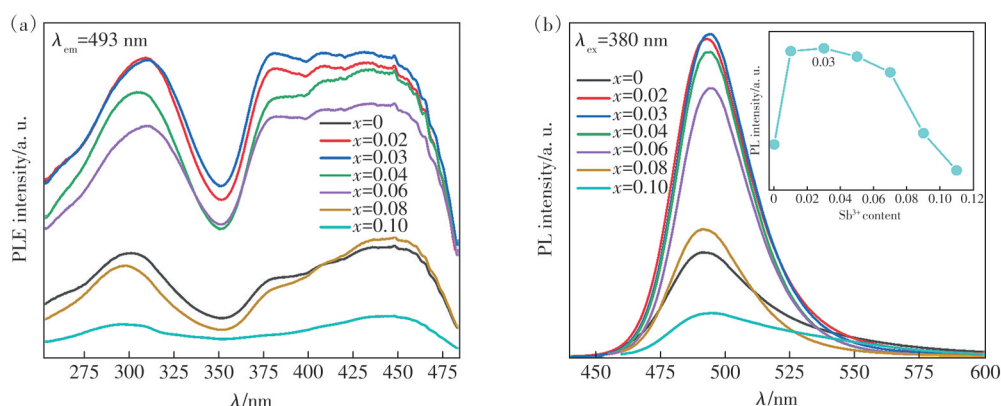


图 2 (a)Ba(Si_{1-x}Sb_x)₂O₂N₂:0.05Eu²⁺样品的激发光谱;(b)Ba(Si_{1-x}Sb_x)₂O₂N₂:0.05Eu²⁺样品的发射光谱

Fig.2 (a)Excitation spectra of Ba(Si_{1-x}Sb_x)₂O₂N₂:0.05Eu²⁺. (b)Emission spectra of Ba(Si_{1-x}Sb_x)₂O₂N₂:0.05Eu²⁺

4f⁷→4f⁶5d¹跃迁。由于Eu²⁺的5d轨道处于外层,其能级受晶体场环境显著调控,导致4f⁶5d¹组态发生能级劈裂,表现为多激发带特征。同时,相比于BaSi₂O₂N₂:0.05Eu²⁺荧光粉,共掺Sb³⁺的荧光粉在紫光波段的吸收强度有较明显提升。这一特性使其能与紫光LED芯片实现高效光谱匹配,为白光及全光谱LED器件设计提供了关键材料基础。图2(b)显示,荧光粉在380 nm激发下,样品呈现中心波长约493 nm的青光发射,源于Eu²⁺的4f⁶5d¹→4f⁷能级跃迁^[25]。随着Sb³⁺离子共掺量的继续提高,直至x为0.03时,荧光粉的发光强度最高。同时,Ba(Si_{0.97}Sb_{0.03})₂O₂N₂:0.05Eu²⁺的发光强度为单掺Eu²⁺体系BaSi₂O₂N₂:0.05Eu²⁺的3倍,表明Sb³⁺对Eu²⁺发光具有显著的协同增强效应。当Sb³⁺离子的量继续增加时,该体系的荧光粉的发射强度出现降低的现象。Sb³⁺共掺诱导的发光增强源于其对Eu²⁺局域晶体场环境的调控作用,其激发波长在380 nm处的吸收能力更高。同时,由于Sb³⁺离子半径显著大于Si⁴⁺,过量共掺会引发累积性晶

格畸变,降低局域对称性。这种对称性破坏改变了晶体场分裂模式,更会显著增强电子-声子耦合,从而打开高效的非辐射弛豫通道。当共掺浓度超过临界值(x>0.03)后,非辐射能量耗散占据主导,致使发光强度急剧衰减。

3.3 荧光耐候性及热猝灭性能

图3(a)展示了Ba(Si_{0.97}Sb_{0.03})₂O₂N₂:0.05Eu²⁺荧光粉在85℃、85%相对湿度的环境下,放置7天的光致发光光谱。右上角的插图显示出归一化后的发光强度随老化时间的衰减百分比。初始状态下,样品在493 nm处呈现一个强烈的发射峰。同时该荧光粉在高湿热环境(85℃/85% RH)荧光强度先增大后减小,荧光增强的原因在于水分子对激发光的折射和反射作用,使得荧光粉接收更多的激发光。随着耐候性测试时间的延长,其发光光谱强度呈现出系统性衰减,表明材料的发光性能在高湿热条件下发生了退化。荧光粉的热猝灭性作为评价其实际应用价值的核心指标,反映了材料在高温条件下维持发光效率的能力,

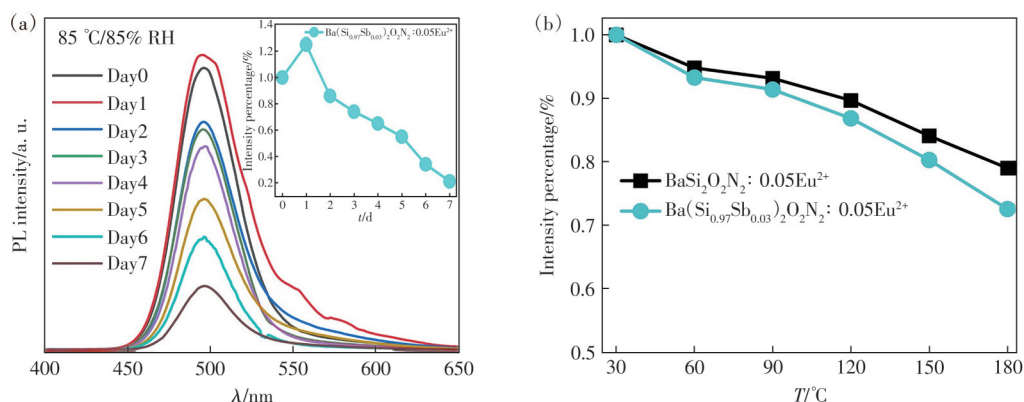


图 3 (a)Ba(Si_{0.97}Sb_{0.03})₂O₂N₂:0.05Eu²⁺荧光粉的耐候性能;(b)不同荧光粉样品在30~180℃范围内的荧光热猝灭性曲线

Fig.3 (a)Environmental stability of Ba(Si_{0.97}Sb_{0.03})₂O₂N₂:0.05Eu²⁺ phosphor. (b)Thermal stability of different phosphor samples within the temperature range of 30℃ to 180℃

对大功率LED较为重要。如图3(b)所示,通过变温光谱测试系统研究了 $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_7\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的热猝灭行为。高温下荧光强度降低主要是因为温度升高,晶格内部声子散射加剧,造成非辐射跃迁概率提高。随着温度升高,493 nm特征发射峰强度呈现渐进衰减趋势,但在120 °C高温下仍可保持初始发光强度的87.2%。这种稳定性源于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体构建的刚性骨架结构,其高共价键比例(>60%)有效抑制了高温声子振动引起的非辐射跃迁,同时 Sb^{3+} 共掺形成的强晶体场进一步稳定了 Eu^{2+} 的5d激发态能级^[26-27],证实材料具有较好的抗热猝灭特性。这一特性使该荧光粉能够适配大功率LED芯片,在持续工作过程中有效维持器件的光输出稳定性与色坐标一

致性。

3.4 不同球磨时间对荧光粉发光性能的影响

如图4所示,通过扫描电子显微镜观察了 $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_7\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉颗粒在不同球磨时间下的形貌与粒径分布变化。初始状态(0 h)下,颗粒尺寸较大且形貌不规则,粒径分布较宽;随着球磨时间延长至2~6 h,颗粒逐渐破碎,平均尺寸减小,如球磨2 h、4 h、6 h时,颗粒粒径持续减小且粒径分布变窄;当球磨时间达到8~12 h,颗粒细化效果显著,8 h(图4(e))时粒径更小且分布更为均匀,12 h(图4(f))时颗粒达较小尺寸且分布趋于稳定,稳定值约为2.5 μm 。这表明球磨工艺可有效调控荧光粉的颗粒尺寸及其均匀性,为优化其发光性能提供了形貌学依据。

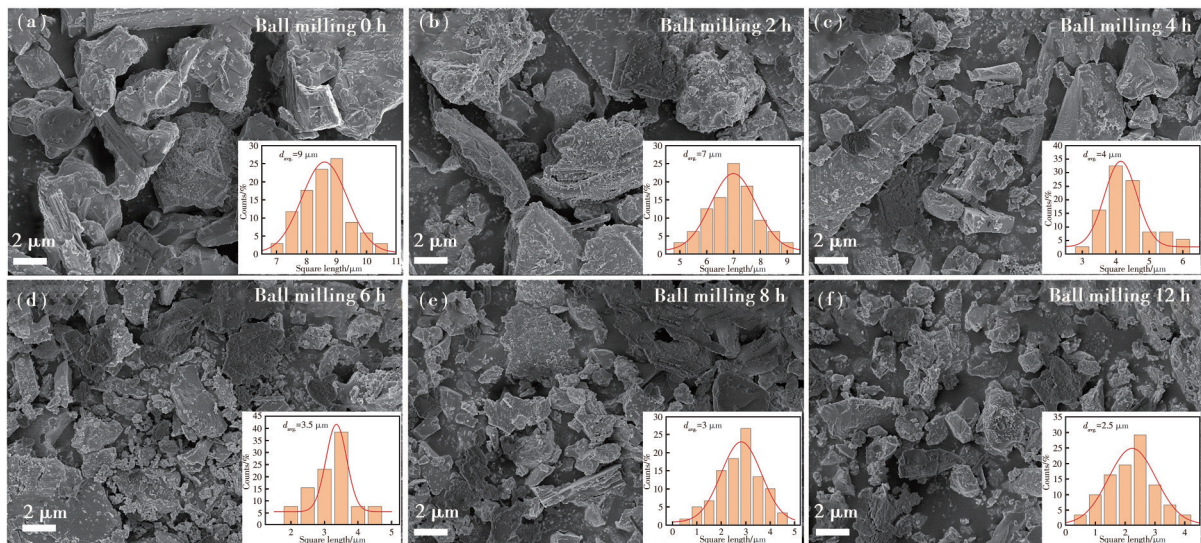


图4 (a)~(f) $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_7\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 样品在不同球磨时间的微观形貌及粒径分布

Fig.4 (a)~(f) Micro-morphology and particle size distribution of $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_7\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ samples with varying ball-milling time

由图5可以看出,随着球磨时间的增加,荧光粉的荧光发射强度出现先增高后降低的趋势,其中球磨6 h发光强度是未进行球磨样品的1.24倍。粒径变化对发光强度的影响机制可归纳如下:(1)比表面积效应:粒径减小导致比表面积增大,增大了荧光粉与激发光的有效接触面积,从而提高光吸收概率及载流子激发效率,最终增强发光强度;(2)表面猝灭阈值效应:当粒径低于临界尺寸时,急剧增大的比表面积将诱导大量表面缺陷形成,并引发表面能级重构。这些因素会显著增加非辐射复合通道,导致发光效率与亮度下降,最终抵消小粒径的增益效应^[28]。

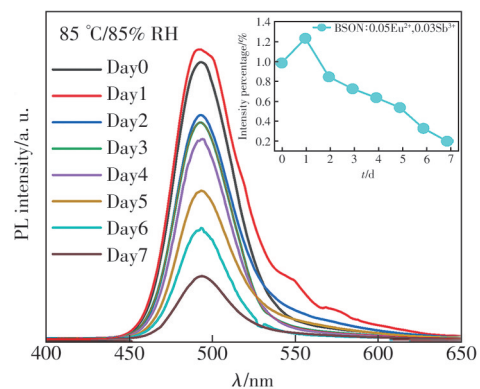


图5 $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_7\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 样品在不同球磨时间下的荧光发射光谱

Fig.5 PL emission spectra of $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_7\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ samples at different ball-milling time

3.5 荧光粉色坐标及封装器件分析

如图 6(a)所示, $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 CIE1931 色坐标为 (0.089, 0.447), 位于青光区域, 这与该样品在 400 nm 紫光激发下的发光颜色一致。为评估 $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的实际应用潜力, 将其作为青光组分, 与红色荧光粉 $\text{Ca}_{12}\text{Sr}_3\text{Al}_{16}\text{Si}_{14}\text{O}_{28}\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 、绿色荧光粉 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、蓝色荧光粉 $\text{Sr}_{3.2}\text{Mg}_{1.7}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 按特定质量比混合, 所得混合荧光粉与紫外光固化胶按 1:1 的质量比均匀混合后, 涂敷于 LED 晶片表面并经紫外光固化制成器件。所采用

的 LED 芯片为三安光电生产的倒装结构芯片, 发射波长为 420 nm。将上述混合好的荧光胶涂敷于芯片表面, 成功制备了图 6(a) 类太阳光 LED 器件。器件在 35 mA 驱动电流 (对应功率约 0.5 W) 下, 使用积分球进行光学性能测试。如图 6(b) 所示, 制备 LED 器件的电致发光光谱覆盖了整个可见光区域, 与太阳光谱相似, 实现了连续光谱发射。在 35 mA 驱动电流 (功率为 0.5 W) 下测试, 该 LED 器件的色饱和度指数 R_g 为 100.4, 色保真度指数 R_f 为 97.25, 显色指数 R_a 为 98, 发光效率 η 达到 121.5 lm/W。

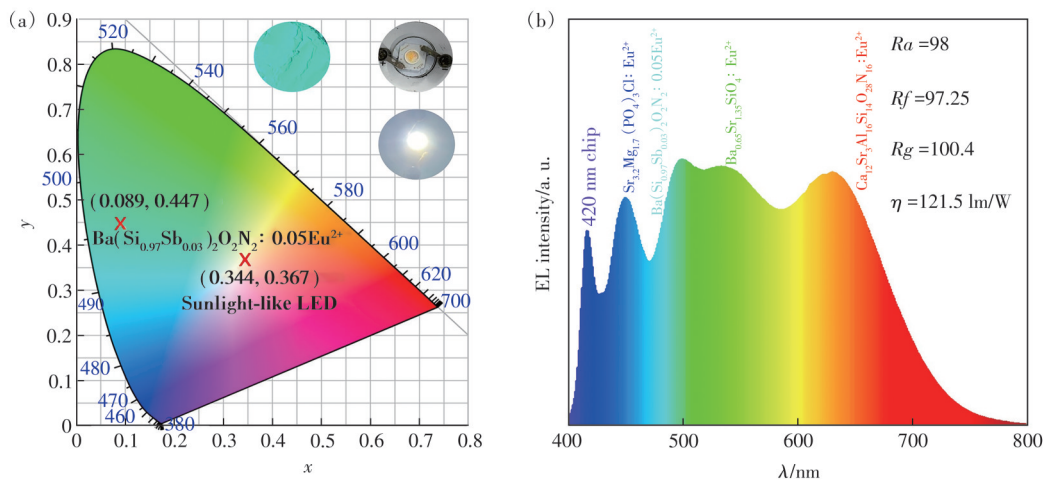


图 6 (a) $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 及类太阳光 LED 色坐标 (插图为 400 nm 紫光下 $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉和封装的类太阳光 LED 照片); (b) 封装后的类太阳光 LED 的电致发光光谱

Fig.6 (a) CIE chromaticity coordinates of $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ and as-fabricated sunlike LED (inset shows a photograph of the phosphor illuminated under 400 nm violet and as-fabricated sunlight-like LED). (b) Electroluminescence (EL) spectrum of the as-fabricated sunlike LED

4 结 论

本文针对紫光激发类太阳光 LED 用青光荧光粉需求, 采用固相反应合成了 $\text{Ba}(\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_2\text{O}_2\text{N}_2:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。其激发光谱覆盖 250~480 nm, 与紫光/蓝光 LED 芯片匹配良好。在 380 nm 激发下发射峰位于 493 nm, 呈现明亮青色荧光; 适量的 Sb^{3+} 共掺通过调控 Eu^{2+} 的局域晶体场环境, 显著提升了材料的发光强度、紫光吸收效率, 其最佳发光强度为未共掺样品的 3 倍。材料同时具备良好的热猝灭性能 (@120 °C=87.2%) 与高量子效率 (IQE/EQE=47.7%/43.6%)。通过球磨时间优化有效调控颗粒粒径与表面状态, 进一步提高了发光效率。以该荧光粉为青光组分, 与红绿蓝荧光

粉按特定质量比混合, 搭配 420 nm 紫光芯片, 成功制备了类太阳光 LED 器件。该器件发射连续光谱覆盖可见光全波段, 在 35 mA 驱动电流下 (功率=0.5 W), 器件色保真度 ($R_f=97.25$)、显色指数 ($R_a=98$)、色饱和度 ($R_g=100.4$) 及发光效率 ($\eta=121.5$ lm/W) 均满足健康照明要求。综上所述, Sb^{3+} 共掺能有效改善 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在紫光激发波段的发光性能。本研究为开发应用于高质量类太阳光健康照明的高效紫光激发青光荧光材料提供了新的思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250249>

参 考 文 献:

- [1] 裘金阳,陈磊,王新中,等. 全光谱LED技术研究进展[J]. 发光学报, 2020, 41(2): 199-207.
QIU J Y, CHEN L, WANG X Z, *et al.* Research progress of full spectrum LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2): 199-207. (in Chinese)
- [2] CAO L N, LI W, DEVAKUMAR B, *et al.* Full-spectrum white light-emitting diodes enabled by an efficient broadband green-emitting $\text{CaY}_2\text{ZrScAl}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(4): 5643-5652.
- [3] 陈晓霞,张霞,刘荣辉,等. 全光谱LED照明用荧光粉发展现状及趋势[J]. 中国工程科学, 2020, 22(2): 71-78.
CHEN X X, ZHANG X, LIU R H, *et al.* Current situation and trend of the phosphors for full spectrum LED lighting [J]. *Strategic Study CAE*, 2020, 22(2): 71-78. (in Chinese)
- [4] 程少文,张娜,卓宁泽,等. 白光LED用青色和深红色荧光粉的研究进展[J]. 照明工程学报, 2017, 28(1): 15-20.
CHENG S W, ZHANG N, ZHUO N Z, *et al.* Research progress of cyan and deep red phosphors for WLEDs [J]. *China Illuminat. Eng. J.*, 2017, 28(1): 15-20. (in Chinese)
- [5] CHAN J M, DEVAKUMAR B, GAO H Z, *et al.* Efficient violet-light-excitable blue-cyan-emitting $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{GaAl}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphors enable high-color-rendering full-spectrum warm-white LEDs [J]. *Mater. Today Chem.*, 2024, 40: 102218.
- [6] CHO I H, ANOOP G, SUH D W, *et al.* On the stability and reliability of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LED applications [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(9): 1292-1305.
- [7] BACHMANN V, RONDA C, OECKLER O, *et al.* Color point tuning for $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ for white light LEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(2): 316-325.
- [8] LIU Y J, WANG J T, ZHAO X Y, *et al.* Preparation of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ cyan phosphor with excellent luminescence properties via heterogeneous precipitation method for high-CRI white LED applications [J]. *Eur. Phys. J. Plus*, 2024, 139(2): 146.
- [9] SONGY H, PARK W J, YOON D H. Photoluminescence properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_x^{2+}$ as green to yellow-emitting phosphor for blue pumped white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, 71(4): 473-475.
- [10] LI Y Q, DELSING A C A, DE WITH G, *et al.* Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $M\text{Si}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): a promising class of novel LED conversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(12): 3242-3248.
- [11] SONG X F, FU R L, AGATHOPOULOS S, *et al.* Synthesis of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors and determination of their luminescence properties [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(2): 501-507.
- [12] WU D, LIU L L, DUAN H B, *et al.* A comparison research on replacements of Ba^{2+} by Lu^{3+} and $\text{Ba}^{2+}\text{-Si}^{4+}$ by $\text{Lu}^{3+}\text{-Al}^{3+}$ in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(1): 22-28.
- [13] 解文杰,徐鑫,宣寒. La^{3+} 掺杂对 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(12): 55-58.
XIE W J, XU X, XUAN H. Effect of La^{3+} doping on the luminescence of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *Mater. Rep.*, 2012, 26(12): 55-58. (in Chinese)
- [14] HE S, ZHANG L L, LIU X Q, *et al.* Luminescent enhancement of cyan $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by addition of Ho^{3+} [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2022, 33(18): 14972-14978.
- [15] WANG B C, CHEN J, XIA Y F, *et al.* Enhancement of photoluminescence in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ by partial Ge^{4+} substitution for Si^{4+} [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16(4): 3608-3612.
- [16] WU D, FU L, HE S G, *et al.* Significantly enhanced luminescence efficiency and thermal stability of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by doping a very small amount of SiC [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(16): 25382-25391.
- [17] ZHAO Y J, WANG X, LI Q A, *et al.* Enhancing thermal degradation stability of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes by ultra-thin Al_2O_3 layer via atomic layer deposition [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(16): 27423-27429.
- [18] HUANG J S, LIU R H, LIU Y H, *et al.* Effect of fluxes on synthesis and luminescence properties of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ oxynitride phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2018, 36(3): 225-230.
- [19] SONG Y H, LEE M J, SONG Y L, *et al.* Preparation and luminescence characteristics of single-phase rod-like $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with new synthetic route for white light generation [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 129: 178-181.

- [20] GU Y X, ZHANG Q H, LI Y G, *et al.* Nitridation from core-shell oxides for tunable luminescence of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ LED phosphors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(29): 6050-6056.
- [21] 贺立龙, 焦桓. Sb^{3+} 掺杂的YAG:Ce荧光粉的合成与发光性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2013, 32(2): 17-20.
HE L L, JIAO H. Synthesis and luminescent properties of YAG:Ce phosphor doped with Sb^{3+} [J]. *Electron. Components Mater.*, 2013, 32(2): 17-20. (in Chinese)
- [22] 黎云云, 邓陶丽, 张秋云, 等. 稀土掺杂钙钛矿荧光粉 $\text{YAlO}_3:\text{Gd}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ 的制备与发光性能表征 [J]. 辽宁化工, 2017, 46(5): 420-422.
LI Y Y, DENG T L, ZHANG Q Y, *et al.* Preparation and photoluminescence properties of $\text{YAlO}_3:\text{Gd}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ [J]. *Liaoning Chem. Ind.*, 2017, 46(5): 420-422. (in Chinese)
- [23] GREEN J E, LEE N E. Si(001) epitaxy from hyperthermal beams: crystal growth, doping, and electronic properties [J]. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, 1997, 121(1-4): 58-64.
- [24] 李鑫, 谢辉, 张亚龙, 等. Bi/Sb原子置换位置对 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ 合金电子传输性能的影响 [J]. 物理学报, 2022, 71(24): 248401.
LI X, XIE H, ZHANG Y L, *et al.* Effect of Sb/Bi atom substitution site on electronic transport properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$ alloy [J]. *Acta. Phys. Sinica*, 2022, 71(24): 248401. (in Chinese)
- [25] 宋秀峰. 稀土离子掺杂 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 荧光粉的制备和荧光性能 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
SONG X F. *Preparation and Luminescence Properties of Rare-earth Doped $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Phosphors* [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010. (in Chinese)
- [26] 潘泽晟, 游雅萍, 郑雅, 等. 面向紫光激发白光LED用荧光材料的耐候性 [J]. 无机材料学报, 2025, 40(3): 314-326.
PAN Z S, YOU Y P, ZHENG Y, *et al.* Stability of phosphors for white LED excitable by violet light [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2025, 40(3): 314-322. (in Chinese)
- [27] WANG L L, NI H Y, ZHANG Q H, *et al.* Research on the luminescence and temperature quenching properties of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16(4): 4008-4011.
- [28] 陈泓任. YAG:Ce³⁺荧光粉性能优化与颗粒细化研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
CHEN H R. *Luminescence Enhancement and Particles Size-Reduction of YAG:Ce³⁺ Phosphor* [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020. (in Chinese)



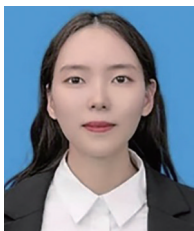
蒋广翔(1993-),男,安徽亳州人,硕士,2019年于上海应用技术大学获得硕士学位,主要从事发光材料及器件方面的研究。

E-mail: gxjiang@sit.edu.cn



房永征(1970-),男,山东滨州人,博士,教授,博士生导师,2007年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光电子功能材料的研究。

E-mail: fyz1003@sina.com



董浪平(1993-),女,四川达州人,博士,副教授,硕士生导师,2021年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事发光材料的设计合成及器件集成的研究。

E-mail: lpdong@sit.edu.cn