

文章编号: 1000-7032(2010)01-0031-08

# $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 的 发光性质及其在白光 LED 上的应用

张 梅<sup>1,2</sup>, 丁唯嘉<sup>3</sup>, 王 静<sup>2</sup>, 苏 锵<sup>2\*</sup>

(1. 五邑大学 功能材料研究所, 广东 江门 529020;

2. 中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 3. 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642)

**摘要:** 采用高温固相法合成出系列黄绿色  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料, 进行了光学性质表征并探索了其在 LED 上的应用。在  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度为 0~0.200 范围内, 所合成的化合物为系列色坐标可调的黄绿光-黄光连续固溶体, 在 250~500 nm 具有高的激发效率, 激发和发射光谱位置及其发射强度随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度改变产生规律性变化; 利用光谱理论系统研究了  $\text{Eu}^{2+}$  的最低 5d 吸收能级, 5d 轨道重心移动、晶体场分裂和 Stokes 位移对激发和发射光谱位置、半峰全宽和荧光寿命的影响及其相互关系。该类荧光材料在 77~425 K 具有良好的温度特性, 425 K 时的发射强度为 77 K 的 58% 左右。首次将它们和近紫外 LED (~400 nm)、蓝光 LED (~460 nm) 封装成高亮度黄绿光和黄光 LED 以及白光 LED, 发光效率高达 19 lm/W, 这些封装的 LED 的发光性能也随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度, 以及粉胶比例变化而呈规律性变化。

**关键词:** 发光二极管; 氮氧化物; 稀土

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

近年来, 稀土氯化物和氮氧化物荧光材料以其高的转换效率、高的化学稳定性和热稳定性, 以及发射和激发波长覆盖范围广等优点被广泛研究<sup>[1-16]</sup>。Wang 等人研究  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-CaO}$  和  $\text{Sr-Si-O-N}$  体系之间的成相关系<sup>[17, 18]</sup>。最近, Schnick 组用 X 射线粉末衍射、单晶衍射、电子散射和高分辨电镜等方法详细研究了  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  和  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  的结构<sup>[19-21]</sup>。近两年来, Li 等人<sup>[13, 14]</sup> 研究  $M\text{Si}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2\delta/3}: RE (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; RE = \text{Ce}, \text{Eu})$  粉末的漫反射光谱以及激发和发射光谱, 结果表明:  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂这类荧光材料在紫外-可见区 (370~460 nm) 具有高的吸收效率, 可分别发射出蓝绿 (Ba), 黄绿 (Sr) 和黄光 (Ca)<sup>[14]</sup>。Bachmann 报道了  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: RE (RE = \text{Eu}, \text{Yb})$  的温度特性, 并研究其发光机理<sup>[15]</sup>。Yun 等<sup>[16]</sup> 研究了  $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$  的发光

性能。

本文详细研究不同浓度  $\text{Eu}^{2+}$  离子掺杂对  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料发光性质的影响及其温度特性, 并将其与 Ga(InN) 近紫外 LED 封装成可见光 LED, 与蓝光 LED 封装成白光 LED, 研究了封装后 LED 的发光性能。

## 2 实 验

### 2.1 荧光材料的合成

用传统的高温固相合成法, 按化学计量比称取分析纯  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\alpha$  相)、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和纯度为 99.99% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。将起始原料置于玛瑙研钵中充分研磨均匀, 装入刚玉坩埚, 放入高温箱式电炉在 500~700 °C 氮气气氛下灼烧 2~6 h, 自然冷却后取出; 再研磨均匀放入高温管式炉中, 在氮气氢气体积比为 10:1 混合气氛下, 于 1 200~1 400 °C 下保温 6~8 h, 自然冷却至室温, 取出后研磨即得到  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料。

收稿日期: 2009-04-01; 修订日期: 2009-06-15

基金项目: 国家自然科学基金面上 (20501023) 资助项目

作者简介: 张梅 (1975-), 女, 江苏赣榆人, 博士, 主要从事为稀土发光材料的研究。

E-mail: zmjenny@163.com

\*: 通讯联系人; E-mail: suqiang@mail.sysu.edu.cn

## 2.2 LED 的封装

LED 的封装过程如下:将所合成的荧光材料与环氧树脂按一定的质量比混合均匀,涂覆在装好电极引线的 395 nm 近紫外 LED 或 460 nm 蓝光 LED 芯片上,烘干后再用透明的环氧树脂封装、固化和老化后即得到荧光材料转换 LED。Quanta 400 热场发射扫描电镜测试其形貌;除注明外,所有的测试都是在室温下进行;LED 测试驱动电流为 20 mA,电压为 3.6 V。

## 2.3 表征和光谱测试

用日本理学的 D/max 2200 VPC X 射线衍射仪对所合成的粉体进行物相分析;紫外-可见吸收光谱采用 Cary-5000 分光光度计测试;荧光光谱分析和寿命、变温光谱分析采用 Fluorolog-3 荧光光谱仪 (Jobin Yvon Inc/specx.) 和 FLS920 时间分辨稳态光谱仪 (Edinburgh Instruments);采用 LED-1100 (labsphere Inc.) 光谱分析仪对封装 LED 性能进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 的合成和 XRD 表征

图 1 为掺杂不同浓度  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  ( $y = 0.001 \sim 0.200$ ) 的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图。对于  $\text{Sr}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$  化合物, XRD 较强峰的峰值位于  $2\theta = 12.61^\circ, 25.39^\circ, 31.72^\circ$  [14, 18]。在我们所合成的样品中,随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度不同,所合成荧光材料的 XRD 图谱都相同,较强衍射峰的位置分别位于  $2\theta = 12.71^\circ, 25.42^\circ$  和  $31.77^\circ$ , 和报道过的数据比较符合 [14], 所以在  $\text{Eu}^{2+}$  浓度从 0 ~ 0.200 范围内,我们所获得的为  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{-Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  连续固溶体。 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  化合物为单斜晶系,空间群为  $P2_1/m$ , 化合物的结构中包含  $\text{SiO}_3$  四面体

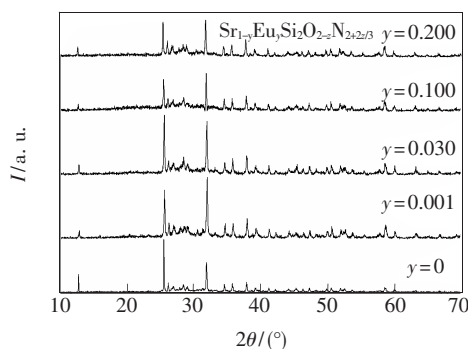


图 1  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphors

组成的  $[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]^{2-}$  层,一个 N 原子桥连三个 Si 原子, O 原子在终端连接 2 个 Si 原子,并且存在 4 个阳离子位置,每个  $\text{Sr}^{2+}$  都被 6 个氧原子配位 [15]。

### 3.2 $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 的光谱表征

掺杂不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的样品  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  ( $y = 0.001 \sim 0.200$ ) 的吸收光谱如图 2 所示,插图为基质的漫反射光谱和吸收光谱,吸收光谱是通过 Kubelka-Munk 公式得到 [22]。对于基质  $\text{SrSi}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ , 吸收光谱在 360 nm 以后急剧下降,在 360 ~ 800 nm 呈现出一个吸收平台,从图 2 插图中的吸收光谱估算出基质的禁带宽度约为 4.40 eV (280 nm)。当在基质中掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  离子后,可以观察到峰值在 250 nm 和 390 nm 左右的吸收带。在  $y = 0.001 \sim 0.200$  浓度范围内,随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加,所合成样品吸收光谱的形状变化不大,但是这两个吸收带的吸收效率在提高,并且位于约 440 nm 处的肩峰也逐渐明显,这些谱带属

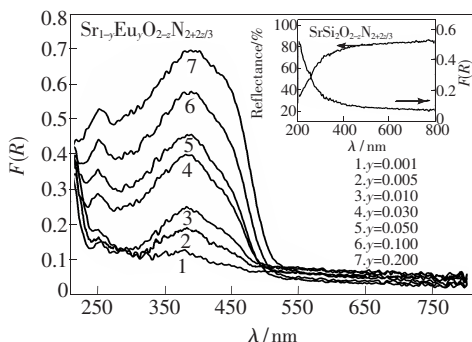


图 2  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料的吸收光谱,插图为基质的漫反射和吸收光谱图。

Fig. 2 The diffuse reflectance and the absorption spectra of  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphor

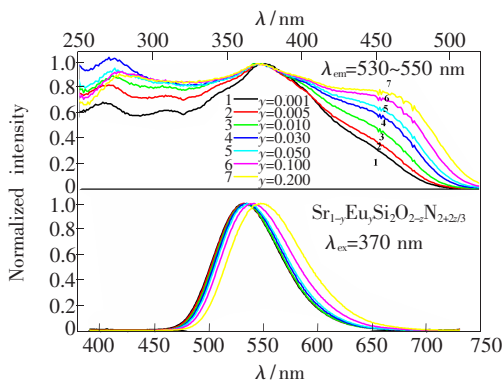


图 3  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料的激发和发射光谱

Fig. 3 The excitation and emission spectra of the  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphors

于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  跃迁吸收。

$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  ( $y = 0.001 \sim 0.200$ ) 荧光材料发射光谱的半峰全宽 (FWHM) 也随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加而增大, 其主峰强度、FWHM 数值和 Stokes 位移  $\Delta s$  计算如表 1 和图 4 所示。处于激发态的 5d 轨道的最低能级位置 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) 利用激发和发射光谱的镜像关系来估算, 表中 Stokes 位移是由  $\text{Eu}^{2+}$  在化合物中零声子线和发射光谱峰能量差的 2 倍估算得到, 零声子线为归一化的激发光谱和发射光谱的交叉点<sup>[23]</sup>,  $\lambda_{0,0}$  为零声子线的位置。 $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料中  $\Delta s$  的数值在  $3\ 278 \sim 4\ 335\ \text{cm}^{-1}$  之间, 属于典型的  $\text{Eu}^{2+}$  df 跃迁的 Stokes 位移<sup>[23]</sup>, 并与 Bachmann 等<sup>[15]</sup> 报道的结果比较符合。根据  $\Delta s$  数值计算得到  $\text{Eu}^{2+}$  最低 5d 激发态能级的位置  $\lambda_{\text{abs}}$ , 以及其相

对自由离子 ( $33\ 856\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[24, 25]</sup> 能级红移的能量  $D$ 。

图 4 为  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  ( $y = 0.001 \sim 0.200$ )

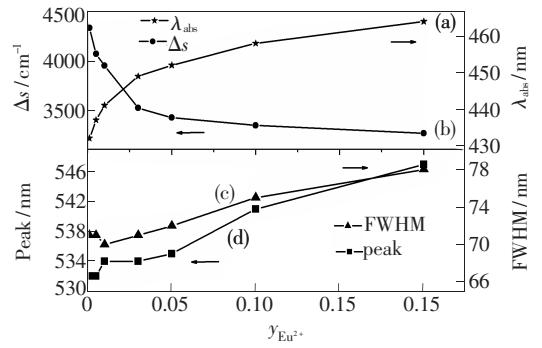


图 4  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料发射光谱峰值, FWHM,  $\lambda_{\text{abs}}$  和  $\Delta s$  随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度变化 ( $\lambda_{\text{ex}} = 370\ \text{nm}$ )。

Fig. 4 The dependence of emission peak, FWHM,  $\lambda_{\text{abs}}$  and Stokes shift on the Eu concentration ( $y$ ) in  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 370\ \text{nm}$ ).

表 1  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  ( $y = 0.001 \sim 0.2$ ) 荧光材料的发射峰值、FWHM、 $\lambda_{\text{abs}}$  和 Stokes 位移

Table 1 The emission peak, FWHM,  $\lambda_{\text{abs}}$  and Stokes shift of  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$

$y$	$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$						
	0.001	0.005	0.010	0.030	0.050	0.100	0.200
Intensity (a. u.)	1.66	7.70	10.01	10.48	7.46	7.21	7.08
FWHM (nm)	71	71	70	71	72	75	78
Peak (nm)	532	532	534	534	535	541	547
$\lambda_{0,0}$ (nm)	477	480	483	488	490	496	502
$\Delta s$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	4 335	4 073	3 955	3 530	3 433	3 354	3278
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	432	437	441	449	452	458	464
$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	10 724	10 986	11 174	11 599	11 731	12 018	12 296
$D + \Delta s$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	15 059	15 059	15 129	15 129	15 164	15 372	15 574

荧光材料的  $\lambda_{\text{abs}}$  (a)、 $\Delta s$  (b)、半峰全宽 (c) 和主峰位置 (d) 随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度变化图。在  $y = 0.001 \sim 0.200$  范围内, 随着  $y$  值增大, 所合成样品的半峰全宽增大, 发射光谱主峰红移, Stokes 位移逐渐减小,  $\lambda_{\text{abs}}$  逐渐增大。随  $y$  增加,  $D$  值一直增大。通常, 基质中离子半径减小会导致晶体场分裂能变大<sup>[25~27]</sup>。当  $\text{Eu}^{2+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  形成固溶体后, 由于  $\text{Eu}^{2+}$  半径比  $\text{Sr}^{2+}$  小, 随着其浓度增加,  $\text{Eu}^{2+}$  周围环境的晶体场作用增强, 处于激发态 5d 轨道的重心逐渐下降, 表现为激发光谱红移; 发射光谱位置主要是受最低激发态能级和 Stoke 位移的变化影响, 表 1 中  $D + \Delta s$  还是随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加而增大, 表现为  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料发射光谱的红移。所合成样品中  $\text{Eu}^{2+}$  的最低 5d 轨道吸

收位置  $\lambda_{\text{abs}}$  随其浓度的增加一直红移, 并且 Stokes 位移随浓度的增加而逐渐减小, 这说明荧光转换效率是逐渐提高的。

### 3.3 $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 的荧光寿命

图 5 为  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料荧光衰减曲线。从图中看出,  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料的衰减是由快衰减和慢衰减两个过程组成的, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  的寿命  $\tau_2$  变短。这主要是由于浓度的增加,  $\text{SrSi}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  晶格中  $\text{Eu}^{2+}$  之间的距离在缩短, 无辐射跃迁的几率增大。寿命可以用二次指数方程:  $I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}$  拟合, 为  $\mu\text{s}$  级, 具体结果见表 2。通常  $\text{Eu}^{2+}$  中 5d-4f 跃迁寿命低于 ms 级, 这与实验结果是吻合的。从表 2 中观察到, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增

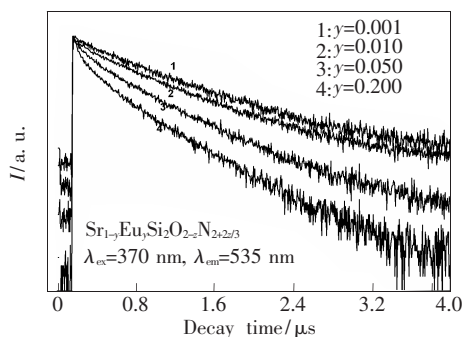


图 5  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料荧光衰减曲线

Fig. 5 The photoluminescence decay curve of  $\text{Eu}^{2+}$  ion in  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphor

加,所拟合的较长的寿命  $\tau_2$  一直降低,但较短的寿命  $\tau_1$  先是增加,在  $y = 0.03$  时达到最大值  $0.20 \mu\text{s}$ ,然后开始降低,而这个位置大概是  $\text{Eu}^{2+}$  发生浓度猝灭的位置(见表 1),这可能是由于不同格位的  $\text{Eu}^{2+}$  之间存在能量传递所造成。

表 2  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料荧光寿命 ( $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ )

Table 2 The photoluminescence decay time of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphor ( $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ )  $\mu\text{s}$

y	$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$						
	0.001	0.005	0.010	0.030	0.050	0.100	0.200
$\tau_1$	0.03	0.12	0.18	0.20	0.16	0.15	0.12
$\tau_2$	0.89	0.89	0.87	0.81	0.75	0.70	0.62

### 3.4 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 的温度特性

选取  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料为代表,研究其温度特性。图 6 为其在  $77 \sim 425 \text{ K}$  温度范围内的发射光谱。在  $370 \text{ nm}$  激发下,随着温

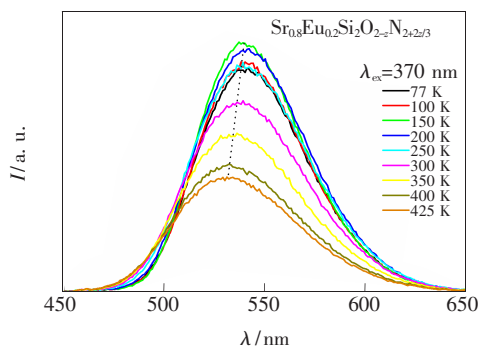


图 6  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料随温度变化 ( $77 \sim 425 \text{ K}$ ) 发射光谱

Fig. 6 The emission spectra of  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  in temperature range of  $77 \sim 425 \text{ K}$

度的升高,发射光谱强度在从  $77 \text{ K}$  上升到  $200 \text{ K}$  后才开始下降,但降低的幅度很小, $425 \text{ K}$  时的发射强度为  $77 \text{ K}$  的  $58\%$  左右,发射光谱峰值总体趋势为蓝移,半峰全宽为增加趋势。这些变化趋势可以用位形坐标图加以解释:温度猝灭是  $\text{Eu}^{2+}$  无辐射跃迁的过程之一,随着温度升高,处于激发态的  $\text{Eu}^{2+}$  通过吸收声子与基质晶格进行热交换的几率增加,导致发射强度降低;并且随着温度升高,处于激发态平衡组态的发光中心  $\text{Eu}^{2+}$  也可能占据激发态中能量较高的振动能级,表现为发射光谱蓝移<sup>[28]</sup>。

### 3.5 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 在 LED 上的应用

#### 3.5.1 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ 在蓝光 LED 上的应用

上述结果表明  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料在近紫外乃至蓝光区都有较好的吸收。图 7 给出 Ga(In)N 芯片和封装的 LED 的电致发射光谱 ( $20 \text{ mA}$  正向驱动电流,其中工作电压为  $3.6 \text{ V}$ )。从图 7 的曲线 1 中得出 Ga(In)N 芯片发射光谱峰值位于  $455 \text{ nm}$ ,曲线 2 ~ 4 分别表示封装不同浓度  $\text{Eu}^{2+}$  荧光材料的 LED 的电致发射光谱,除去约  $455 \text{ nm}$  的发射主峰外,它们还分别在  $538, 541, 555 \text{ nm}$  有个发射峰。图中所有在  $455 \text{ nm}$  发射峰都是由于 Ga(In)N 芯片辐射产生的。 $538 \sim 555 \text{ nm}$  的发射峰是荧光粉吸收  $455 \text{ nm}$  的蓝光激发后发射的;从图中可以观察到:Ga(In)N 芯片的  $455 \text{ nm}$  发射峰强度由  $5361 \mu\text{W}/(\text{sr} \cdot \text{nm})$  急剧下降至封装后 LED 的  $210 \mu\text{W}/(\text{sr} \cdot \text{nm})$  (曲线 2),  $70 \mu\text{W}/(\text{sr} \cdot \text{nm})$  (曲线 3) 和  $10 \mu\text{W}/(\text{sr} \cdot \text{nm})$  (曲线 4)。证明荧光粉对  $455 \text{ nm}$  蓝光有较高吸

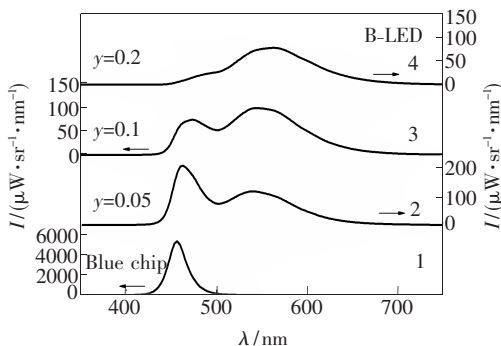


图 7  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与蓝光 LED 封装后的电致发射光谱(电流  $20 \text{ mA}$ )

Fig. 7 The electroluminescence spectra of the as-fabricated LED based on blue-chip and  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  under  $I_f = 20 \text{ mA}$

收效率,并将吸收的能量激发  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料,转化为黄绿的可见光。另外,从图 7 可观察到,在同样条件下封装的 LED 中,随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加,蓝光 LED 的强度逐渐降低,荧光材料相对于蓝光 LED 发射强度的比值逐渐增大,这与  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  激发光谱的变化相符合。

$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与蓝光 LED 封装 LED 的发射强度、色坐标和光效等数据见表 3。封装 LED 的光效可达到 19.14 lm/W,并在此 Eu 浓度范围内,发射强度和光效都随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加而降低, $y = 0.2$  时的所封装 LED 光效为 0.05 时的 68% 左右。封装 LED 的色坐标变化见图 8,随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,荧光材料转换 LED 的色坐标从黄光区向白光圈移动,调整不同的粉比

例后,LED 的色坐标完全可以进入白光圈内。

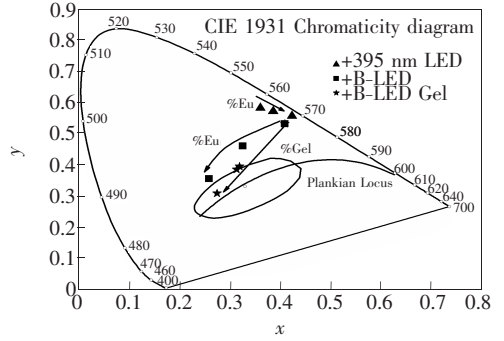


图 8  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物转换 LED 的色坐标 (CIE1931 色度图)

Fig. 8 The CIE 1931 chromaticity diagram of the as-fabricated LEDs based on UV-chip or blue-chip with  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphor

表 3  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与蓝光 LED 封装 LED 的参数

Table 3 The parameter of the as-fabricated LED based on blue-chip and  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$

$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3} + \text{Blue LED}$						
Eu 浓度	Intensity(mcd)	x	y	$T_c$	$R_a$	光效 (lm/W)
0.05	5 900.3	0.259	0.354	9 355.0	56.3	19.14
0.10	4 874.9	0.325	0.459	5 753.1	52.4	17.28
0.20	3 826.3	0.408	0.529	4 208.5	44.5	12.97

为了验证此荧光材料可与蓝光芯片封装成白光 LED,我们进行不同粉胶比例的实验。图 9 为  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与蓝光 LED 封装后的发射强度,色温  $T_c$  和显色指数  $R_a$  随不同粉胶比例变化。从图中看出,在荧光材料所转换的 LED 中,随着粉比例的减少,总体趋势为发射强度、色温、显色指数一直增加。色坐标 (x,y) 的变

化见图 8,从图中观察到,色坐标随着粉比例的减少,逐渐降低从黄绿区域移到接近白光区域,在粉胶比为 1:4 ~ 1:5 时,色坐标落在白光圈内,当粉胶比例为 1:7 时,所转换 LED 的色坐标落入白光圈内。

3.5.2  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  在近紫外 LED 上的应用

图 10 为  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与近紫

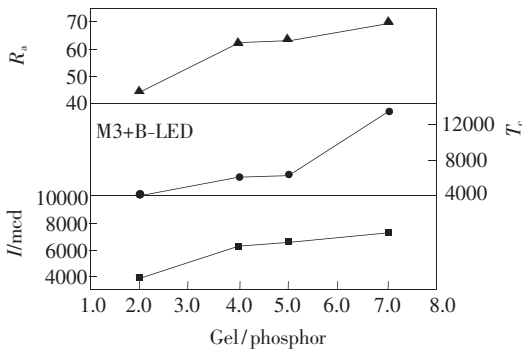


图 9  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与蓝光 LED 封装后的参数随不同粉胶比例变化

Fig. 9 The electroluminescence spectra of the as-fabricated LED based on blue-chip and  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  under different gel content

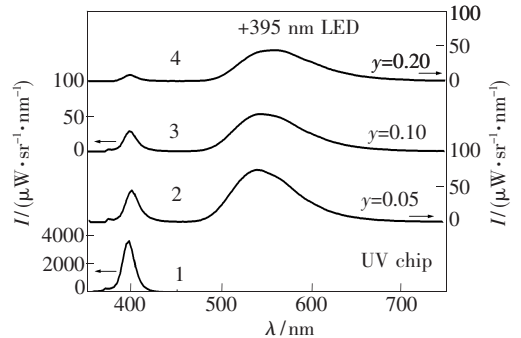


图 10  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与近紫外光 LED 封装后的电致发射光谱 (电流 20 mA)

Fig. 10 The electroluminescence spectra of the as-fabricated LED based on UV-chip and  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  under  $I_f = 20 \text{ mA}$



外光 LED 封装后的电致发射光谱。从图 10 的曲线 1 中得出 Ga(In)N 芯片发射光谱峰值位于 395 nm, 曲线 2~4 分别表示封装不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度荧光材料的 LED 的电致发射光谱, 除去约 395 nm 的发射主峰外, 它们还分别在 538, 541, 555 nm 有个发射峰。图中所有在 395 nm 的发射峰都是由于 Ga(In)N 芯片辐射产生的。538~555 nm 的发射峰是荧光粉吸收 395 nm 的紫外光激发后发射的。

从图 10 可以观察到, Ga(In)N 芯片的 395 nm 发射峰强度由  $3\ 650\ \mu\text{W}/(\text{sr}\cdot\text{nm})$  急剧下降至封装后 LED 的  $44\ \mu\text{W}/(\text{sr}\cdot\text{nm})$  (曲线 2),  $28\ \mu\text{W}/(\text{sr}\cdot\text{nm})$  (曲线 3) 和  $10\ \mu\text{W}/(\text{sr}\cdot\text{nm})$  (曲线 4)。证明荧光粉对 395 nm 近紫外光有较高吸收效率, 并将吸收的能量激发  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料, 转化为黄绿的可见光。从图 10 可观察到, 同蓝光 LED 封装的 LED 类似, 在同样条件下与近紫外光 LED 封装的 LED 中, 随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加, 近紫外光 LED 的发射强度逐渐降低, 荧光材料相对于近紫外光 LED 发射强度的比值逐渐增大, 说明  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料对近紫外光的吸收效率随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加而提高。

$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与近紫外光芯片封装 LED 的发射强度, 色坐标见表 4。发射强度和光效都随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加而降低,  $y = 0.20$  时的光效为  $0.05$  时的 72% 左右。封装 LED 的色坐标变化见图 8。从图 8 观察到, 随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加, 荧光材料转换 LED 的色坐标从黄绿光表 4  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物与近紫外光 LED 封装 LED 的参数

Table 4 The parameter of the as-fabricated LED based on UV-chip and  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$

$\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ + UV LED				
Eu 浓度	Intensity (mcd)	$x$	$y$	光效 (lm/W)
0.05	3 450.9	0.360	0.580	11.37
0.10	2 396.8	0.385	0.569	9.84
0.20	1 637.2	0.423	0.555	8.20

## 参 考 文 献:

- [1] Van Kreveld J W H, Hintzen H T, Metselaar R, *et al.* Long wavelength  $\text{Ce}^{3+}$  emission in Y-Si-O-N materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 1998, **268**(1-2):272-277.
- [2] Hoppe H A, Lutz H, Morys P, *et al.* Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ : fluorescence, thermoluminescence, and

区向黄光区移动, 近紫外 LED 封装其色坐标和荧光材料的色坐标差别不大, 这说明所获得的是系列色坐标可调的黄绿光-黄光荧光材料。

## 4 结 论

采用高温固相反应法合成系列色坐标可调的  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料, 详细研究了其发光性能, 并分别与 455, 395 nm Ga(In)N 芯片封装成器件, 获得的主要结论如下:

(1) 合成出系列不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料, 从吸收光谱中证明其在 250~500 nm 区域具有宽带吸收, 基质的禁带宽度约为 4.40 eV。

(2)  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料激发光谱的峰值位置分别位于 275 nm 和 370 nm, 并且随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的升高, 激发光谱约在 455 nm 的激发峰相对强度逐渐增强, 发射光谱也是随  $y$  值增大而红移, 发射出 532~547 nm 的黄绿光-黄光。Stocks 位移  $\Delta_s$  约为  $3\ 278\sim 4\ 335\ \text{cm}^{-1}$ , 随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,  $\Delta_s$  逐渐减小。

(3)  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料的荧光寿命是由快衰减和慢衰减两个过程组成的, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  的衰减速度加快。寿命可用二次指数方程拟合为  $\mu\text{s}$  级, 符合  $\text{Eu}^{2+}$  中 5d-4f 跃迁寿命范围, 并且其较短的寿命  $\tau_1$  先是随 Eu 浓度增加而增加, 在  $y = 0.030$  时达到最大值  $0.200\ \mu\text{s}$ , 然后开始降低, 而这个位置大概是  $\text{Eu}^{2+}$  发生浓度猝灭的位置。

(4) 研究了  $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  化合物的温度特性。随温度升高, 所合成荧光材料的发射光谱强度降低, 发射主峰蓝移, FWHM 增大, 但变化趋势都不大, 导致其色坐标随温度变化趋势也较小, 425 K 时的发射强度为 77 K 的 58% 左右。

(5) 将  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  荧光材料分别与蓝光芯片和近紫外光芯片进行封装, 可得到高光效的白光和黄绿光-黄光 LED。两种 LED 的光效都在 8 lm/W 以上, 最高可达 19 lm/W。

- upconversion [J]. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2000, **61**(11):2001-2006.
- [3] Mueller M R, Mueller G O, Schmidt P J. Nitridosilicates, a new family of phosphors for color conversion of LEDs [J]. *SPIE*, 2005, **5941**:59410Z-1-8.
- [4] Sakuma K, Omichi K, Kimura N, *et al.* Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(17):2001-2003.
- [5] Chen W W, Su X L, Wang P L. Comparison of the luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$  in a-sialon and oxynitride glass [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(10):2955-2956.
- [6] Graaf D de, Hintzen H T, With G de. The influence of the composition on the luminescence of  $\text{Ce}(\text{III})$ -Ln-Si-Al-O-N glasses (Ln = Sc, Y, La, Gd) [J]. *J. Lumin.*, 2003, **104**(1-2):131-136.
- [7] Xie R J, Hirosaki N, Mitomo M. Photoluminescence of rare-earth-doped Ca- $\alpha$ -SiAlON phosphors: composition and concentration dependence [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(10):2883-2888.
- [8] Piao X Q, Machida K, Horikawa T. 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**(18):4592-4599.
- [9] Toquin R Le, Cheetham A K. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**(4-6):352-356
- [10] Xie R J, Hirosaki N. 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride-nitride phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(19):191101-1-3.
- [11] Sakuma K, Hirosaki N. Kimura N. *et al.* White light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphor materials [J]. *IEEE Trans. Electron.*, 2005, **E88-C**(11):2057-2064.
- [12] Xie R J, Hirosaki N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **8**(7-8):588-600.
- [13] Li Y Q, With G de, Hintzen H T. Luminescence of a new class of UV-blue-emitting phosphors  $M\text{Si}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2\delta/3}: \text{Ce}^{3+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(42):4492-4496.
- [14] Li Y Q, Delsing A C A, With G de, *et al.* Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline-earth silicon-oxynitride  $M\text{Si}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2\delta/3}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ): A promising class of novel LED conversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(12):3242-3248.
- [15] Bachmann V, Justela T, Meijerink A, *et al.* Luminescence properties of  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  doped with divalent rare earth ions [J]. *J. Lumin.*, 2006, **121**(2):441-449.
- [16] Yun B G, Miyamoto Y, Yamamoto H. Luminescence properties of  $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ , yellow or orange phosphors for white LEDs, synthesized with  $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$  as a precursor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(10):J320-J325.
- [17] Huang Zhenkun, Sun Weiyang, Yan Dongsheng. Phase relation of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -AlN-CaO system [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, **4**(3):255-259.
- [18] Zhu W H, Wang P L, Sun W Y, *et al.* Phase relationships in the Sr-Si-O-N system [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**(8):560-562.
- [19] Hoppe H A, Stadler F, Oeckler O, *et al.*  $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ —A novel layer silicate [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(41):5540-5542.
- [20] Oeckler O, Stadler F, Rosenthal T, *et al.* Real structure of  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  [J]. *Solid State Sciences*, 2007, **9**(2):205-212.
- [21] Stadler, Oeckler O, Hoppe H A, *et al.* Crystal structure, physical properties and HRTEM investigation of the new oxonitridosilicate  $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  [J]. *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**(26):6984-6990.
- [22] Yamashita N. Luminescence centers of Ca(S:Se) phosphors activated with impurity ions having  $s^2$  configuration. I. Ca(S:Se): $\text{Sb}^{3+}$  phosphors [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1973, **35**:1089-1097.
- [23] Meijerink A, Blasse G. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline earth haloborates [J]. *J. Lumin.*, 1989, **43**(5):283-289.
- [24] Dorenbos P.  $f \rightarrow d$  transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**(3):575-594.
- [25] Dorenbos P. Energy of the first  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2003, **104**(4):

239-260.

- [26] Nazarov M, Yoon C. Controlled peak wavelength shift of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y}):\text{Eu}^{2+}$  phosphor for LED application [J]. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(8):2529-2533.
- [27] Benalloul P, Barthou C, Benoit J.  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{RE}$  phosphors for full colour electroluminescent displays [J]. *J. Alloy. Compd.*, 1998, **275-277**:709-715.
- [28] Shionoya S, Yen W M. *Phosphor Handbook* [M]. New York: CRC Press, 1998.

## Optical Properties of $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$ Phosphors and Their Applications in White LED

ZHANG Mei<sup>1,2</sup>, DING Wei-jia<sup>3</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, SU Qiang<sup>2</sup>

(1. Institute of Functional materials, Wuyi University, Jiangmen, 529020, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** A series of  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphors were synthesized by the high-temperature solid-state reaction and characterized systematically. The X-ray powder diffraction analysis confirms the formation of a solid solution of  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphor for Eu concentration from 0 to 0.2. The photoluminescence properties show that the phosphors can be efficiently excited by UV-visible light from 250 to 500 nm and exhibit intense tunable yellowish green light due to Eu concentration. The relationship among the lowest 5d absorption bands, Stokes shifts, the centroid shifts and splitting of  $\text{Eu}^{2+}$  levels was studied in details. The temperature dependent emission spectra in the temperature range of 77 ~ 450 K show that they have a high thermal quenching temperature above 450 K. The LED based on UV/blue chip and  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphors were encapsulated firstly, which show intense green, white and lower UV light emission. Their luminescent properties agree well with these phosphors. The luminous efficiency of the fabricated LED can reach 19 lm/W and the white LED can be obtained from the phosphors fabricated with blue chip based on different gel concentration. These results indicate that  $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_{2-z}\text{N}_{2+2z/3}$  phosphors are promising candidates for solid-state lighting LED.

**Key words:** LED; oxynitride; rare earth;

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55. Hx

**PACC:** 7855

**Document code:** A