

文章编号: 1000-7032(2012)05-0465-05

LED 用绿色荧光粉 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发光和封装性能

王灵利*, 倪海勇, 张秋红

(广州有色金属研究院 稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 采用高温固相法合成了白光 LED 用蓝绿色荧光材料 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 。用 X 射线衍射(XRD)、光致发光(PL)等对荧光材料进行了表征。XRD 结果表明,所制备的样品为较好的单相。 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 在 395 nm 和 460 nm 激发下均具有较高的发射强度,发射峰位于 492 nm 附近。当 Eu^{2+} 的摩尔分数为 4% 时,可以获得最佳的样品发光强度。将荧光材料封装在紫外和蓝光芯片上制作了 LED 器件,两种器件均发射出强的蓝绿色荧光,色坐标分别为(0.092 0,0.428 2)和(0.112 9,0.223 0)。

关键词: LED; 荧光粉; 氮氧化物; $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123305.0465

Luminescence and Encapsulation Properties of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ Doped with Divalent Europium

WANG Ling-li*, NI Hai-yong, ZHANG Qiu-hong

(The Institute of Rare Metals, Guangzhou Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

* Corresponding Author, E-mail: wll_byt@163.com

Abstract: The oxonitride blue-green phosphor $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ has been prepared by solid state reaction. The prepared $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors are characterized by X-ray powder diffraction (XRD), photoluminescence (PL), etc. The XRD results show that pure phase phosphors are obtained. The PL results demonstrate that $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ shows high efficient emission with peak at around 492 nm. The best emission can be obtained with the Eu^{2+} mole fraction of 4%. The phosphors are encapsulated on the ultraviolet and blue chips, high blue-green luminescence is obtained in both devices, and the CIE parameters are (0.092 0,0.428 2) and (0.112 9,0.223 0), respectively.

Key words: LED; phosphor; oxonitride; $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$

1 引 言

高亮度白光 LED 具有电光效率高、体积小、寿命长、电压低等优点,比白炽灯及荧光灯更符合节能环保的需求,因此被誉为 21 世纪绿色照明光

源。目前,白光 LED 主要通过蓝光芯片激发荧光材料(YAG、TGA 等)来获得^[1]。黄色荧光材料 YAG:Ce 在 450~460 nm 蓝光激发下具有较高的荧光转化效率,但 YAG:Ce 发射光谱中缺少红色成分,需要在其中加入发射深红色光的荧光粉进

收稿日期: 2012-02-11; 修订日期: 2012-03-12

基金项目: 广州有色金属研究院创新基金(2010A009); 广州有色金属研究院青年基金(2011B008); 广东省稀土发光材料重点科研基地(2008A060303001); 广东省经信委技术创新项目(20101022105)资助项目

作者简介: 王灵利(1981-),女,河南洛阳人,博士,主要从事稀土功能材料方面的研究。

E-mail: wll_byt@163.com

行改善。利用可被蓝光有效激发的红、绿荧光粉和蓝色 LED 的有机组合,具有较好的显色性能。目前,常见的绿色荧光粉有 $\text{ZnS: Cu, Al}^{[2-6]}$ 、 $(\text{Ba, Sr})_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{[7-10]}$ 等,但是硫化物的物理化学性质不稳定,热稳定性差,光衰大,硅酸盐的发光强度较低。

硅基氮化物/氮氧化物荧光材料的基质晶体多为耐热陶瓷材料,其化学键具有较高的共价性,因此该材料的化学稳定性好,发光随温度变化小。而且 SiAlON 结晶可以在很宽的范围内形成固熔体,便于调控荧光材料的激发及发射特性,与 LED 芯片进行良好的匹配^[11-13]。另外,稀土离子掺杂的氮化物/氮氧化物荧光材料可以发射出红、黄、绿等颜色的可见光且发光效率较高^[14-16],能够很好地满足 LED 芯片的要求,应用于蓝光和三基色 LED 中。

氮氧化物荧光材料介于氧化物和氮化物之间,具有较好的热稳定性和化学稳定性,同时又比较容易制备。 $\text{MSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ($M = \text{Sr, Ba}$) 的结构中包含 SiON^{3-} 四面体组成的 $(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2)^{2-}$ 层状结构,金属离子分布在层之间,且与 6 个氧原子相连,形成扭曲的三棱柱体。其中 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 属于正交晶系, P_2/m 空间群^[17-18]。近年来, $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 作为光致发光的基质被广泛研究^[19-24]。在光致激发下, $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的最强发射峰位于 492 nm。但是目前还没有关于 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 荧光材料封装性能的报道。

本文采用高温固相法合成了 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 荧光材料,研究了该荧光材料在光致激发下的发光特性。同时,将该荧光材料封装在紫外和蓝光芯片上制作了 LED 器件,测定了器件的电致发光光谱和色坐标等参数。

2 实 验

按化学计量比准确称量 BaCO_3 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 ,在玛瑙研钵中研磨 20 min,将混合均匀的原料置于氧化铝坩埚中,放入高温炉,在还原气氛下烧结 4 h,温度为 1 250 ~ 1 600 °C,烧结过程的升温及降温速率均为 5 °C/min。烧结完毕,在研钵中研磨后即得到样品。

样品物相用 Ni 过滤 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的 X 射线粉末衍射仪检测,其紫外和蓝光激发下的发光性能

用 F-7000 型荧光分光光度计测量。LED 器件的发光性能由远方 YF1000 光电综合分析系统进行测试。所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射结果

图 1 给出了 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的晶体结构图。其中, SiON^{3-} 四面体相互连接,形成 $(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2)^{2-}$ 层状结构, Ba^{2+} 分布在层状结构之间。

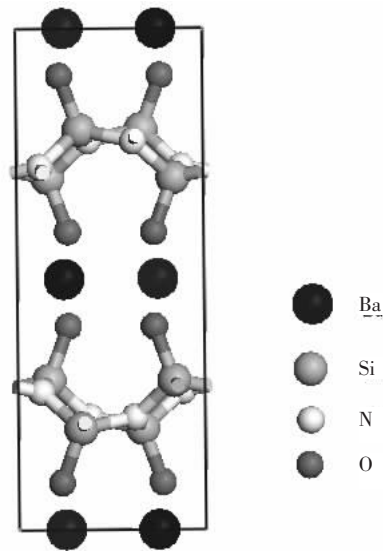


图 1 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的晶体结构图

Fig. 1 The crystal structure of $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$

图 2 给出了 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射图。该样品的衍射峰与文献[8-9]符合较好,表明合成样品均为单相。

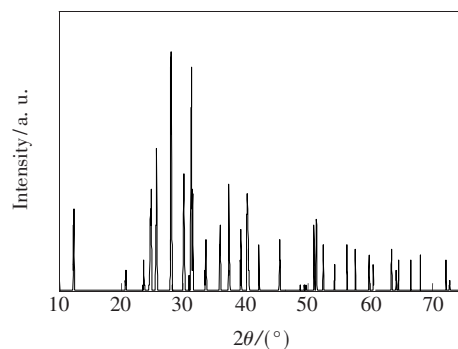


图 2 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 图

Fig. 2 The XRD pattern of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$

3.2 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱特性

图 3 给出了 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 在紫外区域的激发光谱和紫外激发下的发射光谱。 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ 在 350 ~ 480 nm 的紫外波段有一强激发带,

其峰值位于 370 nm 附近, 对应于 Eu^{2+} 的 $4f^7 (^8\text{S}_{7/2})-4f^65d$ 跃迁吸收。由图 3 的发射光谱可以看出, $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 在紫外激发下的最强发射位于 492 nm, 属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁发射。 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 属于正交晶系, Ba^{2+} 所处格位对称性较高且基质共价性较强, 因此, Eu^{2+} 掺杂以后斯托克斯位移较小, 发射出蓝绿光。

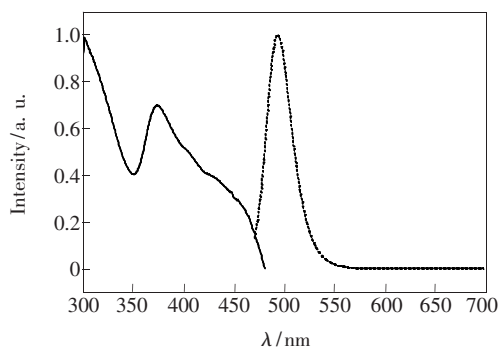


图3 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 在紫外区域的激发光谱和紫外激发下的发射光谱

Fig.3 The luminescence spectra of $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$

图 4 给出了紫外激发下, $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度随 Eu^{2+} 掺杂量的变化, 当 Eu^{2+} 的摩尔分数为 4% 时, 发光强度最大。在此之后, 随着掺杂量的增加, 发光强度反而有所降低, 这是由于 Eu^{2+} 在 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的浓度猝灭效应引起的。

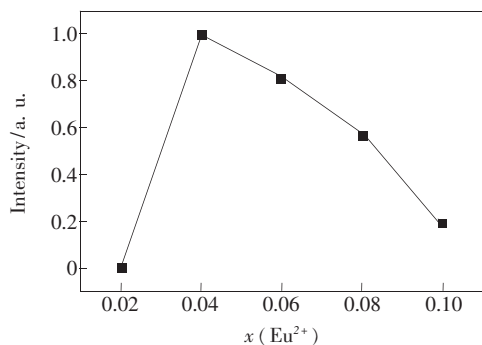


图4 紫外激发下, $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度随 Eu^{2+} 掺杂量的变化

Fig.4 Concentration dependence of relative emission intensity for $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ under UV excitation

3.3 LED 器件的电致发光性能

将 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料分别封装在 395 nm 的近紫外芯片和 460 nm 的蓝光芯片中制作了发光二极管, 在 20 mA 正向电流激发下其发光和色坐标光谱分别如图 5 和图 6 所示。从图中可以

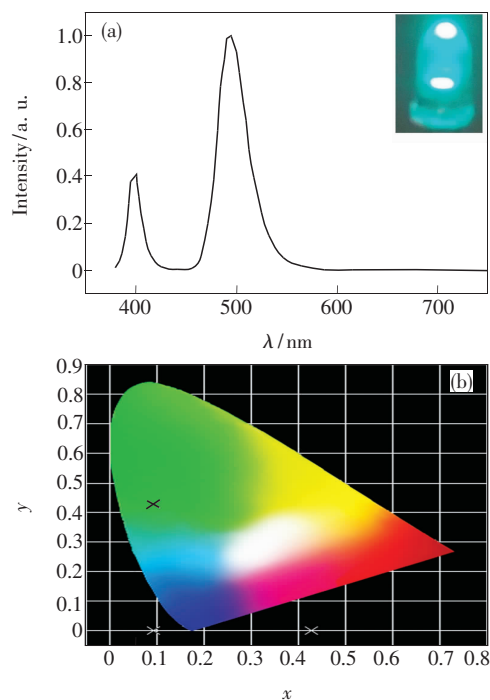


图5 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 封装在 395 nm 的紫外芯片上的发光光谱 (a) 和色坐标 (b)

Fig.5 The luminescent spectrum of $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ packaged in 395 nm UV light-emitting chip (a) with its chromaticity coordinate (b)

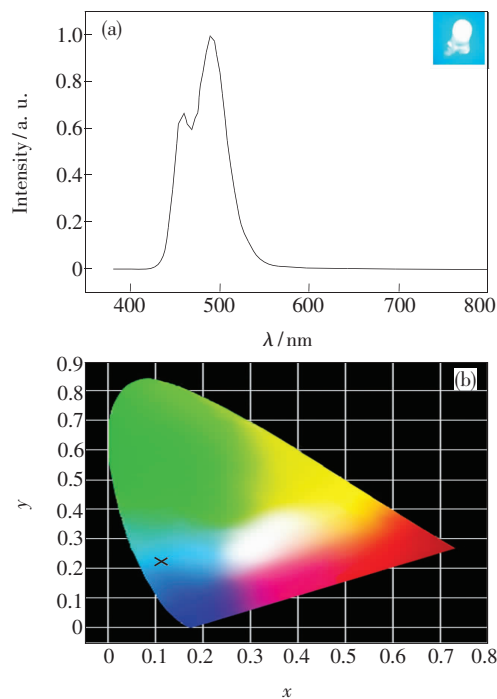


图6 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 封装在 460 nm 的蓝光芯片上的发光光谱 (a) 和色坐标 (b)

Fig.6 The luminescent spectrum of $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ packaged in 460 nm blue light-emitting chip (a) with its chromaticity coordinate (b)

看出,近紫外 395 nm 激发的 LED 器件发出强的蓝绿色荧光,色坐标为(0.092 0,0.428 2),说明 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 能够较完全地吸收芯片所发出的近紫外光,是一种可用于近紫外芯片白光 LED 的蓝绿色荧光材料。蓝光芯片 460 nm 激发的 LED 发射光为淡蓝色,色坐标为(0.112 9,0.223 0),表明 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 不能完全吸收芯片发出的蓝色光,从而导致最终器件的颜色偏蓝。

4 结 论

采用高温固相法合成了白光 LED 用蓝绿色

$\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料。发光性能测试结果表明, $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的光致发光最强发射是主峰位于 492 nm 的蓝绿色光, Eu^{2+} 的最佳摩尔分数为 4%。将荧光材料封装成 LED 器件,近紫外 LED 器件发出强的蓝绿色荧光,器件的色坐标为(0.092 0,0.428 2)。实验结果表明, $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 能够较完全地吸收芯片所发出的 395 nm 附近的近紫外光,是一种可用于近紫外芯片白光 LED 的蓝绿色荧光材料。

参 考 文 献:

- [1] Shimizu Y, Sakano K, Noguchi Y, *et al.* Light emitting device having a nitride compound semiconductor and a phosphor containing a garnet fluorescent material: US, 5998925 [P]. 1999-12-07.
- [2] Kuboniwa S, Kawai H, Hoshina T, *et al.* Cathodoluminescence saturation and decay characteristics of ZnS: Cu, Al phosphor [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, 19(9):1647-1653.
- [3] Tabei M, Shionoya S, Ohmatsu H, *et al.* Mechanism of the killer effect of iron-group ions on the green luminescence in ZnS: Cu: Al phosphors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1975, 14(2):240-247.
- [4] Qi L, Lee B I, Kim J M, *et al.* Synthesis and characterization of ZnS: Cu, Al phosphor prepared by a chemical solution method [J]. *J. Lumin.*, 2003, 104(4):261-266.
- [5] Tabei M, Shionoya S. Mechanism of infrared stimulation and quenching in ZnS: Cu, Al phosphors [J]. *J. Lumin.*, 1977, 15(2):201-215.
- [6] Chen Y Y, Duh J G, Chiou B S, *et al.* Luminescent mechanisms of ZnS: Cu: Cl and ZnS: Cu: Al phosphors [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 392(1):50-55.
- [7] Liu Hongli, He Dawei, Shen Fang, *et al.* Optical properties of blue-emitting $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ thin-films for inorganic EL display [J]. *J. Rare Earths*, 2006, 24(1):121-124.
- [8] Kim J S, Park Y H, Choi J C, *et al.* Optical and structural properties of Eu^{2+} -doped $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(9):135-137.
- [9] Park K, Choi N, Kim J. Temperature and excitation power-resistant white-light emission of the T-phase $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. *Solid State Commun.*, 2010, 150(7):329-332.
- [10] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, *et al.* Emission color variation of $M_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors for light-emitting diode [J]. *Solid State Commun.*, 2005, 133(3):187-190.
- [11] Höpfe H A, Lutz H, Morys P, *et al.* Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, 61(12):2001-2006.
- [12] 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.
- [13] Zhang Q H, Wang J, Ye C W, *et al.* Structure, composition, morphology, photoluminescence and cathodoluminescence properties of ZnGeN_2 and $\text{ZnGeN}_2:\text{Mn}^{2+}$ for field emission displays [J]. *Acta Mater.*, 2010, 58(20):6728-6735.
- [14] Jiao Xuechen, Hao Zhendong, Zhang Xia, *et al.* Fabrication and optical properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1139-1142 (in Chinese).
- [15] Toquin R L, Cheetham A K. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 423(4-6):352-356.
- [16] Sakuma K, Hiroaki N, Xie R J, *et al.* Luminescence properties of $(\text{Ca}, \text{Y})-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ phosphors [J]. *Mater. Lett.*,

- 2007, 61(2):547-550.
- [17] Oeckler O, Stadler F, Rosenthal T, *et al.* Real structure of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ [J]. *Solid-State Sci.*, 2007, 9(2):205-212.
- [18] Kechele J A, Oeckler O, Stadler F, *et al.* Structure elucidation of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ——A host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor-converted(pc)-LEDs [J]. *Solid-State Sci.*, 2009, 11(2):537-543.
- [19] Bachmann V, Jüstel 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.
- [20] 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.
- [21] Zhang M, Wang J, Zhang Z, *et al.* A tunable green alkaline-earth silicon-oxynitride solid solution $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ and its application in LED [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, 93:829-835.
- [22] Zhang M, Li B H, Wang J, *et al.* The temperature dependent luminescence properties of $\text{BaAl}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x:\text{Eu}^{2+}$ and its application in yellowish green light emitting diode [J]. *J. Mater. Res.*, 2009, 24(8):2589-2595.
- [23] Wang Lingli, Ni Haiyong, Zhang Qihong, *et al.* The luminescence properties of new FED phosphor $M\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(6):561-564 (in Chinese).
- [24] Yun B G, Miyamoto Y, Yamamoto H, Luminescence properties of $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, 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. The Electrochem. Soc.*, 2007, 154(10):J320-J325.

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等20余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价40元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号: CN 22-1259/04

国际标准刊号: ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN): YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址: www.yjxs.com