

文章编号: 1000-7032(2016)01-0001-06

SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ 红色荧光粉的制备与发光特性

杨志平^{1*}, 方恒九², 李旋旋³, 冉争瑞², 王天洋¹

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002;

2. 河北大学 电子与信息工程学院, 河北 保定 071002; 3. 河北利福光电技术有限公司, 河北 保定 071002)

摘要: 使用高温固相法于还原气氛中合成了 SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ 荧光粉并研究了其晶体结构和发光性质。样品均可以被蓝光或紫外光有效激发发射红光。XRD 和 SEM 图谱显示合成了单相 SrLiAl₃N₄。粉体的激发光谱在 200~600 nm 波长范围内呈现出双峰宽带激发带, 在 267 nm、474 nm 处分别有一个激发峰。发射光谱仅有一个宽带发射峰, 峰值在 654 nm 处, 属于 Eu²⁺ 离子的 5d→4f 特征跃迁。荧光粉发光强度与 Eu²⁺ 离子掺杂摩尔分数之间的关系表明: 随着 Eu²⁺ 离子掺杂摩尔分数的增加, 粉体发光强度先上升后下降, 最佳掺杂摩尔分数为 0.4%, 继续增大 Eu²⁺ 离子的掺杂量会发生浓度猝灭现象。所准备的 SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ 荧光粉具有较好的热稳定性和较高的量子效率。

关键词: 高温固相法; 荧光粉; 红光; Eu²⁺

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20163701.0001

Synthesis and Luminescence Properties of SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ Red Phosphor

YANG Zhi-ping^{1*}, FANG Heng-jiu², LI Xuan-xuan³, RAN Zheng-ru², WANG Tian-yang¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China;

3. Hebei Ledphor Optoelectronics Technology Co., Ltd., Baoding 071002, China)

* Corresponding Author, E-mail: yangzp57@163.com

Abstract: SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ red-emitting phosphors were prepared in reducing atmosphere by high temperature solid-state reaction which could be effectively excited by ultraviolet and blue light. Luminescence properties and crystal structure of the phosphors were investigated. X-ray diffraction patterns and scanning electron microscopy image show that the sample is a pure phase of SrLiAl₃N₄. In the excitation spectrum (from 200 to 600 nm), there are two wide bands and peaks at 267 nm and 474 nm. The emission spectrum shows a wide band with a peak at 654 nm corresponding to the 5d→4f transition of Eu²⁺. The effect of the doping concentration of Eu²⁺ was investigated. The result shows that the luminescent intensity firstly increases and then decreases with the increasing of Eu²⁺ mole fraction, and the best doping mole fraction of Eu²⁺ is 0.4%. The concentration quenching will occur if Eu²⁺ continue to be doped. The phosphors have good thermal quenching properties and quantum efficiency.

Key words: high temperature solid-state reaction; phosphor; red; Eu²⁺

收稿日期: 2015-10-16; 修订日期: 2015-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(50902042); 河北省自然科学基金(F2009-000217)资助项目

1 引 言

20 世纪末期,蓝光 LED 和长波紫外激光二极管技术上的突破强力促进了白色发光二极管 (White light-emitting diode, WLED) 在照明领域的发展进程。相比于白炽灯泡、荧光灯和高强度气体放电灯等传统光源,白光 LED 在光输出效率、抗震耐用、使用寿命等方面的优势非常明显,有望取而代之成为新一代的绿色照明光源^[1-4]。白光可由一种或多种荧光粉与 LED 芯片组合形成。目前,产业化的白光 LED 制作原理一是采用蓝光 LED 芯片与可被蓝光有效激发的黄色荧光粉组合形成白光,其缺点是缺少红色成分导致产生的白光显色指数较低、色温较高;二是使用紫外光 LED 或紫外激光二极管 (LD) 芯片与红、绿、蓝三基色荧光粉组合,这种白光具有较高的量子效率,显色指数明显上升。可见红色荧光粉有助于提高光效和改善显色性,因此研制高效能的红色荧光粉成为人们的迫切需要^[5-6]。

最近有文献报道: SrLiAl₃N₄: Eu²⁺ 荧光粉使用 LiAlH₄、SrH₂ 等原料采用高温固相法 (1 000 °C) 得到,所用原料对人体有害且反应物易爆^[7]。本实验应用新的试剂及工艺合成了红色荧光粉 SrLiAl₃N₄: Eu²⁺, 对其晶体结构、发光特性以及激活剂离子的浓度猝灭机理进行了讨论。

2 实 验

2.1 样品制备

所用原料为 Li₃N (A. R.)、Sr₃N₂ (A. R.)、AlN (A. R.) 和高纯 Eu₂O₃ (99.99%)。按实验设计的化学式称取以上原料,于刚玉研钵中研磨 20 min,使原料充分混合后放于钼坩埚内,以上操作均在手套箱内完成。采用高温固相反应,于氮气还原气氛中 900 °C 下烧结 8 h,合成不同 Eu²⁺ 离子掺杂摩尔分数的 Sr_{1-x}LiAl₃N₄: xEu²⁺ (x = 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%, 0.8%, 1%) 系列样品。

2.2 样品表征

使用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测定样品的 X 射线粉末衍射图,辐射源为 Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)。使用荧光分光光度计 (RF540 Shimadzu) 测定样品的激发谱,配备 150 W 氙灯作为激励源。使用美

国 SPEX-1404 双光栅光谱仪 (0.01 nm, 400 ~ 800 nm) 测定样品的发射谱。使用软件 CIE1931 测算样品的色坐标。使用激光粒度分析仪测量样品的粒度分布。所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 SrLiAl₃N₄: Eu²⁺ 的晶体结构

图 1 是采用高温固相法合成的 Sr_{0.996}LiAl₃N₄: 0.4% Eu²⁺ 粉体的 XRD 衍射图谱。与文献[7] 中计算所得 SrLiAl₃N₄ 粉体的 XRD 图对比可知,样品的衍射峰值与计算值相近,说明合成了单相 SrLiAl₃N₄ 结构。SrLiAl₃N₄ 属于三斜晶系^[6],晶胞参数为 $a = 0.586\ 631\ (12)\ \text{nm}$, $b = 0.751\ 099\ (15)\ \text{nm}$, $c = 0.996\ 545\ (17)\ \text{nm}$, $\alpha = 83.602\ 8\ (12)^\circ$, $\beta = 76.772\ 0\ (13)^\circ$, $\gamma = 79.565\ 0\ (14)^\circ$ 。图 2 为实验所得样品的 SEM 照片,从图中可以看出,合成的荧光粉样品颗粒分布比较均匀,形状为近球体和长方体,说明样品颗粒适合用于白光 LED 封装。

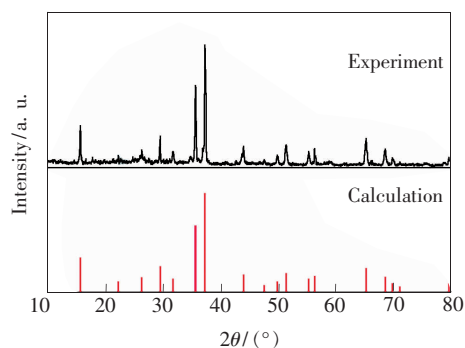


图 1 样品 Sr_{0.996}LiAl₃N₄: 0.4% Eu²⁺ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Sr_{0.996}LiAl₃N₄: 0.4% Eu²⁺

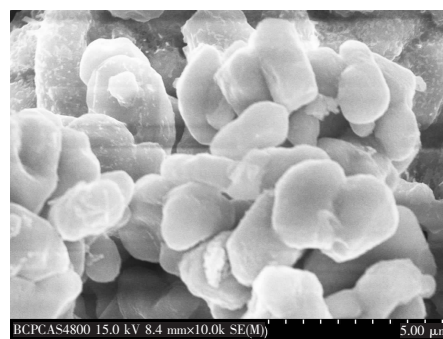


图 2 样品 Sr_{0.996}LiAl₃N₄: 0.4% Eu²⁺ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of Sr_{0.996}LiAl₃N₄: 0.4% Eu²⁺ sample

图 3 和表 1 分别为使用激光粒度分析仪分析出的粒度分布图和分布表。图 3 中线条 a 为每一

个级数的相对含量即微分分布, 累积分布线条 b 表示小于某一级数颗粒的总含量。由图可知, 粒径在 4 ~ 30 μm 范围内的微分分布可近似看作正态分布, 且最大含量的粒径分布在 14.63 μm 处, 粒径在 21.83 μm 以下的粒子可以达到 90%。

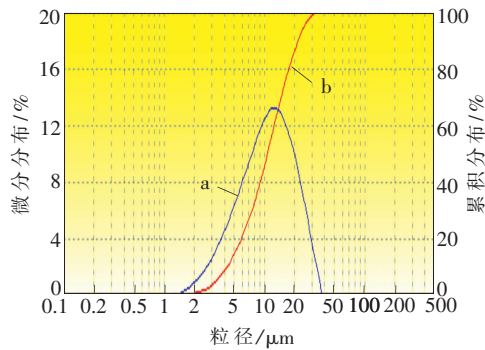


图 3 样品 $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ 的粒度分布图

Fig. 3 Size distribution of $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ sample

表 1 样品 $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ 的粒径分布

Tab. 1 Size distribution of $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ sample

粒径/ μm	微分分布	累积分布
1.21	0.00	0.00
1.49	0.10	0.10
1.83	0.39	0.49
2.26	0.95	1.44
2.78	1.57	3.01
3.42	2.77	5.78
4.21	4.24	10.02
5.18	5.85	15.87
6.37	7.48	23.35
7.85	9.29	32.64
9.66	11.11	43.75
11.89	12.91	56.66
14.63	13.16	69.82
18.01	11.45	81.27
22.17	9.40	90.68
27.28	6.04	96.71
33.58	2.69	99.40
41.34	0.60	100.00

3.2 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的光谱分析

图 4(a) 是监测样品 $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ 在 654 nm 处的发射峰得到的激发光谱 (200 ~ 600 nm)。光谱出现两个激发峰, 说明可以被紫外光或蓝光有效激发。最强峰位于 267 nm 处, 对应于

Eu^{2+} 离子的 4f \rightarrow 5d 特征跃迁。图 4(b) 是样品在 267 nm 紫外光激发下的发射光谱。光谱在 654 nm 处只出现一个发射峰, 表明掺入样品中的 Eu^{3+} 离子被充分还原, 得到的 Eu^{2+} 离子所处晶体场环境完全相同。发射光谱呈现出宽带发射, 半峰全宽为 52.3 nm, 归属于 Eu^{2+} 离子的 4f 6 5d $^1 \rightarrow$ 4f 7 允许电偶极跃迁发射。 Eu^{2+} 离子的 5d 能级裸露在最外层, 对晶体场环境的变化非常敏感, 极易与晶格发生强烈耦合作用, 促使 5d 能级以不同的方式分裂, 形成宽带吸收和宽带发射^[8]。

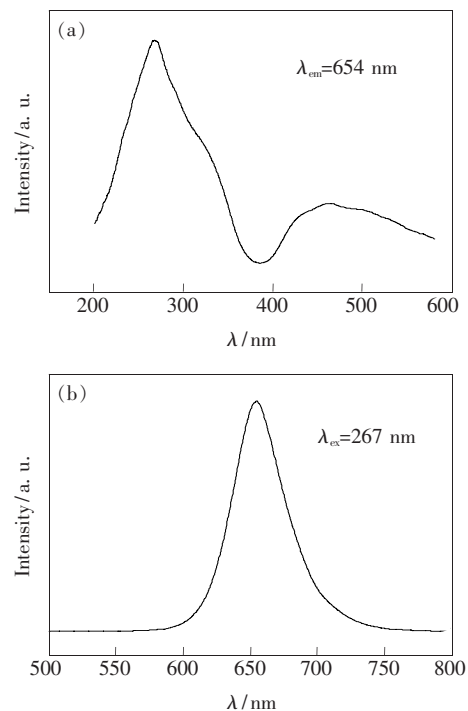


图 4 样品 $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 4 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Sr}_{0.996}\text{LiAl}_3\text{N}_4:0.4\% \text{Eu}^{2+}$ phosphor

3.3 Eu^{2+} 离子浓度猝灭过程

激活剂离子的掺杂浓度, 即发光中心的多少直接导致荧光粉的发光强度变化^[9], 因此影响 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉发光强度的主要因素是激活剂 Eu^{2+} 离子的掺入量。实验中, 我们在相同条件下制备了不同 Eu^{2+} 摩尔分数 ($\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$, $x = 0.05\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 0.6\%, 0.8\%, 1\%$) 的多组样品。图 5 为样品发光强度受 Eu^{2+} 离子掺杂摩尔分数影响的变化曲线。随着 Eu^{2+} 离子掺杂摩尔分数 x 的增加, $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 样品的发光强度先升高后降

低。当 $x = 0.4\%$ 时,发光强度达到最大值,而后发生浓度猝灭。分析可得:当基质中激活剂离子的掺入量较小即发光中心较少时,发光较弱;当离子浓度达到最大临界值后,离子间的相互作用增强,更多的非辐射跃迁发生,发光逐渐减弱。

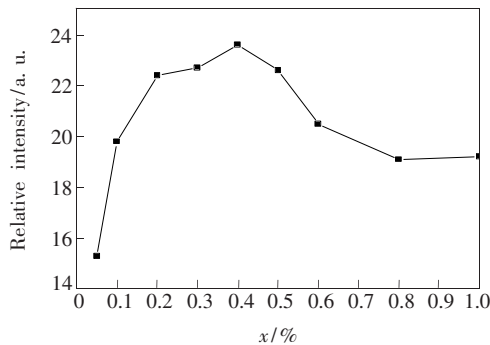


图 5 Eu^{2+} 掺杂摩尔分数对 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 发射光强度的影响

Fig. 5 Effect of Eu^{2+} mole fraction on the luminescence intensity of $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ phosphors

3.4 浓度猝灭机理分析

图 6 为 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 的 $\lg(I/x) - \lg x$ 的关系曲线。依据 Dexter^[10] 理论:非导电性无机材料中,激活剂离子浓度猝灭现象与电多极的相互作用有关,即样品在较弱吸收光激发时,如果激活剂离子的掺入量足够大,那么发光强度与离子掺入量的关系满足公式(1):

$$\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x, \quad (1)$$

其中, x 为激活剂离子掺入量, I 为样品发光强度, c 为常数。浓度猝灭机理有电偶极-电偶极 (d-d) 相互作用、电偶极-电四极 (d-q) 相互作用和电四极-电四极 (q-q) 相互作用 3 种, 分别对应 $\theta = 6, 8,$

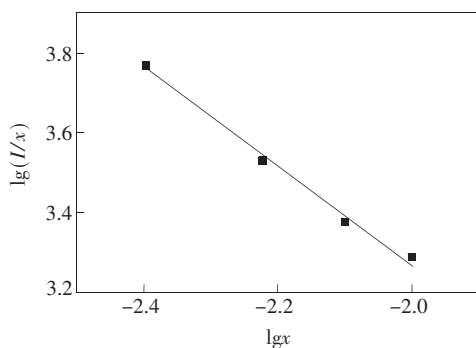


图 6 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 中的 Eu^{2+} 的 $\lg(I/x) - \lg x$ 的关系曲线

Fig. 6 $\lg(I/x) - \lg x$ of Eu^{2+} in $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ phosphors

10。我们用 267 nm 紫外光激发样品,测定了 Eu^{2+} 在 654 nm 处的发射强度,将 $x > 0.4\%$ 的不同样品的发射光谱积分强度分别代入公式(1)中计算,得到粉体猝灭部分的 $\lg(I/x) - \lg x$ 的关系曲线,如图 6 所示。根据该曲线可以得到粉体猝灭部分的直线斜率 $-(\theta/3) = -1.23721$,取 $\theta \approx 6$,由此看出激活剂离子的自身浓度猝灭机理属于 d-d 相互作用。

3.5 色坐标分析

使用软件 CIE1931 计算 Eu^{2+} 离子掺杂摩尔分数分别为 0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.8%、1% 时的 9 个样品色坐标。表 2 为在 267 nm 激发下的样品 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 对应的色坐标,图 7 显示了样品 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 在色品图上的位置。可以看出:激活剂 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的变化可以改变样品在 CIE 图上的色坐标位置,但是不同掺杂浓度样品的色坐标都位于红色区域。

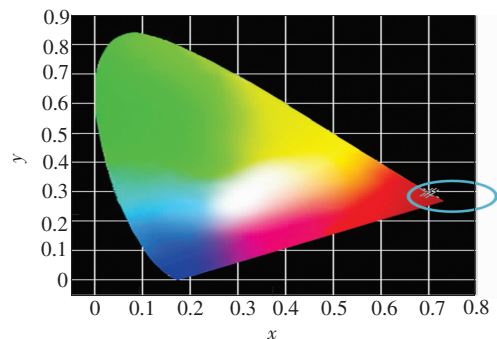


图 7 样品 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 的 CIE 色品图

Fig. 7 CIE of $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$

表 2 样品 $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ 的色坐标

Tab. 2 Color coordinates of $\text{Sr}_{1-x}\text{LiAl}_3\text{N}_4:x\text{Eu}^{2+}$ samples

Eu^{2+} mole fraction/%	x	y
1.00	0.711 1	0.288 5
0.80	0.710 3	0.289 5
0.60	0.709 0	0.290 8
0.50	0.707 3	0.291 7
0.40	0.707 2	0.292 6
0.30	0.706 8	0.293 0
0.20	0.707 4	0.292 4
0.10	0.702 8	0.296 9
0.05	0.694 0	0.298 5

3.6 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的热猝灭性能和量子效率
荧光粉的热稳定性是影响高功率 LED 商业

化的重要因素。图8为样品在不同温度下的发射光谱。由图可以看出:在温度从室温(25℃)逐渐升高到300℃过程中,样品的发射强度没有出现下降现象,说明样品有较好的热稳定性。温度的升高导致晶格常数发生膨胀,使得晶体场强度逐渐减弱,发射峰出现稍许蓝移^[11]。荧光粉量子效率直接影响着白光LED的光效,可以通过公式(2)计算得出:

$$\eta_{QE} = \int L_S / \int E_R - \int E_S, \quad (2)$$

其中, L_S 为样品的发射光谱, E_S 表示样品的激发光谱, E_R 为没有放入样品时积分球的激发光谱。实

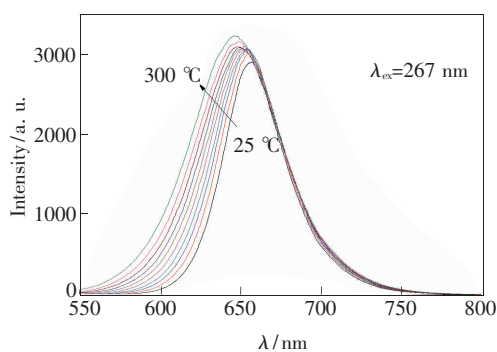


图8 样品 SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ 在不同温度时的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of SrLiAl₃N₄:Eu²⁺ at different temperature

参 考 文 献:

- [1] YAM F K, HASSAN Z. Innovative advances in LED technology [J]. *Microelectron. J.*, 2005, 136(2):129-132.
- [2] 周青超, 柏泽龙, 鲁路, 等. 白光LED远程荧光粉技术研究进展与展望 [J]. *中国光学*, 2015, 8(3):313-328.
ZHOU Q C, BAI Z L, LU L, et al.. Remote phosphor technology for white LED applications: advances and prospects [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(3):313-328. (in Chinese)
- [3] SCHLOTTER P, SCHMIDT R, SCHNEIDER J. Luminescence conversion of blue light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. A*, 1997, 64(4):417-418.
- [4] HU Y S, ZHUANG W D, HE H Q, et al.. High temperature stability of Eu²⁺-activated nitride red phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2014, 32(1):12-16.
- [5] YANG Z P, MA S Y, YU H W, et al.. Luminescence studies of Ba_{1-x}Mg_{2-y}(PO₄)₂:xEu²⁺,yMn²⁺ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 50(9):76-81.
- [6] 杨志平, 梁晓双, 赵引红, 等. 橙红色荧光粉 Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂:Sm³⁺ 的制备及发光性能表征 [J]. *光子学报*, 2014, 43(3):0316002-1-6.
YANG Z P, LIANG X S, ZHAO Y H, et al.. Preparation and luminescence properties of reddish-orange phosphors Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂:Sm³⁺ [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2014, 43(3):0316002-1-6.
- [7] PUST P, WEILER V, HECHT C, et al.. Narrow-band red-emitting Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 18(9):891-896.
- [8] SOHN K S, LEE S, XIE R J, et al.. Rate-equation model for energy transfer between activators at different crystallographic sites in Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(21):3427-3429.
- [9] PIAO X, HORIKAWA T, HANZAWA H, et al.. Preparation of (Sr_{1-x}Ca_x)₂Si₅N₈/Eu²⁺ solid solutions and their lumi-

验采用 Horiba FL-4600 型光谱仪测量了 Sr_{1-x}LiAl₃N₄:xEu²⁺ 样品的量子效率。在 267 nm 的紫外光激发下,样品的量子效率为 39.83%。

4 结 论

使用高温固相法制备了 Sr_{1-x}LiAl₃N₄:xEu²⁺ ($x = 0.05\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 0.6\%, 0.8\%, 1\%$) 系列红色荧光粉样品。研究了粉体光谱性质以及激活剂 Eu²⁺ 离子掺入量与粉体发光强度之间的关系。样品的激发光谱(200~600 nm)有两个激发峰,分别位于 267 nm 和 474 nm 处,归属于 Eu²⁺ 离子的 4f→5d 跃迁。当被 267 nm 波长的紫外光和 474 nm 波长的蓝光激发时,荧光粉均有较强红光发射,发射谱峰值位于 654 nm 处,属于 Eu²⁺ 离子的 4f⁶5d¹→4f⁷ 允许电偶极跃迁。当激活剂 Eu²⁺ 离子的掺杂摩尔分数为 0.4% 时,荧光粉的发光强度达到最大;掺杂浓度继续增加,出现浓度猝灭现象,猝灭机理为 d-d 相互作用。CIE 色品图显示, Sr_{1-x}LiAl₃N₄:xEu²⁺ 系列样品均位于红色区域。Sr_{1-x}LiAl₃N₄:xEu²⁺ 粉体具有较好的热稳定性和量子效率,有望成为新一代的商用红色荧光粉材料。

- nescence properties [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(12):H232-H235.
- [10] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *Chem. Phys.*, 1953, 21(5):836-850.
- [11] 陈磊, 刘荣辉, 庄卫东, 等. Eu^{2+} 浓度对 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 红粉热猝灭机制的影响 [J]. *发光学报*, 2015, 36(4):372-376.
- CHEN L, LIU R H, ZHUANG W D, *et al.*. Effect of Eu^{2+} concentration on the thermal quenching mechanism of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(4):372-376. (in Chinese)



杨志平(1957 -),男,河北石家庄人,研究员,1982年于河北大学获得学士学位,主要从事发光材料与光信息材料的研究。

E-mail: yangzp57@163.com