



氮化物荧光粉的前世今生：材料探索和应用的新启示

解荣军，李淑星

引用本文：

解荣军，李淑星. 氮化物荧光粉的前世今生：材料探索和应用的新启示[J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 646–650.

XIE Rong-jun, LI Shu-xing. Past and Present of Nitride Phosphors: New Inspirations on Materials Discovery and Applications[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(6): 646–650.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204106.0646>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ca_xSi合金前驱物常压氮化制备Ca_{1-x}AlSiN₃:xEu²⁺红色荧光粉及发光性能研究](#)

Preparation and Luminescence Properties of Ca_{1-x}AlSiN₃:xEu²⁺ Red Phosphors by Atmospheric Nitriding Method with Ca_xSi Alloy Precursors

发光学报. 2017, 38(10): 1295–1301 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173810.1295>

[大失配、强极化第三代半导体材料体系生长动力学和载流子调控规律](#)

Growth Dynamics and Carrier Control of The Third Generation Semiconductor with Large Mismatch and Strong Polarization

发光学报. 2016, 37(11): 1305–1309 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163711.1305>

[制备红色硅氮化物发光材料的专利综述](#)

Patent Review on Synthesis of Red-M₂Si₅N₈ (M =Ca, Sr, Ba) Phosphors

发光学报. 2015, 36(2): 135–140 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153602.0135>

[CaS : Eu,Sm荧光粉表面二氧化硅包覆对其光激励发光特性的影响](#)

Effects of Silica-encapsulated CaS : Eu,Sm Phosphors on Optically Stimulated Luminescence Properties

发光学报. 2013, 34(5): 547–553 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0547>

[碱金属离子对稀土掺杂氟化物上转换荧光的影响](#)

Effects of Alkali Metal Ions on Upconversion of Rare Earth Doped Fluorides

发光学报. 2019, 40(1): 1–8 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194001.0001>

文章编号: 1000-7032(2020)06-0646-05

氮化物荧光粉的前世今生:材料探索和应用的新启示

解荣军*, 李淑星

(厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 氮化物荧光粉脱胎于氮化物结构陶瓷, 凭借其结构的丰富性和配位环境的特异性华丽转身, 成为具有优异发光性能和超高稳定性的重要光转换材料, 并为半导体照明与显示技术的发展建功立业。本文首先回顾了经典氮化物荧光粉的发展历程, 继而思考了它带来的启示, 即新材料的研究开发需摒弃传统思维模式, 立足于产业需求, 强化产学研合作。

关键词: 稀土发光材料; 氮化物荧光粉; 固态照明

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204106.0646

Past and Present of Nitride Phosphors: New Inspirations on Materials Discovery and Applications

XIE Rong-jun*, LI Shu-xing

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

* Corresponding Author, E-mail: rjxie@xmu.edu.cn

Abstract: Nitride phosphors are born out of structural ceramics, and have beautifully turned into important down-conversion luminescent materials owing to their diversity in structure and specificity in local coordination. They are contributing significantly to advances in semiconductor lighting and display technologies. This article first briefly overviews the discovery of some classic nitride phosphors, and then highlights the inspiration it brings. That is to say, the traditional mode of thinking must be abandoned when conducting the research and development of new materials, but the R&D must rely on industrial needs and be strengthened by tight cooperation between industry and research units.

Key words: luminescent materials; nitride phosphors; solid state lighting

1 引 言

氮化物荧光粉被认为是稀土发光材料中的一匹“黑马”, 在半导体照明与显示技术发展的历程中占据了举足轻重甚至不可或缺的地位。众所周知, 氮化物荧光粉的出现得益于白光LED技术的快速发展和广泛应用, 后者对下转

换发光材料提出了一些新的综合性能要求, 诸如可被蓝光激发、特定发光波长、高量子效率以及高可靠性等。而现有材料体系的绝大多数荧光粉仅满足其中某些条件, 难以成为真正实用的发光材料。氮化物陶瓷具有优异的热力学性能, 耐高温、腐蚀和辐照, 广泛用于陶瓷发动机的涡轮叶片、轴承球、切削刀具等。氮化物具备

收稿日期: 2020-05-06; 修订日期: 2020-05-18

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(51832005); 国家自然科学基金青年基金(51802274)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51832005, 51802274)

耐恶劣环境作用的能力源自于其具有致密的三维空间网络结构、化学共价键性强、结构刚性大等结构特点,这些结构特点也成就了氮化物荧光粉成为最适合白光 LED 的发光材料之一。

笔者有幸亲历了几款重要氮化物荧光粉(如绿色 β -SiAlON: Eu^{2+} 和 γ -AlON: Mn^{2+} 、橙色 Ca- α -SiAlON: Eu^{2+} 和 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$: Ce^{3+} 以及红色 CaAl-SiN₃: Eu^{2+}) 的发现、研制和产业化,深刻体会到产学研的必要性以及以产业需求为牵引设置课题的重要性。本文将根据时间轴简述几款经典氮化物荧光粉的发明史,并从中总结几点启示。

2 经典氮化物荧光粉的发明史

氮化物荧光粉研究的萌芽始于1998年,荷兰埃因霍温理工大学 Metselaar 教授课题组首先报道了 Ce^{3+} 掺杂 Y—Si—O—N 体系,发现 Ce^{3+} 的发光光谱随着 O/N 比例的增大而红移^[1]。2000年,日本东北大学的上田恭太博士和德国慕尼黑大学的 Schnick 教授分别报道了 Eu^{3+} 在 LaSi_3N_5 以及 Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的红色发光^[2-3]。虽然这些研究报道均未提及这类材料的具体应用,但开启了人们对氮化物荧光粉的研究活动。笔者于1998年9月师从日本国立无机材质研究所(现日本国立材料研究所)的三友護先生(全球研究 SiAlON 陶瓷材料的先驱之一)开展氮化物陶瓷的超塑性研究。自2000年10月开始,三友先生安排笔者做 SiAlON 发光的研究课题,并牵线笔者和上田博士交流。有关 α -SiAlON 陶瓷发光性能的结果笔者于2001年在日本千叶县馆山召开的氮化物陶瓷国际会议上进行了首次报告,并于2002年发表在美国陶瓷学会杂志^[4]。笔者结束德国洪堡的研究后,受三友先生邀请于2003年4月正式加盟日本国立材料研究所,并和广崎尚登博士一起开展氮化物发光材料研究。那时,三友先生已经退休,上田博士从康奈尔大学访问一年后应聘日本产综研的徐超男课题组职员未果,去了东京工科大学的山元明教授那里做临时教员。2003年,笔者全力开发有望取代 YAG: Ce^{3+} 的黄色 Ca- α -SiAlON: Eu^{2+} , 实验结果在日本应用物理学会发表后引起了日本藤仓、松下和夏普等公司的关注。藤仓公司第一个派人员与笔者所在的课题组进行产学研合作,共同开发 Ca- α -SiAlON: Eu^{2+} 在白光 LED 的应用,并发表了首款暖白光 LED 以及全光

谱 LED^[5-6]。上田博士每周来笔者所在的课题组,利用气压炉进行荧光粉的合成实验,也一起去图书馆查一些氮化物的资料。2005年的一天,上田博士兴奋地告诉广崎博士和笔者,他合成出了红色的 CaAlSiN₃: Eu^{2+} (CASN) 荧光粉,解决了 LED 产业界缺乏稳定性红粉的问题^[7]。也因为这个发明,上田博士后来加盟日本三菱化学,专利发明收入和薪水颇丰。与此同时,在 Hintzen 教授指导下,李远强博士(后来成了笔者的博士后,又被笔者推荐到美国 Sarnoff 公司就职)也发表了有关红色 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} 和绿色 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 荧光粉^[8-9]。红色氮化荧光粉的发现在 LED 产业界引起了轰动,也宣告了硫化物荧光粉时代的结束。

2005年,广崎博士和笔者发明了窄带 β -SiAlON: Eu^{2+} 绿色荧光粉^[10],再次引起轰动,日本夏普、日本三菱化学、日本电气化学、日本昭和电工、韩国三星和韩国 LG 等世界级公司纷纷加入合作研究的行列。2009年,笔者和夏普合作,利用 CaAl-SiN₃: Eu^{2+} 和 β -SiAlON: Eu^{2+} 组合首次开发了三波段宽色域 LED 液晶背光源,应用到夏普系列电视机中^[11]。CaAlSiN₃: Eu^{2+} 和 β -SiAlON: Eu^{2+} 的红绿组合不仅解决了普通照明用白光 LED 显色性较低以及白光 LED 背光源色域较窄的问题,而且也极大地提高了光源的可靠性,成为流行的“黄金搭档”,惠及并推动了 LED 产业的发展。2007年,广崎博士和笔者再次发明了可用于全彩 FED 的蓝色 AlN: Eu^{2+} , 并与日本双叶电子公司联合开发了 FED 器件^[12]。2008年,笔者报道了发射峰更窄的 Mn^{2+} 掺杂 γ -AlON 绿色荧光粉,该款荧光粉沉默了近9年后于2017年被夏普公司开发应用于超高清 8K 液晶电视,实现了 85%~90% BT. 2020 色域^[13-14]。2017年, Schnick 教授以 UCr_4C_4 为结构模型,设计并发现了超窄带的 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]$: Eu^{2+} (SLA) 红色荧光粉,再一次在 LED 产业界引起了轰动^[15]。

自2007年以后,除了前述的几个课题组外,韩国国立顺天堂大学的 Kee-Sun Sohn 教授、中国台湾大学的刘如熹教授以及日本东芝、日本三菱化学、日本松下、日本宇部、德国欧司朗等企业也加入研究氮化物荧光粉的行列。直至今日,虽然已报道了大量的氮化物荧光粉,但真正能达到实用化水平、走向产业化的仍旧是日本国立材料研究所开发的几款,未免有些遗憾。

3 研制氮化物荧光粉所带来的启示

氮化物荧光粉的横空出世,以及它对稀土发光材料研究和 LED 产业的积极作用和效应,给我们带来了一些启示,总结如下。

启示一,为更深入地理解发光机理、掌握材料的构效关系提供了极好的素材。在传统的发光材料设计中,人们往往会习惯地考虑和选择具有合适晶体学格位的化合物作为发光材料的基质。然而,在 β -SiAlON 和 AlN 的晶体结构中并不存在可被掺杂离子占据的传统晶体学格位,甚至在经典的氮化物陶瓷有关论文中都一直认为金属元素难以固溶于 β -SiAlON。如果仍从陈旧的思维角度考察这两种材料,就会错过发现这些具有优异发光性能、且可实用化的荧光粉的机会。

每每笔者及同事在各种会议上介绍 β -SiAlON:Eu²⁺ 和 AlN:Eu²⁺ 时,参会者自然而然地会提出疑问:掺杂离子位于何处? 其配位环境如何? 又如何影响其发光性质? 以 β -SiAlON:Eu²⁺ 为例,借助于 HRETM-HAADF 分析技术可直接观察到 Eu²⁺ 位于 β -SiAlON 结构中沿 z 轴方向的孔道内,与 6 个(O,N)阴离子等距离配位结合,对称性高^[16]。计算模拟也证实了这一结果^[17]。这也解释了为何 β -SiAlON:Eu²⁺ 具有窄带发射的原因。随着晶格中氧含量的减少, β -SiAlON:Eu²⁺ 的光谱并未红移而是蓝移,其半高宽进一步收窄;同时,其光谱在低温下出现有趣的精细结构和零声子线,实属罕见。研究发现,氧含量的减少提高了结构的有序化,使发射峰变窄;另外,激发光谱的精细结构来自于⁷F_J各个能级,说明 Eu²⁺ 的 5d 激发态更接近于 4f 轨道^[18]。

启示二,为探索和发现新型发光材料、建立新的研究方法提供了强大的动力。氮化物荧光粉的优异发光性能及迅速产业化引起了学术界和产业界的共同关注。由于发光材料界缺乏对氮化物材料的深刻认识(比如,都认为氮化物荧光粉的合成需要高温高压),虽有开发新材料的迫切需求,但又束手无策。显然,采用传统的“试错法”无疑难以满足产业界的急切期待,这为发展材料探索的新方法提供了难得的动力和机会。

笔者及同事开发了以解析微小粉末单晶的晶体结构和发光性能的单颗粒诊断法,三年间

从随机合成的粉末中筛选和发现了 50 余种新物质和新型氮化物荧光粉^[19]。Sohn 教授基于固态组合化学并结合启发式优化策略发现了数种氮化物荧光粉^[20]。Schnick 教授则采用单晶生长法并结合其强大的结晶化学背景,开发了一系列新型氮化物发光材料^[21]。同时,他以 UC₄C₄ 为模型结构也开发出具有新奇发光性能的氮化物荧光粉^[15,22]。美国加州大学圣地亚哥分校的 Ong 教授和笔者合作,基于高通量计算发现了超宽带发射的 Eu²⁺ 掺杂氮化物荧光粉(Sr₂AlSi₂O₆N:Eu²⁺)^[23]。

启示三,为促进产学研融合、共同推动学科发展提供了极佳的参考。笔者在发光材料研究领域的快速成长得益于产学研合作,而氮化物荧光粉之所以能够在日本国立材料研究所和德国慕尼黑大学开花结果也是得益于他们与知名公司的合作研究。一个典型的例子就是,2011 年左右深圳光峰光电的董事长李屹博士专程到筑波与笔者讨论激光显示,笔者即刻意识到发光材料在超高功率密度激发下存在的一些科学问题,为后来荧光玻璃、荧光陶瓷制备研究以及激光照明课题的设置提供了明确的方向。

发光材料作为最接地气的功能材料之一,它的课题设置应该更多地来自产业需求,它的研究成果应该更好地引发产业关注,应为产业界研制新颖器件提供思路和原型。与国外企业相比,国内企业的自主研发能力还较弱、自我造血功能还不足,客观上不利于产学研的融合。但随着科研人员评价体制的改革以及企业自主创新意识和能力的提升,产学研融合的深度和广度将会加强,解决国家重大产业需求的使命将不再只停留在纸面上。

4 结 论

氮化物荧光粉登上发光材料的舞台并在 LED 技术中发挥关键性作用,可以被认为是发光材料研究中的一个奇迹。而且,它的出现也带给人们很多思考,例如材料设计的新思维、材料探索的新方法、材料应用的新尝试。然而,在氮化物发光材料研究领域,我们依旧没有抓住机会,这与我们国内拥有绝对多数从事稀土发光材料开发的科研人员的现状不符,值得深思。

参 考 文 献:

- [1] VAN KREVEL J W H, HINTZEN H T, METSELAAR R, *et al.*. Long wavelength Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 1998, 268:272-277.
- [2] UHEDA K, TAKIZAWA H, ENDO T, *et al.*. Synthesis and luminescent property of Eu^{3+} -doped LaSi_3N_5 phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2000, 87-89:967-969.
- [3] HOPPE 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, 61:2001-2006.
- [4] XIE R J, MITOMO M, UHEDA K, *et al.*. Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth ($R = \text{Eu}, \text{Tb}$, and Pr)-codoped β -SiAlON ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(5):1229-1234.
- [5] SAKUMA K, OMICHI K, KIMURA N, *et al.*. Warm-white light-emitting diode with yellowish orange SiAlON ceramic phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2004, 29:2001-2003.
- [6] KIMURA N, SAKUMA K, HIRAFUNE S, *et al.*. Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90:051109.
- [7] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTA Y, *et al.*. Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9(4):H22-H25.
- [8] LI Y Q, WITH G, HINTZENH T, *et al.*. The effect of replacement of Sr by Ca on the structural and luminescence properties of the red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ LED conversion phosphor [J]. *J. Solid State Chem.*, 2018, 181:515-524.
- [9] LI Y Q, DELSING A C A, WITH G D, *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]. *J. Solid State Chem.*, 2018, 181:515-524.
- [10] HIROSAKI N, XIE R J, KIMOTO K, *et al.*. Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86:211905.
- [11] XIE R J, HIROSAKI N, TAKEDA T, *et al.*. Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2:022401.
- [12] HIROSAKI N, XIE R J, INOUE K, *et al.*. Blue-emitting AlN: Eu^{2+} nitride phosphor for field emission displays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91:061101.
- [13] XIE R J, HIROSAKI N, LIU X J, *et al.*. Crystal structure and photoluminescence of Mn^{2+} - Mg^{2+} codoped gamma aluminum oxynitride (γ -AlON): a promising green phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92:201905.
- [14] YOSHIMURA K, FUKUNAGA H, IZUMI M, *et al.*. Achieving superwide-color-gamut display by using narrow-band green-emitting γ -AlON: Mn, Mg phosphor [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, 56:041701.
- [15] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.*. Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]: \text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13:891-896.
- [16] KIMOTO K, XIE R J, MATSUI Y, *et al.*. Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β -SiAlON: Eu^{2+} [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94:041908.
- [17] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.*. Crystal and electronic structures, luminescence properties of Eu^{2+} -doped $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ and $\text{M}_y\text{Si}_{6-z}\text{Al}_{z-y}\text{O}_{z+y}\text{N}_{8-z-y}$ ($M = 2\text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, 181:3200-3210.
- [18] TAKAHASHI K, YOSHIMURA K, HARADA M, *et al.*. On the origin of fine structure in the photoluminescence spectra of the β -sialon: Eu^{2+} green phosphor [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2012, 13:015004.
- [19] HIROSAKI N, TAKEDA T, FUNAHASHI S, *et al.*. Discovery of new nitridosilicate phosphors for solid state lighting by the single-particle-diagnosis approach [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26:4280-4288.
- [20] PARK W B, SHIN N, HONG K P, *et al.*. A new paradigm for materials discovery: heuristics-assisted combinatorial chemistry involving parameterization of material novelty [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22:2258-2266.
- [21] ZEUNER M, PAGANO S, SCHNICK W. Nitridosilicates and oxonitridosilicates: from ceramic materials to structural and functional diversity [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50:7754-7775.
- [22] PUST P, HINTZE F, HECHT C, *et al.*. Group (III) nitrides $M[\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{N}_4]$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) and $\text{Ba}[\text{Mg}_2\text{Ca}_2\text{N}_4]$ -structural

relation and nontypical luminescence properties of Eu^{2+} doped samples [J]. *Chem. Mater.*, 2014,26:6113-6119.

- [23] LI S X, XIA Y, AMACHRAA M, *et al.*. Data-driven discovery of full-visible-spectrum phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31:6286-6294.



解荣军(1969 -),男,江苏镇江人,博士,厦门大学教授。1998 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位。2011 年入选浙江省特聘专家,2013 年入选中组部国家特聘专家,2016 年入选福建省海外高层次人才和福建省高校领军人才。具有近 20 年国外研究经历,曾作为 STA 学者在日本国立材料研究所(1998.9—2000.9)和洪堡学者在达姆斯塔特工业大学(2002.3—2003.3)从事研究,历任日本国立材料研究所主任研究员、首席研究员和主席研究员(2003.4—2017.12)。担任美国陶瓷学会杂志 *Journal of the American Ceramic Society* 主编、*Journal of Luminescence* 副主编、美国电气化学学会发光材料分会副主席等职。发表学术论文近 300 篇,引用超过 1.2 万次,获得中国、美国、日本、韩国和欧洲发明专利超过 40 件,多件专利已授权日本和韩国企业生产。是国际上从事稀土掺杂氮化物荧光粉的先驱者之一,荣获 2012 年日本文部科学大臣表彰的科学技术奖、2007 年日本筑波奖励奖、2005 年和 2008 年日本荧光粉奖、2011 年日本电气化学学会技术奖、2018 年中国产学研合作创新成果奖优秀奖和 2019 年日本陶瓷协会学术奖。

E-mail: rjxie@xmu.edu.cn



李淑星(1990 -),女,河南平顶山人,博士,厦门大学讲师。2017 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,期间在日本国立材料研究所交流学习,曾获博新计划资助。担任《发光学报》青年编委。目前已在 *Chem. Mater.*, *Laser Photonics Rev.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *J. Mater. Chem. C* 等期刊发表第一作者或通讯作者论文 20 余篇。主要从事新型氮化物发光材料的设计制备与性能研究、大功率激光照明与显示用荧光转换材料的设计制备与产业化应用。

E-mail: lishuxing@xmu.edu.cn