

文章编号: 1000-7032(2021)09-1323-08

Er³⁺ 共掺增强 BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 发光

刘雪晴^{1,2}, 贺 帅¹, 张亮亮¹, 潘国徽¹, 武华君¹, 吴 昊¹, 张家骅^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 针对 Er³⁺ 共掺增强 BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 发光效果的内在差异和可能机理进行了研究。通过 XRD 测试展示了共掺下的晶体结构, 分析确认了样品纯度以及生长差异; 为进一步研究差异的来源, 监控了不同价态掺杂离子的发射光谱, 对随 Er³⁺ 含量变化的发射光谱规律性变化进行展示, 进而分析得出 Er³⁺ 共掺增强发光的内部物理机理是控制择优取向和对价态进行定向竞争调节; 从发光体应用场景的温度范围需求进行了温度特性测试, 展示了温度变化下的发射光谱变化。这项研究为调控发光强度、提高量子效率的工作提供了新的思路。

关键词: 稀土发光材料; BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 荧光粉; 光致发光; 热稳定性

中图分类号: O482.31; O469 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210145

Enhanced Luminescence of BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ By Co-doping Er³⁺

LIU Xue-qing^{1,2}, HE Shuai¹, ZHANG Liang-liang¹, PAN Guo-hui¹,WU Hua-jun¹, WU Hao¹, ZHANG Jia-hua^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn

Abstract: This work has studied the effect of co-doping Er³⁺ enhanced BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ luminescence, mainly focusing on the internal difference and possible mechanism. The Er³⁺ co-doped crystal structure was demonstrated through XRD test, and the purity of the sample and the difference in growth were confirmed by analysis. In order to find out the sources of differences, the emission spectra of doped ions with different valence states have been monitored, and the emission spectra of the changes with the content of Er³⁺ have been compared. The internal physical mechanism of co-doping Er³⁺ enhanced luminescence is seen from the change of the luminescence. The internal physical mechanism of the co-doping Er³⁺ enhanced luminescence is to control the crystal texture and adjust the valence state. For practical applications in the future, a temperature characteristic test was carried out to show the emission spectrum changes under temperature variation. This research provides new ideas for the work of regulating the luminous intensity and improving quantum efficiency.

收稿日期: 2021-04-23; 修订日期: 2021-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(11874055, 51772286, 11974346, 11904361); 国家重点研发计划(2016YFB0400605, 2016YFB0701003, 2017YFB0403104); 中国科学院青年创新促进会(2020222); 吉林省中青年科技创新领导人才和团队项目(20190101001JH); 中国科学院透明光功能无机材料实验室开放课题基金资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11874055, 51772286, 11974346, 11904361); National Key R&D Program of China(2016YFB0400605, 2016YFB0701003, 2017YFB0403104); Youth Innovation Promotion Association CAS(2020222); Jilin Province Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Leading Talents and Team Projects(20190101001JH); The Opening Project Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Material, Chinese Academy of Sciences

Key words: rare earth material; $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor; photoluminescence; thermal stability

1 引言

$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 是一种具备光致发光^[1-3]、余辉发光^[4]、机械发光^[5-7]性能的发光材料。作为硅基氮氧化物荧光粉材料,具有斯托克斯位移小的特点,这使其作为蓝光可激发的荧光发光材料备受关注。硅基氮氧化物是以 SiO_2 、 Si_3N_4 为基本单元与碱土金属碳酸盐、稀土氧化物形成的一类化合物,具有相互互联结的 SiX_4 ($X = \text{O}, \text{N}$) 四面体形成的共顶角二维结构。 N^{3-} 的共价性比 O^{2-} 强^[8],且电荷数更多,可造成电子云重排效应(Nephelauxetic effect), Eu^{2+} 离子的 5d-4f 发光受其调节。 SiX_4 ($X = \text{O}, \text{N}$) 四面体的优势在于形成刚性稳定的晶体结构且斯托克斯位移较小,因此硅基氮氧化物荧光粉的光转换效率较高、光色稳定性较好、化学和热稳定性比较高。

在合成上, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的纯相较难获得,多数提高发光强度方面的工作,针对的就是如何获得纯相的问题。例如, $MSi_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 体系中已有的工作包括:调整合成温度^[2,9-10]、添加助熔剂^[11-14]、将一步合成改进为两步合成^[15-16]、调整原材料类型^[17-18]、掺杂其他离子^[19-22]等。对这些工作进行分析时,往往忽略了进入晶格内的铕离子的价态对发光强度的影响。 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 共存时,一方面 Eu^{2+} 的相对取代数量会较低,另一方面可能存在 Eu^{2+} 向 Eu^{3+} 的电荷迁移态,使发光减弱。本工作着眼于通过调控铕离子的价态实现发光增强,采用常压两步合成法,由低浓度共掺 Er^{3+} 实现对 Eu 的控制,选取了最优掺杂浓度,并通过光谱等测试分析了光增强机理。

2 实验

2.1 样品制备

$\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品采用常压合成,两步完成。实验以化学计量比称量 BaCO_3 (99.99%)、 SiO_2 (99.99%)、 Eu_2O_3 (99.99%),经行星球磨机中球磨 24 h,在管式炉中通入 5% 的氢氮混合气,在 1 200 ℃ 保温 6 h 制备第一步前驱体

$\text{Ba}_{1.96}\text{SiO}_4:4\%\text{Eu}^{2+}$;合成的前驱体再与一定比例的 Si_3N_4 (99.99%) 用玛瑙研钵研磨 20 min 装入钼坩埚,置于管式炉中,通入 5% 的氢氮混合气,管式炉升温速率为 3 ℃/min,在 1 400 ℃ 下保温 4 h,降温后用玛瑙研钵将样品研磨后得到粉末样品。

2.2 样品表征

样品的结构表征采用粉末 XRD 谱,在辐射源为 Cu 靶、辐射线为 $K\alpha 1$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 的德国 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪上测试获得。实验中用到的光谱仪为 FLS900 光谱仪(爱丁堡仪器公司,U. K.),狭缝为 $0.5\ \text{nm} \times 0.2\ \text{nm}$ 。样品的荧光寿命由荧光衰减曲线得到,通过光源为 NF900 纳秒氢灯管(爱丁堡仪器)的 FLS920 光谱仪测试。温度特性测量使用 Olympus BX53MTRF-S 光学显微镜同时配备了 THMS600E 冷热平台(77 ~ 873 K, Linkam 科学仪器,英国)。

3 结果与讨论

3.1 材料的晶体结构

如图 1(a) 所示。 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 属于正交晶系,一般认为 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的空间群为 $Pbcn$ ^[23-26], SiX_4 ($X = \text{O}, \text{N}$) 四面体在本材料中为 SiON_3 , N 为共顶角,O 的另一端接 Ba。 Eu^{2+} 作为发光中心,按照离子半径大小匹配原则占据 Ba 在晶体中的位置。

图 1(b) 是常温下的 XRD 测试结果,与标准卡片^[23]相比,各个峰的位置一致,因此合成的物质几乎是纯相。经比对,不同样品间只有峰强的差异,没有出现峰的移动, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的晶体结构几乎不变。共掺的 Er^{3+} 按照离子半径大小匹配原则占据的也是 Ba 的位置,由于 Er^{3+} 和 Ba^{2+} 电荷不匹配,由 Ba 空位进行了补偿。 Er^{3+} 的掺杂具有促进结晶程度作用, 2θ 为 12.292° 、 24.728° 和 27.786° 的峰强有明显的变化,这可能是因为晶体在生长过程中存在择优取向。 2θ 为 12.292° 和 24.728° 的两个峰约为 31.125° 峰值的一半,是一种比较好的结晶状态。其中,单掺样品中,在 2θ 为 27.786° 的峰对应标准卡片为(211)晶面,其在标准卡片中很弱,不明显。

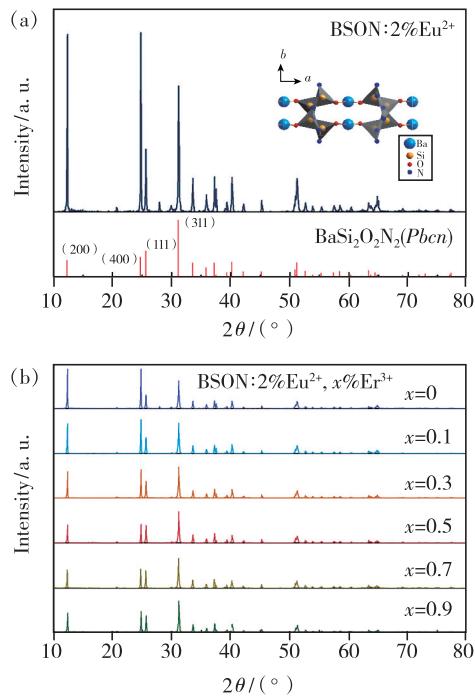


图 1 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的结构分析图。(a) $\text{Ba}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 曲线及晶体结构示意图;(b) $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}(x=0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)$ 的 XRD 曲线。

Fig. 1 Structural analysis of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$. (a) XRD patterns of $\text{Ba}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+}$ and the schematic diagram of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ crystal structure. (b) XRD patterns of $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}(x=0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)$.

3.2 发光光谱分析

图 2 为激发光谱和发射光谱, Eu^{2+} 在晶格中所处位置产生晶体场劈裂, 激发带位于 260~485 nm。发光来自 Eu^{2+} 的 5d 到 4f 能级跃迁, Stokes 位移很小, 本材料中 Eu^{2+} 的 Stokes 位移为 1 938 cm⁻¹, 而 Eu^{2+} 一般的 Stokes 位移为 3 000 cm⁻¹ 左右。在 405 nm 激发下, 发射峰位于 493 nm、半高宽为 32 nm。在 532 nm 激发下, 可观察到位于 612 nm 处属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 跃迁的特征发光^[27-28]。为了进一步了解内部发光过程, 选用了低掺杂的 2% Eu^{2+} 离子, 从而放大了 Er^{3+} 离子对发光增强的作用。在共掺 Er^{3+} 的样品中, 可以测得 1 540 nm 处 Er^{3+} 离子的发光^[29-30]。因此, 通过关注 Er^{3+} 离子的发光变化可以进一步分析发光增强的原因。

图 3 为 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}(x=0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)$ 样品中 Eu^{2+} 离子、

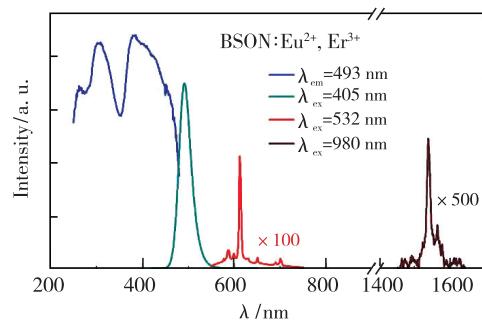


图 2 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的激发与发射光谱
Fig. 2 PL and PLE spectra of the $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Er}^{3+}$ phosphor

Eu^{3+} 离子、 Er^{3+} 离子的发光强度。随着 Er^{3+} 离子掺杂量的增多, 405 nm 激发下的 Eu^{2+} 离子在 493 nm 处的发光峰随之增强, 在浓度为 0.5% 时增强至最高值, 较单掺 2% Eu^{2+} 的样品提高 60% (如图 3(b) 所示)。532 nm 激发下, Eu^{3+} 离子 612 nm 处的发射光谱逐渐减弱, 在浓度为 0.5% 时下降至最低值。如果忽略光谱底部的宽带, 比较 Eu^{3+} 离子特征线谱强度, 则最多降低至单掺 2% Eu^{2+} 样品强度的 4% (如图 3(c) 所示), 这极大地提升了合成过程中 Eu^{3+} 离子向 Eu^{2+} 离子的转化。结合图 3(b)、(c) 对比, 证实了本材料中铕的二价三价之间存在 Eu^{3+} 离子发光较强而 Eu^{2+} 离子发光较弱的情况。1 450 nm 激发下, Er^{3+} 离子 1 540 nm 的发射光谱逐渐增强, 在浓度为 0.5% 时达到最大(如图 3(d) 所示)。

对图 3(b)~(d) 中 Eu^{2+} 离子、 Eu^{3+} 离子、 Er^{3+} 离子的发光强度统计如图 3(a) 所示。对应地, Eu^{2+} 离子发光增强时, Eu^{3+} 离子发光减弱, 同时伴随着 Er^{3+} 离子发光增强; Eu^{2+} 离子发光减弱时, Eu^{3+} 离子发光增强, 同时伴随着 Er^{3+} 离子发光减弱。因此, 我们认为这可以反映 Er^{3+} 离子对内部的发光增强的作用机理, 可以得出 Er^{3+} 的进入提高了进入晶体中的 Eu^{2+} 离子数量的比例、减少了 Eu^{3+} 离子数量的比例的结果。 Eu^{2+} 离子数量的增多可使吸收增强, 从而实现发光增强。其中, 随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高, 1 540 nm 处有 Er^{3+} 离子发光减弱的现象, 这可能是 Er^{3+} 离子进入晶格的过程中形成了局部团簇, 或者 Er^{3+} 离子进入晶格相当于引入了新的陷阱, 由 Er^{3+} 离子数量增多带来的 Er^{3+} 离子发光增强比陷阱导致的 Er^{3+} 离子发光减弱的作用弱。

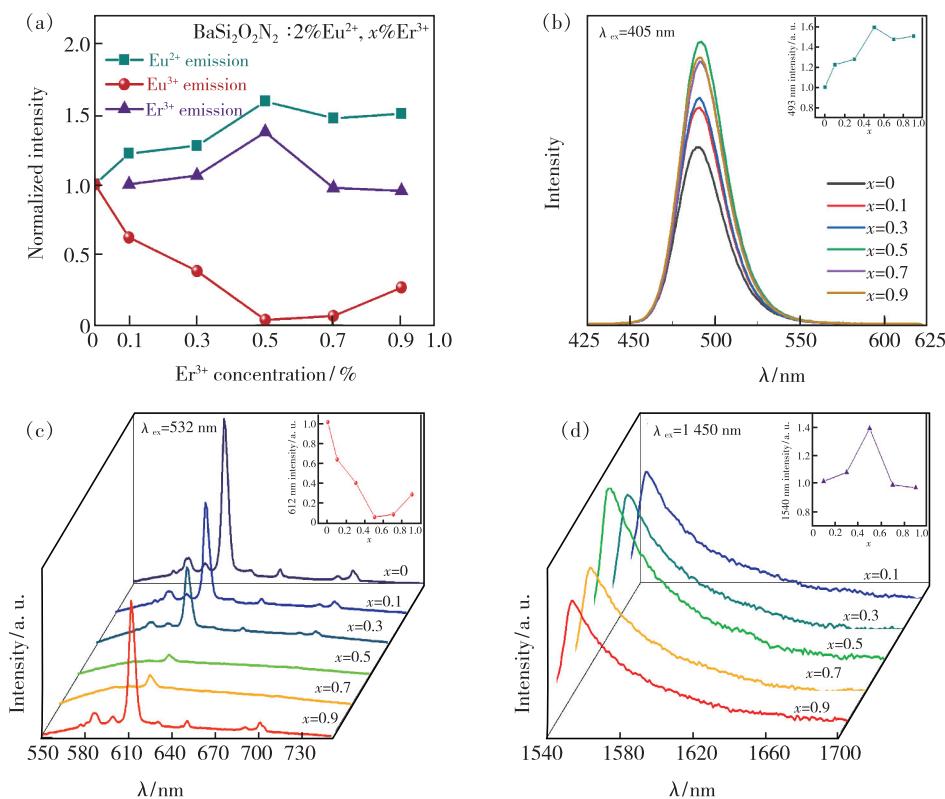


图 3 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品发射光谱。(a) 发射光谱强度对比;(b) 激发波长为 405 nm;(c) 激发波长为 532 nm;(d) 激发波长为 1 450 nm。

Fig. 3 PL spectra of the $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) phosphors. (a) Eu^{2+} , Eu^{3+} , Er^{3+} emission intensity of $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$). (b) PL spectra by 405 nm. (c) PL spectra by 532 nm. (d) PL spectra by 1 450 nm.

3.3 温度特性分析

我们分别测试了 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品的变温光谱。图 4(a)展示了在 415 nm 激发下随着温度从低到高的发射光谱变化过程,发射光谱出现了蓝移和展宽。为了进一步展示这个现象,我们对该发射光谱进行了归一化处理,如图 4(b)所示。

其他 Eu^{2+} 激活的荧光粉中,相似的蓝移现象也被人们注意到。关于这一 Eu^{2+} 发射峰伴随温度升高而蓝移的现象,目前,有如下几种分析。第一种是在材料中存在两个发光中心,在温度较高时,长波发光中心的电子由于受到热声子的辅助作用而出现回到短波发光中心的反向传递现象^[31-32];第二种认为温度猝灭速度不一致,长波侧猝灭速度快可能会导致发射光谱蓝移;第三种认为可能出现的原因是温度升高,晶格受热膨胀,晶体场劈裂变小,导致发光蓝移^[33]。因此,要确定具体 Eu^{2+} 发射峰伴随温度升高而蓝移的原因,

关键一点就是确定是否存在两个发光中心。

图 4(c)展示了 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品的温度特性曲线。可以看出从 500 K 以后,发光强度开始有明显下降,而 83 K 至室温发光强度几乎没有下降,室温至 400 K 下降约 10%,至 500 K 下降约为 20%。图 4(d)展示了 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品的峰值蓝移趋势和半峰宽展宽趋势。由图 4(c)、(d)可以看出各个样品之间的规律是一致的,也就是说,各个样品在受热随温度变化产生的晶格振动的损失是不变的, Er^{3+} 离子的掺杂没有改变 Eu^{2+} 离子的 5d 能级分裂以及向 4f 能级回落过程随温度的变化。从晶体结构来说, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的层状结构使 Ba 在晶格中所处的所有位置都是等价的,因此认为 Eu^{2+} 的取代也只有一种格位。这与此前报道的一个发射中心是一致的。因此,可以排除多个发光中心的相互作用导致的发光蓝移。

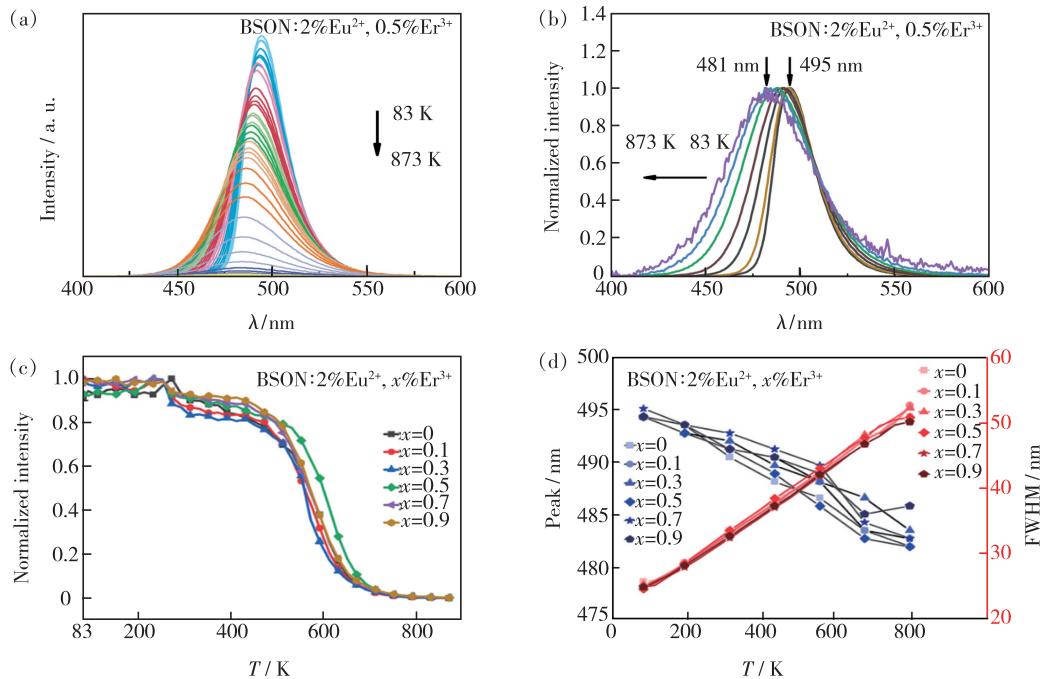


图4 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 2\% \text{Eu}^{2+}, x\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品的温度特性。(a) $x = 0.005$ 样品在 $83 \sim 873$ K 的发射光谱, 激发波长为 415 nm;(b) 归一化的 $x = 0.005$ 样品在 $83 \sim 873$ K 的发射光谱;(c) 温度特性曲线;(d) 样品峰值和 FWHM 规律。

Fig. 4 Temperature-dependent luminescent spectra of $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 2\% \text{Eu}^{2+}, x\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) phosphor. Temperature-dependent luminescent(a) and normalized temperature-dependent luminescent(b) spectra of $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 2\% \text{Eu}^{2+}, 0.5\% \text{Er}^{3+}$ phosphor. (c) Temperature dependence of the total emission in tensity. (d) Temperature dependence of peak and FWHM.

随着温度升高, 发射光谱的半高宽(FWHM)从 25 nm(83 K)增加至 50 nm(873 K)。在较高温度下, 声子的密度增加, 电子-声子相互作用占主导, 因此发射光谱的半峰宽变宽。激发态电子受到声子辅助获得能量, 当能量足以到达位形坐标中基态和激发态交叉点时, 会通过将能量转换为热的无辐射弛豫过程而猝灭, 是本材料的主要猝灭原

因。而热激活使 Eu^{2+} 离子的 $5d$ 电子被激活到导带导致的温度猝灭不是本材料的主要猝灭原因。

3.4 荧光衰减曲线分析

对材料的 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 的荧光寿命进行了测试, 如图 5 所示。图 5(a)是由 405 nm 激发监控 493 nm 得到 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 2\% \text{Eu}^{2+}, x\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 的 Eu^{2+} 的激发态

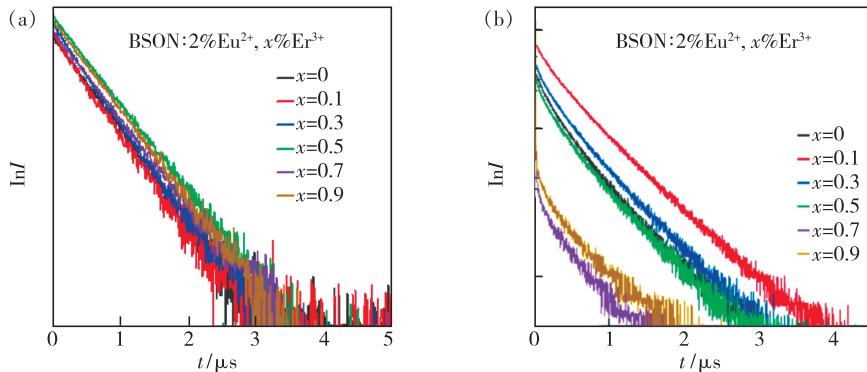


图5 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 2\% \text{Eu}^{2+}, x\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 样品的荧光寿命曲线。(a) Eu^{2+} 荧光寿命曲线;(b) Eu^{3+} 荧光寿命曲线。

Fig. 5 Excited state decay curve of the $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 2\% \text{Eu}^{2+}, x\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$). (a) $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 493$ nm. (b) $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm.

衰减曲线。在 \ln 坐标下, 各寿命衰减曲线趋于平行, 可以认为掺杂没有改变 Eu^{2+} 的寿命。为了进一步验证该结果, 我们对这组寿命分别进行了计算, 结果如表 1 所示。

表 1 BSON: 2% Eu^{2+} , $x\%$ Er^{3+} 的荧光寿命

Tab. 1 Liftime of BSON: 2% Eu^{2+} , $x\%$ Er^{3+}

BSON: 2% Eu^{2+} , $x\%$ Er^{3+}	Eu^{2+} 寿命/ μs	Eu^{3+} 寿命/ms
$x = 0$	0.477	0.585
$x = 0.1$	0.477	0.617
$x = 0.3$	0.477	0.592
$x = 0.5$	0.524	0.592
$x = 0.7$	0.524	0.592
$x = 0.9$	0.524	0.585

图 5(b) 为 532 nm 激发监控 612 nm 得到的 $\text{Ba}_{(0.98-x\%)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: 2% Eu^{2+} , $x\%$ Er^{3+} ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 的 Eu^{3+} 的激发态衰减曲线。对比不同样品, 在 \ln 坐标下, 各寿命衰减曲线趋于平行, 认为掺杂没有对 Eu^{3+} 的寿命产生改变。通过进一步计算, 结果如表 1 所示。 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1-4f^7$ 的辐射寿命约为 0.5 μs , Er^{3+} 的引

入没有对 Eu^{2+} 的辐射寿命造成明显改变。 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 的辐射寿命约为 0.6 ms。由于寿命没有明显改变, 因此荧光增强可归因于 Er^{3+} 的掺入导致 Eu^{2+} 数量增多, 从而使吸收增强, 这个结论可以由随 Er^{3+} 掺入的 Eu^{2+} 发射光谱强度提高和 Eu^{3+} 的发射光谱强度下降证明。

4 结 论

在 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 中共掺 Er^{3+} 能够显著增强发光, Er^{3+} 离子的共掺杂控制了 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 荧光粉生长中的择优取向, 促进了 Eu^{2+} 而不是 Eu^{3+} 进入晶体中, 因此 Eu^{2+} 数量增多实现了发光增强, 且基质材料 Stokes 位移小, 少量掺杂不改变晶格结构和发射峰位置, 共掺 0.5% Er^{3+} 能够增强 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 发光强度 60%。这种通过共掺提高发光强度的方法操作简单, 为获得高亮度 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 青色荧光粉提供了重要途径。

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.20210145>

参 考 文 献:

- [1] GU Y X, ZHANG Q H, LI Y G, et al. Nitridation from core-shell oxides for tunable luminescence of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} LED phosphors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(29): 6050-6056.
- [2] YUN B G, HORIKAWA T, HANZAWA H, et al. Preparation and luminescence properties of single-phase $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} , a bluish-green phosphor for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(10): J364.
- [3] 王灵利, 倪海勇, 张秋红. LED 用绿色荧光粉 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$: Eu^{2+} 的发光和封装性能 [J]. *发光学报*, 2012, 33(5): 465-469.
- WANG L L, NI H Y, ZHANG Q H. Luminescence and encapsulation properties of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ doped with divalent europium [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(5): 465-469. (in Chinese)
- [4] QIN J L, ZHANG H R, LEI B F, et al. Thermoluminescence and temperature-dependent afterglow properties in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(10): 3149-3154.
- [5] MA Z D, ZHOU J Y, ZHANG J C, et al. Mechanics-induced triple-mode anticounterfeiting and moving tactile sensing by simultaneously utilizing instantaneous and persistent mechanoluminescence [J]. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(10): 2003-2008.
- [6] PETIT R R, MICHELS S E, FENG A, et al. Adding memory to pressure-sensitive phosphors [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2019, 8: 124-1-10.
- [7] BOTTERMAN J, VAN DEN EECKHOUT K, DE BAERE I, et al. Mechanoluminescence in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu [J]. *Acta Mater.*, 2012, 60(15): 5494-5500.
- [8] 赵春雷, 胡运生, 陈凯, 等. 白光 LED 用硅基氮(氧)化物荧光粉的研究进展 [J]. *稀有金属*, 2017, 41(12): 1374-1385.
- ZHAO C L, HU Y S, CHEN K, et al. Research progress in silicon-based (oxy) nitride phosphors for phosphor-converted white LED [J]. *Chin. J. Rare Met.*, 2017, 41(12): 1374-1385. (in Chinese)
- [9] PAWLICK T, MICHALIK D, BARZOWSKA J, et al. The influence of synthesis temperature on manufacturing and properties

- of SrSi₂O₂N₂: Eu²⁺ powders [J]. *Arch. Metall. Mater.*, 2017, 62(2): 687-690.
- [10] SONG Y, SONG Y, TODA K, et al. Synthesis and photoluminescence properties of oxynitride phosphors $M_{0.98}Si_2O_2N_2: Eu^{2+}_{0.02}$ ($M = Ba, Sr, Ca$) using the cellulose assisted liquid phase precursor process [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(8): 9667-9672.
- [11] HUANG J S, LIU R H, LIU Y H, et al. Effect of fluxes on synthesis and luminescence properties of BaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ oxynitride phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2018, 36(3): 225-230.
- [12] ADAMCZYK B J, BRIK M G, NAGIRNYI V, et al. Optical properties of SrSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphor enhanced by the addition of carbonate or fluoride reactive agents [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 845: 155468.
- [13] ADAMCZYK B J, JÜSTEL T, PLEWA J, et al. The influence of Na₂CO₃ flux on photoluminescence properties of SrSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(15): 12381-12387.
- [14] HUO J S, LÜ W, SHAO B Q, et al. Enhanced luminescence intensity of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphor by using flux in the preparation process and incorporating Gd³⁺ ions [J]. *J. Lumin.*, 2016, 180: 46-50.
- [15] LI H L, CHEN H, YANG L, et al. Facile synthesis and systematic study of Eu²⁺ doped SrSi₂O₂N₂ green-emitting phosphor based on a new method [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194: 661-666.
- [16] 谢安, 王宇威, 张裕骏, 等. 两步反应法制备硅基氮氧化物荧光材料 SrSi₂O₂N₂: Eu²⁺ 及其发光性能研究 [J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44(7): 712-719.
- XIE A, WANG Y W, ZHANG Y J, et al. Structure and photoluminescence properties of SrSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors prepared by two-step solid state reaction using Sr₂SiO₄: Eu²⁺ as a precursor [J]. *Sci. Sinica-Phys. Mech. Astron.*, 2014, 44(7): 712-719. (in Chinese)
- [17] WU D, FU L, HE S A, et al. Significantly enhanced luminescence efficiency and thermal stability of BaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphor by doping a very small amount of SiC [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(16): 25382-25391.
- [18] LI X C, DENG C Y, LONG F, et al. Effect of silicon powder content in starting materials on the phase and luminescence properties of SrSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, 28(17): 12551-12554.
- [19] SONG X F, FU R L, AGATHOPOULOS S, et al. Synthesis of BaSi₂O₂N₂: Ce³⁺, Eu²⁺ phosphors and determination of their luminescence properties [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(2): 501-507.
- [20] MAJEWSKA N, LEŚNIEWSKI T, MAHLIK S, et al. Study of persistent luminescence and thermoluminescence in Sr-Si₂N₂O₂: Eu²⁺, M³⁺ ($M = Ce, Dy$, and Nd) [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(30): 17152-17159.
- [21] ZOU Y X, YU L X, GAO Z Y, et al. Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of Eu²⁺, Ce³⁺, Mn²⁺ doped oxynitride phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 92: 411-417.
- [22] HAO J R, CAO L, WEI Y, et al. Improving photoluminescence and thermal stability of CaSi₂O₂N₂: Eu²⁺ phosphors by co-doping lanthanide ions ($Ln = Sc, La, Gd, Yb, Lu$) [J]. *Mater. Lett.*, 2018, 211: 122-125.
- [23] KECHELE J A, OECKLER O, STADLER F, et al. Structure elucidation of BaSi₂O₂N₂—a host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor-converted (pc)-LEDs [J]. *Solid State Sci.*, 2009, 11(2): 537-543.
- [24] MIYAZAKI H, YOSHIDA S, SUZUKI H, et al. Phosphorescence properties of $MSi_2O_2N_2: Eu$ ($M = Ca, Sr, Ba$) mixture-phase phosphors using Si₂N₂O powder [J]. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2015, 123(1435): 152-155.
- [25] LI G G, LIN C C, CHEN W T, et al. Photoluminescence tuning via cation substitution in oxonitridosilicate phosphors: DFT calculations, different site occupations, and luminescence mechanisms [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(9): 2991-3001.
- [26] SEIBALD M, ROSENTHAL T, OECKLER O, et al. Highly efficient pc-LED phosphors $Sr_{1-x}Ba_xSi_2O_2N_2: Eu^{2+}$ ($0 \leq x \leq 1$)—crystal structures and luminescence properties revisited [J]. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2014, 39(3): 215-229.
- [27] CHEN Y, ZHANG J. Investigation on luminescence of bifunctional $Y_{4.67}(SiO_4)_3O: Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 218: 116842.
- [28] HUANG D Y, WEI Y, DANG P P, et al. Tunable color emission in LaScO₃: Bi³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(5): 3273-3285.
- [29] ZHANG L L, HAO Z D, ZHANG X, et al. Enhanced ~2 μm emission of Tm³⁺ in Lu₂O₃ by addition of a trace amount of Er³⁺ [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(21): 13062-13069.
- [30] WU H, HAO Z D, ZHANG L L, et al. Phonon energy dependent energy transfer upconversion for the red emission in the Er³⁺/Yb³⁺ system [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(17): 9611-9618.
- [31] KIM J S, PARK Y H, KIM S M, et al. Temperature-dependent emission spectra of $M_2SiO_4: Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$)

- phosphors for green and greenish white LEDs [J]. *Solid State Commun.*, 2005, 133(7):445-448.
- [32] BAGINSKIY I, LIU R S, WANG C L, et al. Temperature dependent emission of strontium-barium orthosilicate ($\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x$)- $\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for high-power white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(10):P118.
- [33] XIAO W E, ZHANG X, HAO Z D, et al. Blue-emitting $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with high thermal stability and high color purity for near-UV-pumped white light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(7):3189-3195.



刘雪晴(1995 -),女,吉林长春人,硕士研究生,2017年于吉林师范大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: 1402994146@qq.com



张家骅(1965 -),男,黑龙江呼兰人,博士,研究员,博士研究生导师,1997年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料与物理方面的研究。

E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn