

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：20720141150118

UDC_____

廈門大學

硕士学位论文

高量子效率掺镁含铕硅基氮氧化物荧光粉的
制备

Preparation of Europium-Containing Silicon Oxynitride
Phosphor doped by Magnesium with High Quantum Efficiency

邱江林

指导教师姓名：张颖教授

专业名称：材料工程

论文提交日期：2017年 月

论文答辩日期：2017年 月

学位授予日期：2017年 月

答辩委员会主席：_____

评阅人：_____

2017年5月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(张颖)课题(组)的研究成果,获得(张颖)课题(组)经费或实验室的资助,在(张颖)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

利用聚合物先驱体转化法可以成功制备物化性能稳定、相结构简单的含铈硅基氮氧化物荧光粉，但其量子效率不佳，导致发光强度不够高。适量镁掺杂可以显著提高稀土掺杂碱土金属硅基氮氧化物以及铈掺杂硅基氮氧化物荧光粉的发光性能，但在聚合物先驱体转化法中掺镁对含铈硅基氮氧化物荧光粉的影响尚不清楚，因此有必要探索通过掺镁制备结构简单且具有高量子效率的含铈纯硅基氮氧化物荧光粉。本论文探讨采用聚合物先驱体转化法，以聚碳硅烷、乙酰丙酮铈和乙酰丙酮镁为原料来制备高量子效率的掺镁含铈硅基氮氧化物荧光粉。结合元素分析、XRD、SEM 及荧光光谱，系统地探究了烧结方法、终烧温度和投料比对荧光粉的组成、相结构、形貌及荧光性能的影响，成功制备出具有高量子效率的掺镁含铈硅基氮氧化物荧光粉，并利用 HRTEM、拉曼光谱、XPS 等分析手段，研究了发光强度最优的未掺镁荧光粉和高量子效率的掺镁荧光粉的微观结构。

结果发现，两步法烧结工艺较一步法烧结工艺可以减少荧光粉中的碳含量、纯化主相、减轻颗粒团聚现象并显著提高发光强度。终烧温度影响荧光粉的主相，终烧温度为 1400 °C 的主相为 Si_2ON_2 ，1650 °C 的主相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。终烧温度为 1400 °C 时，掺镁含铈荧光粉的发射波长随投料比的变化较小，在蓝光区域（420~475 nm）。终烧温度为 1650 °C 时，随着铈投料量的增大，荧光粉的最强发射峰位由蓝光区域红移至黄光-橙光区域；当投料比 Si:Eu 为 32:0.1 和 Si:Mg:Eu 为 31.3725:0.6275:0.1 时，未掺镁和掺镁荧光粉的发光强度分别达到最强。

结果发现，以两步法烧结工艺在 1650 °C 的终烧温度下可得到发光强度最佳的未掺镁荧光粉 ($\text{SiO}_{0.069}\text{N}_{1.560}\text{C}_{0.013}\text{Eu}_{0.0022}$) 和高量子效率的掺镁荧光粉 ($\text{SiO}_{0.289}\text{N}_{1.222}\text{C}_{0.011}\text{Eu}_{0.0012}\text{Mg}_{0.012}$)。这两种荧光粉的激发波长均为 340 nm，且都包含一个在 430~440 nm 的高能级主发射峰及一个在 550 nm 左右的低能级次发射峰，颗粒均为棒状和单晶结构；与未掺镁荧光粉相比，掺镁荧光粉的发光强度提高了 2.73 倍，内量子效率由 34.53% 提高到 93.81%，碳含量由 3.0% 降低至 2.5%，二价铈的比例明显提高。

关键词：先驱体转化法；硅基氮氧化物；镁掺杂

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The europium (Eu)-doped silicon oxynitride phosphor with stable physicochemical properties and simple phase structure has been successfully synthesized via a novel polymer-derived method. However, the photoluminescence properties (quantum efficiency) of those phosphors need to be further improved. It has been found that doping with appropriate amount of magnesium (Mg) ion could highly enhance the photoluminescence (PL) intensities of rare earth doped alkaline earth silicon oxynitride and cerium-doped silicon oxynitride phosphors, however, the effects of Mg-doped on Eu-containing silicon oxynitride phosphor prepared by polymer-derived method are not clear yet. Therefore, it's necessary to investigate how to prepare Eu-containing silicon oxynitride phosphors with simple structure and high quantum efficiency by doping of Mg. In this work, the investigation on preparation of Mg doped Eu-containing silicon oxynitride phosphor with high quantum efficiency by polymer-derived method via polycarbosilane, Eu-acetylacetonate and Mg-acetylacetonate was come out. The effects of sintering methods, sintering temperature and nominal molar ratios of silicon (Si), Eu and Mg on the chemical composition, phase structure, morphology and PL properties of phosphors were systematically studied by element analysis, XRD, SEM and PL spectrum. A Mg doped Eu-containing silicon oxynitride phosphor with a high quantum efficiency was successfully synthesized. The HRTEM, Raman spectrum and XPS were also employed to study the microstructure of the Eu-containing phosphor with strongest PL intensity and the Mg doped Eu-containing phosphor with high quantum efficiency.

The results show that the two-step sintering process could reduce the carbon content, purify the phase structure, prevent clumping and significantly enhance the PL intensities of phosphors comparing with the one-step sintering process. The major phases of phosphors were Si_2ON_2 and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ when the sintering temperatures are 1400 °C and 1650 °C, respectively. The emission wavelength of phosphors sintered at 1400 °C remain in the region of blue light (420~475 nm) regardless of the nominal molar ratio of Si, Eu and Mg.

However, the emission wavelength of phosphors exhibits a red shift from blue light region to a yellow-orange light region with the increasing of Eu content when the phosphors was sintered at 1650 °C. Both phosphors with and without Mg doped have strongest PL intensities when the nominal molar ratio are Si:Eu=32:0.1 and Si:Mg:Eu=31.3725:0.6275:0.1, respectively.

The Eu-doped phosphor ($\text{SiO}_{0.069}\text{N}_{1.560}\text{C}_{0.013}\text{Eu}_{0.0022}$) with strongest PL intensity and Mg doped Eu-containing phosphor ($\text{SiO}_{0.289}\text{N}_{1.222}\text{C}_{0.011}\text{Eu}_{0.0012}\text{Mg}_{0.012}$) with high quantum efficiency could be prepared via the two-step sintering process sintered at 1650 °C. Both phosphors have rod-like, and almost single crystalline particles, an excitation band centered at 340 nm, and a strong emission band centered at 430~440 nm with a shoulder emission band centered at 550 nm. Compares to the Eu-containing phosphor, Mg doping enhanced the PL intensity 2.73 times, improved the internal quantum efficiency to 93.81%, reduced the content of carbon to 2.5%, and increased the percentage of Eu^{2+} species of the phosphor.

Key words: Polymer-Derived Method; Silicon Oxynitride; Magnesium doped

目 录	
摘 要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 荧光粉概述	1
1.1.1 发光机理.....	1
1.1.2 结构和组成.....	2
1.1.3 主要性能参数.....	8
1.2 稀土掺杂硅基氮氧化物荧光粉研究进展	9
1.2.1 制备方法.....	9
1.2.2 研究现状.....	13
1.2.3 掺镁研究进展.....	21
1.3 研究意义	27
1.4 本论文研究目标及内容	28
第二章 实验	29
2.1 原材料	29
2.2 荧光粉制备	29
2.2.1 聚合物先驱体的合成.....	30
2.2.2 氮化.....	30
2.2.3 终烧结晶.....	31
2.3 荧光粉表征	31
2.3.1 仪器和设备.....	31
2.3.2 表征技术.....	32
第三章 结果与讨论	35
3.1 一步法烧结工艺	35
3.1.1 终烧温度.....	36

3.1.2 铈投料量	41
3.1.3 本节小结	44
3.2 两步法烧结工艺	44
3.2.1 终烧温度	46
3.2.2 投料比	48
3.2.3 本节小结	63
3.3 工艺比较	64
3.4 结构和性能	68
3.4.1 光学性能	69
3.4.2 结构和组成	71
3.4.3 发光机制	77
3.4.4 本节小结	79
第四章 结论	81
第五章 对未来工作建议	83
参考文献	85
硕士期间发表论文	93
致 谢	95

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of phosphors.....	1
1.1.1 Mechanism of photoluminescence	1
1.1.2 Structures and composition	2
1.1.3 Main performance parameters	8
1.2 Research development on rare earth doped silicon oxynitride phosphors	9
1.2.1 Preparation methods	9
1.2.2 Research status	13
1.2.3 Research development in doping magnesium	21
1.3 Research significance	27
1.4 Research objectives and contents	28
Chapter 2 Experiments	29
2.1 Raw materials	29
2.2 Preparation of phosphors	29
2.2.1 Synthesis of precursor	30
2.2.2 Nitridation.....	30
2.2.3 Crystallization.....	31
2.3 Characterization of phosphors	31
2.3.1 Instruments and equipments	31
2.3.2 Characterization techniques.....	32
Chapter 3 Results and discussion	35
3.1 One-step sintering method	35
3.1.1 Sintering temperature	36

3.1.2 Nominal europium ratio.....	41
3.1.3 Summary.....	44
3.2 Two-step sintering method.....	44
3.2.1 Sintering temperature	46
3.2.2 Nominal molar ratios	48
3.2.3 Summary.....	63
3.3 Comparison of sintering methods	64
3.4 Structures and properties	68
3.4.1 Optical properties	69
3.4.2 Structures	71
3.4.3 Mechanism of photoluminescence	77
3.4.4 Summary.....	79
Chapter 4 Conclusions	81
Chapter 5 Suggestions for future work.....	83
References	85
Publications.....	93
Acknowledgements.....	95

第一章 绪论

1.1 荧光粉概述

1.1.1 发光机理

荧光粉是一类光致发光材料，广泛应用于照明显示灯等领域^[1]。荧光粉有特征型荧光粉和复合型荧光粉，这两种不同类型的荧光粉的发光机理可以用不同的理论模型来解释，其中复合型荧光粉可以用能带理论解释，特征型荧光粉可以用位型坐标图来解释。

(1) 能带理论^[2]

半导体型发光材料最简单的能带图如图 1.1 所示。在禁带中分布由于激活剂的掺入而产生的能级 A_1 和 A_2 ，属于深能级 E_{DL} (deep-level)^[3]；此外，在禁带中还存在由基质中各种缺陷来决定的电子俘获能级 A_3 ，属于陷阱 (trap-level) 能级^[3]。当荧光粉被激发时，激活剂和基质都会吸收能量。当激活剂吸收激发能量时，其电子由基态能级 (A_1) 跃迁到激发态能级 (A_2)，电子再由激发态能级直接返回到基态能级则产生荧光，而逃逸到导带中的电子被陷阱俘获后再被释放，与发光中心复合产生磷光；此外，当荧光粉的基质吸收激发光的能量时，基质中的电子和空穴经过跃迁和迁移之后相复合也能产生光的辐射。

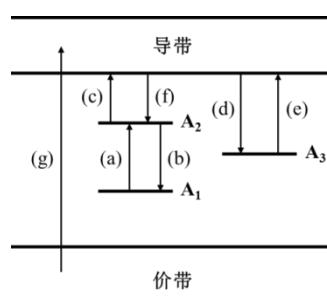


图 1.1 半导体型发光材料能带图^[2]

普勒纳和威廉姆斯提出了另一种模型，如图 1.2 所示。这种模型认为，荧光粉吸收激发能量后，基态能级 A_1 从价带中俘获空穴，激发态能级 A_2 从导带俘获电子，最

后，电子从激发态能级 A_2 跃迁到基态能级 A_1 产生光的辐射。这种模型也叫做“施主-受主”模型。

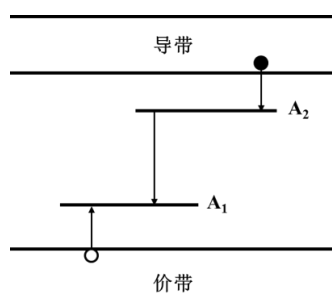


图 1.2 普勒纳和威廉姆斯能级图^[2]

(2) 位型坐标模型^[1]

对于以过渡金属离子、稀土离子为发光中心的特征型荧光粉，荧光的产生是由发光中心离子内部的电子在自身电子轨道能级的跃迁，如稀土离子的 f-f 跃迁和 d-f 跃迁等。发光中心的能量状态可以用二维的能带模型描述（即位型坐标图），如图 1.3 所示。假设基态和发射态之间的抛物线存在位移，发光中心吸收激发能量后电子从基态能级(g)跃迁到激发态(e)的高振动能级，而后弛豫到激发态的最低振动能级($v=0$)。电子再从激发态的最低能级跃迁返回到基态能级时能量以光的形式辐射。^[1, 4]

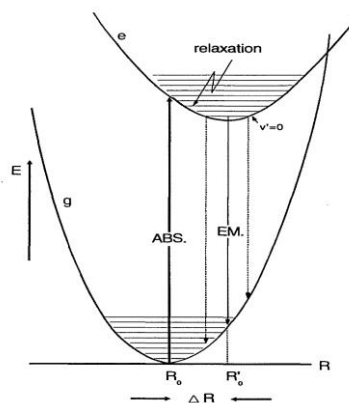


图 1.3 位型坐标图^[1]

1.1.2 结构和组成

荧光粉主要有基质和发光中心两部分组成，其中基质作为发光材料的主体，为发

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库