

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720131150113

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

先驱体转化法制备掺镨含铝硅基氮氧化物
荧光粉及其发光性能

Preparation and Photoluminescence of
Praseodymium-Doped Silicon Aluminum Oxynitride
Phosphors by Polymer-Derived Method

余 辉

指导教师姓名: 张 颖 教 授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩日期: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 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()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()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

应用先驱体转化法制备稀土掺杂硅基氮氧化物荧光粉,可以改善传统的固相反应法所需要的高温高压等苛刻条件。掺镨含铝硅基氮氧化物红色荧光粉具有较好的发光稳定性及化学稳定性,在显示照明领域具有潜在的应用价值。目前,尚没有先驱体转化法制备掺镨含铝硅基氮氧化物红色荧光粉的报道,因此,有必要探讨先驱体转化法制备该荧光粉的合成工艺及参数。本论文采用聚碳硅烷、乙酰丙酮镨和乙酰丙酮铝为原料,通过聚合反应得到先驱体,在氨气中经氮化实现有机-无机转化,再经结晶制备掺镨含铝硅基氮氧化物荧光粉。系统研究了烧结温度、投料原子比、保温时间和分步研磨处理对掺镨含铝硅基氮氧化物荧光粉相结构、化学组成和发光性能的影响。

结果发现,有机-无机转化阶段发生在 550-800 °C,主要是氮取代碳的过程;不含铝的荧光粉主要由 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 两相组成,在 235 nm 激发下出现 566 nm 和 610 nm 两个发射峰,在 235 nm 激发下 610 nm 处呈现两个微秒级寿命,烧结温度和镨含量对该荧光粉的结晶相和发光性能几乎没有影响,但对掺镨含铝硅基氮氧化物荧光粉影响显著。1550 °C 烧结时结晶相由 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和 β - Si_3N_4 组成,在 235 nm 和 265 nm 激发下出现 566 nm 和 610 nm 的两个发射峰;在 1600 °C 至 1700 °C 烧结时以 β - Si_3N_4 为主相,在 290 nm 激发下具有 623 nm 的发射峰。当投料原子比是 $(\text{Si}+\text{Al}):\text{Pr}=(83+7):0.5$ 时,发光强度最大。此外,保温时间和研磨处理也明显改变掺镨含铝硅基氮氧化物荧光粉的晶体结构与发光性能。在 1600 °C 保温 1 h 出现 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和 β - Si_3N_4 相,保温 3 h 到 7 h 以 β - Si_3N_4 为主相,发光性能明显改善。分步研磨处理导致荧光粉颗粒团聚严重,发光强度明显减弱,但是仍然在 290 nm 激发下 623 nm 处发红光,并存在两个微秒级寿命。

通过本论文工作,先驱体转化法制备稀土掺杂硅基氮氧化物荧光粉的最佳条件为:原子比 $(\text{Si}+\text{Al}):\text{Pr}=(83+7):0.5$,烧结温度为 1650 °C,保温 3 h。得到的经验分子式为 $\text{Si}_{3.00}\text{Al}_{0.20}\text{O}_{0.30}\text{N}_{3.00}\text{C}_{0.03}\text{Pr}_{0.02}$,主相是 β - $(\text{Si},\text{Al})_3(\text{O},\text{N})_4:\text{Pr}$,其质量分数为 95.7%,空间群是 P6_3 ,镨离子存在于晶格中,与相邻氮或氧形成三配位,镨离子可以由 $\text{Pr}-\text{N}$, $\text{Pr}-\text{N}/\text{O}$ 和 $\text{Pr}-\text{O}$ 三种键型组成。

关键词: 先驱体转化法; 掺镨含铝硅基氮氧化物; 红色荧光粉

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Such harsh conditions as high temperature and high pressure required to prepare rare-earth-doped silicon based oxynitride phosphors through conventional solid-state reaction method can be much improved by polymer-derived method. The praseodymium (Pr)-doped silicon aluminum oxynitride (SiAlON) red phosphors possess excellent luminescence properties and chemical stability. They have potential applications in lighting and display devices. However, no information is available from published literatures for preparations of Pr-doped SiAlON red phosphors by polymer-derived method. It is, therefore, necessary to explore synthetic processes and parameters for obtaining these red phosphors through polymer-derived method. In this work, the polycarbosilane (PCS), praseodymium acetylacetonate ($\text{Pr}(\text{AcAc})_3$) and aluminum acetylacetonate ($\text{Al}(\text{AcAc})_3$) were used as raw materials. The precursors were prepared via polymer reactions, and then undergone the organic-inorganic transformation during the nitridation at an ammonia (NH_3) atmosphere. The polymer-derived Pr-doped SiAlON red phosphors were finally obtained through crystallization by sintering process in nitrogen (N_2). Accordingly, the effects of experimental parameters including sintering temperature, initial atomic ratio of (Si+Al):Pr, holding time and grinding process after the nitridation on the crystal structures, chemical compositions and luminescence properties were systematically investigated.

It was found that the organic-inorganic transformation took place around 550-800 °C due mainly to the substitution of carbon by nitrogen. A mix phase of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ was identified for the phosphors prepared without Al that emitted at 566 nm and 610 nm under 235 nm excitation with two lifetime in the magnitude of microsecond (μs). Sintering temperature and initial atomic ratio of Si/Pr had minor influences on the crystal phases and photoluminescent properties, but became more impact on the Pr-doped SiAlON phosphors. When sintered at 1550 °C these phosphors exhibited a mix phase of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ with the emission peaks at 566 nm and 610 nm under 235 nm and 265 nm, respectively; when sintered at 1600 °C-1700 °C the $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ phase was predominant and the Pr-doped

SiAlON phosphors displayed the main emission peak at 623 nm under 290 nm. The best luminescent property was achieved with the initial atomic ratio of (Si+Al)/Pr being (83+7):0.5. In addition, holding time and grinding process after the nitridation remarkably affected the crystal structures and luminescence properties. The luminescence properties were apparently enhanced when the phosphor was sintered at 1600 °C either with holding time of 1 h, which showed a mixed phase of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, or with holding time of 3-7 h, which had a main $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ phase. However, the luminescent properties became weaker when the phosphors were ground after the nitridation at 800 °C in NH_3 and followed by sintering at 1600 °C. The phosphors still existed the emission at 623 nm under 290 nm excitation with the two lifetime in the magnitude of μs .

The optimal conditions to prepare the polymer-derived Pr-doped SiAlON red phosphor with the best luminescent property were determined to be: the initial atomic ratio of (Si+Al)/Pr being (83+7):0.5, the sintering temperature at 1650 °C with the hold time of 3 h. The empiric formula of the phosphor was $\text{Si}_{3.00}\text{Al}_{0.20}\text{O}_{0.30}\text{N}_{3.00}\text{C}_{0.03}\text{Pr}_{0.02}$. The phosphor consisted of the main phase of $\beta\text{-(Si,Al)}_3\text{(O,N)}_4\text{:Pr}$ by 95.7 wt% with the space group P6_3 and the essential Pr ions in lattice coordinated by three N/O atoms. The chemical states of Pr existed in the phosphors were Pr-N, $\text{Pr-N}_x\text{O}_y$ and Pr-O.

Key words: Polymer-derived Method; Praseodymium-Doped Silicon Aluminum Oxynitride; Red Phosphor

摘 要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 引言.....	1
1.1 荧光粉概述.....	1
1.1.1 发光中心离子.....	1
1.1.2 基质材料.....	4
1.1.3 制备方法.....	5
1.1.4 结构与性能.....	7
1.2 掺镨荧光粉研究进展.....	10
1.2.1 含氧化合物基质.....	10
1.2.2 硅基氮氧化物基质.....	11
1.3 存在问题.....	16
1.4 本论文的研究目标及内容.....	17
第二章 实验材料、仪器及表征方法.....	19
2.1 材料及气体.....	19
2.2 制备方法.....	19
2.3 表征方法.....	21
2.3.1 仪器和设备.....	21
2.3.2 表征技术.....	22
第三章 结果与讨论.....	27
3.1 先驱体转化法制备掺镨硅基氮氧化物荧光粉的结构与性能.....	27
3.1.1 含镨先驱体的合成及氮化过程.....	27
3.1.2 烧结温度.....	29
3.1.3 投料比例.....	35
3.1.4 本节小结.....	42
3.2 先驱体转化法制备掺镨含铝硅基氮氧化物荧光粉的结构与性能.....	42

3.2.1 烧结工艺	42
3.2.2 投料比例	54
3.2.3 本节小结	63
3.3 先驱体法制备掺镨含铝硅基氮氧化物的结构及性能.....	64
3.3.1 荧光粉晶体结构和化学组成	64
3.3.2 镨离子的表面化学键	70
3.3.3 本节小结	75
第四章 结论	77
第五章 对未来工作的建议.....	79
参考文献.....	81
硕士期间发表论文.....	89
致 谢.....	91

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of phosphors.....	1
1.1.1 Luminescent center ions	1
1.1.2 Host materials	4
1.1.3 Preparation methods	5
1.1.4 Structure and luminescent properties	7
1.2 Research progress in praseodymium activated phosphors.....	10
1.2.1 Oxide and oxysalt host	10
1.2.2 Silicon based oxynitride host.....	11
1.3 Existing problems	16
1.4 Research objectives and contents.....	17
Chapter 2 Materials, instruments and methods.....	19
2.1 Materials and gases	19
2.2 Preparation of phosphors	19
2.3 Characterization of phosphors.....	21
2.3.1 Instruments and equipments	21
2.3.2 Characterization techniques.....	22
Chapter 3 Results and discussion	27
3.1 Structures and properties of Pr-doped silicon based oxynitride phosphors by polymer-derived method	27
3.1.1 Synthesis and nitridation of praseodymium-doped precursor	27
3.1.2 Sintering temperature	29
3.1.3 Initial atomic ratio	35
3.1.4 Summary.....	42

3.2 Structures and properties of Pr-doped silicon aluminum oxynitride phosphors by polymer-derived method	42
3.2.1 Preparation parameters	42
3.2.2 Initial atomic ratio	54
3.2.3 Summary.....	63
3.3 Structure and luminescence of polymer-derived praseodymium-doped SiAlON.....	64
3.3.1 Crystal structure and chemical composition of phosphors.....	64
3.3.2 Surface chemical states of praseodymium ions.....	70
3.3.3 Summary.....	75
Chapter 4 Conclusions	77
Chapter 5 Suggestions for future work.....	79
References	81
Publications.....	89
Acknowledgements.....	91

第一章 引言

1.1 荧光粉概述

发光是当材料受到如光照、电场或电子束等外界能量激发时，若未发生化学变化，其总是会回到初始平衡状态，此时多余的能量以可见光或近可见光的电磁波形式放出的现象^[1-4]。因为激发原理存在差异，可把发光归结为光致发光、电致发光、阴极射线发光、高能粒子发光、化学发光和生物发光等几类^[2, 3]。

发光材料是指在上述几种能量的激发下发射出光子的材料，按其组成的化学物质分无机材料和有机材料，以形态划分可以是晶态、液态、粉体和薄膜等。

荧光粉是一类粉体形态的光致发光材料，可用作显示照明器件的组成部分，其主要由两部分组成，一是作为主体的基质，主要提供适宜的晶格结构；二是掺入的其它少量成分即为激活剂，尽管其掺杂浓度很小，却对发光材料的亮度和颜色等重要性能产生影响甚至起决定作用^[4-8]。此外，有些发光材料会掺杂第二种离子叫共激活剂，当它们能够明显提高发光强度时也叫敏化剂。

1.1.1 发光中心离子

激活剂离子也就是发光中心对于荧光粉的光学性能有很重要的作用，其中一个最重要的原因是激活剂离子可以在基质晶体的能带间隙中引入新的能级，从而产生纯晶体所不具有的光吸收和发射谱带，如图 1.1 所示。因而，只有能被引入基质晶格且 4f 能级恰好位于基质材料能带间隙中的元素才适宜作为发光中心。

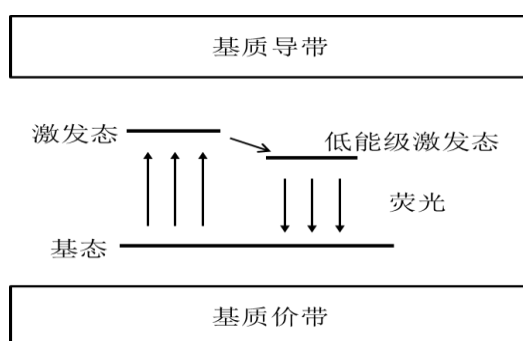


图 1.1 激活剂离子发光过程

目前仅部分镧系金属离子和部分过渡金属离子较为适宜,而镧系离子由于电子构型特殊和外电子层能级丰富而受到研究者较多的关注^[9-15]。下面将对主要的发光中心离子进行简短介绍。

1.1.1.1 镧系金属离子发光机制

镧系元素即处在周期表中镧元素后面,包括镧(La,原子序数 57)至镱(Lu,原子序数 71)在内的 15 种元素。镧系原子电子层结构式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$,其 4f 电子层能级较为丰富,失去外层电子后,通常以+3 价或+2 价离子的形式引入荧光粉中作为发光中心^[16]。

镧系离子作为激活剂或称为发光中心,由于价态不同或与不同的基质配合,它们的激发跃迁可以分为三类:4f-4f 跃迁、4f-5d 跃迁和电荷迁移。

4f-4f 跃迁是指 4f 轨道上的电子在能级间的跃迁,因为镧系离子的 4f 电子被外层的 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子层所屏蔽,此跃迁方式受外部晶体场的影响较小。正常+3 价的 Eu^{3+} , Pr^{3+} 等离子,其激发方式一般为 4f 组态内的 4f-4f 跃迁。基于宇称选择定则,+3 价镧系离子的自由电子在组态内的 4f-4f 电偶极跃迁被禁戒,只能发生电四极和磁偶极跃迁两种相对微弱的跃迁。因此通常 4f-4f 跃迁的发生概率较小,激发态的衰减寿命通常较长,荧光光谱表现为线状尖峰;但是当掺入到实际晶体结构时,如果镧系离子处于晶格场的非对称中心位置,可以部分解除宇称选择定则,最终表现出较强的电偶极跃迁。

4f-5d 跃迁对应于电子在 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 组态间的迁移,由于 5d 轨道位于离子的最外层,其能级易受基质晶格场的影响而产生劈裂效果。发光中心在不同基质所受晶格场是不同的,其跃迁回基态时的能级差值就存在较大差异。如图 1.2 所示,由于晶格场的强弱不同,5d 电子跃迁回基态对应的发射光谱可在一定范围内调节,这种跃迁的光谱特征一般为较宽的带状谱且峰位波长受基质配位环境影响很大。4f-5d 跃迁是符合宇称选择定律的电偶极跃迁,故而有发生跃迁的概率大,发光强度高,激发态寿命短等特点。这种激发跃迁方式的发生取决于 4f 和 5d 轨道中能级的差值,目前在 Eu^{2+} , Ce^{3+} 中较常发生。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.