

基于 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 激活的背光源显示用窄带绿光发射荧光粉

刘云正, 马道远, 夏李斌

(江西理工大学能源与机械工程学院, 南昌 330001)

摘 要: 在背光源液晶显示(LCD)领域, 窄带绿光发射荧光粉对于扩宽显示色域、提高发光强度、优化显色性能等具有重要的作用。近年来, 针对 LCD 用窄带绿光发射荧光粉有着广泛的研究, 也取得良好的进展, 然而对此类荧光粉的系统性总结却鲜有报道。本文综述了近年来绿色窄带发射荧光粉的研究进展, 通过对不同的激活离子进行了分类, 重点介绍了以 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 做激活离子为代表的荧光粉, 归纳分析了荧光粉结构和发光性能的关系, 并阐述了各自的优缺点, 同时对其未来发展前景进行了展望。

关键词: 背光源显示; 液晶显示; 窄带发射; 绿色荧光粉

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3240-11

网络出版时间: 2023-09-07

Narrowband Green-Emitting Phosphors Based on Eu^{2+} and Mn^{2+}
Activated Backlights Display

LIU Yunzheng, MA Daoyuan, XIA Libin

(Jiangxi University of Technology, College of Energy and Mechanical Engineering, Nanchang 330001, China)

Abstract: In the field of backlight liquid crystal display (LCD), narrow-band green-emitting phosphor plays an important role in expanding the color gamut, improving luminous intensity and optimizing color rendering performance. This review represented recent research progress on the narrow-band green emission phosphors. The phosphors classified by different activating ions, i.e., Eu^{2+} and Mn^{2+} , were introduced, and the relationships between their structures and luminescence properties were analyzed. In addition, the advantages and disadvantages were described and the future development were also prospected.

Keywords: backlight display; liquid crystal display; narrow-band emitting; green phosphors

在背光源显示技术中, 白光发光二极管(LED)装置作为其关键的组成部分, 是决定器件显示质量的关键因素^[1-2]。目前, 单色 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) 黄色荧光粉具有效率高、成本低等优点已被显示领域商业化应用^[3-5]。然而, 该荧光粉的半峰宽(FWHM)超过 100 nm, 导致其显色域过于狭隘, 无法满足高质量显示需求。蓝光芯片激发窄带绿粉+红粉复合荧光粉技术是解决这一问题的有效途径^[6]。在窄带红光发射荧光粉(窄带红粉)方面, 近年来关于

$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 等荧光粉的开发应用已基本满足使用要求, 但在窄带高性能绿粉方面仍存在诸多需要攻克的难题。纵观蓝光激发的窄带绿光发射荧光粉(窄带绿粉)系列研究, 以 Eu^{2+} 为激活剂的荧光粉最具代表性^[7-14]。蓝光 LED 搭载 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 窄带绿粉和 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉, 实现了 90% 的国家电视标准委员会(NTSC)标准^[15]。但由于硫化物体系荧光粉的热稳定性和化学稳定性差, 使得该系列荧光粉在高功率、潮湿环境中易于分解, 因而在实际应用

收稿日期: 2023-06-08。 修订日期: 2023-07-04。

基金项目: 国家自然科学基金(项目编号 52062017)。

第一作者: 刘云正(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 夏李斌(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-06-08. Revised date: 2023-07-04.

First author: LIU Yunzheng (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1569316243@qq.com

Correspondent author: XIA Libin (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: tea_xia@126.com

具有很大的局限性。因稳定性强的 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 搭配商业红粉 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 后呈现宽色域等特点, 其在背光源领域已被商业应用。然而, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的合成条件较苛刻、量子效率较低、半峰宽相对较宽等问题仍亟待解决。除 Eu^{2+} 激活外, Mn^{2+} 充当激活剂也是当前窄带绿粉研究方向之一, 其具备半峰宽窄、色域范围广等优点, 但毫秒级的荧光寿命制约了其发展应用。

基于此, 本研究依据激活离子和基质的不同进行分类, 梳理了当前几类性能较为优异的荧光粉, 对其晶体结构、发光性能、稳定性等方面进行了分析, 系统总结了不同激活离子荧光粉的优缺点, 并对其未来发展前景进行了展望, 以期探索新型窄带绿粉提供理论基础和实践指导。

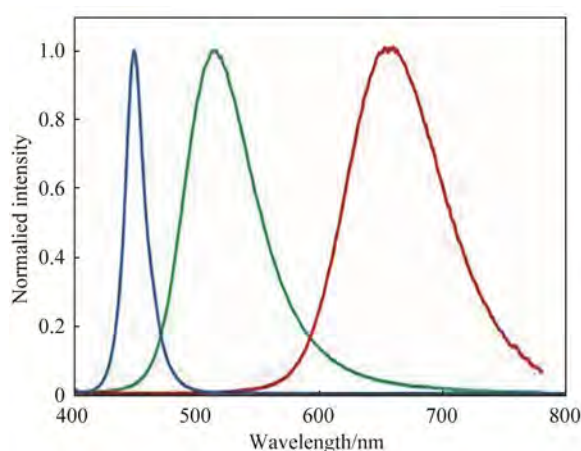
1 Eu^{2+} 激活的荧光粉

1.1 氮氧化物

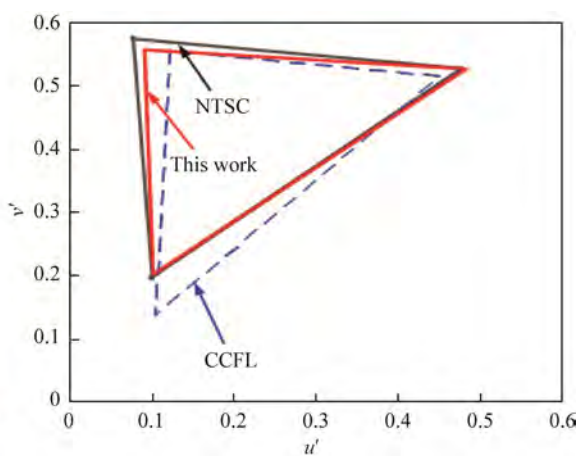
为实现显示色彩的丰富性, Yumi Fukuda 等^[9] 开发出一种用于宽色域背光显示的白光 LED。图 1 为绿色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ 搭配蓝光 LED 和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红粉组合而成的白光 LED 的发射光

谱及色坐标图(CIE)。由图 1a 所见, 在波长为 365 nm 紫外光激发下, 蓝光 LED、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 分别发射 455、520 nm 和 655 nm 波长的光。经测定, 该白光 LED 在 20 mA 电流下的流明效率、色温分别为 41 lm/W 和 12 723 K。由图 1b 所见, 制备的白光 LED 达到了 92%(CIE 1976) 和 83.8%(CIE 1931) 的 NTSC 标准, 其色域值远超冷阴极荧光灯(72%的 CIE 1931NTSC 标准), 为探索代替冷阴极荧光灯以及提高色域方面提供了重要实践指导。

在背光源显示领域, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 凭借着较优异的综合性能被广泛报道^[8-12, 16-17]。图 2 为 $\beta\text{-SiAlON}$ 的结构模型、激发与发射光谱和色坐标图。由图 2a 所见, $\beta\text{-SiAlON}$ 为六方晶系, 空间群为 $P6_3/m$ 。沿[001]方向观察, 由 $(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4$ 四面体共角连接形成一个六边形通道, 这种结构框架赋予了其高度的结构刚性。然而, 由于其晶格中掺杂的 Eu^{2+} 浓度较低, 使得 Eu^{2+} 在微环境中的具体位置仍然存在着争议。学者们普遍认为 Eu^{2+} 占据了高度对称六边形通道中的间隙位置, 这成为其实现窄带发射的关键因素^[16]。



(a) Emission spectra of blue LED, $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor



(b) Comparison of the color coordinates of the white LED with a cold cathode fluorescent lamp (CCFL)

图 1 蓝光 LED、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉以及 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱。此白光 LED 与冷阴极荧光灯(CCFL)的色坐标比较图^[9]

Fig. 1 Emission spectra of blue LED, $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. Comparison of the color coordinates of the white LED with a cold cathode fluorescent lamp (CCFL)^[9]

除此之外, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 可通过 Al—O 取代 Si—N 进而实现可调节发光, 通式可表达为 $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=0.025, 0.050, 0.075, 0.24$)^[12, 18]。由图 2b 所见, Eu^{2+} 以固定浓度 0.1% (原子分数) 进行掺杂, 随着 z 值的增加, 光谱发射峰有较为明显的红移, 红移范围从 525 nm 移动到 535 nm, 这可归因于斯托克斯位移的增加并占据了主导地位, 从而造成了

FWHM 变宽以及热稳定性下降等负面影响^[1, 12]。由图 2c 所见, 不同 z 值 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的色坐标达到了 NTSC 标准的 89% 色域。此外, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 有着较优异的热猝灭性能, 在 423 K 条件下, 仍能保持原有发光强度的 90%。尽管如此, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 在开发出更窄半峰宽的发光材料方面仍具有很大挑战。

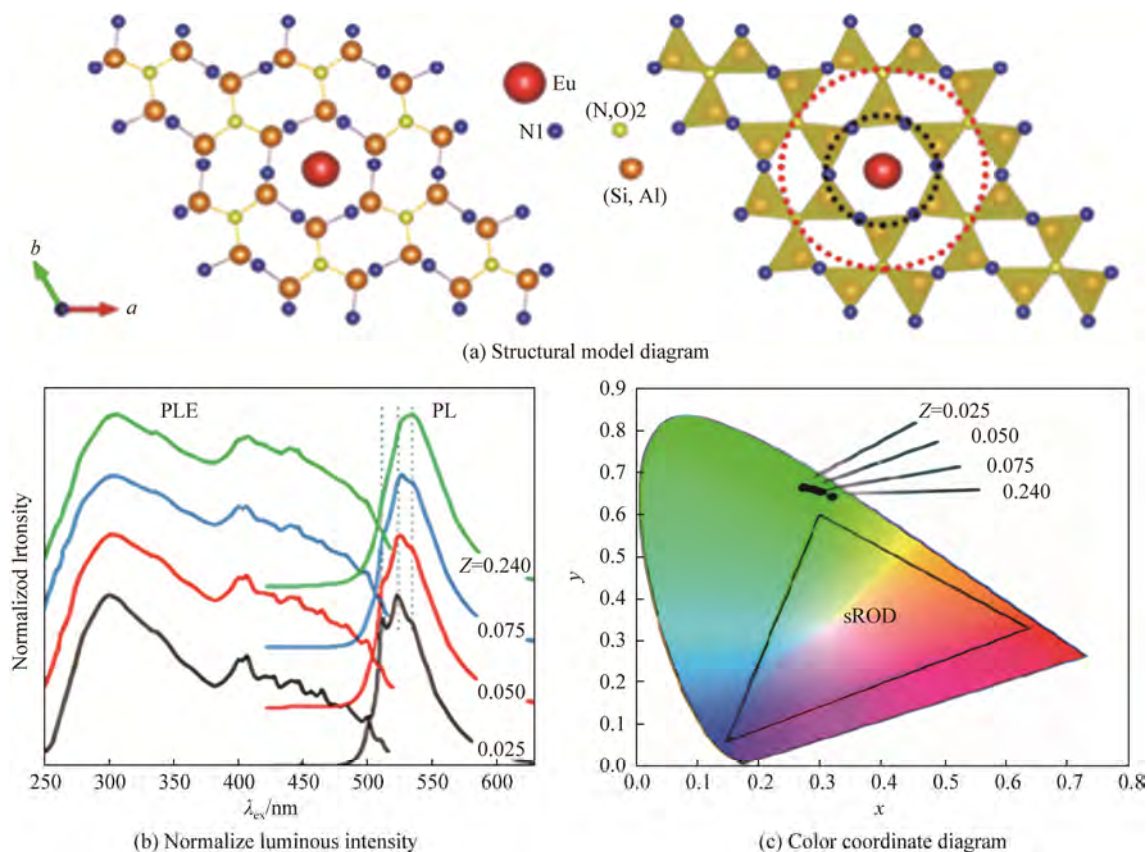


图2 β -SiAlON:Eu²⁺结构模型和 β -SiAlON:Eu²⁺($z = 0.025, 0.050, 0.075, 0.240$)荧光粉的归一化光谱图以及色坐标图^[12, 18]
Fig. 2 Structural model of β -SiAlON:Eu²⁺ and normalize luminous intensity and Color coordinate diagram of β -SiAlON:Eu²⁺ ($z = 0.025, 0.050, 0.075, 0.240$) phosphors^[12]

1.2 氮化物

Takashi Takeda 等^[19]通过“单原子识别”方法发现了一种氮化物荧光粉 $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 。图3为 $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的结构示意图、激发与发射光谱及变温发射光谱。由图3a~图3b所见,该荧光粉为正交晶系,属于 $Pnmm$ 空间群。 Si/Al 占据四面体位置, Ba 与11个N形成多面体配位, Li 占据独立四面体位置。 $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ 四面体通过共角连接,并沿着 c 方向排列形成了波纹层的结构(图3a), $(\text{Si},\text{Al})\text{N}_4$ 四面体以及 LiN_4 四面体通过共边连接沿 b 方向排列形成柱状结构(图3b)。两种结构沿着 b 方向围成了一个一维通道, Ba 以Z字形排列占据该一维通道。由图3c所见,该荧光粉在400 nm激发下,显示以515 nm为中心的发射光谱,FWHM为61 nm。抗热猝灭性能是衡量荧光粉发光性能稳定性的关键因素之一。由图3d所见,在200℃和300℃下,峰值强度分别为室温的84%和76%,积分强度为95%和91%(图3d插图),表明 $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 有着良好的抗热猝灭性能。然而,该粉体还存在相对较高的合成温度、较宽的半峰宽等缺点。

Philipp Strobel 等报道了氮化硅(镁)铝硅酸盐荧

光粉,图4为 $\text{Ba}[\text{Mg}_{2-x}\text{Li}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Si}_x)\text{N}_6]:\text{Eu}^{2+}$ ($x=1.6, 1.8, 2.0$) 荧光粉的晶体结构图与激发、发射光谱^[20]。在蓝光激发下,光谱从绿光到黄光可实现发光可调。由图4a所见,该粉体的晶体结构由 $(\text{Al},\text{Si})\text{N}_4$ 四面体通过共角和共边连接而成。四面体形成两个在 $[100]$ 方向上彼此相对的更大的环层,并通过共角连接。由图4b所见,所示为该荧光粉的发射光谱(插图显示为该粉绿光发射图片)。该荧光粉与其他粉体协调性能较好,为这种材料在 pc-LED 中的照明和背光显示应用提供了优势,但其量子效率、色纯度还有待提升。

1.3 氧化物

近年来,一种具有 UCr_4C_4 型结构的氧化物荧光粉已成为背光源显示窄带绿粉的研究热点^[21–28]。其通式表示为 $\text{Me}(\text{A},\text{B})_4\text{X}_4$, 其中, Me 代表碱金属或者碱土金属。 $[\text{AX}_4]$ 与 $[\text{BX}_4]$ 2个四面体以共角和共边相互连接,形成了高度刚性和高度凝聚的三维网络结构^[29]。当高度对称的位点被 Eu^{2+} 占据时,便可以实现窄带发射。基于这种结构,一种新型窄带绿粉 $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{RLSO}:\text{Eu}^{2+}$), 凭借优异的发光性能引起了广泛关注^[25]。图5为 $\text{RLSO}:\text{Eu}^{2+}$ 的激

发、发射光谱及色坐标图。由图 5a 所见, RLSO:Eu^{2+} 在 460 nm 激发下 FWHM 仅为 42 nm, 粉体在 365 nm 激发下发出强烈的绿光(图 5a 插图)。与 $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 相比, RLSO:Eu^{2+} 表现出的半峰宽更窄, 更有利于色纯度的提高。经测定, 其荧光寿命为 0.84 μs , 微秒级别的荧光寿命极大减少了画面显

示的重影现象。此外, 优化后的荧光粉显示出 97.28 lm/W 的较高流明效率及优异的抗热猝灭性能(150 $^{\circ}\text{C}$ 下发光强度仍能保持值的 92.4%), 其色域范围也达到了 NTSC 标准的 107%, 优于商用粉 $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ (89%, 见图 5b)。但该荧光粉的化学稳定性较差, 后续仍有较大改进空间。

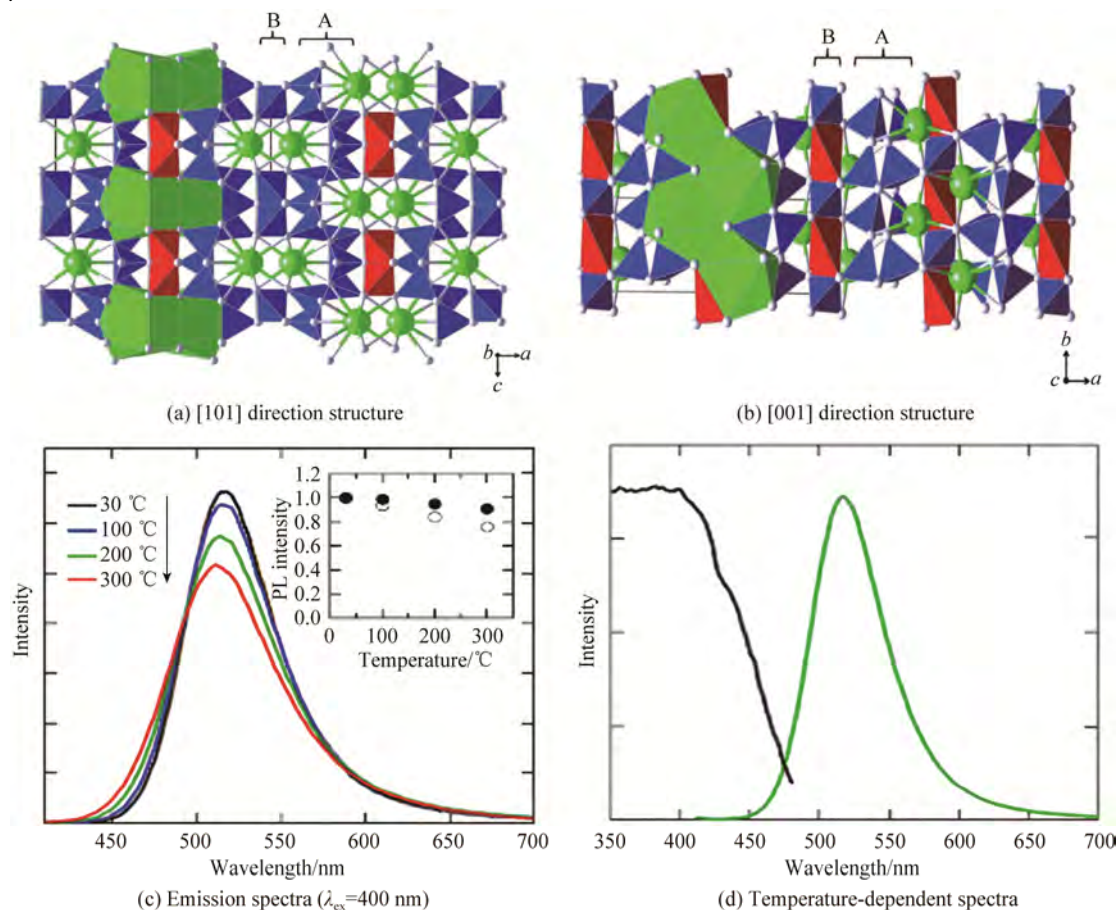


图 3 $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 在 [101] 方向和 [001] 方向的结构、发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$)以及变温光谱(其中峰值、积分强度分别为黑点和白点)^[19]

Fig. 3 Structure of $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ in the [101] and [001] direction、emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$) and Temperature-dependent spectra (black dot is peak intensity and white dot is integrated intensity)^[19]

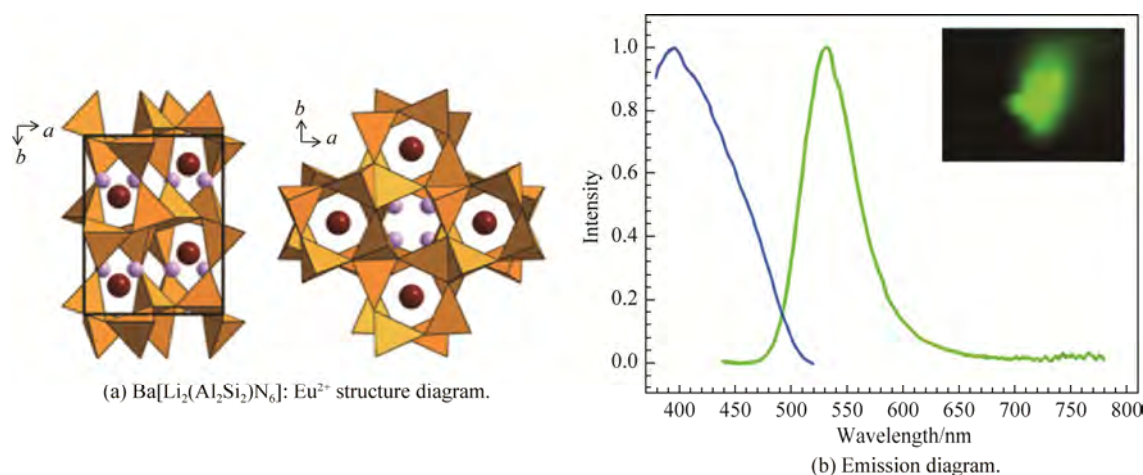


图 4 $\text{Ba}[\text{Li}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{N}_6]:\text{Eu}^{2+}$ 结构图和发射光谱^[20]

Fig. 4 $\text{Ba}[\text{Li}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{N}_6]:\text{Eu}^{2+}$ structure diagram and emission diagram^[20]

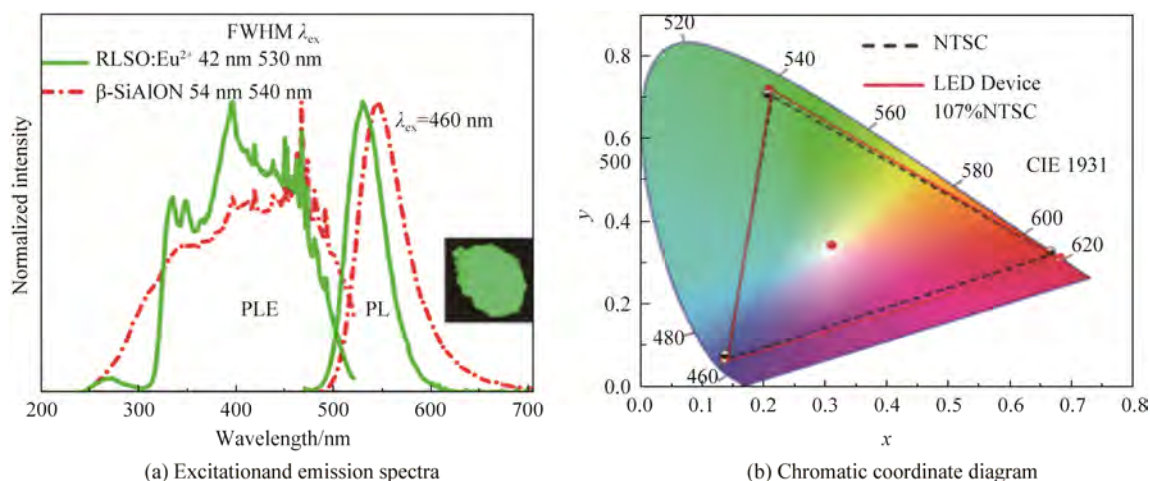


图 5 RLSO:Eu²⁺激发、发射图($\lambda_{\text{ex}}=460$ nm, $\lambda_{\text{em}}=530$ nm)以及色坐标图^[25]

Fig. 5 Excitation and emission spectra of RLSO: Eu²⁺ ($\lambda_{\text{ex}}=460$ nm, $\lambda_{\text{em}}=530$ nm) and chromatic coordinate diagram^[25]

NaK₂Li[Li₃SiO₄]₄(NKLLSO)是另一种 UC₄C₄结构荧光粉,近年来也被相继报道^[22]。图 6 为 NKLLSO 荧光粉的晶体结构、激发与发射光谱、热猝灭特性及色坐标图。由图 6a 所见,其中 Si⁴⁺、Li⁺均可与 4 个 O²⁻形成四面体配位,并通过共角以及

共边连接共同围成了 Na⁺、K⁺以及剩余 Li⁺的通道。在该通道中, K⁺和 Na⁺与 8 个 O²⁻配位,组成 1 个长方体结构, Li⁺与 4 个 O²⁻在 1 个正方形平面配位。高度对称的结构框架降低了 Eu²⁺的结构弛豫,同时实现了更窄的发射半峰宽,提升了显色性能。

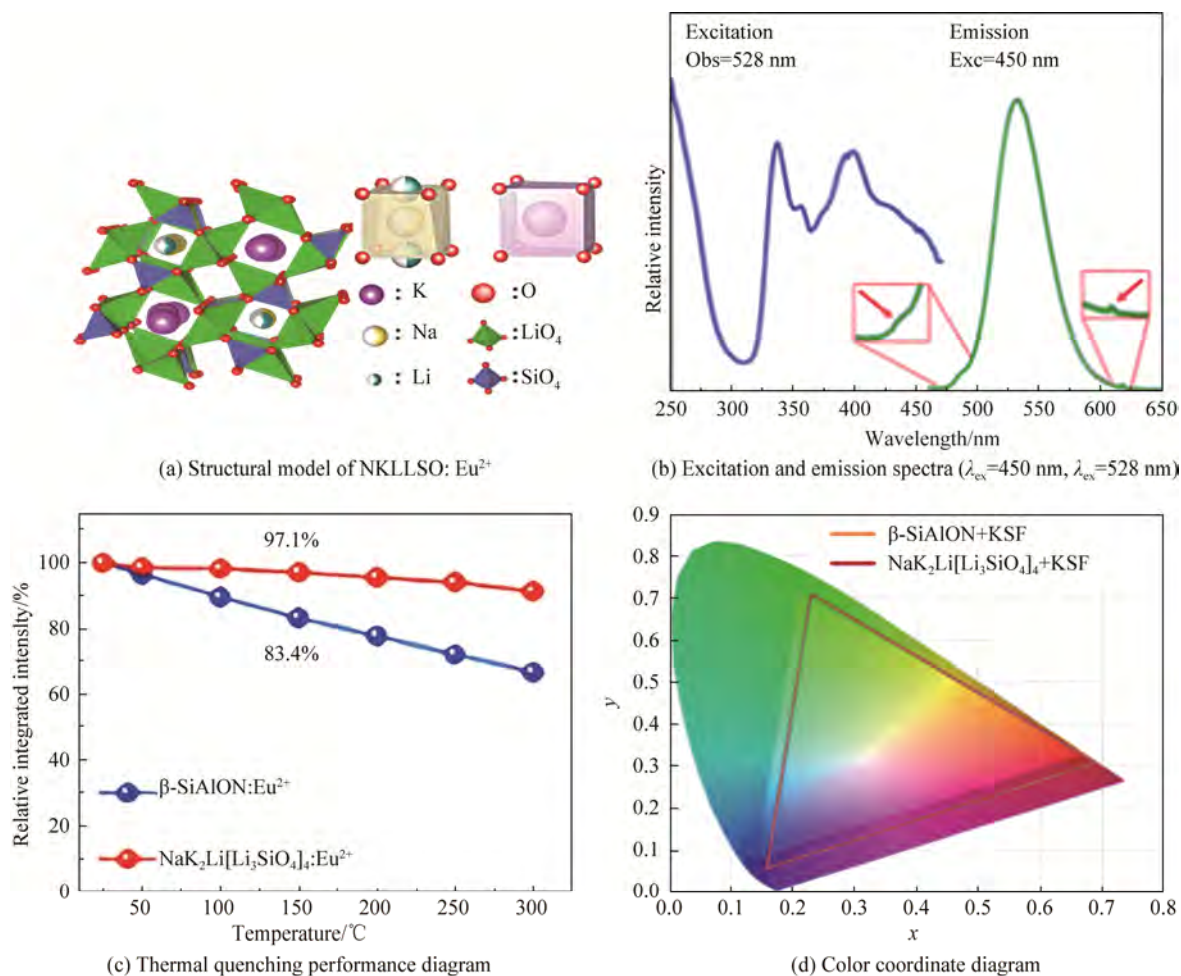


图 6 NKLLSO:Eu²⁺的结构模型、激发和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm, $\lambda_{\text{em}}=528$ nm)、热猝灭性能图、色坐标图^[22]

Fig. 6 Structural model of NKLLSO: Eu²⁺, Excitation and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm, $\lambda_{\text{em}}=528$ nm), Thermal quenching performance diagram and Color coordinate diagram^[22]

由图 6b 所见, NKLLSO 荧光粉显示出以 528 nm 为峰值的发射带宽, 对应于 Eu^{2+} 由 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$ 的辐射跃迁。在 528 nm 监测波长下, 其激发光谱覆盖了 320 nm 到 470 nm 的激发带。这些激发峰是由于 Eu^{2+} 从基态 $4f^7 (^8S_{7/2})$ 到激发态 $4f^6 5d^1 (^7F_J)$ 的跃迁。此外, 图 6b 插图中展示了 2 个不寻常的发射峰, 当 Eu^{2+} 掺杂后, Eu 占据了原来 Na 的位置, 形成了 $[\text{EuO}_8]$ 配体, 此立方体尺寸为 $26.3 \text{ \AA}^3$, 当 $[\text{EuO}_8]$ 尺寸在 $26 \sim 27 \text{ \AA}^3$ 和 $29 \sim 34 \text{ \AA}^3$ 范围内时, 可分别发射青光和绿光, 因而在 486 nm 处出现青光发射峰^[22]。位于 615 nm 处的发射峰, 源于 Eu^{3+} 的特征峰发射; 位于 217 nm 处的发射峰, 可以归因于电荷转移信号。经测定, NKLLSO 的内量子效率与外量子效率分别达 81% 和 51%, 显示出在背光显示中的广阔的应用前景。该团队将粉体的热猝灭性能与传统商业粉 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 进行了比较。由图 6c 可见, 在 150 °C 时, NKLLSO 表现更优异的热稳定性。此外, 两者的色域范围相差无几(如图 6d), 分别为 NTSC 的 101.2% 和 101.1%, 显示出其相对优异的色彩生动性。

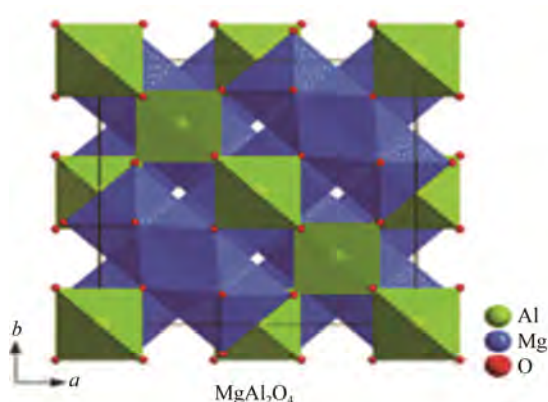
2 Mn^{2+} 激活的荧光粉

2.1 铝酸盐

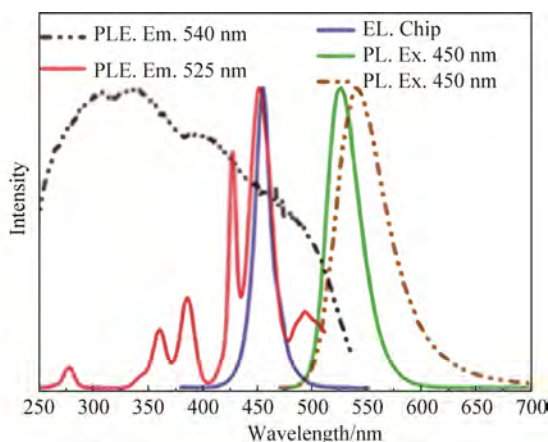
宋恩海等^[30]合成了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉。图 7 为 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的晶体结构图及激发和发射光谱。由图 7a 所见, 该粉体属于典型的立方尖晶石结构, 属于 $Fd\bar{3}m$ 空间群。其中, Mg 与 4 个 O^{2-} 配位形成 MgO_4 四面体, Al 与 6 个 O^{2-} 配位形成了 AlO_6 八面体, 通过共角相连的 MgO_4 四面体和 AlO_6 八面体以及共边相连的 AlO_6 八面体结合, 形成了具

有高度凝聚的刚性框架, 这为窄带发射提供了条件。由图 7b 可见, 荧光粉的发射峰中心位于 525 nm, FWHM 为 35 nm。经测定, 在 450 nm 激发下外量子效率为 45%。由于主体 MgAl_2O_4 结构的高刚性, 这种荧光粉即使在 300 °C 时也不会出现明显的热猝灭。采用 $\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$ 作为绿光组分, 搭配商用 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉, 获得了具有 116% NTSC 标准色域的白光 LED 器件。然而, 由于 Mn^{2+} 吸收发射均为 $d-d$ 禁阻跃迁, 其吸收发射能力均较弱。

Yingli Zhu 等^[31]合成了一种 $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$ ($\text{SMAO}:\text{Mn}^{2+}$) 荧光粉。图 8 为 $\text{SMAO}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的晶体结构图及色坐标图。由图 8a 所见, 该粉体隶属于六方相晶体结构, 空间群为 $P\bar{6}m2$ 。其中, Al 共占据 8 种位点, 分别记为 $\text{Al}1 \sim 8$ 。 $\text{Al}1$ 、 $\text{Al}2$ 、 $\text{Al}5$ 、 $\text{Al}7$ 以及 $\text{Al}8$ 位点同 6 个 O 原子形成八面体配位, 其余位点($\text{Al}3$ 、 $\text{Al}4$ 和 $\text{Al}6$ 位点)同 4 个 O 原子形成四面体配位; Mg^{2+} 取代 Al^{3+} 并占据 $\text{Al}3$ 位点; Sr 原子占据两种位点, 分别是与 12 个 O 配位形成二十面多面体的 $\text{Sr}1$ 位点, 以及与 9 个 O 配位形成三帽三棱柱多面体的 $\text{Sr}2$ 位。 $\text{SMAO}:\text{Mn}^{2+}$ 的光谱测试表明, 荧光粉能被 450 nm 蓝光有效激发, 发射 518 nm 的绿光。高度对称的晶体结构使得粉体 FWHM 仅为 26 nm, 决定了其 81.5% 的高色纯度。此外, 该荧光粉还具有相对优异的抗热猝灭性能(473K 处的发射强度为初始强度的 82%)。更引人注意的是, 其色域范围远大于商业 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 绿粉, 达到了 NTSC 的 127% (见图 8b)。然而, 该粉体吸收发射能力相对较弱, 外量子效率为 42.2%, 有待进一步提升。



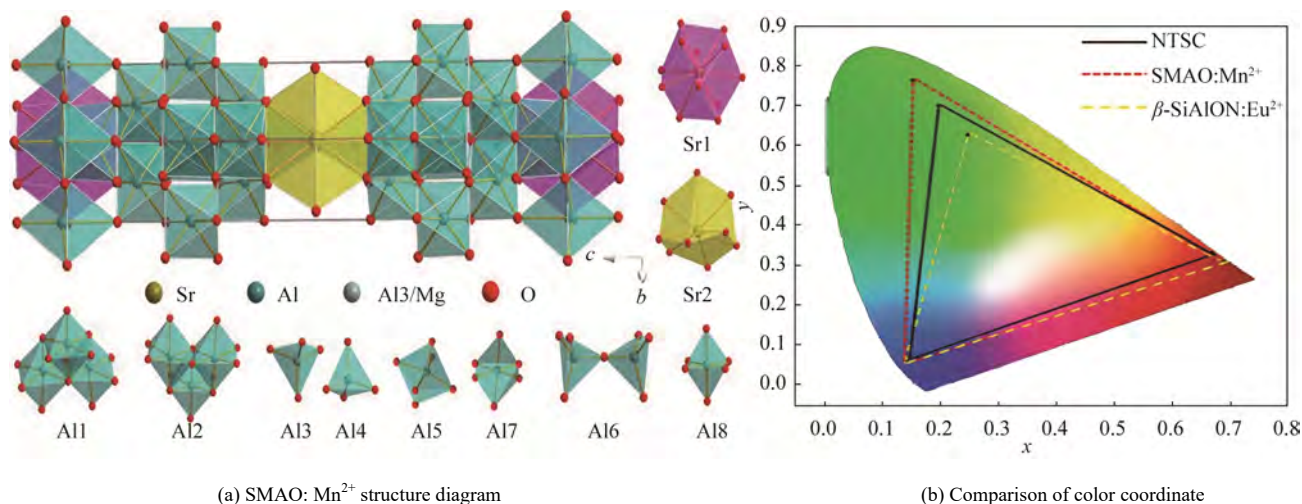
(a) Structural model of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$



(b) Excitation and emission spectra

图 7 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的结构模型以及激发、发射图^[30]

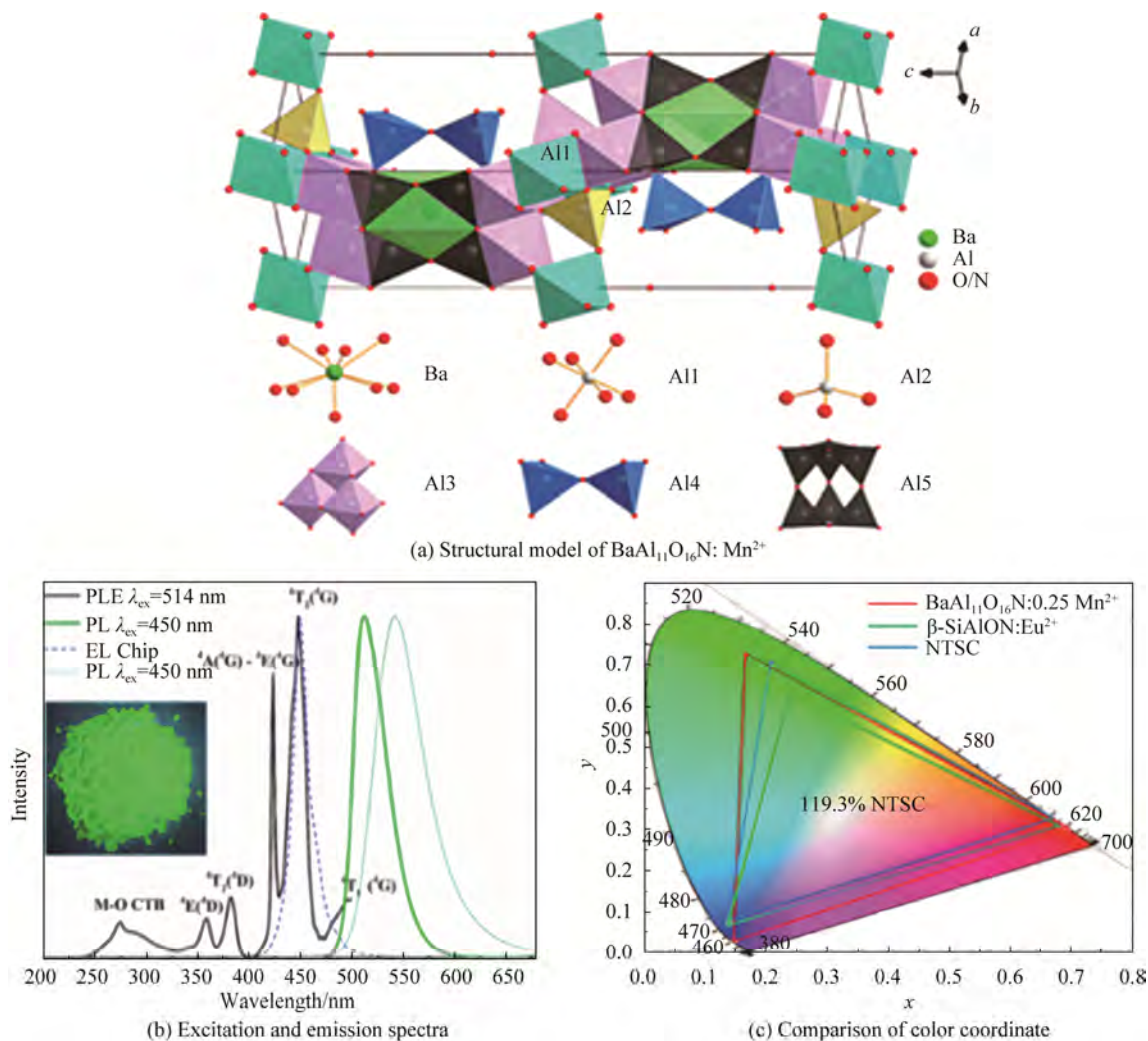
Fig. 7 Structural model of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, Excitation and emission spectra^[30]

图 8 SMAO:Mn²⁺结构图以及与 β-SiAlON:Eu²⁺的色坐标对比图^[31]Fig. 8 SMAO: Mn²⁺ structure diagram and the comparison of color coordinate^[31]

2.2 氮氧化物

Hua Yu 等^[32]合成的 BaAl₁₁O₁₆N:Mn²⁺荧光粉可以

与蓝光芯片较好地匹配。图 9 为 BaAl₁₁O₁₆N:Mn²⁺荧光粉的晶体结构图、激发与发射光谱及色坐标图。

图 9 BaAl₁₁O₁₆N:Mn²⁺的结构模型、激发和发射光谱(λ_{em}=514 nm, λ_{ex}=450 nm)以及与 β-SiAlON:Eu²⁺相比的色坐标图^[32]Fig. 9 Structural model of BaAl₁₁O₁₆N: Mn²⁺, Excitation and emission spectra (λ_{em}=514 nm, λ_{ex}=450 nm), The comparison of color coordinate^[32]

由图 9a 所见, 粉体属于六方晶系, 其中, Ba^{2+} 与 9 个 [O/N] 阴离子配位形成十六面体的多面体结构; Al 占据晶体的 5 个位点, 记为 Al1~5。Al1 和 Al3 位点上的 Al 与 6 个 [O/N] 配位, 并形成 $\text{Al}[\text{O/N}]_6$ 八面体, 其余位点的 Al (Al2、Al4 以及 Al5) 与 4 个 [O/N] 阴离子配位形成 $\text{Al}[\text{O/N}]_4$ 四面体, 通过共角连接在一起, 赋予了晶体结构高度的刚性。由图 9b 可见, 在紫外光和蓝光的激发下, $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{16}\text{N}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉显示出明亮的绿光发射, 峰值为 514 nm, FWHM 约为 31 nm。由于该粉体主体结构的高度刚性, 降低了其在高温下的分解趋势, 表现出良好的热稳定性和色稳定性。由图 9c 可见, 其组合蓝光芯片和 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 后, 显示出 119.3% 高的 NTSC 值。

Kenichi Yoshimura 等^[33] 采用双掺杂制备了 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}^{2+}$, Mg^{2+} 荧光粉。图 10 为 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}^{2+}$, Mg^{2+} 与 Sharp $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ ($\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 中较小 z 值时的名称) 的吸收效率和 b 内部量子效率比较图、光通量变化图及色坐标图。由图 10a 和图 10b 可见, 其吸收效率低于 Sharp $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$, 但其内量子效率较 Sharp $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 相对较高。较低的吸收效率归因于 Mn^{2+} 存在着自旋禁阻和宇称禁阻。由图 10c 可见, 随着工作时间推移两者光通量变化更小, 表明其亮度受时间影响小。由于绿色荧光粉 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}^{2+}$, Mg^{2+} 的发射光谱比 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 半峰宽更窄, 故使用该粉体可拓宽显色区域, 由 10d 所见, CIE 1931 和 CIE 1976 色域分别达到了 102.4% 和 110.8%, 实现了宽色域的白光 LED 显示。

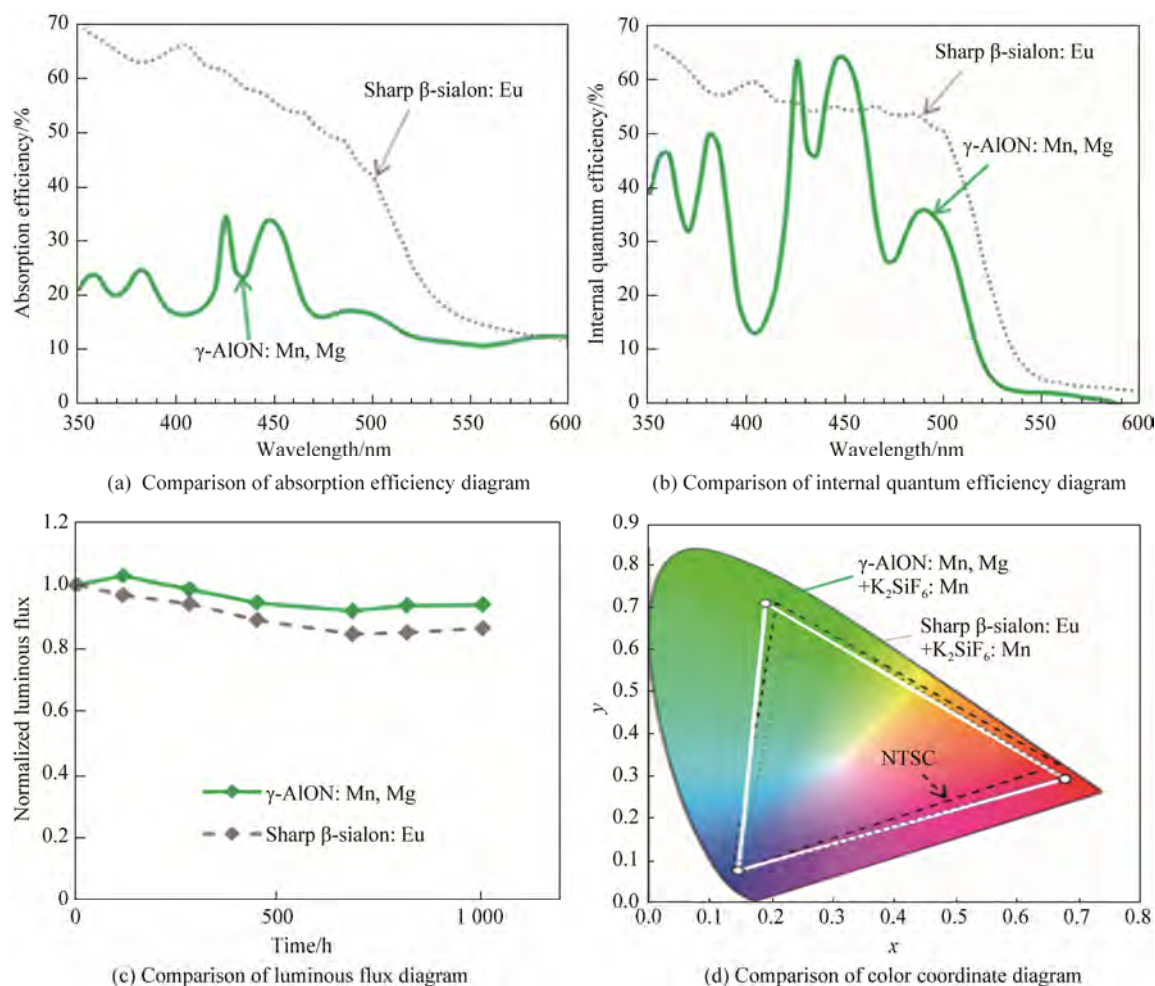


图 10 $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}^{2+}$, Mg^{2+} 与 Sharp $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 的吸收效率、内量子效率、光通量变化以及色坐标比较图^[33]

Fig. 10 The Comparison of absorption efficiency and internal quantum efficiency and luminous flux and color coordinate diagram of $\gamma\text{-AlON}:\text{Mn}^{2+}$, Mg^{2+} and Sharp $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ ^[33]

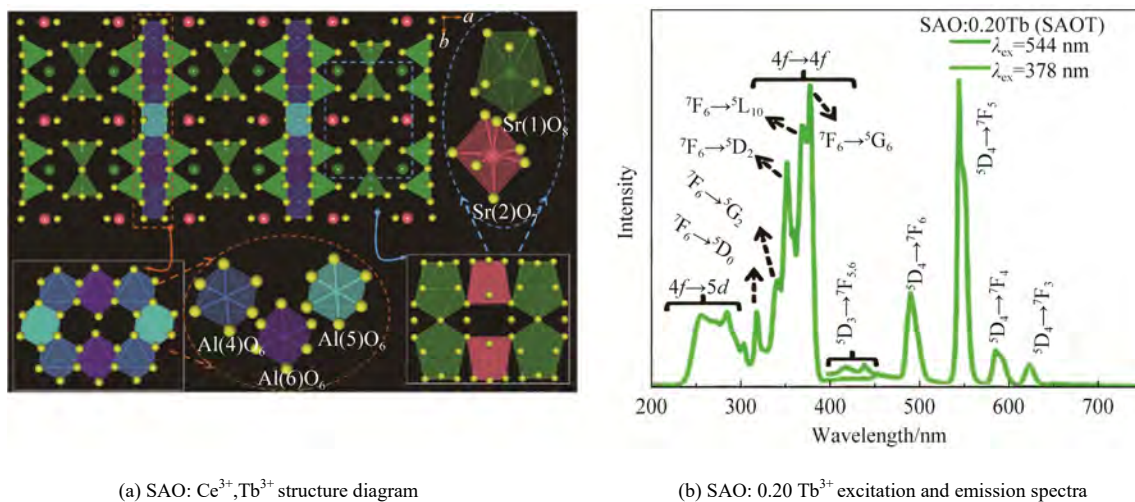
3 其他激活离子的荧光粉

除上述 Eu^{2+} , Mn^{2+} 外, 其他离子激活的荧光粉

也有系列报道^[34-38]。如 Haoran Li 等^[39] 研究了 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ($\text{SAO}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+}) 荧光粉。图 11 为 $\text{SAO}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 的晶体结构图及 $\text{SAO}:\text{0.2Tb}^{3+}$

激发、发射光谱。由图 11a 可见, 粉体属于正交相, 空间群为 $Pmma$ 。在此晶格中, Al 形成了 3 种 $[\text{AlO}_4]$ 四面体位点 (分别记为 $[\text{Al}(1)\text{O}_4]$ 、 $[\text{Al}(2)\text{O}_4]$ 和 $[\text{Al}(3)\text{O}_4]$) 以及 3 种 $[\text{AlO}_6]$ 八面体位点 (分别记为 $[\text{Al}(4)\text{O}_6]$ 、 $[\text{Al}(5)\text{O}_6]$ 和 $[\text{Al}(6)\text{O}_6]$), 其中 $[\text{AlO}_4]$ 四面体通过共角连接, $[\text{AlO}_6]$ 八面体通过共边连接。Sr 形成了两种构型的 $[\text{SrO}_n]$ ($n=7,8$) 多面体并通过共用一个角相互连接。该荧光粉由 Ce^{3+} 充当敏化剂与 Tb^{3+} 发生能量传递, 进而激发 Tb^{3+} 发生能级跃迁并发出可见光。由于 Tb^{3+} 不能单独吸收紫外光发光, 而 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 在 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ 、 ${}^5\text{D}_1$ 、 ${}^5\text{H}_1$ 的能级吸收有

很好的重叠, 从而赋予了 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 之间有较高的能量传递效率。该荧光粉在 380 nm 激发下, 量子效率为 47.04%, 能量传递效率达 85%。通过使用 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝粉、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红粉与该粉体搭配后, 在 350 nm 光激发下, 实现了 83% 的 NTSC 标准的色域范围。由图 11b 可见, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 荧光粉的最强激发和发射分别位于 378、544 nm, 且发射峰的 FWHM 极窄 (仅约为 9.65 nm), 有利于绿光纯度的提升。然而, 该粉体仅限于紫外光激发且为窄带吸收, 很大程度上限制了其发展应用。



(a) $\text{SAO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ structure diagram

(b) $\text{SAO}:0.20\text{Tb}^{3+}$ excitation and emission spectra

图 11 $\text{SAO}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的结构图以及 $\text{SAO}:0.20\text{Tb}^{3+}$ 的激发、发射图^[39]

Fig. 11 $\text{SAO}:0.20\text{Tb}^{3+}$ structure diagram and excitation and emission spectra^[39]

Huan Tang 等^[40]报道了另一种 $\text{RbBaBP}_2\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{RBBP}:\text{Tb}^{3+}$) 窄带绿粉, 图 12 为 $\text{RBBP}:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构、温度依赖的发射光谱及归一化的发射强度。由图 12a 可见, 粉体属四方结构, 空间群为 $I\bar{4}2d$ 。其中, Rb^+ 和 Ba^{2+} 占据相同的八面体位置, B^{3+} 和 P^{5+} 均与 4 个 O 原子形成 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 四面体, 主体稳定的结构保证了其足够的结构刚性, 有利于实

现窄带发射和抗热猝灭性能的提升。 $\text{RBBP}:9\%\text{Tb}^{3+}$ 在 351 nm 激发下, 呈现绿光发射, 发射峰值为 543 nm。由图 12b~图 12c 可见, $\text{RBBP}:9\%\text{Tb}^{3+}$ 的发光强度随温度的升高而降低。经测定, 荧光粉在 423 K 和 473 K 下积分强度仍能保持室温下的 90.1% 和 86.3%, 显示出较为优异的抗热猝灭性能。然而, 同前所述, $\text{RBBP}:\text{Tb}^{3+}$ 也仅限于紫光激发, 限制了其应用。

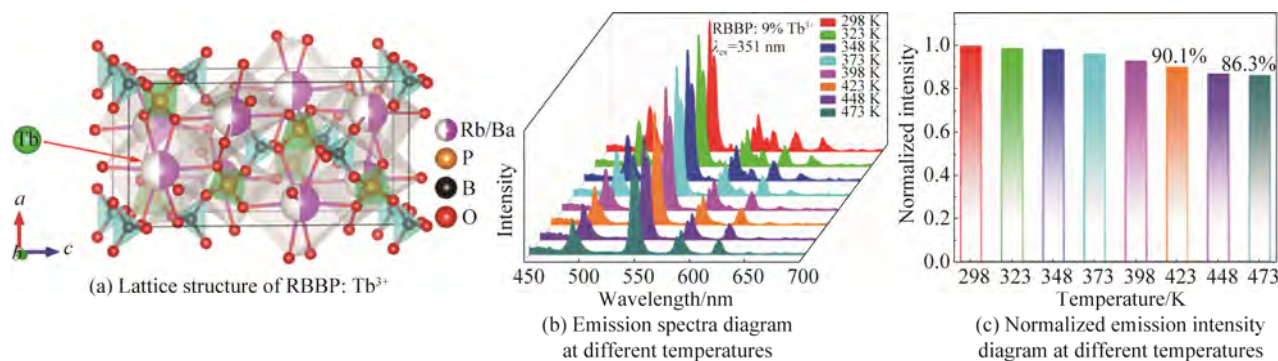


图 12 $\text{RBBP}:\text{Tb}^{3+}$ 的晶格结构图、在不同温度下的发射光谱以及归一化发射强度^[40]

Fig. 12 Lattice structure, Emission spectra and normalized emission intensity diagram at different temperatures of $\text{RBBP}:\text{Tb}^{3+}$ ^[40]

4 总结与展望

对比 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 激活的荧光粉, Eu^{2+} 激活的荧光粉表现出的半峰宽较宽, 所呈现的色域范围较小, 但其量子效率高, 且具有微秒级别的荧光寿命, 更有利于避免显示重影。而 Mn^{2+} 表现出了更窄的半峰宽, 大的色域范围, 但毫秒级寿命限制了其发展应用。其他离子激活的荧光粉也都不同程度存在不能被蓝光有效激发等问题。因此, 背光源显示用窄带绿粉的发展还有诸多亟待解决的问题。主要表现在:

1) Eu^{2+} 掺杂浓度有待进一步提升。尽管目前以 Eu^{2+} 掺杂的商业粉 $\beta\text{-SiAlON}$: Eu^{2+} 具有较为优异的综合性能, 但其晶体结构中掺杂的 Eu^{2+} 浓度较低, 很大程度上影响了发光性能。因此, 对于如何提高 Eu^{2+} 的掺杂量进而提高发光性能的问题仍需探索。

2) Eu^{2+} 激活荧光粉的半峰宽需要进一步减少。 Eu^{2+} 的 FWHM 在 50 nm 左右, 虽已经基本符合显示色域要求, 但其对于显示画面仍然缺乏更高的色彩生动性。在未来, 开发出半峰宽更窄的荧光粉有着很广阔的发展前景。

3) Mn^{2+} 的发光效率有待进一步增强。由于 Mn^{2+} 吸收发射均为 $d-d$ 禁阻跃迁, 吸收、发射能力均较弱, 导致其量子效率较低。如何增强 Mn^{2+} 的吸收和发射强度, 也是当下较为关注的重点。

4) Mn^{2+} 表现出的毫秒级别的荧光寿命急需缩短。众所周知, 为满足人们对视觉效果追求, 高刷新率显示技术将成为未来显示领域的主流, 过长的荧光寿命容易导致重影现象, 严重影响显示效果, 这将限制其在未来高刷新率显示领域的应用。

参考文献:

- [1] ZHAO M, ZHANG Q Y, XIA Z G. Narrow-band emitters in LED backlights for liquid-crystal displays[J]. *Mater Today*, 2020, 40: 246–265.
- [2] WANG L, WANG X J, KOHSEI T, et al. Highly efficient narrow-band green and red phosphors enabling wider color-gamut LED backlight for more brilliant displays[J]. *Opt Express*, 2015, 23(22): 28707–28717.
- [3] Nathan M. The blue laser diode. GaN based light emitters and lasers-Nakamura, S, Fasol, G [J]. *Science*, 1997, 277(5322): 46–47.
- [4] FANG M H, LEAÑO J L Jr, LIU R S. Control of narrow-band emission in phosphor materials for application in light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(10): 2573–2586.
- [5] ZHANG X J, WANG H C, TANG A C, et al. Robust and stable narrow-band green emitter: an option for advanced wide-color-gamut backlight display[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(23): 8493–8497.
- [6] TAKEDA T, XIE R J, HIROSAKI N, et al. Manganese valence and coordination structure in Mn, Mg-codoped $\gamma\text{-AlON}$ green phosphor[J]. *J Solid State Chem*, 2012, 194: 71–75.
- [7] HE J, SHI R, WANG Z Q, et al. Suppression of Eu^{2+} luminescence loss[J]. *Adv Optical Mater*, 2022, 10(1): 2101751.
- [8] YOSHIMURA K, FUKUNAGA H, IZUMI M, et al. White LEDs using the sharp $\beta\text{-sialon}$: Eu phosphor and Mn-doped red phosphor for wide-color gamut display applications[J]. *J Soc Inf Disp*, 2016, 24(7): 449–453.
- [9] FUKUDA Y, MATSUDA N, OKADA A, et al. White light-emitting diodes for wide-color-gamut backlight using green-emitting Sr-sialon phosphor[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51(12R): 122101.
- [10] XIE R J, HIROSAKI N, TAKEDA T. Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 022401.
- [11] YAMADA S, EMOTO H, IBUKIYAMA M, et al. Properties of SiAlON powder phosphors for white LEDs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(7): 1355–1358.
- [12] TAKAHASHI K, YOSHIMURA K I, HARADA M, et al. On the origin of fine structure in the photoluminescence spectra of the $\beta\text{-sialon}$: Eu^{2+} green phosphor[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2012, 13(1): 015004.
- [13] JI W T, WANG S X, SONG Z, et al. Luminescent thermal stability and electronic structure of narrow-band green-emitting Sr-Sialon: Eu^{2+} phosphors for LED/LCD backlights[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 805: 1246–1253.
- [14] BOUQUIAUX J, PONCÉ S, JIA Y C, et al. Importance of long-range channel Sr displacements for the narrow emission in $\text{Sr}[\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_2]$: Eu^{2+} phosphor[J]. *Adv Optical Mater*, 2021, 9(20): 2100649.
- [15] KIM Y H, ARUNKUMAR P, BIN IM W. Facile fabrication of moisture resistance and thermally stable SrGa_2S_4 : Eu^{2+} phosphor-in-glass microcubes for white LED[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(3): 5200–5204.
- [16] GAN L, MAO Z Y, ZENG X H, et al. The origin of bimodal luminescence of $\beta\text{-SiAlON}$: Eu^{2+} phosphors as revealed by fluorescence microscopy and cathodoluminescence analysis[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 51: 205–209.
- [17] Li S, Wang L, Tang D, et al. Achieving High Quantum Efficiency Narrow-Band $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors for High-Brightness LCD Backlights by Reducing the Eu^{3+} Luminescence Killer [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 30(2): 494–505.
- [18] ZHANG X J, FANG M H, TSAI Y T, et al. Controlling of structural ordering and rigidity of $\beta\text{-SiAlON}$: Eu through chemical cosubstitution to approach narrow-band-emission for light-emitting diodes application[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(16): 6781–6792.
- [19] TAKEDA T, HIROSAKI N, FUNAHASHI S, et al. Narrow-band green-emitting phosphor $\text{Ba}_2\text{LiSi}_7\text{AlN}_{12}$: Eu^{2+} with high thermal stability discovered by a single particle diagnosis approach[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(17): 5892–5898.
- [20] STROBEL P, SCHMIECHEN S, SIEGERT M, et al. Narrow-band green emitting nitridolithoalumosilicate $\text{Ba}[\text{Li}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{N}_6]$: Eu^{2+} with framework topology *whj* for LED/LCD-backlighting applications[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(17): 6109–6115.
- [21] WANG X S, HUANG X X, ZHAO M, et al. Role of the rigid host structure in narrow-band green emission of Eu^{2+} in $\text{Rb}_2\text{Na}_2(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4$: insights into electron-phonon coupling[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(19): 7617–7623.
- [22] FANG M H, MARIANO C O M, CHEN K C, et al. High-performance $\text{NaK}_2\text{Li}[\text{Li}_3\text{SiO}_4]_4$: Eu green phosphor for backlighting light-emitting diodes[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(5): 1893–1899.
- [23] LIAO H X, ZHAO M, MOLOKEEV M S, et al. Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate

- phosphor $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4$: Eu^{2+} [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(36): 11728–11731.
- [24] DUTZLER D, SEIBALD M, BAUMANN D, et al. Alkali lithosilicates: renaissance of a reputable substance class with surprising luminescence properties[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(41): 13676–13680.
- [25] ZHAO M, LIAO H X, NING L X, et al. Next-generation narrow-band green-emitting $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2$: Eu^{2+} phosphor for backlight display application[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(38): e1802489.
- [26] ZHAO M, CAO K, LIU M J, et al. Dual-shelled $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2$: Eu^{2+} @ Al_2O_3 @ODTMS phosphor as a stable green emitter for high-power LED backlights[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(31): 12938–12943.
- [27] ZHAO M, YANG Z Y, NING L X, et al. Tailoring of white luminescence in a $\text{NaLi}_3\text{SiO}_4$: Eu^{2+} phosphor containing broad-band defect-induced charge-transfer emission[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(29): 2101428.
- [28] LIAO M, WANG Q, LIN Q M, et al. Na replaces Rb towards high-performance narrow-band green phosphors for backlight display applications[J]. *Adv Optical Mater*, 2021, 9(17): 2100465.
- [29] MEIJERINK A. Emerging substance class with narrow-band blue/green-emitting rare earth phosphors for backlight display application[J]. *Sci China Mater*, 2018, 62: 146–148.
- [30] SONG E H, ZHOU Y Y, WEI Y, et al. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor MgAl_2O_4 : Mn^{2+} for wide color gamut backlight display application[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(27): 8192–8198.
- [31] ZHU Y L, LIANG Y J, LIU S Q, et al. Narrow-band green-emitting $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}$: Mn^{2+} phosphors with superior thermal stability and wide color gamut for backlighting display applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(6): 1801419.
- [32] YU H, HUA Y J, YE R G, et al. Mn^{2+} doped $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{16}\text{N}$ phosphors with narrow band green emission and superior thermal stability for backlighting display applications[J]. *J Lumin*, 2023, 254: 119537.
- [33] 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(4): 041701.
- [34] SONG Y H, PARK S Y, YOO J S, et al. Efficient and stable green-emitting CsPbBr_3 perovskite nanocrystals in a microcapsule for light emitting diodes[J]. *Chem Eng J*, 2018, 352: 957–963.
- [35] KANG H, LEE K N, UNITHRATTIL S, et al. Narrow-band $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} , Mn^{2+} green phosphors for wide-color-gamut backlight for LCD displays[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(31): 19516–19524.
- [36] LI J Y, ZHOU X F, DING J Y, et al. Mechanism analysis of a narrow-band ultra-bright green phosphor with its prospect in white light-emitting diodes and field emission displays[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(8): 2257–2266.
- [37] WU D W, ZHOU J C, LIN X R, et al. Structure, luminescence, and energy transfer of a narrow-band green-emitting phosphor $\text{Ce}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$: Tb^{3+} for near-ultraviolet light-emitting diode-driven liquid-crystal display[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2021, 3(1): 406–414.
- [38] ZHANG X, GAO S, LI Z, et al. First-principles study of the electronic structure and optical properties of Eu^{2+} -M (M = Mn^{2+} , Mg^{2+} , Li^+) co-doped γ -AlON phosphor[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 7778–7784.
- [39] LI H R, LIANG Y J, LIU S Q, et al. Highly efficient green-emitting phosphor $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Ce, Tb with low thermal quenching and wide color gamut upon UV-light excitation for backlighting display applications[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(7): 2569–2581.
- [40] TANG H, YANG D, LI H, et al. A narrow-band $\text{RbBaBP}_2\text{O}_8$: Tb^{3+} green phosphor with high thermal stability for backlighting display application[J]. *J Lumin*, 2023, 257: 119733.
- [41] LIAO H X, ZHAO M, ZHOU Y Y, et al. Polyhedron transformation toward stable narrow-band green phosphors for wide-color-gamut liquid crystal display[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(30): 1901988.
- [42] WU Z Y, LI C, ZHANG F, et al. High-performance ultra-narrow-band green-emitting phosphor $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: Mn^{2+} for wide color-gamut WLED backlight displays[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(19): 7443–7448.