

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂氮化对 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉发光性能的影响

张双双, 田文郁, 张建新, 宋开新, 秦会斌

(杭州电子科技大学 新型电子器件与应用研究所, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用高温固相法制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂氮化 Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup> 荧光粉。采用 XRD、EDS 和 SEM 测试结果表明: N<sup>3-</sup> 进入 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> 基质晶格中取代部分 O<sup>2-</sup> 离子, 形成了单一相 Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup> 固溶体。PL&PLE 荧光光谱测试结果显示, Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup> 荧光粉在 344nm 紫外光的激发下发射出红橙光, 属于 Eu<sup>2+</sup> 离子典型的 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>→4f<sup>7</sup> 电子跃迁。随着 N 浓度的增加, Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup> 荧光粉发射光谱和激发光谱的强度明显增强。热稳定性测试结果表明, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂氮化能够显著提高 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉的热稳定性。通过 Arrhenius 模型拟合结果表明横向穿越过程(crossover)引起的 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉氮化前后的温度猝灭。

**关 键 词:** Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>; 荧光粉; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

中图分类号: O482 文献标识码: A

## Luminescence Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Doped Nitride Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Eu<sup>2+</sup> Phosphor

ZHANG Shuang-Shuang, TIAN Wen-Yu, ZHANG Jian-Xin, SONG Kai-Xin, QIN Hui-Bin

(Institute of Electron Device & Application, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doped Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup> phosphor samples were prepared by high temperature solid-state reaction method. Testing results of XRD, EDS and CHNS of the phosphor samples demonstrated that the nitrogen atoms could be incorporated into the host lattice of Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> through partial occupation of the oxygen atoms sites to form Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>:0.01Eu<sup>2+</sup> solid solution. Under the excitation of 344 nm ultraviolet, the Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>: 0.01Eu<sup>2+</sup> phosphor samples emit orange lights peaked at 580 nm, which originates from 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>→4f<sup>7</sup> transitions of Eu<sup>2+</sup> ions. With the increase of N<sup>3-</sup> ions concentration, the intensities of emission and excitation spectra of Sr<sub>2.99</sub>SiO<sub>5-6x</sub>N<sub>4x</sub>: 0.01Eu<sup>2+</sup> phosphor samples are obviously enhanced. The thermal stability testing results of the phosphor samples show that the incorporation of N<sup>3-</sup> ions significantly improve the thermal stability better than that of undoped samples. The curves analyzed and fitted by the Arrhenius formula model indicate that the quenching temperature is caused by crossover process.

**Key words:** Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>; phosphors; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

作为新一代固态照明光源, 白光 LED 具有功耗低、寿命长和绿色环保等优点<sup>[1]</sup>。荧光粉作为白光 LED 中不可缺少的重要部分, 是白光 LED 发展的关键因素之一。近年来, 随着研究人员的深入探究和

荧光粉合成技术的不断提高, 开发了许多发光性能良好的荧光粉。其中, 铝酸盐、硅酸盐、氮氧化物和氮化物体系中的一些荧光粉已经用于实际生产。硅酸盐荧光粉具有化学稳定性好、发光效率高、原

收稿日期: 2016-05-19; 收到修改稿日期: 2016-09-12

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究计划资助项目(2016C31110) Zhejiang Public Welfare Technology Application Research Project (2016C31110)

作者简介: 张双双(1989—), 女, 硕士研究生. E-mail: 774032628@qq.com

通讯作者: 宋开新, 教授. E-mail: kxsong@hdu.edu.cn

料成本低和制备工艺简单等优点, 得到了研究人员的广泛关注。与  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉<sup>[2]</sup>相比, 硅酸盐荧光粉光谱范围更宽, 在紫外、近紫外或蓝光的激发下能够表现出多种发射光颜色。在正硅酸盐中, 以  $\text{Eu}^{2+}$  离子或  $\text{Ce}^{3+}$  离子激发的  $\text{M}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  荧光粉最具研究价值和应用潜力<sup>[3-5]</sup>。

硅酸盐荧光粉的发光强度和显色性良好, 但是它的热稳定性比较差, 这也是它一直得不到广泛应用的主要原因。当温度超过  $150^\circ\text{C}$  之后大多数硅酸盐荧光粉的发光强度明显降低<sup>[6]</sup>, 与  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  或氮化物荧光粉的热稳定性相比还有一定差距。目前, 白光 LED 正向高效率和高稳定性方向发展, 这要求荧光粉具备更加优秀的热稳定性。因此, 提高硅酸盐荧光粉的热稳定性已成为当前急需解决的重要问题。 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉具有很好的发光强度, 发射光谱的发射峰大约位于  $570\text{ nm}$  处, 是一种优秀的橙黄色荧光粉, 但是它的热稳定性还不能满足当前白光 LED 的要求, 需要进一步探索研究。除此之外, 利用高温固相法得到的  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉中含有少量的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  杂质, 且  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  的存在对于  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发光性能有着不可忽视的影响<sup>[3]</sup>。

近年来, 氮化物和氮氧化物荧光粉表现出良好的发光效率和热稳定性, 成为人们关注的热点<sup>[7-8]</sup>。2010年, Li 等通过  $\text{Si}_3\text{N}_4$  掺杂在  $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$  中引入  $\text{N}^{3-}$  离子, 制备出  $\text{Ba}_{4-y}\text{Eu}_y\text{Si}_6\text{O}_{16-3x/2}\text{N}_x$  荧光粉<sup>[9]</sup>, 研究发现, 掺杂  $\text{N}^{3-}$  离子能够提高  $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发光强度和热稳定性。同年, Wang 等<sup>[10]</sup>在  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  中掺入  $\text{N}^{3-}$  离子, 使得  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发光强度和热稳定性均有所提升。氮化是提高硅酸盐热稳定性的有效方法。

目前, 关于  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉氮化的相关报道还很少。因此本工作选取  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉作为研究对象, 对  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  进行  $\text{Si}_3\text{N}_4$  掺杂。通过高温固相法, 采用  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为助溶剂, 在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  还原气氛下制得  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉。通过 XRD 结构精修研究了  $\text{N}^{3-}$  离子掺杂对基质晶格结构的影响, 并通过对  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  荧光光谱、荧光寿命和热稳定性的测试, 研究了不同  $\text{N}^{3-}$  离子浓度对  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  发光性能的影响。

## 1 实验方法

采用高温固相法制备  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$  和  $0.3$ ) 荧光粉。按照样品化学式计量比准确称量相应的原料:  $\text{SrCO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{SiO}_2$  (99.99%)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $-\text{Si}_3\text{N}_4>99.5\%$ ) 和  $\text{H}_3\text{BO}_3$

(PT), 每组原料中加入 1wt% 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为助溶剂。将原料放入球磨罐中, 加入适当比例的无水乙醇作为球磨剂, 放入转速为  $300\text{ r/min}$  的行星式球磨机中球磨  $20\text{ h}$ , 使原料充分混合。

球磨后将原料放入  $80^\circ\text{C}$  的电热鼓风恒温干燥箱中, 到原料完全干燥后, 放入玛瑙研钵中进行研磨, 然后过  $48\text{ }\mu\text{m}$  的筛子。再将过筛后的原料放入弧底氧化铝坩埚里, 坩埚加盖。然后将坩埚放入管式炉中, 通入  $95\%\text{ N}_2\text{-}5\%\text{ H}_2$  的还原气体, 在  $1500^\circ\text{C}$  保温  $6\text{ h}$ , 升温速率为  $3^\circ\text{C/min}$ 。烧结完成后保持氮氢还原气体直到炉温冷却到室温, 取出样品放入玛瑙研磨中研磨, 制得所需样品。

采用日本理学 Ultimex IV X 射线衍射仪对样品进行物相与晶体结构表征; 采用法国 Fluorolog-3 荧光光谱仪测试样品的激发、发射光谱; 采用日本电子株式会社 PL3-211-P 扫描电子显微镜和能谱仪测试样品的能谱; 采用杭州远方 EX-1000 荧光粉激发光谱与热猝灭分析系统测试样品的热稳定性。

## 2 结果与讨论

$\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  为四方晶系, 空间点群为  $\text{P4/n}$ , 晶格参数为  $a=b=0.6974\text{ nm}$ ,  $c=1.075\text{ nm}$ , 它的标准 PDF 卡片号是 26-0894。在  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  基质中 Sr 离子的平均半径为  $0.118\text{ nm}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  的平均离子半径为  $0.117\text{ nm}$ , 所以  $\text{Eu}^{2+}$  可以进入  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  晶格中取代 Sr 离子的位置。图 1 为  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的 XRD 图谱,  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  样品的各峰位的位置和强度与  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  的标准 PDF 卡片对比, 不同  $x$  值  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  样品的衍射峰位置和强度与标准比对卡吻合良好。由图 1 可见, 随着  $\text{N}^{3-}$  离子掺杂量的增加, 样品依然保持  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  相。表明  $\text{N}^{3-}$  进入  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  晶格中, 并没有改变  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  的晶体结构类型, 而与之形成了单一相  $\text{Sr}_{2.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}$  固溶体。

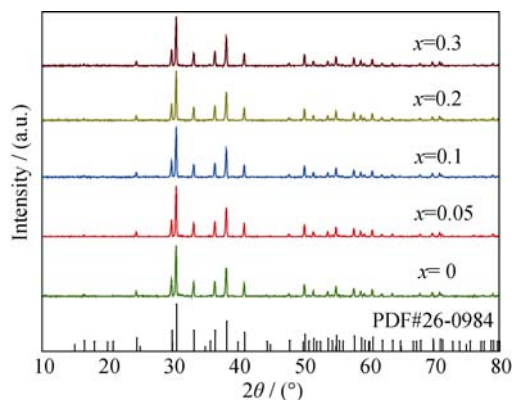


图1  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{Eu}^{2+}$  phosphors

图 2 是  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$  和  $0.3$ ) 样品的 SEM 照片, 由图可以看到未掺入 N 时, 样品晶粒大小不均匀, 团聚现象比较严重。掺入 N 元素后样品晶粒大小比较均匀, 团聚现象明显改善, 这说明掺入 N 元素对样品的表面结构性能有了显著改善, 有利于  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉发光。为了确认 N 元素进入到了  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  晶格中, 我们对部分样品做了能谱分析如图 3 所示, 由图可知当  $x=0.1$  时, 检测出来 N 元素, 为了防止因为仪器误差引起的误判, 进一步对  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{4.4}\text{N}_{0.4}:\text{0.01Eu}^{2+}$  做 CHNS 元素分析检测。结果显示 N 元素的含量为 1.21wt%, 从另一方面佐证  $\text{N}^{3-}$  离子确实进入了  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  基质晶格中。

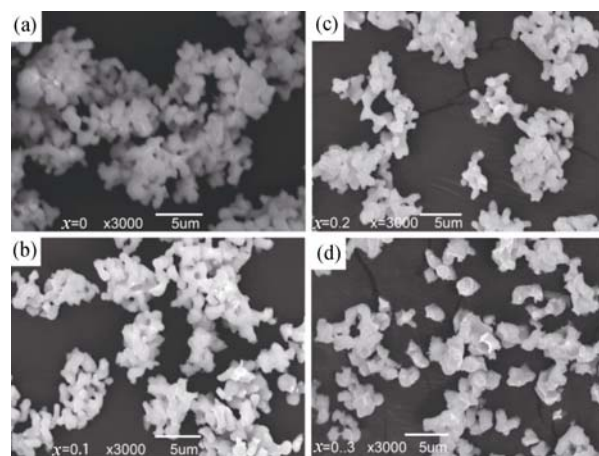


图 2  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$  和  $0.3$ ) 样品的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$  and  $0.3$ )

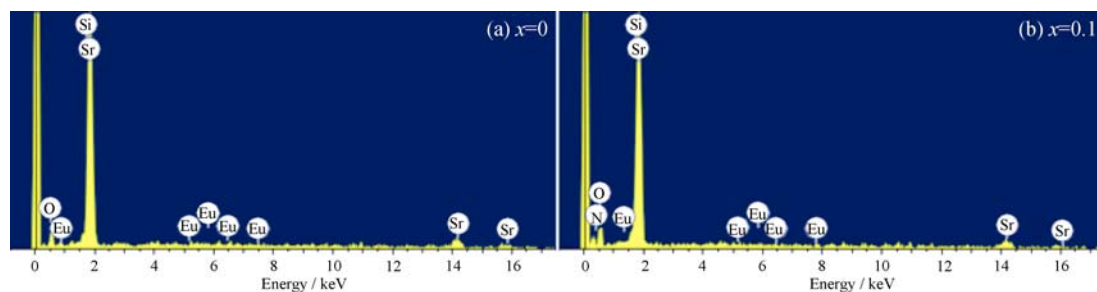


图 3  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉样品的 EDS 图谱  
Fig. 3 The EDS of  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$   
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$

图 4 是  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{xEu}^{2+}$  荧光粉在 344 nm 波长的激发下, 发射出的黄橙光, 光谱范围为 550~625 nm, 发射峰位于 580 nm 处, 属于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁。此外, 随着  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度的增加,  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱强度先增大后减小, 在  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度为 0.01 时, 获得最大的发射强度。在此基础上, 对  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_5:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉进行不同浓度的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  掺杂氮化处理, 得到  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉。图 5(a)、(b) 为  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 荧光粉的光致激发和发射光谱。

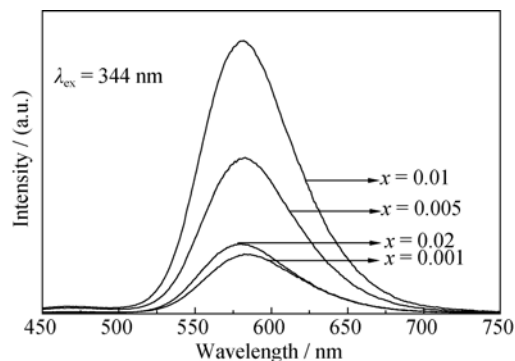


图 4  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{xEu}^{2+}$  荧光粉的发射光谱图  
Fig. 4 Emission spectra of  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{xEu}^{2+}$  phosphors

由图 5(a)可知,  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉的激光光谱为宽带谱, 在 300~500 nm 范围内的光均可有效激发  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉, 因此, 这种荧光粉能够与蓝光 LED 芯片和紫外 LED 芯片很好匹配。由图 5(b)可知,  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉在 344 nm 紫外光的激发下发射出红橙光, 发射峰位于 580 nm 左右, 属于  $\text{Eu}^{2+}$  离子典型的  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  电子跃迁。可以看到, 随着 N 浓度的增加, 发射光谱和激发光谱的强度明显增强, 在  $x=0.1$  时达到最大值, 继续增大 N 的浓度, 荧光光谱的强度逐渐下降。产生这种现象的原因是  $\text{Eu}^{2+}$  离子之间发生了能量传递。 $\text{N}^{3-}$  离子进入晶格后取代  $\text{O}^{2-}$  离子, 产生晶格收缩, 减小了  $\text{Eu}^{2+}$  离子之间的距离, 有利于  $\text{Eu}^{2+}$  离子之间的能量传递, 使得荧光粉的发射强度增强。随着  $\text{N}^{3-}$  离子浓度的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  离子之间的距离越来越小, 当低于能量传递的临界值时,  $\text{Eu}^{2+}$  离子之间不能形成有效的能量传递, 能量会在基质晶格的振动过程中消散, 导致浓度猝灭现象的发生。经计算, 掺杂浓度  $x=0.1$  时, 发光强度是未掺杂时的 1.5 倍。因此在  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:\text{0.01Eu}^{2+}$  荧光粉的合成过程中, 适量引入  $\text{N}^{3-}$  离子可以有效地提高其发光强度。

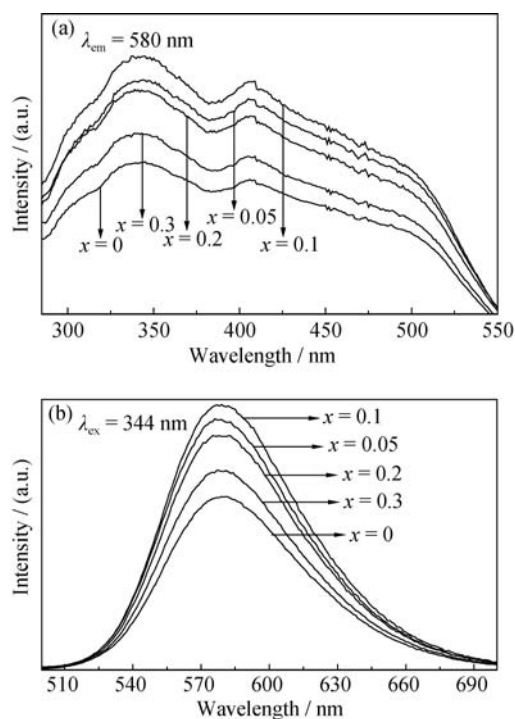


图5  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 荧光粉的激发(a)和发射(b)光谱图

Fig. 5 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ )

图6是荧光粉  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_5:0.01\text{Eu}^{2+}$  氮化前(红)与氮化后(黑)的比较图, 可以看到, 温度从室温上升到  $150^\circ\text{C}$  时, 掺杂浓度  $x=0$  和  $x=0.1$  的发光强度相对室温时的发光强度分别下降了 19% 和 9%。与未掺杂  $\text{N}^{3-}$  离子的氧化物  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_5:0.01\text{Eu}^{2+}$  荧光粉相比, 掺杂  $\text{Si}_3\text{N}_4$  离子后形成的  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{4.4}\text{N}_{0.4}:0.01\text{Eu}^{2+}$  样品的热稳定性明显提高。所以适量掺杂  $\text{N}^{3-}$  离子可以提高  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_5:0.01\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的热稳定性。这是因为  $\text{Si}-(\text{O}, \text{N})$  键共价性比  $\text{Si}-\text{O}$  键要强, 掺杂  $\text{N}^{3-}$  离子后可以提高荧光粉基质晶格结构的稳定性。

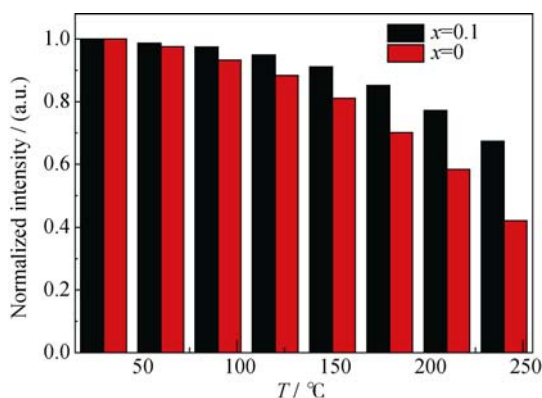


图6  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的热稳定性

Fig. 6 Thermostability pattern of  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  phosphors as function of  $x$

横向穿越(Crossover)过程用于解释很多发光材料的荧光温度猝灭行为。如图7所示, A、C 分别表示基态和激发态的平衡位置, 基态与激发态的位形曲线在 T 点处相交。受外界因素的影响, 电子始终在平衡位置附近振动。当温度较高时, 激发态的电子获得更多的振动能, 使其偏离平衡位置 C 到达激发态和基态的交点 T 处, 然后以无辐射形式弛豫到基态, 此过程即为横向穿越过程。在横向穿越过程中, 发光强度与温度的关系可用 Arrhenius 模型描述<sup>[11]</sup>:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}} \quad (1)$$

其中 A 为常数,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $\Delta E$  表示发生热猝灭的激活能,  $I(T)$  为不同温度下的发光强度,  $I_0$  为室温时的发光强度,  $T$  为绝对温度。为了验证  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0$  和  $0.1$ ) 荧光粉的温度猝灭是否遵从横向穿越机制, 利用公式(1)对实验数据进行非线性拟合。如图8所示, 实验数据与公式(1)

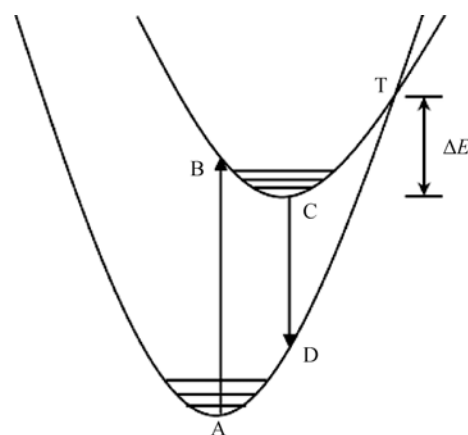


图7 热猝灭位形坐标图

Fig. 7 Coordinate figure of thermal quenching

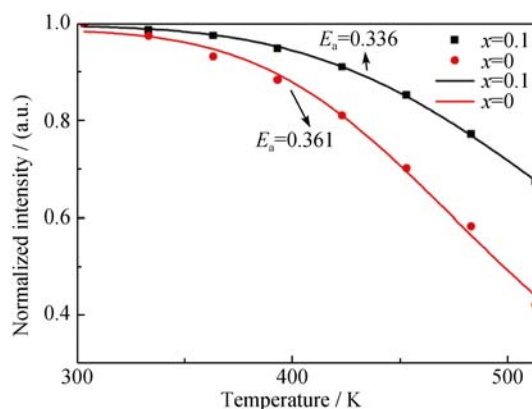


图8  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的热稳定性 Arrhenius 公式非线性拟合图

Fig. 8 Thermostability fitting curve of  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  phosphors by using Arrhenius equation



拟合曲线吻合得很好,表明温度猝灭过程符合 Arrhenius 模型。由拟合曲线还可以得到两种样品的激活能分别为 0.336 和 0.361 eV,因此,这两种荧光粉的温度猝灭均是横向穿越过程引起的。

### 3 结论

$\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ )样品的 XRD 分析表明,  $\text{N}^{3-}$  离子的掺杂,没有改变  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  基质晶格的基本结构,而是与之形成了单一相的  $\text{Sr}_{2.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}$  固溶体。EDS 和 CHNS 测试结果表明,  $\text{N}^{3-}$  进入  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  的晶格结构中,部分取代  $\text{O}^{2-}$  离子的格位。 $\text{N}^{3-}$  离子的掺杂可显著提高  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  发光强度和温度稳定性。通过 Arrhenius 模型拟合,得出横向穿越过程引起  $\text{Sr}_{2.99}\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}:0.01\text{Eu}^{2+}$  荧光粉温度猝灭。

### 参考文献:

- [1] 洪广言. 稀土发光材料—基础与应用. 科学出版社, 2011: 224–225.
- [2] NAKAMURA S, MUKAI T, SENOH M. Candela class high brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 1994, **64**(13): 1687–1689.
- [3] EUN-HEE KANG, SUNG-WOO CHOI, SU EUN CHUNG, *et al.* Photoluminescence characteristics of  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  yellow phosphors synthesized by solid-state method and pechini process. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**(11): J330–J333.
- [4] LAKSHMINARASIMHAN N, VARADARAJU U V. White-light generation in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$  under near-UV excitation a novel phosphor for solid-state lighting. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**(9): H152–H156.
- [5] SONG KAIXIN, ZHANG FANGFANG, CHEN DAQIN, *et al.* Enhancement of photoluminescence properties and modification of crystal structures of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  doping  $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4:0.005\text{Eu}^{2+}$  phosphors. *Materials Research Bulletin*, 2015, **70**: 309–314.
- [6] CHEN LEI, LIN CHUN-CHE, LIN CHIAO-WEN, *et al.* Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes. *Materials*, 2010, **3**(3): 2172–2195.
- [7] PHILIPPE F, SMET KOEN, VAN DEN EECKHOUT, *et al.* Temperature and wavelength dependent trap filling in  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) persistent phosphors. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**: 682–689.
- [8] SEIBALD M, ROSENTHAL T, OECKLER O, *et al.* Unexpected luminescence properties of  $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ —a narrow blue emitting oxonitridosilicate with cation ordering. *Chemistry—A European Journal*, 2012, **18**(42): 13446–13452.
- [9] LI Y Q, FANG Y, HIROSAKI N, *et al.* Crystal and electronic structures, photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped novel oxynitride  $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16-3x/2}\text{N}_x$ . *Materials*, 2010, **3**(3): 1692–1708.
- [10] WANG MEIYUAN, ZHANG XIA, HAO ZHENDONG, *et al.* Enhanced phosphorescence in N contained  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for X-ray and cathode ray tubes. *Optical Materials*, 2010, **32**(9): 1042–1045.
- [11] TIAN Y, CHEN B J, HUA R, *et al.* Self-assembled 3D flower shaped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  microarchitectures: microwave assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**(5): 1760–1769.