

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备及其发光性能研究

彭霞^{1,2}, 李淑星^{1,2}, 刘学建¹, 黄政仁¹, 李会利³

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 华东师范大学 物理系, 上海 200062)

摘要: 以 Sr_2CO_3 、 Si_3N_4 和 Eu_2O_3 为原料, 以 C 为主要还原剂, 采用碳热还原氮化工艺合成 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 着重研究了 C、 Sr_2CO_3 添加量及 Eu^{2+} 浓度对产物物相及发光性能的影响。研究表明: 当 C 与 Si_3N_4 的摩尔比 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5$ 时, 合成出 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 单相荧光粉, 添加适当过量的 Sr_2CO_3 可提高合成产物的 N 含量, 且荧光粉的发光强度与其 N 含量呈现正相关关系。在 450 nm 蓝光激发下, 受 Eu^{2+} 的 $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ 跃迁作用, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 550~700 nm 波段范围产生非对称宽带发射。随着 Eu^{2+} 掺杂浓度由 1.5mol% 增加到 20mol%, 荧光粉的发光强度先增强后减弱, 达到 2mol% 时发生浓度淬灭现象; 发射主峰由 608 nm 逐步红移至 641 nm; CIE 色坐标从 (0.606, 0.393) 位移至 (0.656, 0.343), 是一种可用于白光 LED 的优质红色荧光粉。

关键词: 碱土金属氮硅化物; 荧光粉; 碳热还原氮化法; 发光性能

中图分类号: Q614 文献标识码: A

Syntheses and Photoluminescence Properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors

PENG Xia^{1,2}, LI Shu-Xing^{1,2}, LIU Xue-Jian¹, HUANG Zheng-Ren¹, LI Hui-Li³

(1. The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors were prepared by carbothermal reduction and nitridation method using Sr_2CO_3 , Si_3N_4 and Eu_2O_3 as raw materials, and C as main reduction agent. The influence of C, Sr_2CO_3 and Eu^{2+} contents on phase composition and photoluminescence properties of as-prepared phosphors were investigated. The experimental results indicate that single-phase $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ is produced with molar ratio $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5$. Excessive Sr_2CO_3 addition contributes to the N contents of the as-prepared phosphors, which enhances emission intensity. There is an asymmetric wide emission peaks between 550 nm and 700 nm due to the electron transfer of Eu^{2+} from $4\text{f}^65\text{d}^1$ to 4f^7 excited by 450 nm. Increasing Eu^{2+} concentration from 1.5mol% to 20mol%, the luminescence intensity hits the maximum value at Eu^{2+} concentration of 2mol% followed by continuous decline. Meanwhile the emission peak position is red-shifted from 608 nm to 641 nm, and the CIE chromaticity coordinates varies from (0.606, 0.393) to (0.656, 0.343), which indicates that $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ is a promising phosphor for white LEDs.

Key words: alkaline-earth-silicon-nitrides; phosphor; carbothermal reduction and nitridation method; luminescence

白光 LED 作为继白炽灯、荧光灯及高压气体放电灯之后的第四代固态照明光源, 具有效率高、寿

命长、响应快、体积小、可设计性强及环保等诸多优点^[1-3]。就目前广泛应用的单芯片白光 LED 而言,

收稿日期: 2014-02-10; 收到修改稿日期: 2014-03-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51172263); 上海市自然科学基金 (13ZR1412500)

National Natural Science Foundation of China (51172263); Shanghai Municipal Natural Science Foundation (13ZR1412500)

作者简介: 彭霞 (1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: pengxia@student.sic.cn

通讯作者: 刘学建, 研究员. E-mail: xjliu@mail.sic.ac.cn

荧光粉性质决定了 LED 灯的色温、色坐标及显色指数等关键技术指标,是决定白光 LED 光效及寿命的关键因素。

近十几年来,氮化物荧光粉材料以其高发光效率、可被可见光有效激发、荧光特性可设计性强、热稳定性高和环境友好等诸多优点,在白光 LED 领域受到广泛重视^[4-11]。其中, $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) 碱土金属氮化物是一种新型氮化物荧光粉家族,它由共角的 SiN_4 四面体组成三维网状紧密堆积结构,这种刚性稳定的结构可使斯托克斯位移减小,从而使荧光粉具有高的光转换效率和光色稳定性^[12]。此外,由于 N^{3-} 间强的共价特性 ($N-N$ 键能: 942 kJ/mol, $O-O$ 键能: 494 kJ/mol), 富 N 的晶体场环境可引起大的电子云重排效应,有效降低发光离子 (Eu^{2+}) 的激发态能级,从而使荧光激发和发射光谱发生红移,实现长波发射^[13]。

2006 年,李远强等^[14-15]以高纯氮化物 (M_3N_2) 为原料,通过高温固相反应工艺制备出 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 掺杂 $M_2Si_5N_8$ 基 ($M = Ca, Sr, Ba$) 荧光粉。为了克服高纯氮化物原料易潮解氧化、成本高昂和无商业化原料等困难,解荣军^[16]及 Suchiro^[17]等以传统的氧化物粉体为原料,通过高温固相反应工艺开展了制备 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 红光荧光粉的研究,结果表明,通过该工艺可制备出 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 荧光粉,但产物为 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 和 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 的混合物。

本实验以传统的氧化物(或碳酸盐)粉体为原料 (Sr_2CO_3 和 Eu_2O_3), 以石墨粉(C)为主要还原剂,在 $N_2-H_2(10\%)$ 混和气氛条件下,采用碳热还原氮化工艺制备出单相 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 荧光粉,着重研究了还原剂 C 和 Sr_2CO_3 添加量及发光离子 Eu^{2+} 浓度对合成产物物相及发光性能的影响。

1 实验方法

以 $\alpha-Si_3N_4$ (UBE, E-10)、 Sr_2CO_3 (阿拉丁, 99.95%) 和 Eu_2O_3 (国药集团, 99.99%) 为原料,以 C 粉(阿拉丁, 99.95%) 为主要还原剂,采用碳热还原氮化法合成 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 荧光粉。将各组分按化学式 $Sr_{2-x}Si_5N_8:xEu^{2+}$ ($1.5mol\% \leq x \leq 20mol\%$) 分别进行称量,其中 C 添加量 (n_c) 与 Si_3N_4 添加量 ($n_{Si_3N_4}$) 的比在 $n_c/n_{Si_3N_4} = 7.5/5 \sim 15/5$ 范围内调节,在一定范围内引入过量 Sr_2CO_3 (过量 0~20mol%)。在氮化硅陶瓷研钵中充分研磨所称量的粉体,混合均匀后装入钼坩埚,然后置于管式炉中,在 $N_2-H_2(10\%)$ 混合气氛条件下,升温至 1600 °C 保温反应 3 h,经冷却、研磨后即得产物。作为比较实验,以 Sr_3N_2 (Materion, 99.5%) 及上

述 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 为原料,在手套箱中将各原料按化学计量比称量后充分混合,采用高温固相反应法合成 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 荧光粉,合成工艺条件同上。

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advanced 型 X 射线粉末衍射仪分析产物的物相组成及杂质含量,辐射源为 Cu 靶的 $K\alpha_1$ 射线, $\lambda = 0.15406$ nm, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 步进扫描 5°/min, 步长 0.02°, 扫描范围 10°~80°。采用 TC600 氮氧分析仪测定样品中氮氧含量。采用中国科学院上海硅酸盐研究所自制的碳测定装置测定产物中的含 C 量。采用 Jobin Yvon 公司的 Flouromax-4 型紫外-可见分光光度计测定样品的激发光谱和发射光谱,激发光源为 150 W 氙灯,扫描速度 1.5 nm/s, 狭缝宽度 0.5 nm。样品色坐标 CIE 通过 Calculation of Chromaticity Coordinates (Beta Version) 软件计算得出。以上测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 C 含量对产物物相及其发光性能的影响

在碳热还原法合成 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 荧光粉的过程中, C 粉起还原剂的作用。若 C 用量过少,则不足以使还原反应完全;若 C 用量过多,则会残留 C。残留 C 将严重吸收激发光及荧光粉的发射光,致使荧光粉的发光性能大幅降低,因此,在碳热还原工艺中 C 用量是重要因素之一。图 1 给出了在 Sr_2CO_3 过量 10mol% 前提下,起始原料中不同 C 含量配方的合成产物的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,当 C 含量较低时 ($n_c/n_{Si_3N_4} = 7.5/5$), 产物的 XRD 图谱与 $Sr_2Si_5N_8$ 的标准图谱 (PDF 85-0101#) 基本相符,合成产物绝大部分为 $Sr_2Si_5N_8$ 主相(根据 XRD 图谱三强线的粗略计算^[18],主相约占 89wt%),但同时含有

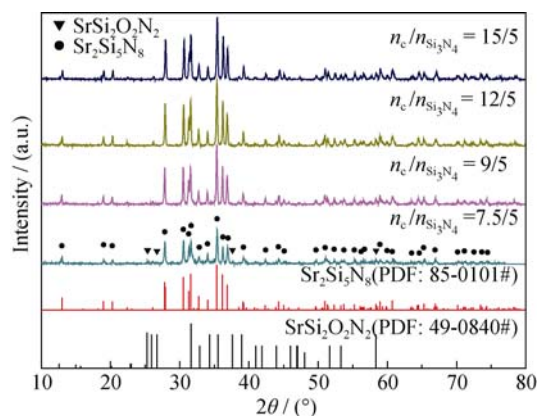


图 1 不同 C 含量配方的合成产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different molar ratios of $n_c/n_{Si_3N_4}$

少量的 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 杂相(PDF 49-0840#)。此时, 由于原料中 C 含量过低, 无法充分还原起始原料中的 Sr_2CO_3 , 导致含氧杂相的存在。随着 C 含量的增加 ($n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5\sim 15/5$), 还原反应充分进行, 产物中含氧杂相的衍射峰消失, 形成单相 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$; 并且 XRD 衍射峰的强度随着 C 含量的增加而增强, 这表明足量的 C 有助于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 相的形成及其结晶度的提高。进一步分析表明, 当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5$ 时, 产物中的残 C 量最低(0.14wt%), 合成产物不经任何后续除 C 处理即可表现出良好的红光发射; 进一步提高 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 比值, 产物中的残 C 量有所增加(>0.34wt%)。

图 2 给出了上述不同 C 含量配方所合成产物的激发和发射光谱, 可以看出, 采用该工艺合成的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉在 300~550 nm 波长范围内产生宽带吸收, 其中吸收峰值在 400~470 nm 波段, 这与蓝光 LED 的发射波长(450 nm)匹配良好, 具有重要现实意义; 在 450 nm 蓝光激发下, 该荧光粉在 609 nm 处产生较强的宽带红光发射, 发射峰半高宽(FWHM)为 75 nm。对于原料中不同 C 含量的配方, 产物的激发和发射谱的形状及峰位均没有发生明显的改变。其中, 当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5$ 时, 发射峰强度最高; 随着 C 含量的增加 ($n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=12/5$), 发射峰的强度有所降低, 这与产物中残余 C 含量的逐步增加引起光吸收逐步增强相一致。从图 1 可知, 当 $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=7.5/5$ 时, 合成产物由 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 主相和少量 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 杂相组成, 但其发射光谱表现上仅呈现出 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ 主相的发光特征, 并未观察到 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 相的发射峰, 这是因为少量 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 相的发射主峰位于 540 nm^[19], 其与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ 主相的激发光谱重叠的缘故。

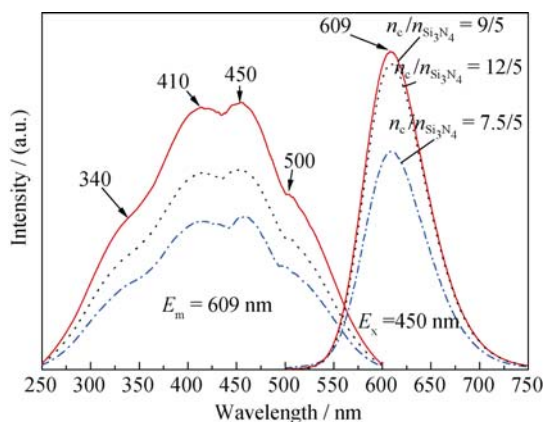


图 2 不同 C 含量配方的合成产物的激发和发射谱($\lambda_{\text{em}}=609$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=450$ nm)

Fig. 2 Excitation and emission spectra of samples with different molar ratios of $n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ ($\lambda_{\text{em}}=609$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=450$ nm)

2.2 Sr_2CO_3 添加量对产物物相及发光性能的影响

在碳热还原反应过程中, Sr_2CO_3 首先在 1100~1150℃ 温度范围分解形成 SrO, 再被 C 还原为金属 Sr。由于金属 Sr 的沸点仅有 1384℃^[20], 在升温过程易挥发而引起部分损失, 因此, 起始原料中 Sr_2CO_3 添加量也是影响产物的重要因素之一。

图 3 给出了在 C 含量($n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5$)固定的前提下, 起始原料中 Sr_2CO_3 不同程度过量(0~20%)的合成产物的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 当 Sr_2CO_3 化学计量或过量不超过 15mol% 时, 产物的 XRD 图谱与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的标准图谱完全相符, 表明所合成产物为单相 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 。当 Sr_2CO_3 过量 20mol% 时, 合成产物中除 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 主相外, 同时含有少量(根据 XRD 图谱三强线的粗略计算^[18], 约占 15wt%)的 Sr_2SiO_4 杂相(PDF 38-0271#)。表 1 给出了上述合成产物的 N、O 含量分析结果, 可以看出, 随着起始原料中 Sr_2CO_3 添加量的逐步增大, 合成产物的含 O 量逐渐升高, 含 N 量则先升高后降低, 并在 Sr_2CO_3 过量 10mol% 时达到峰值(含 N 23.30wt%), 与其含 N 量的理论值(26.13wt%)相接近。其中, 合成产物实际含 N 量较理论值偏低的原因与其表面不可避免地存在部分氧有关。

图 4 是上述 Sr_2CO_3 不同程度过量的合成产物的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=450$ nm)。可以看出: Sr_2CO_3 不同程度过量所合成产物的发射光谱的形状及峰位均没有发生明显的改变, 在 450 nm 蓝光激发下, 均在 609 nm 处产生较强的宽带红光发射。结合表 1 的元素分析结果可以发现, 合成荧光粉的发光强度与其含 N 量呈现正对应关系, 由此说明 N 含量是影响粉体发光性能的重要因素。 Sr_2CO_3 过量 10mol% 时发射强度最大, 这可能是因为样品含 N 量增加, 基质

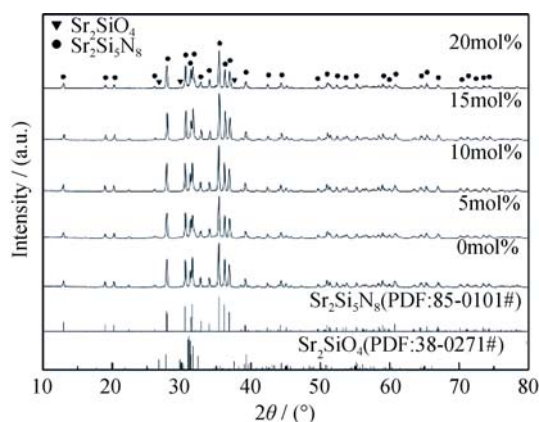


图 3 Sr_2CO_3 不同程度过量的合成产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples produced with different excessive Sr_2CO_3 additions as a function of temperature

表 1 添加不同程度过量 Sr_2CO_3 配方的合成产物的元素分析
Table 1 Elements analyses of samples produced with different excessive Sr_2CO_3 additions

Sr_2CO_3 excessive/ mol%	0	5	10	15	20
O/wt%	0.58	0.89	1.13	1.80	2.08
N/wt%	22.88	23.06	23.30	21.28	19.58

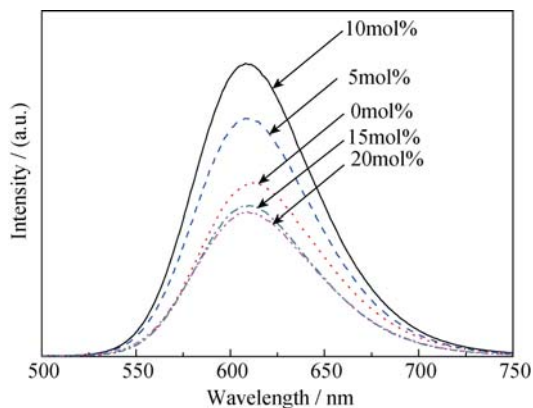


图 4 Sr_2CO_3 不同程度过量的合成产物的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=450 \text{ nm}$)
Fig. 4 Emission spectra of samples produced with different excessive Sr_2CO_3 additions ($\lambda_{\text{ex}}=450 \text{ nm}$)

电负性及电子云重叠效应增强,使 $\text{Eu}^{2+}5d$ 态能级劈裂加剧,降低了 $\text{Eu}^{2+}5d$ 态能级,从而使其电子更易被激发,进而增强了其发射强度。此外,对损失的 Sr 进行补偿有可能减少基质晶格中产生的 Sr 空位 (V_{Sr})^[21],晶体内部缺陷减少,晶格畸变减小,从而使粉体的发光强度得到提高。

2.3 Eu^{2+} 浓度对产物物相及发光性能的影响

图 5 给出了在 C 含量($n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4}=9/5$)、 Sr_2CO_3 添加量(过量 10mol%)固定的前提下、不同 Eu^{2+} 掺杂浓度(1.5mol%~20mol%)的合成产物的 XRD 图谱,从图中可以看出,在不同 Eu^{2+} 掺杂浓度下均能合成 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 单相。这表明 Eu 进入晶格通过离子取代形

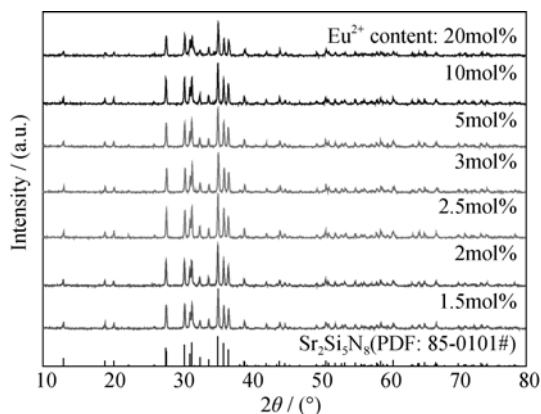


图 5 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的合成产物的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of samples doped with different concentrations of Eu^{2+}

成了固溶体,但 XRD 的衍射峰位上并没有相应的变化(尤其在高浓度掺杂情况下)。这是由于 $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 具有相同的晶体结构(正交晶系, $\text{Pmn}2_1$ 空间群)^[22],且 Sr^{2+} (离子半径 0.136 nm, 10 配位)与 Eu^{2+} (离子半径 0.135 nm, 10 配位)半径十分相近^[23],因此 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中几乎可以无限固溶, Eu^{2+} 的掺杂不会引起基体晶体结构的明显畸变。

图 6 给出了上述不同 Eu^{2+} 掺杂浓度所合成产物的发射光谱,可以看出,不同 Eu^{2+} 掺杂浓度($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: x\text{Eu}^{2+}$, $1.5\text{mol}\% \leq x \leq 5\text{mol}\%$)所合成的产物在 450 nm 蓝光激发下,受 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁作用,均在 550~700 nm 波段范围产生非对称宽带发射谱。从图 6 可以看出,当 Eu^{2+} 掺杂浓度由 1.5mol% 增加到 2mol% 时,合成产物的发射强度增强。这是因为随着 Eu^{2+} 浓度提高,发光中心数量增加,吸收激发光的能量随之增加,同时 Eu^{2+} 间距缩短,离子间相互作用增强,加快了能量传递速率,从而提高了发光强度。图 7 给出了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 样品发射光谱的高斯拟合结果,可以看出,该非对称宽带发射

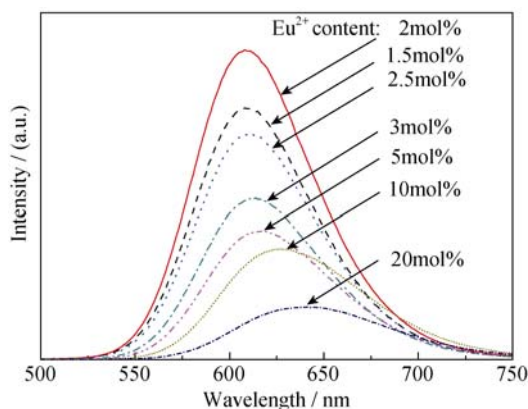


图 6 不同浓度 Eu^{2+} 掺杂样品的发射谱图
Fig. 6 Emission spectra of samples doped with different concentrations of Eu^{2+}

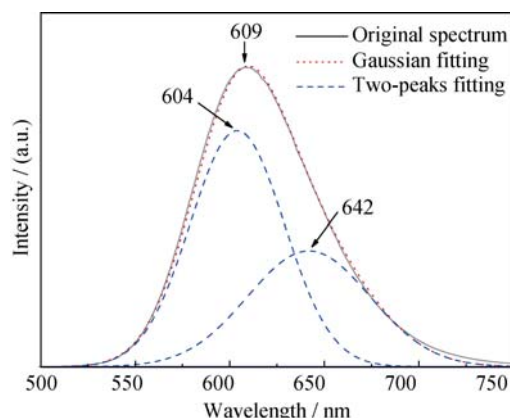


图 7 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 样品发射光谱的高斯拟合曲线
Fig. 7 Gaussian deconvoluted emission curves of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$

由峰位位于 604 nm 和 642 nm 的双峰组成, 它们分别来源于占据八配位(Sr_1)和十配位(Sr_2)的 Eu^{2+} 离子。当发光离子 Eu^{2+} 的掺杂浓度超过 2mol% 时, 即发生浓度淬灭现象。这是由于进一步提高 Eu^{2+} 浓度, Eu^{2+} 间距达到无辐射能量转移的临界距离, 离子间能量传递速率超过了 Eu^{2+} 的发射速率, 吸收的激发能会通过无辐射跃迁的形式耗散掉, 从而导致发光强度的减弱。掺杂离子 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基质中的无辐射能量转移临界距离(R_c)可以通过 Blasse 公式进行估算^[24]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

其中, V 是晶胞体积, N 是晶胞中部分格位被激活离子取代的基质离子数, x_c 是淬灭浓度。对于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $V=36.392 \text{ nm}^3$, $N=2$, 实验所得 $x_c=0.02$, 由此可得 $R_c = 2.59 \text{ nm}$ 。

此外, 随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的提高, 荧光粉的发射主峰由 608 nm 逐渐红移至 641 nm, 主要原因在于 Eu^{2+} 浓度的增加加强了发光中心的驰豫作用, 斯托克斯位移增大, 发射光产生红移。另外, 由于 Eu^{2+} (0.135 nm) 的半径略小于 Sr^{2+} (0.136 nm), 离子取代后基质晶格会产生微小收缩, 增强了基质晶格内的晶体场强度, 使 Eu^{2+} 的 5d 电子能级劈裂加剧, 激发态与基态能级差减小, 从而使发射光产生了部分红移。

图 8 给出了不同浓度 Eu^{2+} 掺杂样品的 CIE 色坐标图。当 Eu^{2+} 浓度由 1.5mol% 增加到 20mol% 时, 色坐标 (0.606, 0.393) 位移至 (0.656, 0.343), 这表明 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 可作为一种发光性能优异的红色荧光粉。

图 9 给出了采用高温固相反应工艺(SSR 法)及碳热还原氮化工艺(CTRN 法)合成的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: 2\text{mol}\%\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱。两种工艺合成的产物的 XRD 图

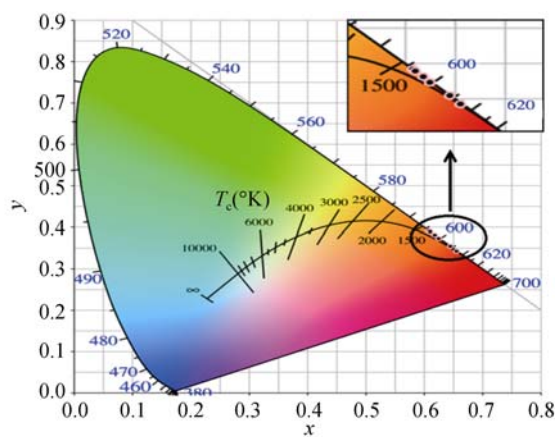


图 8 不同浓度 Eu^{2+} 掺杂样品的色坐标图

Fig. 8 CIE chromaticity coordinates of samples doped with different concentrations of Eu^{2+}

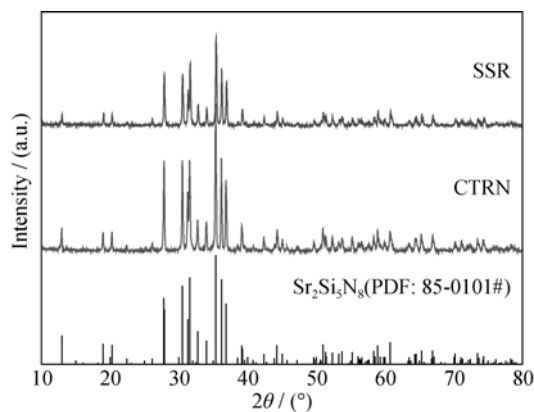


图 9 通过碳热还原法和高温固相法合成荧光粉的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of samples synthesized by CTRN and SSR method

谱与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 相的标准图谱均相符, 但通过 CTRN 法合成的产物的 XRD 衍射峰较强, 表明其结晶度更高。

一般来说, 采用 SSR 工艺合成的荧光粉往往具有优异的发光强度, 采用 CTRN 工艺合成的荧光粉难以解决残 C 问题致使发光强度偏低^[25-26]。图 10 为采用上述两种方法合成荧光粉的发射光谱, 从中可以看出, 两种工艺所合成荧光粉的发射光谱几无差别, 采用 CTRN 工艺合成荧光粉的发光强度较 SSR 工艺所合成的约提高 12%, 这可能与其结晶更为完善有关。本研究结果表明: 与需要采用极易变质的碱土金属氮化物为起始原料的 SSR 合成工艺相比, 优化的 CTRN 工艺是合成氮化物荧光粉的有效方法之一。

3 结论

采用碳热还原氮化工艺合成了单相 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 在合适的 C 还原剂作用下 ($n_{\text{C}}/n_{\text{Si}_3\text{N}_4} =$

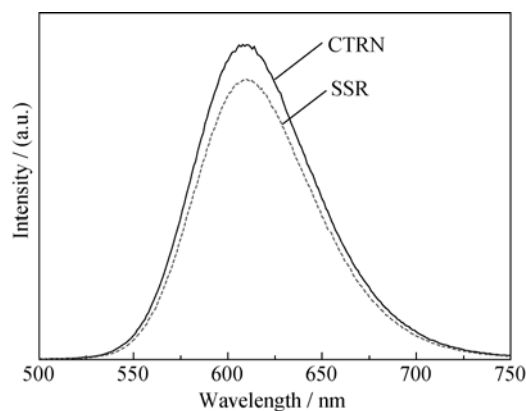


图 10 通过碳热还原法和高温固相法合成荧光粉的发射光谱比较

Fig. 10 Emission spectra of samples synthesized by CTRN and SSR methods

9/5), 合成产物不需任何后续除 C 处理即表现出良好的红光发射。添加适当过量的 Sr_2CO_3 可以提高合成荧光粉的 N 含量, 荧光粉的发光强度与其 N 含量呈现正相关关系。随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加, 发光强度增强, Eu^{2+} 掺杂浓度达到 2mol% 时即发生浓度淬灭现象。在 450 nm 蓝光激发下, 受 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁作用, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 550~700 nm 波段范围产生非对称宽带发射, 发射峰位于 608~641 nm 之间。随着 Eu^{2+} 浓度的提高, 荧光粉的发射主峰由 608 nm 逐步红移至 641 nm, CIE 色坐标从(0.606, 0.393)位移至(0.656, 0.343), 是一种可用于白光 LED 的优质红色荧光粉。

参考文献:

- [1] HE X H, LIAN N, SUN J H, *et al.* Dependence of luminescence properties on composition of rare earth activated (oxy) nitrides phosphors for white-LEDs applications. *Mater. Sci.*, 2009, **44(18)**: 4763–4775.
- [2] HAN J Y, DUAN Q W. Research development of red-emitting phosphor for white-light LED. *Mater. China*, 2011, **30(3)**: 36–46.
- [3] OZDEN I, MAKARONA E, NURMIKKO A V, *et al.* A dual-wavelength indium gallium nitride quantum well light emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79(16)**: 2532–2534.
- [4] UHEDA K, TAKIZAWA H, ENDO T, *et al.* Synthesis and luminescent property of Eu^{3+} doped LaSi_3N_5 phosphor. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**: 967–969.
- [5] PIAO X Q, MACHIDA K, HORIKAWA T, *et al.* Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties. *Chem. Mater.*, 2007, **19(18)**: 4592–4599.
- [6] LI Y Q, DELSING A C A, METSLAAR R, *et al.* Photoluminescence properties of rare-earth activated $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$. *J. Alloys Compd.*, 2009, **487(1/2)**: 28–33.
- [7] LUPART S, ZEUNER M, PAGANO S, *et al.* Chain-type lithium rare-earth nitridosilicates- $\text{Li}_5\text{Ln}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ with Ln = La, Ce. *J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010(18)**: 2636–2641.
- [8] HICK S M, MILLER M I, KANER R B, *et al.* Synthesis and crystal structure of cubic $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}$. *J. Inorg. Chem.*, 2012, **51(23)**: 12626–12629.
- [9] GEORGE N C, BIRKEL A, BRGOCH J. Average and local structural origins of the optical properties of the nitride phosphor $\text{La}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($0 < x \leq 3$). *J. Inorg. Chem.*, 2013, **52(23)**: 13730–13741.
- [10] SONG J M, PARK J S, NAHM S. Luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ red phosphors with various Eu^{2+} contents. *Ceram. Int.*, 2013, **39(3)**: 2845–2850.
- [11] CAKMAK H, JANSEN M. A novel production method for nitridosilicate-type phosphors. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639(12/13)**: 2149–2152.
- [12] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-a review. *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 2007, **8(7/8)**: 588–600.
- [13] GENG X J, CHEN Y J, TIAN Y W, *et al.* Progress on silicon nitride red emitting phosphor used for white-LED. *New Chem. Mater.*, 2010, **38(11)**: 15–17.
- [14] LI Y Q, STEEN J E J, KREVEL J W H, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors. *J. Alloys Compd.*, 2006, **417(1/2)**: 273–279.
- [15] LI Y Q, WITH G, HINTZEN H T. luminescence properties of Ce^{3+} -activated alkaline earth silicon nitride $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) materials. *J. Lumin.*, 2006, **116(1/2)**: 107–116.
- [16] XIE R J, HIROSAKI N, SUEHIRO T, *et al.* A simple, efficient synthesis route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes. *Chem. Mater.*, 2006, **18(23)**: 5578–5583.
- [17] SUEHIRO T, XIE R J, HIROSAKI N. Facile synthesis of (Sr, Ca) $_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based red-emitting phosphor for solid-state Lighting. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52(22)**: 7453–7456.
- [18] GAZZARA C P, MESSIER D R. Determination of phase content of Si_3N_4 by X-ray diffraction analysis. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1977, **56**: 777–780.
- [19] VOLKER B, THOMAS J, ANDRIES M, *et al.* Luminescence properties of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ doped with divalent rare earth ions. *J. Lumin.*, 2006, **121(2)**: 441–449.
- [20] ZHANG Y M, EVANS J R G, YANG S F. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks. *J. Chem. Eng. Data.*, 2011, **56(2)**: 328–337.
- [21] PIAO X Q, HORIKAWA T, HANZAWA H, *et al.* Characterization and luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting-diode illumination. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88(16)**: 161908–1–3.
- [22] HUPPERTZ H, SCHNICK W. $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ and $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$. The first nitridosilicates with a divalent rare earth metal. *Acta. Cryst.*, 1997, **53(12)**: 1751–1753.
- [23] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Cryst.*, 1976, **32(5)**: 751–767.
- [24] BLASSE G. Energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions. *J. Solid State Chem.*, 1986, **62(2)**: 207–211.
- [25] LI H L, XIE R J, HIROSAKI N, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ red phosphor by a gas-reduction and nitridation method. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155(12)**: 378–381.
- [26] ZEUNER M, HINTZE F, SCHNICK W. Low temperature precursor route for highly efficient spherically shaped LED-phosphors $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Eu, Sr, Ba). *Chem. Mater.*, 2009, **21(2)**: 336–342.