

Ca₂Si (O_{4-x}N_x):Eu²⁺ 绿色荧光粉的制备及其发光性能*

周仁迪 黄雪飞 齐智坚 黄维刚†

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(2014年4月19日收到; 2014年6月5日收到修改稿)

利用在Ca-Si-O干凝胶前驱体中添加Si₃N₄的方法于非还原气氛下合成了含N固溶体Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺绿色荧光粉. 通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜以及荧光分光光度计分别分析了产物的物相结构、颗粒形貌和发光性能. 结果显示, Si₃N₄与前驱体的混合物在非还原气氛(纯氮气)下于1100 °C焙烧后获得含N固溶体Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺荧光粉, 特别是其中Eu³⁺被还原为Eu²⁺, 产物的晶体结构与β-Ca₂SiO₄相一致. Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺能够被270—400 nm范围内的紫外线有效激发, 其发射光谱呈宽带发射. 随着N含量的增加, 发射峰出现一定程度红移(501—504 nm), 而且发光强度显著提高. 当Eu²⁺浓度为0.25 mol%时发光强度达最大值, 浓度超过0.25 mol%时, 发光强度显著降低, 出现浓度猝灭效应.

关键词: 白光LED, 荧光粉, 溶胶凝胶法, Si₃N₄

PACS: 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.63.197801

1 引言

近年来, 白光LED由于其寿命长、体积小、效率高、显色性好、响应快、绿色环保无污染等优点被广泛用于城市照明、电子通讯设备、汽车等照明领域, 被称为新一代绿色照明光源^[1-3]. 目前, 白光LED主要是通过LED芯片与荧光粉组合来实现, 常用的组合方式有蓝光LED芯片与黄色荧光粉组合; 紫外线或近紫外线LED芯片与红蓝绿三基色或单基质白色荧光粉组合^[4-7]. 白光LED用荧光粉的种类繁多, 根据其基质的不同, 主要有卤化物系、硫化物系、铝酸盐系、硅酸盐以及氮(氧)化物系荧光材料, 其中硅酸盐系荧光粉因其化学稳定性和热稳定性好, 结晶性能及透光性能优异, 激发波长范围宽(250—550 nm), 颜色(绿光, 黄光甚至红光)丰富而备受人们关注^[8]. 目前, 对

Eu³⁺和Eu²⁺/Mn²⁺激发的红色硅酸盐荧光粉的研究较多(如Zn₂SiO₄:Eu³⁺^[9], Sr₃SiO₅:Eu³⁺^[10]、(Ba, Ca)₂SiO₄:Eu²⁺, Mn²⁺^[11]等), 关于Eu²⁺激发的绿色硅酸盐荧光粉的研究报道较少(Ca₃SiO₅:Eu²⁺^[12], Ca₂SiO₄:Eu²⁺^[13]等), 此外对于Eu²⁺激发的绿色硅酸盐荧光粉制备方法常用高温固相法, 该方法存在烧结温度高, 反应时间长等缺点, 同时, 产物需要经过氢气或氨气等还原性气氛焙烧, 将Eu³⁺还原为Eu²⁺, 存在一定的安全隐患, 较繁琐.

因此, 为获得晶粒尺寸均匀, 发光性能优异, 制备方法简单的Eu²⁺激发的绿色硅酸盐荧光粉, 本实验采用溶胶凝胶法, Si₃N₄粉末作为N源和部分Si源, 在纯氮气气氛下焙烧制备含N固溶体硅酸盐发光材料Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺, 并探讨了所得荧光粉体的晶体结构、Eu³⁺ → Eu²⁺的还原机理以及发光性能与固溶N含量之间的关系.

* 四川省科技支撑项目(批准号: 2008GZ0173)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: huangwg56@163.com

2 实 验

采用溶胶凝胶法制备前驱体,以硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸乙酯(TEOS)、氮化硅(Si_3N_4)、硝酸(HNO_3)、无水乙醇以及去离子水为原料,其中氮化硅(Si_3N_4)粉体的纯度为99%,其余为分析纯.按照一定的化学计量比称取原料,先将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定比例无水乙醇和去离子水的混合溶液中,搅拌均匀后用稀 HNO_3 调节溶液pH至2.5,然后将上述溶液倒入正硅酸乙酯中,搅拌至形成澄清的溶胶.再将所得溶胶放入60 °C水浴中加热一定时间获得透明的凝胶,最后在120 °C干燥12 h即获得了Ca-Si-O干凝胶前驱体.将前驱体与一定量的 Si_3N_4 混合均匀后放入管式炉中,在流量为100 ml/min的高纯氮气(纯度 $\geq 99.99\%$)气氛下于1100 °C焙烧2.5 h即得到 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉.

采用PhilipsPC-APD型X射线衍射仪分析所制备样品的物相,测试条件为:Cu靶, $K\alpha$ 谱线($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$),管电压40 kV,电流40 mA;采用Hitachi日立扫描电子显微镜S-3400N观察样品的形貌;采用日本日立公司生产的F-4600型荧光分光光度计测量样品的发光性能.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构与形貌

图1为在纯氮气气氛下于1100 °C焙烧后所获得的 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的XRD图谱.从图中可以看出无论产物是否含氮原子,所获样品的XRD衍射图谱均与 Ca_2SiO_4 的标准PDF卡片PDF#33-0302一致,为 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相,属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群.实验结果显示,随加入 Si_3N_4 的量增加,即 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x)$ 中的 x 值的增加,产物的晶体结构未有改变,仍保持为 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相,而且未发现产物中存在过剩的 Si_3N_4 相.该结果说明在前驱体中加入所需量的 Si_3N_4 在焙烧过程中发生分解,其中的Si保证了 Ca_2SiO_4 中Si的化学计量比与晶体结构,而N固溶在 Ca_2SiO_4 晶格中形成 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x)$ 含氮固溶体.

对所制备的不同 Si_3N_4 含量的样品采用XRD法进行点阵参数精细分析后的结果见表1.从所得的结果可看出,随着 x 值的增加,产物的点阵参数 a , b , c 的值和样品的体积均呈现逐渐增大的趋势,但由表中的结果发现 b 轴的点阵常数在 $x = 0.3$ 时稍有缩小.出现该现象的原因可能是由于产物中 N^{3-} 取代 O^{2-} 的相对量很小,由此造成固溶N在基质晶格中非均匀分布,从而导致个别晶格常数的值出现一定的波动误差.但由于Si—N键键长(1.74 Å)大于Si—O键长(1.61 Å),因而随着N含量的增加,晶胞体积逐渐增大[14,15].

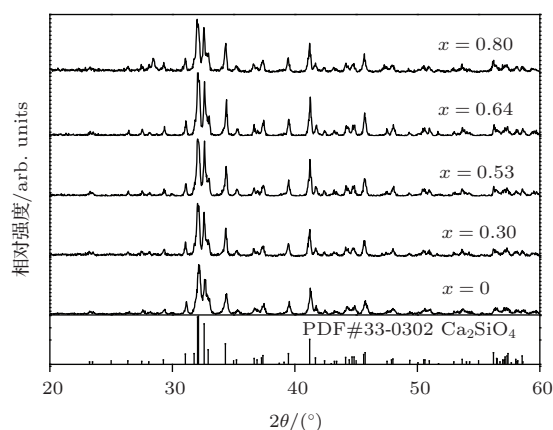


图1 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的XRD图谱

表1 不同 x 值样品的晶格常数和体积

x	晶格常数			晶胞体积/ $\text{\AA}^3$
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	
0.00	9.29121	6.75478	5.50321	344.36
0.30	9.30513	6.74843	5.50472	344.56
0.64	9.30601	6.75496	5.50580	345.01
0.80	9.30961	6.75949	5.50717	345.50

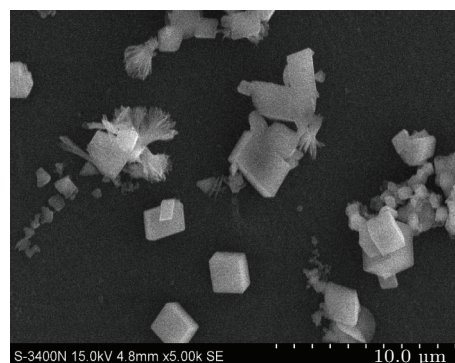


图2 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的形貌特征

图2为 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.64$) 荧光粉的形貌特征, 由图可见, 荧光粉主要呈形状规则的长方体形貌, 颗粒轮廓清晰. 其中较大尺寸颗粒约为4 μm , 小尺寸颗粒约为1 μm , 除此之外, 还发现有少量花状形貌. 结合XRD的测试结果可知, 在该实验条件下, 所得荧光粉具有较好的结晶程度与晶体生长过程.

3.2 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性能

图3和图4分别为 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱和激发光谱, 稀土离子浓度为0.25 mol%. 当 $x = 0$ 时, 即未加 Si_3N_4 , 以392 nm为激发波长, 测得其发射光谱为多峰宽谱, 发射峰分别位于591 nm和613 nm波长处, 为 Eu^{3+} 的发射光谱[9,16], 所发光为红色光. 591 nm波长处的发射峰源于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁, 613 nm波长处的发射峰源于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁, 其中613 nm波长处峰值最大. 以613 nm为监测波长时, 测得其激发峰分别位于361 nm, 379 nm及392 nm波长处, 361 nm和379 nm波长处属于 Eu^{3+} 的 4f^6 壳层的 f-f 跃迁吸收峰, 而392 nm波长处属于 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 的跃迁, 其中最强峰位于392 nm处, 因此, 当 $x = 0$ 时, 样品光谱为 Eu^{3+} 的光谱, 得到红色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

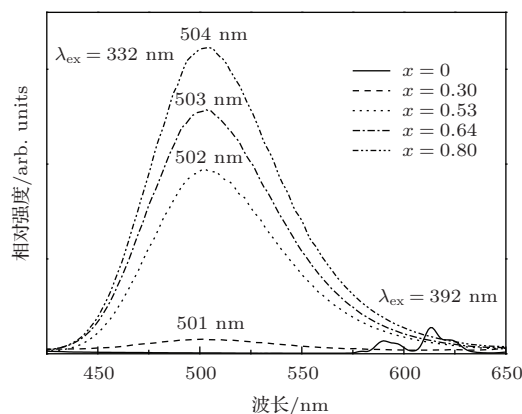


图3 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱

当 $x > 0$ 时, 即加入 Si_3N_4 , 以332 nm为激发波长, 测得其发射光谱为宽带发射, 从450 nm延伸到600 nm, 发射峰位于501—504 nm波长范围内, 所发光为绿色光, 属于 Eu^{2+} 的 $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow 4\text{f}^7$ 跃

迁[17]. 以502 nm为监测波长, 测得其激发光谱为多峰宽谱, 从270 nm延伸到400 nm, 属于 Eu^{2+} 的 $4\text{f}^7 \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}$ 跃迁吸收带. 图5为当 $x = 0.80$ 时, 样品发射光谱和激发光谱的Gauss拟合曲线, 经分峰拟合, 结果显示, 发射光谱是由峰值波长位于502 nm(E)和536 nm(F)的两个发射谱带叠加所得, 而激发光谱是由峰值波长位于275 nm(A)、332 nm(B)、365 nm(C)、389 nm(D)的激发谱带叠加所得. 这是由于 Eu^{2+} 进入基质晶格后取代两个不同格位的 Ca^{2+} 从而形成两种类型的发光中心, 产生了两个发射带. 而 Eu^{2+} 中的5d轨道易受电子云效应和晶体场的影响, 基质中处于两个不同格位的 Eu^{2+} 中的5d轨道会分别劈裂为两个能级, 产生四个不同的跃迁吸收带, 从而出现四个激发带[12,17]. 因此, 当 $x > 0$ 时, 样品光谱为 Eu^{2+} 的光谱, 得到绿色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$.

由上述实验结果发现, 在氮气气氛下焙烧, 未加 Si_3N_4 的荧光粉中 Eu^{3+} 未被还原为 Eu^{2+} , 所得

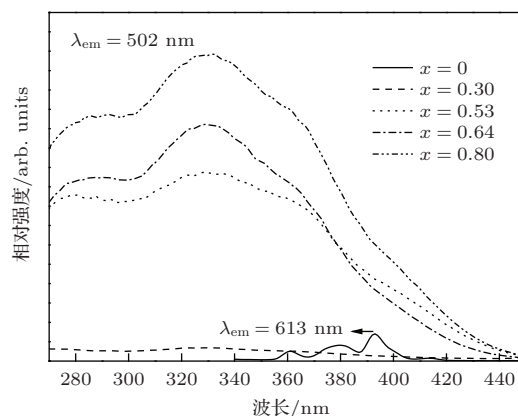


图4 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱

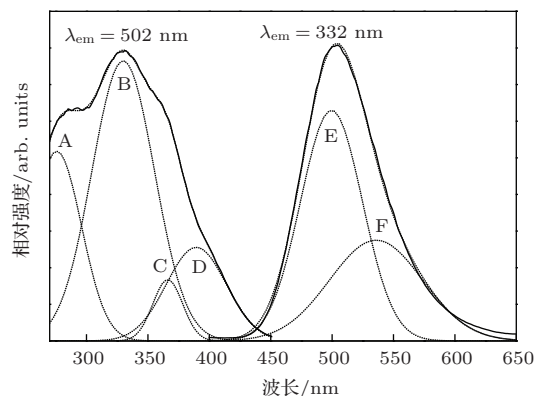


图5 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 激发光谱和发射光谱的Gauss拟合曲线 ($x = 0.80$)

产物为 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 而加入 Si_3N_4 的前驱体经焙烧后, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , 得到了 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉.

从图3所示的发射光谱可以看出, 当 x 值逐渐增大时, $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光强度有显著地提高, 表明当N掺入 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 基质中形成含氮固溶体时, 有助于提高荧光粉的发光性能. 分析其原因, 可能是由于 N^{3-} 离子半径(0.146 nm)稍大于 O^{2-} 离子半径(0.14 nm), 则随着 x 值的增加, 基体晶格畸变增大, 有助于发光中心跃迁概率的提高[18]. 如果 x 值超过0.8, 即 Si_3N_4 含量过大时, 由于对应的TEOS含量相应减少, 难于形成三维空间网络结构的凝胶, 不易获得所需样品.

除了N的掺入能提高发光强度外, 还发现随固溶N含量的增加, $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发射峰的峰位从501 nm波长处移至504 nm波长处, 发生红移现象. 这种峰位红移现象的发生是由于 N^{3-} 取代 O^{2-} 后, 由于电子云扩大效应增强了化合物的共价性, 造成 Eu^{2+} 离子5d状态的重心位置下移. 光谱红移现象的存在也证明了在焙烧温度下 Si_3N_4 分解出的N固溶于基质点阵中, 形成了含氮固溶体结构[14,19,20].

3.3 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的还原机理

本实验通过向前驱体中加入 Si_3N_4 使 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , 实现了在非还原气氛下稀土离子价态的还原过程. 分析认为, 前驱体中添加的 Si_3N_4 在焙烧过程中具有对 Eu^{3+} 的还原作用是由于N在基质中固溶后, 形成的Si—N键取代部分原来的Si—O键, 而 N^{3-} 取代 O^{2-} 产生多余负电荷将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} . 由于 N^{3-} 取代 O^{2-} 的这种不等价取代导致了基体电荷平衡被破坏, 为了维持电荷的平衡, 基体中会产生空位缺陷, 该缺陷不仅保证了 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 的电荷平衡, 而且提高了发光中心的跃迁概率, 使得样品发光强度提高[21,22]. 根据本实验的结果对比发现, 在所制备的前驱体中加入 Si_3N_4 不仅可以满足Si的化学计量比要求, 还可以使N固溶于基体中获得含N固溶体 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 更重要的是在非还原性气氛下, 还具有对稀土离子的还原作用, 使 Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} . 而纯的氮气并未产生还原作用, 而只是保证 Eu^{2+} 在高温下不被氧化.

3.4 Eu^{2+} 掺杂浓度对 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能影响

图6和图7分别为不同 Eu^{2+} 掺杂浓度下($x = 0.80$), 样品的发射光谱和激发光谱. 由图可见, 改变 Eu^{2+} 的掺杂量, 荧光粉发射峰和激发峰的位置不改变, 但随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 样品的发光强度逐渐升高, 当 Eu^{2+} 浓度为0.25 mol%时, 其发光强度达到最大值, 继续增加 Eu^{2+} 的浓度, 发光强度显著降低, 发生了浓度猝灭现象. 荧光粉的发光强度取决于有效发光中心的多少, 随着 Eu^{2+} 浓度升高, 样品的发光中心逐渐增多, 发光强度升高, 当 Eu^{2+} 浓度为0.25 mol%时, 发光中心的数量饱和, 发光强度达到最大值, 如 Eu^{2+} 浓度继续增加则会使 Eu^{2+} 之间距离减小到一定值后, 发生非辐射跃迁, 即浓度猝灭, 使得样品的发光强度降低.

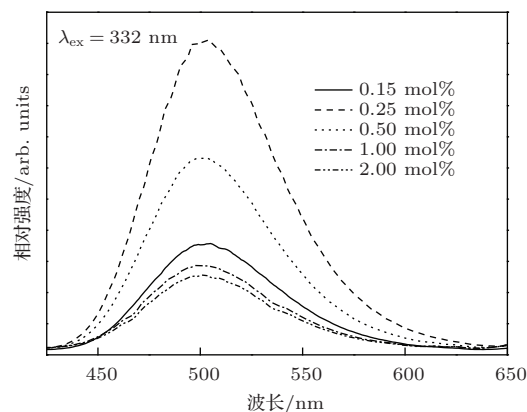


图6 Eu^{2+} 浓度对 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 发射光谱的影响

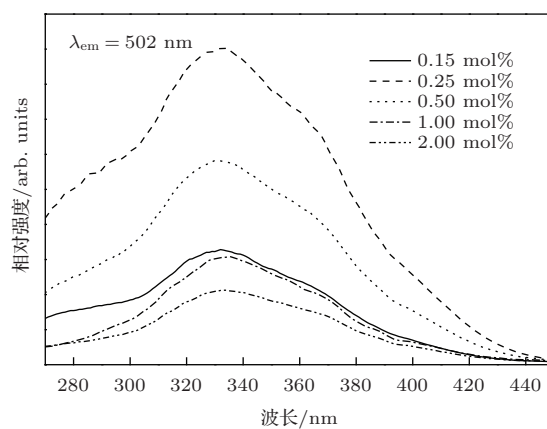


图7 Eu^{2+} 浓度对 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 激发光谱的影响

由上述实验结果发现, $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中 Eu^{2+} 的最佳浓度为 0.25 mol%, 而文献报道^[17,23] 的 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中 Eu^{2+} 的浓度约为 3 mol%. 这表明, 固溶 N 可降低稀土的含量, 而且对发光性能也起到有力作用. 这对节约稀土资源和降低荧光粉的成本具有一定的指导作用.

4 结 论

本研究采用溶胶凝胶法制备出 Ca-Si-O 的前驱体, 将所得前驱体与一定量的 Si_3N_4 粉体混合均匀, 在氮气保护气氛下于 1100 °C 焙烧, 获得了含 N 固溶体 $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 发绿色光的荧光粉, 而且在非还原气氛下 Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} . 荧光粉的激发光谱覆盖紫外线到近紫外线的波长范围 (270—400 nm), 以 332 nm 为激发源, 测得其发射光谱为宽带发射. 随固溶 N 含量的不同, 发射峰位于 501—504 nm 波长范围内, 为 Eu^{2+} 的发射光谱, 显示出较纯的绿色光. 所得荧光粉的发光强度随着样品中固溶 N 含量的增加而有较显著地增强, 并且发射峰位有一定程度的红移. 随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 样品的发光强度逐渐升高, 当 Eu^{2+} 浓度为 0.25 mol% 时, 发光强度达到最大, 继续增加 Eu^{2+} 浓度, 发光强度降低, 发生浓度猝灭现象.

参考文献

- [1] Zhang X H, Lu Z M, Meng F B, Lu F, Hu L, Xu X W, Tang C C 2012 *Mater. Lett.* **66** 16
- [2] Chen Y, Zhang J, Zhang L, Han P D, Wang L X, Zhang Q T 2012 *Rare Metals*. **31** 479
- [3] Yu Y, Liu Z J, Chen Q Q, Dai N L, Li J Y, Yang L Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017804 (in Chinese) [余阳, 刘自军, 陈乔乔, 戴能利, 李进延, 杨旅云 2013 物理学报 **62** 017804]
- [4] Li K, Shen C Y 2012 *Appl. Opt.* **123** 621
- [5] Kuo C H, Sheu J K, Chang S J, Su Y K, Wu L W, Tsai J M, Liu C H, Wu R K 2003 *Jpn. J. App. Phys.* **42** 2284
- [6] Li P L, Yang Z P, Wang Z L, Guo Q L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1137
- [7] Qi Z J, Huang W G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197801 (in Chinese) [齐智坚, 黄维刚 2013 物理学报 **62** 197801]
- [8] Zhang X, Fei Q N, Mao Z Y, Liu Y H, Cai Y, Lu Q F, Tian H, Wang D J 2011 *J. Rare Earths* **29** 522
- [9] Wu Y, Wang Y S, He D W, Fu M, Chen W Y, Li Y, Mao F 2011 *Spectrosc. Spec. Anal.* **31** 890 (in Chinese) [邬洋, 王永生, 何大伟, 富鸣, 陈震旻, 李玥, 苗峰 2011 光谱学与光谱分析 **31** 890]
- [10] Li P L, Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, Li X 2009 *J. Chin. Ceram. Soc.* **37** 462
- [11] Choi N S, Park K W, Park B W, Zhang X M, Kim J S, Kung P, Kim S M 2010 *J. Lumin.* **130** 560
- [12] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [13] Yang Z P, Tian J, Li X, Yang G W, Wang S L, Li P L 2008 *J. Synth. Cryst.* **37** 368 (in Chinese) [杨志平, 田晶, 李旭, 杨广伟, 王少丽, 李盼来 2008 人工晶体学报 **37** 368]
- [14] Liu Y H, Mao Z Y, Yu W H, Lu Q F, Wang D J 2010 *J. Alloys Comp.* **493** 406
- [15] Gu Y X, Zhang Q H, Li Y G, Wang H Z 2011 *J. Alloys Comp.* **509** L109
- [16] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, Xiong Z J, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 179 (in Chinese) [李盼来, 杨志平, 王志军, 熊志军, 郭庆林 2008 物理化学学报 **24** 179]
- [17] Luo Y Y, Jo D S, Senthil K, Tezuka S, Kakihana M, Toda K, Masaki T, Yoon D H 2012 *J. Solid State Chem.* **189** 68
- [18] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军, 李盼来, 王刚, 杨志平, 郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [19] Zheng X, Fei Q N, Mao Z Y, Liu Y H, Cai Y, Lu Q F, Tian H, Wang D J 2011 *J. Rare Earths* **29** 522
- [20] Zhang M, He X, Ding W J, Wang J 2010 *Prog. Chem.* **22** 376 (in Chinese) [张梅, 何鑫, 丁维嘉, 王静 2010 化学进展 **22** 376]
- [21] Su Q, Zeng Q H, Pei Z W 2000 *Chin. J. Inorg. Chem.* **16** 293 (in Chinese) [苏镭, 曾庆华, 裴治武 2000 无机化学学报 **16** 293]
- [22] Li J Y 2003 *Rare Earth Luminescent Material and Applications* (Beijing: Chemical Industry Press) pp3–4 (in Chinese) [李建宇 2000 稀土发光材料及其应用 (北京: 化学工业出版社) 第3—4页]
- [23] Choi S W, Hong S H, Kim Y J 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 2025

Preparation and luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ green-emitting phosphors^{*}

Zhou Ren-Di Huang Xue-Fei Qi Zhi-Jian Huang Wei-Gang[†]

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 19 April 2014; revised manuscript received 5 June 2014)

Abstract

A nitrogen-contained solid solution $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ green phosphors was successfully synthesized using the method of mixing Ca-Si-O xerogel precursor with Si_3N_4 powders in a non-reducing atmosphere (pure nitrogen). The structure, morphology, and luminescent properties of the phosphors are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) spectra. Results show that the $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ is obtained and especially the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} occurs when the mixture of Si_3N_4 and precursor is calcined at 1100 °C in pure nitrogen atmosphere. XRD results show that the crystalline structure of N-contained solid solution $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ is consistent with that of $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ phase. The phosphors can be efficiently excited at a wavelength of 270–400 nm and shows a single intense broadband emission (450–600 nm). Significantly, the red-shift (501 nm to 504 nm) of emission peak occurs and the luminescent intensity is improved significantly with increasing N concentration. With increasing Eu^{2+} concentration, luminescent intensity of the phosphors increases continuously and reaches a maximum value at the concentration of 0.25 mol% Eu^{2+} . Then the luminescent intensity decreases significantly and the concentration quenching effect appears when Eu^{2+} concentration is above 0.25 mol%.

Keywords: white LED, phosphors, sol-gel method, Si_3N_4

PACS: 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.63.197801

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation of the Science & Technology Department of Sichuan Province, China (Grant No. 2008GZ0173).

[†] Corresponding author. E-mail: huangwg56@163.com