

CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能

刘文全 朝克夫 武文杰 包富泉 周炳卿

CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties

Liu Wen-Quan Chao Ke-Fu Wu Wen-Jie Bao Fu-Quan Zhou Bing-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 207801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.207801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SrZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 荧光粉的发光性质及其能量传递机理

Photoluminescence properties and energy transfer of SrZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphor

物理学报.2015, 64(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247801>

氮对金刚石缺陷发光的影响

Effect of nitrogen on the defect luminescence in diamond

物理学报.2015, 64(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247802>

ZnO 纳米花的制备及其性能

Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers

物理学报.2015, 64(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207802>

近紫外激发具有颜色可调的 Er<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 共掺 BiOCl 荧光粉

Color-tunableness of Er<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation

物理学报.2015, 64(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

硅衬底氮化镓基 LED 薄膜转移至柔性黏结层基板后其应力及发光性能变化的研究

Changes of stress and luminescence properties in GaN-based LED films before and after transferring the films to a flexible layer on a submount from the silicon epitaxial substrate

物理学报.2015, 64(17): 177804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177804>

# CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能\*

刘文全<sup>1)2)</sup> 朝克夫<sup>1)†</sup> 武文杰<sup>1)</sup> 包富泉<sup>1)</sup> 周炳卿<sup>1)</sup>

1) (内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022)

2) (内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室, 呼和浩特 010022)

(2016年5月31日收到; 2016年7月27日收到修改稿)

本文采用纳米 EuB<sub>6</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末为激活剂原料, 提出了一步法和两步法, 在常压条件下制备获得了 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 红色荧光粉. 对不同掺杂 Eu 浓度 (2%—10%) 的样品进行了晶体结构、形貌、发光性能的分析研究. 根据能谱与 X 射线衍射图谱 (XRD) 分析可知, 两步法合成的样品随 Eu 浓度的增加晶胞体积会逐渐增大, 且样品中 B 的含量增加; 而一步法合成的样品随 Eu 浓度增加晶胞体积先增大后减小, 且 B 含量相对上面的样品含量较少, O 含量却较大. 另外, 在 460 nm 蓝光激发下, 两步法合成的样品 (纳米 EuB<sub>6</sub> 掺杂) 的发射最强峰在 652—680 nm 范围, 而一步法合成的样品 (纳米 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂) 的发射最强峰只在 630—637 nm 范围, 且前者的荧光相对强度都强于后者. 结合 XRD 以及荧光光谱数据可以认为两种常压氮化制备方法都会让 B 元素引入到基质中, B 的引入不但降低基质中 O 的含量, 而且改变 Eu<sup>2+</sup> 离子的晶体场环境从而调节 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉的发光峰位. 结合绿光发射荧光粉和纳米 EuB<sub>6</sub> 掺杂的 Ca<sub>0.94</sub>AlSiN<sub>3</sub>:0.06Eu<sup>2+</sup> 荧光粉在蓝光芯片激发下可以获得色温在 3364 K, 显色指数可以达到 91 的暖白发光二极管器件. 本实验采用的方法简单, 避免使用昂贵复杂的气压烧结设备以及还原性气体烧结设备, 有望实现工业化应用以及降低生产成本.

**关键词:** 荧光粉, 氮化物, 晶体场效应

**PACS:** 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.65.207801

## 1 引言

白光发光二极管 (LED) 作为新一代的光源材料被人们广泛应用, 它拥有使用寿命长、简洁、节能和环保等优点<sup>[1-5]</sup>. 荧光粉结合蓝光 LED 芯片是制造高亮度白光 LED 的有效途径. 但是目前通用的黄色荧光粉结合蓝光 LED 芯片封装的白光 LED 中缺少红光成分导致其显色性能并不好. 因此, 高亮度、高显色性的白光 LED 中红光部分就成为不可缺少的部分, 使得红色荧光粉的研究也变得更加重要. 为了获得高显色性的白光 LED, 人们将

YAG:Ce<sup>3+</sup> 与硫化物红色荧光粉混合进行封装实现高显色性、低色温白光 LED. 但是, 由于这类碱土硫化物的物理化学性能很不稳定, 在空气中易潮解, 若制作白光 LED 工艺不当, 容易腐蚀芯片和金线造成白光 LED 的发光效率下降甚至严重失效. 除此以外, YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉在耐温特性上表现不好, 有实验证实, 温度每升高 100 °C, 其发光强度下降约 30%<sup>[6]</sup>. 因此, 应用在高功率 LED 产品中, 若散热解决不好, 使用此类荧光粉对产品整体效率有较大影响. 近几年, 新型氮 (氧) 化物荧光粉在热稳定性、化学稳定性及发光效率方面表现出优异的性能, 且激发范围宽, 适用于蓝光、紫光或紫外光激

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51262022)、内蒙古自治区科技计划 (2015 年度) 和内蒙古自治区科技创新引导奖励基金 (2016 年度) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [phyerick@imnu.edu.cn](mailto:phyerick@imnu.edu.cn)

发, 打破了白光LED用红色荧光粉长期以来的沉寂和瓶颈, 受到科学界和产业界极大的关注<sup>[6-12]</sup>.

目前, 研究最广泛、实用价值最高的红色是 $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ )<sup>[6,8-10]</sup>和 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 系列氮化物红色荧光粉<sup>[11-14]</sup>. 该系列化合物由于含有氮, 因此它的合成需要含氮的原料( $Si_3N_4, AlN, M_xN_y$  ( $M$ 为碱土金属或者稀土元素))或者通过加入大量的氮气引入氮元素, 与氮氧化物相比氮化物的合成方法受到很大的限制. 合成时往往使用 $Si_3N_4$ 粉末作为N源和Si源. 由于 $Si_3N_4$ 具有很强的共价键, 扩散系数低, 反应活性差, 因此需要比较高的合成温度(1500—2000 °C)<sup>[7]</sup>. 另外,  $Si_3N_4$ 的分解温度在常压下大约为1830 °C, 因此在大于此温度合成时需要充填高压氮气以抑制其分解. 通常采用高温高压制备氮化物<sup>[7]</sup>. 另外, 对于合成氮化物的原料要求非常高, 需要金属氮化物以及稀土氮化物等非常昂贵且难以自制获得(原料不易保存, 极易在空气中氧化、潮解)的原材料, 不利于大批量生产. 为此, 低温气体还原氮化<sup>[15]</sup>和碳热还原氮化<sup>[13,16]</sup>, 液相前驱体制备<sup>[10,14]</sup>等方法受到了关注. 气体还原氮化法和碳还原氮化法都需要先进行原料的氮化, 然后再进行最后材料结晶, 这就需要严格地控制原材料的配比, 不然会有多余的杂质产生. 相比之下, 采用合金直接氮化制备方法, 由于合金的活性强<sup>[11,12]</sup>, 在常压条件下, 不需要太高的温度就可以实现氮化物的制备, 但是对原料中O含量要求较高, 制备需要在还原气氛下进行.

本文采用一步法和两步法在常压流动氮气条件下制备了 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 系列红色荧光粉, 研究不同条件下制备获得的样品的晶体结构和发光特性. 在制备中原料选择纳米尺寸的激活剂以提高反应活性, 同时为了尽量减少O元素的含量而选择了 $EuB_6$ 替换了传统的 $Eu_2O_3$ .  $EuB_6$ 是由 $Eu^{2+}$ 和 $B_6^{2-}$ 构成的半金属材料, 具有丰富的结构形态和优异的物理化学性能<sup>[17]</sup>. 本文制备方法简单, 避免了使用昂贵且危险的烧结装置, 容易实现工业化推广使用.

## 2 实验

$Ca_xSi$ 合金前驱物是采用氩气保护下电弧熔炼的方法将原料Ca(99.9%)和Si(99.99%)按所设计的化学计量比在充高纯氩气的手套箱中称取并进行熔炼制成. 在熔炼制备过程中, 为避免其氧化, 真

空度达到 $\leq 5 \times 10^{-4}$  Pa, 用高纯氩气Ar(99.999%)反复冲洗几次, 考虑均匀性熔炼2—3次.

荧光粉的制备将采用一步法合成和两步法合成方案. 一步法是采用 $Ca_xSi$ 合金、AlN、纳米 $Eu_2O_3$  (99.9%)、 $NaBH_4$  (99.0%)粉末作为原材料直接氮化制备的过程. 而两步法是将纳米 $Eu_2O_3$ 和 $NaBH_4$ 粉末为原料制备出纳米 $EuB_6$ , 再将其与 $Ca_xSi$ 合金和AlN粉末混合氮化制备. 纳米 $EuB_6$ 采用Bao等<sup>[18]</sup>报道的方法, 将纳米 $Eu_2O_3$ (99.9%)和 $NaBH_4$ (99.0%)粉末按一定的摩尔比在玛瑙研钵中混合均匀后放入石英管, 放置在电阻炉中升温至1200 °C保温2 h, 产物经过盐酸与蒸馏水清洗若干次后烘干备用. 荧光粉的制备过程是将上述原材料按照一定化学计量比在手套箱中研磨混合均匀, 装入BN坩埚, 在流量为100 mL/min高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$ )气氛下于1600 °C焙烧8 h, 将所得粉块粉碎过筛即得红色荧光粉样品.

荧光粉的X射线衍射图谱(XRD)在室温条件下, 运用Philip PW1830型X射线衍射仪对样品进行物相分析. 样品表面形貌及元素分析采用Hitachi S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)以及配备的能谱仪(EDS)设备进行分析. 样品的激发光谱和发射光谱采用Hitachi F4600型荧光分光光度计进行测试. 样品的热稳定性采用Hitachi F7000型荧光分光光度计进行测试. 白光LED的封装由大连路明发光科技股份有限公司进行封装并用杭州远方PMS-80光谱分析系统进行测试.

## 3 结果与讨论

本文采用一步法和两步法分别获得了 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 系列红色氮化物荧光粉. 相关化学反应如方程(1)和(2)所示. 一步法中纳米 $Eu_2O_3$ 粉末先被 $NaBH_4$ 还原形成 $EuB_6$ , 如化学反应方程(1)所示, 然后再进行反应方程(2)所示的反应. 样品焙烧过程一直是在常压和流动氮气下烧结, 不需要还原性气氛.

图1为激活剂原料纳米 $EuB_6$ , 纳米 $Eu_2O_3$ 以及分别制备获得的荧光粉的表面形貌图. 从图1(a)和图1(b)中可以看出所用的 $Eu_2O_3$ 粉末以及制备获得的 $EuB_6$ 的平均粒径都在35 nm左右,  $Eu_2O_3$ 呈现出椭圆形, 而 $EuB_6$ 呈现出立方形. 所制备出荧光粉样品的表面形貌呈现出无规则片状, 无明显区别.

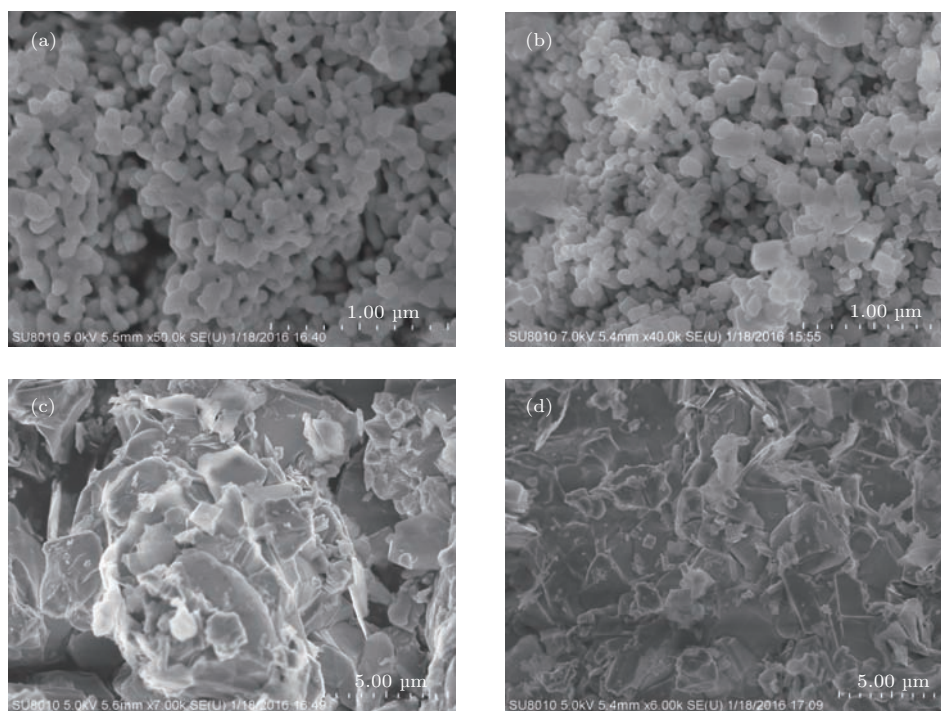
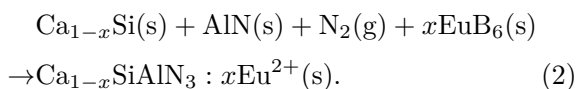
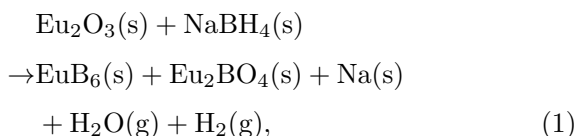


图1 样品的SEM图像, 其中(a)为纳米Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)为纳米EuB<sub>6</sub>, (c)和(d)分别是采用一步法和两步法合成的Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.1)红色荧光粉

Fig. 1. SEM image of Nano Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), Nano EuB<sub>6</sub> (b), Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.1) red phosphor synthesised by one-step (c) and two-step (d).

表1为分别用Eu含量为10%的纳米EuB<sub>6</sub>和纳米Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制备获得的Ca<sub>0.9</sub>AlSiN<sub>3</sub>:0.1Eu<sup>2+</sup>荧光粉的EDS数据. 由表1的数据明显观察到, 采用两步法所得的样品表面O含量要比一步法的减少一倍左右. 前期处理过程中很难避免合金原料的氧化, 所以两个样品中都有少量的O成分, 而在一步法中, O元素多的原因是由Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>带来的. 另外, 荧光粉表面都有B元素存在, 这是由于一步法和两步法的制备过程中都会产生EuB<sub>6</sub>, 因此B有可能会引入到基质中.

化学反应方程式:



如图2所示, 由Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:xEu<sup>2+</sup>系列样品的XRD结构分析得知, 除了主相CaAlSiN<sub>3</sub> (PDF#39-0747)以外, 样品中还包含了AlN和Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>的杂相峰, 随Eu掺杂浓度的增加Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>杂相峰的强度也逐渐增加, 且一步法所得的样品

中的Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>杂相峰强度明显大于两步法的. 首先, AlN杂质的引入是由于Al/Si以无序的方式占据Cmc2<sub>1</sub>空间群的8b位置, 很难精准确定AlN在材料中的化学计量, 因此总是有多余的AlN杂相存在[12-14,19]. 其次, 由上面的化学反应方程(1)可知, 一步法合成中Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>杂相是EuB<sub>6</sub>生成过程的中间产物; 而对于两步法来说Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>杂相是由EuB<sub>6</sub>在高温条件下与其他原料中的O反应而形成的产物. 结合EDS数据可知, 两步法中O元素含量很少, 所以产生的Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>杂相也少, 因此就有一步法所得的样品中的Eu<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>杂相峰强度明显大于两步法.

表1 一步法和两步法合成获得Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.1)样品EDS分析数据

Table 1. EDS analysis data of Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.1) phosphors synthesized by one-step and two-step.

元素	B	N	O	Al	Si	Ca	Eu
EuB <sub>6</sub>	11.58	22.69	2.62	19.32	21.44	19.97	2.38
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.12	28.88	5.14	16.02	19.21	17.56	2.05



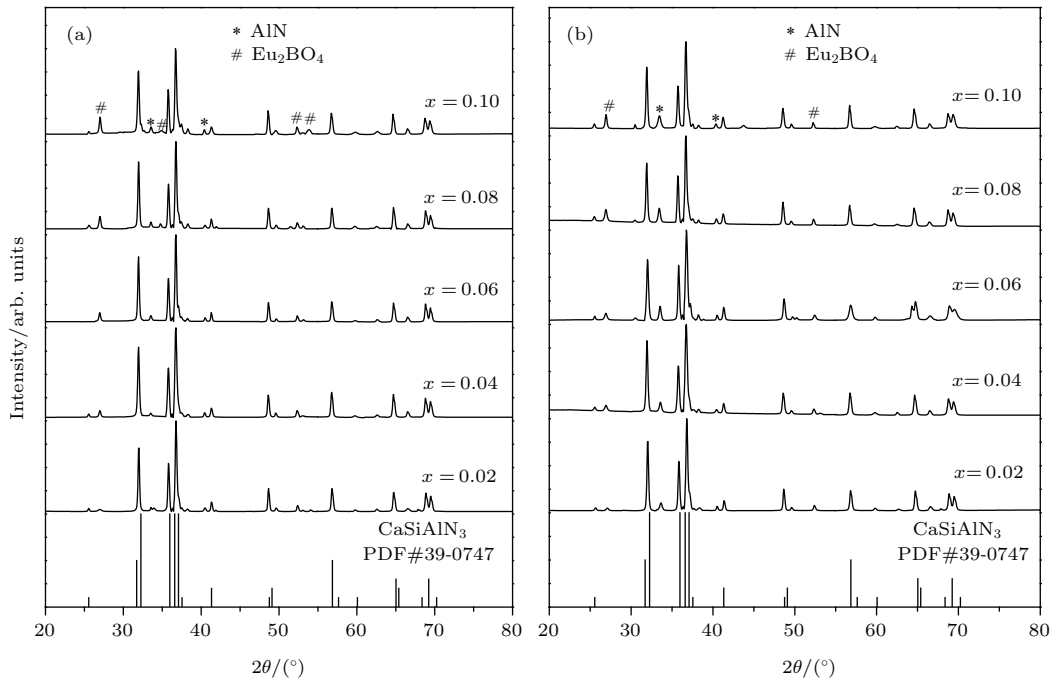


图2 一步法 (a) 和两步法 (b) 合成  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的 XRD 谱图

Fig. 2. XRD pattern of  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  phosphors synthesized by one-step (a) and two-step (b).

表 2 和表 3 分别是采用一步法和两步法合成  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的晶格常数相关数据. 如表 2, 随 Eu 浓度的增加晶胞体积有先增大后减小的趋势, 但是变化不明显. 而在表 3 中随 Eu 浓度的增加晶胞体积会逐渐增大. 通常人们会认为  $\text{Eu}^{2+}$  离子掺杂时, 将取代  $\text{Ca}^{2+}$  离子的格位, 考虑到  $\text{Eu}^{2+}$  离子半径 (1.31 Å, CN = 6) 大于  $\text{Ca}^{2+}$  离子 (半径为 1.14 Å, CN = 6), 基质中随 Eu 浓度的增加晶胞体积会有所增大 [3]. 但是本文的数据不完全符合上面的解释. 对此我们有以下解释: 通常  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  红色荧光粉中  $\text{O}^{2-}$  离子是以  $\text{EuN}_2\text{N}_3^{\text{II}} \rightarrow \text{EuN}_2\text{N}_2\text{O}$  形式替代基质晶格中的  $\text{N}^{3-}$  离子, 部分的替代使得晶胞体积会缩小 [20].  $\text{O}^{2-}$  离子的半径 (1.24 Å, CN = 4) 小于  $\text{N}^{3-}$  离子的半径 (1.32 Å, CN = 4), 当用  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  掺杂制备  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  样品时, 随 Eu 的浓度增加晶胞体积应该增大, 但是基质中 O 含量也会迅速增加导致了体积变化不明显, 但是在  $x = 0.1$  时,  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  中 O 含量会很多, Eu 一部分掺杂到基质中一部分以  $\text{Eu}_2\text{BO}_4$  的形式存在, 所以晶胞体积会有明显的减小. 而对于两步法制备的产物, 随 Eu 浓度的增加, B 伴着 Eu 掺入到基质中, 替代了部分 N 和 O, 即  $\text{B}^{2-}$  离子是以  $\text{EuN}_2\text{N}_3^{\text{II}} \rightarrow \text{EuN}_2\text{N}_2\text{B}$  形式替代基质晶格中的  $\text{N}^{3-}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子, 虽然  $\text{B}^{2-}$  离子的半径 (1.40 Å,

CN = 4) 略大于  $\text{N}^{3-}$  离子的半径 (1.32 Å, CN = 4), 部分的替代使得晶胞体积会增大, 但是  $\text{B}^{2-}$  离子取代  $\text{O}^{2-}$  离子是晶胞体积逐渐增大的主要原因. 随着  $\text{EuB}_6$  的增加  $\text{Eu}_2\text{BO}_4$  会增多从而晶胞体积的增大会减缓甚至不变.

表 2 采用一步法合成  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的晶格常数

Table 2. Lattice parameters of  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  phosphors synthesized by one-step.

$x$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
0.02	9.6924	5.6253	5.0218	273.80
0.04	9.7085	5.6267	5.0257	274.53
0.06	9.7096	5.6213	5.0247	274.25
0.08	9.7063	5.6213	5.0259	274.22
0.10	9.6376	5.6382	5.0379	273.75

表 3 采用两步法合成  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  样品的晶格常数

Table 3. Lattice parameters of  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  phosphors synthesized by two-step.

$x$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
0.02	9.6269	5.6226	5.0221	271.84
0.04	9.6335	5.6252	5.0323	272.70
0.06	9.6464	5.6260	5.0338	273.50
0.08	9.6547	5.6271	5.0338	273.78
0.10	9.6547	5.6271	5.0393	273.78

图3展示了一步法和两步法制备的  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品在 460 nm 激发下的发射光谱图。发射光谱表现为宽谱带，归因于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  的跃迁。一步法合成的  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的发射峰峰值波长在 630—637 nm 范围，峰值波长几乎没有什么变化且发光相对强度先增大后减小(如图4所示)。

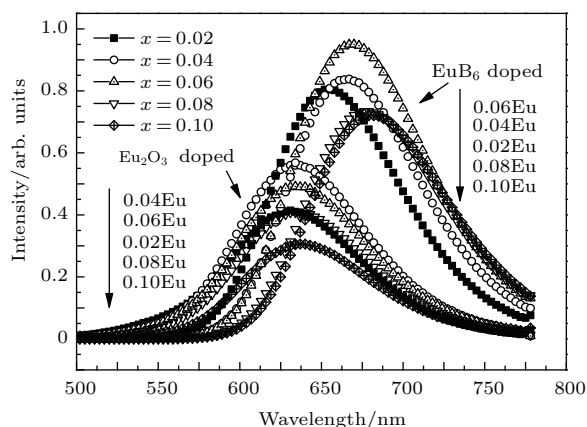


图3 一步法和两步法合成的  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的发射谱 ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ )

Fig. 3. Photoluminescence of  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  phosphors synthesized by two-step and two-step with various content  $x$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ).

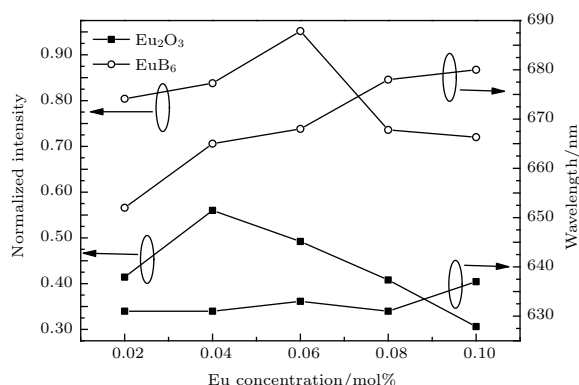


图4 一步法和两步法合成的  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的强度和发射主峰位置随 Eu 掺杂浓度的变化图 ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ )

Fig. 4. Dependence of emission intensity and peak position of  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  phosphors synthesized by two-step and two-step with various Eu concentration ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ).

两步法合成的  $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$  系列样品的发射峰在 652—680 nm 范围，峰值波长随着激活剂浓度的增加而发生明显红移且发光相对强度也是先增大后减小。对比两组样品的数据，我们发现两步法合成样品的发射峰值波长要比一步法的要长一些，且发光强度也大。通常对于

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉激发光谱和发射光谱有重叠的部分，会引起重吸收现象，即短波长的发射光被再次吸收，然后发射出更长波长的发射光。因此随着 Eu 浓度的增加，重吸收作用明显，发射光的波长会红移。但是在本文中一步法合成的样品中并没有随着 Eu 浓度的增加发射光的波长发生红移现象。一方面由于掺杂的稀土元素没有完全进入  $\text{CaAlSiN}_3$  的晶格，形成了部分含稀土离子的杂相，上面的 XRD 分析中有  $\text{Eu}_2\text{BO}_4$  杂相，且随着 Eu 的掺杂量杂相也再增加。另外根据 Piao 等<sup>[11]</sup> 的报道，在  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉中的少量  $\text{O}^{2-}$  离子会取代  $\text{Eu}^{2+}$  离子周围的  $\text{N}^{3-}$  ( $\text{N}^{\text{II}}$  点) 形成  $\text{EuN}_3\text{O}$ ，从而减弱  $\text{Eu}^{2+}$  离子周围的电子云膨胀效应，使得光谱发生蓝移。因此，通过一步法合成样品的光谱的波长随 Eu 浓度的增大没有明显的变化。在采用两步法合成的过程中少量的  $\text{Eu}_2\text{BO}_4$  是由  $\text{EuB}_6$  中的  $\text{B}^{2-}$  离子会取代  $\text{O}^{2-}$  离子而形成的，多数  $\text{Eu}^{2+}$  离子掺杂到了基质材料中，并且  $\text{B}^{2-}$  离子进入晶格后，以  $\text{EuN}_2^{\text{I}}\text{N}_3^{\text{II}} \rightarrow \text{EuN}_2^{\text{I}}\text{N}_2^{\text{II}}\text{B}$  形式替代基质晶格中的  $\text{N}^{3-}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子，改变了晶体中非金属层的四面体网络结构。导致化合物中 O/N 比例减小，体系中 O 含量减小。既降低了  $\text{O}^{2-}$  离子与  $\text{Eu}^{2+}$  离子配位的比例，使电子云膨胀效应增强，引起离子的能级重心下移，晶体场劈裂的增加，因此出现明显的红移现象。且 O 含量的降低使得发射光谱的强度有明显增强。

图5为白光LED发光器件的归一化的光谱图，

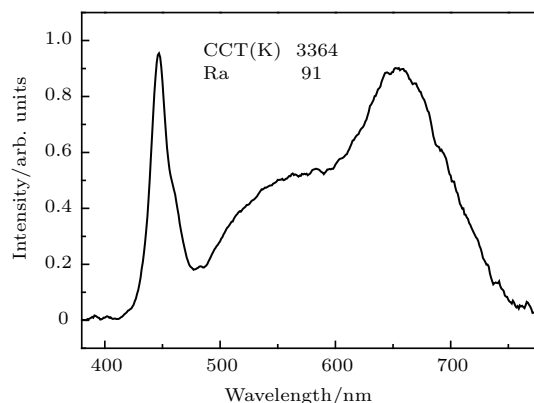


图5 采用蓝光芯片 ( $\lambda_{\text{em}} = 455 \text{ nm}$ ) 结合绿光发射荧光粉 (G3537,  $\lambda_{\text{em}} = 537 \text{ nm}$ ) 和纳米  $\text{EuB}_6$  掺杂的  $\text{Ca}_{0.94}\text{AlSiN}_3:0.06\text{Eu}^{2+}$  氮化物 ( $\lambda_{\text{em}} = 665 \text{ nm}$ ) 制作的白光 LED 的归一化光谱图

Fig. 5. Normalized emission spectra of the white LED fabricated by combining the phosphor blend of green-emitting (G3537,  $\lambda_{\text{em}} = 537 \text{ nm}$ ) and red-emitting  $\text{Ca}_{0.94}\text{AlSiN}_3:0.06\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 665 \text{ nm}$ ) doped by nano  $\text{EuB}_6$  with a blue LED ( $\lambda_{\text{em}} = 455 \text{ nm}$ ).

其中发光芯片发射波长为455 nm, 荧光粉采用G3537型绿光发射的荧光粉(大连路明的产品, 发射波长537 nm)以及本文采用两步法所制备的Ca<sub>0.94</sub>AlSiN<sub>3</sub>:0.06Eu<sup>2+</sup>红色氮化物荧光粉(665 nm). 获得白光LED的色温(CCT)在3364 K暖色时, 器件的显色指数可以达到91, 此时的色坐标为x = 0.3966, y = 0.3533.

图6为YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉和本文采用一步法和两步法合成的红色氮化物荧光粉发光强度随温度的变化谱图. 从图中可以明显观察到三种荧光粉的发光强度都随着温度升高而呈现逐步下降的趋势. 但是采用两步法合成的氮化物荧光粉在温度升到250 °C时, 比室温时候的荧光强度只衰减了14%, YAG:Ce<sup>3+</sup>衰减了37%, 一步法合成的氮化物荧光粉衰减了24%. 这说明两步法合成的样品具有很好的热稳定, 其基质具有较高强度的刚性结构, 而通过一步法获得的氮化物材料因基质中O含量较高, 因此基质结构的刚性较差一些, 热稳定性也不好. 总的来说两步法合成的红色氮化物可以应用在暖白光高显色白光LED器件.

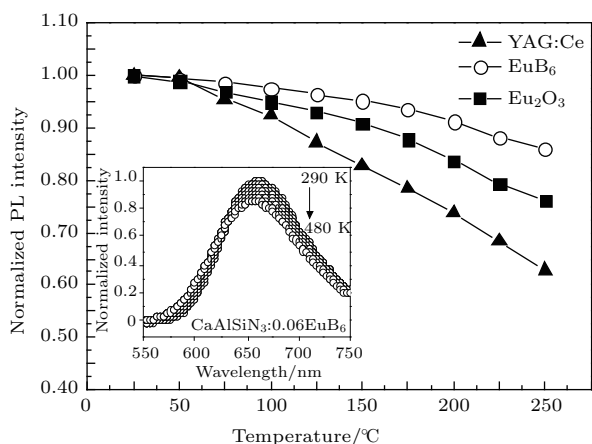


图6 YAG:Ce, EuB<sub>6</sub> 掺杂和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉的发光强度随温度变化谱图, 插图为采用两步法制备的Ca<sub>0.94</sub>AlSiN<sub>3</sub>:0.06Eu<sup>2+</sup>荧光粉热稳定性发射谱图  
Fig. 6. Temperature dependence of the emission intensity of YAG:Ce<sup>3+</sup>, CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors synthesized by two-step and two-step.

## 4 结 论

本文采用一步法(激活剂为Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和两步法(激活剂为EuB<sub>6</sub>)成功合成了Ca<sub>1-x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:xEu<sup>2+</sup>系列红色荧光粉. 根据XRD与EDS分析结果表明两步法得到的样品中的杂质与O含量明显少于一步法. 在460 nm蓝光激发下, 两步法所获

得的CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉发射最强峰在652—680 nm范围, 而一步法所获得的CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉发射最强峰只在630—637 nm范围. 结合EDS, XRD以及光谱的数据认为当采用EuB<sub>6</sub>有效掺杂时, B<sup>2-</sup>离子进入晶格后, 以EuN<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>II</sup> → EuN<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>II</sup>B形式替代基质晶格中的N<sup>3-</sup>和O<sup>2-</sup>离子, 改变了Eu<sup>2+</sup>离子的晶体场使得光谱发生明显的红移, 同时因为减少了基质中的O, 光谱强度也有明显的改善. 在白光LED的封装中可以实现3364 K, 显色可达到Ra = 91的低色温高显色的暖白LED发光器件, 同时具有较好的热稳定性, 也可以应用在大功率的LED封装. 本文提出的制备方法比较简单, 采用纳米EuB<sub>6</sub>掺杂有利于CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>发光材料性能提高, 有望应用在暖白LED发光器件.

## 参考文献

- [1] Li X F, Budai D J, Liu F, Howe J Y, Zhang J H, Wang X J, Gu Z J, Sun C J, Richard S M, Pan Z W 2013 *Light: Sci. Appl.* **2** 1
- [2] Oh J H, Yang S J, Do Y R 2014 *Light: Sci. Appl.* **3** 1
- [3] Xie R J, Hirosaki N, Li Y Q, Takeda T 2010 *Materials* **6** 3777
- [4] 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]
- [5] Zhou R D, Huang X F, Qi Z J, Huang W G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197801 (in Chinese) [周仁迪, 黄雪飞, 齐智坚, 黄维刚 2014 *物理学报* **63** 197801]
- [6] Li H L, Xie R J, Hirosaki N, Takeda T, Zhou G H 2009 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **6** 459
- [7] Xie R J, Hintzen H T 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 665
- [8] Suehiro T, Xie R J, Hirosaki N 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 7453
- [9] Wang Q Y, Yan D, Shao Q Y, Teng X M, Jiang J Q 2016 *Mater. Des.* **95** 618
- [10] Zeuner M, Schmidt P J, Schnick W 2009 *Chem. Mater.* **21** 2467
- [11] Piao X, Machida K, Horikawa T, Hanzawa H, Shimomura Y, Kijima N 2007 *Chem. Mater.* **19** 4592
- [12] Kim H S, Machida K, Horikawa T, Hanzawa H 2015 *J. Alloys Comp.* **633** 97
- [13] Li S X, Peng X, Liu X J, Huang Z R 2014 *Opt. Mater.* **38** 242
- [14] Li J W, Watanabe T, Sakamoto N, Wada H S, Setoyama T, Yoshimura M 2008 *Chem. Mater.* **20** 2095
- [15] Suehiro T, Hirosaki N, Xie R J, Sato T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 1903
- [16] Shioi K, Michiue Y, Hirosaki N, Xie R J, Takeda T, Matsushita Y, Tanaka M, Li Y Q 2011 *J. Alloys Comp.* **509** 332

- [17] Jiang J, Bian J, Li L M 2007 *Chem. J. Chim. Univ.* **28** 2167 (in Chinese) [姜骏, 卞江, 黎乐民 2007 高等化学学报 **28** 2167]
- [18] Bao L H, Wurentuya B, Wei W, Li Y J, Tegus O 2014 *J. Alloys Comp.* **617** 235
- [19] Zhang Z J, ten Kate O M, Delsing A C A, Stevens M J H, Zhao J T, Notten P H L, Dorenbos P, Hintzen H T 2012 *J. Mater. Chem.* **45** 23871
- [20] Wang T, Yang J J, Mo Y, Bian L, Song Z, Liu Q L 2013 *J. Lumin.* **137** 173

## CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties\*

Liu Wen-Quan<sup>1)2)</sup> Chao Ke-Fu<sup>1)†</sup> Wu Wen-Jie<sup>1)</sup> Bao Fu-Quan<sup>1)</sup> Zhou Bing-Qing<sup>1)</sup>

1) (College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

2) (Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Hohhot 010022, China)

( Received 31 May 2016; revised manuscript received 27 July 2016 )

### Abstract

In this paper, we propose one-step and two-step process under atmospheric pressure condition for synthesizing the CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> red phosphors by using nano-sized EuB<sub>6</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as raw doping and activator materials. Moreover, the crystal structures, morphologies and luminescence properties of different-doped-Eu-concentration (2%–10%) samples are characterized in detail. According to energy dispersive spectrometer and X-ray diffraction (XRD) results, the cell volume and B content will gradually increase with the increase of the Eu concentration (2%–10%) for the sample prepared by two-step process. In contrast, the cell volume decreases with increasing the Eu concentration for the one-step prepared sample. Meanwhile, B content in the sample is less than that in the sample mentioned above and O content becomes larger. In addition, under the 460-nm blue light excitation, the two-step synthesized samples (nano EuB<sub>6</sub> doped) has the highest emission peak in the 652–680 nm range, however, the sample by one-step synthesis (nano Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped) has strong emission peak only in the 630–637 nm range. Moreover, the intensity of fluorescence of the former one is stronger than that of the latter one. Both XRD and fluorescence spectra show that boron element can be introduced into the matrix by using two-step methods under atmospheric nitrogen. The introduction of boron not only reduces the oxygen content in the matrix but also changes the crystal field around Eu ions to adjust CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor luminescence peak position. Combining XRD and fluorescence spectral analysis, it is believed that boron element is introduced into the host by the two preparation methods of atmospheric nitrogen. The introduction of boron not only reduces the oxygen content in the matrix but also changes the crystal field environment of Eu<sup>2+</sup> ions, and thus adjusting the luminescence peak position of Ca<sub>0.94</sub>AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor. Blue LED excitation of combined green-emitting phosphor and Ca<sub>0.94</sub>AlSiN<sub>3</sub>:0.06Eu<sup>2+</sup> phosphor doped with nano EuB<sub>6</sub> can yield white LED device with a color rendering index of 91 at a corresponding color temperature of 3364 K. This work has adopted a simple method to avoid expensive and complex pressure sintering equipment, and also reduces gas sintering equipment. Therefore, it is has a good prospective in industrial application and reducing the production cost.

**Keywords:** phosphors, nitride, crystalline field effect

**PACS:** 78.55.–m

**DOI:** 10.7498/aps.65.207801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51262022), the Inner Mongolia Autonomous Region, China (2015), and the Inner Mongolia Autonomous Region Science and Technology Innovation Award Fund, China (2016).

† Corresponding author. E-mail: [phyerick@imnu.edu.cn](mailto:phyerick@imnu.edu.cn)