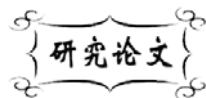


中图分类号: O614
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 06-0425-09
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.09.005



工艺参数对气压烧结制备 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉性能的影响

邢会锋, 陈振华, 张青红, 李耀刚, 夏秀峰, 王宏志

东华大学 材料科学与工程学院 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620

摘 要: 采用气压烧结法制备了用于暖白光 LED 的红色氮化物 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、荧光光谱仪 (PL) 对其物相组成、微观形貌、发光性能进行了表征。结果表明: 在 Eu^{2+} 浓度为 2 mol%、反应温度为 1700°C、反应压力为 0.65 MPa 时, 急冷温度为 1200°C 得到的荧光粉结晶最好, 发光强度最强。通过改变急冷温度可以使发射峰波长从 637 nm 红移到 646 nm, 这是一种新的调控荧光粉发射峰的手段。经过酸洗后, 荧光粉的发射峰强度可以提高约 9.3%。

关键词: 白光 LED; $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$; 荧光光谱; 急冷温度

白光 LED (Light-Emitting Diode) 因具有节能、长寿命、高亮度、体积小、结构牢固、环境友好、可设计性强等优点, 有望取代白炽灯、钠灯、荧光灯等成为下一代固体照明光源^[1,2]。目前, 白光 LED 的主要实现方式是通过蓝色 LED 与黄色荧光粉 (例如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{G}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) 相结合而产生。但是, 这种组合方式存在一些问题。由于缺少红光成分, 白光 LED 发出的白光具有高的相关色温 (Correlated Color Temperature, CCT) 和低的显色指数^[3], 即“冷”白光。这显然不能满足室内照明和背光显示等高品质光源的要求。为了得到高质量的暖白光, 红色荧光粉是不可缺少的。

红色荧光粉按基质种类可以分为氧化物、硫化物、氮化物等。红色氧化物荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不能被蓝光或近紫外光激发且热稳定性差^[4]; 红色硫化物荧光粉 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 能被蓝光激发, 但是其对空气湿度敏感、热稳定性差^[4,5], 因此这两类红色荧光粉都不宜用于暖白光 LED。氮化物红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 具有良好的光谱性能、高的量子效率、强的化学稳定性和高的热稳定性^[6-10], 正成为暖白光 LED 中红色荧光粉的优选方案。

收稿日期: 2016-09-28

收到修改稿日期: 2016-10-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51672043)。

第一作者: 邢会锋 (1989 -), 男, 河南开封人, 硕士研究生。E-mail: 1484608675@qq.com。

通讯作者: 王宏志 (1970 -), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授。E-mail: wanghz@dhu.edu.cn。

$\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备方法有高温固相法^[3,10]、气压烧结法^[11]、自蔓延高温合成法^[12]、碳热还原氮化法^[13,14]、气体还原氮化法^[15]、燃烧合成法^[2,16]、放电等离子烧结法^[17,18]、氨热法^[19,20]、直接氮化法^[4,21,22]等。在这些方法中, 高温固相法和气压烧结法制备的荧光粉颗粒结晶性好、尺寸大、发光性能好, 适合于氮化物荧光粉的工业化生产^[3,6]。

气压烧结法制备 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响因素复杂, 目前仍然缺乏系统性研究, 尤其是急冷温度对荧光粉发光性能的影响更是很少有人报道。因此, 针对气压烧结法制备 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的生产需求, 本文探讨了 Eu^{2+} 浓度、反应温度、反应压力、降温速率、酸处理对荧光粉发光性能的影响, 为 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 的高效工业化生产奠定理论基础。

1 实 验

1.1 荧光粉的制备

本实验采用气压烧结法制备 $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3\text{:xEu}^{2+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.06$) 荧光粉。

将原料 Ca_3N_2 (200 目, 纯度 99.9%, 微量金属, 美国 Sigma-Aldrich 公司)、 AlN ($10 \mu\text{m}$, $\geq 98\%$, 美国 Sigma-Aldrich 公司)、 Si_3N_4 (α 相, 纯度 99.9%, 美国 Alfa Aesar 公司)、 Eu_2O_3 (4N 高纯试剂, 国药集团) 在不经任何处理的前提下按照化学计量比称重, 在玛瑙研钵里使用研磨棒混合均匀并充分研磨, 然后装入氮化硼坩埚内, 并盖上盖子。由于 Ca_3N_2 易吸收空气中的水蒸气而分解, 所以整个配料过程都在充满氮气保护的手套箱中进行。配料结束后, 将装有配合料的氮化硼坩埚立即放入气压烧结炉中进行烧结。烧结结束后将样品取出, 放入玛瑙研钵里磨碎, 过 200 目筛, 得到样品。

本实验所用的气压烧结炉在整个烧结过程均由预先设定的程序自动控制。烧结程序的主要参数包括烧结气氛、升温时间、反应温度、反应压力、保温时间、降温时间等。本实验采取的烧结气氛为氮气和氩气, 正压烧结正压冷却。采用惰性气氛的原因一方面是为防止 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉中 +2 价的 Eu 被氧化为 +3 价, 另一方面则是考虑到 Ca_3N_2 在空气中的不稳定性。在加热前, 气压烧结炉内的空气抽到 2 Pa 左右, 然后冲入氮气至设定的压力, 而后才开始加热烧结。该气压烧结炉可以很快地从室温升到 2200°C 以下任意温度, 因此本实验固定升温时间为 1.5 h。本研究中不对保温时间进行讨论, 因此保温时间固定为 3 h。

当反应温度作为变量时, 反应压力固定为 0.65 MPa; 当反应压力作为变量时, 反应温度固定为 1700°C 。当 Eu^{2+} 浓度作为变量时, 反应温度固定为 1700°C , 反应压力固定为 0.65 MPa。当急冷温度作为变量时, 反应温度固定为 1700°C , 反应压力固定为 0.65 MPa, Eu^{2+} 浓度固定为 2 mol%。

气压烧结炉的降温过程分为两个阶段, 第一个阶段是循环水冷却, 第二个阶段是冷却风扇和循环水共冷却。冷却风扇打开时, 可以使炉内温度迅速降低, 数十分钟内温度即可从 1400°C 左右降低到室温, 故将冷却风扇打开时的温度称为急冷温度。在本研究中, 除急冷温度作为变量的情况 (研究降温速率对荧光粉发光性能的影响) 之外, 其他情况下急冷温度均设定为 1000°C 。

对最佳条件下制备的荧光粉 (反应温度 1700°C , 压力 0.65 MPa, Eu^{2+} 浓度为 2 mol%, 急冷温度 1200°C) 进行了酸处理。处理过程为: 称取 2 g 荧光粉放入 50 mL 烧杯中, 滴加 6 mL 盐酸 (36 wt%) 和 15 mL 去离子水, 磁力搅拌 10 h, 然后用离心机以 2000 r/min ~ 5000 r/min 转速离心数次。每次离心结束后, 用无水乙醇和去离子水清洗。全部离心结束后在 60°C 真空干燥箱中烘干。

1.2 荧光粉的表征

采用德国 Bruker 公司的 D2 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶, $K\alpha$ 射线 $\lambda = 1.54184\text{\AA}$, 管电压

30 kV, 管电流 10mA) 对样品进行了物相分析。采用美国 PTI 公司的 QM/TM 型荧光光谱仪对样品的激发和发射光谱进行了测量。使用荷兰 Phenom 公司的 Phenom pro 型扫描电镜 (SEM) 对荧光粉的表面形貌进行了观察。采用的是日本 JASCO 公司的 FP-6600 荧光光谱仪对酸洗后的荧光粉的发射光谱进行了测试。

所有测试均在室温下进行。

2 结果和讨论

2.1 反应温度对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响

CaAlSiN_3 属正交晶系, 空间群 $\text{Cmc}21$ (no.36), 晶格常数 $a = 0.98020$ (4) nm, $b = 0.56506$ (2) nm, $c = 0.50633$ (2) nm。注意到 Al^{3+} 半径为 0.054 nm, Si^{4+} 半径为 0.040 nm, Ca^{2+} 半径为 0.100 nm, Eu^{2+} 半径为 0.117 nm, 当 Eu^{2+} 掺杂进 CaAlSiN_3 晶格时, 由于 Eu^{2+} 半径和价态更接近 Ca^{2+} , 所以 Eu^{2+} 将会占据 CaAlSiN_3 晶体中 Ca^{2+} 的格位。

图 1 (a) 为不同反应温度下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱。与 JCPDS 标准卡片对比分析可知样品主晶相的衍射峰与 JCPDS 39-0747 一致, 说明不同反应温度下得到的样品具有相同的晶格结构。另外, 样品中还含有杂质 AlN 相和未知相。温度从 1600°C 升高到 1700°C 时, 制备的荧光粉主晶相衍射峰强度相应提高, 杂质相含量减少, 即结晶越来越好。但当温度进一步升高到 1800°C 时, 样品的结晶反倒变得较差, 杂质相也相应增多, 这说明反应温度太高并不利于结晶, 这可能是由于在温度过高的情况下 Ca_3N_2 被大量蒸发, AlN 不能参与反应, 结晶少, AlN 大量剩余所致。所制备的样品中都含有 AlN 杂质相, 这是由于实际制备的 CaAlSiN_3 化学式为 $\text{Ca}_{1-\delta/2}\text{Al}_{1-\delta}\text{Si}_{1+\delta}\text{N}_3$ 或 $\text{CaAl}_{1-4\delta/3}\text{Si}_{1+\delta}\text{N}_3$ ($\delta = 0.3 \sim 0.4$)^[9], 所以 AlN 在按化学计量配比时就会过量, 反应结束后有剩余。

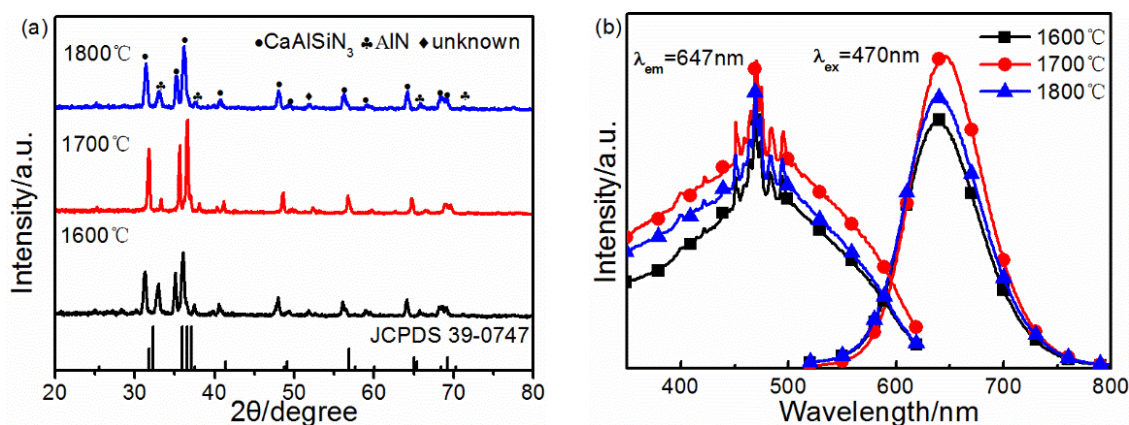


图 1 不同反应温度下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱 (a) 和荧光光谱 (b)
Figure 1 Typical XRD patterns (a) and luminescence spectra (b) of $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared at different temperatures

图 1 (b) 为不同反应温度下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光光谱。从图中可以看出, 在激发波长 $\lambda = 470$ nm 激发下, 它的发射光谱仅由一个对称的宽谱组成, 而没有 Eu^{3+} 线状发射谱的特征, 说明 Eu^{3+} 已经还原成 Eu^{2+} 。这一方面可能是由于存在于晶体相或玻璃相中的网络形成阴离子 N^{3-} 有还原作用 ($6\text{Eu}^{3+} + 2\text{N}^{3-} \rightarrow 6\text{Eu}^{2+} + 2\text{N}_2$ [12,22]), 另一方面则可能由于使用的是石墨加热棒。发射峰的位置在 $\lambda = 647$ nm, 这是由于 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁而产生。在 $\lambda = 647$ nm 的监控波长下,

$\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱主要是由一个峰值位于 470 nm 的宽带组成, 从 350 nm 延伸到 620 nm, 这是由于 Eu^{2+} 的电子从基态 $4f^7$ 跃迁至激发态 $4f^65d$ 引起的。激发光谱包含了白光 LED 中经常使用的作为激发波长的近紫外光和蓝光区域, 特别是使用 470 nm 蓝光作为激发波长时发光强度最高, 因而适合作为白光 LED 中的红色荧光粉。需要注意的是激发光谱有一些小的尖峰, 这是由于测试仪器的噪声引起的^[23]。

从 1600°C 开始, 随着温度升高, 样品的发光强度增强, 当温度超过 1700°C, 发光强度又下降。这与 XRD 谱相一致: 1700°C 时荧光粉的结晶最好, 所以发光强度最高。因此, 1700°C 作为制备 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的温度是合适的。

2.2 反应压力对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响

图 2 (a) 为不同反应压力下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱。从图中可以看出, 三种压力下都形成了 CaAlSiN_3 晶相, 但在反应压力为 0.65 MPa 时主晶相的衍射峰强度最高, AlN 杂相含量最少, 即结晶程度最好。 CaAlSiN_3 荧光粉在氮气条件下制备, 主要是考虑两方面的因素, 一是防止氮化物氧化, 二是氮气压力可以对粉体产生一个类似于热等静压的均向施压过程, 由于颗粒间的距离缩短, 利于固相反应时的扩散过程^[6]。但压力太大也不利于 CaAlSiN_3 晶相的形成。这表明了反应压力可以影响 CaAlSiN_3 晶体的结晶化程度。

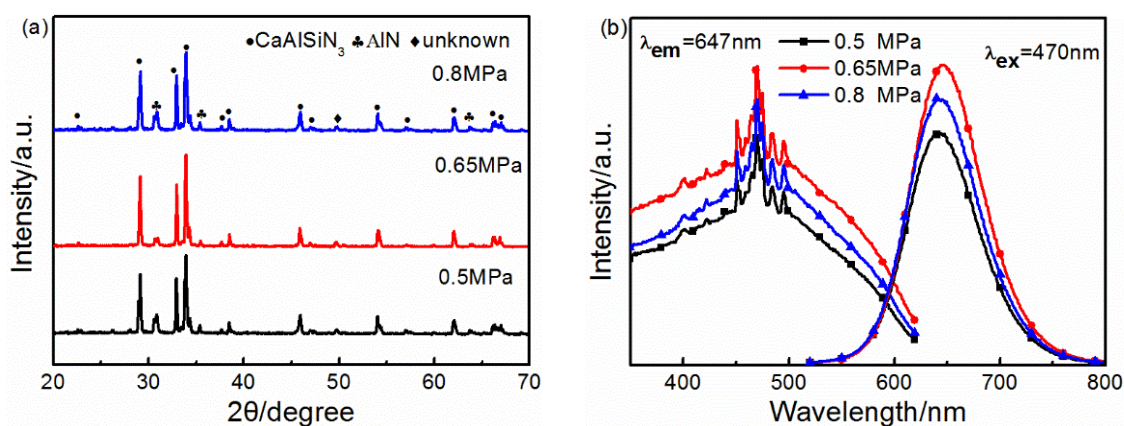


图 2 不同反应压力下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱 (a) 和荧光光谱 (b)
Figure 2 Typical XRD patterns (a) and luminescence spectra (b) of $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared at different pressures

图 2 (b) 为不同反应压力下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的荧光光谱。从图中可以看出, 不同压力制备下的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的荧光光谱形状相似, 只是在激发峰和发射峰强度上有所不同。反应压力为 0.65 MPa 时发射光谱的发光强度最强, 这与图 2 (a) 中该压力下 CaAlSiN_3 结晶最好相一致。当反应压力大于 0.65 MPa 时, 发光强度会下降, 这可能是由于太大的压力会导致硬团聚现象, 颗粒间结合过于紧密, CaAlSiN_3 结晶变差, 发光性能下降。因此, 0.65 MPa 作为制备 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的压力是合适的。

2.3 Eu^{2+} 浓度对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响

图 3 为 $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.01 \sim 0.06$) 荧光粉的发射光谱。当 Eu^{2+} 浓度在 1 mol% ~ 2 mol% 之间时, 样品的发光强度逐渐增强; 当 Eu^{2+} 浓度达到 2 mol% 时, 发光强度达到最强; 再继续增加 Eu^{2+} 浓度则会导致发光强度的逐渐下降。这种现象是由于 Eu^{2+} 浓度猝灭造成的^[13]。当 Eu^{2+} 离子浓

度超过临界浓度 (2 mol%) 时, 相邻两个 Eu^{2+} 间的距离缩短, Eu^{2+} - Eu^{2+} 间的非辐射能量转移的几率增加, 就会使吸收的光子能量转移到缺陷中心消耗掉, 从而引起浓度猝灭。另外, 随着 Eu^{2+} 浓度增大, 提供 Eu 元素的 Eu_2O_3 同时也带来较多的氧元素, 可能会增多 $\text{O}_\text{N}^\bullet$ 缺陷, 从而吸收较多的激发能量, 使发光强度下降。

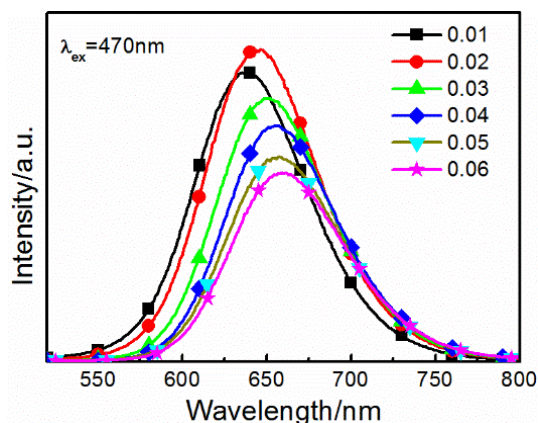


图 3 $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.01 \sim 0.06$)

荧光粉的发射光谱

Figure 3 Emission spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.01 \sim 0.06$) phosphors

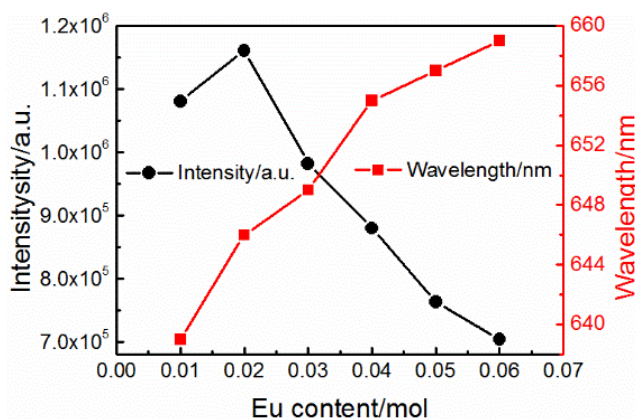


图 4 发射峰强度和波长与 Eu^{2+} 浓度的关系

Figure 4 Dependence of emission peak intensity and wavelength on Eu^{2+} content

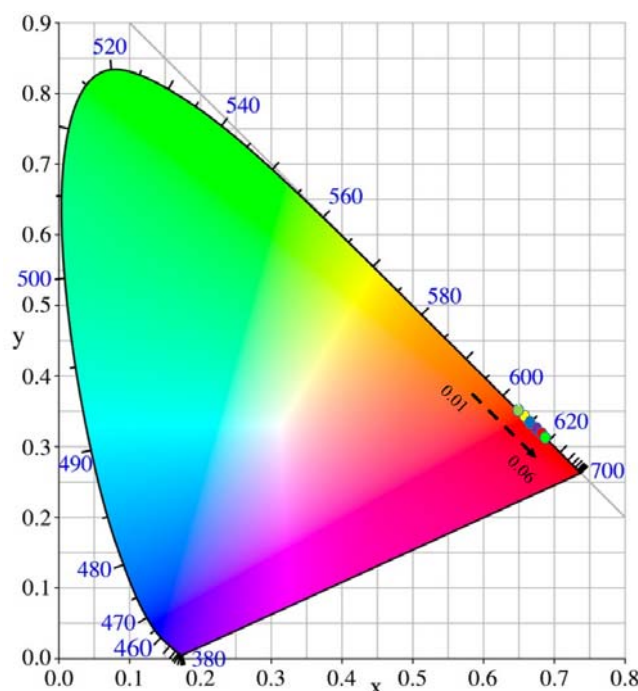


图 5 $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.01 \sim 0.06$) 荧光粉的 CIE 色坐标

Figure 5 CIE of $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.01 \sim 0.06$) phosphors

图 4 为发射峰波长及强度与 Eu^{2+} 浓度的关系曲线。由图可知, 当 Eu^{2+} 浓度从 1 mol% 逐渐增加至 6 mol% 时, 发射峰波长从 637 nm 逐渐增加到 659 nm, 即发射光谱出现了红移。从图 1 (b) 和图 2 (b) 可知, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱在波长为 530 nm ~ 620 nm 区域有重叠现象, 因而会造成光的重吸收效应, 即较短波长的发射光会再次被吸收, 发射出较长波长的红光。当 Eu^{2+}

浓度越来越大时, 这种效应就会越明显, 从而表现出整个光谱红移。正如 $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{xEu}^{2+}$ ($x = 0.01 \sim 0.06$) 荧光粉的色坐标 (图 5) 所示, 随着 Eu^{2+} 浓度的增大, 色坐标从橙红向深红区域移动。

2.4 急冷温度对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响

图 6 所示是不同温度下开始急冷制备的荧光粉 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 图谱。可以看出, 不同急冷温度下制备的荧光粉的 XRD 图谱基本一致, 主晶相均为 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, 杂相都为 AlN , 只是相的衍射峰强度有所不同。随着急冷温度的降低, 主晶相衍射峰的强度逐渐降低, 而杂质相 AlN 衍射峰的强度逐渐增强, 这说明快速急冷更有利于保持 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 晶相的完整, AlN 不易从 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 析出。这可能是由于冷却速率过快, 经过保温反应后形成的晶相来不及移动, 保持了原来的状态。当冷却速率较慢, 即冷却第一阶段较长时, CaAlSiN_3 晶相在这段缓慢冷却的过程中就会有足够的时间引入缺陷, 从而引起 AlN 析出。

图 7 (a) 是不同急冷温度下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱。可以看出, 所有发射光谱的形状均相似, 只是发光强度不同和发射峰的位置发生偏移。随着急冷温度的降低, 样品的发射峰强度逐渐降低, 这可能有两方面的原因, 一方面是由于随着急冷温度降低, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 结晶越来越差 (图 6), 另一方面是随着急冷温度降低, 在第一阶段缓慢冷却的时间较长, 会引入较多的缺陷, 如 V_{Ca} 缺陷、 O_{N} 缺陷等。发射峰位置蓝移可能是由于有更多的 O 取代了 $\text{N}^{[9]}$, Eu^{2+} 离子周围环境发生变化, 电子云效应减弱和晶体场劈裂强度减小引起的。

图 7 (b) 是发射峰强度及波长随急冷温度的变化关系曲线。可以看出, 随着急冷温度的升高, 发射峰强度增强, 发射峰波长位置从 637 nm 逐渐红移到 646 nm。这表明除了通过传统的阴阳离子取

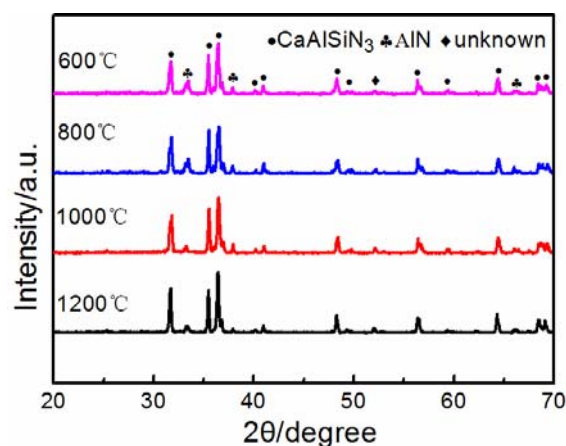


图 6 不同急冷温度下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

Figure 6 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared in different quenching temperature

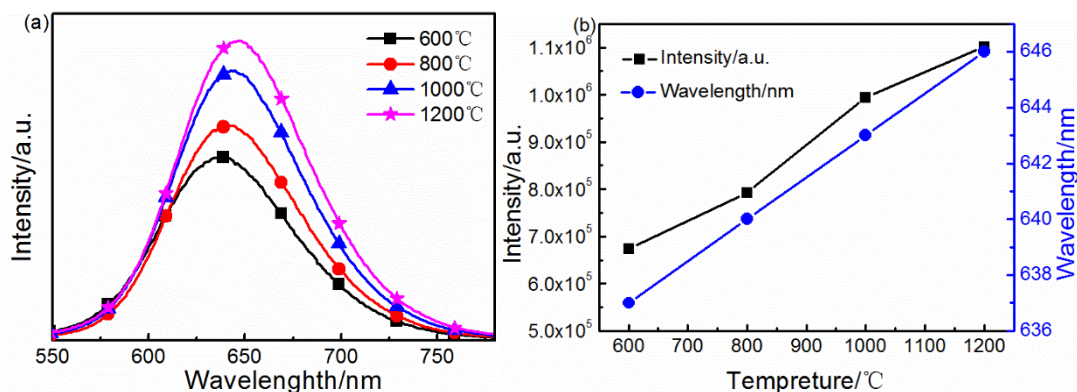


图 7 不同急冷温度下制备的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱 (a) 以及发射峰强度和波长与急冷温度的关系 (b)

Figure 7 (a) Emission spectra of $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared at different quenching temperature and (b) dependence of emission intensity and wavelength on the quenching temperature

代、引入杂质离子或改变掺杂剂离子浓度来调控荧光粉发光外,也可以通过改变急冷温度来调控荧光粉的发光波长来满足实际的需求。

2.5 酸处理对 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响

图 8 是酸洗前后 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱。由图可知,酸洗过后发射峰强度变大,大约提高了约 9.3%。这可能是由于酸洗除去了在高温反应时形成的可溶于酸的玻璃相^[12],减少了对激发的吸收、反射、散射。这一点可以通过对比 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉酸洗前后的 SEM 图像得到验证:如图 9 所示,酸洗前荧光粉颗粒解离面上粘附着很多小颗粒且光滑,而酸洗过后荧光粉颗粒表面光滑了很多,颗粒尺寸大约小于 $5\text{ }\mu\text{m}$,呈现多面体形状。因此这种酸处理方法对荧光粉性能的提高是有效的。

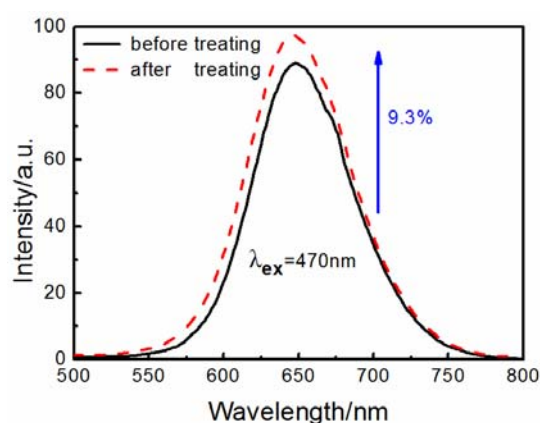


图 8 酸洗前后 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱

Figure 8 Emission spectra of $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphor before and after acid washing

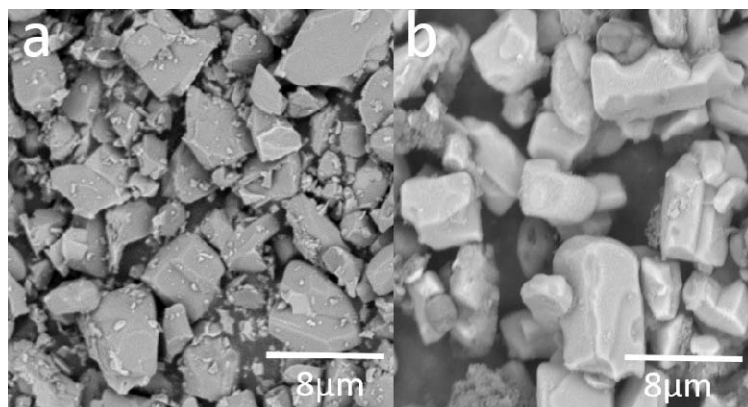


图 9 酸洗前后的 $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 SEM 图像

Figure 9 SEM images of $\text{Ca}_{0.98}\text{AlSiN}_3:0.02\text{Eu}^{2+}$ phosphor before (a) and after (b) acid washing

3 结 论

采用气压烧结法合成了 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉。实验表明:在反应温度为 1700°C 、反应压力为 0.65 MPa 、 Eu^{2+} 浓度为 $2\text{ mol}\%$ 时制备的荧光粉结晶最好,发光强度最强。通过改变急冷温度,可以调控荧光粉发射波长(从 637 nm 到 646 nm),这是一种新的调控荧光粉发射波长的手段。在酸处理后,荧光粉颗粒表面变得光滑,发射峰强度提高(增强了 9.3%)。所制备的红色荧光粉的激发峰在 470 nm 左右,这与目前所用的蓝光 LED 能很好地匹配,因而可以作为暖白光 LED 中的红色荧光粉成分。

参考文献

- [1] 卢亚军, 王宏志, 李耀刚, 等. Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Li^{+} 共掺杂 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 荧光粉的发光性能[J]. 无机材料学报, 2012, 27 (10): 1095–1098.

- [2] CHUNG SL, HUANG SC. Effects of Ca content on formation and photoluminescence properties of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphor by combustion synthesis [J]. *Materials*, 2016, 9 (3): 178.
- [3] LI GH, CHEN JJ, MAO ZY, et al. Atmospheric pressure preparation of red-emitting $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphors with variable fluxes and their photoluminescence properties [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (1): 1756–1761.
- [4] KIM HS, MACHIDA K, HORIKAWA T, et al. Luminescence properties of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphor prepared by direct-nitriding method using fine metal hydride powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633: 97–103.
- [5] YEO BE, CHO YS, HUYD. Synthesis and photoluminescence properties of a red-emitting phosphor, $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$, for use in three-band white LED applications [J]. *Optical Materials*, 2016, 51: 50–55.
- [6] LI SX, LIU XJ, MAO RH, et al. Red-emission enhancement of the $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphor by partial substitution for Ca_3N_2 by CaCO_3 and excess calcium source addition [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (93): 76507–76515.
- [7] WANG ZY, SHEN B, DONG F, et al. A first-principles study of the electronic structure and mechanical and optical properties of CaAlSiN_3 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (22): 15065–15070.
- [8] JANG S, IM J, BANG BK, et al. First-principles calculation of metal-doped CaAlSiN_3 : material design for new phosphors [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (49): 39319–39323.
- [9] WANG J, ZHANG HR, LEI BF, et al. Enhanced photoluminescence and phosphorescence properties of red $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphor via simultaneous UV-NIR stimulation [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3 (17): 4445–4451.
- [10] HU WW, CAI C, ZHU QQ, et al. Preparation of high performance $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphors with the aid of BaF_2 flux [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 613: 226–231.
- [11] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, et al. Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9 (4): H22–H25.
- [12] PIAO XQ, MACHIDA KI, HORIKAWA T, et al. Preparation of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (18): 4592–4599.
- [13] LI SX, PENG X, LIU XJ, et al. Photoluminescence of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ -based fine red-emitting phosphors synthesized by carbothermal reduction and nitridation method [J]. *Optical Materials*, 2014, 38: 242–247.
- [14] LI GH, CHEN JJ, MAO ZY, et al. Carbothermal synthesis of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ red-emitting phosphors and the photoluminescent properties [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2015, 26 (12): 10201–10206.
- [15] SUEHIRO T, XIE RJ, HIROSAKI N. Gas-reduction–nitridation synthesis of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ fine powder phosphors for solid-state lighting [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (7): 2713–2717.
- [16] CHUNG SL, HUANG SC. Combustion synthesis and photoluminescence properties of red-emitting $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ Phosphor for white-LEDs [J]. *Materials*, 2014, 7 (12): 7828–7842.
- [17] KIM YS, CHOI SW, PARK JH, et al. Red-emitting $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphors synthesized by spark plasma sintering [J]. *Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, 2 (2): R3021–R3025.
- [18] TRINH HQ, JO JO, LEE SB, et al. Preparation of red nitride phosphor from powder mixture of metal nitrides using spark plasma sintering [J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14 (8): 1051–1056.
- [19] Li JW, Watanabe T, Wada H, et al. Low-temperature crystallization of Eu-doped red-emitting CaAlSiN_3 from alloy-derived ammonometallates [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (15): 3592–3594.
- [20] Li JW, Watanabe T, Wada H, et al. Synthesis of Eu-doped CaAlSiN_3 from ammonometallates: effects of sodium content and pressure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (2): 344–349.
- [21] WATANABE H, IMAI M, KIJIMA N. Nitridation of AEAlSi for production of $\text{AEAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ nitride phosphors (AE = Ca, Sr) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (3): 641–648.

- [22] YANG JJ, WANG T, CHEN DC, et al. An investigation of Eu^{2+} -doped CaAlSiN_3 fabricated by an alloy-nitridation method [J]. Materials Science and Engineering B, 2012, 177 (18): 1596–1604.
- [23] CHU YQ, ZHANG QH, XU JY, et al. An orange emitting phosphor $\text{Lu}_{2x}\text{CaMg}_2\text{Si}_{2.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{12}:\text{xCe}$ with pure garnet phase for warm white LEDs [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 229: 213–218.

※ ※

The Effects of Process Parameters on the Luminescence Properties of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Prepared by Gas Pressure Sintering

XING Hui-Feng, CHEN Zhen-Hua, ZHANG Qing-Hong,
LI Yao-Gang, XIA Xiu-Feng, WANG Hong-Zhi

Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Ministry of Education, Shanghai 201620, China

Abstract: $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting nitride phosphors applied to warm white LED were prepared by gas pressure sintering. The phase composition, surface morphology and luminescence properties were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and fluorescence spectrophotometer (PL). The results indicated that $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors had a well-crystallized phase and excellent luminescence intensity under the condition that sintering temperature was 1700°C , pressure was 0.65 MPa, Eu^{2+} content was 2 mol% and quenching temperature was 1200°C . Interestingly, the emission peak position of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by altering quenching temperature could be shifted from 637 nm to 646 nm, which was considered a new means tuning the luminescence properties. The emission peak intensity could be improved by roughly 9.3% after acid washing.

Keyword: White LED; $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor; Luminescence spectra; Quenching temperature