

荧光粉 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的快速合成及发光性能研究

袁海龙, 黄志锋, 张剑文, 陈 斐, 沈 强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 采用场辅助合成技术实现了 Eu^{2+} 掺杂 SrSiN_2 的红色荧光粉的快速合成。结合 X 射线衍射图谱、扫描电子显微镜和荧光光谱仪测试技术, 研究了合成温度和保温时间对产物的晶体结构、微观形貌、光致发光和热淬灭性能的影响。结果表明: 在合成温度为 1250 °C, 保温时间为 6 min 时, 所合成的样品为纯相 SrSiN_2 结构, 具有较高的结晶度。PL 光谱数据表明, 提高样品的结晶度, 其发光强度明显得到提高, 并且利用场辅助合成技术合成的样品的热淬灭性能要优于传统的高温固相法。

关键词: 红色荧光粉; 场辅助合成; 快速合成; 光致发光性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-361-05

随着科技与时代的发展, 节能与环保成了全球的热点问题。在照明显示领域, 由于半导体发光二极管(LED)具有发光效率高, 安全性好, 响应时间短, 寿命长以及低污染等诸多优点, 已逐步取代传统的照明器具(如白炽灯、高温钠灯等)和显示器件(CRT、FED等)^[1,2]。白光LED的亮度、显色指数和稳定性通常在很大程度上取决于荧光粉的质量^[3,4]。目前市场上的白光大多都为蓝光LED芯片涂覆黄色荧光粉YAG:Ce³⁺合成的。但是由于YAG:Ce³⁺荧光粉缺乏红光成分导致显色性低, 显色指数很难超过85, 该问题可以通过在其中添加红色荧光粉得到有效改善^[5-9]。

在已知的红色荧光粉合成体系中, 稀土激活的氮化物红色荧光粉是一类新型、高效无污染的理想荧光材料^[10]。相比于其他硫化物、氧化物等基质系列荧光体, 氮化物荧光粉有如下优点: 抗氧化, 耐环境腐蚀, 热稳定性高, 分解温度高, 强度高, 摩擦系数低, 耐磨擦, 具有发光强度更高, 化学稳定性更好以及显色指数更高等理想品质^[11,12]。但在此领域一直有一个阻碍其发展和商业化的因素—传统的合成方法条件苛刻, 由于合成时间长, 且原料为对氧气, 水等很敏感的氮化物, 极易在合成过程中产生偏析相, 影响最后产物的纯度和性能^[13,14]。因此, 在合成过程中, 一般会需要保护气氛或还原气氛^[15], 甚至还需要高温、高压^[16,17]等条件, 导致传统的合成方法成本高, 且合成周期较长。

本研究主要介绍一种快速合成红色荧光粉 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的方法, 即利用等离子体活化合成技术将所

用氮化硅、碱土金属氮化物及稀土氮化物原料混合均匀, 放入石墨模具后直接施加强电流快速升温到目标温度, 能够快速制备出红色荧光粉 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$ 。在极大的缩短了合成周期的同时, 避免了偏析相的产生。利用该方法合成的红色荧光粉 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$ 相对于传统方法结晶性好, 光致发光性能得到了显著的改善。

1 实验

以氮化硅 Si_3N_4 , 氮化锶 Sr_3N_2 , 氮化铕 EuN 粉料作为原料粉体, 按照 $\text{Sr}_{0.98}\text{SiN}_2:0.02\text{Eu}$ 化学式各成分比例称取原料, Si_3N_4 : 0.561 g, Sr_3N_2 : 1.140 g, EuN : 0.040 g。将原料在手套箱内研磨混合均匀后, 置于石墨模具中, 利用等离子体活化烧结(Elenix Ltd, ED-PASIII), 在真空条件下, 对石墨模具上下两端直接施加强电流, 使石墨模具 3 min 由室温升温到 600 °C, 再以 100 °C/min 的升温速率升温至目标温度, 保温 3~12 min 后自然冷却至室温。在不同的合成温度与保温时间下, 得到目标产物。利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima III)、扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)对产物的物相及形貌进行观察, 通过荧光光谱仪(FP-6500, Jasco)测试其光致发光性能, 并利用变温装置测试其热淬灭性能。

2 结果与讨论

图 1 是不同合成温度下产物的 XRD 图谱, 从图 1 可以看出, 在合成温度为 1100 °C 时, 含有大量杂相, 主要为 Sr_3N_4 , 表明反应不完全; 当温度为 1150 °C 时,

收稿日期: 2017-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(51472188, 51521001); 国家重点研发计划(2017YFB0310400); 湖北省自然科学基金(2016CFB583); “111”计划(B13035); 武汉理工大学自主创新研究基金

作者简介: 袁海龙, 男, 1993 年生, 博士生, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070, E-mail: hlss@whut.edu.cn

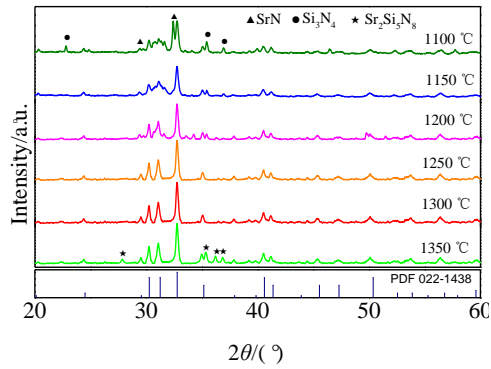


图 1 不同合成温度下样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples synthesized at different temperatures

2θ=32°附近的衍射峰表明由于晶体未生长完全，含有非晶相。在合成温度达到 1200 °C 时，反应完全，所得物相与 SrSiN₂ 标准卡片 (PDF 022-1438) 符合。通过观察其不同合成温度下的 SEM 照片 (图 2) 可以看出，在合成温度为 1100 °C 时，颗粒不均且团聚严重，在合成温度为 1150 °C 时，晶体未生长完全，具有非晶相部分。当温度达到 1200 °C 时，所得晶体形状规整。且随着温度的升高达到 1250 °C 时，颗粒生长完全，所得晶体颗粒完整，颗粒变大，且粒度均一。结晶度高，在 1300 °C 时，所得晶体颗粒为长 0.6 μm，宽 0.4 μm 的棒状颗粒。在 1350 °C 时，出现另一种物

相，结合 XRD 分析可知，为 Sr₂Si₅N₈ 相。

对合成温度在 1200 °C 以上的样品进行 PL 性能测试，其激发光为 465 nm，图 3a 是 1250 °C 温度下合成样品的激发与发射光谱，最大发射峰位置为 659 nm，为 Eu²⁺ 的 4f⁷→4f⁶5d¹ 跃迁，图 3b 与 3c 反映的是不同合成温度下的发射光谱以及发射光强度的变化趋势，可以看出，在 1250 °C 之前，随着温度的升高，发光强度逐渐提高，达到 1250 °C 后，发光强度的改变逐渐趋于稳定。

而当温度达到 1350 °C 时，其发射峰蓝移，是因为生成了 Sr₂Si₅N₈:Eu，通过拟合，发现能够很好的将其分解成 Sr₂Si₅N₈:Eu 与 SrSiN₂:Eu 两者的发射峰。结合图 2 可知，结晶程度高有利于达到高的发光强度。

通过上述结果可知，在合成温度为 1200 °C 时，可以得到物相单一的 SrSiN₂ 粉体。若提高合成温度，在 1250 °C 时，即可得到晶体完整、颗粒均一、发光强度高的荧光粉体。

在合成温度为 1250 °C 时，进行了不同保温时间的一系列实验，保温时间分别为 0, 3, 6, 9, 12 min，对其进行 XRD 分析，得到图 4。可以看到，在保温时间为 0 时，物相还存在少量杂相，当保温时间超过 3 min 后，所得的物相单一，纯度高。SEM 照片见图 5，当保温时间为 6 min 时，晶体生长已经非常完整。

继续延长保温时间，晶体结构基本无变化，但颗粒变大。测试其 PL 性能，见图 6，适当延长保温时间，能够提高其发光强度，在保温时间达到 6 min 后，再

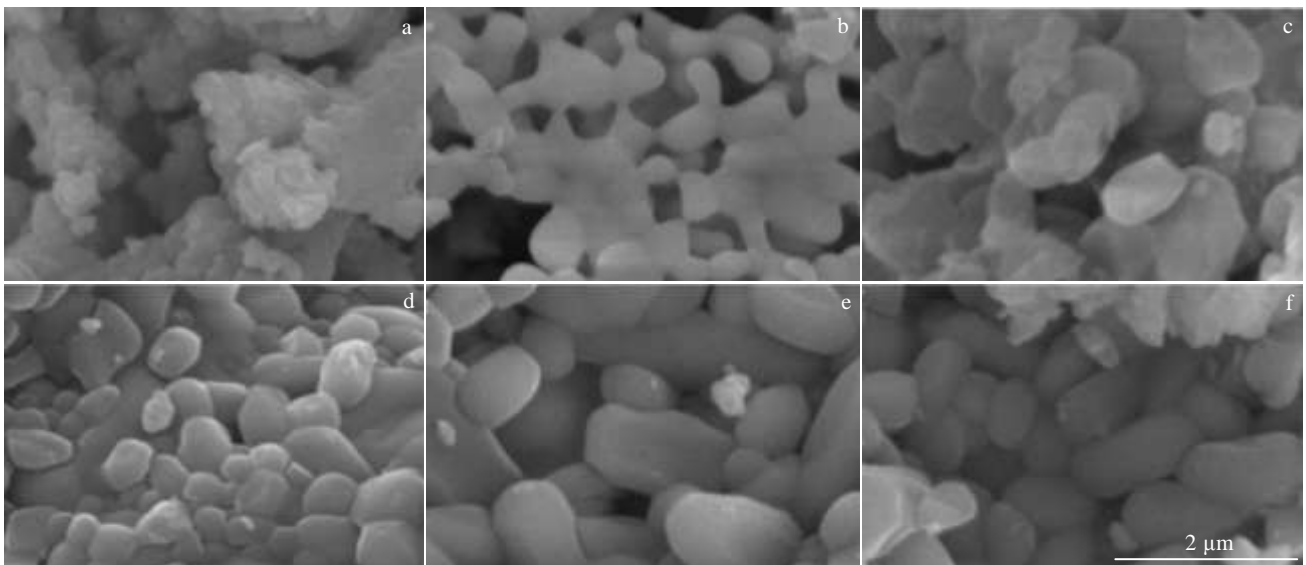


图 2 不同合成温度下样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of samples synthesized at different temperatures: (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C, (d) 1250 °C, (e) 1300 °C, and (f) 1350 °C

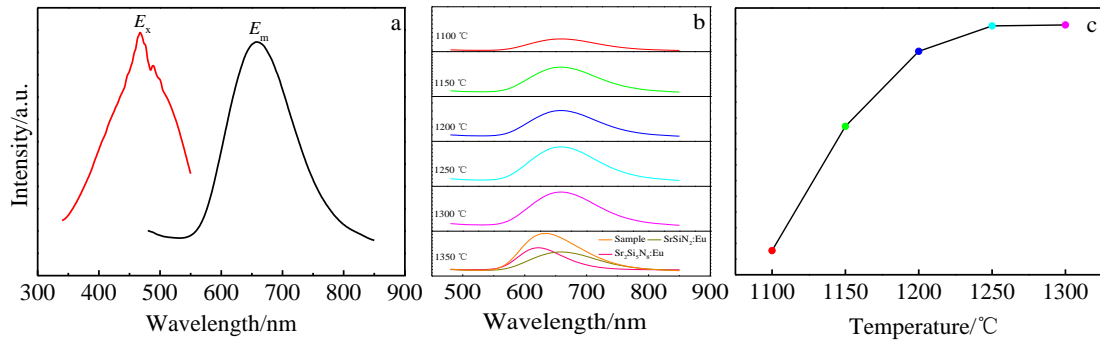


图 3 不同合成温度下样品的 PL 性能

Fig.3 PL of samples synthesized at different temperatures: (a) photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$; (b) emission spectra of $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$; (c) relative emission intensity dependence on the temperature of $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$

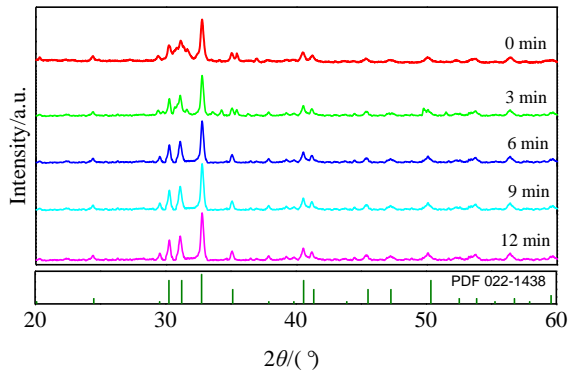


图 4 在 1250 °C 下不同保温时间样品的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$ phosphors held for different time

延长保温时间，对发光强度的影响不大。

根据上述结果，采用合成温度为 1250 °C，保温时间为 6 min，对合成出的样品进行热淬灭性能测试，见图 7，随着温度升高，发射峰强度减弱。这是由于温度的升高，晶格振动加剧，从而使发光中心的晶格弛豫增强，无辐射跃迁几率增大，发光效率降低，并且由于受热晶格膨胀，晶体场强度减弱，导致样品的发射峰出现蓝移^[18]。当温度为 100 °C 时，其发光强度为室温下的 94.69%，在 100 °C 之后，其发光强度衰减速度较 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 类荧光粉要更快，这是由于 Eu^{2+} 周围的微结构环境不同。 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$ 中 Eu 离子周围 Si/N 四面体的排列方式与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 中不同^[19]，N 原子与 3 个硅原子结合要比与 2 个硅原子或 1 个硅原子结合更为稳定，在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中，一半的 N 原子与 2 个

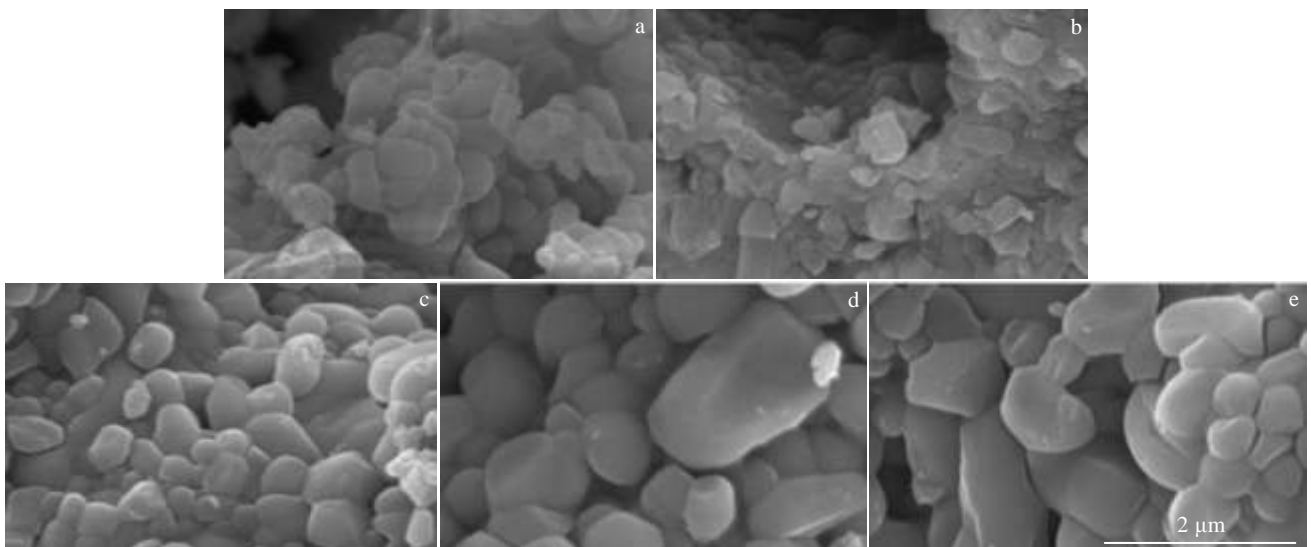


图 5 在 1250 °C 温度下不同保温时间样品的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}$ phosphors held for different time: (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 6 min, (d) 9 min, and (e) 12 min

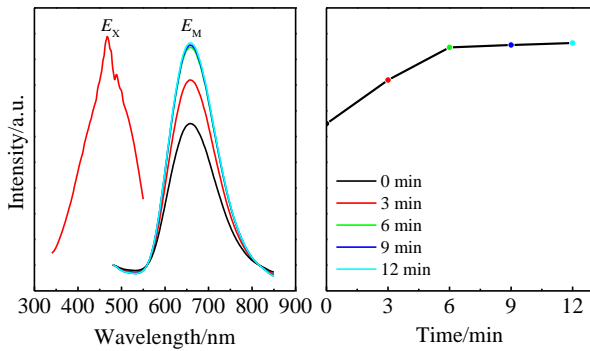


图 6 不同保温时间下样品的 PL 性能

Fig.6 PL of SrSiN₂:Eu phosphors held for different time

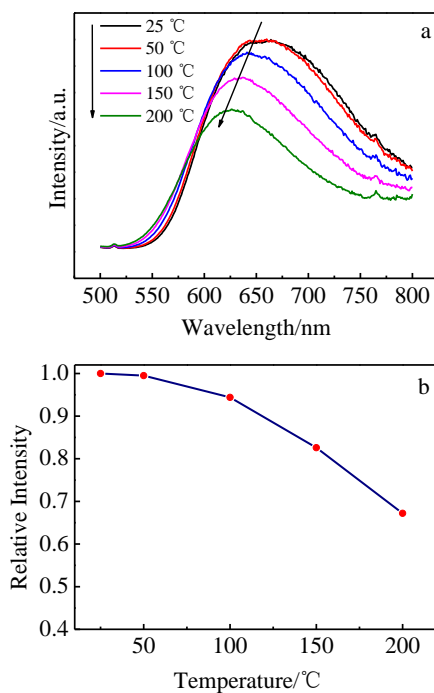


图 7 所得样品在不同温度下的发光性能及强度变化趋势

Fig.7 (a) Emission spectra of SrSiN₂:Eu and (b) relative emission intensity dependence on the temperature of SrSiN₂:Eu

硅原子相连,另一半与 3 个硅原子相连,但是在 SrSiN₂ 中不存在与 3 个硅原子相连的 N,因而其结构稳定性不如 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺, 导致其热稳定性更弱^[19,20]。但是,相比于 C. Lei 等^[15]采用固相合成方法制备产物,本实验的产物 SrSiN₂:Eu 的热猝灭性能得到了明显提高。

3 结 论

1) 利用场辅助合成技术,在合成温度为 1250 °C,保温 6 min 的条件下快速制备出红色荧光粉 SrSiN₂:Eu。在极大的缩短了合成周期的同时,避免了偏析相

的产生。

2) 利用该方法合成的红色荧光粉 SrSiN₂:Eu 结晶性好,发光性能好,另外,通过控制原料的比例以及合成温度,有望合成其他不同比例的硅氮化物荧光粉,是一种新型的合成方法。

参考文献 References

[1] Ye S, Xiao F, Pan Y X *et al. Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2010, 71(1): 1

[2] Schubert E F, Kim J K. *Science*[J], 2005, 308(5726): 1274

[3] Smet P F, Parmentier A B, Poelman D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(6): 37

[4] Feldmann C, Jüstel T, Ronda C R *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2003, 13(7): 511

[5] Li H R, Xie R J, Hirasaki N *et al. J Electrochem Soc*[J], 2008, 155: J378

[6] Li Y Q, Van Steen J E J, Van Kreveld J W H *et al. J Alloys Compd*[J], 2006, 417: 273

[7] Li Y Q, Fang C M, de With G *et al. J Solid State Chem*[J], 2004, 177: 4687

[8] Li Y Q, Hiroasaki N, Xie R J *et al. Int J Appl Ceram Technol*[J], 2010, 7: 787

[9] Hu Y S, Zhuang W D, He H Q *et al. J Rare Earths*[J], 2014, 32: 12

[10] Xie R J, Hiroasaki N. *Sci Tech Adv Mater*[J], 2007, 8: 588

[11] Xie R J, Hiroasaki N, Suehiro T *et al. Chem Mater*[J], 2006, 18: 5578

[12] Piao X Q, Machida K, Horikawa T *et al. J Lumin*[J], 2010, 130: 8

[13] Li Y Q, de With G, Hintzen H T. *J Solid State Chem*[J], 2008, 181: 515

[14] Chang L, Bi Z, Lüyuan H *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(8): 691

[15] Lei C, Ronghui L, Weidong Z *et al. Journal of Rare Earths* [J], 2016, 34(1): 30

[16] Höpfe H A, Lutz H, Morys P *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2000, 61(12): 2001

[17] Zeuner M, Hintze F, Schnick W. *Chemistry of Materials*[J], 2008, 21(2): 336

[18] Sohn K S, Lee S, Xie R J *et al. Opt Lett*[J], 2009, 34(21) : 3427

[19] Li Y Q, Delsing A C A, De With G *et al. Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(12): 3242

[20] Wang C, Zhao Z Y, Wu Q S *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16: 9651

Rapid Synthesis and Luminescent Properties of Phosphors $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$

Yuan Hailong, Huang Zhifeng, Zhang Jianwen, Chen Fei, Shen Qiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The red phosphor of $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ was synthesized by a field assisted sintering technique rapidly. By X-ray diffraction patterns, scanning electron microscopy and fluorescence spectrometer testing technology, the effects of synthesis temperature and holding time on the crystal structure, microstructure, photoluminescence and thermal quenching properties were investigated. The results show that when the synthesis temperature is 1250 °C and holding time is 6 min, the sample is of pure SrSiN_2 phase with high crystallinity. PL spectra show that the crystallinity improvement of the sample results in much higher luminous intensity, and the thermal quenching performance of samples synthesized by the field assisted sintering technique are better than those synthesized by solid state reaction.

Key words: red phosphor; field assisted sintering technique; rapid synthesis; photoluminescence

Corresponding author: Shen Qiang, Professor, State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, E-mail: sqqf@263.net