

文章编号:1007-2780(2017)09-0663-14

氮(氧)化物荧光粉的合成与发光性能

武文杰^{1,2}, 阿木古楞³, 刘文全^{1,2}, 朝克夫^{1,2*}, 特古斯²

- (1. 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院, 内蒙古 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, 内蒙古 呼和浩特 010022;
3. 锡林郭勒职业技术学院, 内蒙古 锡林浩特 026000)

摘要:为了制备高性能的白光 LED, 发光性能好的荧光粉是必不可少的。氮(氧)化物荧光粉有着发光效率高、可进行光谱剪裁、绿色环保、热稳定性好的优点, 可以成为制备白光 LED 的主要的荧光粉材料。本文综述了近几年来在氮(氧)化物荧光粉的晶体结构特征、制备方法, 发光性质及其在高亮度、高显色白光 LED 封装应用的最新进展, 并指出该领域研究过程中存在的问题: (1) 含有不同非金属成份的氮(氧)化物新基质很少, (2) 关于计算荧光粉晶体场变化的理论研究很少, (3) 目前单一基质白光发射荧光粉的发射普遍存在红色发射成分缺乏或不足、显色指数不高等问题。对该领域的发展趋势做出了展望, 希望推动新型高效白光 LED 用发光材料的研究, 继而提高白光 LED 研究应用水平。

关键词: 白光 LED; 荧光粉; 氮(氧)化物

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20173209.0663

Synthesis and luminescence of nitride and oxynitride luminescent materials

WU Wen-jie^{1,2}, Amugulen³, LIU Wen-quan^{1,2}, CHAO Ke-fu^{1,2*}, Tegus²

- (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;
3. Xilingol Vocational College, Xilinhot 026000, China)

Abstract: In recent years, white light-emitting diodes are emerging as an indispensable solid state lighting source for the next generation lighting industry and display systems because of its high efficiency, energy saving, environmental protection and long service life. In order to prepare high performance white light LED, phosphors with good luminescent properties are essential. And nitride and

收稿日期: 2017-05-01; **修订日期:** 2017-06-02.

基金项目: 国家自然科学基金(No.51262022); 2015 年度内蒙古自治区科技计划; 2016 年度内蒙古自治区科技创新引导奖励基金; 内蒙古自治区研究生科研创新项目; 内蒙古师范大学研究生科研基金创新项目.

National Natural Science Foundation of China (No.51262022); Science and Technology Plan of the Inner Mongolia Autonomous Region in 2015; Science and Technology Innovation Guidance Award Fund of the Inner Mongolia Autonomous Region in 2016; Research Project of Graduate Students in the Inner Mongolia Autonomous Region; Innovative Project of Research Fund for Graduate Students of Inner Mongolia Normal University.

* 通信联系人, E-mail: phyerick@imnu.edu.cn

oxynitride luminescent material become important candidate materials for white LED because of their excellent properties, such as high luminous efficiency, excellent spectral cutting, green environmental protection, high thermal stability, and so on. In this review, the crystal structure, the preparation methods and the photoluminescence properties of nitride and oxynitride based phosphors as well as applications of WLEDs were summarized. In addition, challenges of nitride and oxynitride based phosphors are discussed: (1) The nitride and oxynitride luminescent material that contains different non-metallic components is rare. (2) The theories for calculating crystal field changes of phosphors are rare. (3) The emission of single base white light emitting phosphor generally exists in the absence or deficiency of the red emitting component and the low color rendering index. The work we did aims to promote the development of nitride and oxynitride luminescent material.

Key words: white LED; phosphor; nitride and oxynitride luminescent material

1 引言

近年来,白光 LED 因具有效率高、节能、环保、使用寿命长等优点受到了越来越多人的关注^[1-4]。目前,实现白光 LED 照明的主流方式是利用半导体芯片激发荧光粉,即一种蓝光或紫外的芯片激发与之匹配的荧光粉就可产生白光,与 RGB 三种 LED 形成白光的方法相比,该方法大大简化了白光 LED 封装及应用成本。荧光粉是目前白光 LED 封装中的关键材料之一,其发光特性对白光 LED 的发光强度、显色性、发光效率、色温、寿命等性能有着重要影响,因此,白光 LED 的关键材料—新型高性能光转换荧光粉的研究成为发展白光 LED 的关键瓶颈之一。

目前,常规的白光 LED 器件的制备是将 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉用 GaN 基芯发出的蓝光激发,芯片发出的光与荧光粉发出的光结合在一起而发出白光^[5-8]。YAG:Ce³⁺ 荧光粉的发光效率较高,而且发射光谱范围较宽,对波长的误差容忍度相对较大,因此在封装白光 LED 时可以获得光效较高的产品,同时也提高了产品良率而降低成本。但是该荧光粉的热稳定性不好,有实验证实,温度为 150℃,其发光强度下降约 11%^[9],如果器件的散热不好,使用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉制作的器件的发光性能会大大降低。另外,YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉发射光谱中红光成分相对较少,难以制作高显色指数,低色温白光 LED^[10-11]。为了提高 LED 器件的发光性能以及显色性能,我们可以将红色、绿色、蓝色 3 种荧光粉混合后,用近紫外的芯片激发,或者将红色、绿色两种荧光粉混

合后,用蓝光芯片激发^[2],但无论用何种方法,稳定的、高发光效率的荧光粉都是必要的。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、紫光或紫外激发,打破了白光 LED 用荧光粉长期以来的沉寂和瓶颈,受到科学界和产业界极大关注。

本文重点介绍了氮(氧)化物发光材料的晶体结构、制备方法、发光性质以及在白光 LED 封装中的研究内容,通过对不同种类荧光粉的综述,发现了目前该领域中存在的问题,并对未来氮氧化物荧光粉的发展进行了展望,对进一步研究工作的思路 and 方向提供参考。

2 氮(氧)化物发光材料晶体结构

氮元素可以和包括碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属以及非金属形成金属键化合物、离子键化合物和共价键化合物。从发光材料的角度考虑,金属键氮化物或离子键氮化物由于是电子或离子导体,而且带宽较窄,不适合作为发光材料的基质,大多数共价键氮化物是绝缘体或者是半导体,它们的带宽较大,因此可以考虑作为发光材料的基质材料。另外,共价键氮化物的共价键性比较强,会产生强的电子云扩大效应,可以导致掺杂离子 5d 电子的激发态能量降低,使光谱红移。因此氮化物荧光粉具有可以被可见光激发和斯托克斯位移(Stokes shift)较小的特点^[12]。

除此以外,硅基氮(氧)化物具有 SiX₄ (X = O, N)四面体,形成的高度致密的三维网络结构,具有以下独特的性质:(1)硅基氮(氧)化物荧光粉

是采用氮元素(N)部分或全部替代目前广泛用作发光基质材料的硅酸盐中氧元素(O),或同时辅以铝元素(Al)部分置换其中的硅元素(Si)而形成的,因而具有结构多样的特点;(2)与含氧材料相比,氮作为阴离子与金属离子有更强的成键能力,结构更为稳定,具有更好的热稳定性和物理化学稳定性^[13]。共价键氮化物根据所含元素的多少可以分为二元系、三元系、四元系、多元系化合物。先前的一些文献报道认为二元系氮化物因没有合适的间隙或者替代位置被激活剂原子所占据,因此不能作为发光材料的基质,但是已经有Eu、Ce掺杂的 α - Si_3N_4 发光材料^[14]以及Eu掺杂的AlN发光材料^[15]。由于其独特的晶体结构、合适的激活剂原子所占据的晶格位置、以及其结构的多样性,所以三元、四元以及多元系共价键氮化物,特别是硅氮化物是理想的发光材料基质。

硅基多元系氮化物和氧氮化物的形成主要是通过硅酸盐或者铝硅酸盐晶体结构中引入N原子,而得到一系列含有Si-N、Al-N、(Si,Al)-N等四面体的硅氮化物(nitridosilicates)和硅铝氮化物(nitridoaluminosilicates)。通过在硅氧化物(oxosilicates)或者硅铝氧化物(oxoaluminosilicates)中引入N原子而形成氧氮化硅($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$: Ce^{3+} 等荧光粉)或者氧铝氮化硅(γ - SiAlON 等荧光粉)等氮氧化物。这些氮化物和氧氮化物在结构上更具有多样性,因而种类繁多,这就为研究它们的发光特性提供了丰富的空间。

在硅酸盐氧化物晶体结构中,O原子或是联结一个Si原子或是桥联两个Si原子,Si:O的比值为始终为0.5。而在氮化物结构中,N原子既可以联结两个Si原子(以N[2]表示),也可以联结三个Si原子(N[3]),甚至在 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ 和 MYSi_4N_7 ($M=\text{Sr}, \text{Ba}$)中联结四个Si原子(N[4])。Si:N比值可以在0.25~0.75范围内变化。由此可见,氮化物的结构凝聚度相对较高。这些基于 SiN_4 四面体的高度凝聚的网络以及各原子之间稳定的化学键造就了硅氧氮化物和硅氮化物非常突出的化学稳定性和热稳定性。

3 合成方法

氮(氧)化物发光材料属于新型的荧光转换材料,研究还处于起步阶段。目前,其晶体结构变

化、光谱性能剪裁、不同稀土离子的单掺共掺后的荧光特性以及在LED封装中的应用是研究的热点。除此以外,材料的合成制备是该材料体系是否可以商业化推广应用的瓶颈。

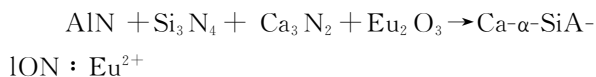
氮化物由于含有氮,因此它的合成需要含氮的原料(Si_3N_4 、AlN、 M_xN_y (M为碱土金属或者稀土元素))或者气氛来引入氮,与氧化物合成方法相比,氮化物的合成受到很大的限制,特别是对于Si-基的多元系氮(氧)化物,其合成方法更是有限。Si-基氮(氧)化物合成时往往使用 Si_3N_4 粉末作为N源和Si源的原料。由于 Si_3N_4 具有很强的共价键,扩散系数低,反应活性差,因此需要比较高的合成温度(1500~2000℃)^[13,16]。另外, Si_3N_4 的分解温度在常压下大约为1830℃,因此在大于此温度合成时需要充填高压氮气以抑制其分解。通常采用高温固相反应法制备氮(氧)化物^[17-20]。但是对于合成氮化的原料要求非常高,需要金属氮化物以及稀土氮化物,这些原料都是非常昂贵且难以自制获得(不易保存,极易在空气中氧化)的材料。考虑到这些因素,一些低温气体还原氮化法^[9]、碳热还原氮化法^[21-23]和液相前驱体制备方法^[24-25]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,这就需要严格的控制原材料的配比,不然会有多余的原材料产生,例如在采用碳还原的时候,多余的碳会对材料最后的发光以及表面颜色造成很大的影响。

3.1 高温固相反应法

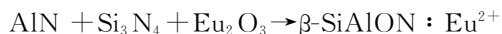
高温固相反应法(solid-state reaction)是最常用的方法,几乎所有的氮氧化物荧光粉都可以由该方法制备出。该方法用的原材料通常是含有所需化学元素的氮化物、氧化物等的粉末,将原材料置于高温的环境中烧结,使固体粉末直接发生反应而制备出荧光粉。该方法的工艺与设备简单,易于实现工业化,所制备的荧光粉结晶性好,发光强度高。当然,缺点也很明显,例如所需温度高,反应时间长,荧光粉的颗粒较大。

以下是通过高温固相法制备的部分荧光粉的反应方程式和合成条件:

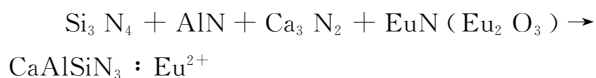
根据Xie等^[16]的报道,在0.925 MPa的 N_2 氛围中,温度为1800℃下保温2h,成功制备出了 $\text{Ca-}\alpha$ - $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 黄色荧光粉,反应方程式为:



根据 Hirosaki 等^[26]的报道,在 1 MPa 的 N_2 氛围中,温度为 1 900 °C 下保温 8 h,成功制备出了 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉,反应方程式为:



根据 Uhed 等^[27]的报道,在 1 MPa 的 N_2 氛围中,1 600 °C 下保温 2 h,然后在 1 800 °C 下保温 2 h,成功制备出了 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉,反应方程式为:



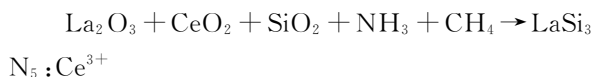
以 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 为例,其具体的合成工艺流程为:将 Si_3N_4 、 AlN 、 Ca_3N_2 、 $\text{EuN}(\text{Eu}_2\text{O}_3)$ 混合后研磨,置于 N_2 的氛围中,压强为 1 MPa,在 1 800 °C 的温度下保温 4 h,再将所制备的粉块研磨成粉,这样该荧光粉就制备成功。

由于 Si_3N_4 的分解温度很高,不同的压力下的温度范围是 1 500~2 000 °C,这样不利于荧光粉的合成,所以 Schnick 等^[28]用 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 代替 Si_3N_4 作为原材料,目的是降低含 Si 原料的反应活化能。

3.2 气体还原氮化法

由于高温固相法的反应温度高,给荧光粉的合成带来了很大的困难,所以,气体还原氮化法(gas-reduction nitridation, GRN)应用而生。该方法的原材料一般是氧化物粉末,在 NH_3 或者 $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ 氛围中还原和氮化,这样就可以制备出所需的氮氧化物荧光粉。该方法的优点是:合成温度较低,所制备的荧光粉颗粒均匀,但用该方法制备的荧光粉,结晶性不好,这就导致了其发光强度不高。目前可以用气体还原氮化法制备出 $\text{LaSi}_3\text{N}_5 : \text{Ce}^{3+}$ ^[29]、 $\text{Y-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ ^[30] 等荧光粉。

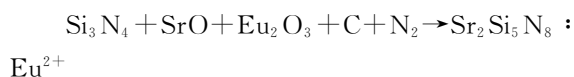
以 $\text{LaSi}_3\text{N}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 为例,其具体的合成工艺流程为:首先将 La_2O_3 、 CeO_2 、 SiO_2 等氧化物粉末混合研磨,将研磨好的粉末置于 $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ 氛围中还原和氮化,然后加热到 1 450 °C 保温 1 h,这样就可以制备出 $\text{LaSi}_3\text{N}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉。反应方程式为:



3.3 碳热还原法

碳热还原法(carbothermal reduction and nitridation, CTRN),与上述的气体还原法相似,原材料也是氧化物粉末,但碳热还原法是用碳(C)与氧化物在一定的温度下制备荧光粉的,C起到了还原的作用。该方法的优点是:合成温度较低,制造成本较低,缺点也显而易见:如果反应不充分,残留的 C 会吸收可见光,这样会造成荧光粉的发光强度下降。目前已用该方法成功制备了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ^[31]、 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ ^[32] 等荧光粉。

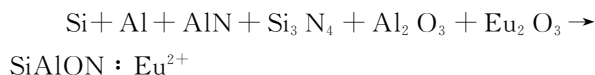
以 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉为例,根据 Chen^[31]的报道,首先将 SrCO_3 (99.9%) 加热到 1 200 °C 保温 2 h,制备出 SrO (99.9%),然后将 SrO (99.9%)、 Si_3N_4 (99.9%)、 Eu_2O_3 (99.9%) 以及还原剂 C 混合后研磨,将混合后的粉末置于 N_2 的氛围中,温度为 1 500 °C 下保温 6 h,这样就制备出了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。其反应方程式为:



3.4 自蔓延合成法

自蔓延合成法(self-propagating high-temperature synthesis, SHS),又称燃烧合成法,在反应过程中,反应物会被引燃,而该方法正是利用反应物自身燃烧放出的热量来合成材料,并且,反应物被点燃后,会由反应完的部分向着未反应的部分传播,直至反应结束。该方法的优点是:反应过程迅速,所需能量低。缺点是:反应过程较难控制,结晶性不好。目前用自蔓延合成法制备了 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ ^[33] 和 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ ^[34] 等荧光粉。

以 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ 为例,根据 Wang 等^[33]的报道,将 Si 粉、Al 粉、 AlN 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 Al_2O_3 以及 Eu_2O_3 混合,球磨 3 h,然后在 80 °C 的环境下干燥 12 h,将所得的混合后的粉末置于 N_2 的氛围中燃烧,压强为 4 MPa,充分反应后制备出该荧光粉。反应方程式为:



3.5 等离子体活化合成法

等离子体活化合成法(plasma activated sintering, PAS)是将脉冲电流通在样品上,样品会被激发,产生等离子体,使样品温度升高,制备出所需的荧光粉,这是一种新型的无机合成方法。该

方法的优点是:合成速度快,节能,缺点是每次合成的荧光粉很少,很难实现工业化。2008年, Sohn等^[35]用该方法成功合成了 $\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,在2011年, Shi等^[36]用该方法合成了 $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。

以 $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉为例,根据 Shi等^[36]的报道,通过等离子体活化合法成功合成了 $\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,原材料为 AlN 、 SiC 与 Eu_2O_3 。反应方程式为:

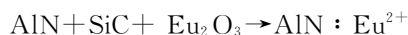


表1 氮氧化物荧光粉的制备方法

Tab.1 Preparation methods of nitride and oxynitride phosphors

合成方法	荧光粉种类	原料	温度/℃	压力,气氛	参考文献
固相法 (SSR)	$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Ca}_3\text{N}_2, \text{Eu}_2\text{O}_3$	1 800	0.925 MPa, N_2	(16)
	$\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Eu}_2\text{O}_3$	1 900	1 MPa, N_2	(26)
	$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{AlN}, \text{Ca}_3\text{N}_2, \text{EuN}$	1 800	1 MPa, N_2	(27)
气体还原氮 化法(GRN)	$\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}^{3+}$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{SiO}_2$	1450	常压, NH_3-CH_4	(29)
	$\text{Y-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	1 400~1 500	常压, NH_3-CH_4	(30)
碳热还原法 (CTRN)	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{SrO}, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{C}$	1 500	常压, N_2	(31)
	$\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}, \text{C}$	1 400~1 500	常压, N_2	(32)
自蔓延合 成法(SHS)	$\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Si}, \text{Al}, \text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3$	——	4 MPa, N_2	(33)
	$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Ca}, \text{Si}, \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{Al}, \text{NaN}_3, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{Eu}_2\text{O}_3$	——	0.8 MPa, N_2	(34)
等离子体活化 合成法(PAS)	$\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{SrO}, \text{Eu}_2\text{O}_3$	1 100~1 400	16 MPa	(35)
	$\text{AlN}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{AlN}, \text{SiC}, \text{Eu}_2\text{O}_3$	1 600~1 850	30 MPa	(36)

3 氮(氧)化物荧光粉的发光性能与应用

多数共价键氮化物是绝缘体或者是半导体,带宽较大。又由于共价键氮化物共价键性较强,可以产生较强的电子云膨胀(nephelauxetic)效应,可能会导致掺杂离子的5d电子的激发态能量的降低。氮(氧)化物荧光粉具有独特的稳定、坚固、多样性的晶体结构,并且具备合适的被激活剂原子所占据的晶格位置,因此是理想的发光材料的基质材料^[10]。氮(氧)化物荧光粉具有较高的光转换效率和光色稳定性,并且对温度和驱动电流的变化不敏感,所封装器件色漂移非常小^[37-40]。

无机发光材料通常是由基质和激活剂组成,白光LED用稀土发光材料所采用的激活剂以 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 等离子为主,而发光中心为 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 的材料研究的最多。 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 掺杂的 Si-基氮(氧)

化物荧光粉的发光是由占据基质晶体中的阳离子位置的稀土激活剂在激发光作用下利用 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁实现荧光发射^[41-43]。以下是不同颜色荧光粉的简介以及主要荧光粉的发射谱。

3.1 蓝光荧光粉

2007年,根据 Takahashi^[44]等人的报道,通过固相反应法成功制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)(\text{JEM}:\text{Ce}^{3+})$ 蓝色荧光粉。其研究结果表明,在405 nm蓝光激发下可发出460~500 nm的可调蓝光,该发射是由 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 能级的跃迁引起的,如图1所示,随着 Ce^{3+} 浓度的增加, $\text{JEM}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱发生红移,将所制备的荧光粉与绿色($\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$)荧光粉和红光($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$)荧光粉共同封装后,所制备的白光LED器件的显色指数可达96,说明 $\text{JEM}:\text{Ce}^{3+}$ 是一种高效的蓝光荧光粉。

Xie等^[45]人用高温固相法成功制备出了 $\text{SrSi}_5\text{AlO}_2\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蓝光荧光粉,在305 nm紫外光激发下可获得475 nm

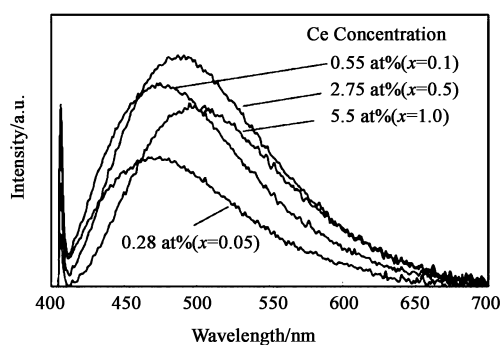


图1 不同 Ce 掺杂浓度(x)的 JEM 荧光粉的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)^[44]

Fig.1 Photoluminescence emission spectrum of JEM phosphors with various Ce concentrations (x) ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)

与 480 nm 的蓝光。另外,根据 Suehiro 等^[29]人的报道,用气体还原氮化法成功制备了 $\text{LaSi}_3\text{N}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 蓝色荧光粉,用 355 nm 的近紫外光激发,发射波长可在 464~475 nm 的蓝光范围内调节,量子效率为 34%~67%。根据相关报道^[46],通过高温固相法成功制备了 Eu^{2+} 和 Si 共掺的 $\text{AlN} : \text{Eu}^{2+}$ 蓝光荧光粉, Eu^{2+} 与 Si 的浓度分别低于 0.1% 与 2.2%,用 280~380 nm 的紫外光激发,该荧光粉的发射波长在 465 nm 左右。Wang 等^[47]通过高温固相反应法成功制备了 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 蓝色荧光粉,用 365 nm 的光激发,该荧光粉会发出 470 nm 左右的蓝光。这几年,新型的 $\text{MP}_2\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 受到大家的极大关注,根据 Pucher^[48]的报道, $M = \text{Ba}$ 时,用 400 nm 的光激发,会发出 460 nm 的蓝光, $M = \text{Sr}$ 时,用 365 nm 的光激发,会发出 529 nm 的绿光, $M = \text{Ca}$ 时,用 450 nm 的光激发,会发出 575 nm 的橘黄色光。目前蓝光粉研究比较热,因为其斯托克斯位移(Stokes shift)较小,可以获得量子效率较高的荧光材料。另外,蓝光荧光粉的发射光谱要比芯片宽度要宽,提供更加宽广的蓝光区域,结合绿光和红光的荧光粉可以大大提高白光 LED 的显色性能。

3.2 绿色荧光粉

Yamada 等^[49]通过高温固相法成功制备出了 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉,该课题组使用的原材料为 Si_3N_4 、 AlN 和 Eu_2O_3 ,在 1 800 °C 的高温下保温 8 h。该荧光粉发射是由 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的跃迁产生的,最近,张学杰^[50]等用同样的方法

成功的合成了该荧光粉,如图 2 所示,用 303 nm 的光激发,该荧光粉发出 535 nm 左右的绿光,在 200 °C 下,其发光强度保持在室温的发光强度的 90%,热稳定性很好,将其封装制备成白光 LED,显色指数为 72,色温是 5 553 K。

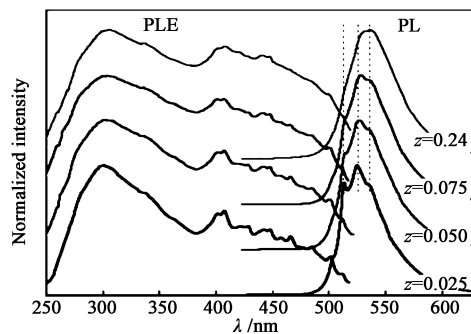


图2 不同 Eu 掺杂浓度(z)的 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$)与发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 303 \text{ nm}$)^[50]

Fig.2 Excitation($\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$) and emission($\lambda_{\text{ex}} = 303 \text{ nm}$) spectra of $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ phosphors with various Eu concentrations(z)

Xie 等^[51]通过高温固相法成功制备出了 $M\text{-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Yb}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y}$) 绿色荧光粉,用 300 nm 或 445 nm 的光激发该荧光粉,可以获得 550 nm 的黄绿光,该发射是由 Yb^{2+} 的 $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ 跃迁引起的。Li 等^[52]用高温固相法制备出了 $\text{MSi}_2\text{O}_2 - \delta\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 绿色荧光粉,在 380 nm 波长的光的激发下可获得 560 nm 左右的黄绿光。Yin 等^[53]成功制备了 $\text{Eu}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ 共掺杂的 $\gamma\text{-AlON}$ 基绿光荧光粉,其中, Eu^{2+} 为 3%, Mg^{2+} 为 10%,用 310 nm 的光激发,发射出 490 nm 的绿光。Yang 等^[54]制备出了 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉,用 270~450 nm 的光激发,可发出 540 nm 左右的绿光。这几年,Duan^[55]等成功的制备出了 $\text{MSiN}_2 : \text{Ce}^{3+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) 绿色荧光粉,用 298 nm、330 nm、399 nm 等波长的光激发,会发出 534 nm 的绿光。

目前绿光荧光粉其基质材料多数为氮氧化物,研究主要集中在光谱剪裁和合成工艺等方面。通过 $M\text{-Si-Al-N-O}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}$) 作为稳定离子,激活剂通常为 Eu^{2+} ,合成条件相对温和,一般都是通过不同碱土金属的替代进行光谱的裁剪调节。另外,因为氮氧化物基质结构中 N 和 O 的比例容易受合成条件和环境的影响,这样就会

影响发光材料的色纯度;同时 O, N 比例的不稳定也影响到了荧光粉的结构稳定性。所以氮氧化物中 N 和 O 的比例的有效调节是进行光谱剪裁和热稳定性的研究中比较有意义的研究方向。

3.3 黄色荧光粉

根据 Li^[56]等人的报道,用高温固相法制备出了 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉,原料为 Ca_3N_2 , AlN , Si_3N_4 和 CeN 或者 CeO_2 , 并且通过 Li_3N 引入电荷补偿离子 Li^+ , $\text{Ce}^{3+}-\text{Li}^+$ 会代替两个 Ca^{2+} 的位置。如图 3 所示,用 460 nm 的蓝光激发 1% (质量分数) Ce^{3+} 掺杂的 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉时,该材料的发光最强,最强峰会出现在 580 nm 左右。随着 Ce^{3+} 浓度的增加,样品的发射光谱会发生红移,根据 Wan^[57]的报道,如图 4 所示,在 Ce^{3+} 浓度较低时,电子由 4f 能级(A)跃迁到较低的 5d(B)能级,甚至是跃迁到最低的 5d 能级(C),然后吸收能量跃迁到较高的 5d 能级(C $\rightarrow$ E),而 E $\rightarrow$ F 过程发出的光的波长会比 C $\rightarrow$ D 的过程更长,所以这样的过程(A $\rightarrow$ C $\rightarrow$ E $\rightarrow$ F)会导致发射光谱发生红移;而当 Ce^{3+} 浓度较高时, Ce^{3+} 之间的距离较近,这时能量的转移会发生在

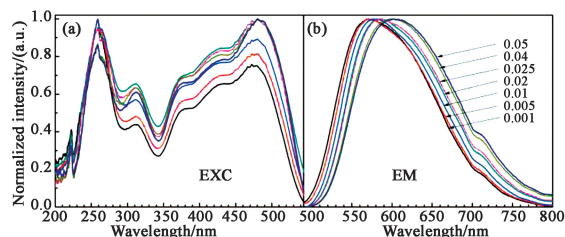


图3 不同 Ce 掺杂浓度 (x) 的 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的激发 ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) 与发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$)^[56]

Fig.3 Excitation ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) and emission ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$) spectra of $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ phosphors with various Ce concentrations (x)

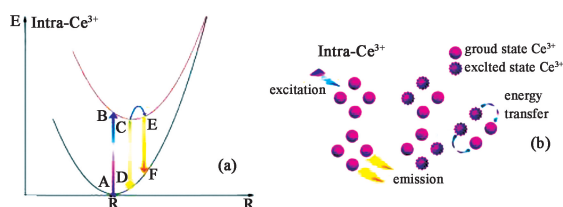


图4 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉中 Ce^{3+} 内部(a)与 Ce^{3+} 之间的能量转移^[57]

Fig.4 Energy transfer of intra- Ce^{3+} (a) and intra- Ce^{3+} (b) of $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ phosphor

Ce^{3+} 之间。这时,一个 Ce^{3+} 中位于低的 5d 能级的电子会从另一个 Ce^{3+} 中的高的 5d 能级的电子吸收能量,这样 Ce^{3+} 的发射过程有由 $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 变为 $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 的趋势,这样也会引起发射光谱的红移。与传统的 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉相比, $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉在 $25 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内非常稳定,猝灭温度大于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,空气中湿度为 70%,温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下,经过 15 h 的测试后,发光强度仅下降了 3.4%。用 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉制备的白光 LED 可以发出暖白光,色温为 3 492 K,显色指数也可以达到 69.1。 Ce^{3+} 离子受晶体场的影响非常明显,可通过该离子作为“探针”通过该离子掺杂发光材料的发射光谱和激发光谱研究不同的晶体场环境对稀土离子发光性能的影响。

除了上述的 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉, $M-\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Li}, \text{Y}$)^[16,30,58] 荧光粉也受到人们极大的关注。前几年, Zhang^[59] 等成功的制备出了 $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7 : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉,用 450 nm 的光激发,发出峰值为 555 nm 左右的黄光。 Marchuk^[60] 等制备出了 $\text{Ba}_3\text{P}_5\text{N}_{10}\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{Ba}_3\text{P}_5\text{N}_{10}\text{I} : \text{Eu}^{2+}$ 黄色荧光粉,前者用 450 nm 的光激发,发出峰值为 600 nm 左右的光,后者用 490 nm 的光激发,发出峰值为 570 nm 左右的光。

3.4 红色荧光粉

目前,氮氧化物红色荧光粉都是 Eu^{2+} 掺杂的材料,其中 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 两个体系已经商用,近几年发展的 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4] : \text{Eu}^{2+}$ 与 $\alpha\text{-M}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) : Eu^{3+} 两个体系的红色荧光粉也受到人们的极大关注。

用各种方法都可以制备出 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉,如高温固相法^[61-64],碳热还原氮化法^[65]等。如图 5 所示,用 460 nm 的蓝光激发,当 2% (质量分数) Eu^{2+} 掺杂时,发射光谱最强,最强峰会出现在 620~680 nm 之间。随着 Eu^{2+} 的掺杂浓度的增加,发光中心 Eu^{2+} 周围的晶体场会发生劈裂,5d 能级的能带间隙会变大,所以 5d 就会有更低能量水平,这样 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁发出的光会出现红移现象^[65]。 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉在 $25 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内非常稳定,在温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下,经过 15 h 的测试,发光强度下降了 9%,可以用于大功率的 LED 器件。将 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉与绿色、蓝色的荧光粉结合,再

用近紫外的芯片激发,制备出高性能的白光 LED,显色指数为 93,色温为 3 295 K,可应用于暖白光 LED。

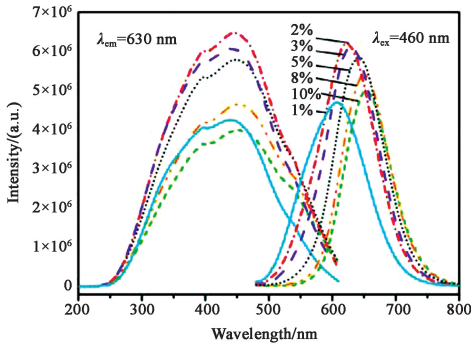


图 5 不同 Eu 掺杂浓度的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发($\lambda_{\text{em}} = 630 \text{ nm}$)与发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 303 \text{ nm}$)^[65]

Fig.5 Excitation($\lambda_{\text{em}} = 630 \text{ nm}$) and emission ($\lambda_{\text{ex}} = 303 \text{ nm}$) spectra of $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ phosphors with various Eu concentrations

先前 $\text{Li}^{[66]}$ 等报道了 Eu^{2+} 掺杂 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的荧光体中,当 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 时,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,发射光谱峰位 620 nm 红移到了 643 nm。这是因为 Ca^{2+} 半径小于 Sr^{2+} 的半径,当 Ca^{2+} 部分取代 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 中的 Sr^{2+} 后,基体晶格收缩,键强减弱,晶格常数减小,引起 Eu^{2+} 所在的晶体场的强度增大, Eu^{2+} 的 5d-4f 能级劈裂减小,从而导致发射光谱红移。最近,刘泉林等^[67] 报道了利用 $(\text{LiSi})^{5+}$ 共取代 (cosubstitution) $(\text{CaAl})^{5+}$ 制备了 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{N}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 发光材料,发射波长可以在 663~738 nm 进行有效地调控,并把取代和部分取代的过程分成了 3 个不同阶段,研究了不同取代下的晶体结构与 Eu^{2+} 离子晶体环境之间的关系。

先前研究取代应该都属于同等价电荷的取代。近来更多的人关注非金属离子的“掺杂”(引

表 2 氮氧化物荧光粉的种类
Tab.2 Types of oxynitride phosphor

颜色	荧光粉	激发波长/nm	发射波长/nm	参考文献
蓝色	$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{5-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)(\text{JEM} : \text{Ce}^{3+})$	405	460~500	(44)
	$\text{SrSi}_5\text{AlO}_2\text{N}_7 : \text{Eu}^{2+}$	305	475	(45)
	$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$	305	480	(45)
	$\text{LaSi}_3\text{N}_5 : \text{Ce}^{3+}$	355	464~475	(29)
	$\text{AlN} : \text{Eu}^{2+}$	280~380	465	(46)
	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2 : \text{Ce}^{3+}$	365	470	(47)
	$\text{BaP}_2\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$	400	460	(48)
绿色	$\text{M-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Yb}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y}$)	303	535	(49), (50)
	$\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	300, 445	550	(51)
	Y-AlON	380	560	(52)
	$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$	310	490	(53)
	$\text{MSiN}_2 : \text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)	270~450	540	(54)
	$\text{SrP}_2\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$	295, 330, 399	534	(55)
		365	529	(48)
黄色	$\text{CaAlSiN}_3 : \text{Ce}^{3+}$	460	580	(56)
	$\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$	450	90	(16)
	$\text{Li-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$	450	563~586	(58)
	$\text{Y-}\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$	450	610	(30)
	$\text{SrAlSi}_4\text{N}_7 : \text{Ce}^{3+}$	450	555	(59)
	$\text{Ba}_3\text{P}_5\text{N}_{10}\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$	450	600	(60)
	$\text{Ba}_3\text{P}_5\text{N}_{10}\text{I} : \text{Eu}^{2+}$	490	570	(60)
	$\text{CaP}_2\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$	450	575	(48)

续 表

颜色	荧光粉	激发波长/nm	发射波长/nm	参考文献
红色	$\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$	460	620~680	(62)~(65)
	$\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	460	600~680	(70)
	$\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4] : \text{Eu}^{2+}$	440	650	(71)
	$\alpha\text{-M}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) : Eu^{3+}	340~370	613	(72)

入)。如刘如熹的课题组^[68]在 $\text{Ca}_{0.99}\text{Al}_{1-4\delta/3-x}\text{Si}_{1+\delta+x}\text{N}_{3-x}\text{C}_x : \text{Eu}^{2+} 0.01$ ($\delta = 0.345$; $x = 0 \sim 0.2$) 体系中利用 $\text{Si}^{4+}/\text{C}^{4-}$ 部分取代 $\text{Al}^{3+}/\text{N}^{3-}$, 提出了外配位层紧缩效应(second-sphere shrinkage effect), 通过非金属碳(C)的引入, 有效地改善了荧光粉的发光效率和热稳定性。这些新的研究更加丰富了该体系材料的种类以及新的研究领域。

目前该类红色荧光粉的研究主要集中在合成方法的简化和通用方面。如改变物理化学稳定性好的原材料替代容易潮解和氧化的 Ca_3N_4 。根据报道可以选用 CaSi 合金^[69]。作为 Ca 源和 Si 源, 其反应条件无需高温高压, 合成条件比较温和。

根据 Li 等^[70], 通过高温固相法成功制备出了 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 红色荧光粉, 原料为高纯的氮化物, 其发射峰随着 Eu^{2+} 浓度及 M 的变化而变化, 但都在 600~680 nm 之间。用 460 nm 的蓝光激发, 随着 Eu^{2+} 浓度的增加, 当 M 为 Ca 时, 主发射峰红移的范围在 605~615 nm 之间, M 为 Sr 时, 发射峰红移范围在 609~680 nm 之间, M 为 Ba 时, 主发射峰的红移发生在 570~680 nm 之间。

近几年, 一些新型的红色荧光粉受到了人们极大的关注。Pust^[71]等制备出了 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4] : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉, 用 440 nm 的光激发, 发出峰值为 650 nm 左右的光。根据 Ding^[72]等人的报道, 用 340 nm 与 370 nm 的光激发 $\alpha\text{-M}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) : Eu^{3+} 荧光粉, 发出峰值为 613 nm 左右的光。

5 结 论

氮(氧)化物荧光粉有着发光效率高、可设计性强、无毒、热稳定性好的优点, 可以成为制备白

光 LED 的优秀材料, 近年来, 很多的课题组投入了极大的精力来研究氮(氧)化物荧光粉, 并且取得了喜人的成就。但我们依然面临的很大的挑战:

(1) 氮化物和氮氧化物中碱土金属的取代方面的研究很多, 但是对于含有不同非金属成份的氮(氧)化物新基质的研究却不多。例如, 含硼(B)和磷(P)的氮化物基质的发光材料, 虽然已有相关的报道, 但是总体来说, 这方面的研究依旧欠缺。

(2) 以上报导的氮(氧)化物发光材料的多数研究都集中在实验研究方面, 利用第一性原理计算不同稀土掺杂、不同基质成份取代时候的晶体场变化等方面理论分析比较少^[73-74]。因此在金属位和氧(或者氮)进行置换/取代改性, 模拟层间隙和晶格间隙中引入非金属离子时的稀土离子(主要是 Eu^{2+} 和 Ce^{3+}) 所处晶格的晶格结构, 能带结构、能态密度和光学特性等计算方面研究值得大家关注。

(3) 目前单一基质白光发射荧光粉的发射普遍存在红色发射成分缺乏或不足、显色指数不高等问题, 需要将不同颜色的荧光粉结合, 再用蓝光或者紫外光激发才能获得发光性能好的白光 LED 器件, 但不同的荧光粉结合会导致白光 LED 器件的稳定性下降, 对于这些问题还需要进行更深入的探究。

白光 LED 用单基质氮化物和氮氧化物荧光粉研究还处于攻坚克难的阶段, 提出更多的稀土发光材料, 建立更多的理论模型, 开发出更多不同种类的荧光粉, 促进国内 LED 荧光粉产业的技术进步、开发实力和科技竞争力, 突破国外专利的垄断和封锁, 推进室内用白光 LED 技术进步及发展, 均需要研究人员做进一步深入、系统的研究。

参 考 文 献:

- [1] 孙晓园,王玉晓,祁金刚,等. $M_2Eu_xLn_{1-x}AlO_5$ ($M=Ca, Sr, Ba, Ln=La, Gd, Lu$) 红色荧光粉发光性质的研究[J]. 发光学报, 2016, 37(2): 138-143.
SUN X Y, WANG Y X, QI J G, *et al.* Photoluminescence properties of $M_2Eu_xLn_{1-x}AlO_5$ ($M=Ca, Sr, Ba, Ln=La, Gd, Lu$) red phosphor [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(2): 138-143. (in Chinese)
- [2] 肖华,吕毅军,徐云鑫,等.传统白光 LED 与远程荧光粉白光 LED 的发光性能比较[J]. 发光学报, 2014, 35(1): 66-72.
XIAO H, LÜ Y J, XU Y X, *et al.* The difference of luminous performance between traditional phosphor packaging LED and remote phosphor LED [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(1): 66-72. (in Chinese)
- [3] 罗洋,江建青,侯得健,等.共沉淀法制备暖白光 LED 用 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 红色荧光粉及其发光性能研究[J]. 发光学报, 2015, 36(12): 1402-1408.
LUO Y, JIANG J Q, HOU D J, *et al.* Co-precipitation synthesis and luminescence properties of $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ Red phosphors for warm white light emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(12): 1402-1408. (in Chinese)
- [4] 黄波,童玉珍,李成明,等.基于荧光玻璃的高效 LED 白光技术[J]. 发光学报, 2016, 37(6): 637-643.
HUANG B, TONG Y Z, LI C M, *et al.* High-efficiency technology of LED white light based on phosphor glass [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(6): 637-643. (in Chinese)
- [5] 叶信宇,罗洋,刘松彬,等. $LiGd(W_yMo_{1-y})_2O_{8-x/2}F_x:Eu^{3+}$ 红色荧光粉的制备和发光特性[J]. 发光学报, 2016, 37(10): 1203-1212.
YE X Y, LUO Y, LIU S B, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $LiGd(W_yMo_{1-y})_2O_{8-x/2}F_x:Eu^{3+}$ Red phosphors [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(10): 1203-1212. (in Chinese)
- [6] 孙晓园,张家骅,张霞,等.新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉[J]. 发光学报, 2005, 26(3): 404-406.
SUN X Y, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.* A single white phosphor suitable for near ultraviolet excitation applied to new generation white LED lighting [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(3): 404-406. (in Chinese)
- [7] 谢飞燕,董志月,刁贵强,等.一种新型的白光 LED 用绿色荧光粉 $Ca_8MgLu(PO_4)_7:Tb^{3+}$ [J]. 发光学报, 2015, 36(10): 1132-1136.
XIE F Y, DONG Z Y, DIAO G Q, *et al.* A novel green phosphor $Ca_8MgLu(PO_4)_7:Tb^{3+}$ for near ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(10): 1132-1136. (in Chinese)
- [8] 吴疆,张萍,蒋春东,等.橙红色荧光粉 $Ca_3Y_2Si_3O_{12}:Sm^{3+}$ 的制备及发光特性[J]. 发光学报, 2014, 35(7): 772-776.
WU J, ZHANG P, JIANG C D, *et al.* Preparation and luminescence properties of reddish-orange phosphors $Ca_3Y_2Si_3O_{12}:Sm^{3+}$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(7): 772-776. (in Chinese)
- [9] 李慧娟,邵起越,董岩,等.白光 LED 用 $YAG:Ce^{3+}$ 荧光粉的温度猝灭性质[J]. 发光学报, 2008, 29(6): 984-988.
LI H J, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* The thermal quenching of $YAG:Ce^{3+}$ phosphors for White LED application [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(6): 984-988. (in Chinese)
- [10] 孔丽,甘树才,洪广言,等. Pr^{3+} 或 Sm^{3+} 掺杂 $YAG:Ce^{3+}$ 的发光特性及其荧光寿命[J]. 发光学报, 2007, 28(3): 393-396.
KONG L, GAN S C, HONG G Y, *et al.* Luminescence properties of $YAG:Ce^{3+}$ Co-doped with Pr^{3+} or Sm^{3+} [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2007, 28(3): 393-396. (in Chinese)
- [11] 马林,胡建国,万国江,等. $YAG:Ce$ 发光材料合成的助熔剂研究[J]. 发光学报, 2006, 27(3): 348-352.
MA L, HU J G, WAN G J, *et al.* Effect of Flux on $YAG:Ce$ phosphors prepared by solid-state reactions [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2006, 27(3): 348-352. (in Chinese)
- [12] XIE R J, HINTZEN H T. Optical properties of (oxy)nitride materials: a review [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96 (3): 665-687.
- [13] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—a review [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, 8(7/8): 588-600.

- [14] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Photoluminescence properties of rare earth doped α - Si_3N_4 [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(7): 1147-1153.
- [15] YIN L J, XU X, YU W, *et al.* Synthesis of Eu^{2+} -Doped AlN phosphors by carbothermal reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1702-1707.
- [16] XIE R J, HIROSAKI N, SAKUMA K, *et al.* Eu^{2+} -doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(26): 5404-5406.
- [17] LI Y Q, VAN STEEN J E J, VAN KREVEL J W H, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 273-279.
- [18] VAN KREVEL J W H, VAN RUTTEN J W T, MANDAL H, *et al.* Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α -sialon materials [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 165(1): 19-24.
- [19] XIE R J, MITOMO M, UHEDA K, *et al.* Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth (R=Eu, Tb, and Pr)-codoped α -sialon ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(5): 1229-1234.
- [20] SCHLIEPER D C T, MILIUS W, SCHNICK W. Nitrido-silicate. II[1]. Hochtemperatur-synthesen und kristallstrukturen von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1995, 621(8): 1380-1384.
- [21] PIAO X Q, HORIKAWA T, HANZAWA H, *et al.* Characterization and luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} phosphor for white light-emitting-diode illumination [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16): 161908.
- [22] VAN KREVEL J W H, HINTZEN H T, METSELAAR R, *et al.* Long wavelength Ce^{3+} emission in Y - Si - O - N materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 268(1/2): 272-277.
- [23] YANG H C, LI C Y, PANG R, *et al.* Blue-to-orange tunable luminescence from europium doped yttrium-silicon-oxide-nitride phosphors [J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(9): 3444-3447.
- [24] LI J W, WATANABE T, SAKAMOTO N, *et al.* Synthesis of a multinary nitride, Eu-doped CaAlSiN_3 , from alloy at low temperatures [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(6): 2095-2105.
- [25] ZEUNER M, SCHMIDT P J, SCHNICK W. One-pot synthesis of single-source precursors for nanocrystalline LED phosphors $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} (M=Sr, Ba) [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(12): 2467-2473.
- [26] HIROSAKI N, XIE R J, KIMOTO K, *et al.* Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(21): 211905.
- [27] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN_3 : Eu^{2+} , for white light-emitting diodes [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(4): H22-H25.
- [28] HÖPPE H A, STADLER F, OECKLER O, *et al.* $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2]$ —a novel layer silicate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(41): 5540-5542.
- [29] SUEHIRO T, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Blue-emitting LaSi_3N_5 : Ce^{3+} fine powder phosphor for UV-converting white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(5): 051903.
- [30] SUEHIRO T, ONUMA H, HIROSAKI N, *et al.* Powder synthesis of Y- α -SiAlON and its potential as a phosphor host [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(2): 1337-1342.
- [31] CHEN L, XUE S C, CHEN X L, *et al.* Formation of the amorphous phase in the carbothermal reduction and nitridation route to $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} ; a new understanding of the catalytic effect of carbon in the synthesis of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} for white LEDs [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(83): 44317-44321.
- [32] YURDAKUL H, CEYLANTEKIN R, TURAN S. A novel approach on the synthesis of β -SiAlON: Eu^{2+} phosphors from kaolin through carbothermal reduction and nitridation (CRN) route [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2014, 113(4): 214-222.
- [33] WANG Q, GE Y Y, CHEN Y, *et al.* SHS of Eu^{2+} -doped β -SiAlON phosphors: Impacts of N_2 pressure and Si particle size [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4456-4461.
- [34] CHUNG S L, HUANG S C. Synthesis of CaAlSiN_3 : Eu^{2+} phosphor via the self-propagating high temperature synthesis method and its optical properties [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 904: 33-35.

- [35] SOHN K S, KWAK J H, JUNG Y S, *et al.* Luminescence of $\text{Sr}_2\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$: Eu^{2+} phosphors prepared by spark plasma sintering [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(2): J58-J61.
- [36] SHI Z Q, YANG W L, BAI S J, *et al.* Preparation of Eu^{2+} -doped AlN phosphors by plasma activated sintering [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(6): 2051-2054.
- [37] SONG X F, FU R L, AGATHOPOULOS S, *et al.* Luminescence and energy-transfer mechanism in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Ce^{3+} , Eu^{2+} phosphors for white LEDs [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(2): J34-J38.
- [38] 贺香红, 周健, 连宁, 等. 白光 LED 用新型红色荧光粉的组成与发光性能的关系 [J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(4): 741-750.
- HE X H, ZHOU J, LIAN N, *et al.* Dependence of photoluminescence performance on composition of novel red-emitting phosphors for white LEDs application [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(4): 741-750. (in Chinese)
- [39] 赵昉冉, 傅仁利, 宋秀峰, 等. 白光 LED 用硅基氮(氧)化物荧光转换材料的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 965-972.
- ZHAO X R, FU R L, SONG X F, *et al.* Research progress in silicon-based (oxy) Nitride phosphors for White LED [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(5): 965-972. (in Chinese)
- [40] 耿秀娟, 陈永杰, 田彦文, 等. 白光 LED 用新型硅基氮化物红色荧光粉研究进展 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(11): 15-17.
- GENG X J, CHEN Y J, TIAN Y W, *et al.* Progress on silicon nitride red emitting phosphor used for white-LED [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(11): 15-17. (in Chinese)
- [41] VAN KREVEL J W H, VAN RUTTEN J W T, MANDAL H, *et al.* Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α -sialon materials [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 165(1): 19-24.
- [42] XIE R J, HIROSAKI N, SAKUMA K, *et al.* Eu^{2+} -doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(26): 5404-5406.
- [43] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Photoluminescence of cerium-doped α -SiAlON materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(7): 1368-1370.
- [44] TAKAHASHI K, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Luminescence properties of blue $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ ($z \sim 1$) oxynitride phosphors and their application in white light-emitting diode [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(9): 091923.
- [45] XIE R J, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Fluorescence of Eu^{2+} in strontium oxonitridoaluminosilicates (SiAlONS) [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005, 113(7): 462-465.
- [46] HIROSAKI N, XIE R J, INOUE K, *et al.* Blue-emitting AlN: Eu^{2+} nitride phosphor for field emission displays [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(6): 061101.
- [47] WANG X M, WANG C H, WU M M, *et al.* O/N ordering in the structure of $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$ and the luminescence properties of the Ce^{3+} doped material [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8): 3388.
- [48] PUCHER F J, MARCHUK A, SCHMIDT P J, *et al.* Luminescent nitridophosphates CaP_2N_4 : Eu^{2+} , SrP_2N_4 : Eu^{2+} , BaP_2N_4 : Eu^{2+} , and $\text{BaSr}_2\text{P}_6\text{N}_{12}$: Eu^{2+} [J]. *Chemistry*, 2015, 21(17): 6443-6448.
- [49] YAMADA S, EMOTO H, IBUKIYAMA M, *et al.* Properties of SiAlON powder phosphors for white LEDs [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(7): 1355-1358.
- [50] 张学杰, 刘如熹. 广色域背光源用绿色荧光粉 β -SiAlON: Eu^{2+} 的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2016, 34(6): 667-674.
- ZHANG X J, LIU R S. Recent progress of green phosphor β -SiAlON: Eu^{2+} used for wide-color gamut displays [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2016, 34(6): 667-674. (in Chinese)
- [51] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Strong green emission from α -SiAlON activated by divalent ytterbium under blue light irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(19): 9490-9494.
- [52] LI Y Q, DELSING A C A, DE WITH G, *et al.* Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): a promising class of novel LED conversion phosphors [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(12): 3242-3248.
- [53] YIN L J, XU X, HAO L Y, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Eu^{2+} - Mg^{2+} co-doped γ -AlON phosphors

- [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(17): 1511-1513.
- [54] YANG X F, SONG H L, YANG L X, *et al.* Reaction mechanism of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} phosphor prepared by a direct silicon nitridation method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(1): 164-171.
- [55] DUAN C J, WANG X J, OTTEN W M, *et al.* Preparation, electronic structure, and photoluminescence properties of Eu^{2+} - and $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^{+}$ -activated alkaline earth silicon Nitride MSiN_2 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(4): 1597-1605.
- [56] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Yellow-orange-emitting CaAlSiN_3 : Ce^{3+} phosphor: Structure, photoluminescence, and application in white LEDs [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6704-6714.
- [57] WAN J Q, LIU Q, LIU G H, *et al.* $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ carbidonitride green-yellow phosphors: Novel synthesis, photoluminescence properties, and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(24): 6061-6070.
- [58] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Wavelength-tunable and thermally stable $\text{Li}-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ oxynitride phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(24): 241103.
- [59] ZHANG L L, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.* New yellow-emitting nitride phosphor $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$: Ce^{3+} and important role of excessive AlN in material synthesis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 12839-12846.
- [60] MARCHUK A, WENDL S, IMAMOVIC N, *et al.* Nontypical luminescence properties and structural relation of $\text{Ba}_3\text{P}_5\text{N}_{10}\text{X}:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$): Nitridophosphate halides with zeolite-like structure [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(18): 6432-6441.
- [61] KIM H S, MACHIDA K I, HORIKAWA T, *et al.* Luminescence properties of CaAlSiN_3 : Eu^{2+} phosphor prepared by direct-nitriding method using fine metal hydride powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633: 97-103.
- [62] 林海凤,王海波,张瑞西,等.白光LED用氮化物及氮氧化物红色荧光粉的研究现状[J].材料导报,2010,24(21): 10-13.
- LIN H F, WANG H B, ZHANG R X, *et al.* Present research situation of the nitride and oxynitride red phosphors for white-LED [J]. *Materials Review*, 2010, 24(21): 10-13. (in Chinese)
- [63] LI J F, ZHANG H R, WANG P, *et al.* Luminescence properties of high-quality $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} phosphor: CaH_2 -raw material [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, 2(9): R165-R168.
- [64] PIAO X Q, MACHIDA K I, HORIKAWA T, *et al.* Preparation of CaAlSiN_3 : Eu^{2+} phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4592-4599.
- [65] LI S X, PENG X, LIU X J, *et al.* Photoluminescence of CaAlSiN_3 : Eu^{2+} -based fine red-emitting phosphors synthesized by carbothermal reduction and nitridation method [J]. *Optical Materials*, 2014, 38: 242-247.
- [66] LI Y Q, DE WITH G, HINTZEN H T. The effect of replacement of Sr by Ca on the structural and luminescence properties of the red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} LED conversion phosphor [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(3): 515-524.
- [67] WANG T, XIANG Q C, XIA Z G, *et al.* Evolution of structure and photoluminescence by cation cosubstitution in Eu^{2+} -doped $(\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{N}_3$ solid solutions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(6): 2929-2933.
- [68] HUANG W Y, YOSHIMURA F, UEDA K, *et al.* Domination of second-sphere shrinkage effect to improve photoluminescence of red nitride phosphors [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(24): 12822-12831.
- [69] 刘文全,朝克夫,武文杰,等. CaAlSiN_3 : Eu^{2+} 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能[J].物理学报,2016,65(20):207801.
- LIU W Q, CHAO K F, WU W J, *et al.* CaAlSiN_3 : Eu^{2+} red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(20): 207801. (in Chinese)
- [70] LI Y Q, VAN STEEN J E J, VAN KREVEL J W H, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 273-279.
- [71] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.* Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]$: Eu^{2+} as a next-generation

- LED-phosphor material [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 891-896.
- [72] DING J Y, WU Q S, LI Y Y, *et al.* $\alpha\text{M}_3\text{B}_2\text{N}_4$ (M=Ca, Sr): Eu^{3+} : A nitride-based red phosphor with a sharp emission line and broad excitation band used for WLED [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(18): 10102-10111.
- [73] PONCÉ S, JIA Y C, GIANTOMASSI M, *et al.* Understanding thermal quenching of photoluminescence in oxynitride phosphors from first principles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(7): 4040-4047.
- [74] JANG S, IM J, BANG B K, *et al.* First-principles calculation of metal-doped CaAlSiN_3 : Material design for new phosphors [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49): 39319-39323.

作者简介:武文杰(1992—),男,山西忻州人,硕士研究生在读,2015 年获得学士学位,现在为内蒙古师范大学在读硕士研究生。E-mail:786278714@qq.com

朝克夫(1979—),男,内蒙古锡林郭勒人,博士,副教授,主要从事的研究方向为发光量子点材料的合成制备以及应用,稀土掺杂发光材料的合成与特性研究,纳米复合材料的合成与性质研究以及白光 LED 封装应用研究。E-mail:phyerick@imnu.edu.cn