

液相混合辅助低温制备 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉

张梦菲,刘凡,张阳,陈杰,王耐艳

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

摘要: 采用液氨介质溶解原料金属 Ca、Eu 形成金属-氨溶液,原料非晶硅悬浮于溶液中,通过液氨挥发使金属-氨溶液产生过饱和,并以金属酰胺形式沉析在非晶硅表面,将这种液相混合处理的原料在常压 1100 °C 保温 6 h 合成 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。采用 XRD、SEM 和 PL 光谱仪分别表征了产物的晶体结构、微观颗粒形貌以及发光性能。结果表明:这种液相混合降低了荧光粉合成温度,在常压下 1100 °C 保温 6 h 合成了结晶良好的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉;合成的荧光粉颗粒呈类球形且分散性较好;合成的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉激发峰为 467 nm,发射峰位于 580 nm。

关键词: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉;非晶硅;液相混合;激发光谱;发射光谱

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)04-0554-05 **引用页码:** 070207

0 引言

具有优越热稳定性的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,因其基质中的 Si-N 晶场与稀土激活离子相互作用,使稀土激活离子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁能在可见光光谱区范围内具有强的吸收和长波长发射的特性,是高显色指数、低色温 LED 用红色荧光粉的关键材料^[1-2]。

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉优越发光性能的发挥,主要受原料选择、混合工艺以及合成化学等因素影响。在原料选择方面,Schlieper 等^[3]以金属 Ca 和 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 为原料在 1500 °C 保温 30 h 后首次制得了 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 材料。但是 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 的不稳定性影响了它的保存和使用,部分学者以较稳定的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 代替 $\text{Si}(\text{NH})_2$,以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 Ca_3N_2 、 Eu_2O_3 或 EuN_x 为原料^[4-9],在 0.2~10.0 MPa 下 1300~1700 °C 保温 3~12 h 直接固态混合氮化得到 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 材料。由于 Si_3N_4 具有很强的共价键,反应活性差,扩散系数低,因此需要比较高的合成温度(1500~2000 °C)。但是 Si_3N_4 在常压下大约 1830 °C 将产生分解挥发,因此在高温合成时还需填充高压氮气以

抑制其分解,这种苛刻的合成条件极大地提高了材料制备的难度,寻求易于保存并有适当活性的原料将对后期的合成产生重要作用。

其次固态原料直接氮化反应,因其颗粒大,颗粒之间接触面小,混合不均匀等问题也导致了反应需要高温高压,一些学者开始关注通过改变混合工艺来缓和合成条件。Chen 等^[10]以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 为初始材料,先将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶于乙醇形成稳定溶液,再将 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 分散于该溶液中进行球磨,得到的混合物在 1200 °C 煅烧 12 h,生成了 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。虽然这种以乙醇为介质的液相混合,改善了混合的均匀性,增大了原料之间的接触面积,缩短了各种原料之间的接触距离,最终降低了合成温度,但 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的使用将造成 O 原子污染,导致杂相的生成,最终影响荧光粉的发光性能。Zeuner 等^[11]以 $\text{M}(\text{NH})_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 和纳米晶体硅为原料,在超临界氨中混合并反应,通过原位热分析证实,反应物在 920 °C 左右开始形成 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$)。这一氮化温度与通常的氮化合成温度(1300 °C 以上)

相比,有了明显的降低,但是此反应需要在 30 MPa 压力下保持 5 d,对设备要求严苛,提高了合成的难度,因此还需要进行进一步研究以缓和合成条件。

因此选择比 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 稳定比 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 活泼的硅源、合适的混合工艺对烧结过程简化以及发光性能优异的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉制备具有意义。

本文以活性非晶硅代替 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为硅源,液氨介质溶解金属成溶液,非晶硅悬浮于溶液中,溶剂常压缓慢挥发溶液逐渐形成过饱和,溶解其中的溶质金属离子以金属酰胺的形式沉析在悬浮于溶液中非晶硅表面,达到均匀混合,并尝试常压较低温度一步氮化合成 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。

1 实验

1.1 实验原料

本实验使用的主要原料有:氮气(99.99%,杭州电化集团气体有限公司)、钙(AR,上海晶纯生化科技股份有限公司)、铕(AR,上海晶纯生化科技股份有限公司)以及自制非晶硅(50 nm)。

1.2 实验过程

在真空手套箱中氮气气氛下,按 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉各组分的摩尔比例分别称取钙和非晶硅,再按钙含量的 2 mol% 称量金属铕。首先将铕和钙溶解于液氨中,搅拌使铕和钙完全溶解成氨合金属溶液,然后将氨合金属溶液缓慢倒入盛有非晶硅的烧杯中使非晶硅悬浮,搅拌悬浮液使溶剂液氨挥发,并使非晶硅和氨合金属最大限度地结合,从而使金属酰胺离子均匀沉析到非晶硅表面,得到均匀混合的反应物体系。

实验首先用 TGA 测定该体系的反应特性,然后把反应物放入氮气保护的常压合成炉,经 1100 °C 一步氮化 6 h 得到合成产物,并对产物进行晶体结构、微观颗粒形貌和发光性能分析。

1.3 材料性能表征

TGA 分析:称取毫克级干燥样品,采用 449F3 型 TGA-DSC 分析仪(德国 Netzsch 公司)对样品进行热重分析。实验在氮气气氛中进行,温度范围:30 ~ 1200 °C,升温速率:20 °C/min, N_2 流速:20 ml/min, N_2 纯度:99.99%。

产物物相、晶型分析:采用 X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD, Thermo ARI 公司),表征样品结构,详细参数如下: $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406$ nm,扫描方式: $\theta \sim 2\theta$,工作电压:40 kV,工作电流:40 mA,扫描速率:0.02°/s,扫描范围:10°~90°。

微观颗粒形貌分析:采用 VLTRA-55 型场发射扫描电镜(FE-SEM,德国 Zeiss 公司)观察颗粒形貌并拍照,其工作电压为 3 kV。

产物激发与发光光谱分析:采用 F 4600 型荧光分光光度计(PL,日本 Hitachi 公司)进行合成产物的发光性能分析。采用荧光测试模式测量,用 150 w 氙灯作为光源,测试光谱范围为 200~900 nm,测试波长分辨率为 1.0 nm。

2 结果分析和讨论

2.1 热分析

图 1 为非晶硅、金属钙和铕经液氨处理后反应物体系质量随温度变化的 TGA 图,图 1 表明随着温度的上升,反应物体系首先产生失重现象,到 600 °C 左右失重趋于稳定,总体失重大约为 12 % 左右。

随着温度继续上升到 900 °C 附近,反应物体系开始出现增重,说明反应体系开始氮化,这一湿度明显低于前述其他文献中高温固相反应法氮化合成温度(1300 °C 以上)。氮化温度的降低可以归结为以下几点原因:a)非晶硅尺寸小,无定型的结构特点有利于钙原子的扩散,从而降低了反应温度;b)以液氨为介质的软环境为原料的扩散反应提供了有利条件,将扩散途径降低到原子级,进一步降低了反应所需的温度。当温度上升到 1100~1200 °C 时增重趋势较强。

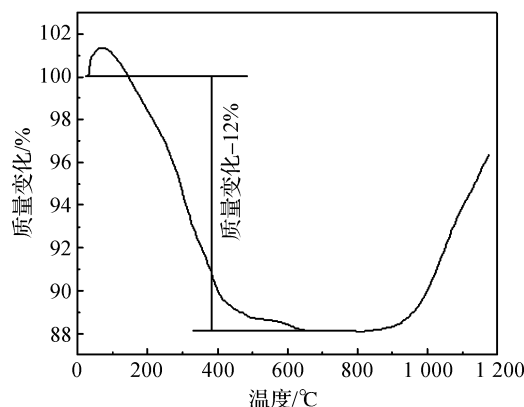


图1 反应物体系的 TGA 曲线

非晶硅、金属钙和铕经液氨处理的反应物体系,在 N_2 环境中温度上升到 900 °C 后体系出现增重的原因是,在温度上升到 900 °C 后,非晶硅、金属钙和铕反应物体系与 N_2 发生反应生成氮化物。说明该反应体系的氮化温度与其他文献中提到的氮化温度相比有了明显的降低,也即液相混合能降低荧光粉的合成温度。

2.2 晶体结构

经液氨处理的非晶硅、金属钙和铈反应物体系在 N_2 环境中 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下, 氮化 6 h 得到样品的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出样品衍射峰形尖锐, 结晶性好, 结晶峰位分别位于 $\theta = 13.489^\circ, 17.672^\circ, 18.777^\circ, 20.369^\circ, 27.681^\circ$ 。产物衍射图谱中五强峰的位置与 $Ca_2Si_5N_8$ 的标准衍射图谱(JCPDS82-2489)相对应, 说明非晶硅、金属钙和铈反应物体系经过液氨溶解、液相混合后在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、氮气气氛中反应 6 h 获得了 $Ca_2Si_5N_8$ 晶体, 合成的物质与 $Ca_2Si_5N_8$ 一样属于单斜晶系。从图 2 中可以看出 $\theta = 13.489^\circ$ 处的峰与标准物质相比强度明显增强成为最强峰, 而标准物质的主强峰强度都削弱了, 故合成的物质具有各向异性, 在 (400) 晶向上择优取向生长。峰位一致略向高角度方向偏移, 为分析偏移原因, 由单斜晶体的晶面间距计算公式, 如下:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (1)$$

其中: d 为晶面间距, nm; a, b, c 为晶胞参数, nm; h, k, l 为晶面指数; β 为 a 轴与 c 轴之间的夹角, $^\circ$ 。

根据式(1)可以计算图 2 中样品的三强峰 $\theta_1 = 13.489^\circ, \theta_2 = 20.369^\circ, \theta_3 = 27.681^\circ$ 对应的晶面间距, 可得: $d_{400} = 0.332532\text{ nm}, d_{800} = 0.166266\text{ nm}, d_{421} = 0.22098\text{ nm}$ 。为计算反应后的晶胞参数及晶胞体积, 取第四强峰 $\theta_4 = 17.639^\circ$, 其对应的晶面方向为 (-511) 。根据 Bragg 方程:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

其中: n 为衍射级数, 通常取 $n=1$; λ 为 X 射线波长, nm; d 为晶面间距, nm; θ 为入射束与反射面的夹角, $^\circ$ 。

联立方程式(1)、式(2)可得反应产物的晶胞参数, 结果见表 1。

表 1 反应产物的晶胞参数

$\theta/^\circ$	h	k	l	d/nm	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/^\circ$	V/nm^3
13.489	4	0	0	0.3302					
17.639	-5	1	1	0.2542	1.4317	0.5632	0.9664	112.70	0.7189
20.369	-4	2	1	0.2213					
标准物质的晶胞参数					1.4352	0.5610	0.9689	112.06	0.7230

注: 表中的 h, k, l 为晶面指数; d 为晶面间距; a, b, c 为晶胞参数; β 为 a 轴与 c 轴之间的夹角; V 为晶胞体积。

由表 1 可以看出合成的荧光粉晶胞参数在 a, c 轴方向上收缩, 在 b 轴方向上膨胀, 晶面夹角也略有增大, 最终反应产物的晶胞体积比标准物质的晶胞体积小, 晶格发生了收缩, 这是因为 Eu 取代了部分 Ca 的位置, Eu 的电负性比 Ca 的强, 离子键特性 $Ca-N$ 被置换成共价键特性较强的 $Eu-N$, 共顶点配位 SiN_4 四面体产生旋转引起 a 轴、 c 轴方向收缩, b 轴方向膨胀。这也能证明有 Eu 取代了 Ca 的位置进入了晶格。

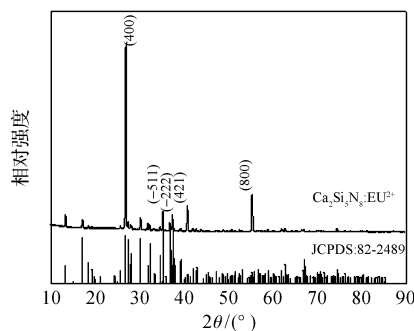


图 2 产物的 XRD 图谱与 $Ca_2Si_5N_8$ 标准卡片 82-2489

2.3 晶体形貌分析

图 3 是产物的 SEM 照片, 从图 3 中可以看出产物基本呈类球形, 由于作为硅源的非晶硅是球形的, 所以当非晶硅表面均匀沉析了金属酰胺离子后进行

烧结, 产物会保留球形的形状。产物中还有部分颗粒呈椭圆形, 这与图 2 表现的各向异性相符, 晶体在某一方向择优取向生长。颗粒边缘光滑圆润, 没有尖锐的棱角, 说明产物是由一定温度反应形成的, 而不是颗粒之间简单地粘连形成。椭圆形颗粒在长边方向的尺寸可达 $1\text{ }\mu\text{m}$, 短边方向的尺寸可达 500 nm , 粒径分布较均匀, 有少部分的颗粒粘连在一起, 说明在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 晶体已经形核并长大成形。与其他高温固相合成的 $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 荧光粉^[7] 相比, 本实验制备的荧光粉具有较小的颗粒尺寸、较小的颗粒尺寸和较好的分散性, 更有利于荧光粉的后期涂覆。照片中的其他不规则形状可能是由于煅烧结束后快速冷却, 大颗粒产物发生断裂形成的。

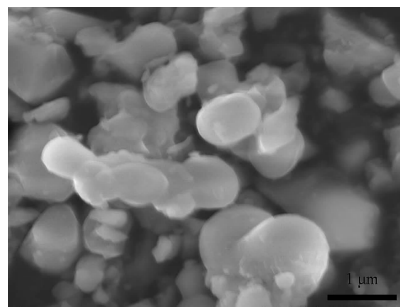


图 3 产物的 SEM 照片

2.4 PL 谱性能分析

图4、图5分别为经液氨处理的非晶硅、金属钙和铕反应物体系在常压 N_2 环境中 1100°C 温度氮化6 h后得到产物的激发光谱和发光光谱。激发光谱检测波长为600 nm时,产物的激发峰有5个,分别位于398、450、467、481、492 nm,其中398、467 nm激发较强,在450~481 nm范围内激发集中。 Eu^{2+} 具有特殊的4f电子组态能级、4f5d能级以及电荷迁移带结构,使其激发和发射光谱表现出从近紫外到蓝光谱区较宽范围内丰富的发光特性^[11]。 Eu^{2+} 的4f电子在7个4f轨道之间任意排布,从而产生很多光谱项和电子能级。由于5d轨道裸露于外层,易受外部晶体场的影响,发生能级劈裂,能级能量中心下降,因此4f电子很容易被激发跃迁到5d轨道。相关文献报道:在具有未充满的13个稀土离子(从 Ce^{3+} 到 Yb^{3+} 的组态 $4f^n$ ($n=1\sim 13$)中共有1639个能级,不同能级之间可能产生的跃迁数高达192177个。 Eu^{2+} 的 $4f^7\rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁能被发射近紫外-蓝光的GaInN基质LED有效激发^[7]。

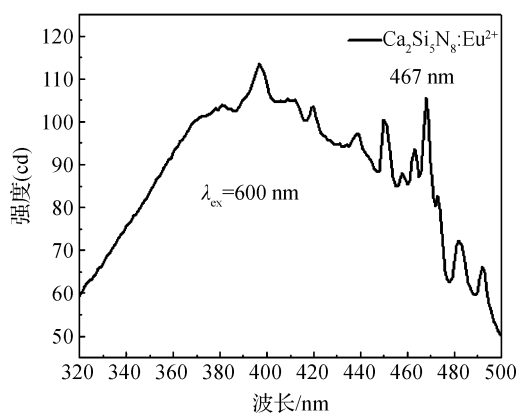


图4 产物的激发光谱

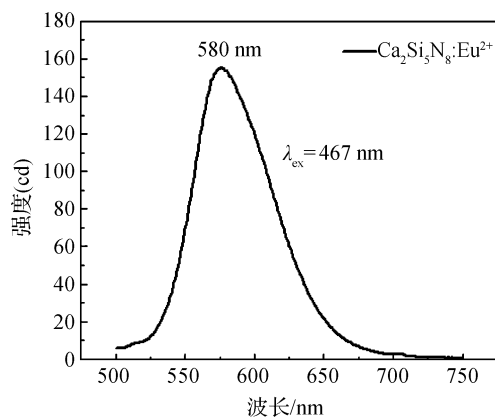


图5 产物的发射光谱

以467 nm为激发波长测试样品的发射光谱,如图5所示,发射主峰为580 nm,峰形宽展,是由 Eu^{2+} 的5d \rightarrow 4f跃迁发射的^[12-13]。发射峰的形状不对称,向红色波长方向出现谱峰加宽,是由2个峰组合形成,也即存在2类发光中心,说明氮化反应后生成样品中的铕离子以 Eu^{2+} 形式存在,最终的氮化产物为 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 。

3 结 论

液氨介质溶解原料金属Ca、Eu形成金属-氨溶液,原料非晶硅悬浮于溶液中,溶剂液氨挥发使金属-氨溶液产生过饱和,并以金属酰胺的形式沉析在非晶硅表面。这种液相混合的原料,在常压 1100°C 保温6 h合成 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,与其他文献报道中高温固相反应法合成温度(1300°C 以上)相比降低了 200°C 以上。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体中含有少量的铕离子,并以 Eu^{2+} 形式存在,具有宽带发射荧光特性,激发峰位于467 nm,发射峰位于580 nm,这与其他方法合成的荧光粉相吻合。液相混合过程降低了 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉氮化温度,使其可以在常压较低温度下氮化合成,缓和了合成条件,合成的产物颗粒较小且分散性较好,改善了传统高温固相反应法制备的荧光粉易团聚的现象,不需要进行后续的研磨粉碎处理,简化了工艺,为 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的合成提供了新的途径^[14]。

参考文献:

- [1] XIE R J, HIROSAKI N, SUEHIRO T, et al. A simple, efficient synthetic route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(23): 5578-5583.
- [2] HU Y S, ZHUANG W D, HE H Q, et al. High temperature stability of Eu^{2+} -activated nitride red phosphors [J]. Journal of Rare Earth, 2014, 32(1): 12-16.
- [3] SCHLIEPER T, SCHNICK W. Nitrido silicates. I. High temperature synthesis and crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ [J]. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1995, 621(6): 1037-1041.
- [4] 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 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ LED conversion phosphor luminescence [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(3): 515-524.
- [5] LI Y Q, STEEN J V, KREVEL J V, et al. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$

- (M = Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 417(1/2): 273-279.
- [6] EECKHOUT K V, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in rare-earth codoped $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ [J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(10): 1140-1143.
- [7] KATE O M, ZHANG Z, DORENBOS P, et al. 4f and 5d energy levels of the divalent and trivalent lanthanide ions in $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 197: 209-217.
- [8] ZHANG H R, DONG H W, LEI B F, et al. Enhanced performance of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ reddish-orange afterglow phosphor by co-doping with Dy^{3+} [J]. Optical Materials, 2014, 36(11): 1846-1849.
- [9] LEI B F, KENICHI M, HORIKAWA T, et al. Reddish-orange long-lasting phosphorescence of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ phosphor [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): J196-J201.
- [10] CHEN C C, XIE E Q. Synthesis and luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based (M=Ca, Sr, Ba) phosphors by a simple nitrate reduction [J]. Science China, 2014, 57(3): 433-436.
- [11] ZEUNER M, SCHMIDT P J, SCHNICK W. One-pot synthesis of single-source precursors for nanocrystalline LED phosphors $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M = Sr, Ba) [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(12): 2467-2473.
- [12] LIU L J, YOU P L, YIN G F, et al. Preparation and photoluminescence properties of the $\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ co-doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ phosphors [J]. Current Applied Physics, 2012, 12(4): 1045-1051.
- [13] HOPPE H A, LUTZ H, MORYS P, et al. Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61(12): 2001-2006.
- [14] BLASSE G. Luminescence of rare earth ions at the end of the century [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 192(1/2): 17-21.

Preparation of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor by Low Temperature Assisted by Liquid Phase Mixing

ZHANG Mengfei, LIU Fan, ZHANG Yang, CHEN Jie, WANG Naiyan

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Metal Ca and Eu were dissolved in liquid ammonia to form a metal amide solution, in which amorphous material was suspended. By the volatilization of ammonia, the metal ammonia solution became supersaturated, and precipitated on the surface of amorphous silicon in the form of metal amide. Such raw material treated with liquid phase could synthesize $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor at atmospheric pressure 1100 °C for 6 h. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Photoluminescence (PL) spectroscopy were used to characterize the crystal structure, morphology and light-emitting properties of the product, respectively. The results show that the liquid phase mixing reduces the synthesis temperature of the phosphor. Finely crystallized $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor is prepared at atmospheric pressure 1100 °C for 6 h. The synthesized phosphor is spherical with good dispersion. Excitation peak of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor is at 467 nm, and the emission peak is at 580 nm.

Key words: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor; amorphous silicon; liquid phase mixing; excitation spectrum; emission spectrum

(责任编辑: 张祖尧)