

硼掺杂对 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响

张 阳,高 尚,王耐艳

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

摘 要:采用氨热法,以金属 Ca、Eu、非晶 Si 以及硼烷氨为原料,液氨为介质均与混合,经 1230 °C 保温 5 h 合成 h-BN 包覆的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉。X 射线衍射(XRD)测试结果表明:是否掺杂硼并没有改变 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体结构,但掺杂硼的产物除存在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 主相外,还包含 BN 相;透射电子显微镜(TEM)分析结果得到:BN 相呈透明状包覆在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 外表面,并与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 相呈共格相界;荧光光谱(PL)测试结果表明:硼掺杂 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光强度提高了约 1.1 倍,发射光谱红移 20 nm,其激发峰在 465 nm,发射峰位于 590 nm,硼掺杂有助于提高 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性能。

关键词: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$;BN;掺杂;发光性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 01-0057-05

0 引 言

稀土发光材料在节能照明、信息显示、光电探测等诸多领域有着广泛的应用^[1]。20 世纪 50 年代末到 21 世纪初,是我国稀土分离技术突破到大力开发白光 LED 用荧光粉的过渡阶段^[1],这期间,我国稀土发光材料获得令人瞩目的发展,并开启了新发光领域跨越式发展的新革命^[1-2]。通过红、绿、蓝三色按照不同的比例组合可以合成白光,而目前稀土三基色荧光粉发光不足主要是因为缺乏红光成分^[2]。因此,研制发光性能优异的红色荧光粉在红光显示和色彩还原等领域起到至关重要的作用。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中的 N^{3-} 在主晶格里具有较强的共价作用,引发晶体场电子云重排效应, $\text{Eu}^{2+} 5d$ 能级劈裂,从而促使 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发射光谱红移; $[\text{SiN}_4]$ 三维网状结构使它具有良好的热稳定性、化学稳定性、热猝灭效应,使 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉能够在近紫外-蓝光范围内有效激发,能很好与 InGaN LED 芯片进行匹配。以上优势使 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉成为研究的热点^[3-5]。

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉虽然发光性能优越,但

是合成条件和原材料的选择较为苛刻,且产物储存过程中容易被氧化,导致荧光粉发光性能不稳定。Wang 等^[3]以 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 和 Li_3N 为原料,在 1300 °C 保温 8 h 获得 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,通过掺杂 Li_3N 增加 N^{3-} 的浓度抑制氧化损伤,改善热稳定性,提高发光性能。Lin 等^[4]以 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 和 Mn_2O_3 为原料,通过 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 共掺杂 1400 °C 保温 6 h 合成 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}、\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉,实现利用 Mn^{2+} 和 Eu^{2+} 之间的能量传递来改善荧光粉的发光性能。但以上实验所用原材料均含有氧元素,导致合成产物不纯。

氮化物荧光粉在大气环境贮存的过程中,因荧光粉表面吸附含氧物影响其发光性能。因此,有些科研工作者开始致力于对荧光粉进行表面包覆处理。Jing 等^[6]以 CaSO_4 、 SrSO_4 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Eu_2O_3 和活性碳为原料,1350 °C 煅烧 2 h 得到 BN 包覆的 $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,发光性能较好,但是所用硼源为氧化物,容易带来 O 污染产生不必要的杂相。而目前,掺杂改性对氮化物荧光粉发光性能的影响很少被研究。

本文采用 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 代替 B_2O_3 作为硼源,制

备 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉,研究硼对 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响。期望通过掺杂改性的方法,提高 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性能,为推动白光 LED 技术发展和应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验原料

氮气(99.99%,杭州电化集团气体有限公司)、铕(AR,上海晶纯生化科技股份有限公司)、钙(AR,上海晶纯生化科技股份有限公司)、硼烷氨(97%,萨恩化学技术(上海)有限公司)以及自制非晶硅(50 nm)。

1.2 实验过程

在充满氮气氛围的真空手套箱内,首先按 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉各个组分的摩尔比例,分别称取自制非晶硅(0.70 g)和金属钙(0.32 g),然后按摩尔比 $\text{Ca}:\text{Eu}=50:1$ 的比例称取稀土铕(0.30 g),并铕、钙以及硼烷氨完全溶解在液氨中,通过缓慢搅拌最终使氨合金以及硼均匀的沉析在非晶硅表面,得到均匀混合物粉末。

将该混合物粉末放入常压氮气氛围的合成炉中,首先以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 630°C 保温 4 h,然后升到 1230°C 保温 5 h,随炉冷却至室温获得 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉。

1.3 材料性能表征

产物物相、晶体结构分析:本实验所采用 X 射线衍射仪型号为美国 Bruker D8。具体参数如下:采用铜靶 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$;工作电压 40 kV;工作电流 40 mA;扫描速度 $5^\circ/\text{min}$;扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

产物激发与发射光谱分析:本实验采用 HORIBA 公司生产的 FluoroMax-4 型 PL 进行 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能分析。测试条件为:光源为 150 W 氙灯,波长分辨率为 1 nm,光谱范围为 400~700 nm。

产物微观颗粒形貌分析:采用 JEM-2100 型透射式电子显微镜(TEM,日本电子),其工作电压为 4 kV。

2 结果分析与讨论

2.1 物相分析

图 1 是未掺杂和掺杂硼合成 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 荧光粉的 XRD 测试图谱,结果表明未掺杂和掺杂硼的样品在同 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 荧光粉(JCPDS: 82-2489)的(400)、(-321)、(021)、(-511)及(-602)处的晶面对应较好,所得产物的主相是 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$,属单斜晶

系。与未掺杂硼相比,掺杂硼在这 5 个晶面上的衍射峰峰形更加尖锐,说明掺杂硼的产物结晶性更好。

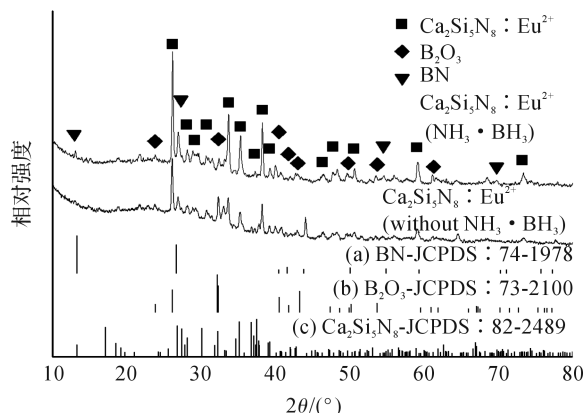


图 1 掺杂和未掺杂硼产物 XRD 图片

掺杂硼的产物在 13.058° 、 13.393° 、 16.720° 、 17.596° 和 19.139° 处衍射峰位略朝高角度推移,利用单斜晶体的晶面计算公式及 Bragg 方程得出产物晶胞参数,具体计算公式如下:

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

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

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

其中: n 为衍射级数,这里 $n=1$; λ 为 X 射线波长,这里 $\lambda=0.15406\text{ nm}$; d 为晶面间距,nm; θ 为入射束与反射面的夹角, $^\circ$ 。取图 1 中掺杂硼和未掺杂硼产物衍射角所对应的晶面(400)、(004)、(020)和(-511),联立方程(1)和(2)可计算出反应产物的晶胞参数,详细结果见表 1。

表 1 显示出未掺杂硼产物的晶胞参数在 x 和 z 轴上收缩,在 y 轴上增大,导致 β 减小,晶胞体积增大,原因是半径较大的 Eu^{2+} 进入产物的晶格取代半径较小的 Ca^{2+} 引起晶胞体积膨胀^[11]。掺杂硼产物的晶胞参数在 x 和 z 轴上增大, y 轴上收缩,引起 x 和 z 之间的夹角 β 稍有增大,而晶胞体积比标准物质的晶胞体积略有缩小,晶格发生收缩,原因是合成过程中部分 B 离子进入到产物的晶格中,取代部分 Si 的位置。根据原子半径匹配原则可知: Si^{4+} (离子半径为 0.0004 nm)大于 B^{3+} (离子半径为 0.00027 nm),B 的电负性比 Si 大,Si-N 键被替换成共价性较高的 B-N 键,这也遵循维加德定律^[5]。B-N 键长减小(y 轴收缩)键能的增大引起 Ca-N(0.266 nm)键长(x 、 z 轴增大)的增大^[7],Ca-N 键长的增大导致两者之间离子性减小,共价性增强,使晶胞参数在 x 、 z 轴上膨胀, y 轴收缩,晶胞体积减小^[8]。

表 1 产物的晶胞参数

| 产物 | $\theta /(^{\circ})$ | h | k | l | d/nm | a/nm | b/nm | c/nm | $\beta /(^{\circ})$ | V/nm^3 |
|---------------|----------------------|-----|-----|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|-----------------|
| 掺 Eu 掺 B | 13.459 | 4 | 0 | 0 | 0.331 | | | | | |
| | 16.238 | 0 | 2 | 0 | 0.276 | | | | | |
| | 17.597 | -5 | 1 | 1 | 0.255 | | | | | |
| 掺 Eu 无 B | 13.394 | 4 | 0 | 0 | 0.333 | | | | | |
| | 15.589 | 0 | 2 | 0 | 0.287 | | | | | |
| | 17.596 | -5 | 1 | 1 | 0.255 | | | | | |
| 掺 Eu 无 B 晶胞参数 | | | | | | 1.426 | 0.573 | 0.964 | 111.100 | 0.735 |
| 掺 Eu 掺 B 晶胞参数 | | | | | | 1.446 | 0.551 | 0.974 | 113.110 | 0.713 |
| 标准晶胞参数 | | | | | | 1.435 | 0.561 | 0.969 | 112.060 | 0.723 |

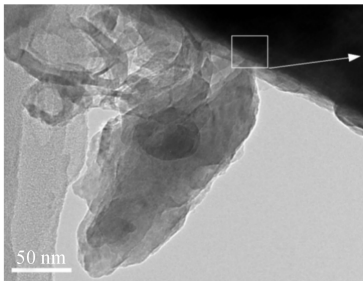
注:表中 h, k, l 为晶面指数; d 为晶面间距; a, b, c 为晶胞参数; β 为 x 轴和 z 轴的夹角; V 为晶胞体积。

从掺杂硼产物的 XRD 图中分析表明:在 6.612° 、 13.313° 、 20.207° 、 24.999° 和 29.660° 处的衍射峰同 BN(JCPDS: 74-1978) 的 (001)、(002)、(003)、(012) 和 (013) 处的晶面对应,在 11.868° 、 13.035° 、 20.223° 、 20.867° 和 26.814° 处的衍射峰和 B_2O_3 (JCPDS: 73-2100) 的 (100)、(011)、(013)、(110) 和 (202) 处的晶面对应,表明产物中包含 BN 和 B_2O_3 两种杂相。

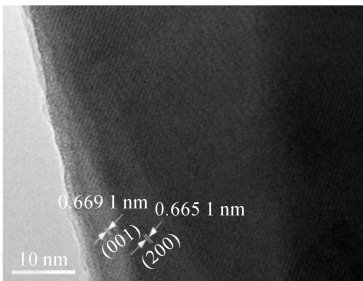
2.2 晶体微观形貌分析

图 2(a) 为掺杂硼样品的 TEM 图片,图 2(b) 为掺杂硼产物的透射高分辨图(HRTEM)(图 2(a) 中白色箭头区域),图 2(c) 是掺杂硼样品 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的表面包覆照片,图 2(d) 掺杂硼产物的电子衍射图(图 2(c) 中白色箭头区域)。图 2(a) 中可以看出,颗粒外表面存在较规则有层次分布呈线状包覆物,甚至包覆范围包括一些缺陷区域。图 2(b) 存在两种衬度,低衬度分布在高衬度外表面,高衬度区域所测晶面间距为 0.6651 nm ,和 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 物相中(200)晶面间距相

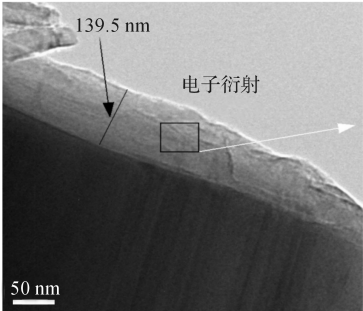
对应。低衬度区域所测晶面间距为 0.6691 nm ,和 BN 物相中(001)晶面间距对应,根据两个物相之间错配度公式计算可得: $\delta=0.5996\%$ 。据图 2(b) 分析:晶面平行均匀分布,在两相之间衔接较好, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 物相中(200)晶面和 BN 物相中(001)晶面平行,说明两个物相以微小错配的共格界面连接。晶面清晰均匀分布说明该产物是在高温烧结条件下产生的,且结晶性较好。图 2(c) 看出样品颗粒表面没有尖锐的棱角,低衬度厚度达到 139.5 nm ,图 2(d) 是图 2(c) 衬度变化交界区域的电子衍射点,由衍射斑点的特征可知衍射花样为单晶电子衍射花样,确定该物质为单晶体结构。通过单晶体结构的花样标定可计算出斑点指数,由于计算出的晶面(如图 2(d) 所示)与 h-BN 结构相吻合,所以可以确定包裹在荧光粉外表面的物质为 h-BN。与其它利用高温固相烧结合成的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉相比^[15-16],本实验得到外表面包覆 h-BN 的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,颗粒尺寸较均匀、分散性较好,有效减少颗粒表面上的缺陷,改善荧光粉的化学稳定性。



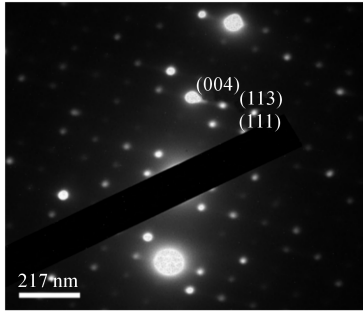
(a) 掺杂硼样品 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的 TEM 照片



(b) 掺杂硼产物 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的 HRTEM 照片



(c) 掺杂硼产物 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的表面包覆照片



(d) 掺杂硼产物 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的电子衍射照片

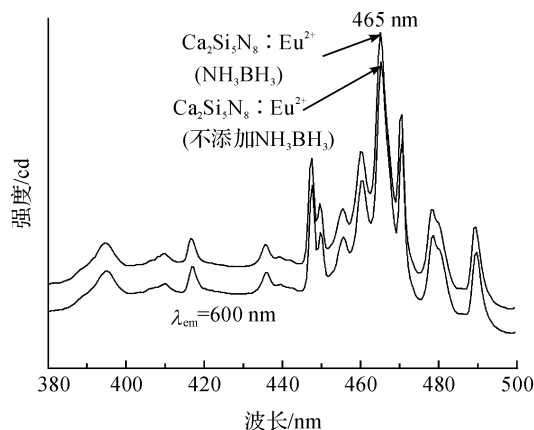
图 2 掺杂硼样品和产物的微观形貌照片

2.3 荧光光谱分析

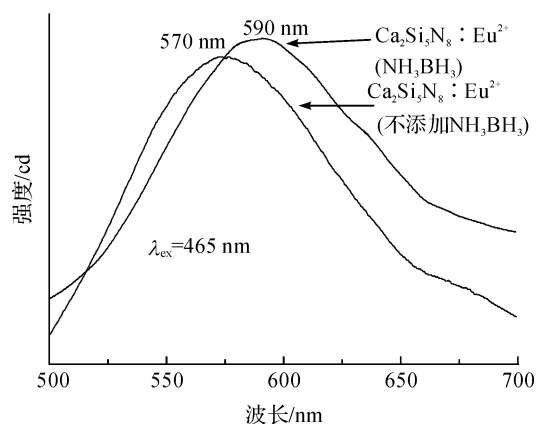
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉和掺杂硼的荧光粉的激发光谱如图 3(a)所示。检测发射峰位是 600 nm, 主要产生 5 个激发峰, 分别位于 448、465、470、479、489 nm, 其中最强特征吸收峰在 465 nm, 其它峰位广泛集中在 450~480 nm, 主要归因于 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 电子跃迁^[9]。由于 Eu^{2+} 具有特殊的最外层 4f 电子能级和 4f5d 能级结构^[10], 促进 Eu^{2+} 在紫外光至可见光区较宽的范围内具有较强的吸收能力, 使 Eu^{2+} 发出从紫到红各种不同颜色的光。 Eu^{2+} 的 4f 电子可在 7 个 4f 轨道上任意排布, 产生多种光谱项和能级^[10], 其 $4f^n$ 组态中共有 1639 个能级, 能级之间可能的跃迁数量高达 199177 个^[11-12]。根据光谱项和量子力学可计算出, Eu^{2+} 共有 4 种基态: $^8S_{7/2}$ 、 $^8S_{5/2}$ 、 $^8S_{3/2}$ 、 $^8S_{1/2}$, 在 $4f^7$ 组态中共有 327 个能级, 在 $4f^65d^1$ 组态中共有 2725 个能级^[13], 又因为 Eu^{2+} 的 5d 电子处于裸露状态, 容易受到 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$

晶体场的影响, 5d 能级劈裂, 促使 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁能量降低^[14]。

图 3(b)为以 465 nm 为激发波长激发未掺杂以及掺杂硼 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉得到的发射光谱图。由图 3(b)分析可知, 未掺杂硼样品的发射峰位于 570 nm, 掺杂硼样品的发射峰位于 590 nm, 发射峰形不对称, 光谱呈现宽带, 主要归因于 Eu^{2+} 的 $4f^6(^7F)5d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 电子跃迁^[15]。与未掺杂硼样品的发射峰相比, 掺杂硼 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射峰发生了红移且发光强度有所提高。具体原因如下: a) 掺杂的 B^{3+} 进入 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的晶格中, 共价性增强, 导致能级晶体场劈裂加大, 5d 能级重心下降, 促使 Eu^{2+} 的 $4f^6(^7F)5d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 电子跃迁, 发射光谱红移。b) 掺杂的硼以 BN/ B_2O_3 的形式包覆在荧光粉的表面, 减少荧光粉表面上的缺陷, 提高 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光强度。



(a)产物的激发光谱图



(b)产物的发射光谱图

图 3 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉和掺杂硼的荧光粉光谱分析

3 结 论

通过掺杂硼制备出发光性能较优异的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 具体结论如下:

a) XRD 分析表明硼掺杂并未改变 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的晶体结构, 除主相 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 外, 存在两种杂相 BN 和 B_2O_3 。

b) 在 TEM 形貌图中可观察到掺杂硼得到的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉颗粒外表面被一层物质所包覆, TEM 高分辨图以及电子衍射图中分析结果显示荧光粉表面上的包覆物质为 h-BN, 并且和主相 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 以共格相界方式连接。

c) 荧光光谱测试表明, 掺杂硼的样品激发峰位于 465 nm, 发射峰位于 590 nm; 和未掺杂硼的样品

相比, 发射峰往长波长方向移动, 说明掺杂硼引起 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体场的改变, 引起发射光谱发生斯托克斯红移; 添加硼产生 h-BN 包覆在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 表面, 提高 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性能。

参考文献:

- [1] 洪广言, 庄卫东. 稀土发光材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 39-43.
- [2] 周伟杰, 高林辉, 王广发. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备及发光性能的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(2): 197-201.
- [3] Wang Q, Dong Y, Shao Q, et al. The effect of Li_3N flux on properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. Materials & Design, 2016, 95(35): 618-622.
- [4] Lin H C, Yang C Y, Das S, et al. Red-emission improvement of $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ co-doped $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ phosphors

- for white light-emitting diodes[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8):12139-12147.
- [5] Wei X D, Cai L Y, Lu F C, et al. Structure and luminescence of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Chinese Physics B*, 2009, 18(8):3555-3562.
- [6] Lin J, Huang Y, Mi J, et al. BN-coated $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}:\text{Eu}$ solid-solution nanowires with tunable red light emission[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(40):405701-405705.
- [7] Yeh C W, Chen W T, Liu R S, et al. Origin of thermal degradation of $\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_x$ phosphors in air for light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34):14108-14117.
- [8] Schlieper T, Schnick W. ChemInform abstract: Nitrido Silicates. Part 1. High temperature synthesis and crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ [J]. *Cheminform*, 1995, 26(41): 1037-1041.
- [9] Li J, Lei B, Qin J, et al. Temperature-dependent emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, Tm^{3+} phosphor and its afterglow properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3):873-878.
- [10] 张梦菲,刘凡,张阳,等.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[J]. *浙江理工大学学报*, 2016, 35(7):554-558.
- [11] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:6-18.
- [12] Li Y Q, With G D, 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[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(3):515-524.
- [13] 张中太. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2011:59-115.
- [14] Chung S L, Chou W C. Combustion synthesis of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors and their luminescent properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2086-2092.
- [15] Zhang C, Uchikoshi T, Xie R J, et al. Reduced thermal degradation of the red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor via thermal treatment in nitrogen[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(29):7642-7651.
- [16] Li J, Zhang H, Wang P, et al. Luminescence properties of high-quality $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor: CaH_2 -raw material[J]. *Ecs Journal of Solid State Science & Technology*, 2013, 2(9):R165-R168.

Effect of boron doping on luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors

ZHANG Yang, GAO Shang, WANG Naiyan

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

Abstract: The h-BN-coated $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ red phosphor was prepared with ammonothermal method by mixing Ca, Eu, amorphous Si and ammonia borane with the medium liquid ammonia under the temperature of 1230 °C for 5 hours. The results of X-ray diffraction(XRD) show that boron doping does not change the crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. The boron-doped product not only includes the $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ principal phase, but also contains the BN phase. The analysis result of transmission electron microscopy (TEM) indicates that, transparent BN phase is covered on the surface of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ and it also shares a coherent interphase with $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$. The results of photoluminescence(PL) show that the luminescence intensity of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor doped with B increases by about 1.1 times and the red shift of the emission spectrum is about 20 nm. Excitation peak of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor is at 465 nm, and its emission peak is at 590 nm. Therefore, boron doping contributes to improving the luminescent property of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors.

Key words: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor; BN; doping; luminescent properties

(责任编辑: 廖乾生)