

文章编号: 1000-7032(2018)07-0930-05

多孔性氟化物助熔剂制备 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 红色荧光粉

刘德尧¹, 张琳^{1,2*}, 任守权², 毛建^{1,2}, 王志富², 张辽²

(1. 西安鸿宇光电技术有限公司, 陕西 西安 710100; 2. 北京中村宇极科技有限公司, 北京 100081)

摘要: H-PAF(Micro-porous aluminum fluoride)是一种比表面积为 20 ~ 200 m^2/g 的多孔性氟化物,具有熔点低、活性高等特性。在 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 烧成工艺中作为助熔剂使用,与传统的氟化物、硼酸等助熔剂相比,可以有效增加 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉在合成过程中总的反应活性,降低反应温度 50 $^\circ\text{C}$ 以上,并改善荧光粉的发光性能。本文以 H-PAF 多孔性氟化物为助熔剂,合成了 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉,合成温度从 1 800 $^\circ\text{C}$ 降低到 1 750 $^\circ\text{C}$,而且 XRD 衍射峰更尖锐,说明 H-PAF 的添加使晶体结晶性更好。测试了 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉搭配 Ga-YAG 绿色荧光粉制成器件后的光效。发现添加 PAF 后, $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉用量降低约 5%,器件光通量提高 2% 以上。

关键词: 多孔性; 比表面积; 氟化物; 助熔剂; 反应活性

中图分类号: 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183907.0930

Synthetic Method and Luminescence Properties of Red-emitting Phosphorus $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ Using Porous Fluoride as Flux

LIU De-yao^{1,2}, ZHANG Lin^{1,2*}, REN Shou-quan², MAO Jian^{1,2}, WANG Zhi-fu², ZHANG Liao²

(1. Xi'an HongYu Opto-Electrical Co., Ltd., Xi'an 710100, China;

2. Beijing Nakamura-Yuji Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhanglin@yujigroup.com

Abstract: H-PAF(Micro-porous aluminum fluoride) is a porous fluoride with the specific surface area(SSA) of 20 – 200 m^2/g , has a low melting point and high activity characteristics. It can lower the reaction temperature for more than 50 $^\circ\text{C}$ and improve the luminescence property of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ as a flux. In this paper, H-PAF was used as flux to synthesis $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ phosphors. The reaction temperature decreased from 1 800 $^\circ\text{C}$ to 1 750 $^\circ\text{C}$, and the peaks of XRD patterns are more sharp, indicating better crystal crystallization. The white LED device was fabricated using $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ red phosphor and Ga-YAG green phosphor, and the optical efficiency of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ was tested. It is found that the powder content of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ phosphor decreases by about 5% after adding PAF, and the luminous flux of the device increases by more than 2%.

Key words: porous; fluoride; flux; specific surface area; high activity characteristic

收稿日期: 2017-11-01; 修订日期: 2018-03-07

基金项目: 陕西省重点研发计划(2017ZDXM-GY-031); 陕西省科技统筹创新工程计划(2016KTCQ01-86)资助项目

Supported by Key R & D Plan of Shaanxi Province(2017ZDXM-GY-031); Science and Technology Co-ordinating Innovation Project Plan of Shaanxi Province(2016KTCQ01-86)

1 引 言

具有节能、不含汞等污染源、高效、维修成本低、寿命长且体积小等优点的 GaN 基发光二极管 LED (Light-emitting diode) 是一种被誉为 21 世纪固态照明的新型发光器件^[1]。为了获得更高的显色指数以及不同色温的白光, $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 红色荧光粉的作用越来越重要。这类发光材料具有量子产率高、化学性质和热稳定性好、生产过程无污染物释放等优点^[2-4]。但是, 这类发光材料烧成设备要求较高, 需在 1 800 °C 以上高温、0.5 MPa 以上高压、助熔剂、长时间焙烧等条件下合成, 制造成本高, 性能改进困难, 制约了其应用以及 LED 行业的发展^[5-6]。

H-PAF (Micro-porous aluminum fluoride)、H-PNF (Micro-porous sodium fluoride) 等多孔性氟化物是一种比表面积为 20 ~ 200 m^2/g 的低熔点物质。相比于氟化物、氯化物、硼酸、五氧化二磷等传统助熔剂^[7-9], H-PAF 等具有更高的反应活性、表面吸附能力以及表面催化能力。在 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 合成过程中, H-PAF 等可以在更低温度下熔融, 并逐渐渗透到氮化物发光材料反应体系颗粒之间, 使反应单元处在液相环境中, 增加了反应活性, 降低了反应温度和时间。在卤素元素的作用下, 反应体系中的氧在高温反应中逐渐被取代而脱出, 卤族元素进入反应体系晶格, 增加了晶体场的分裂程度; 随着反应的继续, 除极少量残留存在晶格, 绝大部分卤族元素从反应体系中挥发, 不会造成氮化物发光材料晶格的改变, 反而有助于晶体的纯化, 提高了氮化物发光材料物质相的纯度, 改善了发光性能, 提高了光的强度^[10-12]。因此, 以 H-PAF 等多孔性氟化物为助熔剂, 可以降低 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉合成温度 50 °C 以上, 光效增加 2% 以上, LED 封装器件的稳定性也得到了改善。

本文以 H-PAF 多孔性氟化物为助熔剂, 合成了 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉, 合成温度从 1 800 °C 降低到 1 750 °C, 而且 XRD 衍射峰更尖锐, 说明 H-PAF 的添加使晶体结晶性更好。测试了 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉按照 3 000 K 色温、5630 式封装 (博罗 PPA 支架, 芯片波长 455 ~ 457.5 nm, 荧光胶 KER2500)、搭配 Ga-YAG 绿色荧光粉制成器件后的光效。发现添加 PAF 后,

$\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉用粉量降低约 5%, 器件光通量提高 2% 以上。

2 实 验

将原料氮化锶 (>99%, Cerac)、氮化钙 (>99%, Cerac)、氮化铝 (>99%, stack Experiment 2)、氮化硅 (α 相, >99%, stack grade HP for PV)、氧化铈 (>99.9%, 赣州顺源) 等与多孔性氟化物 H-PAF (Micro-porous aluminum fluoride)、H-PNF (Micro-porous sodium fluoride) (>99%, 神光化学) 等混合后, 在 1 600 °C 条件下焙烧 2 h。将一次烧成物粉碎后, 再于 1 750 °C、0.6 MPa 条件下焙烧 2 h。第二次烧成产物粉碎后, 经过清洗、分级、干燥等步骤后, 即可得到 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉。

$\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉的 X-ray 测试利用 MX-Labo (MAC Science, Cu $K\alpha$ 射线, 波长为 0.154 06 nm, 步长为 0.02°, 测量范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 100^\circ$), 光谱及量子效率测试利用 Hitachi-F7000 (150 W Xe 灯), CIE 坐标及相对亮度测试利用浙大三色 SL300 及杭州远方 JY2003。

3 结果与讨论

图 1 为多孔性氟化物 H-PAF 的 XRD 图谱。与 JCPDS 卡片对比, H-PAF 符合无水氟化铝的晶体结构。图 2 为 H-PAF 的 SEM 电镜照片, 放大 300 K 倍后, 可以发现 H-PAF 表面呈蜂窝状多孔结构, 使 H-PAF 的比表面积增加为 20 ~ 200 m^2/g 。20 ~ 200 m^2/g 比表面积的 H-PAF 等多孔性氟化物为高活性物质, 可以在较低温度下熔融, 并逐渐渗透到氮化物发光材料反应体系颗粒之间的缝隙中, 使反应单元处在液相环境中, 增加反应活性。同时, F 作为助熔粒子增加了晶体场的分裂程度, 促进晶格形成, 随着温度的升高, F 逐渐挥发, 纯化晶格结果^[11]; Al 在不高于 1 600 °C 下即可挥发, 助剂中引入过量的 Al, 可以保持反应体系中 Al 的比例, 促进晶格的形成^[13]。表 1 为添加多孔性氟化物 H-PAF 及未添加多孔性氟化物对比样品的制备条件。在获得相同 CIE1931 坐标的情况下, 添加 PAF 的烧成温度比未添加 PAF 降低 50 °C。

图 3 为添加 H-PAF 制备的 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉的 XRD 图谱。从图谱可以判定, 此类荧光粉符合 JCPDS 卡片 No. 39-0747 号, 具有和

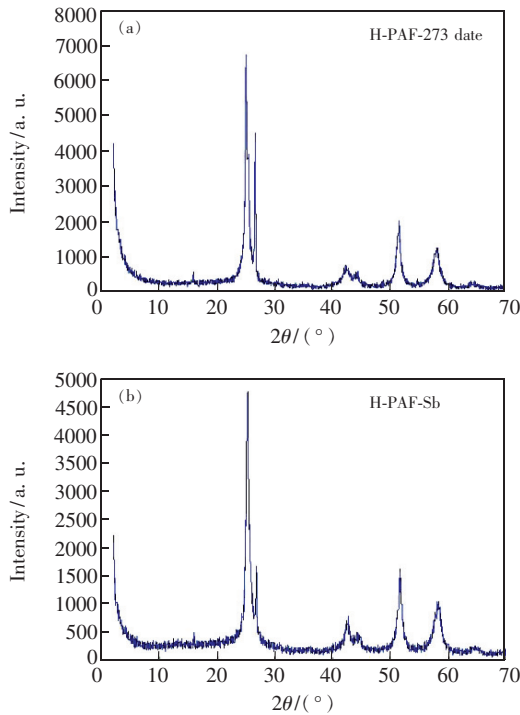


图 1 多孔性氟化物(H-PAF)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of H-PAF

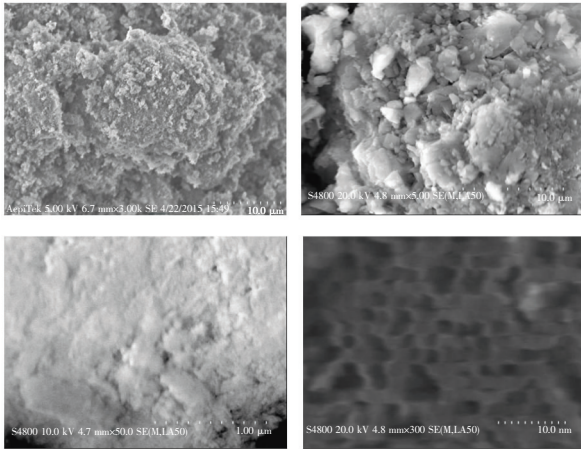


图 2 多孔性氟化物(PAF)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of H-PAF

表 1 实验条件

Tab. 1 Synthesis conditions of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$

实验	Eu^{2+} 摩尔分数	烧成温 度/ $^{\circ}\text{C}$	焙烧时 间/h	烧成压 力/MPa
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.8%	1 800	2	1
PAF	0.8%	1 750	2	0.6

CaAlSiN_3 一致的晶体结构,属于 LED 荧光粉中 1113 体系氮化物红粉荧光粉。表 2 为添加 H-PAF 及未添加多孔性氟化物产品的晶格常数的对

比。尽管降低了 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度,但添加 H-PAF 后,XRD 衍射峰更尖锐,说明 H-PAF 的添加使晶体结晶性更好。

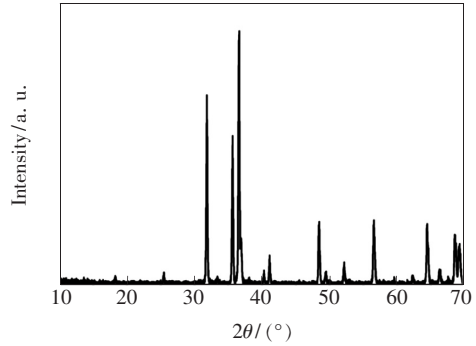


图 3 添加 PAF 合成的 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ with H-PAF

表 2 荧光粉的晶体参数

Tab. 2 Crystal structural data of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$

	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	FWHM / ($^{\circ}$)
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.982	0.575	0.516	0.291 4	0.078
PAF	0.982	0.575	0.516	0.291 7	0.077

图 4 为添加 PAF 制备的 $0.8\% \text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉的激发光谱及发射光谱。激发光谱 (EX) 很清楚地表明,该材料能够被蓝光及紫外光激发。当被 460 nm 蓝光激发时,发射光谱 (EM) 是一个宽谱,覆盖范围为 $550 \sim 800\text{ nm}$,半峰高宽 (FWHM) 大约是 85 nm ,发射峰位于 626 nm 。宽谱发射光谱表明是来自于 Eu^{2+} 的 $5d$ 到 $4f$ 的电子跃迁,而不是来自于 Eu^{3+} 的 $4f$ 到 $4f$ 的电子跃迁。由于原料采用三价的 $\text{Eu}(\text{Eu}_2\text{O}_3)$,我们认为在石

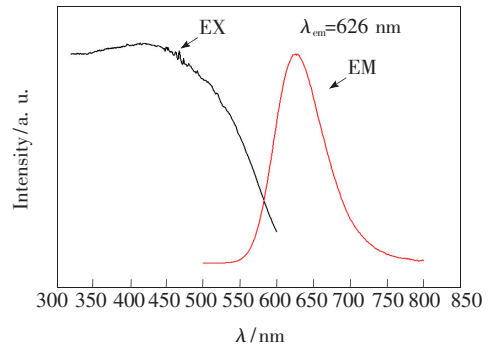


图 4 添加 PAF 合成 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉的激发和发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ with H-PAF

墨炉中碳气氛条件下原料中的 Eu^{3+} 被还原成 Eu^{2+} , 产生 626 nm 发射并提高了光效^[14]。

图 5 为分别添加 H-PAF 及使用 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 制备的 0.8% $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉的发射光谱对比。从图中可知, 使用 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等传统助熔剂的发射峰波长略短, 约为 624 nm; 相对峰强低; FWHM 宽约为 88 nm。换言之, H-PAF 使发射峰尖锐并且红移。其原因在于在多孔性氟化物 PAF 的作用下, Eu^{2+} 更加容易进入母体晶格形成更多的发光中心, 造成发射波长变长。同时 F 取代 O 在晶格中的位置, 而后又在高温过程中由晶格中脱出, 提高了相纯度, 增强了发射峰强度, 相应地减小了半高宽 (FWHM)^[15]。与传统助熔剂相比, H-PAF 对于荧光粉体系 Eu^{2+} 的 5d 到 4f 的电子跃迁并未产生本质的影响, 但体系中发生跃迁的发光中心数量以及单位跃迁的能量却发生了变化。同时, H-PAF 促使反应体系中更多的 Eu^{2+} 进入晶格, 减少了资源和能源的浪费。

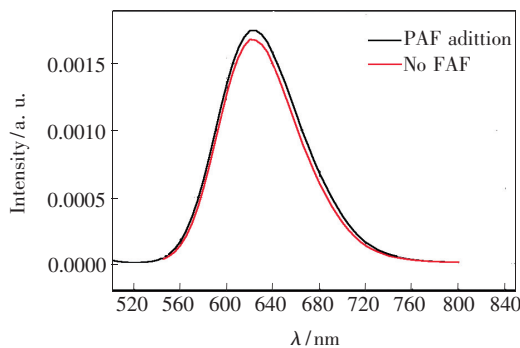


图 5 添加 PAF 与未添加 PAF 合成荧光粉发射光谱对比
Fig. 5 Emission spectra of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ with PAF addition or not

图 6 为添加 H-PAF 及未添加 H-PAF 制备的 0.8% $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉的 SEM 照片。添加 PAF 后, 荧光粉晶体颗粒的结晶度比较好, 颗粒表面光滑, 粒径一致性好, 晶粒成长明显, 平均粒径大约在 12 μm 左右。使用 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 助熔剂的荧光粉, 表面粗糙, 粒径较小且一致性差, 结晶性明显较差。由此可见, 尽管焙烧温度降低了 50 $^\circ\text{C}$, 但多孔性氟化物 PAF 对荧光粉结晶性发挥了重要的作用。而在实际合成中, 未使用 H-PAF 等的反应中, 1 800 $^\circ\text{C}$ 基本达到了目前可使用设备的极限温度, 即使温度继续上升, 荧光粉的性能及结晶性也不会得到提升, 反而因高温的煅烧产生其他杂项, 造成荧光粉的性能和稳定性下降。可以说, H-PAF 等多孔性氟化

物作为一种新型的助熔剂, 将对荧光粉及 LED 行业的发展产生积极的推动作用。

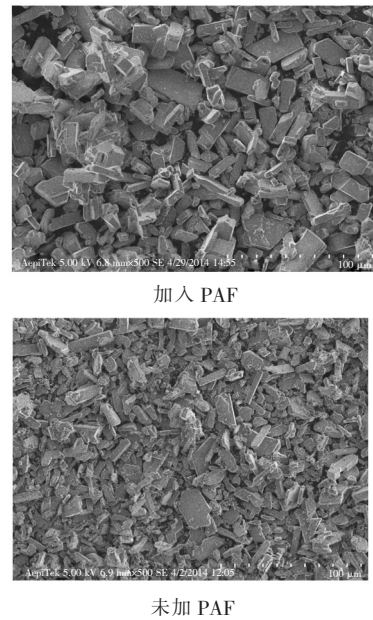


图 6 添加 H-PAF 与未添加 H-PAF 合成荧光粉的 SEM 照片
Fig. 6 SEM of $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ with PAF addition or not

表 3 为分别将是否使用 PAF 合成的 $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉按照 3 000 K 色温、S630 式封装 (博罗 PPA 支架, 芯片波长 455 ~ 457.5 nm, 荧光胶 KER2500)、搭配 Ga-YAG 绿色荧光粉制成器件后的光效对比。从表中可以看出, 添加 PAF 后, $\text{Eu}^{2+}:(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 荧光粉用粉量降低约 5%, 器件光通

表 3 封装器件光效数据对比

Tab. 3 Luminescence performance of the LEDs with H-PAF or not

编号	用粉量	光通量	Ra	R9
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100%	100%	82.38	8.65
添加 PAF	95.4%	102.4%	82.37	8.71

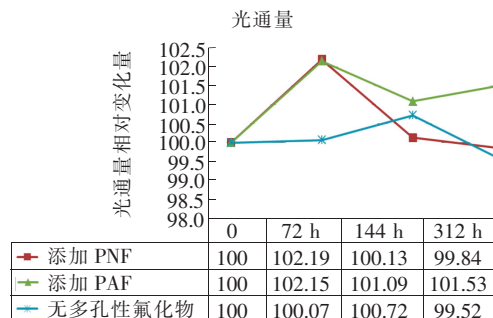


图 7 封装器件老化数据

Fig. 7 Luminous decay of the LEDs with H-PAF or not

量提高 2% 以上。图 7 为上述器件老化测试 312 h 的数据。Eu²⁺: (Sr, Ca) AlSiN₃ 荧光粉稳定性顺序如下: PAF > PNF > 无多孔性氟化物。

4 结 论

使用 PAF (Micro-porous aluminum fluoride)、PNF (Micro-porous sodium fluoride) 等比表面积为

20 ~ 200 m²/g 的多孔性氟化物作为助熔剂, 合成了 Eu²⁺: (Sr, Ca) AlSiN₃ 荧光粉, 荧光粉的合成温度从 1 800 °C 降低到 1 750 °C, 降低了 50 °C。在相同条件下, 还促使更多的 Eu²⁺ 进入晶格, 形成更多的发光中心, 节约了资源。优化提高了 Eu²⁺: (Sr, Ca) AlSiN₃ 荧光粉结晶性能, 使荧光粉光效增加 2% 以上, 其稳定性也得到了改善。

参 考 文 献:

- [1] HINTZEN H T, VAN KREVE J W H L, BOTTY G. Red emitting luminescent material, Europe Applicaton Patent: EP1104 799 A1 [P]. 1999.
- [2] OTTINGER F, NESPER R. Synthesis and crystal structure of the nitridosilicates Ca₅Si₂N₆ and Ca₇NbSi₂N₉ [J]. *Z. Anorg. Chem.*, 2005, 631(9):1597-1602.
- [3] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y. Host lattice materials in the system Ca₃N₂-AlN-Si₃N₄ for white light emitting diode [J]. *Phys. Stat. Sol. A*, 2006, 203(11):2712-2717.
- [4] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J. New ternary nitride ceramics: CaSiN₂:Ce³⁺, Li⁺ [C]. *67th Autumn Meeting Japan Society of Applied Physics, Sapporo, Japan*, 2007:5p-L-11/Ⅲ.
- [5] DUAN C J, WANG X J, OTTEN W M. Preparation, electronic structure, and photoluminescence properties of Eu²⁺- and Ce³⁺/Li⁺-activated alkaline earth silicon nitride MSiN₂ (M = Sr, Ba) [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 20(4):1597-1605.
- [6] MUELLER-MACH R. Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode [J]. *Phys. Stat. Sol. A*, 2005, 202(9):1727-1732.
- [7] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J. Yellow-orange-emitting CaAlSiN₃:Ce³⁺ phosphor: structure, photoluminescence, and application in white LEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(21):6704-6714.
- [8] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y. Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9(4):H22-H25.
- [9] LEE S S, LIM S, SUM S S. Photoluminescence and electroluminescence characteristics of CaSiN₂:Eu phosphor [J]. *SPIE*, 1997, 3241:75-83.
- [10] LE TOQUIN R, CHEETHAM A K. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 423(4-6):352-356.
- [11] WATANABE H, YAMANE H, KIJIMA N. Crystal structure and luminescence of Sr_{0.99}Eu_{0.01}AlSiN₃ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, 181(8):1848-1852.
- [12] HORPSAKI N, XIE R J, TAKADA T. Synthesis crystal and local electronic structure, and photoluminescence properties of red-emitting CaAl₂SiN_{2+z}:Eu²⁺ with oethorombic structure [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, 7(6):787-802.
- [13] LI J, WATANABE T, SAKAMOTO N. Synthesis of a multinary nitride, Eu-dropped CaAlSiN₃, from alloy at low temperatures [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20:2095-2105.
- [14] WATANABE H, WADE H, SEKI K. Synthetic method and luminescence properties of Sr_xCa_{1-x}AlSiN₃:Eu²⁺ mixed nitride phosphors [J]. *J. Electronchem. Soc.*, 2008, 155(3):F31-F36.
- [15] PIAO X Q, MACHIDA K, HORIKAWA T. Preparation of CaAlSiN₃:Eu²⁺ phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19:4592-4599.



刘德尧 (1985 -), 男, 河北南宫人, 硕士, 2014 年于西安建筑科技大学获得硕士学位, 主要从事氮化物荧光粉的新品开发、工艺优化及应用的研究。

E-mail: liudy@yujigroup.com



张琳 (1975 -), 女, 湖南益阳人, 博士, 2004 年于日本国立九州大学获得博士学位, 主要从事无机发光材料的结构设计、配方设计、工艺改良方面的研究。

E-mail: zhanglin@yujigroup.com