发光学报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国物理学会发光分会
主编：申德振

原料配比和助熔剂对高显色LED用红色荧光粉$(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$性能的影响

李璇璇，王大伟，杨志平，李旭，王志军，李盼来，刘学千，张楠

引用本文:
李璇璇, 王大伟, 杨志平, 等. 原料配比和助熔剂对高显色LED用红色荧光粉$(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$性能的影响[J]. 发光学报, 2020, 41(7): 800-808.
LI Xuan-xuan, WANG Da-wei, YANG Zhi-ping, et al. Effect of Raw Material Ratio and Fluxes on $(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ Red Phosphor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(7): 800-808.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/fgxb20204107.0800

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CaxSi合金前驱物常压氮化制备Ca1-xAlSiN3:xEu2+红色荧光粉及发光性能研究

Preparation and Luminescence Properties of Ca1-x AlSiN3:xEu2+ Red Phosphors by Atmospheric Nitriding Method with Ca x Si Alloy Precursors

发光学报. 2017, 38(10): 1295-1301 https://doi.org/10.3788/fgxb20173810.1295

助熔剂对Sr0.97Si2N2O2：0.03Eu2+荧光粉制备及发光性能的影响

Effects of Fluxes on Preparation and Luminescent Properties of Sro.97Si2N2O2： 0.03Eu2+ Phosphor

发光学报. 2014, 35(4): 425-430 https://doi.org/10.3788/fgxb20143504.0425

多孔性氟化物助熔剂制备Eu2+:(Sr,Ca)AlSiN3红色荧光粉

Synthetic Method and Luminescence Properties of Red-emitting Phosphorus Eu2+:(Sr,Ca) AlSiN3 Using Porous Fluoride as Flux

发光学报. 2018, 39(7): 930-934 https://doi.org/10.3788/fgxb20183907.0930

Ba2+取代及助熔剂对Sr3SiO5：Eu2+结构和发光性能的影响

Effect of Ba2+ Substitution and Fluxes on The Crystal Structure and Luminescent Properties of Sr3SiO5：Eu2+ Orange Phosphor

发光学报. 2013, 34(4): 438-443 https://doi.org/10.3788/fgxb20133404.0438

PDP用蓝色荧光粉SrMgAl10O17：Eu2+的制备与发光性能研究

Preparation and Luminescent Properties of SrMgAl10O17：Eu2+ Blue Phosphor for PDP

发光学报. 2013, 34(7): 836-840 https://doi.org/10.3788/fgxb20133407.0836

文章编号：1000-7032(2020)07-0800-09

原料配比和助熔剂对高显色 LED 用红色荧光粉 $(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ 性能的影响

李璇璇[1,2]，王大伟[1,2]，杨志平[3]，李　旭[3*]，王志军[3]，
李盼来[3]，刘学千[1,2]，张　楠[3]

(1. 河北利福光电技术有限公司，河北 保定　071002；
2. 河北省半导体照明与显示关键材料重点实验室，河北 保定　071000；
3. 河北大学 物理科学与技术学院，河北 保定　071002)

摘要： 以 Sr_3N_2、Eu_2O_3、AlN 和 Li_3N 为原料，利用高压氮化烧结制备了系列高显色 LED 用红色荧光粉($Sr_{0.96}$，$Eu_{0.04}$)$LiAl_3N_4$。通过 XRD、SEM 图像和激发发射光谱研究了不同 Sr_3N_2 用量、不同助熔剂对荧光粉颗粒和发光性能的影响。XRD 及 XRD Rietveld 精修结果表明，1.3 倍 Sr_3N_2 原料所得的粉体具有更纯的晶相，此时发光强度达到最大。研究了分别以氯化物和氟化物作为助熔剂对烧结粉体发光效果以及颗粒形貌的影响，结果表明 LiCl 和 NH_4F 的助熔效果较好。将 LiCl 和 NH_4F 作为组合助剂，研究了不同组合比例对荧光粉发光性能的影响，实验确定组合比例为 1∶1时可得到颗粒分散性较好的窄谱带红光荧光粉，发光强度比未使用助熔剂时提高了近 4 倍。红色荧光粉($Sr_{0.96}$，$Eu_{0.04}$)$LiAl_3N_4$ 粉体与 GAG535 绿粉组合进行 4 000 K 白光封装测试，结果表明该器件具有较高的发光效率，显色指数 *Ra* 高达 91.9，适用于高显色指数的封装方案。

关　键　词： 高显色；红光荧光粉；助熔剂
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.37188/fgxb20204107.0800

Effect of Raw Material Ratio and Fluxes on $(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ Red Phosphor

LI Xuan-xuan[1,2], WANG Da-wei[1,2], YANG Zhi-ping[3], LI Xu[3*],
WANG Zhi-jun[3], LI Pan-lai[3], LIU Xue-qian[1,2], ZHANG Nan[3]

(1. *Hebei Ledphor Optoelectronics Technology Co., Ltd.*, *Baoding* 071002, *China*;
2. *Hebei Key Laboratory of Semiconductor Lighting and Display Critical Materials*, *Baoding* 071000, *China*;
3. *College of Physics Science and Technology*, *Hebei University*, *Baoding* 071002, *China*)
* *Corresponding Author*, *E-mail*: *lixucn@sina.com*

Abstract: $(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ red phosphor for high color rendering LED was prepared using Sr_3N_2, Eu_2O_3, AlN and Li_3N as raw materials by high pressure nitrogenize sintering method. The effects of Sr_3N_2 proportions and different fluxes on morphology and luminescence properties of phosphors were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), excitation and emission spectrum. XRD patterns and XRD Rietveld refinement showed that the 1.3 times Sr_3N_2 material has better luminescent intensity and more pure phase state. The influence of the

收稿日期： 2020-04-01；**修订日期：** 2020-04-27
基金项目： 国家自然科学基金(51672066，51902080)；河北省杰出青年基金(A2018201101)；河北省自然科学基金重点项目(E2019201223)；河北省人才培养工程项目(A201902005)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China(51672066,51902080); Funds for Distinguished Young Scientists of Hebei Province(A2018201101); Natural Science Foundation of Hebei Province(E2019201223); Personnel Training Project of Hebei Province(A201902005)

chlorides and fluorides fluxes on the morphology and luminescent properties was also discussed. NH_4F and LiCl had better fluxing effect and they were selected as mixed fluxes. The effects of different proportions of the mixed fluxes on the luminescent properties of the phosphors were studied in detail. The experimental results showed that the phosphor had the better particle morphology and the luminescent intensity was increased by nearly 4 times when the combination ratio of NH_4F and LiCl was 1∶1. White LED (4 000 K) was prepared by combining with $(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ and GAG535 green phosphor and the results indicated that this LED has higher luminous efficiency and higher *Ra*, which was more suitable for high color rendering index white LED.

Key words: high color rendition; red phosphor; flux

1　引　　言

发光二极管(LED)是结构型半导体发光器件,具有发光效率高、使用寿命长、节能环保等优点,是新一代的绿色节能光源。其主要组成部分为:支架、芯片、胶水、荧光粉、导线。而荧光粉则是 LED 器件的重要组成部分,直接决定 LED 的发光品质[1-3]。目前,高显色商用白光 LED 主要采用蓝光芯片与 Ga-YAG 黄绿粉搭配(Sr,Ca)$AlSiN_3$(SCASN)氮化物红粉,该方案虽然能明显提高以往采用蓝光芯片激发 YAG 黄粉方案的显色指数[4-5],但氮化物红粉 SCASN 发射光谱较宽,在人眼视觉函数曲线外仍然有较强的发射成分,不利于 LED 器件发光效率的提高[6]。

2014 年,Pust 率先以 $LiAlH_4$、AlN、SrH_2 和 EuF_3 为原料在射频炉中制备出了窄谱带的 $SrLiAl_3N_4$:Eu^{2+}(SLAN)红光荧光粉,该粉体峰值波长为 650 nm,半峰宽度(FWHM)只有 50 nm[6-7]。与传统的(Sr,Ca)$AlSiN_3$:Eu^{2+} 红粉相比,采用 SLAN 荧光粉组合封装的灯珠发光效率可提高 14%,因此可以作为高显指光源用荧光粉。研究人员通过调整工艺手段,使得 SLAN 的发光性能不断提升。杨志平等研究了 SLAN 荧光粉发光强度与 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的关系,得出 Eu^{2+} 离子的最佳掺杂浓度为 0.4%[8]。Liu 等研究了潮湿环境下 SLAN 粉体的劣化情况,并给出了其与水和温度相关劣化机理,为提高材料的稳定性提供了依据[9]。Zhang 等根据 SLAN 粉体的劣化机理,采取对 SLAN 粉体包覆 Sn-P-F-O 玻璃的方式来改善 SLAN 粉体的抗湿性能[10]。研究人员从荧光粉的原料选取、工艺条件、助剂选取等方面入手提高了现有荧光粉的效率。Zhang 等研究了 AlN 原料中的 Al^{3+} 和 N^{3-} 在 $SrAlSi_4N_7$:Ce^{3+} 荧光粉基质晶格中分别替代 Si^{4+} 和 O^{2-},在替代过程中部分 AlN 被剩余的 O_2 氧化,少量 AlN 的额外加入可以抑制这种氧化,提升了材料的发光性能[11]。Wang 等选择不同的助熔剂合成了系列 $CaAlSiN_3$:Eu^{2+} 荧光粉,得到了最佳助熔效果,并研究了不同制备条件下样品的形貌、结晶度与发光性能之间的关系[12]。目前市面上的 $SrLiAl_3N_4$:Eu^{2+} 红色荧光粉仍存在颗粒团聚明显、发光效率有待提高等诸方面的问题,而针对该材料性能改善的研究较少,因此研究出分散性较好、性能更加优良的 SLAN 红色荧光粉仍是当前亟待解决的课题。

本实验采用高温固相法,在前期 $SrLiAl_3N_4$:Eu^{2+} 荧光粉烧结工作的基础上[8],根据反应过程中的 Sr^{2+} 离子挥发造成的原料损失,对原料配比加以改进,研究了不同 Sr_3N_2 加入量对样品参数及晶体纯度及发光性能的影响,最终得到了最佳原料配比。选用不同的氯化物以及氟化物分别作为助熔剂,研究其对样品发光参数与颗粒形貌的影响。通过优选组合助剂,优化发光性能,改善了颗粒形貌。最后采用所制备的 SLAN 粉体与$(Y,Ga)_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} 535 nm 波长粉体(GAG535)进行组合封装实验,确定 SLAN 粉体更适用于高显色指数的封装方案。

2　实　　验

2.1　材料与仪器设备

原料采用 Sr_3N_2(Ledphor, 99.9%)、Li_3N(Ledphor, 99.9%)、AlN(3A 化学, 99.9%)、Eu_2O_3(3A 化学, 99.99%)。助熔剂分别采用 LiCl、NaCl、KCl、$SrCl_2$、$CaCl_2$、$MgCl_2$、LiF、BaF_2、SrF_2、MgF_2、CaF_2、AlF_3、NH_4F,助剂厂家为 3A 化

学,纯度为分析纯。

采用 HASS 2000 高精度快速光谱辐射计测试样品的电致光谱以及相应的光谱参数,步长 1 nm,扫描范围 380 ~ 780 nm。采用德国布鲁克 X 射线衍射仪(Bruker D8A)测定样品的 X 射线粉末衍射图(XRD),利用扫描电子显微镜(S-4800)(SEM)观测粉体的颗粒形貌,通过日立 F7000 荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。所用测试均在室温下完成。

2.2 样品制备

分别按照$(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ 标准化学计量比,以及 Sr_3N_2 1.1 倍、1.3 倍、1.5 倍配比在手套箱中称取原料。分别称取氯化物助剂 LiCl、NaCl、KCl、$SrCl_2$ 和 $CaCl_2$,氟化物助剂 LiF、SrF_2、CaF_2、BaF_2、MgF_2、AlF_3 和 NH_4F,添加量为 10%。混料时将主料与助剂于刚玉研钵中研磨 1 h,混料均匀后放入钼坩埚中,在高压烧结炉中在压力0.9 MPa 下以 5 ℃/min 升温至 1 000 ~ 1 100 ℃进行烧结,烧结时长 5 ~ 8 h。烧结完成后,将产物破碎后过 50 目尼龙筛,经醇洗、气流分级,在 100 ℃下真空烘干后过 100 目尼龙筛得到成品。

3 结果与讨论

3.1 Sr_3N_2 配比对粉体性能的影响

分别以原料 Sr_3N_2 与标准化学计量比为 1∶1、1.1∶1、1.3∶1、1.5∶1配比进行混料烧结,以 LiCl 为助熔剂,添加量为 10%,实验样品编号分别为 1#、2#、3#、4#。实验结果如表 1、图 1 所示。当 Sr_3N_2 加入量为标准配比时,料体表面有较厚的白色粉体;随着 Sr_3N_2 加入量的增加,粉饼表面白色物质减少;配比为 1.5 时,表面黑色物质增加。样品的发光强度随着 Sr_3N_2 加入量的增加缓慢增强,当比例达到 1.5 时发光强度急速下降。样品的半峰带宽 FWHM 随着 Sr_3N_2 加入量的增加逐渐变窄,然后略微宽化。结果表明,Sr_3N_2 配比 1.3时样品具有最佳发光性能。

表 1 不同 Sr_3N_2 配比的样品的发光性能参数

Tab. 1 Luminescence performance parameters of samples with different Sr_3N_2 proportions

样品编号	Sr_3N_2 比例	Intensity/a. u.	CIE x	CIE y	峰值波长/nm	半峰带宽/nm
1#	1	21.6	0.707 2	0.292 6	653.7	52.3
2#	1.1	23.4	0.706 6	0.293	653.7	51.3
3#	1.3	24.1	0.706 1	0.293 7	652.1	50.1
4#	1.5	17.9	0.705 3	0.294 5	651.0	50.3

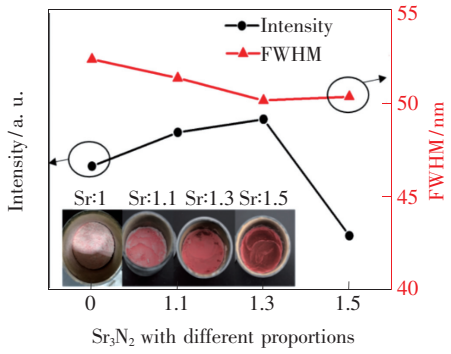


图 1 不同 Sr_3N_2 配比的样品的发光性能参数

Fig. 1 Luminescence performance parameters of samples with different Sr_3N_2 proportions

分别对料表白色物质以及 Sr_3N_2 的量与标准化学计量比不同比值的粉体样品进行 X 射线衍射分析(XRD)测试,测试结果如图 2、图 3 所示。图 3 为测试时样品表面杂质已去除。经检测 1# 样品表面白色物质为 AlN。尽管去除了表面杂质,Sr_3N_2 配比分别为 1,1.1,1.5 的粉体 XRD 中仍有 AlN 杂峰(33.2°),而 Sr_3N_2 配比为 1.3 的粉体未发现 AlN 杂峰,说明 Sr_3N_2 配比 1.3 的样品的晶相更纯。4# 样品表面黑色物质为未反应完全的 Sr_3N_2。SLAN 荧光粉高温烧结过程中发生如下化学反应:

$$\frac{1-x}{3}Sr_3N_2+\frac{1}{3}Li_3N+3AlN+\frac{x}{2}Eu_2O_3+\frac{x}{3}N_2\rightarrow Sr_{(1-x)}LiAl_3N_4:Eu^{2+}, \quad (1)$$

$$2Li_3N+3LiCl\rightarrow Li_9N_2Cl_3, \quad (2)$$

公式(1)中 x 为 Eu^{2+} 的掺杂量比。烧结过程中,较低熔点的 Sr_3N_2(熔点 1 030 ℃)出现挥发现象,造成 AlN 反应过剩,形成料体表面白色粉体。当 Sr_3N_2 加入量为 1.3 倍时,所挥发的 Sr^{2+} 离子得以补充,反应结晶状态最好。Sr_3N_2 的加入量超过 1.3 倍后开始存在过量现象,形成料体表面黑色物质,粉体内部则由于过量 Sr_3N_2 融化下沉造成粉体团聚进而影响粉体反应,导致局部 AlN 粉体反应过剩,形成 AlN 杂相。而 Li_3N 虽然熔点也较

低(614 ℃)，但由于发生公式(2)所示的化学反应，该反应能使 Li_3N 充分参与反应，以利于 Li^+ 离子有效进入晶格，可有效改善 Li_3N 在烧结过程中挥发的现象。少量的 Li_3N 过量对提高粉体性能不明显，而过量的 Li_3N 加入，则会造成烧结粉饼收缩、发黑等现象，影响粉体性能。这是因为过量 Li_3N 融化严重，导致粉体内部局部团聚现象严重，造成反应不均，形成晶格缺陷，进而影响发光性能。因此在实验中选取标准配比的 Li_3N。

对 Sr_3N_2 的量与标准化学计量比比值分别为 1∶1 和 1.3∶1的粉体样品进行 XRD 测试，并对 XRD 进行 Rietveld 精修。图 4(a)、(b)分别为 Sr_3N_2 加入量为标准配比和加入量为1.3倍时 SLAN 粉体 XRD 的 Rietveld 精修结果。精修时用以下几个 R 因子作为精修过程调整是否合适的数值判断依据：

$$R_p = \frac{\sum_i^n |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i^n y_{oi}},\ R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i^n w_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i^n w_i y_{oi}}}$$，拟合优度 $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_E}\right)^2$，$R_E = \sqrt{\frac{N-P}{w_i y_{oi}^2}}$。

一般认为 R_{wp} 值低于 10%，精修结果是可靠的，可用于判断精修拟合的质量。数值越小，拟合质量越高。理想状态下拟合优度 χ^2 数值越接近于 1.5，拟合质量越高，实际拟合优度 χ^2 在 5 以内认为可信。本实验中 1#和 3#样品的 R_{wp} 分别为 0.134 5 和 0.124 6，R_p 分别为 0.091 6 和 0.088 0，拟合优度 χ^2 分别为 3.383 和 3.359。SLAN 为三

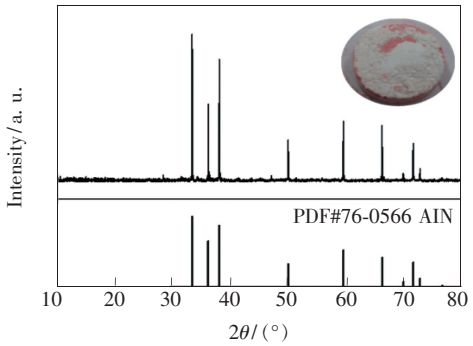


图 2　1# SLAN 样品表面白色物质 XRD 测试结果

Fig. 2　XRD patterns of white substance on the SLAN 1# phosphor surface

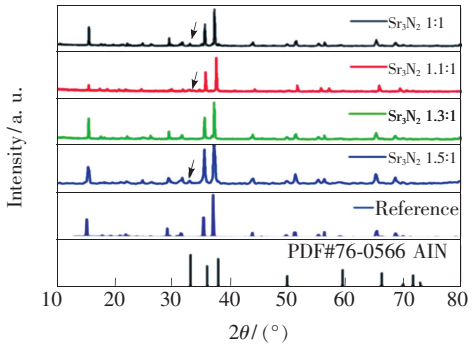


图 3　不同 Sr_3N_2 加入量的样品 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of SLAN phosphors with different Sr_3N_2 proportions

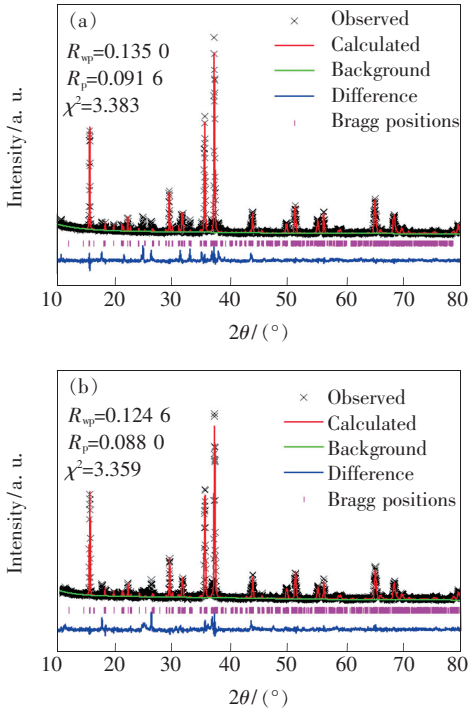


图 4　SLAN 的 XRD Rietveld 精修图谱。(a)1# SLAN 样品；(b)3# SLAN 样品。

Fig. 4　Rietveld refinement X-ray patterns of SLAN phosphors. (a)SLAN 1# phosphor. (b)SLAN 3# phosphor.

表 2　SLAN 样品的晶格参数

Tab. 2　Lattice parameters for SLAN powders data

	a/nm	b/nm	c/nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)
1#	0.585 042 0	0.748 063 4	0.993 413 3	83.615	76.795	79.565
3#	0.588 092 2	0.747 301 8	0.997 343 9	83.647	76.751	79.354
Reference CIF 4002802	0.588 090 32	0.753 395 897	0.999 551 202	83.6	76.823 6	79.575 7

斜晶系,晶格参数如表 2 所示,与文献报道相差不大[13],说明生成了 SLAN 纯相。结合实验结果,所制备的 3# SLAN 样品的晶相更纯。

3.2 助熔剂对晶体结构的影响

图 5 和图 6 分别为采用氯化物和氟化物助熔剂所得的 SLAN 样品的 XRD 图谱。从图 5、图 6 可知,与参考 XRD 图谱相比[6],以 $CaCl_2$ 为助剂的样品衍射峰出现了杂峰,而 CaF_2 助剂样品 XRD 为纯相。这是由于 $CaCl_2$ 熔点较低(782 ℃),CaF_2 熔点较高(1 402 ℃),在反应过程中 $CaCl_2$ 更容易熔融,以游离态 Ca^{2+} 离子进入晶格,反生 Ca^{2+} 离子取代 Sr^{2+} 离子反应,少量生成 $CaLiAl_3N_4$: Eu^{2+},形成杂相。当 $CaCl_2$ 助剂减少加入量后,其杂质峰衍射强度相对降低,但不能明显改善粉体的发光性能,无法起到提高发光亮度、降低半峰宽的作用。其他样品晶体衍射峰的位置没有明显的变化,说明不同的助熔剂作用下均可得到 $SrLiAl_3N_4$: Eu^{2+} 荧光粉。样品衍射峰强度上有所差别,其中以 LiCl、LiF、SrF_2、NH_4F 为助剂的样品衍射强度较高,无助剂以及 $CaCl_2$、CaF_2,MgF_2、

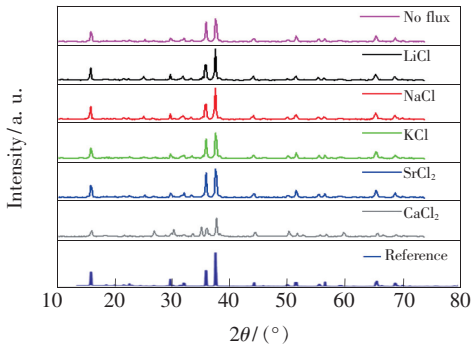


图 5 采用氯化物助熔剂的 SLAN 样品 XRD 图谱

Fig. 5 XRD of SLAN phosphors with different chlorides fluxes

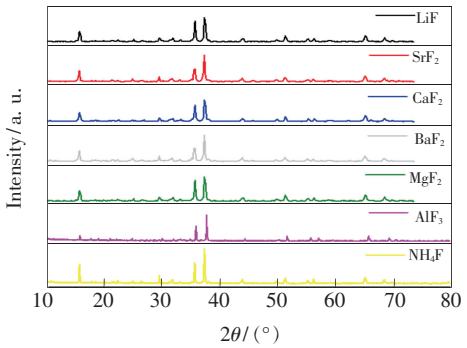


图 6 采用氟化物助熔剂的 SLAN 样品 XRD 图谱

Fig. 6 XRD of SLAN phosphors with different fluorides fluxes

BaF_2 作为助剂的样品衍射峰发射强度偏低。而 $MgCl_2$ 作为助剂所得样品颜色发黑,在紫外灯下无明显发光现象。

3.3 助熔剂对发光性能的影响

图 7 和图 8 分别为以氯化物和氟化物为助熔剂的样品的激发光谱与发射光谱。图 7(b)中左侧为样品在蓝光灯(450 nm)照射下的发光照片。由图可知,样品均可被 469 nm 左右的蓝光有效激发,发射出峰值 650 ~ 670 nm 左右的红光。由于 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d^1$-$4f^7$ 特征跃迁能量传递导致激发光谱在 450 ~ 600 nm 处呈宽带激发,发射光谱在 650 ~ 670 nm 呈现单峰发射[13]。从测试结果来看,所有样品的发射光谱均为单一宽带发射峰。由图 7 可知,添加助剂的样品激发与发射光谱强度均优于未添加助剂的样品发光强度。LiCl 助剂发射峰强度最高,半峰宽窄(50.1 nm),效果优于其他助剂。这是因为 LiCl 熔点较低(614 ℃),可有效起到助熔剂的作用,同时补充因 Li_3N 熔点低

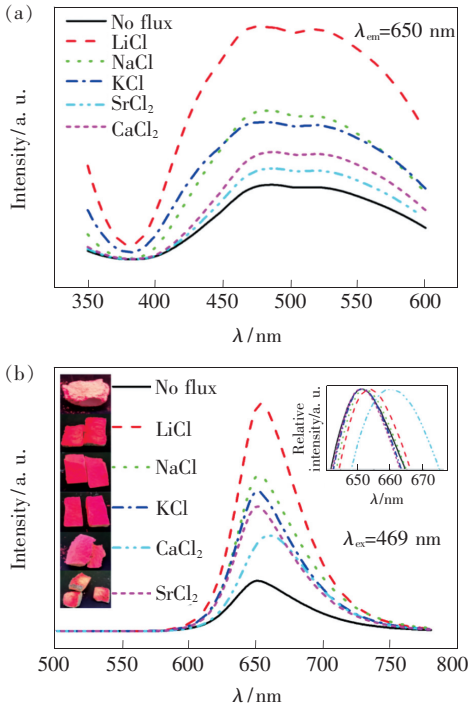


图 7 (a)添加不同氯化物助剂样品的激发光谱;(b)绝对发射光谱与相对发射光谱,插图为局部放大的相对发射光谱。

Fig. 7 Excitation (a) and absolute emission (b) spectra of SLAN phosphors with different chlorides fluxes. The inset is a partial enlarged view, shows the relative emission spectra of SLAN phosphors with different chlorides fluxes.

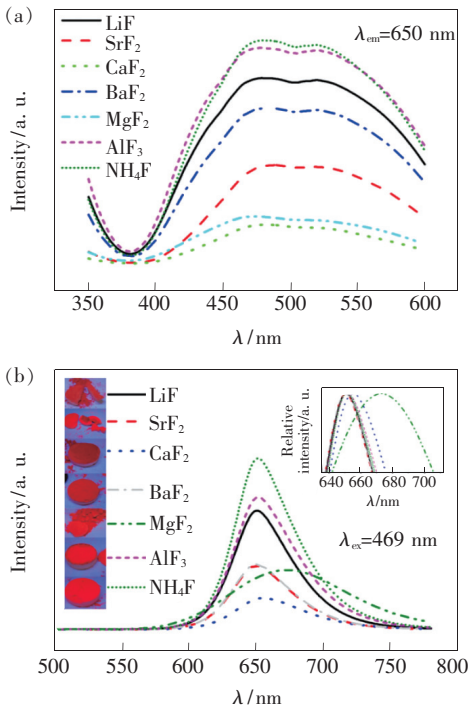


图 8　(a)添加不同氟化物助剂样品的激发光谱;(b)绝对发射光谱与相对发射光谱,插图为局部放大的相对发射光谱。

Fig. 8　Excitation(a) and absolute emission(b) spectra of SLAN phosphors with different fluorides fluxes. The inset is a partial enlarged view, shows the relative emission spectra of SLAN phosphors with different fluorides fluxes.

而挥发的 Li^+ 离子。这是因为在 600 ℃左右,Li_3N 容易与 LiCl 发生化学反应生成 $Li_9N_2Cl_3$(公式 2)。

该反应(公式 2)能使 Li_3N 充分参与反应,以利于 Li^+ 离子有效融入晶格,可有效改善 Li_3N 在烧结过程中挥发的现象。$MgCl_2$ 与 MgF_2 作为助剂的烧结效果都不太理想,$MgCl_2$ 助剂所得样品颜色发黑,未做测试;MgF_2 作为助剂所得样品紫外灯下发光较暗,发射光谱强度偏低,测试半峰宽偏大(102.9 nm)。这是因为 Mg^{2+} 离子(0.072 nm)与 Sr^{2+} 离子(0.127 nm)为同一主族,但离子半径相差较大,虽然作为助熔剂,添加量较少,但是在烧结过程中,仍进入晶格取代了一部分的 Sr^{2+} 离子,造成晶格畸变,致使粉体结晶变差,发光强度降低[14]。同样地,$CaCl_2$ 和 CaF_2 作为助剂,烧结过程中 Ca^{2+} 离子取代 Sr^{2+} 离子,少量生成 $CaLiAl_3N_4$: Eu^{2+},致使发光光谱红移,半峰宽增加[15]。BaF_2 作为助剂,发光效果一般。NH_4F 助剂在氟化物助剂中效果较好,这是由于 NH_4F 熔点较低,烧结过程中 NH_4F 以气相存在,可使反应粉体之间充分接触,促进反应进行[16]。上述实验结果说明氯化物助熔剂的效果为 LiCl > NaCl > KCl > $SrCl_2$ > $CaCl_2$ > $MgCl_2$;氟化物助熔剂的效果为 NH_4F > AlF_3 > LiF > BaF_2 > SrF_2 > MgF_2 > CaF_2。

3.4　SLAN 荧光粉体的形貌特征

选取无助剂以及分别以 LiCl 和 NH_4F 作为助剂的 SLAN 粉体样品测试 SEM,测试结果如图 9 所示。由图 9(a)~(b)可以看出,无助剂时,粉体颗粒之间有粘连,颗粒团聚现象较为严重,由 9(c)~(f)可知,LiCl 以及 NH_4F 作为助剂可改善粉体颗粒的团聚现象,得到类球形的分散颗粒[16-17]。团聚态的荧光粉颗粒分散效果欠佳,导致发光中心分散不均匀,容易影响发光效果[18-19]。

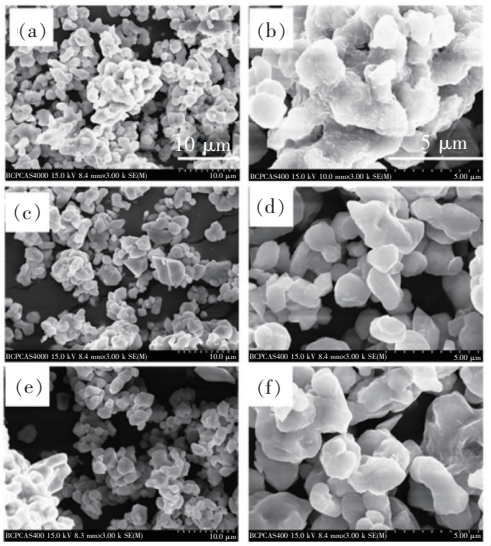


图 9　不同助熔剂合成 SLAN 荧光粉的 SEM 图。(a)无助剂,10 μm;(b)无助剂,5 μm;(c)LiCl,10 μm;(d)LiCl,5 μm;(e)NH_4F,10 μm;(f)NH_4F,5 μm。

Fig. 9　SEM of SLAN phosphor with different fluxes. (a) No flux, 10 μm. (b) No flux, 5 μm. (c) LiCl, 10 μm. (d) LiCl, 5 μm. (e) NH_4F, 10 μm. (f) NH_4F, 5 μm.

3.5　组合助剂实验

以 LiCl 和 NH_4F 作为组合助剂,其中 LiCl 所占比例分别为 80%、60%、50%、40%、20%。组合助剂加入量为总质量的 10% 进行烧结。并对组合助剂烧结所得粉体进行 XRD 测试与光谱性能测试,测试结果如图 10、图 11 所示。

结果表明不同组合助剂所得样品均为纯相。当 LiCl 所占组合助剂比例为 50% 时,粉体具有最

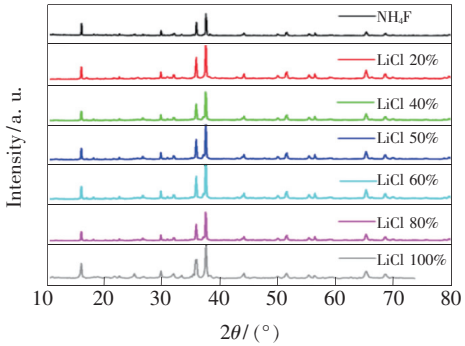


图 10 组合助剂样品的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD of SLAN phosphors with different mixed fluxes

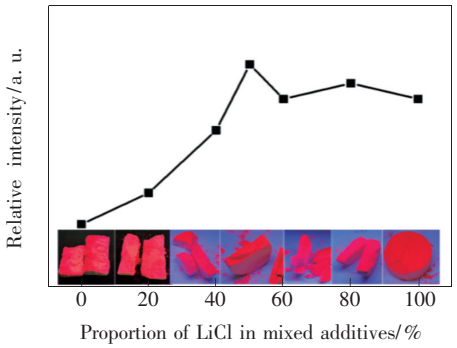


图 11 混合助剂中 LiCl 含量对发光强度的影响

Fig. 11 Effect of LiCl ratio in mixed fluxes on luminescence of SLAN phosphors

高的发光强度,相比无助剂样品光效可提高近 4 倍。对 LiCl 含量 50% 的样品分别进行 SEM 以及

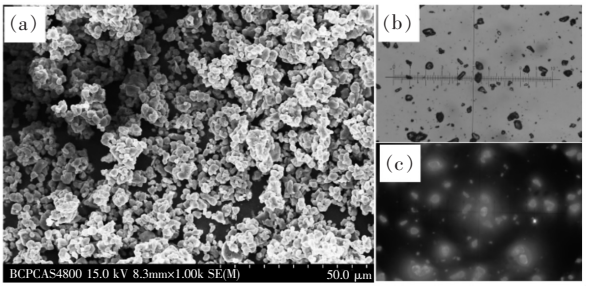


图 12 50% LiCl & 50% NH_4F 助剂下 SLAN 粉体颗粒形貌。(a)SEM;(b)600 倍光学显微镜透射;(c)600 倍光学显微镜蓝光照射。

Fig. 12 Morphology of SLAN phosphor with 50% LiCl & 50% NH_4F. (a)SEM. (b)Original light observed under the optical microscope when enlarged 600 times. (c)Blue light observed under the optical microscope when enlarged 600 times.

光学显微镜测试,测试结果如图 12 所示,由图 12 可看出粉体颗粒分散性较好。

3.6 封装结果

采用蓝光芯片(455 nm),红粉分别选取$(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$ 红粉和$(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$ 650 nm (SCASN650)红粉,与$(Y,Ga)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 535 nm 波长粉体(GAG535)绿粉按照一定比例在环氧树脂胶水中混合均匀后进行封装测试。封装结果如表 3 和图 13 所示(图中封装曲线均做了归一化处理)。

表 3 4 000 K 色温下 LED 灯珠封装数据表

Tab. 3 4 000 K white LEDs package data

样品	光效/(lm · W^{-1})	CIE *x*	CIE *y*	*Ra*	*R*9
SLAN 红粉 + GAG535 绿粉	97.6	0.384 7	0.387 5	91.9	47
SCASN650 红粉 + GAG535 绿粉	92.3	0.385 9	0.399 5	86.9	45

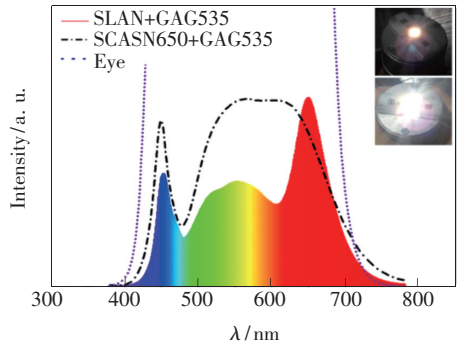


图 13 455 nm 蓝光芯片激发下封装测试光谱,插图为 LED 灯珠。

Fig. 13 Spectra of white LEDs excited by 455 nm blue light chip. The inset shows photographs of the white LEDs.

封装结果表明,4 000 K 光效下,同样与 GAG535 绿粉配比进行封装,SLAN 红粉 + GAG535 绿粉封装效果比 SCASN650 红粉 + GAG535 绿粉好,光效高 6% 左右,显色指数 *Ra* 高 5,*R*9 也偏高。

由图 13 可以看出,与 SCASN 红粉相比,SLAN 红粉半峰宽更窄,处于人眼视觉函数外的区域明显比 SCASN 红粉要少,避免了红光的浪费。图 14 为封装后 LED 灯珠的显色指数(Color rendering index)*R*1 ~ *R*15 对比。从图中可看出,SLAN 红粉组合各项数据普遍高于 SCASN650 红粉组合数据。通常来讲,显色指数越高,说明光源的显色性越好,色彩还原度越高[20]。因此 SLAN 红粉应用于 LED 日常照明领域在显色指数上具

有一定优势，且更适用于高显色高显指的封装方案。

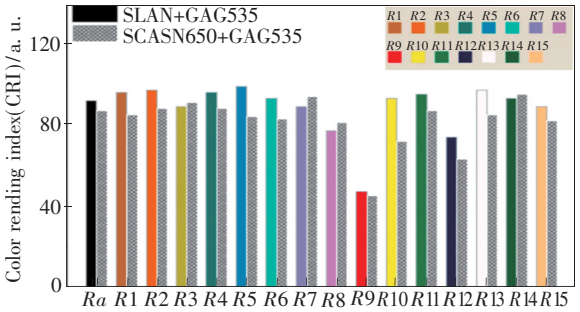


图 14　封装后 LED 灯珠显色指数 $R1\sim R15$ 数据对比

Fig. 14　Color rendering index data $R1-R15$ of LED lamps

4　结　　论

采用高压气氛烧结法合成了高显色荧光粉$(Sr_{0.96},Eu_{0.04})LiAl_3N_4$。研究了原料 Sr_3N_2 添加比例对样品参数及晶体纯度的影响，烧结时 Sr_3N_2 容易挥发导致 Sr^{2+} 离子缺失，1.3 倍原料 Sr_3N_2 配比样品物相更纯，粉体发光性能更好。同时研究了氯化物和氟化物助熔剂对 SLAN 样品发光性能和颗粒形貌的影响，对比了氯化物助熔剂的效果：$LiCl > NaCl > KCl > SrCl_2 > CaCl_2 > MgCl_2$；氟化物助熔剂的效果：$NH_4F > AlF_3 > LiF > BaF_2 > SrF_2 > MgF_2 > CaF_2$。优选出 LiCl 和 NH_4F 作为组合助剂，探索了 LiCl 和 NH_4F 组合助剂的添加比例对 SLAN 粉体性能和颗粒形貌的影响。实验结果表明，当 LiCl 和 NH_4F 比例为 1∶1时，SLAN 粉体发光强度最高，光效可提高近 4 倍，同时粉体颗粒分散性较好。以 SLAN 粉体、SCASN650 红粉分别与 GAG535 绿粉进行 4 000 K 白光封装测试，测试结果表明，SLAN 粉体组合具有较高的发光效率与较高的显色指数，更适用于高显色指数的封装方案。

参　考　文　献：

[1] KIMJ S, JEON P E, PARK Y H, *et al.*. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(17): 3696-3698.

[2] ZHOU L Y, HUANG J L, YI L H, *et al.*. Luminescent properties of $Ba_3Gd(BO_3)_3:Eu^{3+}$ phosphor for white LED applications [J]. *J. Rare Earths*, 2009, 27(1): 54-57.

[3] HAQUE M M, LEE H I, KIM D K. Luminescent properties of Eu^{3+}-activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 481(1-2): 792-796.

[4] 曹发斌，田彦文，陈永杰，等. LED 红色荧光材料的研究进展 [J]. 材料导报，2008，22(6)：104-107.
CAO F B, TIAN Y W, CHEN Y J, *et al.*. Progress in studies on red emitting phosphors for LED device [J]. *Mater. Rev.*, 2008, 22(6): 104-107. (in Chinese)

[5] 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]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(18): 4592-4599.

[6] PUST P, WEILER V, HECHT C, *et al.*. Narrow-band red-emitting $Sr[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 891-896.

[7] PUST P, WOCHNIK A S, BAUMANN E, *et al.*. $Ca[LiAl_3N_4]:Eu^{2+}$-anarrow-band red-emitting nitridolithoaluminate [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(11): 3544-3549.

[8] 杨志平，方恒九，李旋旋，等. $SrLiAl_3N_4:Eu^{2+}$ 红色荧光粉的制备与发光特性 [J]. 发光学报，2016，37(1)：1-6.
YANG Z P, FANG H J, LI X X, *et al.*. Syntheis and luminescence properties of $SrLiAl_3N_4:Eu^{2+}$ red phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(1): 1-6. (in Chinese)

[9] LI W X, SONG Z, CUI D P, *et al.*. Moisture-induced degradation of the narrow-band red-emitting $SrLiAl_3N_4:Eu^{2+}$ phosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2018, 36(4): 341-345.

[10] ZHANG Y, ZHANG X J, ZHANG H R, *et al.*. Improving moisture stability of $SrLiAl_3N_4:Eu^{2+}$ through phosphor-in-glass approach to realize its application in plant growing LED device [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 545: 195-199.

[11] ZHANG L L, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.*. New yellow-emitting nitride phosphor $SrAlSi_4N_7:Ce^{3+}$ and important role of excessive AlN in material synthesis [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(24): 12839-12846.

[12] LI G H, CHEN J J, MAO Z Y, *et al.*. Atmospheric pressure preparation of red-emitting $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ phosphors with variable fluxes and their photoluminescence properties [J]. *Ceramics Int.*, 2016, 42(1): 1756-1761.

[13] WANG Z B, CHU L H, ZHOU F, *et al.*. Electronic structure descriptor for the discovery of narrow-band red-emitting phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(11): 4024-4031.

[14] XU Z W, FU L, LIU L L, *et al.*. Effects of single and composite fluxes on the morphology and luminescence intensity of Ce^{3+} doped $Lu_3Al_5O_{12}$ phosphors [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 248: 122918.

[15] WANG H H, MAO F F, LIU Y J, *et al.*. Effect of fluxes on luminescence properties of color-tunable $Ba_{1.3}Ca_{0.7}SiO_4$: Eu^{2+}, Mn^{2+} phosphor for near-ultraviolet white-LEDs [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 125: 110808.

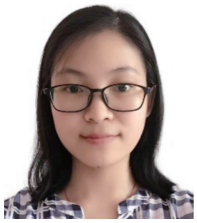
[16] HU M L, LIAO C X, XIA L B, *et al.*. Low temperature synthesis and photoluminescence properties of Mn^{4+}-doped La_2MgTiO_6 deep-red phosphor with a LiCl flux [J]. *J. Lumin.*, 2019, 211: 114-120.

[17] LI L Y, LIN Y P, ZHANG L Z, *et al.*. Flux exploration, growth, and optical spectroscopic properties of large size $LaBSiO_5$ and Eu^{3+}-substituted $LaBSiO_5$ crystals [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17(12): 6541-6549.

[18] HUANG J S, LIU R H, LIU Y H, *et al.*. Effect of fluxes on synthesis and luminescence properties of $BaSi_2O_2N_2$: Eu^{2+} oxynitride phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2018, 36(3): 225-230.

[19] WANG W N, WIDIYASTUTI W, OGI T, *et al.*. Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(7): 1723-1730.

[20] 刘义成. 光源的显色性与显色指数 [J]. 电子器件, 2000, 23(1): 43-50.
LIU Y C. Color-rendering properties and color-rendering index of light source [J]. *J. Electron Devices*, 2000, 23(1): 43-50. (in Chinese)



李璇璇(1989 -), 女, 河北保定人, 学士, 助理工程师, 2012 年于青海大学获得学士学位, 主要从事发光材料的研究。
E-mail: xuanxuanli223@qq.com

李旭(1978 -), 男, 河北辛集人, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 2016 年于北京交通大学获得博士学位, 主要从事发光与显示材料的研究。
E-mail: lixcn@hbu.edu.cn