

Eu²⁺ 掺杂 CaAlSiN₃ 基氮化物红色荧光粉及其发光性能研究

张宏¹, 王乐^{1*}, 罗东¹, 郑紫珊¹, 李旻晖^{1,2}, 潘贵明¹

1. 中国计量大学光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018

2. 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 白光 LED 作为新一代高效、环保型照明光源, 被给予了极高的厚望。目前商业中白光 LED 主要采用蓝色 LED 芯片激发黄色 YAG 荧光粉的方式来实现白光, 发光效率能达到理想值, 但存在红色光谱区域缺失的问题, 造成关键性指标显色指数偏低, 限制了白光 LED 在橱窗照明、医疗照明和投影显示等高品质需求领域的应用。而目前研究较多有关红色荧光粉的光效与稳定性, 对红色氮化物荧光粉的宽光谱设计研究尚有待深入探索。采用高温固相法成功制备出了高效宽光谱红色 Ca_{0.992}AlSiN₃: 0.008Eu²⁺ 荧光粉, 通过 X 射线衍射仪(XRD)和荧光光谱仪(PL)等测试技术对荧光粉样品的结晶度和发光性能进行了表征分析; 基于第一性原理研究了 CaAlSiN₃: Eu²⁺ 荧光粉的晶体结构和能带结构, 研究了 Eu²⁺ 掺杂 CaAlSiN₃ 发光过程中的能量跃迁机理, 从其微观性质方面分析探讨了荧光粉的光谱性能; 基于蒙特卡罗理论和遗传算法建立了白光封装模型, 并结合 CaAlSiN₃: Eu²⁺ 进行了白光 LED 应用封装和测试, 研究了 CaAlSiN₃: Eu²⁺ 荧光粉的封装样品的色光特性。研究结果表明, 利用高温气压炉合成 Ca_{0.992}AlSiN₃: 0.008Eu²⁺ 材料具有较高的结晶度, 且微量的稀土元素 Eu 掺杂不会破坏其晶体结构, 仍具有较好的稳定结构; 通过 PL 光谱测试发现其具有极宽的激发光谱(200~600 nm), 能被蓝光或者紫外 LED 芯片有效激发, 当在 450 nm 波长激发下, 荧光粉发出峰值为 650 nm 的发射光谱, 光谱半高宽为 91.4 nm, 通过晶体的能带分布可知其发射光谱为 5 条高斯光谱曲线, 归结于 Eu²⁺ 的 5d 能级向 4f 能级跃迁, Ca_{0.9375}AlSiN₃: 0.0625Eu²⁺ 荧光粉的能量带隙为 3.14 eV 的间接带隙, 主要是由 Ca-3p, Eu-3d, N-2p, Al-3p, Si-3p 电子态决定, 使得材料发出红色光谱; 通过建立白光光谱模型指导实现了白光 LED 应用封装, 采用蓝光 LED 芯片与 Ca_{0.992}AlSiN₃: 0.008Eu²⁺ 红色荧光粉、β-sialon 绿色荧光粉进行组合封装, 光谱测试结果与白光封装模型模拟值(R_a = 93.93, R₉ = 72.77, T_c = 3 400 K)的趋势接近, 且获得了高效高显色性的白光 LED(η = 101 lm · W⁻¹, R_a = 92.1, R₉ = 74.9, T_c = 3 464 K), Ca_{0.992}AlSiN₃: 0.008Eu²⁺ 所提供的红光光谱能够有效地提高白光 LED 的显色指数, 同时在 LED 的发光效率、色温和物理化学稳定性等方面具有极高的价值, 是一种很有应用前途的高品质照明白光 LED 用红色荧光粉材料。

关键词 氮化物荧光粉; 稀土掺杂; 晶体结构; 发光性能; 白光 LED

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0059-06

引言

白光发光二极管(white light-emitting diodes, wLEDs)作为继白炽灯、荧光灯及高压气体放电灯之后的第四代照明光源, 以其高效、环保、响应快、体积小、寿命长等突出特性在半导体照明、显示背光源、汽车大灯等方面有着极为广阔的

应用前景^[1-4]。1994 年, 日本诺贝尔得主中村修二等人曾利用 GaN 材料研发出首个蓝光 LED, 推动了蓝光芯片+荧光粉的 LED 研发热潮。当前, 主流商用白光 LED 是由蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉 Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ (YAG: Ce³⁺) 组合而成^[5-6], 由于黄色荧光粉 YAG: Ce³⁺ 光谱中缺少红光成分, 导致器件色温(CCT, T_c > 4 000 K)较高、显色指数(CRI, R_a < 80)较低^[6-7], 难以满足室内照明以及宽色域液晶

收稿日期: 2018-11-13, 修订日期: 2019-03-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0403100, 2017YFB0403105), 国家自然科学基金项目(61575182), 浙江省省杰出青年基金项目(LR19F050001), 浙江省公益技术应用研究计划项目(2018C37042)资助

作者简介: 张宏, 1989 年生, 中国计量大学光学与电子科技学院实验师 e-mail: zhanghong@cjlu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: calla@cjlu.edu.cn

显示(LCD)背光源的要求,为改善白光LED的光色性能,需要向器件中添加适量的红色荧光粉。当前所研究红色荧光粉的合成及应用普遍存在以下问题^[7-10]:(1)荧光粉的最佳激发波长不在常用蓝光/紫外LED芯片发光波长范围内,导致其发光效率不高;(2)荧光粉本身的发光性能不佳,采用常规LED芯片激发时很难达到理想的封装效果;(3)荧光粉在被有效激发时,其较窄的发射光谱范围无法满足白光LED出射光光谱的理想补偿效果;(4)荧光粉基质与商用黄粉YAG基质的匹配具有局限性,基质本身及两者之间的散射和衰减等影响因素尚需进一步深入研究。

因此,通过寻找最佳的红色荧光粉与绿色(或者黄色)荧光粉混合,被蓝光LED芯片激发合成白光的方式,可以提高wLED的显色效果。 CaAlSiN_3 ^[11](CASN)荧光粉是由 $[\text{SiN}_4]$ 四面体结构组成,在稳定性上表现突出,填补了红色荧光粉的空缺。2018年,Yao等^[12]通过蓝色芯片激发M—Si—Al—O—N类硅氮化合物红色荧光粉,来实现高效高稳定性白光LED。研究表明,硅氮基化合物荧光粉是物理化学稳定性强、发光性能优异的荧光材料,适合应用于wLED封装应用中;2017年,Chen等^[13]为提高白光LED显色性,采用蓝光LED芯片激发YAG:Ce³⁺, CaAlSiN_3 :Eu²⁺封装而成,显色指数 R_s 可达到80.3~90.5,但 R_0 低于45;2018年Liang等^[14]制备出紫外芯片激发的 $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{5-x}\text{N}_x\text{Cl}_2$ ($x=0\sim 0.4$)与 CaAlSiN_3 :Eu²⁺组合完成封装,发现可获得较高的显色指数($R_s=92$),同时色温CCT为3476K。目前,对 CaAlSiN_3 荧光粉的研究主要集中在实验方面,对其发光机理研究(如微观电子结构分析)仍较为缺乏^[15-17]。采用结合理论设计与分析 CaAlSiN_3 荧光粉的发光性质、物理化学稳定性等现象,对设计更加优异的荧光粉具有特别大的意义。

本工作通过采用高温气压炉成功的制备出 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3$:0.008Eu²⁺荧光粉样品,在最佳制备条件下,研究CASN的激发光谱和发射光谱特性;采用第一性原理的计算方法,研究了Eu²⁺掺杂 CaAlSiN_3 发光过程中的能量跃迁机理;基于蒙特卡罗理论和遗传算法建立白光封装模型实现 CaAlSiN_3 :Eu²⁺的实际应用封装,研究wLED样品的发光特性和分析探讨 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3$:0.008Eu²⁺荧光粉对其光色性能的影响。

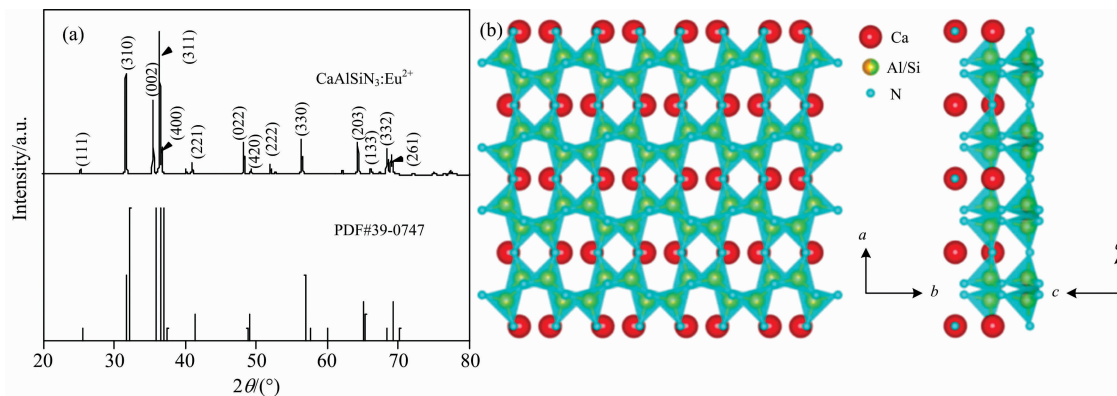


图1 CaAlSiN_3 :Eu²⁺ 荧光粉的XRD图(a)和 CaAlSiN_3 晶体结构图(b)

Fig. 1 (a) X-ray diffraction patterns of the CaAlSiN_3 :Eu²⁺ phosphors and (b) Schematic view of the crystal structure of CaAlSiN_3

1 实验部分

1.1 样品制备

实验以氮化钙(Ca_3N_2)、氮化硅(Si_3N_4)、氮化铝(AlN)、氮化铕(EuN)为原料,采用高温气压炉为制备设备,基于高温固相法合成 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3$:0.008Eu²⁺荧光粉。实验步骤如下:称取0.111g氮化钙(Ca_3N_2)、0.119g氮化硅(Si_3N_4)、1.220g氮化铝(AlN)、0.003g氮化铕(EuN)原料放置于玛瑙碾钵中,加入少量酒精混合均匀;待原料自然干燥后,将混合后的原料移至BN坩埚中,放置在充满95% N_2 -5% H_2 的还原气氛的高温气压炉(炉内气压为1MPa)内,以15~30 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温至1800 $^\circ\text{C}$,保温2h;待冷却至室温后取出样品,再次进行研磨,过筛,得到颗粒均匀的CASN红色荧光粉。

1.2 仪器及方法

采用日本Rigaku公司的RINTUltima-III型X射线衍射仪(铜靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154056\text{nm}$,测试电流和管电压分别为40mA和40kV)研究表征样品的物相,得到样品的粉末衍射图;荧光粉中Eu离子的价电子态是由X-射线吸收精密结构测试仪进行测试;采用HitachiF-4500荧光光谱仪对样品进行发光光谱分析;采用远方光电ATA-500LED光电分析测量系统以及HAAS2000光谱辐射计对封装后的白光LED试样进行相关色温、显色指数等测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1(a)为 CaAlSiN_3 :Eu²⁺的X射线衍射图。通过对比图中荧光粉的X射线衍射图和标准卡片(PDF#39-0747),发现两者的衍射峰位置基本吻合,但是仍存在少许杂峰。这表明,采用基于高温气压炉条件下的高温固相法制备的 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3$:0.008Eu²⁺荧光粉晶体生长时间充足,结晶度和粉体纯度较高,且微量的稀土元素掺杂不会破坏其晶体结构。

CaAlSiN_3 属于立方晶系材料, 其空间群为 $\text{Cmc}2_1$ (No. 36), 晶格常数为 $a=9.8607$, $b=5.6533$, $c=5.0738$ ^[15]。图 1(b) 是 CaAlSiN_3 在 $[001]$ 晶面和 $[010]$ 晶面上的晶体结构, 其中, 红色球表示 Ca 元素, 青色表示 N 原子, 橙色表示 Al 元素, 绿色表示 Si 元素。Al 原子和 Si 原子无序地分布在相同的晶位中, 并与 N 原子产生共价作用, 形成共顶相连的 M_6N_{18} ($\text{M}=\text{Al}, \text{Si}$)。采用 VASP 建 $2\times 2\times 2$ 超胞的计算方法^[11, 18-19], 将 Si 和 Al 掺入晶位中, 建模得到 CaAlSiN_3 晶体结构。其结构由 $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$ 四面体结构相互联结的三维网络构成, 具有很好的刚性稳定结构, 能有效削弱斯托克位移对荧光粉发光性能的影响。其中, N 原子具有两种配位方式, 一种为 N 原子与两个相邻的 Si/Al 相配位, 另一种为 N 原子与三个相邻的 Si/Al 相配位。

2.2 发光机理分析

图 2 是 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉荧光光谱图。如图 2 所示, 荧光粉具有极其宽的激发光谱, 范围从 200 nm 紫外光区域延续到 600 nm 红光区域。因此, $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉能有效地被蓝光芯片或者紫外光芯片激发, 应用于白光 LED 照明中。同时, 在 450 nm 蓝光激发下, $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉能发射出峰值为 650 nm 的深红色光, 其光谱半高宽为 91.4 nm, 这是由于激活剂 Eu^{2+} 中电子从 $5d$ 能级向 $4f$ 能级跃迁导致的。在 650 nm 的发射光谱中, 发射光谱的波形图不对称, 这是由于 CaAlSiN_3 的发射光谱为 5 条发射峰光谱组合而成, 可知 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激活剂 Eu^{2+} 提供发光中心, 在发光过程中激活剂离子发生能级劈裂, 分裂出 5 个 $5d$ 能级, 为荧光

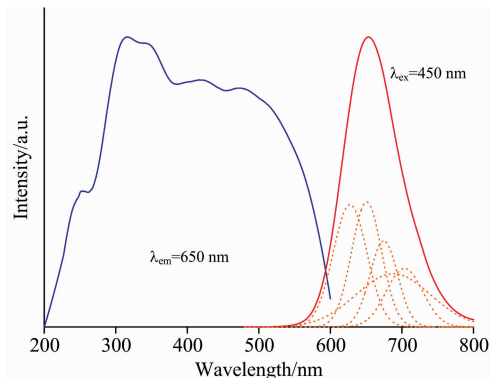


图 2 $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 2 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$

粉提供了 5 个发射峰, 如图 2 中发射光谱部分红色虚线拟合的 5 条光谱图形。

图 3(a) 是 $\text{Ca}_{0.9375}\text{AlSiN}_3 : 0.0625\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的能带图。从图 3(a) 中可以看出荧光粉的能带间隙为 3.14 eV, 但是该值小于实验吸收谱测试得到的值 (4.91 eV)^[15], 这是由密度泛函计算中引入的相互关联函数引起。分析导带底和价带顶可知, 导带最低点在 Z 高对称点上, 价带最高点在 G 高对称点上, 这表明该荧光粉为间接带隙, 声子参与了该类荧光粉材料能级跃迁过程。此外, 在费米能级附近, Eu^{2+} 提供的发光中心能级谱线较平稳, 使得电子在能级跃迁过程中色散能耗减小, 这有利于荧光粉的发光。

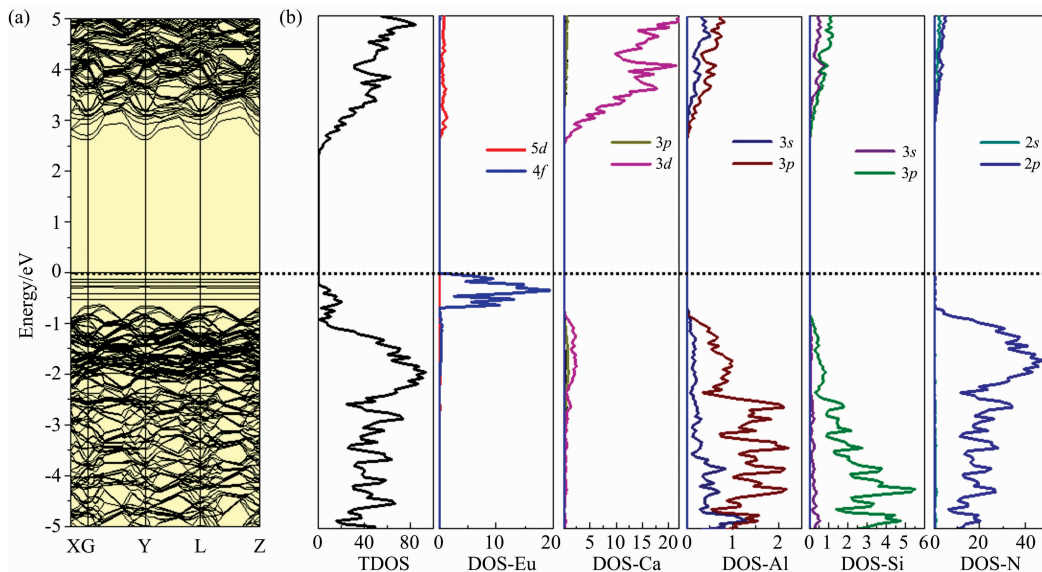


图 3 $\text{Ca}_{0.9375}\text{AlSiN}_3 : 0.0625\text{Eu}^{2+}$ 的能带图 (a) 和态密度图 (b)

Fig. 3 (a) Band structure and (b) total and atomic (Eu, Ca, Al, Si, N) density of states

图 3(b) 为 $\text{Ca}_{0.9375}\text{AlSiN}_3 : 0.0625\text{Eu}^{2+}$ 的总态密度图 (DOS) 和局部态密度图 (PDOS)。从态密度图中可知, 价带是由 $\text{Ca}-3d$, $\text{Al}-3s3p$, $\text{Si}-3s3p$, $\text{N}-2p$ 电子态组成。其中, $\text{N}-2p$, $\text{Al}-3p$ 和 $\text{Si}-3p$ 对价带做出的贡献比较大, 且出现杂化

现象。这表明, N 原子与 Si/Al 原子之间能生成稳定的化学键, 进而形成稳定的 $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$ 四面体结构, 以此提高荧光粉的结构稳定性。 $\text{Ca}_{0.9375}\text{AlSiN}_3 : 0.0625\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的导带主要由 $\text{Ca}-3p$, $\text{Eu}-3d$, $\text{N}-2s$, $\text{Si}-3s3p$, $\text{Al}-3s3p$ 电子态组

合, 其中 Ca-3*p*, Eu-3*d* 电子态在导带的最底部, 起到决定荧光粉的导带底(2.62 eV)的作用, 在一定程度上决定荧光粉的发光性能。同时, 费米能级附近出现了连续的能量谱线, 这主要是 Eu²⁺ 的 4*f* 电子态做的贡献。Ca_{0.9375}AlSiN₃:0.0625Eu²⁺ 荧光粉的发光能级跃迁如图 4 所示, 荧光粉的能量带隙为 3.14 eV, 当激发光激发 Ca_{0.9375}AlSiN₃:0.0625Eu²⁺ 荧光粉时, 电子从 Eu-4*f* 能级提供的基态跃迁到了 Eu-5*d* 能级提供的激发态上, 并将能量存储起来。由于导带上被束缚的电子不稳定, 电子极易从激发态跃迁到基态, 并将部分能量以发光的形式释放出来, 进而荧光粉发出红光光谱。

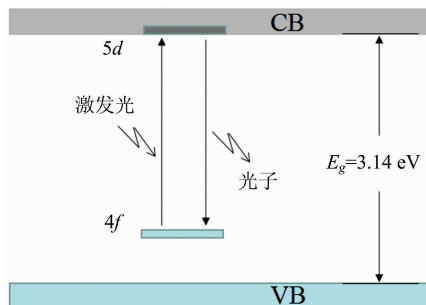


图 4 Ca_{0.9375}AlSiN₃:0.0625Eu²⁺ 荧光粉发光过程的能级跃迁图

Fig. 4 Schematic energy levels of excitation and emission processes in the Ca_{0.9375}AlSiN₃:0.0625Eu²⁺

2.3 白光光谱分析

采用荧光涂覆法的封装方式, 将红色荧光粉、绿色荧光粉和环氧树脂混合制成荧光胶, 均匀涂敷在蓝色 LED 芯片上。研究中, 基于蒙特卡罗理论和遗传算法建立白光封装模型实现白光光谱模拟, 通过调节红、绿粉的粒子数之比获得优化的高品质白光光谱, 如图 5 所示, 最佳组合时得到显色指数为 93.93, 特殊显色指数饱和红色为 72.77, 相关色温为 3400 K。选取能被蓝光(LED 芯片发射波长为 450 nm)有效激发的 β-sialon 绿色荧光粉(Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu²⁺, 发射峰

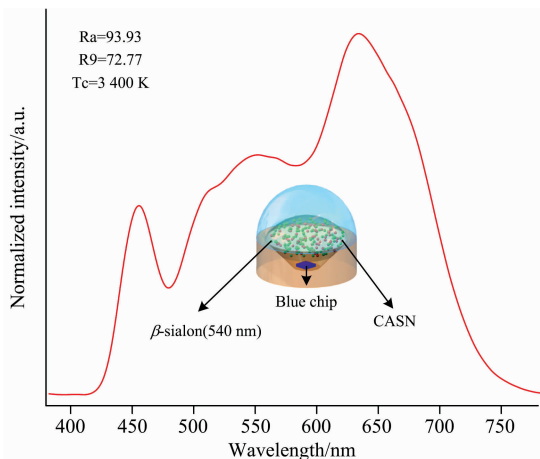


图 5 归一化的 wLED 的白光模拟光谱和封装模型(内置)
Fig. 5 Normalized emission spectra of the wLED with an optimal spectral model

为 540 nm, 半高宽为 55 nm^[20]), 与制备出的 Ca_{0.992}AlSiN₃:0.008Eu²⁺ 荧光粉进行组合实现白光 LED 封装。

利用远方光电测试仪对 wLED 样品进行光色性能检测, 正向驱动电流为 150 mA, wLED 样品可被点亮实现白光, 其发光光谱如图 6 所示, 对比测试结果可得, 封装样品的发光特性与白光模型的模拟趋势接近, 其显色指数 R_a 为 92.1, R₉ 为 74.9, 色温 CCT 为 3464 K, 同时光效达到 101 lm·W⁻¹。封装样品的色坐标为(0.410 1, 0.399 0), 色坐标较为靠近红绿区域, 使 wLED 呈现暖白光, 其发光光谱中存在三个主要的波峰, 对应着蓝光 LED 芯片, 绿色荧光粉, 红色荧光粉的发射峰, 并且发光光谱的红光区域比较宽, 这是由 CASN 光谱的贡献, 有利于提高 wLED 的显色指数, 能得到发光性能优异的 wLED。

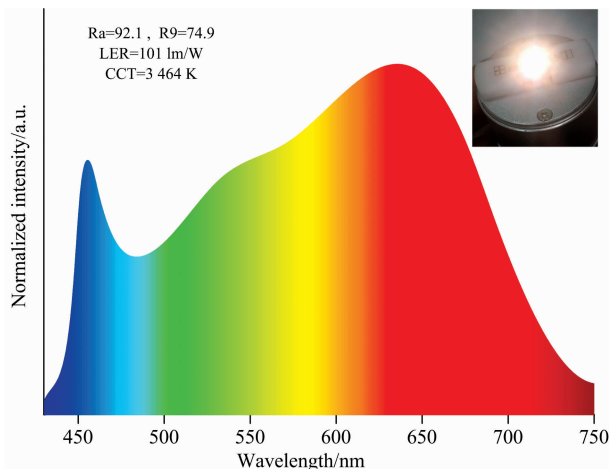


图 6 蓝光 LED 芯片激发 β-sialon+CASN 封装的 wLED 发光光谱图

Fig. 6 Normalized spectra of the blue LED chip, β-sialon and CASN for the wLED

3 结论

通过高温固相法成功制备了高效宽光谱红色 Ca_{0.992}AlSiN₃:0.008Eu²⁺ 荧光粉, 对荧光粉样品的结晶度、晶体结构和发光性能进行了表征分析; 基于第一性原理研究了 CASN:Eu²⁺ 荧光粉的能带结构和光子能量跃迁机理, 从其微观性质方面分析探讨了荧光粉的光谱性能; 同时, 建立白光封装模型将 CASN:Eu²⁺ 应用于实际 wLED 封装, 研究了 CASN 荧光粉的封装性质。研究结果表明, 利用高温气炉炉合成 Ca_{0.992}AlSiN₃:0.008Eu²⁺ 材料具有较高的结晶度和稳定结构, 具有极宽的激发光谱(200~600 nm), 能被蓝光或者紫外 LED 芯片有效激发。在 450 nm 蓝光激发下, 荧光粉发出峰值在 650 nm 的发射光谱, 光谱半高宽为 91.4 nm, 这是由于 Eu 的 5*d* 能级向 4*f* 能级跃迁导致。Ca_{0.9375}AlSiN₃:0.0625Eu²⁺ 荧光粉的能量带隙为 3.14 eV 的间接带隙, 主要是由 Ca-3*p*, Eu-3*d*, N-2*p*, Al-3*p*, Si-3*p* 电子态决定。利用白光封装模型实现封装后, 红色 Ca_{0.992}AlSiN₃:0.008Eu²⁺、绿色 β-sialon 荧光粉与蓝光芯片进行组合封装

的结果与模型模拟数据的趋势一致, 获得高品质的暖色调 wLED ($\eta=101 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, $R_a=92.1$, $T_c=3464 \text{ K}$), 同时具有较高的显色指数和发光效率, 表明了所制备出的 CASN 是一种很有前途的白光 LED 红色荧光粉材料。

References

- [1] Wang L, Xie R J, Suehiro T, et al. *Chemical Reviews*, 2018, 118(4): 1951.
- [2] Kitai A. *Materials for Solid State Lighting and Displays*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [3] Li S, Wang L, Tang D, et al. *Chemistry of Materials*, 2017, 30(2): 494.
- [4] PAN Hua-yan, WANG Le, LUO Dong, et al(潘桦灏, 王乐, 罗东, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(3): 657.
- [5] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, 34(7A): L797.
- [6] Xia Z, Liu Q. *Progress in Materials Science*, 2016, 84: 59.
- [7] Xie R J, Li Y Q, Hirosaki N, et al. CRC Press, 2016.
- [8] Wang L, Wang X, Kohsei T, et al. *Optics Express*, 2015, 23(22): 28707.
- [9] Brinkley S E, Pfaff N, Denault K A, et al. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(24): 241106.
- [10] Zheng Z, Wang L, Zhang H, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102: 260.
- [11] Wang L, Xie R J, Li Y, et al. *Light Science & Applications*, 2016, 5(10): e16155.
- [12] Yao F, Wang L, Lv Y, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(4): 890.
- [13] Chen J, Zhao Y, Mao Z, et al. *Materials Research Bulletin*, 2017, 90: 212.
- [14] Liang S, Dang P, Li G, et al. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(22): 1800940.
- [15] Piao X, Machida K, Horikawa T, et al. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4592.
- [16] Hu W W, Cai C, Zhu Q Q, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 613: 226.
- [17] Chen L, Fei M, Zhang Z, et al. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5505.
- [18] Niklaus R, Minár J, Häusler J, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(13): 9292.
- [19] Zhao M, Liao H, Ning L, et al. *Advanced Materials*, 2018, 30(38): 1802489.
- [20] Li S, Wang L, Tang D, et al. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(2): 494.

Structural and Luminescence Properties of Eu^{2+} Doped CaAlSiN_3 Silicon Nitride Red Emitting Phosphor

ZHANG Hong¹, WANG Le^{1*}, LUO Dong¹, ZHENG Zi-shan¹, LI Yang-hui^{1, 2}, PAN Gui-ming¹

1. College of Optics and Electronic Science and Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

2. State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract White light-emitting diodes (wLEDs) are one of most efficient and environmentally friendly lighting technologies, which are known as indispensable solid-state light sources. At present, the commercial way to produce wLEDs is combining a blue chip with yellow phosphor material as $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$. The luminous efficacy of the wLEDs could reach the ideal value, but the color rendering is poor, which could be ascribed to the lack of red component in the emission spectrum. Thus, the development of wLEDs is limited in the application of high-quality general lighting, such as showcase lighting, medical illumination and projection display. A promising deep red phosphor, Eu^{2+} doped CaAlSiN_3 (CASN) was prepared by high temperature solid reaction in a gas pressure sintering furnace. In this work, luminescent properties, crystal structure of the CASN were investigated via X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectra (PL), by applying the structure and bandgap engineering strategies, we have revealed the essential energy transfer mechanism of its luminescence phenomenon. The XRD results indicate that the sample is well-crystallized in the combustion procedure, and its crystal structure has not changed when doped with low concentrations of rare-earth ions. $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ phosphors could be effectively excited by a broad emission spectrum extending from 200 to 600 nm, and this broad excitation band could be deconvoluted into five sub-bands by Gaussian fitting. A substantial red spectra is centered at 650 nm under the 450 nm excitation, with a wide broad full width at half maximum (FWHM) of the emission spectrum (91.4 nm), due to the electron transfer of Eu^{2+} from $5d$ to $4f$. The band structure calculation shows that $\text{Ca}_{0.9375}\text{AlSiN}_3 : 0.0625\text{Eu}^{2+}$ has an indirect band gap with an energy gap of about 3.14 eV, with the atomic projected $\text{Ca-}3p$, $\text{Eu-}3d$, $\text{N-}2p$, $\text{Al-}3p$, $\text{Si-}3p$ states. An optimal spectral model was designed to guide packaging of the phos-

phor-converted wLEDs, and the influence of the various combination of $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ phosphors was studied with the wLED packaging. A super wLED was attained by combining red $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ phosphor and green β -sialon phosphor with a blue LED chip, showing a high color rendering index of 92.1, a high luminous efficacy of $101 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, and a warm color temperature of 3 464 K. The phosphor of $\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3 : 0.008\text{Eu}^{2+}$ is effective to improve color rendering indexes for wLEDs with the contribution of its red spectral part with simultaneous spectral broadening, meanwhile it is of great value in luminous efficacy, color temperature and stability, which means that it is a promising candidate for the red phosphor material for wLEDs.

Keywords Nitride phosphor; Rare earths; Crystal structure; Luminescence properties; wLEDs

* Corresponding author

(Received Nov. 13, 2018; accepted Mar. 19, 2019)

(上接 47 页)

4.3 会议住宿

会议酒店:

1. 世外桃源酒店

地址: 四川省成都市武侯区科华北路 69 号

酒店房间价格: 标间 620 元/间天; 大床房 560 元/间天

2. 科华苑宾馆

地址: 四川省成都市武侯区科华北路 141 号

酒店房间价格: 标间 360 元/间天; 大床房 470 元/间天

由于会议期间住宿相对紧张, 涉及到房间预定、会议安排等因素, 务请各位专家、同学在截止日期前注册, 只有在收到注册费后, 才会进行会议相关安排, 务请体谅与协助。

五、会议组织机构

大会组委会人员组成请见如下链接: http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=12

学术委员会人员组成见如下链接: http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/extend.php?mid=24&body_id=13

有关会议的邀请报告、住房信息、交通路线、稿件编号等信息敬请登录会议主页查询。

六、组委会和会务组联系方式

组委会:

吴兰: 13688385033 Email: wulan@scu.edu.cn

会务组:

注册&住宿: 张亮 15902844473 Email: zhang.liang@scu.edu.cn

报告&论文: 李成辉 18980877825 Email: atcpubs@scu.edu.cn

厂商联络: 王香凤 13520034335 Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

七、支持媒体

会议官网: 光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)

会议各类信息发布以光谱网信息为准。

主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

承办单位:

四川大学分析测试中心

中国光学学会光谱专业委员会

四川大学分析测试中心

2019 年 11 月 18 日