

用于白光 LED 稀土 Eu 掺杂 SiAlON 基荧光粉的发光性能

陆晨辉, 葛万银, 宋盼盼, 张盼锋, 徐美美, 张 伟

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: SiAlON 基荧光粉因其优异的化学和物理稳定性, 成为近年来发光领域的一个研究热点, 尤其在 LED 等领域, 受到研究者的热切关注。稀土掺杂 SiAlON 基荧光粉有望成为新一代照明光源。由于缺乏青色光发射, 往往会造成显色性能不足。本研究通过传统高温固相法合成了 β -Si₅AlON₇:Eu 荧光粉, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等研究了其结构、形貌、元素和价态。通过光谱仪表征了样品的激发光谱以及发射光谱的波长范围并测试了热猝灭性能, 发现激发波长覆盖紫外至蓝色光区域, 并且发射光谱显示出典型的 Eu²⁺ 跃迁的宽谱。在 300 °C 下, 样品的发射光强度依然可达到室温强度的 40% 左右, 热激活活化能(E_a)达到了 3.7 eV, 相比较商用 YAG:Ce³⁺(YAG)荧光粉, 热稳定性有一定的提升。在与蓝色芯片复合后成功制备了高显色(显色指数 $R_a=87$) 的白色发光 LED, 对应的色温也达到了暖白光范围(CCT=4501 K)。本研究实现了 SiAlON 基青色发射, 获得了热稳定性较为优异的荧光粉, 在发光的可持续性性能上也比商用 YAG 有明显优势。

关键词: SiAlON; 白光 LED; 稀土; 离子掺杂; 荧光材料

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Luminescence Property of Eu Doped SiAlON Phosphors for White LEDs

LU Chenhui, GE Wanyin, SONG Panpan, ZHANG Panfeng, XU Meimei, ZHANG Wei

(School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: SiAlON-based phosphor has become a research hotspot due to its excellent chemical and physical stability. Especially in the LEDs field, it has received extensive attention in recent years. Rare earth doped SiAlON phosphor is expected to become a new generation of lighting source. However, due to the lack of cyan light emission, the color rendering performance of white-LED (wLED) is often insufficient. In this research, β -Si₅AlON₇:Eu phosphors were synthesized by the traditional high-temperature solid-state route. The structure, morphology, elements and valence states were examined. The wavelength range of excitation spectrum and emission spectrum of Si₅AlON₇:Eu, as well as the thermal quenching performance were studied. It is found that the excitation wavelength range covered the ultraviolet to blue region, and the emission spectrum is a typical broad feature of Eu²⁺ transition. At 300 °C, the emitted light intensity of the sample can still reach about 40% that of the room temperature, while the thermal activation energy (E_a) reaches 3.7 eV. Compared with the commercial YAG:Ce³⁺ (YAG) phosphor, the thermal stability of Si₅AlON₇:Eu is improved. The wLED with high color rendering

收稿日期: 2022-03-02; 收到修改稿日期: 2022-05-09; 网络出版日期: 2022-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(52073165); 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放课题(KLIFMD202202)

National Natural Science Foundation of China (52073165); Key Laboratory of Inorganic Function Material and Device, Chinese Academy of Sciences (KLIFMD202202)

作者简介: 陆晨辉(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1429653804@qq.com

LU Chenhui (1996-), male, Master candidate. E-mail: 1429653804@qq.com

通信作者: 葛万银, 教授. E-mail: gewanyin@sust.edu.cn

GE Wanyin, professor. E-mail: gewanyin@sust.edu.cn

of $R_a=87$ is realized after compounding with the blue chip, and the corresponding color temperature reaches the warm white light range (CCT=4501 K). In this study, SiAlON-based cyan emission is realized, and the phosphor with excellent thermal stability is obtained. Compared with commercial YAG, it also has obvious advantages in the sustainability of luminescence.

Key words: SiAlON; white LED; rare earth; ions doping; fluorescent material

近年来, 硅基氮化物荧光粉由于其优异的稳定性和接近甚至超过硫化物和氧化物材料的发光性能受到了研究人员的热切关注^[1-2], 研究者相继开发了多种稀土掺杂硅基氮化物发光材料。 Si_3N_4 具有空间群 P31c 的三角结构对称性, 也正是这个特殊的晶体结构, 以 Si_3N_4 为掺杂基体的荧光粉具有超低的热猝灭性^[3-4]。随着研究的进一步深入, 与之非常类似的 SiAlON(赛隆)也成为了人们研究的热点。SiAlON 同样具有非常好的热稳定性, 不同的是, 引入 Al^{3+} 和 O^{2-} 置换了原来 Si_3N_4 晶体结构中的 Si^{4+} 和 N^{3-} , 改变了基体晶胞中的配位环境, 导致一定程度的晶格场分裂, 从而实现不同色带的发射^[5]。从某种意义上讲, SiAlON 可以看成是 Al_2O_3 和 Si_3N_4 的固溶体^[6-7]。SiAlON 目前主要分为 α -SiAlON($\text{M}_x\text{Si}_{12-n}\text{Al}_n\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其中 M 是存在于烧结助剂中的金属阳离子)和 β -SiAlON($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $0 < z < 4$)。在各种氮化物中, 稀土掺杂的 SiAlON 材料由于在 SiAlON 的晶体结构中存在两个能够容纳稀土激活剂如 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 的间隙晶格位点而作为白光 LEDs (wLEDs) 的良好发光体引起了极大的关注。同时, SiAlON 主体材料具有优于常规氧化物基主体材料的两个优点: 1) SiAlON 主体中活化剂与配体之间的共价键性质而产生的强散射效应(即电子云膨胀), 活化剂的 5d 电子的激发能量低; 2) 具有高 Debye 温度, SiAlON 主体的刚性结构具有低热猝灭性, 其中 N(-3) 的形式电荷高于 O(-2) 的形式电荷, 并且 RE-N 的共价键比 RE-O 的共价键更稳定^[8]。此外, 随着晶格中的斯托克斯位移变小, 材料会出现更低的热猝灭和较高的光转换效率^[2]。许多氮化物已经商业化, 例如 Eu^{2+} 激活的 β -SiAlON、 α -SiAlON 和 CaAlSiN_3 , 并且在生产可靠和高效的白光 LED 产品中发挥了重要作用。目前, 已经成功开发的 β -SiAlON:Eu²⁺ 荧光粉大多具有窄带发射的特点(β -SiAlON 晶体结构具有高度对称性)^[22], 并且其发射波长主要集中在绿色区域。比如 Xie 等^[23]通过改变 β -SiAlON:Eu 中 Eu^{2+} 所占的比例成功合成了具有高亮度的窄带绿色荧光粉。

wLED 的实现方法大致可总结为以下三种情况: 1) 使用蓝色 LED 芯片与可被其激发并产生黄色荧光

的粉体复合; 2) 使用紫外或蓝色 LED 芯片与可被其激发同时具有红、绿、蓝荧光发射的三种粉体复合; 3) 直接使用红绿蓝三种 LED 芯片。以上三种方法各有特点^[7-9]。由于技术以及成本方面的限制, 目前商用的 wLED 产品主要使用第一种方法, 使用蓝色芯片去复合 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG), 该 wLED 具有很高的亮度。但是由于其具有较高的色温(CCT \approx 6300 K)、较低的显色指数($R_a \approx 70$)以及较差的热猝灭性, 极大地限制了其适用环境的广泛性^[10-11]。在显色性能方面, 绝大多数 wLED 由于色带上缺乏青色系, 导致其显色性能低下($R_a \leq 70$)^[12]。使得原本艳丽丰富的画面失真, 影响视觉美感, 长期使用会导致眼睛疲劳, 并且会引起人们对色彩的判断等。特别是在医学照明上, 具有高显色的 wLED 尤为重要。而具有青色发光的荧光粉要么需要掺杂多种元素, 如 Ding 等^[24-25]合成的 $\text{Y}_4\text{SiAlO}_8\text{N}:\text{Ce}^{3+}$; 要么稳定性需要提高, 如 $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 等。

鉴于以上存在的种种问题, 本工作采用高温固相法合成了稀土掺杂 β -SiAlON 的荧光粉 (β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$), 该粉体在蓝色、紫外光源激发下会产生明亮的青色荧光, 研究其物相、晶体结构、形貌、元素、光学性能以及热稳定性等。随后通过与蓝色 LED 芯片以及本课题组之前所合成的荧光粉(α - $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}$ 黄色荧光粉体、无定形 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉体)复合, 成功得到了 wLED, 测试其相关参数, 并且与传统 YAG:Ce³⁺ 做了详细的表征对比。

1 实验方法

1.1 实验原料与试剂

实验所用 Si 粉(200 目, $\phi 74 \mu\text{m}$), Al_2O_3 粉(200 目, $\phi 74 \mu\text{m}$), 六水合硝酸铕($\geq 99.9\%$)等试剂购买于国药集团化学试剂有限公司。高纯氮气($\geq 99\%$)作为氮源。高品质 YAG 荧光粉购买于深圳市展望隆科技有限公司。

1.2 β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$ 荧光粉体的制备

把 Si 粉、六水合硝酸铕和 Al_2O_3 粉末按照 1 : 0.03 : 0.2 的摩尔比称量并置于玛瑙研钵中研磨混

合。将混合好的粉体盛于三氧化二铝坩埚中并置于高温管式炉内。高温管式炉抽真空后持续通入高纯氮气, 升温至 1480 °C 保温 3 h, 待保温结束后随炉冷却至室温即得 β -Si₅AlON₇:Eu。升温速率和降温速率分别为 3 °C/min 和 5 °C/min。

1.3 表征

对于合成的样品使用丹东浩元公司的 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 具体的测试参数为: Cu 靶 $K\alpha_1$ 射线, $K\alpha_1=0.15406$ nm, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 测试范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。使用日本日立公司的扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800 型)对样品形貌进行表征。采用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品进行成分测定以及价态的分析, 型号为赛默飞世尔的 ESCALAB 250XI。发光光谱由海洋光学公司(美国)的波长分辨率为 0.25 nm 的高分辨率光谱仪测试。对于封装而成的 LED 采用来自美国的 FOTRIC 红外相机进行动态温度记录。

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

图 1(a)是合成样品的 X 射线衍射图谱, 合成了 z 为 1 的 β -Si₅AlON₇:Eu, 其中 Eu 的掺杂浓度为 4%。根据图 1(a)相应的 PDF 卡片可以看出合成的样品几乎是纯相, 没有观察到明显的第二相。图 1(b)则反映了样品的晶体结构以及离子之间的置换情况和

Eu 离子的配位环境。由于合成的是 β -Si₅AlON₇:Eu, 属于 β -SiAlON, 其晶体结构同 β -Si₃N₄ 一致(都属于 P6₃/m 空间群), 二者区别在于是否存在 Al 元素以及 O 元素对其中的 Si 元素以及 N 元素进行置换^[6]。由于引入 Eu 阳离子, 根据电荷守恒原理, 必须有与之相等的足够的阴离子补偿。考虑到 β -SiAlON 中的 O/N 比例也会受到 Eu 离子掺杂的影响。稀土离子的半径远远大于 Si⁴⁺和 Al³⁺, 因此稀土离子是位于一个由 Si/Al-O/N 所组成的四面体围成的近似正六边形通道内。稀土离子 Eu 周围有六个 O/N 与六个 Si/Al 等, 这是目前被人们所证实的结构模型^[13-14]。图 1(c)是 β -Si₅AlON₇:Eu 的合成及其与蓝色 LED 芯片复合而成 wLED 的过程, 可以看到合成原料是 Al₂O₃、Si 粉以及水合硝酸铕, 在炉腔内经过高达 1480 °C 的反应最终得到所述荧光粉体。通过与实验室已经合成的红色以及黄色荧光粉粉体(前言已提到)比例混合后与蓝色(460 nm)LED 芯片复合后成功得到 wLED。

2.2 样品形貌分析

图 2 是合成样品的扫描电镜照片, 可以明显看到其形貌大多呈现出不规则的块体, 图中可以依稀看到几根“棒状”形貌, 这些“棒状”都比较粗, 直径约 2 μ m。在合成过程中, 产物首先会产生“棒状”形貌, 随着合成时间延长, 这些“棒状”会不断增加堆积直至形成大粒径的“块状”^[15, 21]。这符合传统 Si₃N₄ 合成的 VLS 或 VS 生长机理。

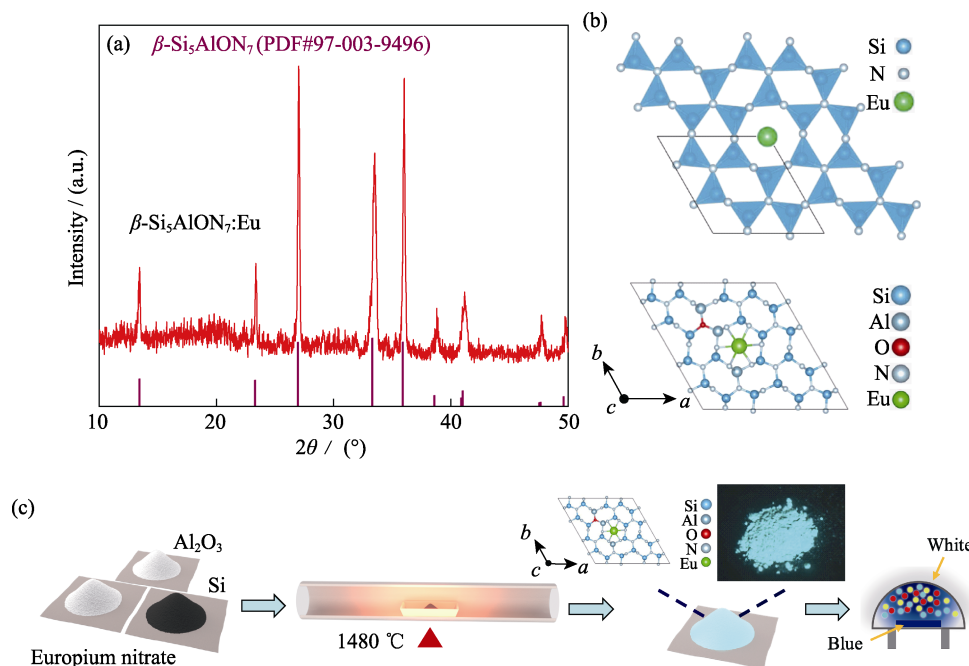


图 1 β -Si₅AlON₇:Eu 的 XRD 图谱、结构示意图和合成路线示意图
Fig. 1 XRD pattern, structure diagram and synthetic route of β -Si₅AlON₇:Eu
(a) XRD pattern; (b) Structure diagram; (c) Synthetic route of β -Si₅AlON₇:Eu
Colorful figures are available on website

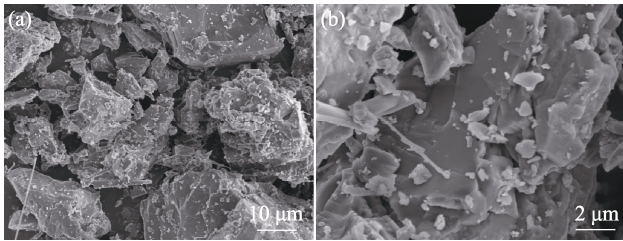


图 2 不同放大倍数下 β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$ 的 SEM 形貌照片
Fig. 2 SEM images of β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$ under different magnifications

2.3 β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$ 荧光粉体的元素分析

为进一步了解合成材料的结构及其掺杂 Eu 的价态, 对样品进行 XPS 表征。从图 3(a) XPS 总谱可以得出材料中含有 Al、Si、N、O、Eu 等元素, 包含了 SiAlON 所需的所有元素, 并且可以推断 Eu 已

经成功固溶到基体内部。图 3(b) 是 $\text{Si}2\text{p}$ 的拟合图谱, 共由四个峰组成, 分别是位于约 99.6 eV 处的 Si-N 键、100.6 eV 处的 Si-O 键、98.7 eV 处的 Si-N-Al 键以及 100.9 eV 处的 Si-N-O 键。图 3(c) 显示了由四个峰组成的 $\text{Al}2\text{p}$ 的拟合结果, 四个峰分别是在大约 71.9 eV 处的 Al-N 键、72.8 eV 处的 Al-O 键、73 eV 处的 Al-N-Si 键和位于 71.6 eV 处的 Al-N-O 键。图 3(d) 是材料中氧元素的 $\text{O}1\text{s}$ 的拟合结果, 总共包含三个拟合峰, 有大约位于 529.1 eV 处的 Si-O 键、530.4 eV 处的 Al-O 键以及位于 529.8 eV 处的 Si-N-O 键等。图 3(e) 中是具有三条拟合峰的 $\text{N}1\text{s}$ 图谱, 它们的位置分别是 395 eV 处的 Si-N 键、395.2 eV 处的 Si-N-O 键以及 394.3 eV 处的 Al-N 键等。以上这些键体的存在表明成功合成了 SiAlON 基体。

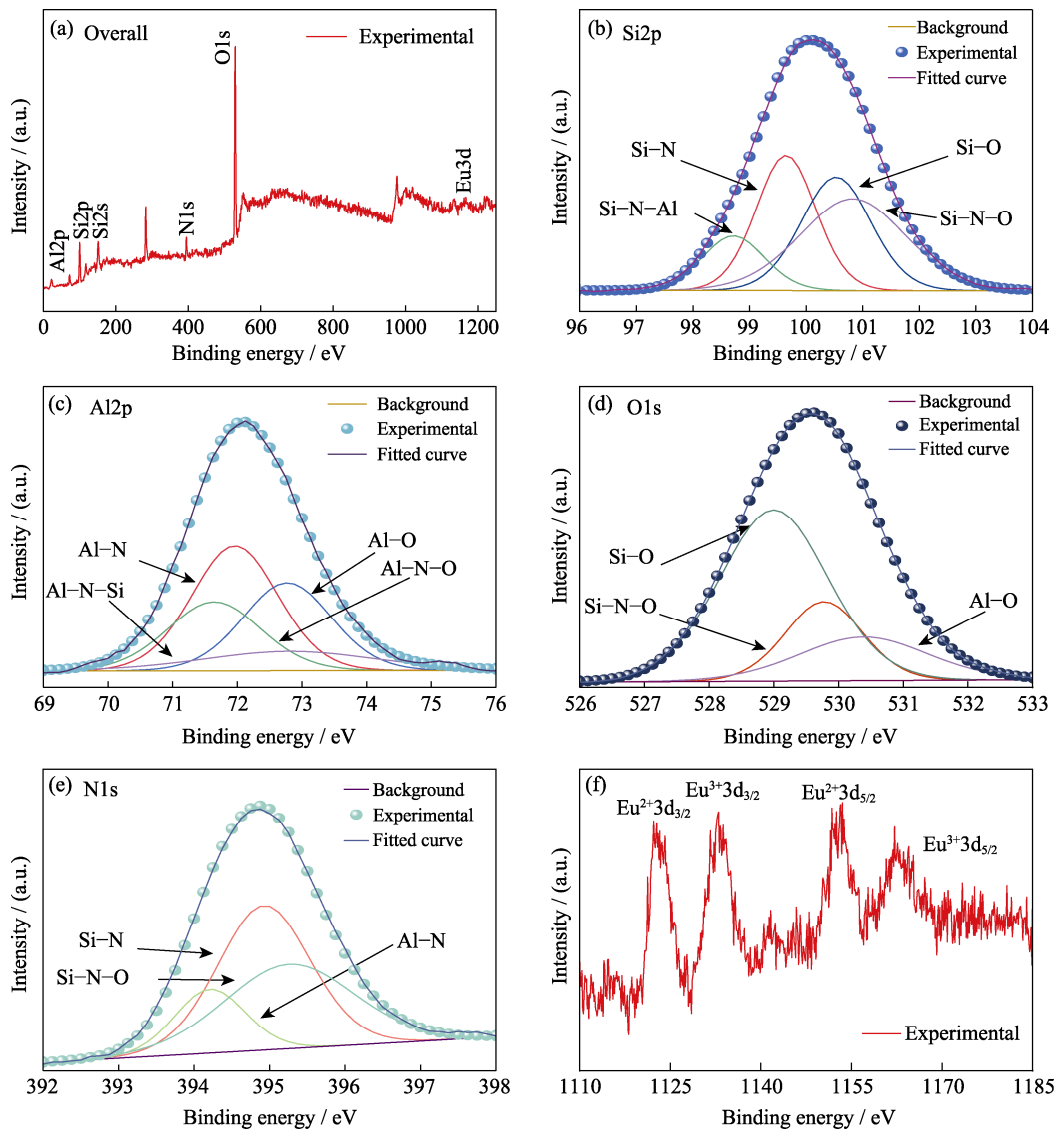
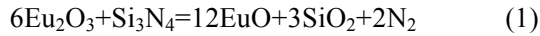


图 3 β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$ 的 XPS 总图谱及各元素的 XPS 拟合图

Fig. 3 Total XPS spectrum of β - $\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}$ and the XPS fitting spectra of each element
(a) XPS total spectrum; (b) $\text{Si}2\text{p}$; (c) $\text{Al}2\text{p}$; (d) $\text{O}1\text{s}$; (e) $\text{N}1\text{s}$; (f) $\text{Eu}3\text{d}$

而对于图 3(f)中 Eu 元素的拟合结果, 根据文献中的报道以及实际测试, 有一部分 Eu^{3+} 参与 Si_3N_4 的合成并被还原成 Eu^{2+} , 具体的反应过程为式(1)^[16], 这也是 XPS 拟合图谱中 Eu^{2+} 与 Eu^{3+} 同时存在的原因。图 3(f)中, 1124.7 和 1156.7 eV 的峰来源于 $\text{Eu}^{2+}3d_{3/2}$ 和 $\text{Eu}^{2+}3d_{5/2}$, 1135.2 和 1166.4 eV 的峰归属于 $\text{Eu}^{3+}3d_{3/2}$ 和 $\text{Eu}^{3+}3d_{5/2}$ 。



2.4 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 荧光粉体的光学性能

图 4(a)为合成样品的激发和发射光谱, 可以看到样品的激发波长范围很宽, 共有两个峰, 分别位于 355 和 442 nm 处。这反映了该粉体既适合于紫外芯片也适合于蓝色光芯片激发。使用 460 nm 的光源对样品进行激发, 样品发出明亮的青色光。在激发下样品共呈现出两个发射带, 分别是位于 426~474 nm 处的窄带以及 474~700 nm 处的宽带, 二者的峰位分别是 453 以及 525 nm。可归因于 Eu^{2+} 离子的 $4f_7 \rightarrow 4f_65d_1$ 跃迁^[17-19]。引入的 Al^{3+} 和 O^{2-} , 可对 Si^{4+} 与 N^{3-} 进行置换, Eu^{2+} 在基体中的配位环境不同而造成 Eu^{2+} 所受到晶体场劈裂程度不一, 进而导致形成两个发射带。图 4(b)为 Eu^{2+} 离子的 $4f_7 \rightarrow 4f_65d_1$ 的能级跃迁图。

2.5 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 荧光粉体的热猝灭性能

对于 LED 荧光粉的实用性而言, 其热稳定性显得尤为重要。图 5(a)反映了合成的 $\beta\text{-SiAlON}$ 样品的热稳定性。选取从室温(该测试在 30 °C)到 300 °C 共 10 个温度点进行测试, 每个温度点停留 5 min 后取值。可以清晰看到发光强度随温度升高而缓慢下降。最终在 300 °C 时发光强度为初始室温的 40% 左右。随后选取商用 YAG:Ce^{3+} 荧光粉在相同条件下的测试结果进行对比(在 300 °C 时对比于室温下的发射强度约为 28%), 合成的样品比起后者具有明显优

势(图 5(c))。采用阿伦尼乌兹方程(式(2))拟合热激活活化能 E_a ^[20], 如图 5(b), 最终得到 $E_a=3.7$ eV。较于目前广泛商用的 YAG:Ce^{3+} ($E_a=3.3$ eV)有明显提高(图 5(d))。

$$I_T = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (2)$$

其中, C 为常数, I_0 和 I_T 分别为室温和测试温度下的发光强度, k 为玻尔兹曼常数 (8.617×10^{-5} eV·K⁻¹)。高 E_a 说明材料具有较高的热稳定性, 适合应用于大功率 LED。

2.6 wLED 光学研究

使用 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 与本课题组之前合成的黄色以及红色荧光粉体进行混合配比, 并与蓝色 LED 芯片进行封装, 成功制备了白光 LED。图 6(a)为该 LED 在不同电流下的强度变化情况。测试了从 20~300 mA 共 14 个电流区间的的数据并汇编成图(每个温度点停留 5 min 后取值)。从图中可以看出, 在电流不断增大的情况下, 光强缓慢上升。每个峰形的高低比值并没有明显改变, 这可能是因为参与混合的荧光粉之间对光的重吸收效果很弱, 并且各类粉体在温度-强度测试中最终下降结果不一样, 在前期如 150 °C 以内的变化差异不大。图 6(b)是该 LED 的色谱分布情况, 符合高显色低色温白光的发射。最终得到的显色指数 R_a 高达 87, 且色温 CCT=4501 K, 为低色温。这相较于商用 YAG:Ce^{3+} 直接复合蓝色芯片无疑是显著提升。

发光强度的可持续性评价一个 LED 灯性能优劣的一个重要标准。对复合的 LED 器件持续通入 30 mA 的电流, 用红外相机记录温度变化的同时用光谱仪捕捉发光强度的变化。在经过长达 40 h 的持续测试中分段连续记录其温度和照射强度的数据变

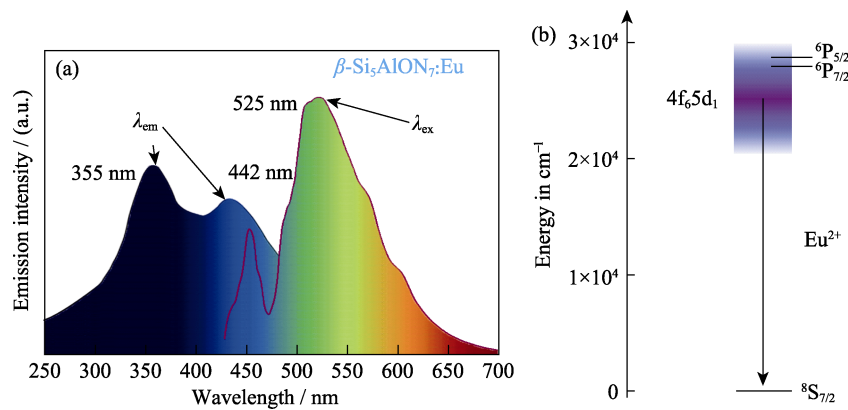


图 4 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 的激发和发射光谱图以及稀土离子 Eu^{2+} 的能级跃迁情况

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ and energy level transition of rare earth ion Eu^{2+}
(a) Excitation and emission spectra; (b) Energy level transition of rare earth ion Eu^{2+}

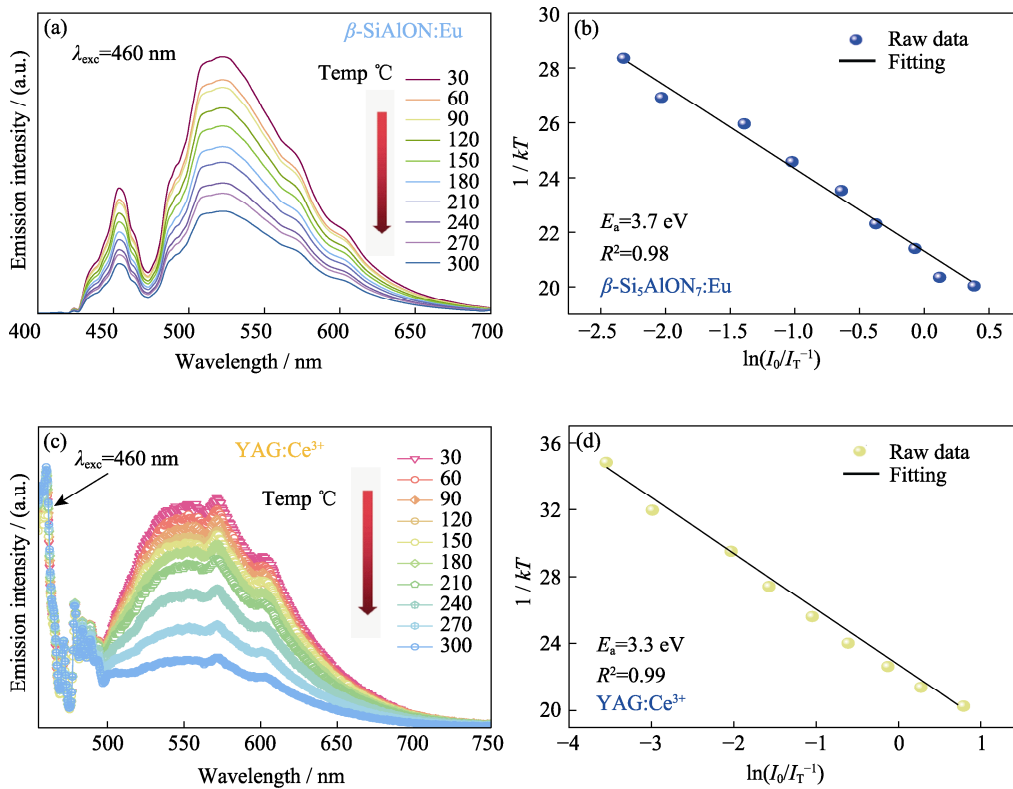


图 5 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 与 YAG:Ce^{3+} 两种粉体在不同测试温度下光致发光强度的变化情况以及热激活活化能拟合图谱

Fig. 5 Variation of photoluminescence intensity and thermal activation energy fitting patterns of $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ and YAG:Ce^{3+} powders at different test temperatures (a, b) $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$; (c, d) YAG:Ce^{3+}

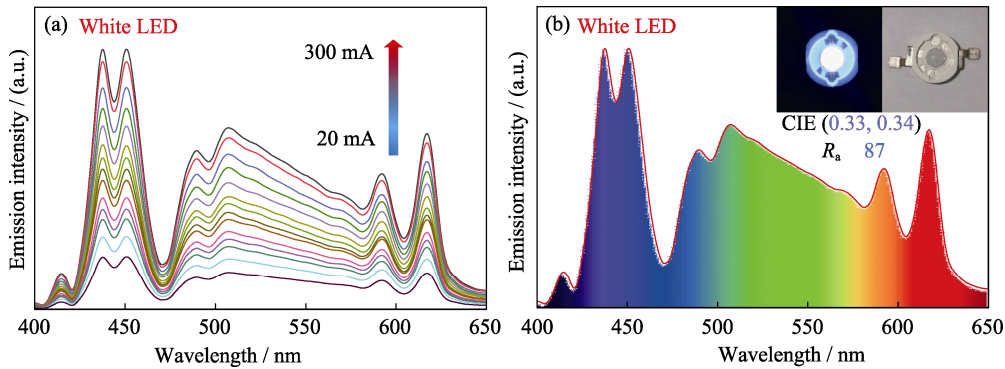
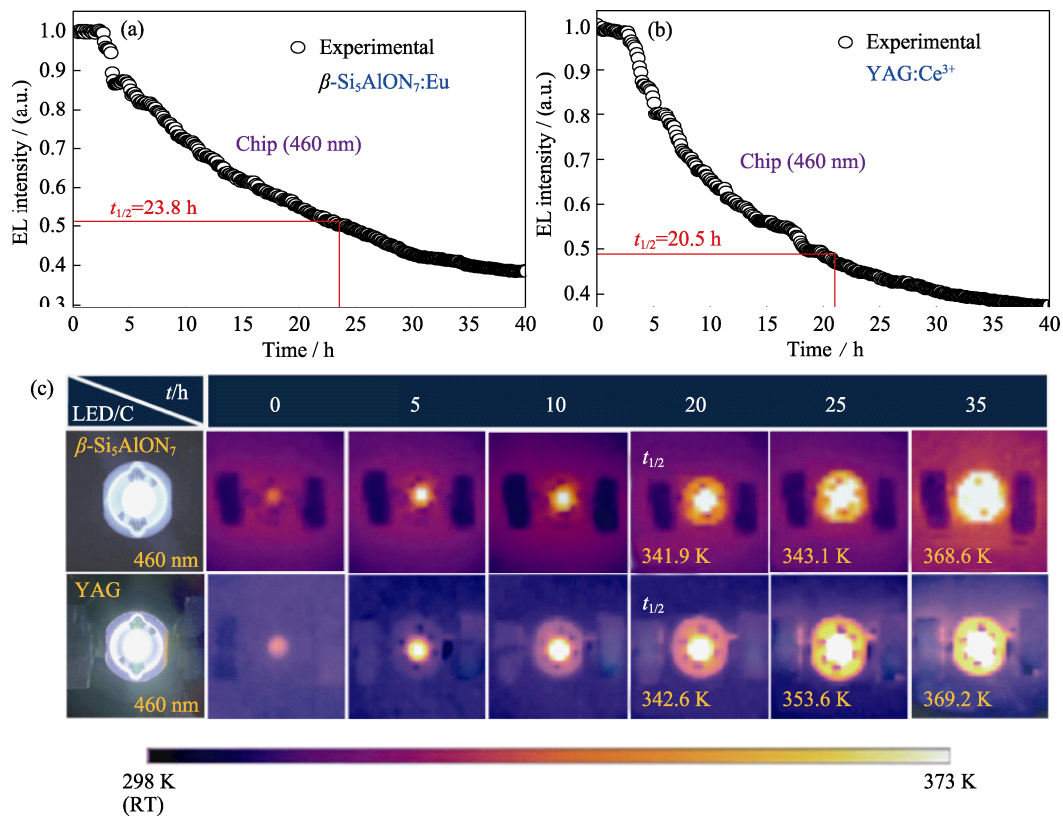


图 6 不同电流下用 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 复合而成的白光 LED 的 EL 光谱变化情况和 LED 的 EL 色谱范围及实物照片

Fig. 6 Changes of EL spectra of white LEDs compounded with $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ under different currents, EL chromatographic range of LEDs and pictures of real objects (a) EL spectra changes; (b) EL chromatographic range and real pictures

化情况，具体情况如图 7 所示。图 7(a)中 LED 的半衰期为 23.8 h 左右。图 7(b)是在外界条件相同的情况下，对商用 YAG:Ce^{3+} 复合而成的 LED 做了相同测试的半衰期情况，得到的测试结果为 20.5 h。图 7(c)是在连续通电情况下采用红外相机记录的两种 wLED 的温度变化情况，从图中可以看出，由于使用的是同种芯片，且测试条件相同，温度变化情况

基本保持一致，但是对比于二者不同的半衰期结果，进一步证明了在发光可持续性上，合成的荧光粉较商用 YAG:Ce^{3+} 具有较为明显的优势。在所有的变量可控情况下，只有温度随测试时间的推移逐渐上升，结合图 6(a)中并无明显的发射峰位移等情况，可以从侧面反映两种荧光粉体在热稳定性上的优劣情况。

图 7 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 和 YAG:Ce^{3+} 的时间-强度图谱和红外温度变化图Fig. 7 Time-intensity spectra and IR temperature variations of $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ and YAG:Ce^{3+}
(a, b) Time-intensity spectra; (c) Infrared camera photos

3 结论

采用高温固相法合成了在紫外和蓝色光源激发下具有明亮青色发光的 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 荧光粉体。该粉体的晶体结构与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 基本相同。稀土离子 Eu 固溶在由 Si、N、O、Al 所组成的四面体围成的正六边形的通道内, 其宽的发射谱来自于 Eu^{2+} 的 $4f_7 \rightarrow 4f_65d_1$ 跃迁。经过 XPS 元素价态分析发现粉体中含有 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} , 但是发射光谱中并未发现 Eu^{3+} 对应的特征峰, 说明 Eu^{3+} 并未参与辐射跃迁。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 仍然具有室温下 40% 左右的发射光强, 对比于商用 YAG:Ce^{3+} , 在热稳定性上有明显的提升。将样品复合成 LED 后其 R_a 高达 87, 并且 CCT 为 4501 K, 是一款优异的高显色暖白光 LED。通过与商用 YAG:Ce^{3+} 所对应的 wLED 的半衰期进行比较, 发现较后者具有明显的提升。综上所述, 本研究合成的 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7\text{:Eu}$ 荧光粉不仅可以弥补现在 wLED 普遍存在的青色系发射不足导致的显色较差的缺点, 同时还继承了传统 SiAlON 基荧光粉热稳定性优异等优点, 这为提升 wLED 综合参数提供一个新的选择。

参考文献:

- [1] KARGIN Y F, AKHMADULLINA N, SOLNTSEV K. Ceramic materials and phosphors based on silicon nitride and sialon. *Inorganic Materials*, 2014, **50**(13): 1325.
- [2] XIE R J, HIROSAKI N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**(7/8): 588.
- [3] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M. Oxynitride/nitride phosphors for white light-emitting diodes (LEDs). *Journal of Electroceramics*, 2008, **21**(1): 370.
- [4] XIE R J, HIROSAKI N, LI Y, *et al.* Rare-earth activated nitride phosphors: synthesis, luminescence and applications. *Materials*, 2010, **3**(6): 3777.
- [5] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Optical properties of Eu^{2+} in $\alpha\text{-SiAlON}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(32): 12027.
- [6] MALLIK A K, ACIKBAS N C, KARA F, *et al.* A comparative study of SiAlON ceramics. *Ceramics International*, 2012, **38**(7): 5757.
- [7] HIROSAKI N, XIE R J, KIMOTO K, *et al.* Characterization and properties of green-emitting $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ powder phosphors for white light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(21): 211905.
- [8] XIE R J, MITOMO M, UHEDA K, *et al.* Preparation and luminescence spectra of calcium-and rare-earth (R=Eu, Tb, and Pr)-codoped $\alpha\text{-SiAlON}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(5): 1229.
- [9] YAMADA S, EMOTO H, IBUKIYAMA M, *et al.* Properties of SiAlON powder phosphors for white LEDs. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(7): 1355.

- [10] JIA D, WANG Y, GUO X, *et al.* Synthesis and characterization of YAG: Ce³⁺ LED nanophosphors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **154(1)**: J1.
- [11] LI K, SHEN C. White LED based on nano-YAG: Ce³⁺/YAG: Ce³⁺, Gd³⁺ hybrid phosphors. *Optik*, 2012, **123(7)**: 621.
- [12] HUANG X. Cyan phosphors for full-visible-spectrum lighting: shining new light on high-CRI white pc-LEDs. *Sci. Bull.*, 2019, **64(22)**: 1649.
- [13] WANG S, LIU X, QU B, *et al.* Green persistent luminescence and the electronic structure of β -Sialon:Eu²⁺. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(40)**: 12544.
- [14] ZHANG X, FANG M H, TSAI Y T, *et al.* Controlling of structural ordering and rigidity of β -SiAlON:Eu through chemical cosubstitution to approach narrow-band-emission for light-emitting diodes application. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(16)**: 6781.
- [15] KARAKUŞ N, KURT A O, TOPLAN H Ö. Synthesizing high α -phase Si₃N₄ powders containing sintering additives. *Ceramics International*, 2009, **35(6)**: 2381.
- [16] YU F, YANG J, DELSING A C, *et al.* Preparation, characterization and luminescence properties of porous Si₃N₄ ceramics with Eu₂O₃ as sintering additive. *Journal of Luminescence*, 2010, **130(12)**: 2298.
- [17] DORENBOS P. Energy of the first 4f₇→4f₆5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, 2003, **104(4)**: 239.
- [18] XIE R J, HIROSAKI N, SUEHIRO T, *et al.* A simple, efficient synthetic route to Sr₂Si₅N₈: Eu²⁺-based red phosphors for white light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 2006, **18(23)**: 5578.
- [19] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃: Eu²⁺, for white light-emitting diodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9(4)**: H22.
- [20] YANG C Y, SOM S, DAS S, *et al.* Synthesis of Sr₂Si₅N₈: Ce³⁺ phosphors for white LEDs via efficient chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, 2017, **7(1)**: 45832.
- [21] DING J, ZHU H, LI G, *et al.* Catalyst-assisted synthesis of α -Si₃N₄ in molten salt. *Ceramics International*, 2016, **42(2)**: 2892.
- [22] LI S, XIE R J, TAKEDA T, *et al.* Critical review-narrow-band nitride phosphors for wide color-gamut white LED backlighting. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2017, **7(1)**: R3064.
- [23] LI S, WANG L, TANG D, *et al.* Achieving high quantum efficiency narrow-band β -sialon: Eu²⁺ phosphors for high-brightness LCD backlights by reducing the Eu³⁺ luminescence killer. *Chemistry of Materials*, 2018, **30(2)**: 494.
- [24] DING J, HUANG S, ZHENG H, *et al.* A novel broad-band cyan light-emitting oxynitride based phosphor used for realizing the full-visible-spectrum lighting of WLEDs. *Journal of Luminescence*, 2021, **231**: 117786.
- [25] WANG X, WANG Y. Synthesis, structure, and photoluminescence properties of Ce³⁺-doped Ca₂YZr₂Al₃O₁₂: a novel garnet phosphor for white LEDs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119(28)**: 16208.