

文章编号: 1000-5641(2018)02-0115-10

## 基于太阳能切削硅粉制备 $\text{Eu}^{2+}$ 激发的直接白光荧光粉及其发光特性研究

于欣阳<sup>1</sup>, 蔡亚果<sup>1</sup>, 孙 卓<sup>1</sup>, 朴贤卿<sup>1,2</sup>

(1. 华东师范大学 纳光电集成与先进装备教育部工程中心, 上海 200062;

2. 上海产业技术研究院, 上海 201206)

**摘要:** 以单晶硅太阳能电池切削产生的硅泥为原料, 通过氨氮化工艺高温烧结制备了  $\text{Eu}^{2+}$  激发的直接白光荧光粉, 研究了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度对荧光粉发光性能的影响. 物相分析结果显示, 所合成的荧光粉为混合物, 主要晶相为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . 通过分析荧光光谱, 发现荧光粉的有效激发范围为 300~450 nm. 在 370 nm 近紫外光激发下, 荧光粉中主要存在两个发光中心, 分别位于 470 nm 和 570 nm, 发光颜色趋近于白光, 色坐标为(0.327 5, 0.386 6), 色温为 5 705 K (5 431.85 °C). 通过改变 Eu 离子掺杂浓度发现: 荧光粉发光强度先增大后减小, 最佳  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂量为 10.0 mol%; 超过最佳掺杂浓度, 由于离子间的相互作用导致浓度淬灭. 通过单一荧光粉配合紫外芯片激发可直接获得白光输出.

**关键词:** 氨氮化工艺;  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂; 发光性能; 白光 LED

**中图分类号:** O482.31 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.2018.02.012

## Luminescence characteristics of $\text{Eu}^{2+}$ -activated white-emitting phosphor prepared from solar cell cutting Si powder

YU Xin-yang<sup>1</sup>, CAI Ya-guo<sup>1</sup>, SUN Zhuo<sup>1</sup>, PIAO Xian-qing<sup>1,2</sup>

(1. *Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China;*

2. *Shanghai Industrial Technology Institute, Shanghai 201206, China*)

**Abstract:**  $\text{Eu}^{2+}$ -activated white-emitting phosphors were synthesized by the process of ammonia nitridation at high temperature with the raw material of silicon powder from crystalline silicon solar cells cutting sludge. The effect of  $\text{Eu}^{2+}$  doping concentrations on structural and luminescent properties of phosphors was studied in detail. It turns out that the principal crystalline phase of the sample is the mixture of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . These phosphors can be effectively excited in the range of 300~450 nm, showing intense absorption in ultraviolet to near-ultraviolet region. In addition, they exhibit intense white emissions with CIE (Commission Internationale de L'Eclairage)

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 华东师范大学研究生科研创新实践资助项目(40600-511232-16203/013/029/001)

第一作者: 于欣阳, 女, 硕士研究生, 研究方向为稀土发光材料. E-mail: yxy\_910817@163.com.

通信作者: 朴贤卿, 男, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为固体发光材料.

E-mail: xqpiao@phy.ecnu.edu.cn.

coordinates of (0.327 5, 0.386 6) under 370 nm excitation with color temperature of 5 705 K(5 431.85 °C). There are two luminescence centers in the host, which locate at 470 nm and 570 nm, respectively. With the increase of the doping concentration of  $\text{Eu}^{2+}$ , the emission reaches an intensity saturation and the optimum doping content of  $\text{Eu}^{2+}$  is 10.0 mol% due to the interaction among the activator ions which result in an concentration quenching. Using such a single phosphor, a white light output can be directly achieved combined with UV chip.

**Key words:** ammonia nitridation;  $\text{Eu}^{2+}$  doping; nitride phosphor; white LED

## 0 引言

紫外-近紫外激发白光 LED 照明是近年来研究发展的热点<sup>[1]</sup>. 相对于传统的白炽灯、荧光灯, 白光 LED 具有节能、体积小、能耗低、寿命长、响应快、亮度高和环保无污染等优点, 被称为第四代绿色光源, 在社会和学术界受到了极大关注<sup>[2-5]</sup>. 目前, 白光 LED 主要应用于大屏幕显示、各种指示灯、部分道路照明、景观照明等, 并迅速地汽车尾灯、LCD 背景光源、家庭照明等领域进军. 白光 LED 的实现方式主要有光转换型、多色组合型、多量子阱型和量子点型等<sup>[3-8]</sup>.

目前市场上应用的光转换型白光 LED 主要通过“蓝光 InGaN 芯片激发 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉”来实现白光发射, 尽管 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉的发光效率较高, 但由于这种类型的白光 LED 是由荧光粉的黄色荧光与 LED 的蓝光混合而成, 器件的发光颜色受驱动电压和荧光粉封装厚度的影响很大, 色彩还原性差, 显色指数低, 且 YAG:Ce<sup>3+</sup> 的发光强度随环境温度的升高而降低, 发光热稳定性不理想<sup>[8-15]</sup>. 因此, 为了解决上述问题, 人们尝试采用紫外-近紫外(350~410 nm) InGaN 管芯激发红绿蓝三基色荧光粉来实现白光 LED. 虽然再复合荧光粉产生白光的方案有望获得高显色性, 但不同荧光粉之间存在颜色再吸收和配比的调控问题, 色彩还原性受到较大影响, 因此人们更希望在直接激发白光的荧光粉材料中获得白光发射<sup>[16-20]</sup>. 因此, 研制适合紫外-近紫外激发的直接白光荧光粉具有十分重要的意义. 目前报道的直接白光荧光粉仅限于几种硅酸盐和硼酸盐材料, Kim 等<sup>[21-23]</sup>报道了适于近紫外光激发的  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  直接白光荧光粉, 随后  $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{2+}$  (M=Ca, Sr)、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等单一基质荧光粉被报道, 可望克服白色荧光粉的不足. Chang 等<sup>[24-28]</sup>报道了紫外光激发的  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  直接白光荧光粉, 进一步推动了 LED 的发展.

本文利用单晶硅太阳能电池金刚石线锯切削所产生的硅泥为原料, 在氨气的还原气氛中, 通过氨氮化工艺高温烧结制备了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的直接白光荧光粉, 并对其发光性质进行了研究. 相对于传统方法, 这一方法不仅实现了近紫外激发白光荧光粉的成功制备, 而且对切削所产生的硅泥进行再利用, 具有原材料廉价、易得等优势.

## 1 实验与表征

### 1.1 试剂与制备设备

主要的化学试剂有:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (99.99%)、尿素(AR)、 $\text{CaH}_2$ (AR), 以上药品均购自国药集团化学试剂有限公司; 单晶硅太阳能电池金刚石线锯切削产生的硅泥, EDS 测试其元素组成如表 1 所示. 硅泥经过研磨后分别溶解在去离子水和酒精中, 用超声细胞粉碎仪超声, 功率

为 300 W, 时间为 10 min, 然后进行粒度测试, 如图 1 所示, 其粒度范围为  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ . 图 2 所示为扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)下硅泥冷冻干燥后的微观形貌, 硅泥粉末呈不规则颗粒状, 尺寸接近  $1 \mu\text{m}$ , 与激光粒度仪测试的结果近似.

表 1 单晶硅太阳能电池硅泥的组成

Tab. 1 The composition of silicon powder from monocrystalline silicon solar cells			
Element	Conc/%	Element	Conc/%
C	5.770	Si	85.561
N	5.229	S	0.675
O	2.766	H	0.000

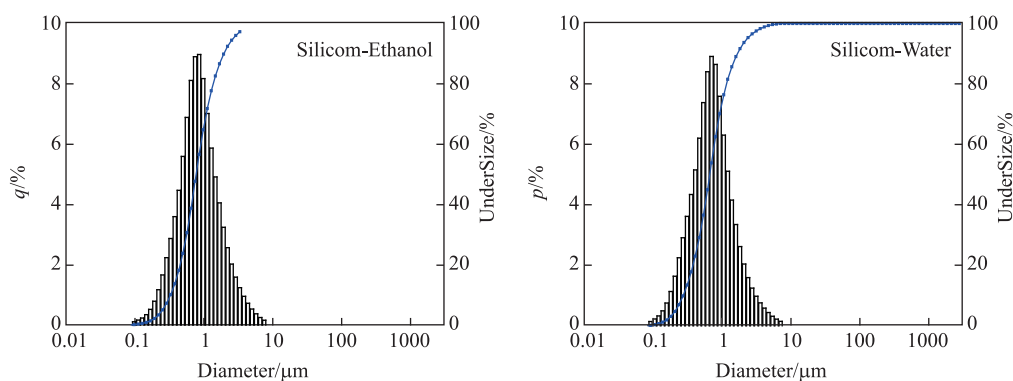


图 1 水和酒精分散剂中硅泥的粒径分布图

Fig. 1 Distribution of Si particle in water and ethanol solution

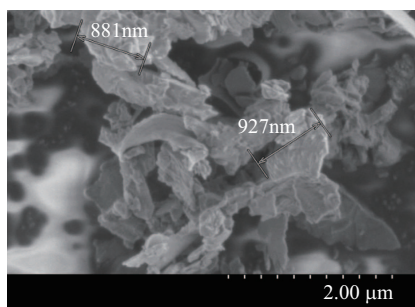


图 2 硅泥的 SEM 图

Fig. 2 The SEM image of Si particle

制备设备为: KSY-80-18 型管式高温炉(上海实研电炉有限公司); QM-3SP 行星球磨机(南京莱布科技实业有限公司); DZF-6210 型真空干燥箱(上海圣科仪器有限公司)等.

## 1.2 荧光粉的制备过程

通过氨氮化工艺高温烧结制备  $\text{Eu}^{2+}$  激发的直接白光荧光粉, 并研究不同稀土离子浓度对荧光粉结构的影响. 首先将原料硅泥置于冷却干燥箱中, 低温冷却干燥 24~48 h, 研磨过筛, 按照化学计量比分别称取  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、尿素(AR)、 $\text{CaH}_2$  (AR)、硅泥, 混合均匀后, 置于玛瑙研钵中研磨 1 h, 取出后置于真空干燥箱中, 低温干燥 5 h. 取出干燥样品放在氧化铝坩埚中, 在  $\text{NH}_3$  气氛下,  $1400^\circ\text{C}$  保温 2 h 后, 升温至  $1500^\circ\text{C}$  继续煅烧 4 h, 升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 待反

应结束后, 样品随炉冷却至室温, 取出样品粉碎即得目标荧光粉样品.

### 1.3 测试仪器与条件

荧光粉晶体结构的测试采用德国生产的 Bruker D8 ADVANCE 衍射仪, 其辐射源为  $\text{CuK}\alpha$  靶, 步宽为  $0.02^\circ$ , 扫描范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ , 工作电压为 40 KV, 工作电流为 40 mA. 通过 Horiba JobinYvon 公司生产的 FluoroMax-4 荧光光谱仪来测试发射光谱和激发光谱, 其激发光源为 150 W 氙灯, 扫描速度为 1 200 nm/min. 采用日立 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜进行粉体的形貌表征. 漫反射光谱的测试采用 HITACHI 公司生产的 U-3900 型紫外-可见分光光度计. 以上测量均在室温条件下进行.

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的 XRD 分析

直接白光荧光粉的 XRD(X-Ray Diffraction, X 射线衍射) 谱如图 3 所示. 通过与标准粉末衍射卡片对比, 可知其衍射峰数据与 JCPDS#82-2489、JCPDS#33-0302 和 JCPDS#42-0547 卡片数据一致, 即所得样品为混合物, 主晶相为  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{CaSiO}_3$ . 当  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度为 5.0 mol% 时, 主要为  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  晶相.  $\text{Eu}^{2+}$  的加入使  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  衍射峰的位置反常地向大角度偏移, 说明在加热烧结过程中引起了晶格的畸变. 由于原料中含有一部分的氧元素, 开始形成  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{CaSiO}_3$  相, 所以在  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  产生了一定的  $V_{\text{Ca}}$ (钙空位)缺陷, 导致晶格系数变小, XRD 峰位向大角度偏移. 通过点阵常数的精确计算, 表 2 中晶格常数的减小验证了此观点. 当  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度为 10.0 mol% 时, 由于原料配比的变化, 产物呈复杂的混合晶相, 主要为  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{CaSiO}_3$ , 其中,  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  相的衍射峰强度减弱, 出现新的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{CaSiO}_3$  相衍射峰. 通过晶格常数的对比, 发现此时晶格常数增大, 说明掺杂引发了晶格畸变. 此外, 通过 SEM, 结果如图 4 所示, 其描述的样品微观形貌呈明显的柱状与团聚的块状, 产物形貌的差异也验证了混合晶型的说法. 当  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的浓度为 15.0 mol% 时, 随着氧元素的增多,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  相的衍射峰变强,  $\text{CaSiO}_3$  的衍射峰变弱, 晶格常数也有收缩的趋势(表 2).

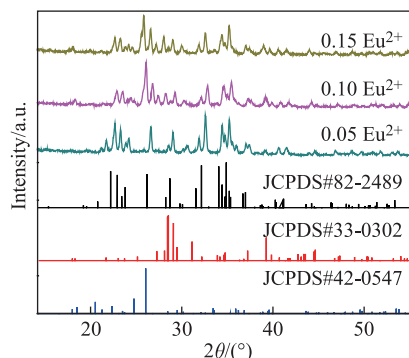


图3 不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度荧光粉的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of different  $\text{Eu}^{2+}$  doped phosphor

### 2.2 荧光光谱和漫反射光谱分析

为了研究该荧光材料的光学性质, 测量了此系列样品的漫反射谱, 如图5所示. 由图可知, 该荧光粉在 250~550 nm 之间有较宽的吸收带, 该宽带吸收是由于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  的跃迁引起<sup>[29]</sup>. 该系列荧光粉的较宽吸收谱也表明其可被当前的主流紫外以及蓝光芯片有效激发, 实现其在白光 LED 照明领域的应用.

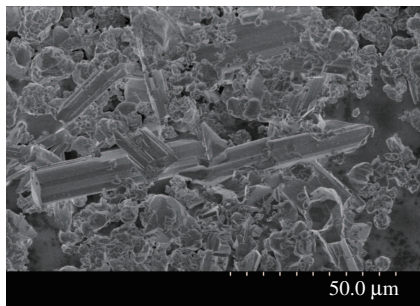
图 4 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光粉的 SEM 图Fig. 4 The SEM image of 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  doped phosphor

表 2 荧光粉各个组成的点阵参数表

Tab. 2 Lattice parameters for the compounds of the phosphor

Concentration	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Density
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	Cc(9)	14.352	5.610	9.689	3.055
5.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	Cc(9)	14.345	5.600	9.685	3.063
10.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	Cc(9)	14.378	5.603	9.721	3.048
15.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	Cc(9)	14.331	5.594	9.690	3.068
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	P21/n(14)	9.310	6.756	5.506	3.280
5.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	P21/n(14)	—	—	—	—
10.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	P21/n(14)	9.327	6.769	5.493	3.319
15.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	P21/n(14)	9.295	6.678	5.542	3.291
$\text{CaSiO}_3$	C-1(2)	10.104	11.054	7.305	3.070
5.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	C-1(2)	—	—	—	—
10.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	C-1(2)	10.127	11.066	7.282	2.935
15.0 mol% $\text{Eu}^{2+}$	C-1(2)	10.160	11.004	7.299	2.940

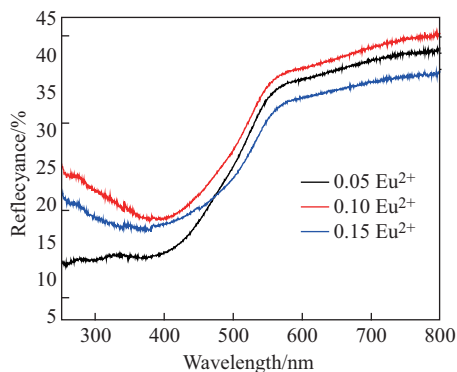


图 5 荧光粉的漫反射光谱

Fig. 5 Diffuse reflection spectra of the phosphor

图 6 为直接白光荧光粉在 330~410 nm 不同激发波长下的发射光谱.  $\text{Eu}$  离子以  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 的形式引入, 经过 1 400  $^{\circ}\text{C}$  烧结 2 h、1 500  $^{\circ}\text{C}$  烧结 4 h 后,  $\text{Eu}^{2+}$  共存于  $\text{CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  体系中. 在不同激发波长下, 各发射谱中均包含  $\text{Eu}^{2+}$  的发光特性,  $\text{Eu}^{2+}$  在  $\text{CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  体系中通过改变激发波长, 被分别或同时激发. 由图 6 可见, 发射光谱的峰值波长位于 470 nm 和 570 nm, 这是由于  $\text{Eu}^{2+}$  进入  $\text{CaSiO}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  两种基质晶格所致;

且随着激发波长由 330 nm 增加到 410 nm, 470 nm 处峰的强度减弱, 570 nm 处峰的强度先增强后减弱, 而  $\text{Eu}^{2+}$  中的 5d 轨道受电子云效应和晶体场的影响, 基质中处于不同格位的  $\text{Eu}^{2+}$  中的 5d 轨道会分别劈裂为两个能级, 产生较宽的激发带和不同的跃迁吸收带。

图 7 是分别监测 470 nm 和 570 nm 所得到的激发光谱. 两激发光谱均是宽带, 分布在 300~450 nm 波长范围内, 属于  $\text{Eu}^{2+}$  跃迁特征激发谱带. 监测 470 nm 所得激发光谱的峰值位于 330 nm 处; 而监测 570 nm 所得激发光谱中, 峰值位于 370 nm 处. 两个发射带所对应的激发光谱明显不一致, 结合上述 XRD 的分析结果, 进一步说明  $\text{Eu}^{2+}$  离子占据两类不同基质中的  $\text{Ca}^{2+}$  格位, 形成的是两类不同的发光中心. 此外, 570 nm 波长监测下的激发光谱为不对称带, 展现了明显的吸收边特征, 该吸收边由氮化物基质  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  本身的价带导带跃迁所引起, 与文献中的基质本征吸收一致<sup>[30]</sup>.

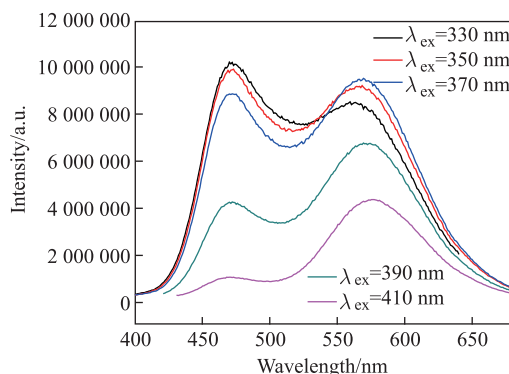


图 6 不同激发波长下 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度荧光粉的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  doped phosphor with different excitation factors

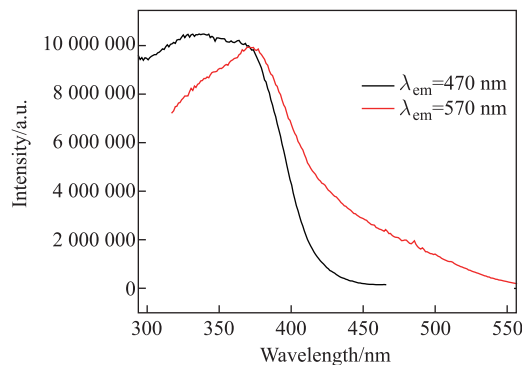


图 7 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度荧光粉在 470 nm 和 570 nm 处的激发光谱

Fig. 7 Excitation spectra of 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  doped phosphor monitored at 470 nm and 570 nm emissions

图 8 为不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度样品的发射光谱. 可以看出, 发射光谱由两个发射带组成, 位于 470 nm、570 nm 处, 分别对应氧化物基质  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$  和氮化物基质  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  中  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光. 随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度改变, 发射光谱发生很大变化: 当  $\text{Eu}^{2+}$  浓度为 5.0 mol% 时, 以橙黄发射峰为主, 样品呈现较好的橙黄色, 与文献 [31] 中  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  的发光性能相吻合; 当  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加到 10.0 mol% 时, 发光中心数目增多, 发光强度增大, 470 nm 蓝峰和 570 nm 橙黄峰的发射强度随之增加, 且 470 nm 蓝峰增加更快, 而且样品的荧光颜色呈白色, 这种荧光粉体

色变化与晶相组成有关. 由图3的样品XRD局部放大图可知, 掺杂离子浓度为 10.0 mol% 时, 晶相组成中氧化物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$  的成分增多,  $\text{Eu}^{2+}$  离子在氧化物基质中的发光成分(470 nm 的波长) 迅速增加. 继续增加  $\text{Eu}^{2+}$  浓度至 15.0 mol%, 470 nm 和 570 nm 的发射峰强度均有所降低. 这是由于当激活离子  $\text{Eu}^{2+}$  浓度大于某一临界值时, 发生浓度淬灭现象. 主要原因在于作为发光中心的  $\text{Eu}^{2+}$  离子数目随掺杂浓度增加而增多, 使得  $\text{Eu}^{2+}$  离子间距离变小, 离子间的相互作用明显增强, 发生交叉弛豫现象及非辐射跃迁等, 导致发射峰的发光强度降低<sup>[32]</sup>.

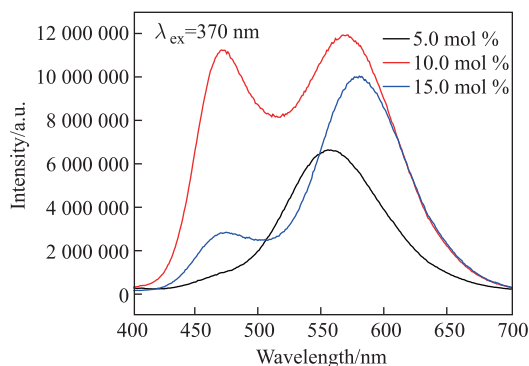


图8 不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of different  $\text{Eu}^{2+}$  doped

根据文献 [31,33-35], 两发射峰随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的变化也再次验证了  $\text{Eu}^{2+}$  离子进入氧化物基质  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$  和氮化物基质  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  中形成了不同的发光中心. 图8中显示  $\text{Eu}^{2+}$  离子在氧化物基质中引起的470 nm 发光峰位随浓度变化几乎没有改变. 而在氮化物基质中  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光随离子浓度的增加呈现从 555 nm 到 580 nm 的红移. 在  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系氮化物荧光粉中, 发光波长随  $\text{Eu}^{2+}$  离子掺杂浓度的增加而产生的红移主要是由  $\text{Eu}^{2+}$  离子进入  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  中的不同碱土金属配位格位所引起的能量跃迁所致<sup>[36]</sup>.

在白光 LED 的应用方面, 荧光粉的热稳定性是一项非常重要的技术指标, 良好的热稳定性可以维持白光在色度和亮度方面的稳定性. 图9为 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发射强度与温度的关系曲线. 由图可见, 随着温度从 20 °C 升到 250 °C, 荧光粉的发射峰强度逐渐降低, 且在 470 nm 和 570 nm 处发射峰强度降低的程度有明显差别, 570 nm 处发射峰强度受温度影响较大. 由图10可见, 当温度达到 250 °C 时, 470 nm 处的发射峰强度维持在初始强度的 58% 处, 570 nm

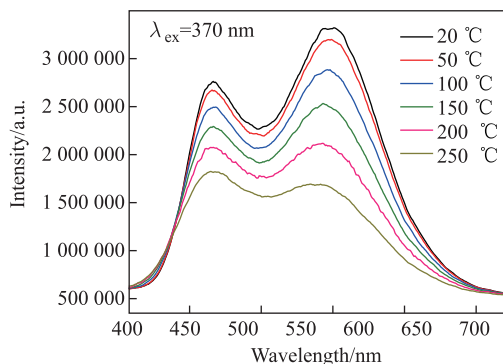


图9 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  荧光粉变温发射光谱

Fig. 9 Temperature dependent emission spectra of 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  doped phosphor



处的发射峰强度维持在初始强度的 41% 附近. 随着温度的升高, 基质晶格振动加强, 系统能量增加, 非辐射跃迁的几率大幅增加, 更多的电子从激发态能级以非辐射跃迁的形式回到基态<sup>[37-38]</sup>, 导致发射光谱强度降低.

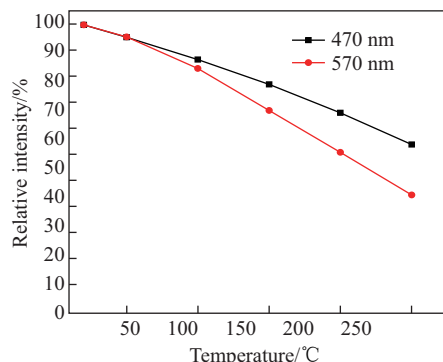


图 10 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  荧光粉发射强度与温度的关系曲线

Fig. 10 Temperature-dependent emission intensity versus temperature of 10.0 mol%  $\text{Eu}^{2+}$  doped phosphor

### 2.3 色坐标图

图 11 是不同  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的荧光粉色品图( $\lambda_{\text{ex}}=370 \text{ nm}$ ). 根据 CIE (Commission Internationale de L'Eclairage, 国际照明委员会)样品的发射光谱数据和 CIE 在 1931 年颁布的色度学标准, 计算出 CIE 样品的色坐标为(0.327 5, 0.386 6), 并计算得到色温为 5 705 K(5 431.85 °C). 表明样品具有良好的白光发射性能. 由此可见, 它是一款颇具潜力的直接白光荧光粉, 能够应用于半导体照明及液晶平面背光灯等领域.

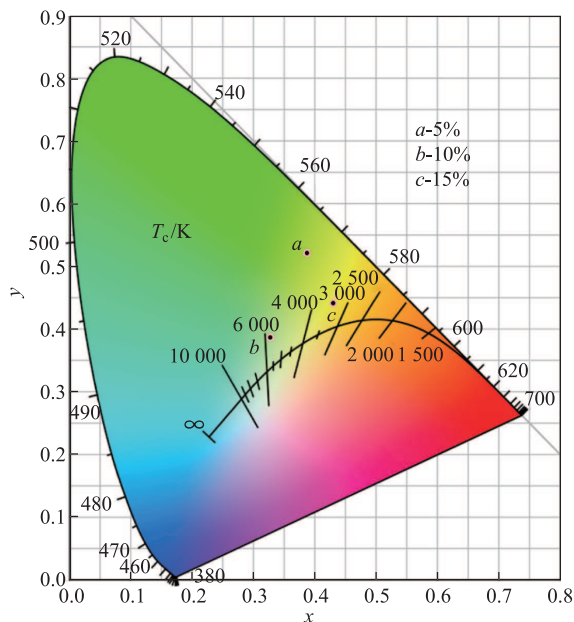


图 11 直接白光样品的色坐标

Fig. 11 Color coordinate of the white-emitting sample



### 3 结 论

以单晶硅太阳能电池切削的硅粉为原料,通过氮化工艺高温烧结制备出白光 LED 用  $\text{Eu}$  离子掺杂的直接白光荧光粉。所制备的荧光粉为硅酸盐结构和氮化物结构的混合体系,其发光强度随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加而增大,在  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度为 10.0 mol% 时具有较优的发射强度,其后发生浓度淬灭。在紫外-近紫外光激发下,荧光粉能同时发射峰值为 470 nm 和 570 nm、光谱范围在 420~670 nm 的混合白光。所得白光色坐标为(0.327 5, 0.386 6),色温为 5 705 K (5 431.85 °C)。这一方法对切削所产生的硅泥进行资源再利用,原材料廉价、易得,该荧光粉能在紫外激发下直接产生白光,在白光 LED 节能照明领域具有广泛的应用前景。

### [参 考 文 献]

- [1] 黄山. 可用于白光 LED 照明和可用于测温的荧光材料的制备和表征[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [2] 杨志平, 李盼来, 王志军, 等. 白光 LED 用单一基质  $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  白色发光材料特性研究[J]. 科学通报, 2009, 13: 1855-1859.
- [3] 肖宏志. 半导体照明的基础——白光 LED[J]. 中国照明电器, 2009(3): 25-29.
- [4] 罗昔贤, 曹望和, 孙丰. 硅酸盐基质白光 LED 用宽激发带发光材料研究进展[J]. 科学通报, 2008, 9: 1010-1016.
- [5] KANG F, HAN J, PENG M Y. Verifying the “Controversial” available sites via typical  $\text{Bi}^{3+}$  luminescent feature: Exemplarily based on the  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ : $\text{Bi}^{3+}$  phosphor[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(12): 1420-1427.
- [6] 李盼来, 杨志平, 王志军, 等. 用于白光 LED 的  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ :  $\text{Eu}^{2+}$  材料制备及发光特性研究[J]. 科学通报, 2007, 52(13): 1495-1498.
- [7] 雷钢铁, 王立铎, 段炼, 等. 高效单发光层有机电致白光器件的制备与分光特性[J]. 科学通报, 2004, 49(19): 1954-1957.
- [8] 胡晓云, 樊君, 张德恺, 等.  $\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  共掺  $\text{SiO}_2$  单一基质三基色白光发光材料[J]. 科学通报, 2008, 53(20): 2460-2464.
- [9] 李盼来, 王颖, 郭庆林. 白光 LED 用单基质白色发光荧光粉的研究进展[J]. 科学通报, 2011, 56(7): 488-503.
- [10] XIE R J, ZHOU T L, TAKAHASHI K, et al. Beta-sialon ( $\text{Si}_6-x\text{Al}_x\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ): $\text{Eu}^{2+}$ : A promising narrow-band green phosphor for light-emitting diode backlights[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(8): 855-866.
- [11] 张浩然, 王劲, 雷炳富, 等. 共掺  $\text{Tm}^{3+}$  离子对  $\text{CaAlSiN}_3$ : $\text{Eu}^{2+}$  红色荧光粉发光性能的影响[J]. 应用化学, 2016, 33(11): 1310-1315.
- [12] XIAO D, KIM K W, BEDAIR S M, et al. Design of white light-emitting diodes using  $\text{InGaN}/\text{AlInGaIn}$  quantum-well structures[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(5): 672-674.
- [13] MUTHU S, SCHUURMANS F J P, PASHLEY M D. Red, green, and blue LEDs for white light illumination[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2002, 8(2): 333-338.
- [14] NAKAMURA S, FASOL G. The Blue Laser Diode [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997: 1-24.
- [15] 谢晔, 印琰, 张瑞西, 等. 白光 LED 用单一基质白光荧光粉的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(2): 30-33.
- [16] 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.
- [17] 刘向阳. 发光二极管(LED)和背光源发展透视[J]. 光源与照明, 2008(4): 14-17.
- [18] 刘荣辉, 何华强, 黄小卫, 等. 白光 LED 荧光粉研究及应用新进展[J]. 半导体技术, 2012, 37(3): 60-66.
- [19] 杨英, 吴茜, 耿秀娟, 等. 稀土离子掺杂的  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉发光性能的研究[J]. 沈阳: 沈阳化工大学学报, 2009, 23(4): 294-296.
- [20] JIA D, WANG Y, GUO X, et al. Synthesis and characterization of  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  LED nanophosphors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 154(1): J1-J4.
- [21] KIM J S, JEON P E, CHOI J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphor[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(15): 2931-2933.
- [22] KIM J S, KANG J Y, JEON P E, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(17): 3696-3698.
- [23] KIM J S, KANG J Y, JEON P E, et al. GaN-based white-light emitting diodes fabricated with a mixture of  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphors[J]. Jpn J Appl Phys, Part 1, 2004, 43(3): 989-992.
- [24] CHANG C K, CHEN T M. White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(16): 230-233.
- [25] 潘再法, 刘爽, 朱澄静, 等. 白光 LED 用单基质荧光粉  $\text{BaSrMg}(\text{PO}_4)_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$  的制备及发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11): 2910-2913.
- [26] 余兰兰. 白光 LED 用硼酸盐荧光粉的制备及发光性能研究[D]. 北京: 中国计量学院, 2014.

- [27] SONG W S, KIM Y S, YANG H. Yellow-emitting phosphor of  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{2+}$ , for application to white light-emitting diodes[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2009, 117(2/3): 500-503.
- [28] 王荣, 徐进, 陈朝. 白光 LED 用荧光材料  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$  的制备及发光性能[J]. *发光学报*, 2011, 32(10): 983-987.
- [29] PIAO X Q, HORIKAWA T, HANZAWA H, et al. Photoluminescence properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$  nitride phosphor prepared by carbothermal reduction and nitridation method[J]. *Chemistry Letters*, 2006, 35(3): 334-335.
- [30] PIAO X Q, MACHIDA K I, HORIKAWA T, et al. Synthesis of nitridosilicate  $\text{CaSr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $x=0, 1$ ) phosphor by calcium cyanamide reduction for the white light emitting diodes applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(1): J17-J22.
- [31] LI J F, LEI B F, QIN J L, et al. Temperature-dependent emission spectra of  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  phosphor and its afterglow properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3): 873-878.
- [32] LI Y Q, STEEN J E J V, KREVEL J W H V, et al. Luminescence properties of red-emitting  $M_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) LED conversion phosphors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 273-279.
- [33] CUI Z, JIA G, DENG D, et al. Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing  $\text{MSiO}_3: \text{Eu}^{2+}$ , ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors for white LED[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(1): 153-160.
- [34] LUO Y Y, JO D S, SENTHIL K, et al. Synthesis of high efficient  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$  green emitting phosphor by a liquid phase precursor method[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 189(5): 68-74.
- [35] CHOI S W, HONG S H, KIM Y J. Characterization of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ , phosphors synthesized by polymeric precursor process[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92: 2025-2028.
- [36] PIAO X Q, MACHIDA K, HORIKAWA T, et al. Self-propagating high temperature synthesis of yellow-emitting  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$  phosphors for white light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(4): 216-221.
- [37] LEI C, LIN C C, YE H C W, et al. Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes[J]. *Materials*, 2010, 3(3): 2172-2195.
- [38] SHANG J, QIU K H, LU X G, et al. The luminescence properties of a novel oxynitride phosphor  $\text{Sr}_{3-y}\text{Eu}_y\text{SiO}_{5-6x}\text{N}_{4x}$  [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(9): 1642-1645.

(责任编辑: 李 艺)