

保温辅助法燃烧合成 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 荧光粉

葛一瑶¹, 孙思源¹, 田兆波¹, 张 杰¹, 谢志鹏¹, 袁轩一²

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 中国人民大学, 北京 100872)

摘 要: 采用一种保温辅助 (TIA) 的燃烧合成工艺, 高效、快捷地制备出了高性能 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ 荧光粉。在传统的燃烧合成工艺的基础上, 在反应物原料的外部包裹氮化硅保温层, 显著阻碍了燃烧过程中的热量散失, 使体系处于高温反应区的时间延长至原有工艺的 3 倍以上, 从而促进了晶体的充分生长和发育。通过使用 XRD、SEM、PL 光谱等测试手段对产物进行全面分析, 发现在使用了氮化硅保温层的样品中, 产物为纯相的 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, 颗粒的结晶良好, 呈现等轴状形貌, 粒径分布均匀。PL 光谱测试表明, 其在 250~350 nm 和 350~450 nm 区间内存在 2 个较宽的吸收带, 在 568 nm 附近处有较强的黄光发射。包裹了氮化硅保温层后, 产物的荧光性能有了明显改进, 激发光谱和发射光谱的强度均有显著提高。

关键词: 燃烧合成; Eu^{2+} 掺杂; $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$; 荧光粉; 保温辅助

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-006-04

作为新一代的照明材料, 发光二极管 (LED) 受到了广泛的关注, 引发了照明市场的巨大变革。荧光粉作为 LED 的核心组成部分之一, 对其综合性能有着关键性作用, 将直接影响 LED 的发光效率、显色性、色温和寿命。随着 LED 在市场中的不断推进, 荧光粉也拥有了广阔的市场前景。氮化硅荧光粉, 尤其是硅氮化物, 由于其独特的优异性能而备受科学界和产业界的关注。通过在硅氮化物基体中掺杂引入稀有金属离子, 可以使其具有期望中的荧光性能。其中, Eu^{2+} 离子掺杂的 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ 化合物具有发光范围广、可调控的发射光区域、突出的化学和热稳定性等诸多优势, 是高质量商用黄色荧光粉的潜在选择^[1-3]。

SiAlON 荧光粉的常见合成制备方法有: 高温固相反应法、直接氮化法、碳热还原氮化法等, 其中最常用、也最为成熟的就是高温固相法。该方法多使用高活性、高纯度的超细氮氧化物粉末作为原料, 原料价格非常昂贵, 且在配料、混合时常常需要氮气气氛保护, 导致操作繁琐; 同时, 在粉末原料之间的固态反应中, 低扩散系数、相对低的反应活性以及常压容易分解等特性使得其合成条件非常苛刻, 常需在 1800 °C 以上的温度条件下处理十余小时乃至数天; 此外, 高温固相法制得的粉体往往存在严重团聚结块的问题, 需要复杂的后续研磨处理。以上因素均导致了

该制备方法的高成本性, 致使最终产品价格十分昂贵, 大大限制了优质 SiAlON 荧光粉的商业推广。因此, 探索一种简单、高效、低廉的氮化物荧光粉制备方法迫在眉睫。

燃烧合成法, 又被称为自蔓延法, 是一种利用原料自身燃烧反应的放热来自发维持反应进行、从而制备材料的技术。燃烧合成反应仅需要利用外部提供的少量能量来局部点燃反应物, 反应自身放出的大量热量会保证形成的燃烧波自发蔓延, 维持后续反应的进行, 最终合成所需材料。它具有一系列突出优点, 如节约能源、设备和工艺简单、合成效率高、成本低、污染少等突出优点, 非常适宜于难熔陶瓷粉体的大规模工业化制备^[4-6]。目前, 燃烧合成已经被成功应用于制备多种硅基氮化物粉体, 包括氮化硅、氮化铝、 SiAlON 等^[7-9]。因此, 燃烧合成也可以成为制备 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ 荧光粉的良好选择。

目前, 利用燃烧合成制备稀土掺杂 SiAlON 荧光粉的报道依然十分罕见。Zhou、Niu 等使用燃烧合成法成功制备了 Eu 掺杂的 $\beta\text{-SiAlON}$, 研究了 z 值对产物的影响^[10, 11]。在燃烧合成法制备 $\alpha\text{-SiAlON}$ 荧光粉这一领域, 目前的报道几乎均来自于本课题组^[12-15]。我们在之前的报道中研究了燃烧物质比例、发光中心浓度、添加剂等因素对产物性能的影响。本工作则旨

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2015AA034601)

作者简介: 葛一瑶, 男, 1992 年生, 博士生, 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62501673, E-mail: geiyiyao1992@hotmail.com

在对燃烧合成工艺进行改进, 创造性地采用保温辅助法来提高产物的整体性能, 尤其是荧光性能。结果显示, 通过保温辅助 (TIA) 燃烧合成法制备的产物, 相纯度高, 结晶性能良好, 粒径分布均匀, 荧光性能得到明显提升。

1 实验

本实验的主要原料为硅粉 (纯度>99%, 平均粒径<5 μm)、氮化硅 (天津纳德科技有限公司, α 相含量>90%, 平均粒径<2 μm)、铝粉 (纯度>99%, 平均粒径<20 μm)、氮化铝 (平均粒径<5 μm)、氧化钙 (纯度>99%, 平均粒径<5 μm)、氧化铈 (纯度>99.99%)。按照化学计量比称取各个原料, 以无水乙醇为混合介质、使用氮化硅磨球球磨 4 h, 以实现原料的均匀混合。产物烘干并过 74 μm 的筛后, 以不同的布料方式松装布料于多孔石墨舟中, 以保障氮气的充分渗透。随后将石墨舟体放入高压反应釜中, 充分抽真空后, 充入高纯氮气至所需压力。原料一端需要铺盖上少量钛粉作为引燃剂。将一对钨铼热电偶插入在原料粉体的中部, 用以记录反应过程中的温度变化。

采用 2 种不同的布料方式: 第 1 种为常规的布置料方式, 即将反应原料粉体直接松装布料于布料舟中, 不做任何包覆处理; 第 2 种为改进的保温层辅助布料方式, 如图 1 所示, 即在堆积好的反应原料四周再包覆一层松装的氮化硅粉体, 以充当保温层的作用。这样可以减缓反应体系的热量散失, 提高其在高温区的反应时间。

所涉及的 Eu²⁺ 掺杂 Ca- α -SiAlON 荧光粉可以用以下化学式来描述: $\alpha\text{-Ca}_{(m/2-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其中, m 值为一个 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶胞中, Al-N 键取代 Si-N 键数目, n 值为 Al-O 键取代 Si-N 键数目, m 和 n 共同决定了体系基质的化学配比; x 为 Eu²⁺ 的掺杂浓度, 即产物中发光中心的浓度。根据本课题组之前的研究, 选定与原工作中探明的最佳成分点, 即 $m=1.6, n=0.84, x=0.08$ ^[13,14]; 选用最佳原料比例, 即燃烧物质 (Si 和 Al 成分) 比例保持在 35%^[12,15]。故在本体系中, 产物

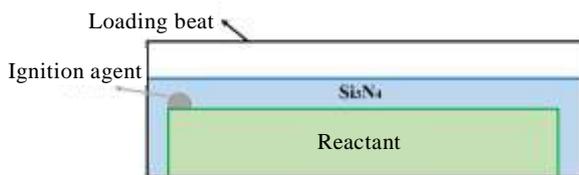


图 1 氮化硅保温层辅助法布料示意图

Fig.1 Schematic diagram for the loading of reactant powders in Si₃N₄-insulating-layer assisted CS method

的名义组分为 Ca_{0.72}Eu_{0.08}Si_{9.56}Al_{2.44}O_{0.84}N_{15.16}。

反应完成后对不同布料方式的产物进行综合表征。使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 advance, Bruker, 德国) 对样品进行物相分析; 使用场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-7001F, JEOL, 日本) 来观测产物的微观形貌; 使用荧光光谱仪 (PL, FLSP920, Edinburgh Instruments LTD, 英国) 测试其激发光谱和发射光谱, 评价其荧光性能。

2 分析与讨论

通过不同布料方式制备得到 2 组样品。2 组样品的燃烧温度变化图如图 2 所示。结果显示, 2 组原料在反应初期的升温速率都非常快, 短短数秒时间内可以升温至最高燃烧温度, 通过包覆 Si₃N₄ 保温层, 体系的最高燃烧温度由 1745 $^{\circ}\text{C}$ 提高到了 1801 $^{\circ}\text{C}$ 。值得注意的是, 保温辅助的样品体系中, 燃烧温度降低非常缓慢, 反应物在高温区域的持续时间远大于无保温辅助的样品体系。由此说明, Si₃N₄ 包覆层具有非常好的保温效果。在 SiAlON 体系中, 燃烧物质主要是 Si 粉和 Al 粉。自蔓延反应被引发后, 首先发生的是 Si 和 Al 的融化、燃烧和氮化, 随后原料中的多种氧化物形成低熔点液相, 包括氧化钙、氧化铈、硅粉表面的氧化硅保护层和铝粉表面的氧化铝。原料中混入的和氮化新生成的氮化硅、氮化铝溶解到液相中, 通过溶解-析出机制形成 Ca- α -SiAlON 颗粒^[9]。Al 和 Si 的熔点分别是 660 和 1414 $^{\circ}\text{C}$, 在二者熔化后, 氮化反应才快速开始。因此, 将 1414 $^{\circ}\text{C}$ 以上的阶段视为本体系反应的有效阶段。从温度变化图中可以看出, 氮化硅保温层的辅助将体系在 1414 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温区域停留的时间由 20.4 s 显著地提高到了 67.7 s (延长 3 倍以上), 有效地避免了体系热量的散失。

不同样品的 XRD 图谱如图 3 所示。分析发现, 2 组产物的主相均为 Ca- α -SiAlON, 峰位与 PDF 卡片

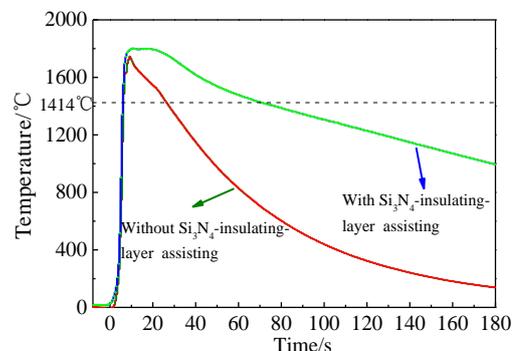


图 2 不同样品的燃烧温度变化曲线

Fig.2 Variation curves of combustion temperature for the samples as indicated

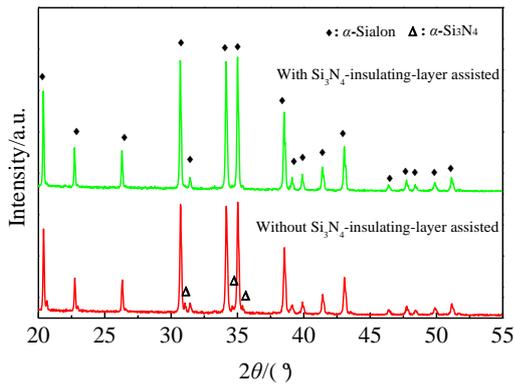


图 3 不同布料方式产物的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of samples synthesized without and with Si₃N₄-insulating-layer assisting

84-0785号完全一致。其中，无保温辅助的样品中检测到少量 α -Si₃N₄的存在，保温辅助的样品相纯度很高，未观察到杂质的衍射峰。由图2中的温度曲线已经得知，未包覆保温层的样品体系在高温阶段的持续时间尚不足保温辅助样品的三分之一，因此，反应体系中大量的Si₃N₄（包括原料中混入的和Si氮化生成的）没有充足的时间和能量溶解到液相、参与到Ca- α -SiAlON的生成反应中去，最终残留在了产物中。对比2组XRD图谱的强度可以发现，保温辅助样品的峰强得到了明显提高，这说明该组荧光粉产物颗粒的结晶度更佳。这是由于保温辅助体系中的高温持续时间得到显著延长，其晶粒的生长时间更为充足，因此得到了更加充分的发育。

各组产物的扫描电镜照片如图4所示。从图4a可以看出，在未经保温辅助的产物中，颗粒粒径分布较为不均匀，有大量粒径小于1 μ m的细小颗粒存在，甚至形成了大块的团聚体；一些粒度较大的晶粒表面比较粗糙，晶体发育不佳。对比而言，如图4b所示，保温辅助法得到的产物中，晶粒有长大的趋势，细小颗粒也明显减少，粒度均匀性变好。同时，有较多晶面痕迹明显、发育良好的大颗粒存在，这也与XRD结果中的良好结晶度相对应。2种样品中粉体形貌的差别主要是不同的高温持续时间所致。无保温辅助的样品中，反应温度迅速下降至液相形成温度以下，晶粒失去了继续生长的机会，在残余液相的作用下形成团聚。保温辅助工艺则大大延长了高温持续时间，保证了晶粒在液相中的充分生长和分散，增加了颗粒在高温阶段生长的机会，促进了晶粒的长大和发育，同时也改善了团聚问题。

使用PL激发和发射光谱来评估制得荧光粉的荧

光性能，如图5所示。制得Ca- α -SiAlON:Eu²⁺荧光粉的激发光谱涵盖了从紫外到可见光的范围(250~500 nm)，呈现双峰分布。2个峰的极值峰位分别为300 和 393 nm，分别对应了 α -SiAlON基体的本征吸收和Eu²⁺中较低的4f⁷ 能级到较高的4f⁶5d能级的吸收^[16]。激发光谱显示，在410 nm的蓝光激发下，2组样品在568 nm附近呈现较强的黄光发射，发射光谱为单峰分布的黄光区域激发峰，极值峰位位于568 nm。对比2组样品的光谱强度，显然可以看出，Si₃N₄保温层能有效提高产物的激发和发射光谱强度，使产物具有更优异的荧光

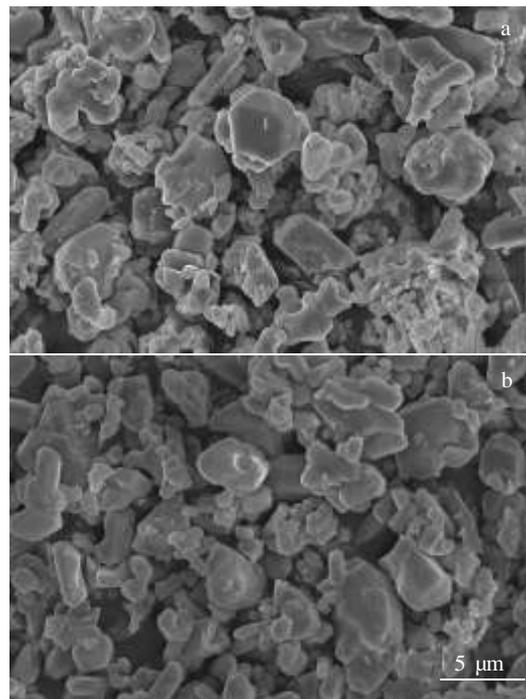


图 4 不同样品的扫描电镜照片

Fig.4 SEM micrographs of samples synthesized without (a) and with (b) Si₃N₄-insulating-layer assisting

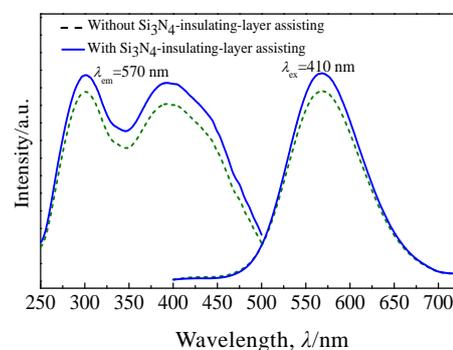


图 5 不同样品的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra (570 nm) and emission spectra (410 nm) of samples as indicated

性能。通过积分对比发现, 使用Si₃N₄保温辅助之后, 激发光谱的积分强度提高了12.6%, 发射光谱的积分强度提高了7.2%。

之前的一些研究显示^[17], 荧光粉的相纯度、形貌、结晶性等参数均会对最终的荧光性能产生很重要的影响。杂质相的存在、结晶度不佳导致的缺陷增多、较小粒径导致的比表面积较大都会增加发射光的捕获和散射, 直接降低产物的荧光性能。在保温辅助法值得的样品中, 由于较长的高温阶段持续时间, 晶粒得到了更多生长和发育的机会, 最终呈现了相纯度高、结晶度高、粒度分布均匀的特征。这些都直接促进了产物荧光性能的提高。

3 结 论

改进了传统的燃烧合成工艺, 通过改变布料方式、在反应体系外层包覆Si₃N₄保温层的方法, 使反应体系在高温阶段的停留时间延长至普通法的3倍以上, 明显提高了荧光粉晶粒的生长和发育机会, 最终得到了相纯度高、结晶良好、粒度分布均匀、黄光发射性能优异的Ca- α -SiAlON:Eu²⁺荧光粉。

参考文献 References

- [1] Xie R J, Bert H T Hintzen, Johnson D. *J Am Ceram Soc*[J], 2013, 96: 665
- [2] Kimura N, Sakuma K, Hirafune S *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 90: 051 109
- [3] Xie R J, Hirotsaki N. *Sci Techno Adv Mater*[J], 2007(8): 588
- [4] Yin Sheng(殷 声). *Combustion Synthesis(燃烧合成)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999
- [5] Subrahmanyam J, Vijayakumar M. *J Mater Sci*[J], 1992, 27: 6249
- [6] Mossino P. *Ceram Int*[J], 2004, 30: 311
- [7] Ge Y Y, Cui W, Wang Q *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2015, 98: 263
- [8] Chen K X, Ge C C, Li J T *et al. J Mater Res*[J], 1999, 14: 1944
- [9] Liu G H, Chen K X, Zhou H P *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89: 364
- [10] Zhou Y, Yoshizawa Y, Hirao K *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91: 3082
- [11] Niu J, Saito G, Akiyama T. *Appl Phys Express*[J], 2013(6): 042 105
- [12] Chen Y, Yuan X Y, Chen K X *et al. J Rare Earth*[J], 2014, 32: 501
- [13] Ge Y, Chen Y, Wang Q *et al. Ceram Int*[J], 2016, 42: 4556
- [14] Ge Y Y, Chen Y, Wang Q *et al. J Alloy Compd*[J], 2016, 654: 404
- [15] Ge Y, Chen Y, Wang Q *et al. Rare Metal Mat Eng*[J], 2015, 44(1): 69
- [16] Xie R J, Hirotsaki N, Mitomo M *et al. J Phys Chem B*[J], 2004, 108: 12 027
- [17] Ge Y, Chen Y, Sun S *et al. Ceram Int*[J], 2016, 42: 17901

Thermal-Insulation-Assisted Combustion Synthesis of Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ Phosphors

Ge Yiyao¹, Sun Siyuan¹, Tian Zhaobo¹, Zhang Jie¹, Xie Zhipeng¹, Yuan Xuanyi²

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Eu-doped Ca- α -SiAlON phosphors were prepared by a newly-developed thermal-insulation-assisted (TIA) combustion synthesis method. With Si₃N₄ powders cladding on the reactant mixtures, the duration of the CS system in the high temperature period is remarkably enhanced due to the low heat dissipation. The as-produced Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ phosphors feature high purity, good uniformity and outstanding luminescence properties with a yellow emission peak at 568 nm under a UV or blue light excitation. The excitation and emission intensities for the as-synthesized phosphors are notably improved with the assisting by Si₃N₄ insulating layer.

Key words: combustion synthesis; Ca- α -SiAlON: Eu²⁺; phosphors; thermal-insulation-assisted

Corresponding author: Yuan Xuanyi, Ph. D., Associate Professor, Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, P. R. China, Tel: 0086-10-62501673, E-mail: yuanxuanyi@ruc.edu.cn