



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101760190 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 200910218818. X

(22) 申请日 2009. 10. 30

(73) 专利权人 彩虹集团公司  
地址 712021 陕西省咸阳市彩虹路 1 号

(72) 发明人 赵金鑫

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 汪人和

(51) Int. Cl.

C09K 11/59 (2006. 01)

C09K 11/64 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1596478 A, 2005. 03. 16, 说明书第 4 页最  
后 1 段.

WO 2004036962 A1, 2004. 04. 29, 说明书第  
10 页倒数第 2 段.

WO 2006028264 A1, 2006. 03. 16, 实施例 1.

US 20060103297 A1, 2006. 05. 18, 说明书第  
4 页表 1.

CN 101105453 A, 2008. 01. 16, 说明书第 3 页  
第 17 行.

CN 101129095 A, 2008. 02. 20, 说明书第 9 页  
第 1 行.

CN 101501874 A, 2009. 08. 05, 说明书第 10  
页第 20 行.

Li, Y. Q. 等. Luminescence Properties  
of Eu<sup>2+</sup>-Activated Alkaline-Earth  
Silicon-Oxynitride MSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- $\delta$ N<sub>2</sub>+ $\frac{2}{3}\delta$  (M =  
Ca, Sr, Ba): A Promising Class of Novel  
LED Conversion Phosphors. 《chemistry  
of materials》. 2005, 第 17 卷 (第 12  
期), 3242-3248.

Jung, Kyeong Youl 等. Preparation  
of fine-sized SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- $\delta$ N<sub>2</sub>+ $\frac{2}{3}\delta$ :Eu<sup>2+</sup>  
phosphor by spray pyrolysis and  
its luminescent characteristics. 《  
Electrochemical and Solid-State Letters  
》. 2008, 第 11 卷 (第 7 期), J64-J67.

审查员 王大为

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

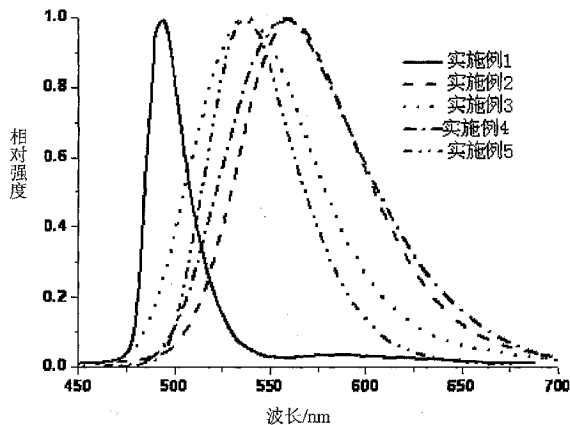
(54) 发明名称

一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉及其制备  
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种合成稀土掺杂氮氧化物  
荧光粉及其制备方法, 其特征在于: 该  
稀土掺杂氮氧化物荧光粉的化学通式为:  
A<sub>1-x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>2/3+4/3y-2/3z</sub>:xRe, A 代表 Ca、Sr、Ba 离子中的  
一种或几种的组合, A 离子来源于含有 A 元素的  
氧化物、碳酸盐或硝酸盐; B 代表 Si、Al 离子中的  
一种或两种的组合但至少含有 Si 离子, B 离子来  
源于含有 B 元素的氮化物; Re 代表 Eu、Ce、Dy、Mn  
离子中的一种或几种的组合, Re 离子来源于含有  
Re 元素的氧化物、硝酸盐或醋酸盐; 其中: 0 ≤ X  
< 1.0, 1.0 ≤ Y ≤ 2.0, 0 < Z ≤ 2.0。该发光材  
料物理化学性质稳定、抗热衰减能力强、量子效率  
高, 是一种适合 300nm-600nm 波长激发的发光材  
料, 广泛应用于 LED 照明及显示器件。其采用常见

的廉价化合物为原料通过两步合成法, 在常压  
下合成物相纯净氮氧化物荧光粉。



CN 101760190 B

1. 一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述荧光粉的制备方法包括如下步骤:分两步进行:

1) 按照化学通式  $A_{2(1-x)}SiO_4 \cdot 2xRe$  中各元素的摩尔计量比称取含有 A、Si、Re 元素的固体化合物,将上述化合物混合后进行球磨,将球磨后的样品在气氛保护条件下烧结,冷却至室温,即得到中间体  $A_{2(1-x)}SiO_4 \cdot 2xRe$ ;

2) 按照化学通式  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z} \cdot xRe$  中各元素的化学计量比将中间体  $A_{2(1-x)}SiO_4 \cdot 2xRe$  与含 B 元素的氮化物混合后进行球磨,将球磨后的样品在气氛保护条件下烧结,冷却至室温洗涤,即得氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z} \cdot xRe$ ;

所述稀土掺杂氮氧化物荧光粉的化学通式为:  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z} \cdot xRe$ , 其中:

A 代表 Ca、Sr、Ba 离子中的一种或几种的组合, A 离子来源于含有 A 元素的氧化物、碳酸盐或硝酸盐;

B 代表 Si、Al 离子中的一种或两种的组合但至少含有 Si 离子, B 离子来源于含有 B 元素的氮化物;

Re 代表 Eu、Ce、Dy、Mn 离子中的一种或几种的组合, Re 离子来源于含有 Re 元素的氧化物、硝酸盐或醋酸盐;

上述,  $0 \leq X < 1.0, 1.0 \leq Y \leq 2.0, 0 < Z \leq 2.0$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 1) 中中间体  $A_{2(1-x)}SiO_4 \cdot 2xRe$  的合成过程中烧结温度在  $950^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ ; 烧结时间  $\geq 0.5$  小时。

3. 如权利要求 1 所述的一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 2) 中氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z} \cdot xRe$  的烧结温度在  $1400^\circ\text{C} - 1850^\circ\text{C}$ ; 烧结时间  $\geq 3$  小时。

4. 如权利要求 1 所述的一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 1)、2) 中中间体  $A_{2(1-x)}SiO_4 \cdot 2xRe$  及氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z} \cdot xRe$  的烧结过程中在保护气氛下进行,保护气体选择  $N_2$ 、Ar、 $H_2$ 、 $N_2/H_2$  或  $NH_3$  中的一种。

5. 如权利要求 1 所述一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 2) 中氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z} \cdot xRe$  合成冷却后进行洗涤,洗涤剂选择乙醇或乙二醇。

6. 如权利要求 1 所述一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述 Re 元素在合成过程的步骤 1) 中添加或在步骤 2) 反应过程中添加。

7. 如权利要求 1 所述一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 1)、2) 氮氧化物荧光粉合成过程中还可进一步添加反应助剂,反应助剂为  $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $NH_4Cl$ 、 $H_3BO_3$  或  $NH_4Cl + H_3BO_3$ 。

8. 如权利要求 1 所述一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤 1) 氮氧化物荧光粉合成过程中还可进一步添加电荷补偿剂,电荷补偿剂为含有 Li、Na 金属离子的化合物  $Li_2CO_3$  或  $NaCl$ 。

## 一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的方法,特别涉及一种采用常见的廉价化合物为原材料在常压下合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的方法。

### 背景技术

[0002] 荧光粉转换白光二极管 (pc-wLED),因其节能、环保、高效等优良性能有望取代传统的白炽灯成为新一代的日常照明光源,而备受学界关注。当前实现白光的主流手段是蓝光 (440nm-470nm) 芯片结合 YAG:Ce 荧光粉。但是该模式生产出的白光 LED 因缺少红色成分,存在低显色性高色温的缺陷,大大限制了其应用领域。为获得高显色指数、不同色温的白光 LED 可采用方案之一就是蓝色芯片加红 / 绿荧光粉,因此发展性能优良的绿色荧光粉非常必要。

[0003] Si-O-N 体系具有稳定的物理化学性质经稀土掺杂后能够有效解决目前荧光粉耐老化性能较差的问题,是制备绿色荧光粉的优良体系。经  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的氮氧化物荧光粉转化效率在 90% 以上并且具有较高的猝灭温度,但常规方法的合成条件较为苛刻,并且所得产物晶相纯度较低。

### 发明内容

[0004] 基于当前存在的问题本发明公开了一种在常压下采用常见的廉价化合物为原料合成氮氧化物荧光粉的新方法,所合成荧光粉能够在紫外 - 蓝色芯片激发下发射蓝绿 - 黄绿色光。

[0005] 本发明的目的在于提供一种采用常见的廉价化合物为原材料合成物理化学性质稳定,发光性能优良的氮氧化物的简单易行、适合大规模工业化生产的合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉及其方法。

[0006] 本发明解决技术问题所采取的技术方案是:一种合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉,其特征在于:该稀土掺杂氮氧化物荧光粉的化学通式为:  $\text{A}_{1-x}\text{B}_y\text{O}_z\text{N}_{2/3+4/3y-2/3z}:\text{xRe}$ , 其中:

[0007] A 代表 Ca、Sr、Ba 离子中的一种或几种的组合,A 离子来源于含有 A 元素的氧化物、碳酸盐或硝酸盐;

[0008] B 代表 Si、Al 离子中的一种或两种的组合但至少含有 Si 离子,B 离子来源于含有 B 元素的氮化物;

[0009] Re 代表 Eu、Ce、Dy、Mn 离子中的一种或几种的组合,Re 离子来源于含有 Re 元素的氧化物、硝酸盐或醋酸盐;

[0010] 上述,  $0 \leq X < 1.0, 1.0 \leq Y \leq 2.0, 0 < Z \leq 2.0$ 。

[0011] 该合成稀土掺杂氮氧化物荧光粉的制备方法包括如下步骤:分两步进行:

[0012] 1) 按照化学通式  $\text{A}_{2(1-x)}\text{SiO}_4:2\text{xRe}$  中各元素的摩尔计量比称取含有 A、Si、Re 元素的固体化合物,将上述化合物混合后进行球磨,将球磨后的样品在气氛保护条件下烧结,冷却至室温,即得到中间体  $\text{A}_{2(1-x)}\text{SiO}_4:2\text{xRe}$ ;

[0013] 2) 按照化学通式  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z}:xRe$  中各元素的化学计量比将中间体  $A_{(1-x)}SiO_4:2xRe$  与含 B 元素的氮化物混合后进行球磨,将球磨后的样品在气氛保护条件下烧结,冷却至室温洗涤,即得氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z}:xRe$ 。

[0014] 所述步骤 1) 中中间体  $A_{2(1-x)}SiO_4:2xRe$  的合成过程中烧结温度在  $950^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ ; 烧结时间  $\geq 0.5$  小时。

[0015] 所述步骤 2) 中氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z}:xRe$  的烧结温度在  $1400^\circ\text{C} - 1850^\circ\text{C}$ ; 烧结时间  $\geq 3$  小时。

[0016] 所述步骤 1)、2) 中中间体  $A_{2(1-x)}SiO_4:2xRe$  及氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z}:xRe$  的烧结过程中在保护气氛下进行,保护气体选择  $N_2$ 、Ar、 $H_2$ 、 $N_2/H_2$  或  $NH_3$  中的一种。

[0017] 所述步骤 2) 中氮氧化物荧光粉  $A_{1-x}B_yO_zN_{2/3+4/3y-2/3z}:xRe$  合成冷却后进行洗涤,洗涤剂选择乙醇或乙二醇。

[0018] 所述 Re 元素在合成过程的步骤 1) 中添加或在步骤 2) 反应过程中添加。

[0019] 所述步骤 1)、2) 氮氧化物荧光粉合成过程中还可进一步添加反应助剂,反应助剂为  $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $NH_4Cl$ 、 $H_3BO_3$  或  $NH_4Cl+H_3BO_3$ 。本发明中加入的助剂的作用是降低反应温度,该助剂不作为反应物,其加入目的在于提高荧光粉颗粒表面的精华程度。

[0020] 所述步骤 1) 氮氧化物荧光粉合成过程中还可进一步添加电荷补偿剂,电荷补偿剂为含有 Li、Na 金属离子的化合物  $Li_2CO_3$  或  $NaCl$ 。

[0021] 本发明的优点和效果:

[0022] 1、本发明可操作性强工艺窗口宽,可在常压下采用常见廉价化合物为原料合成氮氧化物荧光粉,适于大规模工业化生产。

[0023] 2、采用本发明采用两步法合成有利于得到晶相纯度较高的氮氧化物荧光粉,避免了低温相氮氧化物的形成提升了光学性能。

## 附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1-5 所得样品的激发波长为 460nm 激发光谱示意图;

[0025] 图 2 为实施例 4、5 所得样品的波长为各个样品发射峰的最大值发射光谱监测示意图;

[0026] 图 3 为实施例 5 所得样品的 X 射线衍射图谱 (XRD) 与标准卡片的对比示意图。

## 具体实施方式

[0027] 下面对本发明做详细描述,需要说明的是,下述实施例仅用于说明本发明,但并不用来限定本发明的实施范围。

[0028] 本发明采用常见的廉价化合物为原料通过两步合成法在常压下合成氮氧化物荧光粉,图 1- 图 3 对该发明部分样品为例对所得样品的光学性能及晶格结构进行了表征。

[0029] 实施例 1:

[0030] 按照  $Ba_{1.96}SiO_4:0.04Eu$  称取  $BaCO_3$  3.868g、 $SiO_2$  0.601g、 $Eu_2O_3$  0.070g 及 2wt% 的反应助剂  $NH_4Cl$  混合、充分研磨 (球磨) 后放于氧化铝坩埚中,将坩埚置于管式炉中,在  $H_2$  还原气氛下  $1300^\circ\text{C}$  烧结 3 小时后冷却至室温得到  $Ba_{1.96}SiO_4:0.04Eu$ 。根据  $Ba_{0.98}Si_2O_2N_2O_4:0.02Eu$

各元素的化学计量比将所得  $\text{Ba}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  研磨过筛后再与 1.823g  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  及 3wt% 的反应助剂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合研磨（球磨）后放入钼坩埚中，将坩埚移入高温管式炉中，在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  气氛下 1500℃ 烧结 3 小时，冷却至室温取出研磨过筛后经乙醇洗涤干燥后即得到蓝绿色荧光粉  $\text{Ba}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}$ 。

[0031] 实施例 2：

[0032] 按照  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  称取  $\text{Ca}01.123\text{g}$ 、 $\text{SiO}_20.601\text{g}$  经混合、充分研磨（球磨）后放于氧化铝坩埚中，将坩埚置于管式炉中，在 Ar 还原气氛下 950℃ 烧结 5 小时后冷却至室温得到  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 。根据  $\text{Ca}_{0.97}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.03\text{Eu}$  个元素的化学计量比将所得  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  研磨过筛后再与  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_40.696\text{g}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_30.070\text{g}$  及 1wt% 的反应助剂  $\text{CaF}_2$  混合研磨（球磨）后放入钼坩埚中，将坩埚移入高温管式炉中，在在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  气氛下 1600℃ 烧结 3 小时，冷却至室温取出研磨过筛后经乙二醇洗涤干燥后即得到黄绿色荧光粉  $\text{Ca}_{0.97}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.03\text{Eu}$ 。

[0033] 实施例 3：

[0034] 按照  $\text{Sr}_{1.92}\text{Li}_{0.04}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 、 $0.04\text{Ce}$  称取  $\text{SrCO}_32.834\text{g}$ 、 $\text{SiO}_20.601\text{g}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_30.070\text{g}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 0.174\text{g}$  及电荷补偿剂  $\text{Li}_2\text{CO}_30.015\text{g}$ ，经混合、充分研磨（球磨）后放于氧化铝坩埚中，将坩埚置于管式炉中，在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  还原气氛下 1500℃ 烧结 2 小时后冷却至室温得到  $\text{Sr}_{1.92}\text{Li}_{0.04}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 、 $0.04\text{Ce}$ 。根据  $\text{Sr}_{0.96}\text{Li}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}$ 、 $0.02\text{Ce}$  各元素的化学计量比将所得  $\text{Sr}_{1.92}\text{Li}_{0.04}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 、 $0.04\text{Ce}$  研磨过筛后再与 1.425g  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  及 1wt% 的反应助剂  $\text{SrF}_2$  混合研磨（球磨）后放入钼坩埚中，将坩埚移入高温管式炉中，在  $\text{N}_2$  保护气氛下 1400℃ 烧结 5 小时，冷却至室温取出研磨过筛后经乙醇水溶液洗涤干燥后即得到绿色荧光粉  $\text{Sr}_{1.92}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 、 $0.04\text{Ce}$ 。

[0035] 实施例 4：

[0036] 按照  $\text{Sr}_{1.70}\text{Ba}_{0.26}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  称取  $\text{SrCO}_32.510\text{g}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_20.653\text{g}$ 、 $\text{SiO}_20.601\text{g}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_30.070\text{g}$  及 1wt% 的反应助剂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  经混合、充分研磨（球磨）后放于氧化铝坩埚中，将坩埚置于管式炉中，在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  还原气氛下 1050℃ 烧结 5 小时后冷却至室温得到  $\text{Sr}_{1.70}\text{Ba}_{0.26}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 。根据  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.13}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}$  各元素的化学计量比将所得  $\text{Sr}_{1.70}\text{Ba}_{0.26}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  研磨过筛后再与 1.474g  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  及 3wt% 的  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_3\text{BO}_3$  作为反应助剂混合研磨（球磨）后放入钼坩埚中，将坩埚移入高温管式炉中，在  $\text{NH}_3$  气氛下 1500℃ 烧结 3 小时，冷却至室温取出研磨过筛后经乙醇洗涤干燥后即得到黄绿色荧光粉  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.13}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}$ 。

[0037] 实施例 5：

[0038] 按照  $\text{Sr}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  称取  $\text{SrCO}_32.894\text{g}$ 、 $\text{SiO}_20.601\text{g}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_30.070\text{g}$  经混合、充分研磨（球磨）后放于氧化铝坩埚中，将坩埚置于管式炉中，在  $\text{H}_2$  还原气氛下 1500℃ 烧结 1.5 小时后冷却至室温得到  $\text{Sr}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 。根据  $\text{Sr}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}$  各元素的化学计量比将所得  $\text{Sr}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  研磨过筛后再与 1.417g  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  混合研磨（球磨）后放入钼坩埚中，将坩埚移入高温管式炉中，在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  保护气氛下 1600℃ 烧结 5 小时，冷却至室温取出研磨过筛后经乙二醇洗涤干燥后即得到绿色荧光粉  $\text{Sr}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}$ 。

[0039] 附图 1 所示为实施例 1-5 所得样品的激发波长为 460nm 激发光谱示意图，说明通过实施例 1-5 的制备方法获得的荧光粉，能够得到晶相纯度较高的氮氧化物荧光粉，避免了低温相氮氧化物的形成提升了光学性能。

[0040] 图2为实施例4、5所得样品的波长为各个样品发射峰的最大值发射光谱监测示意图,由图可知本发明所得的氮化物荧光粉体系是适合于紫外和可见光激发的宽吸收带荧光材料。

[0041] 图3为实施例5所得样品的X射线衍射图谱(XRD)与标准卡片的对比示意图,由图可知本发明经分步法所得样品晶格结构几乎全部为光学性能优良的高温相PDF#49-0840晶体结构,杂相极少。

[0042] 实施例6:

[0043] 按照  $\text{Sr}_{1.92}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu},0.04\text{Mn}$  称取  $\text{SrCO}_3$ 2.834g、 $\text{SiO}_2$ 0.601g、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 0.070g、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.098g,经混合、充分研磨(球磨)后放于氧化铝坩埚中,将坩埚置于管式炉中,在  $\text{H}_2$  还原气氛下  $1400^\circ\text{C}$  烧结3小时后冷却得到  $\text{Sr}_{1.92}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu},0.04\text{Mn}$ 。根据  $\text{Sr}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu},0.02\text{Mn}$  各元素的化学计量比将所得  $\text{Sr}_{1.92}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu},0.04\text{Mn}$  研磨过筛后再与 1.412g  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  及 3wt% 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为反应助剂混合研磨(球磨)后放入钼坩埚中,将坩埚移入高温管式炉中,在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  保护气氛下  $1450^\circ\text{C}$  烧结4小时,冷却至室温取出研磨过筛后经乙醇洗涤干燥后即得到浅绿色荧光粉  $\text{Sr}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu},0.02\text{Mn}$ 。

[0044] 实施例7:

[0045] 按照  $\text{Sr}_{1.90}\text{Na}_{0.06}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu},0.06\text{Dy}$  称取  $\text{SrCO}_3$ 2.805g、 $\text{SiO}_2$ 0.601g、电荷补偿剂  $\text{NaCl}$  0.035g、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 0.070g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 0.112g,经混合、充分研磨(球磨)后放于氧化铝坩埚中,将坩埚置于管式炉中,在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  还原气氛下  $1300^\circ\text{C}$  烧结3小时后冷却至室温得到  $\text{Sr}_{1.90}\text{Na}_{0.06}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu},0.06\text{Dy}$ 。根据  $\text{Sr}_{0.95}\text{Na}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu},0.03\text{Dy}$  各元素的化学计量比将所得  $\text{Sr}_{1.90}\text{Na}_{0.06}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu},0.06\text{Dy}$  研磨过筛后再与 1.394g  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  及 2wt% 的反应助剂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合研磨(球磨)后放入钼坩埚中,将坩埚移入高温管式炉中,在  $\text{NH}_3$  保护气氛下  $1450^\circ\text{C}$  烧结6小时,冷却至室温取出研磨过筛后经乙醇洗涤干燥后即得到绿色荧光粉  $\text{Sr}_{0.95}\text{Na}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu},0.03\text{Dy}$ 。

[0046] 实施例8:

[0047] 按照  $\text{Sr}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  称取  $\text{SrCO}_3$ 2.894g、 $\text{SiO}_2$ 0.601g、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 0.070g,经混合、充分研磨(球磨)后放于氧化铝坩埚中,将坩埚置于管式炉中,在  $\text{N}_2/\text{H}_2$  还原气氛下  $1300^\circ\text{C}$  烧结3小时后冷却至室温得到  $\text{Sr}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$ 。根据  $\text{Sr}_{0.98}\text{AlSi}_2\text{O}_2\text{N}_3:0.02\text{Eu}$  各元素的化学计量比将所得  $\text{Sr}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$  研磨过筛后再与  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 1.412g、 $\text{AlN}$  0.410g 及 3wt% 反应助剂  $\text{SrF}_2$  混合研磨(球磨)后放入钼坩埚中,将坩埚移入高温管式炉中,在  $\text{H}_2$  保护气氛下  $1850^\circ\text{C}$  烧结7小时,冷却至室温取出研磨过筛后经乙醇洗涤干燥后即得到绿色荧光粉  $\text{Sr}_{0.98}\text{AlSi}_2\text{O}_2\text{N}_3:0.02\text{Eu}$ 。

[0048] 上述实施例不仅限于所列元素的化合物,其中:

[0049] Ca 离子或者是来源于含有 Ca 元素的碳酸盐或硝酸盐;Sr 离子或者是来源于含有 Sr 元素的氧化物或硝酸盐;Ba 离子或者是来源于含有 Ba 元素的氧化物。

[0050] Eu 离子或者是来源于含有 Eu 元素的硝酸盐或醋酸盐;Ce 离子或者是来源于含有 Ce 元素的氧化物或醋酸盐;Dy 离子或者是来源于含有 Dy 元素的硝酸盐或醋酸盐;Mn 离子或者是来源于含有 Mn 元素的氧化物或硝酸盐。

[0051] 并且不仅限于是上述所列举的一种,或是多种元素的化合物的组合。

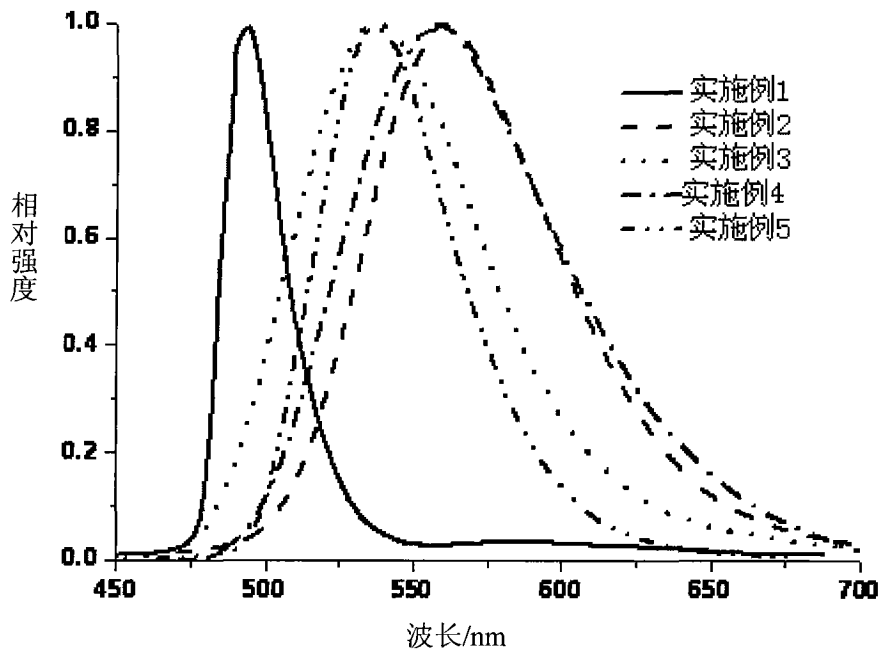


图 1

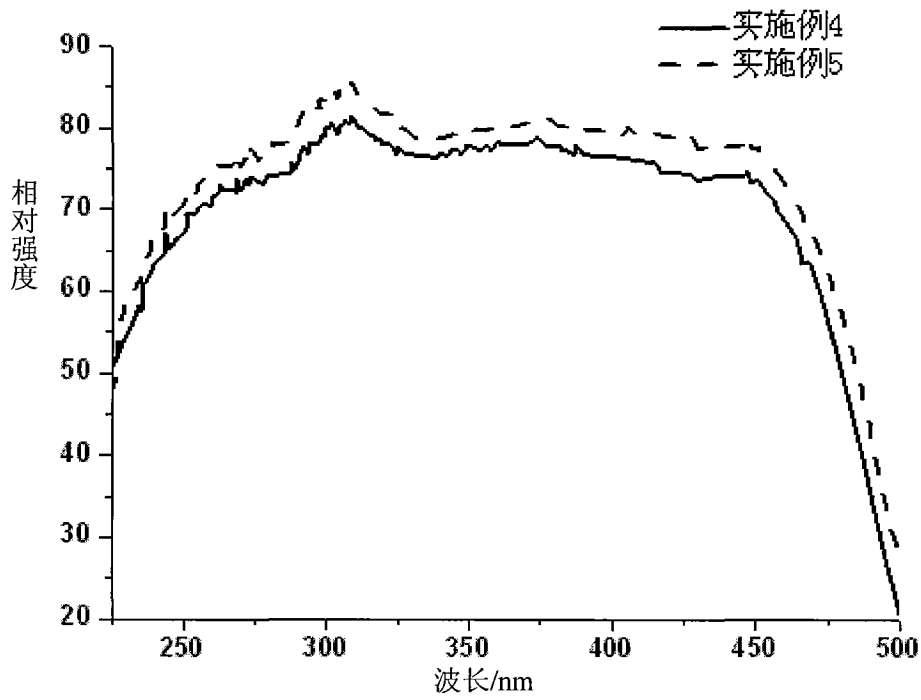


图 2

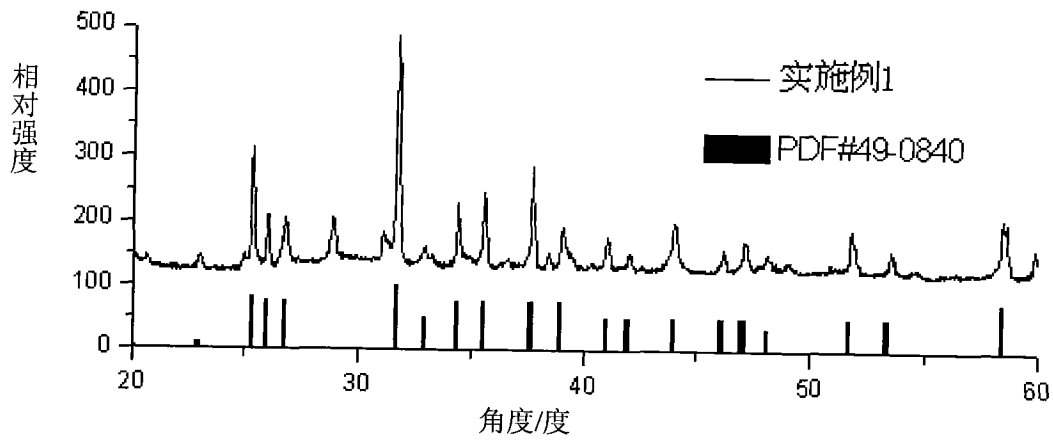


图 3