

Eu²⁺/Tb³⁺掺杂的 Sr₂Si₅N₈ 基荧光粉的制备与发光性能

彭霞^{1,2}, 李淑星^{1,2}, 刘学建¹, 黄毅华¹, 黄政仁¹, 李会利³

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 华东师范大学 物理系, 上海 200062)

摘要: 采用碳热还原氮化法合成了 Eu²⁺/Tb³⁺掺杂的 Sr₂Si₅N₈ 基荧光粉, 并重点研究了 Tb³⁺-Eu²⁺共掺时 Sr₂Si₅N₈ 基荧光粉的发光性能。研究表明: 由于 Tb³⁺的 f → d 间的跃迁是自旋允许的, Sr₂Si₅N₈:Tb³⁺在 330 nm 激发光下, 在 490、543、585 和 623 nm 四处各有一发射峰, 它们分别来源于 Tb³⁺的 ⁵D₄ → ⁷F_j (j = 6, 5, 4, 3) 能级跃迁; 掺入 Tb³⁺对 Sr_{1.96}Si₅N₈:0.04Eu²⁺的激发谱和发射谱的形状及峰位无明显影响, 当共掺离子 Tb³⁺浓度为 x = 0.01 时, 样品发射强度比未共掺的 Sr_{1.96}Si₅N₈:0.04Eu²⁺提高了约 20%, Tb³⁺主要通过电多极能量传递的方式转向 Eu²⁺。

关键词: 碱土金属氮硅化物; 碳热还原氮化法; 发光性能; 能量传递

中图分类号: O614 文献标识码: A

Syntheses and Photoluminescence Properties of Eu²⁺/Tb³⁺ Doped Sr₂Si₅N₈ Phosphors

PENG Xia^{1,2}, LI Shu-Xing^{1,2}, LIU Xue-Jian¹, HUANG Yi-Hua¹, HUANG Zheng-Ren¹, LI Hui-Li³

(1. The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Eu²⁺/Tb³⁺ doped Sr₂Si₅N₈ phosphors were prepared by carbothermal reduction and nitridation method. The luminescence of Tb³⁺/Eu²⁺ co-doped Sr₂Si₅N₈ were investigated. The experimental results indicated that owing to spin-allowed f → d transition rule the four emission lines located at 490, 543, 585, and 623 nm which ascribed to the ⁵D₄ → ⁷F_j (j = 6, 5, 4, 3) transitions were observed under 330 nm excitation. No obvious changes in spectral line shape were observed for Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ co-doped with Tb³⁺. However, the emission intensity was improved by about 20% with Tb³⁺ doping concentration of x = 0.01 mainly because of the electric multipole energy transfer from Tb³⁺ to Eu²⁺.

Key words: alkaline-earth-silicon-nitrides; carbothermal reduction and nitridation method; luminescence; energy transfer

近年来, 氮(氧)化物荧光粉材料以其高发光效率、可被可见光有效激发、稳定性高和环境友好等诸多优点, 在固体发光领域受到广泛重视。氮(氧)化物荧光粉体系主要包括: La_{1-x}Ce_xAl(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}

O_z)(0 < x ≤ 1, z ~ 1)(JEM:Ce³⁺)^[1]、SrSi₅AlO₂N₇:Eu²⁺^[2]、LaSi₃N₅:Ce³⁺^[3]、AlN:Eu²⁺^[4-5]、β-SiAlON:Eu²⁺^[6-7]、MSi₂O_{2-δ}N_{2+2/3δ}:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba)^[8]、Ca-α-SiAlON:Eu²⁺^[9]、Y-α-SiAlON:Eu²⁺^[10]、M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M=Ca, Sr,

收稿日期: 2014-07-21; 收到修改稿日期: 2014-08-27

基金项目: 国家自然科学基金(51172263, 51472087); 上海市自然科学基金(12ZR1451900)

National Natural Science Foundation of China(51172263, 51472087); Shanghai Municipal Natural Science Foundation (12ZR1451900)

作者简介: 彭霞(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: pengxia@student.sic.ac.cn

通讯作者: 刘学建, 研究员. E-mail: xjliu@mail.sic.ac.cn

Ba)^[11-12]和 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ ^[13]等。其中, 稀土掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基红色荧光粉由于表现出较高的发光强度(450 nm 光激发时发光强度是 YAG:Ce^{3+} 荧光粉的 200%)、较高的量子效率(64%)和优异的热稳定性(150℃时的发光强度为其室温的 86%), 而成为最具有应用前景的红色荧光粉之一。

荧光粉的发光性能可以通过改变基质中掺杂稀土激活剂的种类和浓度来调节。 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 由于存在自旋允许的 4f-5d 跃迁, 而表现出宽带状的吸收和发射, 成为目前荧光粉中最常用的稀土激活剂。除 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 外, Mn^{2+} 、 Tm^{3+} 等^[14-16]激活剂在 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=Ca、Sr、Ba)基质中的发光性能也得到了研究。2013 年 Kate 等^[17]用固相反应法分别制备了 Eu、Ce、Sm、Tb、Yb 掺杂的 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=Ca、Sr)荧光粉, 并根据这些荧光粉的光学性能绘制了所有 La 系离子在 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=Ca、Sr、Ba)基体中的 4f-5d 能级图。除此之外, 未见其它关于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Tb}^{3+}$ 荧光粉发光性能的报导, Tb^{3+} 浓度对其发光性能的影响也未知。另一方面, 徐丽丽^[18]及 Hiramatsu^[19]等对 Eu^{2+} - Tb^{3+} 共掺 $\text{Sr}(\text{Ba})\text{SiO}_4$ 基荧光粉进行了研究, 结果表明: 掺入 Tb^{3+} 会影响 $\text{SrSiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 的激发与发射强度, Eu^{2+} 与 Tb^{3+} 之间存在有效的能量传递。前期研究已经通过碳热还原氮化法制备出性能较好的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉^[20], 本工作主要研究 Tb^{3+} 在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基体中的发光性能, 并重点研究 Tb^{3+} - Eu^{2+} 共掺对 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基荧光粉发光性能的影响。

1 实验方法

以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (UBE, E-10)、 SrCO_3 (阿拉丁, 99.95%)、 Eu_2O_3 (国药集团, 99.99%)和 Tb_4O_7 (阿拉丁, 99.99%)为原料, 以 C 粉(阿拉丁, 99.95%)为主要还原剂, 采用碳热还原氮化法制备了 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Tb}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$, Tb^{3+} 荧光粉。将各组分按化学式 $\text{Sr}_{2-1.5x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:}x\text{Tb}^{3+}$ ($0.04 \leq x \leq 0.055$)及 $\text{Sr}_{1.96-1.5x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:}0.04\text{Eu}^{2+}/x\text{Tb}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.02$)分别进行称量, C 的添加量为 $n_c/n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3/5$ 。将称量好的粉体在氮化硅陶瓷研钵中充分研磨, 混合均匀后装入钼坩埚, 然后置于管式炉中, 在 $\text{N}_2\text{-H}_2$ (10%)混和气氛条件下, 升温至 1600℃保温反应 3 h, 经冷却和研磨后即得到所需荧光粉。

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advanced 型 X 射线粉末衍射仪分析产物的物相组成及杂质含量, 辐射源为 Cu 靶的 $\text{K}\alpha_1$ 射线, $\lambda = 0.15406$ nm, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 步进扫描 $5^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-4 型紫外-可见分光光度计测定样品的激发光谱和发

射光谱, 激发光源为 150 W 氙灯, 扫描速度 1.5 nm/s, 狭缝宽度 0.5 nm。以上测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下制备 $\text{Sr}_{2-1.5x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:}x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱。理论上, Tb^{3+} 以等电荷形式被引入荧光粉基质中, 并且取代 Sr^{2+} 位的 Tb^{3+} 离子具有更小的半径($R_{\text{Sr}^{2+}} = 0.113$ nm, $R_{\text{Tb}^{3+}} = 0.104$ nm, 八配位)^[21], 掺入 Tb^{3+} 将不可避免地会引起晶格收缩。但从图 1 可以看出: 当 Tb^{3+} 掺杂浓度由 $x = 0.04$ 增加至 $x = 0.055$, 产物衍射峰与 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 相(PDF 85-0101)标准衍射峰均符合良好, 说明掺入少量 Tb^{3+} 并未引起 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶体结构的明显改变。

2.2 光谱分析

图 2(a)和(b)分别给出了所制备的不同 Tb^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Sr}_{2-1.5x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:}x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射谱。在 543 nm 光激发下, 荧光粉在 250 ~ 400 nm 波长范围内表现出宽的激发带, 半峰宽达 77 nm, 最高峰位于 330 nm 处。 Tb^{3+} 宽的激发带可能来源于其自旋允许的 4f→5d 跃迁^[19]。由于 Tb^{3+} 可以占据两种不同的 Sr 位(Sr_1 , Sr_2)而处于不同的能级位置^[11], 从而导致激发谱的不对称。 $\text{Sr}_{2-1.5x}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:}x\text{Tb}^{3+}$ 的发射由 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) 跃迁的多条谱线构成。如图 2(b)所示, 其在 490、543、585 和 623 nm 四处各有一发射峰, 分别对应于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 能级跃迁, 其中, 543 nm 处的发射峰最强。在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基质中, 并未观察到 Tb^{3+} 位于 350 ~ 450 nm 间的 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 发射带^[18], 这可能是由于其发射强度太弱的缘故, 也可能是由于重吸收的原因。 Tb^{3+} 浓度由 $x = 0.04$ 增加到 $x = 0.055$, 荧光粉的激发和发射谱强度均呈现先增大后减小的趋势, 由此说明 Tb^{3+} 能够有

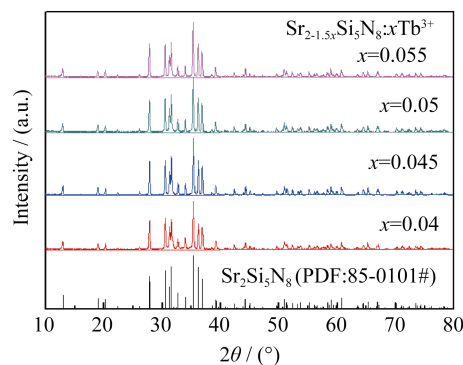


图 1 不同 Tb^{3+} 掺杂浓度的合成产物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of samples doped with different concentrations of Tb^{3+}

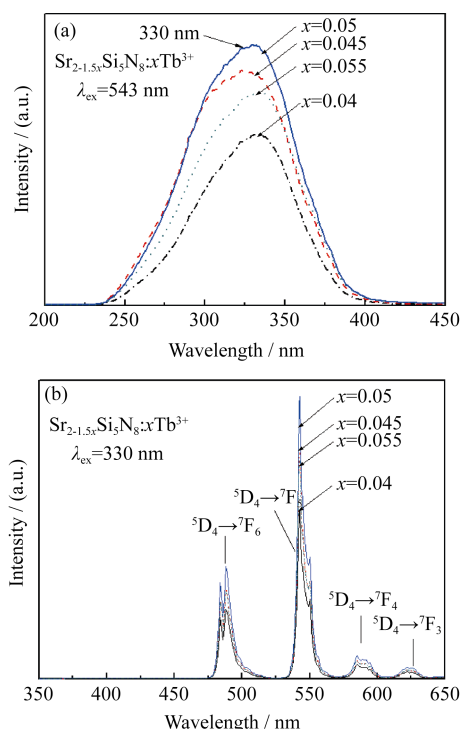


图2 不同浓度 Tb^{3+} 掺杂样品的激发谱(a)和发射谱(b)

Fig. 2 Excitation and emission spectra of samples doped with different concentrations of Tb^{3+}

效掺入 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基质中。当 $x = 0.05$ 时, 粉体激发和发射强度达到最大值, 超过此值即产生浓度淬灭现象。

2.3 共掺 Tb^{3+} 浓度对 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响

两种不同的发光中心掺入同一基质晶格内时, 其中一种发光中心往往充当敏化剂, 从而使荧光粉的发光性能产生变化。本工作通过向 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 中共掺入 Tb^{3+} , 研究了不同浓度 Tb^{3+} 对 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响。

不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.04\text{Eu}^{2+}/x\text{Tb}^{3+}$ 的激发谱和发射谱如图3所示。从图3可以看出, 掺入 Tb^{3+} 对 $\text{Sr}_{1.96}\text{Si}_5\text{N}_8:0.04\text{Eu}^{2+}$ 激发谱和发射谱的形状及峰值并无明显影响。在 450 nm 光激发下, 样品发射峰仅表现为 Eu^{2+} 的 $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$ 发射, 但光谱强度随掺入 Tb^{3+} 浓度的增加先增强后减弱。当 Tb^{3+} 浓度为 $x = 0.01$ 时, 其强度达到最大值。 $\text{Sr}_{1.945}\text{Si}_5\text{N}_8:0.04\text{Eu}^{2+}/0.01\text{Tb}^{3+}$ 的发射强度比未共掺的 $\text{Sr}_{1.96}\text{Si}_5\text{N}_8:0.04\text{Eu}^{2+}$ 提高了约 20%, 说明 Tb^{3+} 与 Eu^{2+} 之间存在着有效的能量转移, 共掺的 Tb^{3+} 以敏化剂的形式存在。

敏化剂和激活剂通常以能量传递或辐射跃迁的方式回到基态。由于 Tb^{3+} 在 330 nm 光激发下两条较强的位于 490 和 543 nm 的发射带均在 Eu^{2+} 激发带覆盖范围内, 因此两种能量转移过程均存在可能。为了讨论 Tb^{3+} 作为敏化剂对激活剂 Eu^{2+} 的能量

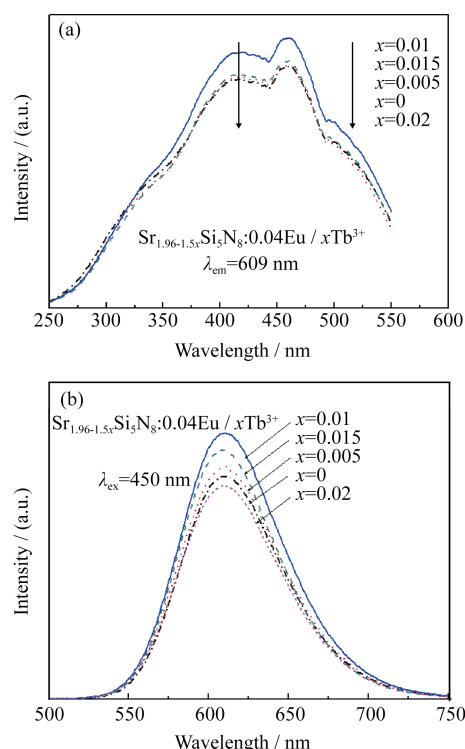


图3 不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下共掺粉体的激发谱(a)和发射谱(b)

Fig. 3 Excitation and emission spectra of samples doped with different concentrations of Tb^{3+}

转移过程, 需分别计算一定浓度 Tb^{3+} 掺入 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 后, Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 之间能量转移的平均距离 $R_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}}$ 和两种离子之间能量转移的临界距离 R_c 。根据 Dexter 理论, 当 $R_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} > R_c$ 时, 源于敏化剂的辐射跃迁占优势; 当 $R_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} < R_c$ 时, 则从敏化剂 Tb^{3+} 到激活剂 Eu^{2+} 的能量传递占有优势^[22]。

根据 Blasse 提出的公式^[23]:

$$R_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} = 2 \left(\frac{3V}{4\pi XN} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

其中, V 是晶胞体积, $V = 0.36392 \text{ nm}^3$; N 是晶胞中部分格位被激活离子取代的基质离子数, $N = 2$; X 为 Tb^{3+} 与 Eu^{2+} 的总浓度, $X = 0.025$ 。由此可计算得到 $R_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} = 2.4 \text{ nm}$ 。再使用公式(2)估算 R_c :

$$R_c^6 = 3 \times 10^{12} \times f_A \times E^4 \times \text{SO} \quad (2)$$

其中, f_A 是 Eu^{2+} 的光吸收跃迁的振子强度(10^{-2}), E 是 Tb^{3+} 光谱重叠的最大能量(3 eV), $\text{SO}(\text{spectral overlap}, \int g_s \cdot g_A dE)$ 是 Tb^{3+} 与 Eu^{2+} 之间的光谱重叠积分 [$2(\text{eV})^{-1}$]。由此计算得到 $R_c = 3 \text{ nm}$ 。计算结果显示 $R_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} < R_c$, 说明在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 基质中, Tb^{3+} 能量主要通过能量传递的方式转向 Eu^{2+} 。

镧系离子激活的发光材料的能量传递方式主要是共振传递, 即同处于近场力相互作用中心的两个能量传递中心, 其中处于激发态的一个中心将能量

传递给另一处于基态的中心,其自身由激发态返回到基态,而接受能量的中心则从基态跃迁到了激发态。非辐射共振能量传递方式分为交换相互作用和电多极相互作用。交换相互作用允许的 R_c 值在0.5~0.8 nm之间,远小于 Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 间能量转移的临界距离3 nm,可见 Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 在 $Sr_2Si_5N_8$ 基质中的能量传递方式为电多极能量传递。

3 结论

利用碳热还原氮化法制备了 $Sr_{2-1.5x}Si_5N_8: xTb^{3+}$ 及 $Sr_{1.96-1.5x}Si_5N_8: 0.04Eu^{2+}/xTb^{3+}$ 系列荧光粉,研究了 Tb^{3+} 掺杂浓度对产物发光性能的影响。

1) 将少量 Tb^{3+} 掺入 $Sr_2Si_5N_8$ 基质晶格后未对晶体结构造成明显影响,产物为单相的 $Sr_2Si_5N_8$ 相。

2) Tb^{3+} 自旋允许的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁使 $Sr_{2-1.5x}Si_5N_8: xTb^{3+}$ 在330 nm处呈现一条半峰宽达77 nm的宽激发带,在330 nm激发光下,荧光粉在490、543、585和623 nm四处各有一发射峰,它们分别来源于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 能级跃迁,最强发射峰位于543 nm。 Tb^{3+} 在 $Sr_{2-1.5x}Si_5N_8$ 基体中的最佳掺杂量为 $x = 0.05$,此时粉体激发和发射强度达到最大值。

3) 掺入 Tb^{3+} 对 $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ 激发谱和发射谱的形状及峰位无明显影响,但光谱强度随掺入 Tb^{3+} 浓度的增加呈先增强后减弱的趋势,当共掺离子 Tb^{3+} 浓度为 $x = 0.01$ 时, Tb^{3+}/Eu^{2+} 间的电多极能量传递作用使样品发射强度比未共掺的 $Sr_{1.96}Si_5N_8: 0.04Eu^{2+}$ 提高了约20%。

参考文献:

- [1] TAKAHASHI K, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Luminescence properties of blue $La_xCe_{1-x}Al(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}O_z)(z \sim 1)$ oxynitride phosphors and their application in white light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 091923.
- [2] XIE R J, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Fluorescence of Eu^{2+} in strontium oxonitridoaluminosilicates (SiAlONS). *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2005, **11**(7): 462-465.
- [3] SUEHIRO T, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Blue-emitting $LaSi_3N_5: Ce^{3+}$ fine powder phosphor for UV-converting white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**: 051903.
- [4] HIROSAKI N, XIE R J, INOUE K, *et al.* Blue-emitting $AlN: Eu^{2+}$ nitride phosphor for field emission displays. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 061101.
- [5] INOUE K, HIROSAKI N, XIE R J, *et al.* Highly efficient and thermally stable blue-emitting $AlN: Eu^{2+}$ phosphor for ultraviolet white light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**: 9392-9397.
- [6] HIROSAKI N, XIE R J, KIMOTO K, *et al.* Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 211905.
- [7] YAMADA S, EMOTO H, IBUKIYAMA M, *et al.* Properties of SiAlON powder phosphors for white LEDs. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**: 1355-1358.
- [8] LI Y Q, DELSING A C A, WITH G DE, *et al.* Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $MSi_2O_{2-6}N_{2+2/36}$ ($M=Ca, Sr, Ba$): a promising class of novel LED conversion phosphors. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 3242-3248.
- [9] XIE R J, HIROSAKI N, SAKUMA K, *et al.* Eu^{2+} doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(26): 5404-5406.
- [10] SUEHIRO T, ONUMA H, HIROSAKI N, *et al.* Powder synthesis of Y- α -SiAlON and its potential as a phosphor host. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**: 1337-1342.
- [11] LI Y Q, STEEN J E J VAN, KREVEL J W H VAN, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) LED conversion phosphors. *J. Alloys Compd.*, 2006, **417**: 273-279.
- [12] LI Y Q, WITH G DE, HINTZEN H T, *et al.* The effect of replacement of Sr by Ca on the structural and luminescence properties of the red-emitting $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ LED conversion phosphor. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**: 515-524.
- [13] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$, for white light emitting diodes. *Solid State Lett.*, 2006, **9**(4): H22-H25.
- [14] DUAN C J, OTTEN W M, DELSING A C A, *et al.* Preparation and photoluminescence properties of Mn^{2+} -activated $M_2Si_5N_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) phosphors. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(4): 751-757.
- [15] TENG X M, LIU Y H, LIU Y Z, *et al.* Luminescence properties of Tm^{3+} co-doped of $Sr_2S: Eu^{2+}$ red phosphor. *J. Lumin.*, 2010, **130**(5): 851-854.
- [16] LI J, LEI B, QIN J, *et al.* Temperature-dependent emission spectra of $Ca_2Si_5N_8: Eu^{2+}, Tm^{3+}$ phosphor and its afterglow properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(3): 873-878.
- [17] TEN KATE O M, ZHANG Z, DORENBOS, *et al.* 4f and 5d energy levels of the divalent and trivalent lanthanide ions in $M_2Si_5N_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$). *J. Solid State Chem.*, 2013, **197**: 209-217.
- [18] XU L L, CHEN Y B, ZENG R J. Spectroscopic properties and energy transfer of $Eu^{2+}-Tb^{3+}$ co-doped Li_2SrSiO_4 . *J. Ceram.*, 2011, **32**(3): 419-424.
- [19] HIRAMATSU R, ISHIDA K, AIGA F, *et al.* Tb^{3+} luminescence by energy transfer from Eu^{2+} in $(Sr, Ba)_2SiO_4$ phosphor. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(9): 093513.
- [20] PENG XIA, LI SHU-XING, LIU XUE-JIAN, *et al.* Syntheses and photoluminescence properties of $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ phosphors. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(12): 1281-1286.
- [21] Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, 1969, **B25**: 925-946.
- [22] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 152-178.
- [23] BLASSE G. Energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions. *J. Solid State Chem.*, 1986, **62**(2): 207-211.