



# B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> 共掺杂对 Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉 发光性能的影响

高 尚,任文静,王耐艳  
(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

**摘 要:** 采用液相混合-固相反应的方法,以硼氢化锂、非晶硅、金属 Ca、Eu 为原料,经 1300 °C 保温 4 h 合成 Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉。采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和荧光(PL)光谱仪等表征方法分析样品的物相组成、微观形貌以及激发和发射光谱等特性。研究结果表明:B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> 共掺杂并未改变 Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉的晶体结构,合成样品除了主相为单斜晶系 Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 外,还存在包覆在 Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉表面的 BN 相;B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> 共掺杂 Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉的发光强度提高了 2.27 倍,在 465 nm 的蓝光激发下,发射峰位于 604 nm。

**关键词:** Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉;BN 包覆;B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> 共掺杂;发光性能  
**中图分类号:** TB34      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851 (2019) 03-0182-05

## Effect of B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> co-doping on luminescent properties of Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor GAO Shang, REN Wenjing, WANG Naiyan (Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Lithium borohydride, amorphous silicon, metal Ca and Eu were used as the raw materials to synthesize Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor through liquid phase mixing-solid-phase reaction under the conditions of 1300 °C and thermal insulation for 4 h. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and fluorescence (PL) spectrometers were used to characterize the phase composition, microstructure, excitation and emission spectra of the samples. The results showed that B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> co-doping did not change the crystal structure of Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor. The main phase of the synthesized sample was monoclinic Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, and the BN phase existed. The BN phase was coated on the surface of Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor. The luminescence intensity of the B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> co-doped Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor increased by 2.27 times. Under the excitation of blue light at 465 nm, the emission peak was located at 604 nm.

**Key words:** Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor; BN coating; B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> co-doping; luminescent properties

### 0 引 言

随着环境污染和能源危机的加重,人们越来越重视节能环保。白光 LED 作为一种新型固态照明光源,通常由蓝光芯片配合黄色荧光粉得到<sup>[1-3]</sup>。但由于其中缺少红光波段,使其形成的白光呈现较高

的色温与较低的显色指数,易造成白光失真<sup>[4-5]</sup>。M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M= Sr, Ba, Ca) 荧光粉由于其结构中[SiN<sub>4</sub>]交联形成的网状结构,在其晶体场作用下,促使 Eu<sup>2+</sup> 激活剂的发光波段红移,能够很好的与 InGaN LED 芯片匹配。晶格中的 N<sup>3-</sup> 电负性较小,能够与 Eu<sup>2+</sup> 形成较强的共价键,引发 Eu<sup>2+</sup> 电子

收稿日期: 2018-04-23      网络出版日期: 2018-07-02  
作者简介: 高 尚(1994-),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事稀土发光材料方面的研究。  
通信作者: 王耐艳, E-mail: wangnaiyan@zstu.edu.cn

云重排效应,使得的  $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  ( $M = Sr, Ba, Ca$ ) 荧光粉呈现出典型的宽带激发和宽带发射特性<sup>[6]</sup>。Huppertz 等<sup>[7]</sup>和 Li 等<sup>[8]</sup>合成了  $M_2Si_5N_8$  ( $M = Sr, Ba, Ca$ ) 荧光粉,并通过掺杂 Eu, 获得了红光发射在 600~630 nm 的荧光粉。

由于  $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉为非氧化物,在空气中环境中易受到氧气的影响。随氧气缓慢浸入,  $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉结构的稳定性不断降低,从而影响其发光性能。提高荧光粉稳定性的方法主要有两种:一种是利用表面包覆减缓与空气直接接触,从而提高其稳定性;另一种则是通过离子掺杂改变晶格的配位环境而提高晶格与发光中心的稳定性<sup>[9-12]</sup>。

Tang 等<sup>[13]</sup>以一种无机 BN 包覆  $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ,经包覆后,该荧光粉在(温度 85 ℃,相对湿度 85%)测试条件下可以保持很好的稳定性。张阳等<sup>[14]</sup>通过掺杂硼改善  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉发光性能,以 BN 的形式包覆在合成的  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉表面,防止  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉被氧化,有利于荧光粉的保存。Zhang 等<sup>[15]</sup>在  $N_2$  气氛下对  $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  红色荧光粉进行高温热处理,使该荧光粉的表面形成保护层,显著提高了其在高温高湿环境下的稳定性。

$Li^{+}$  是一种很好的稀土离子荧光增强剂,可以改善荧光粉的发光性能,目前对于  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉表面包覆和离子掺杂双重作用的报道还较少。本文采用硼氢化锂作为掺杂剂,以硼氢化锂、非晶硅、金属 Ca、Eu 为原料,通过液相混合-固相反应的方法合成  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉,研究  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂对  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉发光性能的影响,期望通过掺杂改性提高  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉的稳定性和发光强度。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验原料

稀土铕(Eu, AR, 上海晶纯生化科技股份有限公司)、金属钙(Ca, AR, 上海晶纯生化科技股份有限公司)、硼氢化锂( $LiBH_4$ , 95%, 萨恩化学技术(上海)有限公司)、氮气(99.99%, 杭州电化集团气体有限公司)以及非晶硅(50 nm, 自制)。

### 1.2 实验方法

在氮气气氛下的手套箱内,先分别称取一定量的 Ca、Eu、 $LiBH_4$  和非晶硅,将 Ca、Eu 以及  $X \text{ mol } LiBH_4$  ( $X = 0.00000 \sim 0.00200$ ) 通过液氨充分溶解,

然后将金属胺合溶液倒入非晶硅中,经缓慢搅拌使液氨挥发,得到均匀混合物粉末。

将该混合物粉末放入常压氮气氛围的合成炉中,先以 10 ℃/min 升到 800 ℃保温 2 h,然后升到 1300 ℃保温 4 h,随炉冷却至室温获得荧光粉产物。

### 1.3 材料性能表征

产物物相组成分析:采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD, 美国)分析样品结构。测试详细参数如下:采用铜靶  $Cu-K\alpha$  射线,波长  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ;工作电流 40 mA;工作电压 40 kV;扫描速度  $0.02^\circ/\text{s}$ ;扫描范围  $10 \sim 80^\circ$ 。

产物微观形貌分析:采用 JEM-2100 型透射式电子显微镜(TEM, 日本),其工作电压为 4 kV;采用 ULTRA-55 型热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 德国),其工作电压为 3 kV。

产物激发与发射光谱分析:采用 FluoroMax-4 型荧光光谱仪(PL, HORIBA 公司)进行  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉发光性能分析。测试条件为:光源为 150 W 氙灯,波长分辨率为 1 nm,狭缝宽度为 1 nm,光谱范围为 380~700 nm。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 荧光粉的扩散性分析

实验中金属和硼氢化锂首先以原子或分子形式聚集在非晶硅表面,样品的合成是通过原子扩散反应进行的,  $B^{3+}/Li^{+}$  掺杂剂和金属在非晶硅表面的扩散符合阿列纽斯方程(1)和高斯函数方程(2)。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

其中:  $D_0$  为扩散常数,  $D$  为扩散系数,  $Q$  为扩散激活能,  $R$  为普朗克常数,  $T$  为热力学温度。

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

其中:  $M$  为扩散通量,  $C$  为浓度,  $x$  为扩散结深,  $t$  为扩散时间。

由方程(1)计算可得 B/Li 在硅中的扩散系数,如表 1 所示;由方程(2)计算可得  $B^{3+}/Li^{+}$  在荧光粉表面的浓度变化,如图 1 所示。

表 1 B/Li 在硅中的扩散系数

元素	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T/\text{K}$	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
B	3.755	345.78	1573	$1.24 \times 10^{-11}$
Li	0.011	80.175	1573	$2.43 \times 10^{-5}$

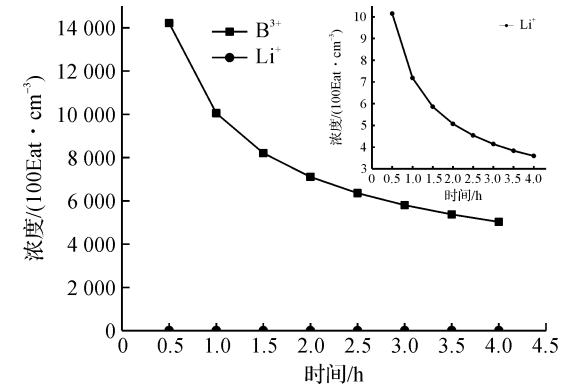


图1 B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>在硅表面的浓度随时间变化曲线图

结合表1和图1,可以看出,Li在硅中的扩散系数远大于B,经过4 h的反应后,B和Li的浓度都有所减少,但荧光粉表面B<sup>3+</sup>的浓度远大于Li<sup>+</sup>的浓度。方程(1)和方程(2)计算表明:在合成样品的过程中,Li<sup>+</sup>离子将进入基质的晶格中,而B<sup>3+</sup>大部分包覆在荧光粉的表面。

2.2 荧光粉的物相分析

图2是掺杂X mol LiBH<sub>4</sub> (X=0.00125),灼烧温度为1300℃时,保温4 h合成Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>样品的XRD图。与Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>的PDF标准卡片(JCPDS82-2489)对比发现,合成样品的X射线衍射峰位置与标准图谱符合良好,表明所制得的样品主相为Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>,属于单斜晶系,空间群为Cc,其晶胞参数为a=1.4352 nm,b=0.5610 nm,c=0.9689 nm,V=0.7230 nm<sup>3</sup>。B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>掺入并未改变其晶体结构,也未产生有关Li<sup>+</sup>、Eu<sup>2+</sup>的杂相,表明Li<sup>+</sup>、Eu<sup>2+</sup>进入Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>晶格,但产生了次相BN。

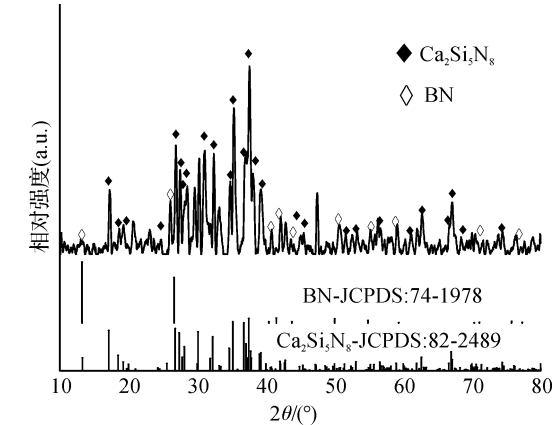


图2 B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>共掺产物的XRD图

图3是掺杂X mol LiBH<sub>4</sub> (X=0.00000~0.00200)样品的XRD图,从图中可以看出:随着B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>含量的增加,样品的衍射峰逐渐尖锐,衍射峰强度也有所提高,峰型逐渐向大角度偏移,表明B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>进入了Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉的晶格中,并

且B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>的掺入有利于提高荧光粉的结晶性。

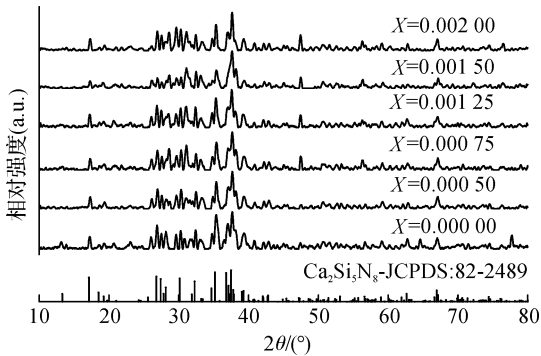


图3 不同含量B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>共掺产物的XRD图

表2给出了掺杂X mol LiBH<sub>4</sub> (X=0.00000~0.00200)样品的晶胞参数。从表2中可以看出:随着B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>含量的增加,荧光粉的体积逐渐缩小,a轴和b轴呈先增大后减小的趋势,c轴逐渐减小。这可能是由于B<sup>3+</sup>离子进入基质的晶格中并替换了Si<sup>4+</sup>离子,Si-N键被替换成更强的B-N键,引起c轴的收缩,B-N键长减小,键能的增大引起Ca-N键键长的增加;而Li<sup>+</sup>离子进入荧光粉的晶格中替换了Ca<sup>2+</sup>离子,Ca-N键被替换成Li-N键,引起a轴和b轴的收缩。晶胞体积的收缩,β逐渐减小,有利于提高荧光粉的结构稳定性<sup>[14]</sup>。

表2 掺杂不同含量B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>样品的晶胞参数

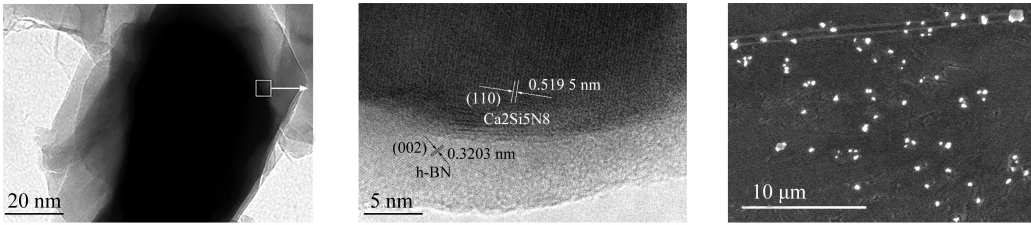
掺杂					
X mol LiBH <sub>4</sub>	a/nm	b/nm	c/nm	β/(°)	V/nm <sup>3</sup>
Ca <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup>					
0	1.4304	0.5597	0.9686	112.17	0.7189
0.00050	1.4310	0.5600	0.9682	112.11	0.7182
0.00075	1.4311	0.5601	0.9654	112.02	0.7173
0.00125	1.4326	0.5604	0.9652	111.99	0.7161
0.00150	1.4283	0.5594	0.9650	111.88	0.7156
0.00200	1.4280	0.5581	0.9637	111.83	0.7154

注:表中β为a轴和c轴的夹角;V为晶胞体积。

2.3 荧光粉的微观形貌分析

图4(a)为B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>共掺杂样品的TEM图,图4(b)为B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>共掺产物的透射高分辨图(HRTEM)(图4(a)中白色框区域),图4(c)为B<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>共掺产物的SEM图。从图4(a)中可以看出:样品颗粒存在两种衬度层,低衬度层分布在高衬度层外表面;如图4(b)所示:高衬度区域所测晶面间距为0.5195 nm,和Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>物相中(110)晶面间距相对应,低衬度区域所测晶面间距为0.3203 nm,和BN物相中(002)晶面间距相对应,晶面清晰均匀分布说明该产物结晶性较好。从图4(c)可以看出:样品单颗粒分布,无团聚现象,分散性好,颗粒尺寸分布较窄。

证明实验得到外表面包覆 h-BN 的  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉,有效的改善了荧光粉的微观形貌,提高了荧光粉的化学稳定性,将有利于后期的储存和涂覆工艺。



(a)  $B^{3+}/Li^{+}$ 共掺杂样品的TEM图像 (b)  $B^{3+}/Li^{+}$ 共掺杂样品的HRTEM图像 (c)  $B^{3+}/Li^{+}$ 共掺杂样品的SEM图像  
图 4  $B^{3+}/Li^{+}$ 共掺杂样品的微观形貌图像

2.4 荧光粉的荧光光谱分析

图 5 和图 6 给出了样品的激发光谱和发射光谱。其中,激发检测波长  $\lambda_{em}=600\text{ nm}$ ,发射检测波长  $\lambda_{ex}=465\text{ nm}$ 。由图 5 分析可知,激发光谱覆盖范围较广,能够有效的被紫外和蓝光激发,激发峰对应的跃迁能量分别为 3.14 eV (395 nm)、2.97 eV (417 nm)、2.84 eV (436 nm)、2.76 eV (448 nm)、2.72 eV (456 nm)、2.69 eV (461 nm)、2.67 eV (465 nm)、2.63 eV (471 nm)、2.59 eV (479 nm) 和 2.53 eV (490 nm),满足  $Eu^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  电子跃迁<sup>[16]</sup>。由图 6 分析可知,未掺杂样品的发射峰位于 594 nm,  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂样品的发射峰位于 604 nm,发射光谱呈现宽带,峰形不对称,归因于不同格位的  $Eu^{2+}$  的  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  电子跃迁<sup>[15]</sup>。与未掺杂样品的发射峰相比,  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉的发射峰红移了 10 nm 且发光强度提高了 2.27 倍。这可能是由于掺杂的  $B^{3+}$  进入  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉的晶格中替换了  $Si^{4+}$ ,改变了  $Ca_2Si_5N_8$  晶体场中基质晶体场强度对  $Eu^{2+}$  电子能级的影响,导致  $Eu^{2+}5d$  能级劈裂,降低了 5d 能级重心,发射光谱红移;而掺杂的  $Li^{+}$  替代了  $Ca^{2+}$ ,改变了基质的晶体场强度以及 h-BN 包覆  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ,改善了荧光粉晶体及表面的缺陷,荧光粉的发光强度得以有效提高<sup>[14]</sup>。

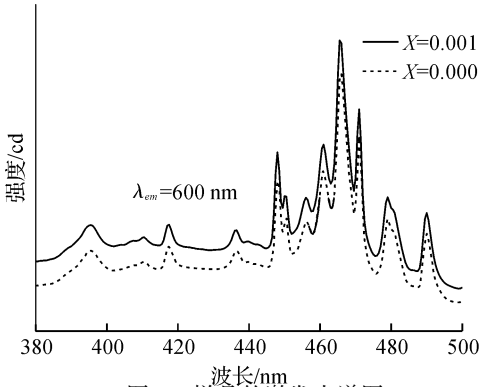


图 5 样品的激发光谱图

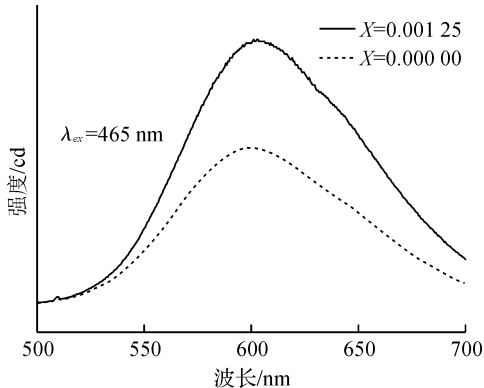


图 6 样品的发射光谱图

3 结 论

本文通过液相混合-固相反应的方法制备出发光性能较优的  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉,研究了  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂对  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉在结构稳定性、微观形貌和发光性能的影响,主要研究结论如下:

- a) XRD 分析表明  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂并未改变  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉的晶体结构,除主相  $Ca_2Si_5N_8$  外,存在次相 BN,且  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂使荧光粉的晶格收缩,提高了其结构的稳定性。
- b)  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂得到的  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉,多数 B 聚集在  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  外表面,被氮化成 h-BN 包覆层,隔离了  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉与空气的直接接触,有利于提高  $Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  荧光粉的抗氧性,并使其形貌得到改善。
- c) 荧光光谱测试表明  $B^{3+}/Li^{+}$  共掺杂的样品激发带为宽带激发,可有效被紫外和蓝光激发,发射峰位于 604 nm,和未掺杂的样品相比,发射峰红移了 10 nm,发光强度提高了 2.27 倍。

参考文献:

[1] Rohwer L S, Srivastava A M. Development of phosphors for LEDS[J]. Electrochemical Society Interface, 2003, 12(2):36-39.

- [2] 徐时清,金尚忠,王宝玲,等.固体照明光源-白光LED的研究进展[J].中国计量学院学报,2006,17(3):188-191.
- [3] He X H, Lian N, Sun J H, et al. Dependence of luminescence properties on composition of rare-earth activated (oxy) nitrides phosphors for white-LEDs applications[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44 (18):4763-4775.
- [4] Lee H M, Cheng C C, Huang C Y. The synthesis and optical property of solid-state-prepared YAG: Ce phosphor by a spray-drying method [J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(5):1081-1085.
- [5] Guo K, Zhang X M, Chen H H, et al. Influence of fuels on the morphology of undoped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and photoluminescence of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  prepared by a combustion method[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(9):1157-1161.
- [6] 耿秀娟,陈永杰,田彦文,等.白光LED用新型硅基氮化物红色荧光粉研究进展[J].化工新型材料,2010,38(11):15-17.
- [7] Huppertz H, Schnick W.  $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  and  $\text{EuYbSi}_4\text{N}_7$  [J]. Acta Crystallographica, 1997, 53(12):1751-1753.
- [8] Li Y, Dewith G, Hintzen H. Luminescence properties of Ce-activated alkaline earth silicon nitride  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (M=Ca, Sr, Ba) materials[J]. Journal of Luminescence, 2006, 116(1/2):107-116.
- [9] Shao Q, Dong Y, Jiang J, et al. Temperature-dependent photoluminescence properties of  $(\text{Y}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , phosphors for white LEDs applications[J]. Journal of Luminescence, 2014, 151(5):165-169.
- [10] Zhang X, Tang X, Zhang J, et al. An efficient and stable green phosphor  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , for light-emitting diodes[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130 (12):2288-2292.
- [11] Anoop G, Cho I H, Suh D W, et al. Luminescence characteristics of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphors for white light emitting diodes[J]. Physica Status Solidi, 2012, 209(12):2635-2640.
- [12] Teng X, Liu Y, Liu Y, et al. Preparation and luminescence properties of the red-emitting phosphor  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  with different Sr/Ca ratios[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(1):58-61.
- [13] Tang J Y, Cheng Z, Yang L X, et al. Synthesis of h-BN encapsulated spherical core-shell structured  $\text{SiO}_2@\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  red phosphors[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 132(2/3):1089-1094.
- [14] 张阳,高尚,王耐艳.硼掺杂对  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉发光性能的影响[J].浙江理工大学学报,2018,39(1):57-61.
- [15] Zhang C, Uchikoshi T, Xie R J, et al. Reduced thermal degradation of the red-emitting  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  phosphor via thermal treatment in nitrogen[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(29):7642-7651.
- [16] Kate O M T, Vranken T, Kolk E V D, et al. Optical properties of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ , mixed valence, silicon nitride based materials [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, 213(5):126-131.

(责任编辑:刘国金)