

Ce, Pr 掺杂的 YAG 微晶玻璃的制备及光谱性能

金怀东¹ 向卫东^{*,1,2} 黄海宇¹ 杨帆¹ 华伟¹ 董永军³ 梁晓娟¹

(¹温州大学化学与材料工程学院, 温州 325035)

(²同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

(³中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 玻璃作为 Ce, Pr 掺杂基质玻璃, 制备出白光 LED 用 Ce:YAG 和 Ce, Pr:YAG 微晶玻璃。使用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、荧光光度计对微晶玻璃的晶相、微观形貌、光谱性能及荧光寿命进行了研究。结果表明: 掺杂铈或铈共掺杂的基质玻璃在 1400 °C 热处理得到 YAG 纯相; Ce:YAG 和 Ce, Pr:YAG 微晶玻璃在 466 nm 有特征激发峰; 在蓝光芯片激发下, Ce:YAG 微晶玻璃在 480~700 nm 产生有效发射, 发射光谱中心波长 531 nm, 铈共掺杂微晶玻璃在 609 nm 有窄的发射峰, 能提高 LEDs 的显色性。浓度掺杂实验表明铈的较佳掺杂浓度是 Ce:Pr 为 5:6。Ce:YAG 和 Ce, Pr:YAG 微晶玻璃的荧光衰减曲线表明: Ce:YAG 微晶玻璃荧光寿命比 Ce, Pr:YAG 微晶玻璃长。

关键词: 白光 LED; Ce, Pr:YAG; 微晶玻璃; 荧光

中图分类号: O614.33*2; O614.33*4; O614.32*2; O614.3*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1285-06

Preparation and Luminescence Properties of Ce, Pr Doped YAG Glass Ceramics

JIN Huai-Dong¹ XIANG Wei-Dong^{*,1,2} HUANG Hai-Yu¹ YANG Fan¹ HUA Wei¹

DONG Yong-Jun³ LIANG Xiao-Juan¹

(¹College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)

(²College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(³Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai 201800, China)

Abstract: Using $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ as Ce-doping or Ce, Pr co-doping glass matrix, Ce:YAG and Ce, Pr:YAG glass ceramic for White-LED (WLED) was prepared by heat treatment of the glass matrix. The formation of YAG crystal phase, morphology, luminescence properties and lifetime were examined by X-ray diffraction (XRD), Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and photoluminescence spectroscopy. XRD analysis indicates that pure YAG phase is formed by heat treating at 1400 °C. Characteristic excitation peak located at 466 nm is observed in the excitation spectra of the Ce:YAG or Ce, Pr:YAG glass ceramic. A broad emission band from 480~700 nm, centered at 531 nm is produced with blue light excitation. A narrow emission peak is located at 609 nm in Ce, Pr:YAG glass ceramic, which may improve the color rendering index (CRI) of WLED. Different Pr-codoping experiments show that the maximum is achieved with samples doped with the 5:6 ($n_{\text{Ce}}:n_{\text{Pr}}$) ratio. Decay curves for the fluorescence of Ce:YAG glass-ceramic test show that the lifetime of the Ce:YAG glass ceramic is longer than that of the Ce, Pr:YAG glass ceramic.

Key words: white LED; Ce, Pr:YAG; glass-ceramic; luminescence

收稿日期: 2010-12-06。收修改稿日期: 2011-04-10。

国家自然科学基金(No.60708021)、浙江省国际科技合作项目(2008C14088)、浙江省重点科技创新团队资金(2009R50010)、浙江省自然科学基金重点基金(No.24110347)温州市科技局计划项目(G20090082)、上海基础研究重点项目(No.09JC1414900)、上海光技术专项(No.09DZ1142002)、上海光技术专项(No.10DZ1140400)资助。

*通讯联系人。E-mail: weidongxiang@yahoo.com.cn

0 引言

半导体发光二极管(Light Emitting Diode, LED)器件具有省电、体积小、发热量低、寿命长、响应快、抗震耐冲、可回收、无污染、可平面封装、易开发成轻薄短小产品等优点,已广泛用于交通信号灯、大屏幕显示屏、背光灯、汽车用灯、特种照明和城市照明等领域,被认为是 21 世纪最有价值的新光源^[1-2]。白光 LED 的发光类型主要有:(1)多基色 LED 组合(三基色 RGB 合成);(2)紫外光 LED 芯片或紫外激光二极管(LD)芯片和可被这种紫外光有效激发而发射红、绿、蓝二基色荧光体有机结合组成白光 LED;(3) ZnSe 白光 LED;(4)白光有机 LED(OLED);(5)二基色荧光粉转换 LED(蓝光 LED 芯片+YAG 荧光粉)。前两种方法更容易获得颜色一致的白光,但粉体混合较为困难,封装材料在紫外光的照射下容易老化、寿命较短,存在紫外泄漏,多芯片成本较高, ZnSe 白光 LED 和白光有机 LED(OLED)目前技术还不够成熟,而“蓝光 LED 芯片+YAG 荧光粉”具有结构简单、成本较低、制作工艺相对简单而且工艺比较成熟,所以在实现白光 LED 的方式中占有主导地位^[3-4]。

然而随着社会的发展和世界各国政策的推动,对大功率白光 LED 的需要越来越迫切,所以开发大功率白光 LED 已经成为目前研究的热点,而面向大功率白光 LED 照明的荧光粉材料却存在下述问题一直未能得到有效解决:①用树脂或硅胶封装难以对荧光粉厚度和形状进行精确控制,导致出射光色彩不一致,出现偏蓝光或者偏黄光;②荧光粉和封装材料随时间老化,致使色温漂移和寿命的缩短;③树脂、硅胶等封装材料散热慢,加速器件老化,缩短使用寿命,严重时会导致芯片烧毁,随温度上升,荧光粉的量子效率降低,出光减少;④缺少红光,导致白光的显色性低,色温高。

我们研究 YAG 微晶玻璃,希望用微晶玻璃荧光材料替代荧光粉得到白光 LED,以此来提高白光 LED 的性能。相对于荧光粉而言,微晶玻璃是由无机化合物组成而且容易制备,成本低,与粉体相比,发光均匀,最主要的是它受热稳定,光衰小。

2005 年日本科学家 Shunsuke Fujita 等^[5-7]制备了 Ce:YAG 微晶玻璃,并研究它的光谱性能,研究表明具有很高的热稳定性,是环氧树脂的十几倍,光衰很小,发光理想,同时得到随着微晶玻璃颗粒尺寸增大,量子产率增加的规律。2008 美国申请了“稀土掺

杂 YAG 微晶玻璃制备”的专利^[8]。国内,有的课题组在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 基础玻璃体系中得到了 YAG:Ce 微晶玻璃^[9]。甚至有的学者把粉体直接烧结到玻璃中^[10]。

从以上工作的结果来看,显色性、色温仍然没有很好解决。为了得到受热稳定,光衰小同时为了提高显色性,降低色温,制备 Ce、Pr 共掺杂的 YAG 微晶玻璃可能是一种办法。

本工作研究以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 玻璃为基质玻璃,掺入 Ce 和 Pr 两种稀土元素,制备出 Ce:YAG 微晶玻璃和 Ce, Pr:YAG 微晶玻璃。研究了 Ce:YAG 微晶玻璃和 Ce, Pr:YAG 微晶玻璃的光谱特性,同时测试并比较两种微晶玻璃的荧光寿命。希望通过 Pr 掺杂,提高白光 LED 的性能,为 YAG 微晶玻璃的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 样品制备及微晶化

采用熔融法制备 Ce 掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 玻璃,原料为: Al_2O_3 , SiO_2 , Li_2CO_3 , K_2O , Na_2O , 以上均为分析纯; Y_2O_3 (99.99%), CeO_2 (99.95%)。将原料粉体按 $(20.5-x)\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}34\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}42\text{SiO}_2\text{-}1\text{Li}_2\text{O-}1\text{Na}_2\text{O-}1\text{K}_2\text{O-}0.5\text{CeO}_2\text{-}x\text{Pr}_2\text{O}_3$ 比例称量好并均匀混合后倒入刚玉坩埚中熔化,熔化温度为 $1500\sim 1650^\circ\text{C}$,保温时间为 $2\sim 5\text{ h}$,然后取出玻璃液浇铸到预先设计好的不锈钢模型中。将浇铸成型的基玻璃置于马弗炉中退火后,再采用一步法不同温度下热处理, 3 h 。测试样品由切割、抛光后得到,尺寸为 $7.3\text{ mm}\times 8.4\text{ mm}\times 0.534\text{ mm}$ 。

1.2 样品表征及性能测试

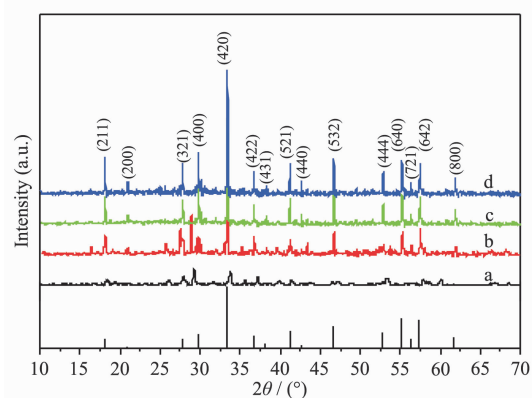
用 D8 Advance X 射线粉末衍射仪(Bruker)采集试样的粉末衍射数据,收集条件为 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.15406\text{ nm}$),管电压 40 kV ,电流 40 mA ,发散狭缝(DS) 1 mm ,防散射狭缝(SS) 1 mm ,接收狭缝(RS) 0.1 mm ,固体探测器(Sol-X),步进扫描,步长 0.02° ,步速 0.05 s , 2θ 扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$,标准 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 校正衍射峰。用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察微晶玻璃的颗粒形貌和大小,加速电压 15 kV 。用 FluoroMax-4(HORIBA Jobin Yvon)荧光光谱仪测定试样的室温激发和发射光谱,激发光源为氙灯,扫描速度为 $1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$,测量玻璃的激发、发射光谱时狭缝宽度为 0.8 nm ,测量寿命时激光器型号为 454 N,发射波长为 530 nm ,狭缝宽度为

0.5 nm。电光源测试采用上海半导体照明工程技术研究中心的远方 PMS-50 系统,扫描范围 380~800 nm,扫描间隔 5 nm。以上测试均在室温条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 Ce:YAG 不同温度和 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃的 XRD 图

温度对 YAG 相析出影响很大,而且 YAG 析出温度要很高。为了得到较为纯相的 YAG,我们在 1 300、1 350、1 400 °C 对玻璃进行了热处理,同时在 1 400 °C 对铈镨共掺杂玻璃进行热处理,其结果如图 1 所示。在 1 300 °C 时出现 $Y_2Si_2O_7$ 和 YAG 相共存的现象 (图 1a 中峰与标准卡片有点偏是正常现象,后面的荧光光谱也证实有 YAG),随着温度的升高,玻璃的结晶性增加,不过在 1 350 °C 时仍有 $Y_2Si_2O_7$ 晶相存在,当温度达到 1 400 °C 时,所有的峰都与 YAG 标准卡片一致,表明只有 YAG(PDF No.33-0040)晶相,没有发现其它相存在。1 400 °C 热处理的铈镨共掺微晶玻璃也只有 YAG 相,说明 Pr 掺杂对 YAG 结构没有影响。



a, b, c, d represents the XRD pattern for Ce:YAG heat treated at 1 300, 1 350, 1 400 °C and Ce, Pr:YAG heated at 1 400 °C, respectively

图 1 微晶玻璃的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for glass-ceramics

2.2 SEM 分析

图 2 是玻璃在 1 400 °C 热处理 3 h 后并且放大 2 000 倍的扫描电镜图,从图中可以看出,微晶体在玻璃中以颗粒状分散在玻璃体系中,有些呈现块状。可以看到目前制备出的微晶玻璃颗粒大小在 2~10 μm 。前面 XRD 图也证明玻璃中存在 YAG 晶相,这些可能是 YAG 微晶颗粒。

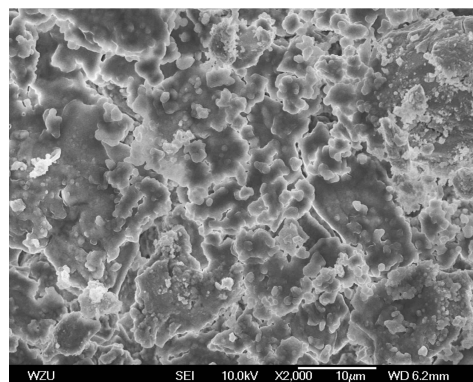
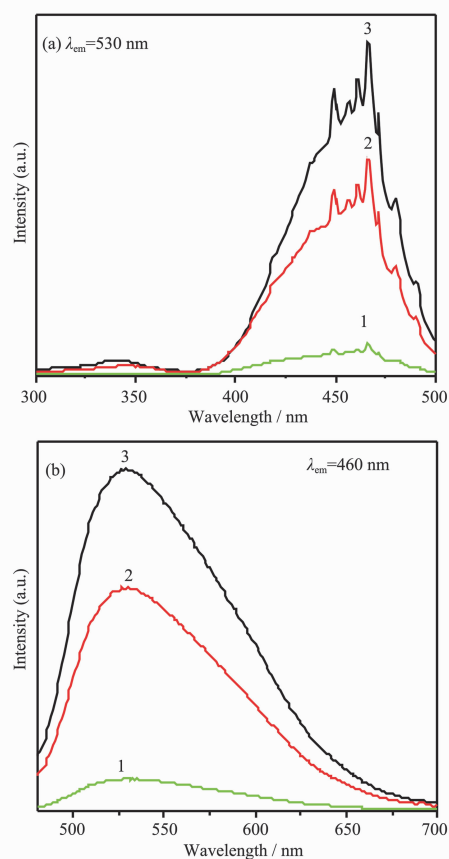


图 2 Ce:YAG 微晶玻璃的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of Ce:YAG glass-ceramic

2.3 Ce:YAG 微晶玻璃的荧光光谱

为了验证制备的 Ce:YAG 荧光微晶玻璃荧光材料能否与蓝光芯片的发光波长(中心发光波长 460 nm)相互匹配,产生有效的白光发射。我们测试了在不同温度下热处理的 Ce:YAG 微晶玻璃荧光材料的激发发射光谱,如图 3 所示。首先我们测试了



1, 2, 3, represents the Excitation and Emission spectra for Ce:YAG heat treated at 1 300, 1 350, 1 400 °C, respectively

图 3 是 Ce:YAG 微晶玻璃的激发发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra for Ce:YAG glass-ceramics

460 nm 蓝光激发下的发射谱,如图 3b 所示,可以看出在蓝光激发下 Ce:YAG 微晶玻璃产生的发射光谱位于 480~700 nm 范围内,其中心波长为 530 nm,属于典型的 Ce^{3+} 离子 $4f \rightarrow 5d$ 能级跃迁产生的光谱发射^[11],该发射波段产生的黄绿光可以与蓝光芯片剩余的蓝光混合得到白光,产生有效的白光发射^[12]。由于在低温时相不纯、YAG 相含量相对较低且 Ce:YAG 微晶玻璃随着颗粒增大荧光强度增强^[7],所以随着温度的升高发射光强度呈现增强趋势。为了进一步验证 Ce:YAG 微晶玻璃与蓝光芯片激发波段的匹配性,测试了微晶玻璃在 530 nm 中心发光条件下的激发光谱,如图 3a 所示。可以看出激发谱有 2 个峰,分别位于 343 和 466 nm。其中 343 nm 处的激发峰强度相对较弱,此激发峰对应于 Ce^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d$ 的跃迁;而 466 nm 处的激发峰强度相对较强,此激发峰属于 Ce^{3+} 离子 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow 5d$ 的跃迁^[13]。激发光谱测试表明:Ce:YAG 荧光微晶玻璃可以与蓝光芯片的发射波段(一般为 455~470 nm)良好匹配,可以被蓝光有效激发,为进一步的白光 LED 器件封装奠定了基础。

2.4 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃荧光光谱

要想提高 Ce:YAG 的显色指数、降低色温,必须在黄色宽的发射带增加红色发光强度。两个有效的红光发射离子, Eu^{3+} 和 Pr^{3+} ^[14-15]。在还原气氛下,制备 Ce:YAG 的过程中, Eu^{3+} 容易被还原为 Eu^{2+} ,而 Pr^{3+} 却不会。所以 Pr^{3+} 是一个能很好增加红光的掺杂离子。为了验证 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃荧光材料能否与蓝光芯片的发光波长(中心发光波长 460 nm) 相互匹配,我们测试了 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃的激发发射光

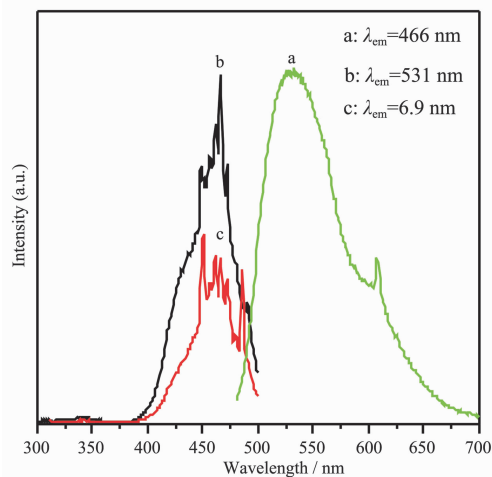


图 4 是 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃的激发和发射光谱

Fig.4 Excitation and emission spectra for Ce, Pr:YAG-GC

谱,如图 4 所示。

从图 4a 可见,样品的发射光谱呈现一个宽带峰和一个窄带峰,宽带峰主峰在 531 nm 处,归属于 Ce 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁,窄带峰主峰处于 609 nm,归属于 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 电子跃迁,且最强的发射峰为 531 nm。图 4b、c 分别是以 531 和 609 nm 为检测波长得到的激发光谱。从谱线 b,可以看出当检测波长为 530 nm 时,激发峰位于 343 和 466 nm,对应于 Ce^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 能级跃迁。从谱线 c 看出,在监控 609 nm 时所测得的激发光谱,在 485 nm 左右的激发峰,是 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁,除此之外与图 4b 的光谱类似,说明 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 之间存在着能量传递(图中 450 nm 是铈离子的特征峰)。

2.5 Pr^{3+} , Ce^{3+} 离子的能谱图

Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 的能级结构如图 5 所示。从图中可以看到 Ce^{3+} 具有 $4f^1$ 基态电子结构,由于自旋耦合而劈裂为 2 个光谱支项,分别为 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$,当用 460 nm 的蓝光激发时, Ce^{3+} 的电子跃迁到 $5d$ 最低能级上,跃迁回基态时发出黄绿光,能量传递给 Pr^{3+} 离子。少部分电子从 Ce^{3+} 的 $5d$ 能级通过辐射跃迁的形式将一部分能量传递到 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 能级,另外,电子还能从 Ce^{3+} 的 $5d$ 能级以非辐射跃迁的形式将一部分能量传递给 Pr^{3+} 离子的 $^3\text{P}_0$ 能级,最终跃迁到 $^3\text{H}_4$ 能级而发射出 609 nm 的红光^[16-18]。

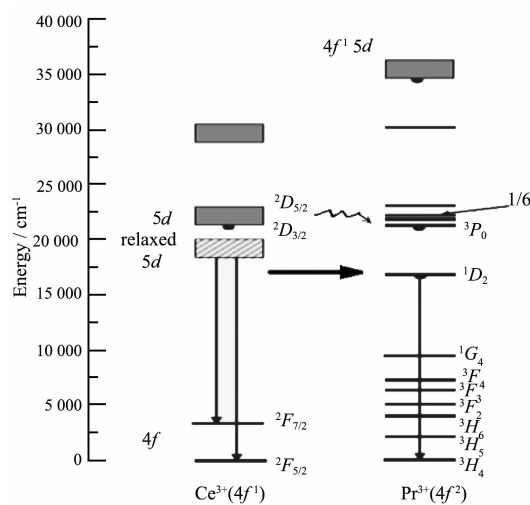


图 5 Ce^{3+} 离子 Pr^{3+} 离子的能级图

Fig.5 Schematic energy level diagrams for Ce^{3+} and Pr^{3+} ions

2.6 Pr^{3+} 掺杂量对发光的影响

镨掺杂在红光区有特征发射峰,同时镨的掺杂浓度对发射峰的强度有很大的影响。为了探讨镨在

铈锆共掺杂钇铝石榴石微晶玻璃中对发射光谱影响,固定铈掺杂浓度,而改变锆掺杂浓度,结果如图 6 所示。

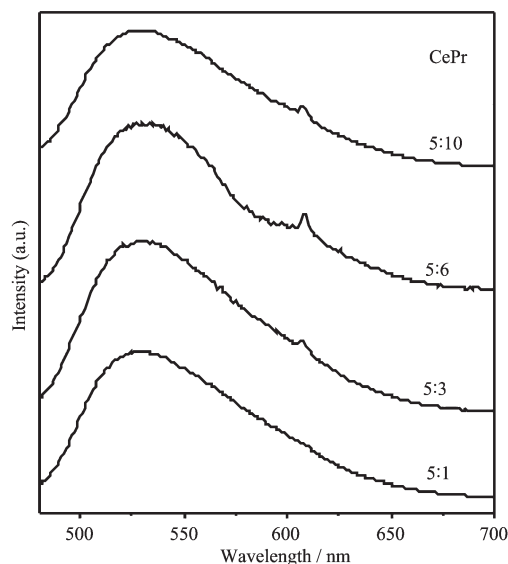


图 6 不同锆掺杂浓度样品的发射光谱

Fig.6 Emission spectra for Pr doped YAG:Ce glass ceramics

从图 6 可看出,随着 Pr^{3+} 掺杂浓度的增加其发射峰的强度发生变化,在 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃中当锆含量为 5:1 ($n_{\text{Ce}}:n_{\text{Pr}}$) 时,609 nm 处的红光发射峰几乎看不到,随着掺杂浓度的增大红光发射峰强度增加,当锆掺杂量到 $n_{\text{Ce}}:n_{\text{Pr}}=5:6$ 时,红光发射强度达到最大;继续增加 Pr^{3+} 的掺杂量,发射峰的强度出现减弱趋势,造成这种现象可能的原因是 Pr^{3+} 掺杂浓度低时, Pr^{3+} 存在于玻璃相中,进入晶体取代 Y^{3+} 量相对少,随着掺杂浓度的增加,进入晶相的 Pr^{3+} 增加,所以红光强度在增强,但掺杂离子浓度太大,晶体中离子间的距离逐渐减小,当离子间距足够小 ($<1\sim 2$ nm) 时,可通过相互作用,增大无辐射跃迁的几率,从而使发光效率下降,即发生浓度猝灭现象^[19]。目前我们实验得到的规律来看,较好的掺杂浓度是 5:6 ($n_{\text{Ce}}:n_{\text{Pr}}$)。

2.7 荧光寿命

实验测量了 Ce:YAG 和 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃中 Ce^{3+} 离子的 5d 能级的寿命,其发光衰减曲线如图 7 所示。从其结果可以看到,Ce³⁺ 离子 5d 能级的寿命:Ce,Pr:YAG 体系的衰减时间为 57 ns,Ce:YAG 的衰减时间为 60 ns。说明掺杂 Pr^{3+} 后 Ce^{3+} 的激发态能量有额外损失,进一步证明了该体系中 Ce^{3+} 对 Pr^{3+} 存在有效的能量传递,使得 Ce^{3+} 离子 5d 能级的寿命减

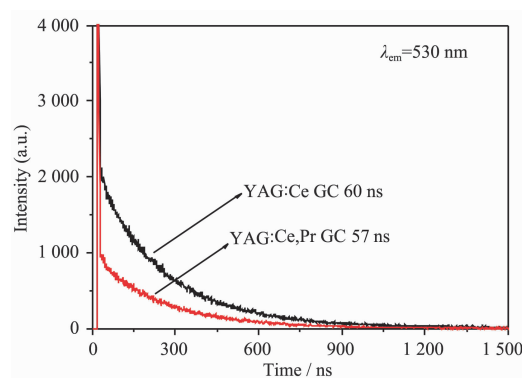


图 7 常温下 Ce:YAG 和 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃的荧光衰减曲线

Fig.7 Fluorescence decay curves for Ce:YAG and Ce,Pr:YAG glass ceramics at room temperature

小,与文献中 YAG 粉体中掺杂的结果基本一致^[20]。

2.8 白光 LED 光学参数测试

从发射图谱中,可以看到有红光发射,但是红光强度较弱,为了验证这能否有效增加发射白光的红光成分,增加显色性,我们测试了 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃荧光材料的电致发光。图 8 是以 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃为荧光材料的白光 LED 的电致发光光谱,从图中可以很明显观察到,在红光区域有一个较强的锐峰存在,这一红光发射能够有效增加白光中的红光成分。为了更准确的说明问题,我们对 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃的光学性能进行了测试,得到其显色指数为 85,比铈单掺杂的微晶玻璃显色性高,但色温反而高,可能是此种玻璃由于透明不好以至于对蓝光吸收较弱,同时吸收蓝光后得到的能量在传递过程中损失比铈单掺杂的大,导致黄光强度减弱,从而蓝光成分相对偏高。从色度原理上来说蓝光成分越高色温越高,光效与商用目的还存在一定差距,所以如

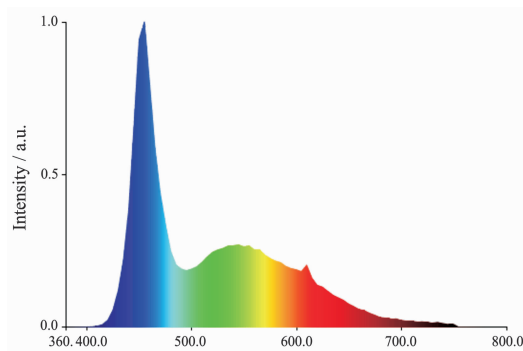


图 8 以 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃荧光材料制备的白光 LED 的电致发光光谱

Fig.8 Electroluminescence for white LED with Ce,Pr:YAG glass ceramic luminescence material

何得到色温低、显色性高、光效高的微晶玻璃,还需要进一步的研究。

3 结 论

以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 玻璃为基质玻璃,在 1400 °C 可以制备出 Ce:YAG 和 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃,且 Pr 掺杂对晶体结构没有影响。通过荧光光谱测定得到,在 466 nm 有强的激发峰,说明得到的微晶玻璃能够很好的与氮化镓蓝光 LED 芯片匹配。在 466 nm 波长的激发下,在 531 nm 有特征发射峰,这样就可以利用二极管发出的蓝光和蓝光激发微晶玻璃得到黄光混合得到白光,Ce,Pr:YAG 微晶玻璃在 609 nm 处有发射峰,可以提高白光 LED 的显色性。通过掺杂浓度的实验,得到了锕较好掺杂浓度是 $n_{\text{Ce}}:n_{\text{Pr}}$ 为 5:6,即 $n_{\text{CeO}_2}:n_{\text{Pr}_2\text{O}_3}=5:3$ 。荧光寿命的测试实验表明 Ce:YAG 微晶玻璃的荧光寿命比 Ce,Pr:YAG 微晶玻璃长。Ce,Pr:YAG 微晶玻璃显色性比较好,但其它光学参数不够理想所以希望通过进一步努力,能使 YAG 微晶玻璃达到应用的程度。

参考文献:

- [1] Mach R M, Mueller G O. *SPIE*, **2000**,**3938**:30-41
- [2] MAO Xing-Wu(毛兴武), ZHANG Yan-Wen(张艳雯), ZHOU Jian-Jun(周建军), et al. *New Generation Green Illuminant LEDs and Their Application Technology*(新一代绿色光源 LED 及其应用技术). Beijing: Posts & Telecom Press, **2008**: 53-90
- [3] LIU Jian-Bin(刘坚斌), LI Pei-Xian(李培咸), HAO Yue(郝跃). *Chinese J. Quan. Electron. (Liangzi Dianzi Xuebao)*, **2005**, **22**(5):673-679
- [4] Arturas K, Pranciskus V, Paulius P, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**,**304**:361-368
- [5] Fujita S, Yoshihara S, Sakamoto A, et al. *Solid-State Light*, **2005**,5941111-1-5941111-7
- [6] Fujita S, Sakamoto A, Tanabe S. *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*,**2008**,**14**(5):1387-1391
- [7] Fujita S, Umayahara Y, Tanabe S. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2010**, **118**(2):128-131
- [8] Karine S M, Bernd H, Dirk S, et al. *US Patent*, 0041106A1. 2008.
- [9] HE Hai-Ping(贺海平), DENG Hong(邓宏), CHEN Jin-Ju(陈金菊). *Electronic Component Materials(Dianzi Xuebao)*, **2010**,**29**(5):60-63
- [10] SONG Guo-Hua(宋国华), MIU Jian-Wen(缪建文), WANG Miao(王淼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**11**:1975-1980
- [11] May N, Lauren E R, James E M, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**:1536-1542
- [12] Potdevin A, Chadeyron G, Boyer D, et al. *Phys. Stat. Sol. C*, **2007**,**4**(1):65-69
- [13] Yao G P, Duan J F, Ren M, et al. *Chinese J. Lumin. (Guangxue Xuebao)*, **2001**,**22**:21-25
- [14] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag Telos, **1994**.
- [15] Kim J Y, You Y C, Jeon D Y, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct.*, **2003**,**21**(1):536-539
- [16] Yang Hee-Sun, Kim Y S. *J. Lumin.*, **2008**,**128**:1570-1576
- [17] Ho S J, Won B I, Dong C L, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**126**:371-377
- [18] YE Lin-Hua(叶林华), ZHOU Xiao-Feng(周小芬), SONG Li(宋丽), et al. *Acta Photonica Sinica (Guangzi Xuebao)*, **2009**,**38**(8):2059-2062
- [19] ZHOU He-Feng(周禾丰), HOU Jian-Xin(侯建新), JIA Ming-Li(贾明理), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**,**38**(3):629-632
- [20] KONG Li(孔丽), GAN Shu-Cai(甘树才), HONG Guang-Yan(洪广言), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(4):673-676