

用于白光 LED 的硼铝硅酸盐 YAG 玻璃陶瓷制备

宋国华¹ 缪建文^{*2} 王 森² 纪宪明¹

(¹ 南通大学理学院, 南通 226007)

(² 南通大学化学化工学院, 南通 226019)

摘要: 用共沉淀法制得的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG})\text{:Ce}^{3+}$ 前驱体, 混和 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 玻璃初始材料, 经过 1 300 °C 3 h 煅烧, 得到用于白光 LED 封装的硼铝硅酸盐 YAG 玻璃陶瓷。用差热分析(DTA)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和光致发光(PL)等分析方法对产物进行表征。研究发现 Al_2O_3 和 $\text{YAG}\text{:Ce}^{3+}$ 前驱体含量对 YAG 玻璃陶瓷激发和发射光谱强度有重要影响。结果表明, 玻璃陶瓷中晶体为 10 μm 左右的 YAG, 其激发和发射光谱与标准 YAG 荧光粉光谱一致。当 Al_2O_3 和 $\text{YAG}\text{:Ce}^{3+}$ 前驱体含量分别为初始混合材料质量的 11.5% 和 34.6% 时, 玻璃陶瓷荧光强度达到最大值。用本文制备的硼铝硅酸盐 YAG 玻璃陶瓷封装成白光 LED, 在 350 mA 驱动电流下, 色坐标为(0.293 4, 0.309 4), 相关色温为 8 020 K, 显色指数为 75.2。

关键词: 白光 LED; 硼铝硅酸盐; $\text{YAG}\text{:Ce}^{3+}$; 玻璃陶瓷

中图分类号: O614.3; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-1975-06

Fabrication of the Aluminoborosilicate YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED

SONG Guo-Hua¹ MIAO Jian-Wen^{*2} WANG Miao² JI Xian-Ming¹

(¹ School of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019)

Abstract: Employing a simple co-precipitation method, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG})\text{:Ce}^{3+}$ aluminoborosilicate glass-ceramic phosphors for white LED have been successfully synthesized by mixing phosphor precursor with $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ glass powder through calcining at 1 300 °C for 3 hours. The as-prepared YAG glass-ceramic phosphor were investigated by DTA, XRD, SEM, and PL. It was found the contents of Al_2O_3 and $\text{YAG}\text{:Ce}^{3+}$ raw material have great effect on the excitation and emission spectra intensity of glass-ceramic phosphors. The results showed that the grains in glass-ceramic phosphor are YAG crystals with the size of 10 μm and the excitation and emission spectra of YAG glass-ceramic are consistent with the known YAG phosphor. The fluorescent intensity reaches the maximum, when the Al_2O_3 and $\text{YAG}\text{:Ce}^{3+}$ precursor contents were 11.5% and 34.6%, respectively. Under 350 mA forward-bias current, the chromaticity coordinates (CIE), correlated color temperature, and the CRI were $x=0.293\ 4$, $y=0.309\ 4$, 8 020 K, and 75.2, respectively, the white LEDs were made by packaging YAG aluminoborosilicate glass-ceramic.

Key words: white LED; aluminoborosilicate; $\text{YAG}\text{:Ce}^{3+}$; glass-ceramic

从第一代的白炽灯、卤钨灯等热辐射光源发展到以日光灯、荧光灯为代表的第二代,乃至以汞灯、钠灯、金属卤化物灯为代表的第三代气体放电光源,都离不开钨丝和汞蒸汽。它们不仅能耗大、寿命

收稿日期: 2010-08-10。收修改稿日期: 2010-09-08。

江苏省自然科学基金(No.BK2008183);教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2009]8号);江苏省高校自然科学基金(No.08KJB430012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: miao.jw@ntu.edu.cn, Tel: 0513-83577723

第一作者: 宋国华, 男, 47岁, 副教授; 研究方向: 发光二极管器件与材料。

短,而且含有金属汞,对环境有一定的污染。在全球性的能源短缺和环境污染问题日益突出的形势下,绿色节能照明技术的研究应用越来越受到重视。与常见光源相比较,半导体发光二极管(Light Emitting Diode,简称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]。

目前利用氮化镓(InGaN)LED芯片和掺铈离子(Ce^{3+})激活的钇铝石榴石(Cerium-doped Yttrium Aluminum Garnet,分子式 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,简称YAG: Ce^{3+})荧光粉,在实现白光LED的方式中占有主导地位^[2-4]。对于这种实现白光LED的方法,现阶段主要在芯片表面涂覆荧光粉和有机树脂或硅胶混合体,采用这种方法的白光LED,由于荧光粉紧贴芯片发热源,芯片温升导致荧光粉性能劣化,产生光色参数衰变。同时,蓝色LED芯片散发的热量和短波辐射,导致蓝色LED芯片上混合荧光粉的有机材料透光率下降,使得白光LED的寿命缩短^[5-6]。为了解决这些问题,Kim^[7]研究荧光粉远置方式,既降低了荧光粉温度,同时减少了芯片对荧光粉散射光的吸收,提高了白光LED的流明效率。Fujita^[8]研究YAG玻璃陶瓷,使得YAG荧光粉均匀分布在耐热性能优良的玻璃材料中,等效荧光粉远置技术,且具有规模生产、提高光效和色温空间均匀性,同时降低光衰的潜在优势,但由于玻璃基质为 Al_2O_3 - SiO_2 ,制备方法为传统的固相反应法,制备温度高达1500~1650℃。在 Al_2O_3 - SiO_2 玻璃成分中增加适当的 B_2O_3 和 Na_2O ,会降低玻璃的融化和成型温度,有助于玻璃澄清,提高玻璃的热稳定性和化学稳定性^[9-10]。而采用共沉淀法制得的YAG: Ce^{3+} 前驱体,原料各组分混合能在分子或原子级别上进行,有利于精确控制掺杂量,反应活性高,可显著降低合成温度^[11-12]。

本文研究以 B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 为玻璃基质的YAG: Ce^{3+} 玻璃陶瓷荧光粉。在相对较低的温度下制备出 Ce^{3+} 掺杂YAG玻璃陶瓷,测量其光谱特性,并与YAG荧光粉光谱特性进行比较,同时研究其组成成分对YAG玻璃陶瓷发光性能的影响,然后用YAG玻璃陶瓷封装成白光LED,测量其光色参数。

1 实验部分

1.1 YAG: Ce^{3+} 前驱体的制备

采用化学共沉淀法制备YAG: Ce^{3+} 前驱体。将 Y_2O_3 与浓硝酸混合,缓慢加热至 Y_2O_3 完全溶解、溶液澄清,配制成浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的金属离子溶液,另分别将硝酸铝、硝酸铈两种硝酸盐也配置成浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的金属离子溶液,按照化学计量比 $n_{\text{Y}}:n_{\text{Ce}}:n_{\text{Al}}=2.94:0.06:5$ (即硝酸钇29.4 mL、硝酸铈0.6 mL、硝酸铝50 mL)的比例混合3种溶液。配制混合沉淀剂100 mL,其组成为 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 NH_4HCO_3 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 各50 mL,将3种金属离子混合溶液用分液漏斗以 $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速匀速加入30℃恒温的混合沉淀剂中,不断剧烈搅拌,滴加过程注意用氨水调剂pH值为6.5左右。滴加结束后继续搅拌2 h,陈化12 h;倾滗上层清液,离心分离后,将沉淀前驱物经去离子水清洗4次、乙醇再清洗3次,平均每次的洗涤时间均为5 min,最后放入120℃的烘箱中恒温12 h,粉碎研磨得YAG: Ce^{3+} 前驱体^[13-14]。

将干燥好的沉淀前驱体装入刚玉坩埚,在80% N_2 -20% H_2 还原气氛下以 $6\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温到1400℃,保温4 h,随炉冷却后酸洗、水洗后烘干,制成YAG荧光粉,用于与玻璃陶瓷荧光粉的对照实验^[15]。

1.2 YAG玻璃陶瓷的制备

在质量比为28.6% H_3BO_3 、53.4% Na_2CO_3 和18.0% SiO_2 分析纯玻璃配合料中加一定量的 Al_2O_3 和1.1节制备的YAG: Ce^{3+} 前驱体,研磨至材料混合均匀。将混合材料装入容量为50 mL的刚玉坩埚,加盖放入气氛电阻保护炉中,升温($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)至1300℃,保温3 h,浇铸成形后样品在马弗炉中550℃退火3 h,随炉冷却至室温。所有样品经切割打磨抛光,制成 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.6\text{ mm}$ 方形薄片,用于光学参数的测量和白光LED器件封装^[16-20]。

1.3 YAG玻璃陶瓷的表征

用ARL TRA的X射线衍射仪(XRD)测量样品的晶体结构,管压管流分别为50 kV和150 mA,扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。用Netzsch STA-449F3热分析仪对YAG前驱体、玻璃基质和混合物进行差热分析(DTA),加热范围30~1300℃,加热速率 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用Hitachi S3400扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,加速电压15 kV,工作距离9.4 mm。用RF-5301PC型荧光分光光度计测量样品的激发和发射光谱。用ZW900光电色参数综合测试仪测量YAG

玻璃陶瓷白光 LED 的光电参数。所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 YAG 玻璃陶瓷形成机理分析

图 1 是玻璃配合料、YAG:Ce³⁺前驱体及其混合物的 DTA 图。YAG 前驱体在 950~1 100 °C 的放热峰,对应 YAG 晶化和晶体生长过程,到 1 100 °C 转换基本完成。玻璃配合料在 942 °C 有 1 个吸热峰,对应粉剂固相颗粒开始加速熔化。玻璃配合料与 YAG:Ce³⁺前驱体混合物,在 950 °C 左右存在 1 个吸热峰,同样对应粉剂固相颗粒的熔化,在之后到 1 100 °C 之间,存在相对不太明显的放热过程,对应 YAG 晶化和晶体生长过程。由于玻璃配合料熔化温度与 YAG 前驱体生成 YAG 晶体的加热温度基本一致,熔化玻璃基质成液相,能够渗入前驱体反应物颗粒缝隙之中并完全润湿颗粒表面,形成液/固界面,提高了原子和离子的扩散、迁移速度,改善了 YAG 结晶度,有助于在玻璃体内生长和均匀分布 YAG:Ce³⁺晶体^[11-12],这将在 X 射线衍射分析和 SEM 图中得到证实。实验过程中,为了减少保温时间,把 YAG:Ce³⁺前驱体与玻璃粉基质的混合粉剂直接加热到 1 200 °C 则完全转化为液态,至 1 300 °C 时则形成粘度小的液态,有助于玻璃体的浇铸。

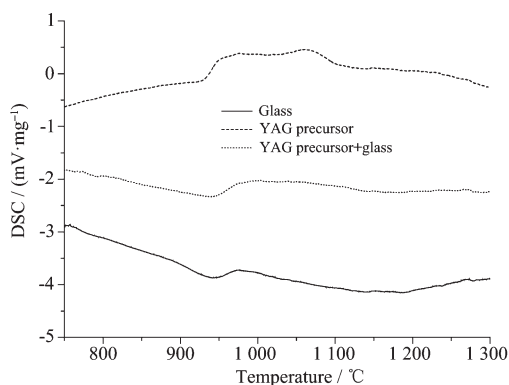


图 1 YAG:Ce³⁺前驱体、玻璃粉基质和混合物的差热图

Fig.1 DTA curves of YAG:Ce³⁺precursor, glass powder and their mixture

2.2 YAG 玻璃陶瓷光谱特性

YAG 玻璃陶瓷的激发光谱用 540 nm 的波长监测,测试范围为 360~520 nm;发射光谱用 465 nm 的波长激发,测试范围为 480~680 nm。同样条件下测量 YAG 荧光粉的激发光谱和发射光谱,并进行对照分析。图 2(a)和图 2(b)分别为 YAG 玻璃陶瓷和

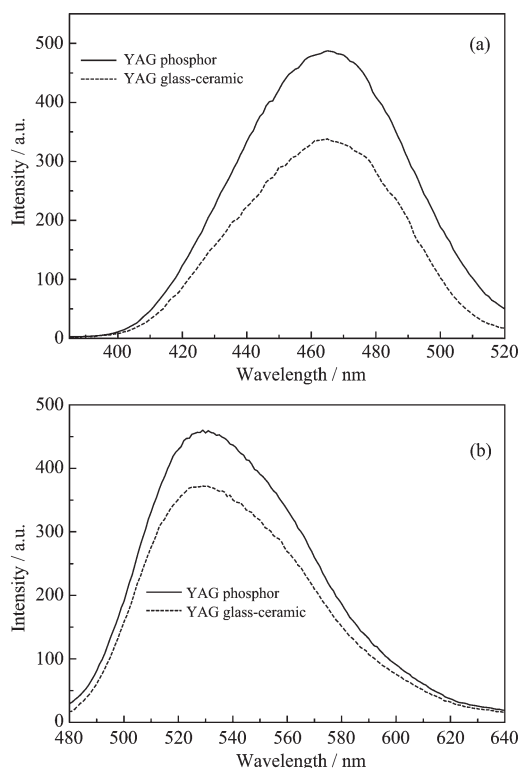


图 2 YAG 玻璃陶瓷和 YAG 荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.2 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of YAG glass-ceramic phosphor and YAG phosphor

YAG 荧光粉的激发光谱和发射光谱。

由图 2(a)可知,YAG 玻璃陶瓷的激发光谱峰值在 465 nm 处,对应的激发峰为 $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ 的跃迁,与 YAG 荧光粉的激发光谱峰值所处位置基本一致。Ce³⁺发射光谱的位置一般依赖于 3 个因素,Ce³⁺与配体之间的共价性、5d 能级的晶体场劈裂和 Stokes 位移。在 YAG:Ce³⁺中,处于 8 个配位氧形成的晶体场中的 Ce³⁺,受到低对称的强晶体场作用,其劈裂后的 5d 能级最低能态与 4f 会很接近。Ce³⁺发光就是 4f 电子吸收蓝光能量跃迁到 5d 后返回基态发射的光子,由于 Ce³⁺的基态 4f 能级自旋耦合而分裂为两个光谱支项: $^2F_{7/2}$ 激发态和基态 $^2F_{5/2}$,所以 Ce³⁺发光具有典型的双峰特征,即: $^2D \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的 520 nm 和 $^2D \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的 580 nm^[4-5]。

将 3 个 465 nm 蓝光芯片并联,输入 60 mA 驱动电流,发出 54.6 mW 的蓝光功率,芯片光电能量转换效率为 29.1%,激发 YAG 玻璃陶瓷和 YAG 荧光粉,计算能量转换效率^[21-22],结果见表 1。YAG 荧光粉能量转换效率大于 YAG 玻璃陶瓷,原因可能是 YAG 颗粒尺寸、形状、浓度和所处环境不同所造成的。

表 1 YAG 玻璃陶瓷和 YAG 荧光粉能量转换效率比较

Table 1 Energy conversion efficiency of YAG glass-ceramic phosphor and YAG phosphor

	Blue emission power / mW	Blue absorbed power / mW	Yellow emission power / mW	Energy conversion efficiency / %
YAG glass-ceramic phosphor	3.062	51.538	10.386	20.15
YAG phosphor	9.85	44.75	30.369	67.86

2.3 Al_2O_3 含量对 YAG 玻璃陶瓷光谱特性的影响

在确定比例的 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 和 YAG 前驱体中,加入不同质量的 Al_2O_3 ,配制成 Al_2O_3 质量含量分别为 0%、4.9%、8%、11.5% 和 14.8% 的混合物,煅烧制得 5 份不同 Al_2O_3 含量的 YAG 玻璃陶瓷样品,测量其激发光谱和发射光谱,结果见图 3。

由图 3 可知, Al_2O_3 含量对 YAG 玻璃陶瓷的光谱特性影响很大。不同 Al_2O_3 含量 YAG 玻璃陶瓷的激发光谱和发射光谱的峰值波长基本不变,但强度发生变化。当 Al_2O_3 含量为 0 时,样品对 465 nm 波长的激发蓝光几乎没有吸收,在 530 nm 附近自然也无发射光谱,目测玻璃体样品颜色为透明色,没

有 YAG 晶体的黄色特征色,表明样品中没有生成 YAG 晶体。这可能是由于 Al_2O_3 的含量较少时,在高温煅烧过程中,前驱体中会有部分 Al_2O_3 分离出来,进入玻璃基质成为玻璃组分,导致 YAG 晶相无法生成或生成量很少。随着 Al_2O_3 含量的逐渐增加,有助于在 1300 °C 的温度条件下生成更多的 YAG 晶体,玻璃体颜色由淡黄逐渐加深,样品的激发光谱和发射光谱的峰值也随之增强,在 Al_2O_3 含量为 11.5% 时达到最大值。但是,当 Al_2O_3 含量继续增加到 14.8% 时,样品的激发光谱和发射光谱的峰值下降。这是由于过量的 Al_2O_3 使得玻璃的形成温度提高,混合物在 1300 °C 的温度条件下不能充分熔化,实验中观测到此时熔化后的液体粘度变大,而这会影响玻璃和 YAG 的形成,使玻璃陶瓷的发光性能有所下降。

2.4 YAG:Ce³⁺ 前驱体含量对 YAG 玻璃陶瓷光谱特性的影响

在确定比例的 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 中,保持 Al_2O_3 含量为 11.5%,分别加入不同质量的 YAG:Ce³⁺ 前驱体,配制成质量含量分别为 26.1%、29.2%、32%、34.6%、37% 和 39.3% 的混合物,煅烧制得 6 份不同前驱体含量的 YAG 玻璃陶瓷样品,测量其激发光谱和发射光谱,结果见图 4。

由图 4 可知,YAG:Ce³⁺ 前驱体含量,对 YAG 玻璃陶瓷的光谱特性影响很大。不同前驱体含量 YAG 玻璃陶瓷的激发光谱和发射光谱的峰值波长和形状基本不变,与 YAG 荧光粉激发光谱和发射光谱的峰值波长和形状基本一致,说明样品中 YAG:Ce³⁺ 已经形成,但浓度随前驱体含量的不同而在发生变化。当前驱体含量小于 26.1% 时,样品的激发光谱和发射光谱的强度比较小,样品外观为淡黄色;当前驱体含量逐渐增加时,样品颜色逐渐加深。当前驱体含量为 34.6% 时,其激发光谱和发射光谱的峰值达到最大值。当含量继续增加时,样品的激发光谱和发射光谱的峰值反而下降,原因可能是 YAG:Ce³⁺ 前驱体含量增加后破坏了玻璃的形成条件,不能有效地形成玻璃体。实验中发现当 YAG:Ce³⁺ 前驱体含

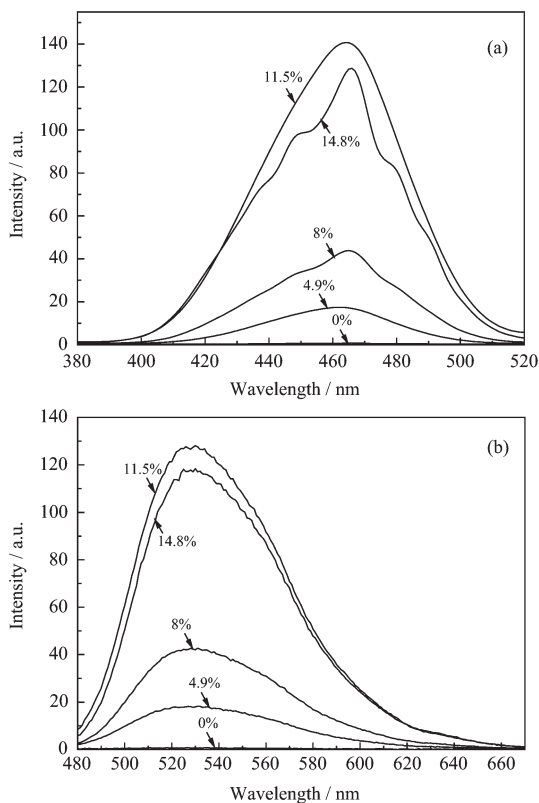


图 3 Al_2O_3 含量不同时的 YAG 玻璃陶瓷的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig.3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of YAG glass-ceramic phosphor with different Al_2O_3 contents

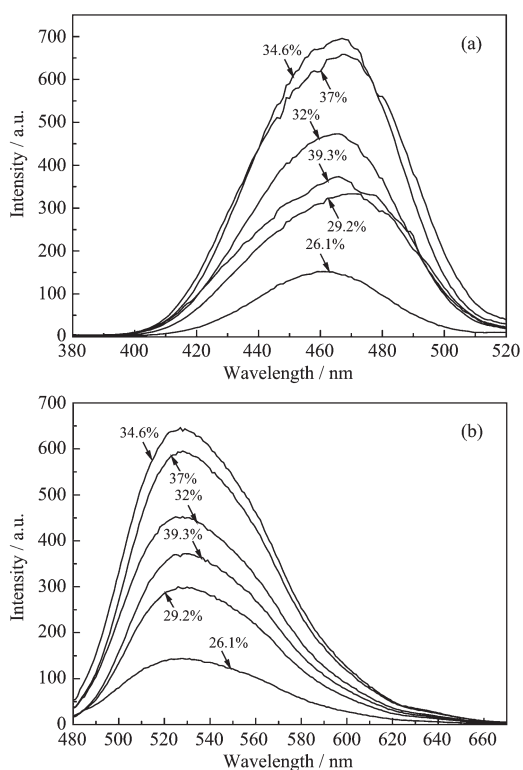


图 4 YAG:Ce³⁺前驱体含量不同时的 YAG 玻璃陶瓷的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.4 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of YAG glass-ceramic phosphor with different Ce³⁺ precursor contents

量增加到 37%和 39.3%时,玻璃体失透,影响激发光到达荧光粉及发射光逸出玻璃陶瓷表面,导致激发光谱和发射光谱的强度下降。

在确定量的 H₃BO₃、Na₂CO₃、SiO₂ 中,加入 11.5%的 Al₂O₃ 和 34.6%的 YAG:Ce³⁺前驱体,制备的 YAG 玻璃陶瓷的实物外形见图 5,为黄色微透明体。XRD 图见图 6(a),与 Y₃Al₅O₁₂ 标准图(PDF:79-1892)对比

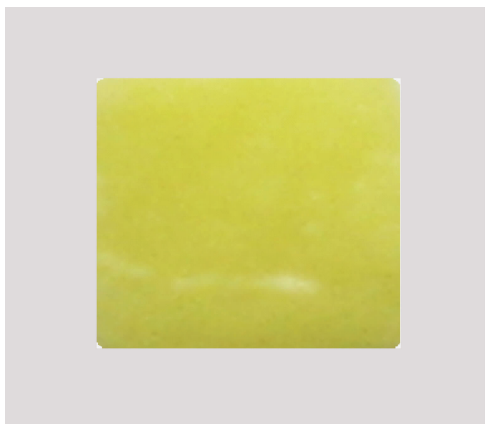


图 5 YAG 玻璃陶瓷实物外形图

Fig.5 Physical appearance of YAG glass-ceramic

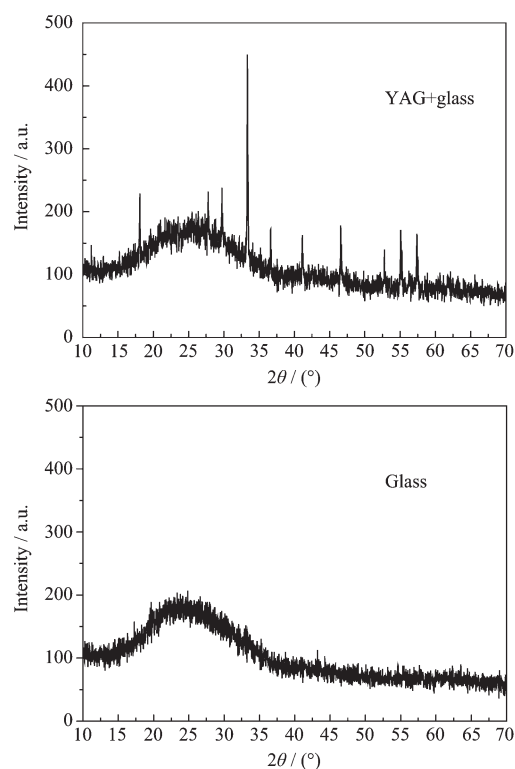


图 6 YAG 玻璃陶瓷 XRD 图(a)和玻璃 XRD 图(b)

Fig.6 XRD pattern of YAG glass-ceramic phosphor (a) and glass (b)

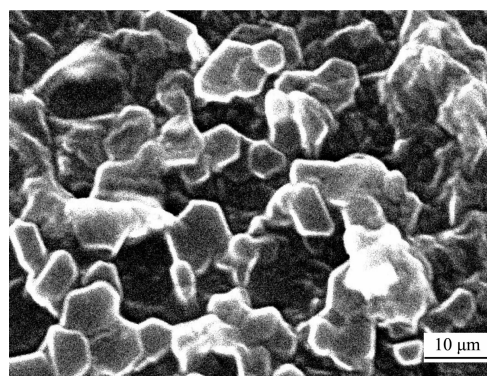


图 7 YAG 玻璃陶瓷 SEM 图

Fig.7 SEM image of YAG glass-ceramic phosphor

——对应,验证发现玻璃陶瓷中晶体为 YAG,属于体心立方晶系,掺入少量的稀土离子 Ce³⁺和 Na⁺取代 Y 进入晶格,并不影响 YAG 物相的形成^[13];图 6 (b)为未掺入 YAG:Ce³⁺前驱体的初始材料烧制物的 XRD 图,没有明显的衍射峰,证明生成物为无定形态。制备的 YAG 玻璃陶瓷内部结构的扫描电镜图见图 7,YAG:Ce³⁺近似均匀地分布在玻璃体内,YAG:Ce³⁺晶体大小大约为 10 μm。

2.5 YAG 玻璃陶瓷白光 LED

用 Ce³⁺掺杂 YAG 玻璃陶瓷封装成 1 W 白光

LED, 测量其光谱参数, 结果见图 8。在 LED 芯片发出的 452 nm 蓝光激发下, YAG 玻璃陶瓷发互补黄光, 峰值波长约为 543 nm。激发黄光与部分透射蓝光结合构成白光, 在 350 mA 驱动电流下, 色坐标 $(x, y) = (0.293\ 4, 0.309\ 4)$, 相关色温为 8 020 K, 显色指数为 75.2, 光通量为 21 lm。

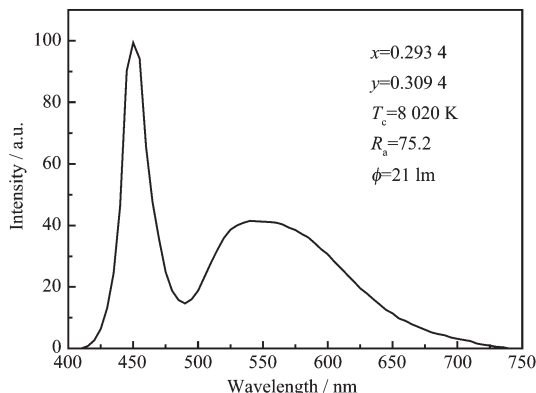


图 8 YAG 玻璃陶瓷白光 LED 发射光谱图

Fig.8 Electroluminescence spectrum of YAG glass-ceramic white LED

3 结 论

以 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 为玻璃初始材料, 混合共沉淀法制得的 YAG:Ce^{3+} 前驱体, 经过高温煅烧, 制备出 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃基质的硼铝硅酸盐 YAG 玻璃陶瓷。在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃成分中添加适当比例的 B_2O_3 和 Na_2O , 以及采用共沉淀法制得的 YAG:Ce^{3+} 前驱体, 使得玻璃基质的熔化温度与 YAG:Ce^{3+} 前驱体转换为 YAG 荧光晶体温度趋于一致, 且降低了 YAG 玻璃陶瓷的成型温度。YAG 玻璃陶瓷的激发光谱和发射光谱, 与 YAG 荧光粉的光谱基本一致, 但能量转换效率低于荧光粉。玻璃初始成分中 Al_2O_3 和 YAG 前驱体含量影响 YAG 玻璃陶瓷发射光谱强度, 两者均存在最佳含量。本文制备的硼铝硅酸盐 YAG 玻璃陶瓷可应用于 1 W 白光 LED 的封装。

参考文献:

- [1] Mach R M, Mueller G O. *SPIE*, **2000**, **3938**:30-41
- [2] SU Qiang(苏 锵), WU Hao(吴 昊), PAN Yue-Xiao(潘跃晓), et al. *J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2005**, **23**(5):513-517
- [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] Hu J, Yang L, Hwang W J, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **288**:157-161
- [6] LI Hui-Juan(李慧娟), SHAO Qi-Yue(邵起越), DONG Yan(董 岩), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2008**, **29**(6):984-988
- [7] Kim J K, Luo H, Schubert E F, et al. *Japan. J. Appl. Phys.*, **2005**, **44**(21):649-651
- [8] Fujita S, Sakamoto A, Tanabe S. *IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron.*, **2008**, **14**(5):1387-1391
- [9] Zheng G P. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, **52**:455-460
- [10] Li L H, Yu H H. *J. Non-Cryst. Solids*, October, **1989**:156-160
- [11] LI Xue-Ming(黎学明), TAO Chuan-Yi(陶传义), KONG Ling-Feng(孔令峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(8):1409-1414
- [12] LUO Jun-Ming(罗军明), Deng Li-Ping(邓莉萍). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2):240-244
- [13] LI Xue-Ming(黎学明), KONG Ling-Feng(孔令峰), LI Wu-Lin(李武林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(5):865-868
- [14] ZHANG Shu-Sheng(张书生), ZHUANG Wei-Dong(庄卫东), ZHAO Chun-Lei(赵春雷), et al. *J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2004**, **22**(1):118-121
- [15] CHU Ming-Hui(褚明辉), LIU Xue-Yan(刘学彦), WU Qing(吴 庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2):183-189
- [16] ZHU Chao-Feng(朱超峰), YANG Yun-Xia(杨云霞), LIANG Xiao-Luan(梁晓峦), et al. *J. Chin. Ceram Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2007**, **35**(10):35-40
- [17] HUANG Tong-De(黄同德), JIANG Ben-Xue(姜本学), WU Yu-Song(吴玉松), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(2):1298-1303
- [18] ZHANG Bin(张 斌), ZHANG Hao-Jia(张浩佳), LU Shen-Zhou(陆神洲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(7):1195-1198
- [19] GONG Hua(龚 桦), ZHAO Xin(赵 昕), YU Xiao-Bo(于晓波), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2010**, **30**(1):128-132
- [20] CUI Meng(崔 猛), LI Jiang-Tao(李江涛), YANG Shu-Liang(杨术亮), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, **30**(S1):54-57
- [21] HUANG Xian(黄 先), WANG Jian(王 健), WU Qing(吴庆), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2007**, **28**(6):869-873
- [22] WANG Xue-Ying(王雪影), LI Chang-Min(李长敏), YU Xiao-Bo(于晓波), et al. *Acta Optica Sin. (Guangxue Xuebao)*, **2008**, **28**(2):311-315