

## SiO<sub>2</sub> 包覆 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> 荧光粉的温度特性

张海明 张浩然 刘应亮\* 董汉武 黄佳锋 陈淑怡 雷炳富\*

(华南农业大学材料与能源学院材料科学与工程系, 广东省光学农业工程技术研究中心, 广州 510642)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备无定型 SiO<sub>2</sub> 包覆 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> 荧光粉, 对样品进行 XRD、TEM-EDS、FTIR 以及发光性能分析。实验结果显示, 包覆后样品的 XRD 图在 22° 左右出现了一个无定型二氧化硅特征宽峰, 且随着 SiO<sub>2</sub> 包覆量的增加, 该衍射峰的强度增强; FTIR 分析发现样品包覆后存在明显的 Si-O-Si 键。SiO<sub>2</sub> 包覆后 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> 样品的激发和发射光谱峰值强度有所减弱; 当包覆比为 10% 时, 所制备样品的光辐照稳定性显著提高。通过对样品 80~400 K 变温光谱的分析表明, 其发射光强度显现先增强后减弱的变化规律; 与空白样品相比, 二氧化硅包覆后的样品具有更高的热激活能。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 二氧化硅包覆; CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup>; 温度依赖

**中图分类号:** O613.72; O614.22; O614.23\*2; O614.3\*1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2015)08-1489-06

**DOI:** 10.11862/CJIC.2015.224

## Temperature Dependence of Silica Coated CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> Phosphor

ZHANG Hai-Ming ZHANG Hao-Ran LIU Ying-Liang\* DONG Han-Wu

HUANG Jia-Feng CHEN Shu-Yi LEI Bing-Fu\*

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials and Energy, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Optical Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> phosphors coated with amorphous SiO<sub>2</sub> were prepared by means of sol-gel method and were characterized by XRD, TEM, EDS, FTIR and photoluminescence spectra. The X-ray diffraction results showed that the as-prepared powders appeared an amorphous silica feature wide peak around 22° which showing increasing intensity with increasing amount of coated SiO<sub>2</sub>. FTIR analysis found obvious Si-O-Si band of coated samples. The TEM demonstrated that the particle size was about 3~6 μm. After coated, the intensity of excitation and emission spectrum were reduced. It showed that the photostability of the 10% silica coated sample can be effectively improved with minimum loss of emission intensity. The temperature-dependent emission spectra of 50% silica coated and the uncoated samples were investigated from 80 to 400 K, the results found that an anti-quenching phenomenon that the emission intensities increased then decreased at increased temperature, and the coated samples has higher thermal activation energy compared with uncoated sample.

**Key words:** sol-gel method; silica coated; CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup>; temperature dependence

白光 LED 具有寿命长、发光效率高、节能环保等特点, 是继白炽灯、荧光灯、高强度气体放电灯之后的新一代绿色照明光源, 广泛应用于照明领域<sup>[1]</sup>。荧光粉作为荧光转换型白光 LED 的重要组成部分,

最近几年发展非常迅速, 但仍有较大的提升空间, 尤其是高效稳定红色荧光粉的研制, 对 LED 照明技术的发展起着重要的作用<sup>[2-6]</sup>。1971 年, Bergstein 等发现 Mn<sup>4+</sup> 在 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 和 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的基质中, 在 365

收稿日期: 2014-09-22。收修改稿日期: 2015-07-09。

国家自然科学基金项目(No.21171071, 21371062)、广东省自然科学基金团队项目(No.S2013030012842)资助。

\*通讯联系人。E-mail: tleibf@scau.edu.cn, Tel: 020-85280323

nm 波长的光激发下,可发出 560~600 nm 的红光<sup>[7]</sup>。2005 年,Murata 等用高温固相法合成了  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$ ,该荧光粉可被紫外光、近紫外光和蓝光 LED 有效激发,并首次提出了其在 LED 应用上的可能性<sup>[8]</sup>。2008 年,Pan 等制备荧光粉  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{O}_9\text{:yMn}^{4+}$ ,详细讨论  $\text{Mg}^{2+}$  的存在给  $\text{Mn}^{4+}$  发光带来的增强作用<sup>[9]</sup>。但铝酸盐存在荧光漂白特性不好、易水解等问题,为提高荧光粉的使用质量需对其进行表面包覆<sup>[10]</sup>。此外荧光粉的温度猝灭性能会显著影响白光 LED 的光效、光色参数和可靠性,因此提高荧光粉的热稳定性成为一个亟待解决的问题<sup>[11]</sup>。

目前正硅酸乙酯的溶胶-凝胶法应用研究非常活跃,主要表现在制备电子材料、纳米粉体及复合粉末、光学薄膜、生物传感器、功能陶瓷、涂层与陶瓷薄膜等<sup>[12]</sup>。本文采用了溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯水解生成的二氧化硅为包覆层,对  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$  荧光粉进行表面包覆处理。通过对包覆荧光粉结构、表面形貌和发光性能的测试,重点探讨  $\text{SiO}_2$  包覆对该荧光粉抗热猝灭的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

按比例称取  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnCO}_3$  (均为分纯析,购自上海阿拉丁试剂厂),将原料置于玛瑙坩埚研磨 20 min,混合均匀,于 1 550 °C 煅烧 4 h,冷却后取出,粉碎过筛得到荧光粉  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:1.2mol\% Mn}^{4+}$ (标记为  $\text{CAO:Mn}^{4+}$ )。

将 99.00 mL 无水乙醇、6.30 mL 去离子水、2.25 mL 盐酸溶液 (pH=2) 和 99.00 mL 正硅酸乙酯加入 250 mL 圆底烧瓶中,于 80 °C 下水浴回流 90 min;冷却至室温后,加入 32.40 mL 去离子水和 0.90 mL 盐酸溶液 (2 mol·L<sup>-1</sup>) 搅拌 15 min,然后置于 50 °C 水浴中保温 15 min,得到均匀无色透明的正硅酸乙酯溶液。

分别称取 3.00 g 荧光粉于烧杯中,加入 5 mL 无水乙醇搅拌均匀;然后加入不同体积正硅酸乙酯溶液,慢慢滴加无水乙醇稀释后的氨水,搅拌直至溶液呈凝胶状态。将所得凝胶置于 80 °C 烘箱中干燥,研磨得到包覆后的荧光粉。

### 1.2 样品测试

使用北京普析通用公司 MSAL XD-2X 型 X 射线多功能粉末衍射仪进行物相分析 (Cu 靶  $K\alpha$  射线,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ;步宽 0.02°;扫描速率 8 °·min<sup>-1</sup>;

扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ );将 KBr 与样品混合后压片,采用美国尼高力公司 AVART 360 型 FTIR 光谱仪对包覆粉的结构进行分析 (平均扫描次数为 32,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,记录范围 500~4 000 cm<sup>-1</sup>),使用荷兰飞利浦公司 PHILIPS TECNAI 10 型扫描电镜 (TEM) 进行分析;使用日立 F-7000 荧光光谱仪进行发光特性测试。

变温光谱测试采用日立 F-7000 荧光光谱仪测试,在光谱仪上连接 OXFORD 的 OptistatDN 低温恒温器,先在恒温器中加入液氮冷却内部温度,由 ITC601 温度控制器对 OptistatDN 低温恒温器内部进行加热,通过液氮的蒸发调节样品槽环境温度,达到温度控制最终目的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪对不同含量  $\text{SiO}_2$  包覆的样品进行物相分析,结果如图 1 所示 ( $\text{SiO}_2$  包覆量分别为 0%~50%,以 10% 为间隔)。从图中可以看出,  $\text{SiO}_2$  包覆后的荧光粉在  $2\theta=22^\circ\sim25^\circ$  范围内出现了一个无定型  $\text{SiO}_2$  的特征衍射宽峰,随着包覆量的增加,该衍射宽峰带的强度逐渐增强。此外,包覆前后荧光粉  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$  的特征衍射峰位置与标准卡片 PDF#38-0470 对比,并没有发生明显变化,因此可以得知,通过溶胶凝胶法制备得到  $\text{SiO}_2$  包覆的  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$  荧光粉晶体结构并没有发生改变。二氧化硅只是在荧光粉表面形成包覆层。

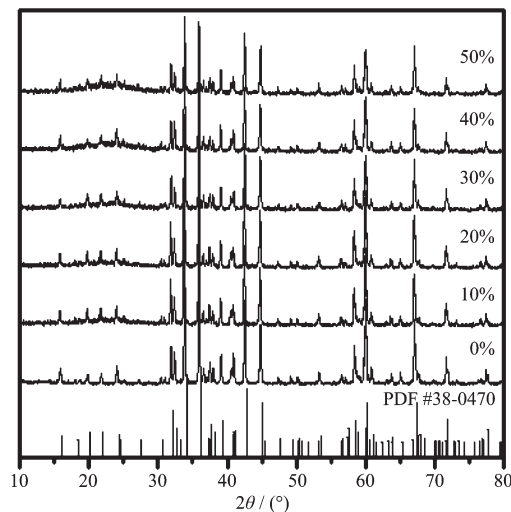


图 1 不同  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$  的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$  samples

## 2.2 FTIR 分析

图 2 是未包覆和不同含量 SiO<sub>2</sub> 包覆荧光粉的红外光谱。位于 3 457.91 和 1 640 cm<sup>-1</sup> 左右同时出

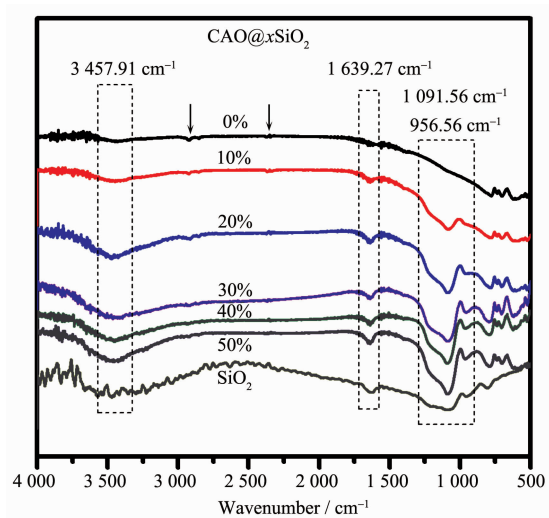


图 2 不同 SiO<sub>2</sub> 包覆 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> 样品的 FTIR 图  
Fig.2 FTIR spectra of different amount of SiO<sub>2</sub> coated CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> samples

现的 2 个强峰,这 2 个吸收带对应于羟基(OH)的伸缩振动,可能是样品或 KBr 吸收水分所导致的;随包覆量增大该峰型越明显,由于包覆量增大,正硅酸乙酯含量越高,而其水解可以表示为  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 因此可知,峰增强是样品表面羟基增加的原因而导致。通过比较包覆后样品(尤其是 40% 和 50% 样品)与包覆前样品的红外图谱可以清楚看出,包覆后样品在 1 091.56 和 956.56 cm<sup>-1</sup> 附近出现吸收峰,而且比单纯正硅酸乙酯水解产生的 SiO<sub>2</sub> 要强;在 1 091.56 cm<sup>-1</sup> 左右的峰宽而强,是 Si-O-Si 键不对称伸缩振动吸收峰,956.56 cm<sup>-1</sup> 附近出现的是 Si-O-Si 键对称伸缩振动吸收峰;由此可以证实,未包覆的 a 样品不存在 SiO<sub>2</sub>。包覆后样品在 2 900 和 2 400 cm<sup>-1</sup> 左右(见箭头所示)的吸收峰为空气中 CO<sub>2</sub> 产生的干扰峰。

## 2.3 TEM 分析

图 3 是未包覆和二氧化硅包覆后荧光粉的透射电镜照片图以及包覆后的 X 射线能谱图。从图中可以看出,荧光粉样品的颗粒尺寸在 3~6 μm。上排

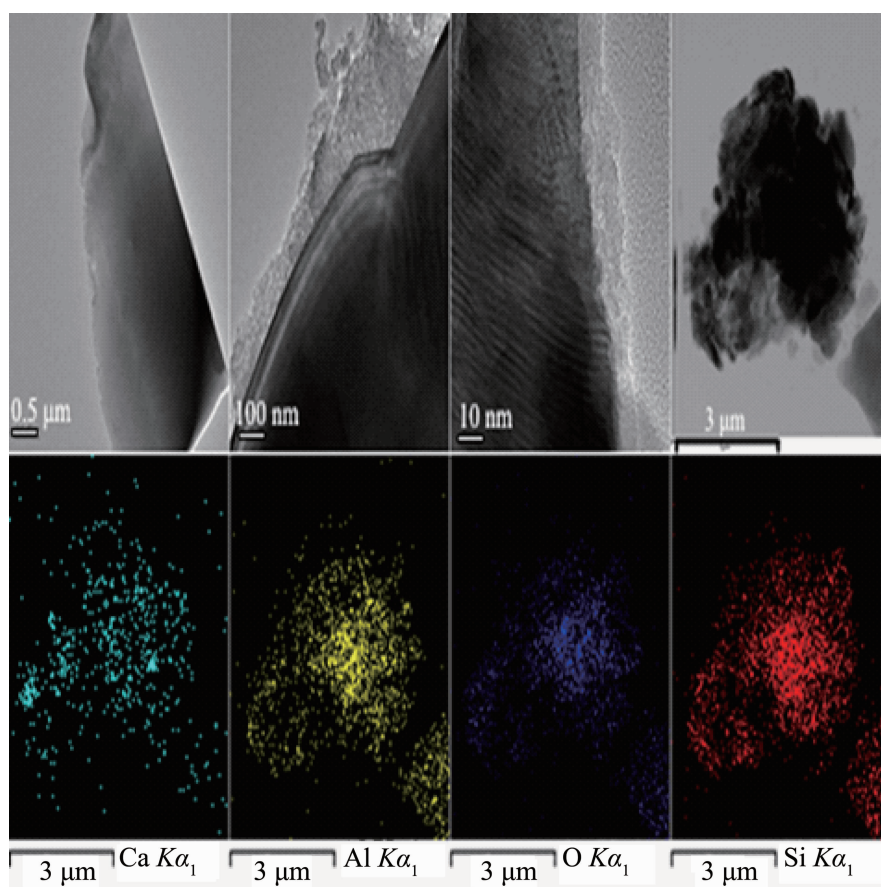


图 3 样品的 TEM 图和 SiO<sub>2</sub> 包覆后样品 EDS 图

Fig.3 TEM and EDS images of SiO<sub>2</sub> coated CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> samples



左边第 1 张图片是未经溶胶-凝胶二氧化硅包覆的荧光粉,表面光滑平整,外部的轮廓也清晰可见。上排第 2 和第 3 张图片是二氧化硅包覆后荧光粉界面处的 TEM 图片,可以看出荧光粉表面有一层无定型二氧化硅;上排第 4 张图是二氧化硅包覆后的荧光粉,表面轮廓比较模糊,二氧化硅包覆层盖在荧光粉表面,样品呈现团聚状,可能是由于成凝胶反应速度过快导致的。下排是二氧化硅包覆后荧光粉的 X 射线能谱图,从图中可以看出荧光粉  $\text{CaO}:\text{Mn}^{4+}$  表面不仅检测到主体荧光粉 Ca 元素、Al 元素、O 元素的特征 X 射线信号,还有大量的 Si 元素特征 X 射线信号,表明二氧化硅已成功包覆在发光材料  $\text{CaO}:\text{Mn}^{4+}$  表面。这与叶红外光谱分析的结果相吻合。

## 2.4 荧光光谱分析

图 4 是不同  $\text{SiO}_2$  含量包覆的  $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉在 655 nm 检测下的激发光谱和 320 nm 激发下的发射光谱,内嵌小图是不同  $\text{SiO}_2$  含量包覆样品发射光谱积分强度图。由图 2 可以清楚看出,包覆后样品的激发与发射光谱位置并无发生明显变化,曲线峰高和面积略有减少;从不同包覆比下发射光谱积分图可以看到,随着包覆比的增加,样品发光强度逐渐减弱。经分析可知,随着包覆比增加,二氧化硅包覆层厚度增加,其对光线的反射、散射和吸收作用作用增强,所以样品的荧光强度逐渐减弱。当  $\text{SiO}_2$  包覆比例为 50% 时,发光强度是未包覆的 82.73%。在二氧化硅包覆之后,入射光必须穿过

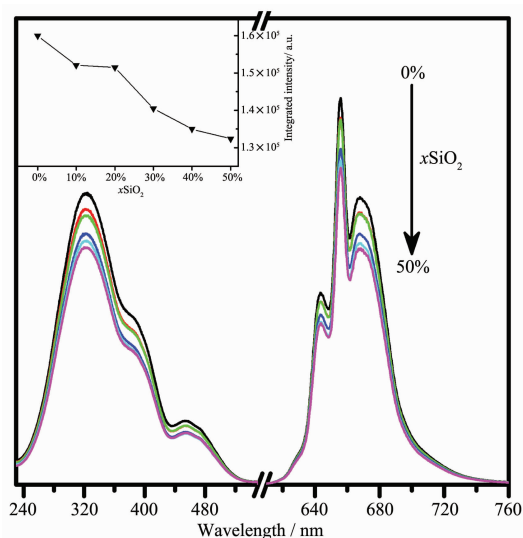


图 4 不同  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  样品的激发和发射光谱图

Fig.4 Excitation and emission spectra of different amount of  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  samples

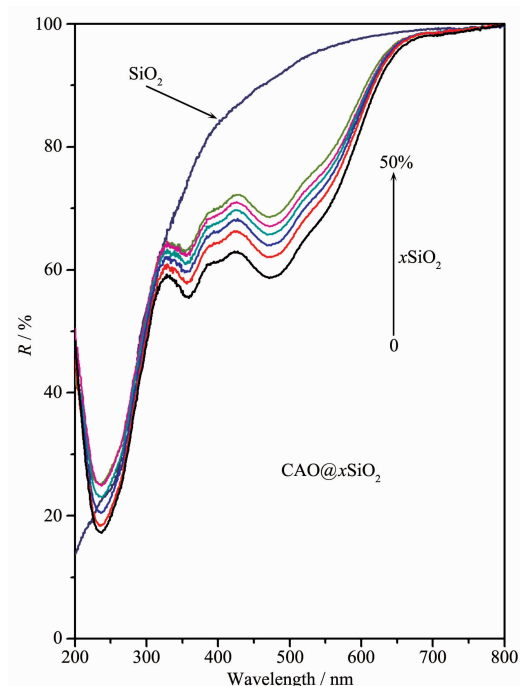


图 5 不同  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  样品的漫反射图谱

Fig.5 Reflectance spectra of different amount of  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  samples

$\text{SiO}_2$  的包覆层才能到达发光中心。而在这个过程中,存在多次反射,散射和吸收。 $\text{SiO}_2$  有一定的厚度,它对光的吸收也不能忽略。当光透过  $\text{SiO}_2$  包覆层时,考虑到  $\text{SiO}_2$  的吸收,光强将减弱。图 5 的漫反射也印证上述观点,随着包覆比的增加,二氧化硅对入射光吸收增强,导致漫反射图谱上移,到达荧光粉光强减弱。

## 2.5 光稳定性分析

为了表征不同包覆样品的抗光辐照能力,分别把不同样品置于 400 nm 紫外光激发,检测其 655 nm 峰值波长随光辐照时间的关系曲线,测试时间为 600 s,结果如图 6 所示。在连续照射 600 s 内, $\text{SiO}_2$  包覆后样品的抗光辐照能力明显优于未包覆样品,600 s 时未包覆样品的发光强度仅为初始值的 94.34%,而采用 10% 的  $\text{SiO}_2$  包覆样品是 96.64%。随包覆比增加,样品光稳定性减弱,该研究结果与激发发射光谱减弱相一致,这是由于随着二氧化硅包覆层厚度增加,其对光线的反射和吸收作用增强,故其光稳定性随包覆比增加规律性减弱。众所周知,当一束光照到样品上时,一部分光被反射,一部分光被吸收,只有那些被样品吸收的光才能转变为可见光。在包覆之后,入射光必须穿过  $\text{SiO}_2$  的包覆层才能到达发光中心。在这个过程中,存在多次

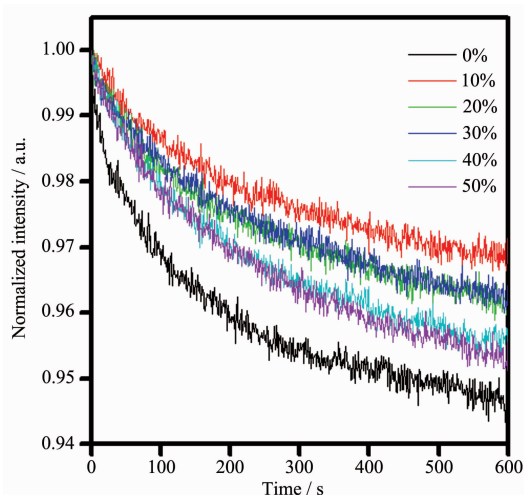


图 6 不同 SiO<sub>2</sub> 包覆 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> 样品的光辐照稳定性曲线

Fig.6 Photostability of different amount of SiO<sub>2</sub> coated CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> samples

反射,吸收,折射。SiO<sub>2</sub> 有一定的厚度,它对光的吸收也不能忽略。当光透过 SiO<sub>2</sub> 包覆层时,考虑到 SiO<sub>2</sub> 的吸收,光强将减弱。它可表示为:  $I(d)=I_0e^{-\alpha d}$ , 其中,  $I(d)$  是距离表面  $d$  处的光强,  $I_0$  是初始光强,  $\alpha$  是介质的吸收系数,它是一个与光的波长有关的常数,随波长的增大而减小<sup>[13]</sup>。当用 320 nm 激发时,未包覆的样品有更多的光到达荧光灯表面,因此发光强度比二氧化硅包覆后的样品强,因此荧光光谱随包覆比增加荧光强度减弱。当用 400 nm 激发时,吸收系数随波长增大而减少,所以吸收系数相对于用 320 nm 的光激发要小一些,即 SiO<sub>2</sub> 吸收减少,此外考虑到空气的折射率( $n \approx 1$ ), SiO<sub>2</sub> 的折射率( $n \approx 1.5$ ), 荧光峰的折射率( $n \approx 1.7$ ), 可以算出空气和荧光峰界面之间的反射系数是 0.067, 空气和 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 和荧光粉之间的反射率之和是 0.044<sup>[14]</sup>, 也就是说,在波长 400 nm 的光长时间照射下, 包覆后将会有更多的光子到达荧光粉的表面, 发光略有增强, 光稳定性提高。

## 2.6 变温光谱

图 7 和图 8 分别是未包覆 SiO<sub>2</sub> 与包覆比为 50% 的 SiO<sub>2</sub> 的温度依赖光谱图。发射光谱中 630~640 nm 发射带主要是由 Mn<sup>4+</sup> 激发态 <sup>2</sup>E 的反斯托克斯电子振动引起的, 从图 7、图 8 可以清楚看出, 此段光谱会在 80 K 条件下测得样品的发射光谱中几乎消失<sup>[15]</sup>。发射中心处于 655 nm 的 650~660 nm 发射带是由 Mn<sup>4+</sup> 的 <sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> 的跃迁产生的, 此波段会因样品在低温条件(80 K)产生晶体场分裂而相对于

常温光谱发生蓝移; 而处于 660~720 nm 的宽发射带是由 Mn<sup>4+</sup> 的晶体场的电子振动跃迁产生的, 样品的发射光谱峰值位置都随温度的升高而相对于常温光谱发生红移。这是因为环境温度升高时, 可能由于发光中心和配体离子间的键长增加, 发光中心的对称性畸变, 基态和激发态劈裂加剧, 导致能级差减小所致。这种红移趋势在归一化后可以清楚观察到。

从图 9 可以看出, 无论是否包覆, 在低温段(80~160 K), 其发射光谱积分强度同样随温度升高而增

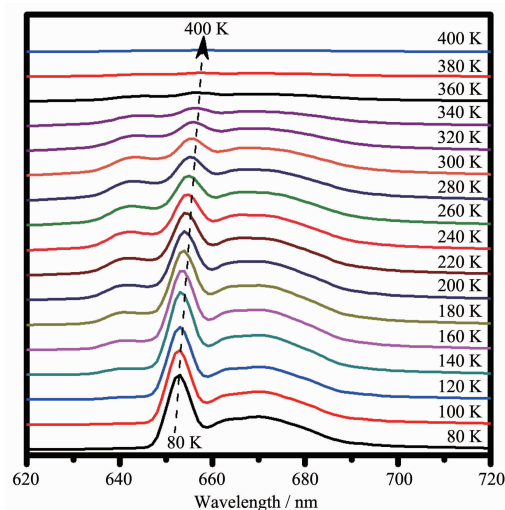


图 7 未包覆 SiO<sub>2</sub> 样品在不同温度下测得的发射光谱 (80~400 K, 间隔为 20 K)

Fig.7 Emission spectra of SiO<sub>2</sub> uncoated sample at different temperatures (from 80 to 400 K at interval of 20 K)

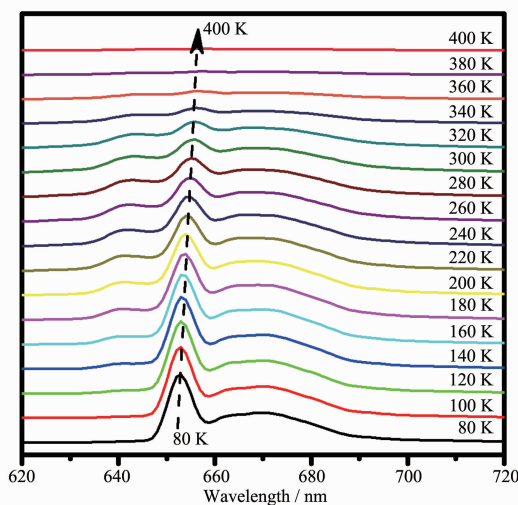


图 8 SiO<sub>2</sub> 包覆量为 50% 样品在不同温度下测得的发射光谱 (80~400 K, 间隔为 20 K)

Fig.8 Emission spectra of 50% SiO<sub>2</sub> coated sample at different temperatures (from 80 to 400 K at interval of 20 K)

强;在 180 K 后,激发光谱积分强度随温度升高而逐步降低。应用荧光热猝灭模型,初步分析了样品的荧光强度热猝灭现象<sup>[6]</sup>。发光强度  $I$  与温度  $T$  的关系表示为:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A e^{-\Delta E/(kT)}}$$

其中  $I(T)$  为绝对温度  $T$  时发射光谱的积分强度;  $I_0$  为初始时发射光谱的积分强度;  $A$  为频率因子,是一个常数;  $\Delta E$  为热猝灭过程的激活能,  $k$  为玻尔兹曼常数  $k = 1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。通过利用热激活模型对数据进行理论拟合,分析得出未包覆样品  $\Delta E = 0.488 \text{ eV}$ , 包覆比是 10% 时  $\Delta E = 0.523 \text{ eV}$ , 包覆比是 30% 时  $\Delta E = 0.520 \text{ eV}$ , 包覆比是 50% 时  $\Delta E = 0.494 \text{ eV}$ 。可见二氧化硅包覆后,样品具有更大的激活能,表明其热猝灭性能得到了提高,其中 10%  $\text{SiO}_2$  包覆效果最明显,随包覆比增加激活能下降。 $\text{Mn}^{4+}$  激发态的电子是通过与声子的相互作用被热激活,获得热激发能,当热激发能大于热猝灭过程的激活能  $\Delta E$  时,电子的能量就以非辐射跃迁的形式释放。随着环境温度的升高,这种非辐射跃迁能力变大,热猝灭增强。包覆后样品具有跟高的热激发能,具有更好的热稳定性。同时,从图中可以看出  $\text{Mn}^{4+}$  离子激发  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  荧光粉在低温段,不同于一般的荧光粉典型的热猝灭,出现了反荧光热猝灭现象,这种现象的出现可能与锰离子所在晶格位置、锰离子价态有关。

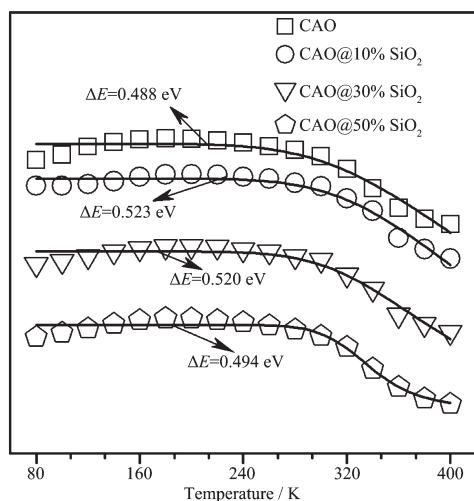


图 9 不同  $\text{SiO}_2$  包覆量样品在不同温度下发射光谱面积积分与温度关系图

Fig.9 Temperature dependence of the integrated emission intensity of different amount  $\text{SiO}_2$  coated samples

### 3 结 论

采用溶胶凝胶法制备了不同含量  $\text{SiO}_2$  表面包覆改性  $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ , 结果表明:在荧光粉表面形成了非结晶型的  $\text{SiO}_2$  层。经包覆后的荧光粉晶体结构并无发生变化,发光强度略微降低。经包覆后的样品具有更好的光稳定性和热稳定性,溶胶-凝胶包覆法实现了对发光粉的有效包覆,扩大了铝酸盐系发光粉的使用范围,提高了其应用潜力。

### 参考文献:

- [1] WANG Sheng-Xue(王声学), WU Guang-Ning(吴广宁), JIANG Wei(蒋伟), et al. *Light and Lighting*(灯与照明), **2006**,**30**(4):32-35
- [2] ZHANG Kai(张凯), LIU He-Zhou(刘河洲). *Mater. Rev.*(材料导报), **2005**,**19**(9):50-53
- [3] JING Yan-Jun(井艳军), ZHU Xian-Zhong(朱宪忠), WANG Hai-Bo(王海波), et al. *Adv. Mater. Ind.*(新材料产业), **2007** (2):67-70
- [4] YIN Yan(印琰), YANG Bao-Dong(杨宝东), ZHU Yue-Hua(朱月华), et al. *China Light and Lighting*(中国照明电器), **2009**(3):6-10
- [5] ZENG Qi-Hua(曾琦华), ZHANG Xin-Guo(张信果), LIANG Hong-Bin(梁宏斌), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2011**,**29**(1):8-17
- [6] HAN Jun-Yi(韩俊义), DUAN Qing-Wen(段庆文). *Mater. China*(中国材料进展), **2011**,**30**(3):36-46
- [7] Bergstein A, White W B. *J. Electrochem. Soc.*, **1971**,**118**(7): 1166-1171
- [8] Murata T, Tanoue T, Iwasaki M, et al. *J. Lumin.*, **2005**,**114** (34):207-212
- [9] Pan Y X, Liu G K. *Opt. Lett.*, **2008**,**33**(16):1816-1818
- [10] YU Sheng-Fei(喻胜飞), PI Pei-Hui(皮丕辉), WEN Xiu-Fang(文秀芳), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2008**,**10**:1876-1880
- [11] CHU Ming-Hui(褚明辉), LIU Xue-Yan(刘学彦), WU Qing(吴庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(2):183-189
- [12] LIAO Hui-Wei(廖辉伟). *New Technol. New Proc.*(新技术新工艺), **2004**(4):45-47
- [13] Gaudet M, Camart J, Buchaillet L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88**(2):0241071-0241073
- [14] Jung I, Cho Y, Lee S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**87**(19): 1919081-1919083
- [15] SU Qiang(苏锵). *Rare Earth Chemistry*(稀土化学). Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, **1993**:13-28
- [16] Kim J, Park Y, Kim S, et al. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**:445-448