

文章编号: 0253-2239(2010)03-0844-05

Eu²⁺, Dy³⁺ (Gd³⁺) 共掺杂 CaSi₂N₂O₂ 荧光粉发光性质

苏醒宇 鞠海东 叶仁广 华有杰 徐时清

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 在还原气氛下采用高温固相法合成了白光发光二极管(LED)用荧光粉 Ca_{0.98-y}Si₂N₂O₂:0.02Eu²⁺, yM³⁺, 其中 M 为 Gd(1%~12%)或者 Dy(0.25%~6%)。利用 X 射线衍射仪分析其物相结构,发现稀土离子的掺入并没有改变其主晶相,仍为单斜结构。利用荧光分光光度计测试并分析激发光谱与发射光谱,样品在 380 nm 处有很宽的激发谱带,在位于 550 nm 处存在很宽的发射谱带,此发射谱归因于 Eu²⁺ 离子 5d-4f 的电子跃迁。Dy³⁺ 与 Gd³⁺ 离子对 Eu²⁺ 发光具有明显的敏化作用:Dy³⁺ 的摩尔分数为 1%时,发光强度增加 39%,达到最大值;Gd³⁺ 则在摩尔分数为 6%时,发光强度最强,增强了 43%。并根据掺杂离子的能级特点对其发光微观机制进行了初步探讨。

关键词 光学材料; CaSi₂N₂O₂; 固相法; 荧光粉; Eu²⁺; Dy³⁺; Gd³⁺; 双掺

中图分类号 O482.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103003.0844

Luminescence Properties of CaSi₂N₂O₂:Eu²⁺ Phosphors Codoped with Dy³⁺ or Gd³⁺

Su Xingyu Ju Haidong Ye Renguang Hua Youjie Xu Shiqing

(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract CaSi₂N₂O₂ codoped with 2% Eu (fixed) and varying M concentrations (Gd: 1%~12%, Dy: 0.25%~6%) for white LED are prepared by solid-state synthesis method. Crystalline phase is investigated by powder X-ray diffractometer (XRD), and it is found that the Eu, M-codoped Ca_{1-y}Si₂N₂O₂ phosphors have the monoclinic structure. Excitation spectra and emission spectra are investigated by spectrometer. The results indicate that there is a broader emission band centered at 550 nm when excited by 380 nm, which was ascribed to the electronic transition of the Eu²⁺. Dy³⁺ and Gd³⁺ ions successfully play the role of sensitizer for energy transfer in the system. The addition of M remarkably enhances the luminescent intensity by the factor of 139% and 143% for Dy and Gd respectively. The luminescence mechanism of phosphors codoped with Dy³⁺ or Gd³⁺ ions is also investigated.

Key words optical materials; CaSi₂N₂O₂; solid-state synthesis method; phosphors; Eu²⁺; Dy³⁺; Gd³⁺; codoped

1 引言

白光发光二极管(LED)具有体积小、发热量低、耗电量小、寿命长、反应速度快、环保以及可平面封装等优点^[1,2],在特种照明、液晶显示以及普通照明等方面显示出巨大的应用前景。目前,获取白光 LED 的途径有光转换、多色 LED 芯片组合^[3,4]、多量子阱^[5]等。综合技术、工艺和生产成本等因素,目

前最易实现产业化的是光转换型白光 LED。1997 年日亚公司首次报道了 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce) 黄色荧光材料与蓝光 InGaN 芯片组合的白光发射装置^[6]。YAG:Ce 荧光粉是目前白光 LED 上使用最多的一种粉体,但是该粉体显色性较差,发光效率随着温度的增加急剧降低^[7~9],器件的寿命短。最近出现的氮氧化物荧光粉则表现出良好的热学、化

收稿日期: 2009-08-06;收到修改稿日期:2009-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(60508014,50772102)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0786)和浙江省自然科学基金(R406007)资助项目。

作者简介: 苏醒宇(1985-),男,本科,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: woshisu30@yahoo.com.cn

导师简介: 徐时清(1975-),男,博士,研究员,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: sxucjlu@hotmail.com(通信联系人)

学稳定性以及与 LED 芯片的匹配性。

Li 等^[10] 制备出一系列氧氮化物荧光粉 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (M 为 Ca, Sr, Ba), 其中 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 发射 550 nm 的黄光, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} ($\delta \sim 1$) 发射 530~570 nm 的黄-绿光, 而 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 发射 490~500 nm 的蓝-绿光。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$ 的出现引起了我们的注意, 主要是由于其激发波长所处位置 (320~460 nm) 可以与 InGaN 基发光二极管发射蓝光匹配, 从而使我们看到了替代 YAG 的希望。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 优点较多, 但是它的光转换效率却比 YAG 低, 所以我们采用双掺杂的方式以期能改善 $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$ 的光转换效率。

本文利用高温固相反应法合成了 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: 0.02Eu^{2+} , $y\text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Gd}$), 通过 X 射线衍射 (XRD) 仪分析其物相结构, 通过荧光分光计分析其激发光谱与发射光谱, 探讨了 Dy^{3+} , Gd^{3+} 对荧光粉发光性质的影响。

2 实 验

实验所用材料为 CaCO_3 (分析纯), SiO_2 (分析纯), Si_3N_4 (99.9%), Eu_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%) 以及 Dy_2O_3 (99.99%), 按化学计量比称取以上材料, 研磨均匀后置于坩埚内。利用高温固相反应, 在还原气氛 (5% H_2 , 95% N_2) 中于 1400 °C 下烧结 6 h, 得到荧光粉样品 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: 0.02Eu^{2+} , $y\text{M}^{3+}$ (M 为 Dy, Gd)。

采用 Thermo ARL XTRA 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$, 40 kV, 30 mA, 扫描速度为 8°/min, 步长 0.02°, 扫描范围 10°~80°) 测定样品的粉末衍射图。用配备了 Xe 闪光灯的 Y-JFL3-211-p 分光光度计测定材料的激发光谱 (扫描范围是 300~550 nm) 与发射光谱 (扫描范围是 400~700 nm)。

3 结果与分析

3.1 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$, $y\text{M}^{3+}$ 的晶体结构分析

图 1, 2 是样品 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$, $y\text{M}^{3+}$ (x, y 为摩尔分数) 的 XRD 图, 发现其晶相与 Li 等^[10] 的报导一致。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 为单斜晶系, 其空间群为 $P2/m$ 。晶体中, 每个氮原子连接了 3 个 Si 原子, 同时 O 原子连接两个 Si 原子, 形成以 SiON_3 四面体互相连

接的网状结构, 金属离子镶嵌于其中^[11]。 Ca^{2+} 处在一个由 6 个氧离子结合成的扭曲的三棱柱结构之中, 其中的每个氧离子都归属于 SiON_3 四面体, 在 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 中由于 Ca 离子半径为 0.099 nm, 而 Eu^{2+} 的离子半径为 0.109 nm, 大小十分接近, Eu^{2+} 易于进入 Ca^{2+} 的空缺位置^[12~14]。由于 Gd^{3+} (0.094 nm) 和 Dy^{3+} (0.091 nm) 的离子半径接近于 Ca^{2+} , 并且与氧离子、氮离子和硅离子的半径相差较大, 所以 Gd^{3+} 和 Dy^{3+} 可能进入了基质中 Ca^{2+} 的空缺位置, 具有与 Eu^{2+} 相似的晶体场环境。

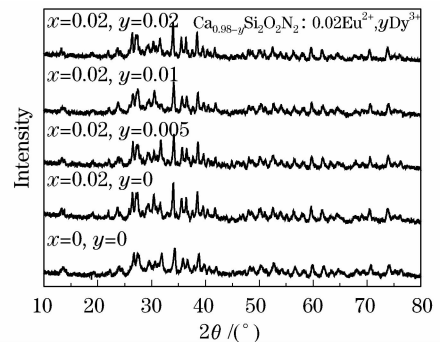


图 1 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$, $y\text{Dy}^{3+}$ 的 XRD 对比图
Fig. 1 XRD pattern of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$, $y\text{Dy}^{3+}$ sample

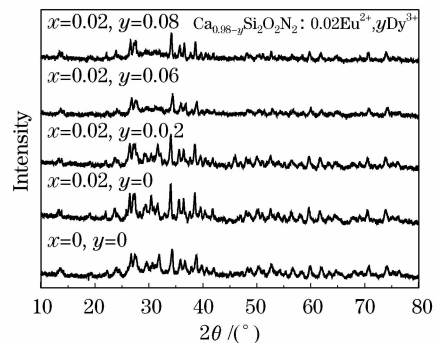


图 2 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$, $y\text{Gd}^{3+}$ 的 XRD 对比图
Fig. 2 XRD pattern of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $x\text{Eu}^{2+}$, $y\text{Dy}^{3+}$ sample

3.2 $\text{Ca}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: 0.02Eu^{2+} 谱图分析

图 3 是 $\text{Ca}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: 0.02Eu^{2+} 的激发光谱和发射光谱。监测波长为 550 nm, 得到位于 380 nm 的激发峰, 激发谱谱带很宽, 从 320 nm 延伸到 460 nm, 属于 Eu^{2+} 的 d-f 跃迁, 适合近紫外~蓝光芯片激发, 这意味着该类荧光粉在白光 LED 方面有可能得到广泛的应用。

$\text{Ca}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: 0.02Eu^{2+} 在 380 nm 近紫外光激发下呈 d-f 跃迁宽带发射, 发射光谱的最大峰值位于 550 nm, 发射谱宽度宽, 从 510 nm 延伸到

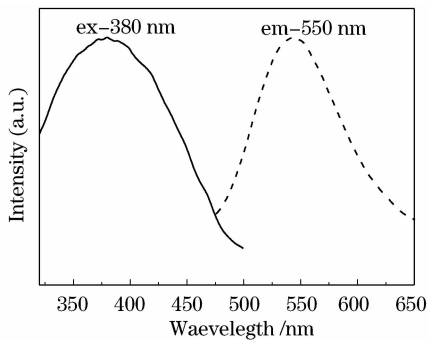


图 3 $\text{Ca}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ 激发光谱与发射光谱

Fig. 3 Excitation spectra and emission spectra of $\text{Ca}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$

$\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$

600 nm, 可以与蓝光混合组成白光。

3.3 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+},y\text{Dy}^{3+}$ 发光性能分析

图 4 是 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 激发光谱, 样品的激发光谱分布没有随着 Dy^{3+} 含量的变化而变化, 但相对强度变化显著, 说明 Dy^{3+} 离子的增加引起吸收加强。由此可见掺杂的 Dy^{3+} 对 Eu^{2+} 有明显的敏化作用。

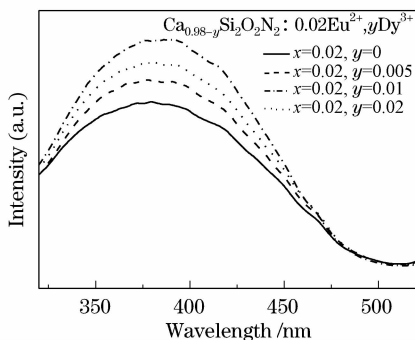


图 4 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱图

Fig. 4 Excitation spectra of $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$

图 5 为 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱, 以及发光强度与 Dy^{3+} 掺杂摩尔分数关系图。从图中可以看出, 当 Dy^{3+} 含量较低时 ($y < 0.01$), 随着 Dy^{3+} 含量的增加, 导致发光强度迅速增强, 当含量增大到 0.01 时, 发光强度达到最大, 相较不掺杂 Dy^{3+} 的 $\text{Ca}_{0.98}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}$ 其发光强度增加了 39%。发光增强的原因可能是由于距离 Eu^{2+} 最近的 Dy^{3+} 在 Eu^{2+} 附近形成一个空穴陷阱, 该陷阱处于 Eu^{2+} 基态与激发态之间。当样品被激发时, Dy^{3+} 捕获自由空穴, 此时只有一部分 Eu^{2+} 处于激发态, 与此同时被捕获的空穴将能量传递给部分未被激发的 Eu^{2+} [15], 从而达到增强发光的效果。当 Dy^{3+} 含量继续增加, 发光强度开始降低, 出现了明显的摩尔分数猝灭现象。引

起摩尔分数猝灭的原因是由于 Dy^{3+} 量过高, 距离 Eu^{2+} 较远的 Dy^{3+} 捕获空穴, 从而降低了 Eu^{2+} 附近的空穴陷阱摩尔分数所致, 使得发光强度降低。

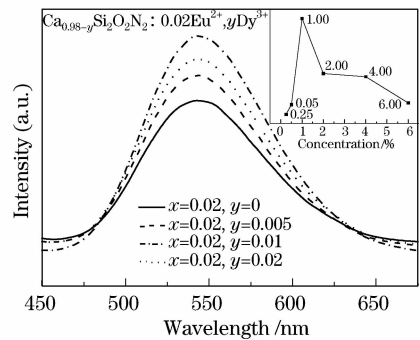


图 5 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱图,

小图为 y 值与发光强度的关系图

Fig. 5 Emission spectra of $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}$ and inset is emission intensity versus the Dy^{3+}

concentration

3.4 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+},y\text{Gd}^{3+}$ 发光性能分析

图 6 是 $\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$ 激发光谱, Gd^{3+} 摩尔分数小于 8.00% 的时候其激发峰横坐标位置没有发生明显的变化; 当摩尔分数达到 8.00% 的时候, 光谱峰产生了微小偏移, 这可能是由于再吸收的作用。

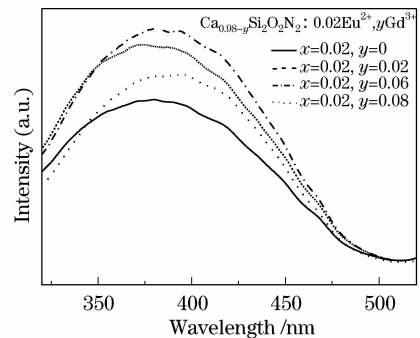


图 6 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$ 的激发光谱图

Fig. 6 Excitation spectra of $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$

Gd^{3+} 发射在紫外区, 而许多稀土离子在紫外区有强烈吸收, 因此 Gd^{3+} 也是很好的敏化剂。 Gd^{3+} 与其它离子的能量传递已有研究, 如在 LiGdF_4 中 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 量子切割的能量传递现象 [16]。由于 Gd^{3+} 的能级很特殊, 它可以与 Eu^{2+} 之间产生能量传递, 在 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$ 之中担任能量传递的媒介, 其原因是由于 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{p}_{7/2}$ 能级与基态能级 ${}^8\text{s}_{7/2}$ 之间的距离与 Eu^{2+} 的 $4\text{f}^65\text{d}$ 激发态能级匹配, 这个能量传递过程是偶极-偶极相互作用 [17]。

图 7 所示为 Eu^{2+} , Dy^{3+} 共掺杂的 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$ 的发射光谱以及发光强度与 Gd 掺杂摩尔分数关系图。由图中可以看出, 当 Gd^{3+} 的掺杂摩尔分数为 6.00% 时, Eu^{2+} 的发射峰强度达到最大, 继续增大 Gd^{3+} 的摩尔分数, Eu^{2+} 的发光强度逐渐减弱。其原因可能是: Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 的激发光谱存在着重叠, 入射光同时被 Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 吸收, 即它们之间存在着竞争吸收, Gd^{3+} 的引入对 Eu^{2+} 的发光产生了正反两方面的影响。 Gd^{3+} 到 Eu^{2+} 的能量传递可以增强 Eu^{2+} 的发光; 而 Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 的竞争吸收却减弱了 Eu^{2+} 的发光, 所以 Gd^{3+} 的掺入摩尔分数应有一个最佳值, 在本实验中, 最佳摩尔分数为 6.00%, 发光强度增强了 43%。随着 Gd^{3+} 摩尔分数继续增加, 它的竞争吸收比也增加, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ 的能量传递增加, Eu^{2+} 自身吸收光子数目减少; 由于 Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 都取代 Ca^{2+} 的格位^[18], Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 处于最邻近位置的几率减小, Gd^{3+} 到 Eu^{2+} 的能量传递几率相应降低, 这两方面导致 Eu^{2+} 发光强度降低。另外, 在 Gd^{3+} 摩尔分数的变化过程中, 始终没有观察到 Gd^{3+} 的特征发射, 这可能有两个原因: 一是 Eu^{2+} 的发射太强, 在现有的光谱测定条件下, Gd^{3+} 的发光被完全覆盖; 二是基质中存在某种猝灭中心, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ 的能量传递最终猝灭于这些中心^[17]。

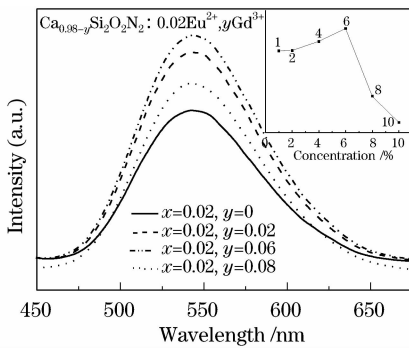


图 7 $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$ 的发射光谱图, 小图为 y 值与发光强度的关系图

Fig. 7 Emission spectra of $\text{Ca}_{0.98-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Gd}^{3+}$ and inset is emission intensity versus the Gd concentration

4 结 论

本文采用高温固相法合成了 Eu^{2+} 和 M^{3+} (M 为 Gd, Dy) 共掺杂的 $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 荧光粉, 分析了它的物相结构, 研究了它的光谱特性。在 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+}, y\text{M}^{3+}$ 结构中, M^{3+} 与 Eu^{2+} 离子可

能进入了 Ca^{2+} 的位置。固定 Eu^{2+} 摩尔分数, 改变 Dy^{3+} 或 Gd^{3+} 的摩尔分数, 发现以 Dy^{3+} 或 Gd^{3+} 离子对 Eu^{2+} 发光具有明显的敏化作用: 在 Dy^{3+} 摩尔分数为 0.01%, 荧光粉的发光强度增加 39%; 当 Gd^{3+} 摩尔分数为 0.06%, 发光强度则增加 43%。 Dy^{3+} 或 Gd^{3+} 离子对 Eu^{2+} 发光的敏化作用是由离子之间的能量传递引起的。 Gd^{3+} 的能量传递方式是偶极-偶极相互作用, 而 Dy^{3+} 的能量传递是通过空穴陷阱实现的。

参 考 文 献

- Daniel A. Steigerwald, Jerome C. Bhat, Dave Collins *et al.*. Illumination with solid state lighting technology[J]. *J. IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, **8**(2): 310~320
- Yang Yi, Jin Shangzhong, Shen Changyu *et al.*. Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white-LED[J]. *Chinese J. Lumin.*, 2008, **29**(5): 800~804
杨翼, 金尚忠, 沈常宇等. 白光 LED 用碱土金属硅酸盐荧光粉的光谱性质[J]. *发光学报*, 2008, **29**(5): 800~804
- Narendran N., Maliyagoda N., Deng L. *et al.*. Characterizing LEDs for general illumination applications: Mixed-color and phosphor-based white sources[C]. *SPIE*, 2001, **4445**: 137~147
- S. Muthu, F. Schuurmans, M. Pashley. Red, green, and blue LEDs for white light illumination[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, **8**(2): 333~338
- D. Xiao, K. W. Kim, S. M. Bedair *et al.*. Design of white light-emitting diodes using InGaN/AlInGaN quantum-well structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, Feb. 2004, vol. **84**: 672~674
- Zheng Daishun, Qian Keyuan, Luo Yi. Fabrication and luminescence characteristics studies of the highpower white LEDs with low τ_c and high R_s [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2006, **17**(12): 1422~1426
郑代顺, 钱可元, 罗毅. 低色温高显色性大功率白光 LED 的制备及其发光特性研究[J]. *光电子 · 激光*, 2006, **17**(12): 1422~1426
- Li Huijuan, Shao Qiyue, Dong Yan *et al.*. The Thermal Quenching of YAG:Ce³⁺ Phosphors for White LED Application [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2008, **29**(6): 994~998
李慧娟, 邵越越, 董岩等. 白光 LED 用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的温猝灭性质[J]. *发光学报*, 2008, **29**(6): 994~998
- Park J. K., Kim C. H., Park S. H. *et al.*. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 1647~1649
- Zhang Kai, Liu Hezhou, Wu Yating *et al.*. Temperature dependence of luminescence and decay time of YAG:Ce nanophosphor[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, (05): 1054~1048
张凯, 刘河洲, 仵亚婷等. YAG:Ce 纳米荧光粉发光的温度依赖特性 [J]. *无机材料学报*, 2008, (05): 1054~1048
- Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With *et al.*. Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2-a}\text{N}_{2+2/3a}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): a promising class of novel LED conversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 3242~3248
- Liu Ruxi, Liu Yuheng. Introduction Of Oxynitride Phosphors For Light Emitting Diodes[M]. Taiwan: Quanhua Press, 2006, (3-1~3-24)
刘如熹, 刘宇桓. 发光二极管用氮氧化物介绍[M]. 台中: 全华图书, 2006, (3-1~3-24)

- 12 Henning A. Hoppe, Florian Stadler, Oliver Oeckler *et al.*. CaSi₂O₂N₂-A novel layer silicate[J]. *Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: 5540~5542
- 13 Juliane A. Kechele, Oliver Oeckler, Florian Stadler *et al.*. Structure elucidation of BaSi₂O₂N₂-A host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor-converted (pc)-LEDs [J]. *Solid State Sciences*, 2009, **11**(2): 537~543
- 14 Oliver Oeckler, Florian Stadler, Tobias Rosenthal *et al.*. Real structure of SrSi₂O₂N₂ [J]. *Solid State Sciences*, 2007, 205~212
- 15 H. Ryu, K. S. Bartwal. Exploration and optimization of Dy codoping in polycrystalline CaAl₂O₄:Eu[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **46**(1~2): 379~382
- 16 Wegh R. T., Donker H., Oskam K. D.. Visible quantum cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ through downconversion[J]. *Science*, 1999, **283**(29): 663~666
- 17 Jia Zhihong, Li Hong, Ye Zeren *et al.*. Gd³⁺ → Eu²⁺ Energy Transfer in BaLiF₃:Eu, Gd[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, **23**(3): 349~352
贾志宏,李 屹,叶泽人等. BaLiF₃:Eu, Gd 中 Gd³⁺→Eu²⁺ 的能量传递[J]. *高等学校化学学报*, 2002, **23**(3): 349~352
- 18 Abraham M. M., Finch C. B., Kolopus J. L. *et al.*. Electron paramagnetic resonance of several rare-earth impurities in the cubic perovskite KMgF₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 1971, **3**(9): 2855~2864