

Eu²⁺ / Dy³⁺ 共掺 SrSiO₃ 透明微晶玻璃的光学性质

崔志广¹ 叶仁广¹ 邓德刚¹ 赵士龙¹ 王焕平¹ 马红萍² 徐时清¹

(¹ 中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)
(² 浙江科技学院机械与汽车工程学院, 浙江 杭州 310012)

摘要 在还原气氛中采用高温熔融法制备了 Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺硅酸盐玻璃, 热处理后得到了 Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺透明 SrSiO₃ 微晶玻璃。测试了样品的激发光谱和发射光谱, 研究了不同 Eu²⁺-Dy³⁺ 物质的量比下微晶玻璃发光的变化并计算了对应的色坐标。研究发现, 样品发射光谱范围在 400~600 nm, 其中 400~550 nm(绿光)的宽发射谱来自 Eu²⁺ 的 5d→4f 跃迁, 而位于 483 nm(蓝光)和 575 nm(黄光)的尖峰则来自 Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 跃迁; 在紫外(UV)光(365 nm)激发下通过调控 Eu²⁺-Dy³⁺ 物质的量比可得到发白光的微晶玻璃, 当 Eu²⁺-Dy³⁺ 物质的量比为 1:8 时, Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺 SrSiO₃ 透明微晶玻璃所发白光最佳, 对应的色坐标(0.268, 0.356)位于 CIE 标准色坐标图的白光区域且最接近理想白光。结果表明, Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺 SrSiO₃ 透明微晶玻璃可作为一种潜在的白光发光二极管用基质材料。

关键词 材料; 微晶玻璃; Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺; SrSiO₃ 微晶; 光学性质; 白光发光二极管

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0216001

Optical Properties of Eu²⁺-Dy³⁺ Co-Doped SrSiO₃ Transparent Glass Ceramics

Cui Zhiguang¹ Ye Renguang¹ Deng Degang¹ Zhao Shilong¹

Wang Huanping¹ Ma Hongping² Xu Shiqing¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)
(² School of Mechanical and Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

Abstract Eu²⁺-Dy³⁺ co-doped silicates glass was prepared by high temperature melting under reducing atmosphere. And the Eu²⁺-Dy³⁺ co-doped SrSiO₃ transparent glass ceramics are obtained after heat treatment. The samples' excitation spectrum and emission spectrum are measured. The glass ceramics' luminescence properties with different amount of substance ratio of Eu²⁺-Dy³⁺ are studied, and the corresponding chromaticity coordinates are calculated. A broad emission band region in 400~550 nm(green light) due to the 5d→4f transitions of Eu²⁺ is observed, as well as several sharp emission peaks at 483 nm (blue light) and 575 nm (yellow light) due to the ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} transitions of Dy³⁺. The ultraviolet light-emitting diode (UV-LED) excitable glass ceramics emitting white light are obtained by controlling the amount of substance ratio of Eu²⁺-Dy³⁺. When the amount of substance ratio of Eu²⁺-Dy³⁺ is 1:8, the Eu²⁺-Dy³⁺ co-doped glass ceramics get the optimal white light emission and the corresponding chromaticity coordinate (0.268, 0.356) exactly falls into the white light area of the CIE-1931 chromaticity diagram. The results indicate that the Eu²⁺-Dy³⁺ co-doped SrSiO₃ transparent glass ceramics can be used as a potential matrix material for white light emitting diode.

Key words materials; glass ceramics; Eu²⁺-Dy³⁺ co-doped; SrSiO₃ nano-crystals; optical properties; white light emitting diode

OCIS codes 160.5690; 300.6280; 160.4760; 250.5230

收稿日期: 2011-08-23; 收到修改稿日期: 2011-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51072190, 11004177)和浙江省自然科学基金(Z4100030, Y1110139)资助课题。

作者简介: 崔志广(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: cuizhiguang@yahoo.com

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)

1 引言

相比于传统照明光源,白光发光二极管(LED)具有高效、节能、寿命长和环保等优点,因此在固态照明领域获得越来越多的关注^[1,2]。目前,荧光粉转换白光LED技术成为市场主流,商用的白光LED主要有蓝色的InGaN LED芯片和可被其激发的互补YAG:Ce³⁺黄色荧光粉组合而成,但是该方式产生的白光由于缺少红光部分而导致显色性不高。为了克服这一缺点,Nishida等^[3]提出了采用紫外(UV)-近紫外(NUV) InGaN LED芯片和三基色荧光粉组合实现白光LED器件的方案,目前已成为该领域国内外的研究热点之一。近年来,各国研究人员已开发了一系列白光LED用硅酸盐、氮化物和氮氧化物荧光粉,包括Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺^[4], Sr₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺^[5], Ca₂MgSi₂O₇:Ce³⁺, Tb³⁺^[6], Ca₃Al₆Si₂O₁₆:Ce³⁺, Tb³⁺^[7], Sr₂MgSiO₅:Eu²⁺^[8], M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M为Ca, Sr, Ba)^[9], MSi₂O₂N₂:Eu²⁺ (M为Ca, Sr, Ba)^[10], Li- α -SiAlON:Eu²⁺^[11]和Ca- α -SiAlON:Eu²⁺^[12]等。一般来说,可转换成白光的荧光粉都是嵌于环氧树脂中封装成白光LED的,通过这种方式获得的白光LED具有以下问题:1)环氧树脂和荧光粉之间折射率的不同将会导致大量的光散射从而降低发光效率;2)环氧树脂的低耐温性将会导致白光LED的老化和性能的下降^[13]。因此具有发光中心分立均匀、高耐温性、加工方便和成本低等优点的稀土离子掺杂玻璃和微晶玻璃是可用于白光LED的潜在基质材料。白光发光玻璃首先由Zhang等^[14]于1991年报道,最近几年成为研究热点^[15~21],且集中于三价稀土离子(Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺, Dy³⁺和Sm³⁺等)之间的双掺和三掺获得白光发光。另外, Tanabe等^[22]制备出可用于白光LED的微晶玻璃,包括蓝光激发的YAG:Ce³⁺微晶玻璃和UV光激发的Eu²⁺掺杂的碱土金属硅酸盐微晶玻璃^[22~24]。

Eu²⁺稀土离子掺杂的碱土金属硅酸盐发光材料被认为十分适用于白光LED,因为在UV-NUV光激发下其发射光谱是来自于4f⁶5d¹→4f⁷跃迁的一个宽谱且随着基质的不同呈现出覆盖整个可见光区域波段的发光^[25],而Dy³⁺离子在可见光范围有两个主发射带,分别是起源于⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}的蓝光和⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}的黄光,因此通过调控Eu²⁺-Dy³⁺的物质的量比以控制Eu²⁺-Dy³⁺发光的相对强度可得到白光发射。本文制备出一种新型Eu²⁺-Dy³⁺共掺白光透明微晶玻璃,并对其结构及发光特性进行了系统研究。

2 实验

基质玻璃物质的量组成为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{SrCO}_3):n(\text{Eu}_2\text{O}_3):n(x\text{Dy}_2\text{O}_3)=60\%:40\%:0.01\%: x\%$,其中 $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$,样品制备所需原料SiO₂, SrCO₃, Eu₂O₃和Dy₂O₃均为分析纯。按玻璃组分称取混合料30 g,在玛瑙研钵中混合搅拌均匀,放入刚玉坩埚中,然后将装有原料的刚玉坩埚放入另一个大一号的装有石墨的刚玉坩埚中以增强还原效果,在还原气氛(N₂和H₂的体积分数分别为95%和5%)下于1550℃的高温还原电炉中加热1 h,将融熔液倒入预热的不锈钢板上,成型后移入马弗炉中退火,从700℃降至室温,退火速度为10℃/min。所得玻璃样品为绿色。玻璃样品在1030℃下再经2 h的热处理制备成透明的微晶玻璃,颜色为浅绿色。用于光学测量的玻璃和微晶玻璃均两面研磨、抛光,加工成15 mm×10 mm×3 mm的样品。

差热分析(DSC)测试采用德国Netzsch公司的DTA404PC,温度范围为室温至1200℃,升温速度为10℃/min。X射线衍射(XRD)测试采用美国热电公司的X'TRA粉末衍射仪,主要参数为:Cu靶K α 线,扫描速率为4(°)/min。透射电镜(TEM)测试采用荷兰飞利浦公司的Philips-FEI-Tecnaig2F30。荧光光谱和激发光谱采用法国Jobin-Yvon公司的FL3-211-P型荧光光谱仪测试。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 差热分析

图1为 $x=0.08$ 的玻璃(G4)的DSC图。从图中可知,玻璃转变温度 T_g 、析晶开始温度 T_x 和析晶峰

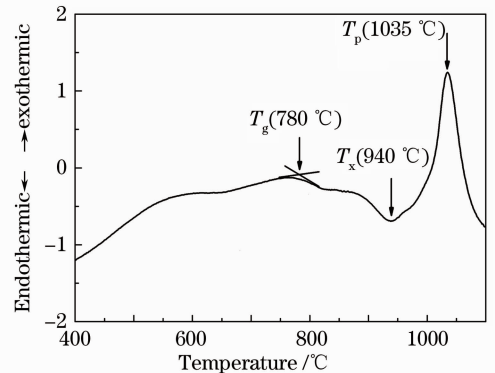


图1 Eu²⁺-Dy³⁺共掺60SiO₂-40SrCO₃玻璃的DSC图谱
Fig. 1 DSC curve of the Eu²⁺-Dy³⁺ co-doped 60SiO₂-40SrCO₃ glass

温度 T_p 分别为 $780\text{ }^\circ\text{C}$, $940\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1035\text{ }^\circ\text{C}$ 。经过多次实验,为了得到高发光效率的透明微晶玻璃,选择将原始玻璃 $G0(x=0)$, $G1(x=0.02)$, $G2(x=0.04)$, $G3(x=0.06)$, $G4(x=0.08)$ 和 $G5(x=0.1)$ 在 $1030\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h,并分别命名为 $GC0$, $GC1$, $GC2$, $GC3$, $GC4$ 和 $GC5$ 。

3.2 晶相结构分析

为了测定玻璃晶化后所得的微晶玻璃的晶相,进行了 XRD 测试。图 2(a)为原始玻璃($G4$)和热处理后微晶玻璃($GC4$)的 XRD 图。热处理前,在原始玻璃中没有看到明显的衍射峰,说明此时为非晶态;而热处理后,可以清晰地看到在微晶玻璃中有明显的衍射峰,并且这些衍射峰和 SrSiO_3 纳米晶粒的

(JCPDS No. 36-0018)相吻合,晶体为单斜晶系,归属 $C_2(5)$ 空间点群。根据 XRD 图中衍射峰的半峰全宽(FWHM),利用谢乐公式可估计微晶玻璃中晶粒的平均尺寸:

$$D = K\lambda / (B\cos\theta), \quad (1)$$

式中 D 为晶粒大小, K 为衍射峰形 Scherrer 常数,取为 0.89, λ 为 X 射线的波长(铜靶, $\lambda = 0.154056\text{ nm}$), B 为衍射峰的 FWHM,单位为 rad, θ 为布拉格衍射角(对应衍射峰位置的 θ 角)。计算得到的微晶玻璃($GC5$)的晶粒平均尺寸约为 30 nm 。图 2(b)为微晶玻璃 $GC4$ 的 TEM 图片,从图中可以看出 SrSiO_3 纳米晶粒形状规则,粒径在 $25\sim 35\text{ nm}$ 范围内变化,这与通过 XRD 图谱估算的结果基本一致。

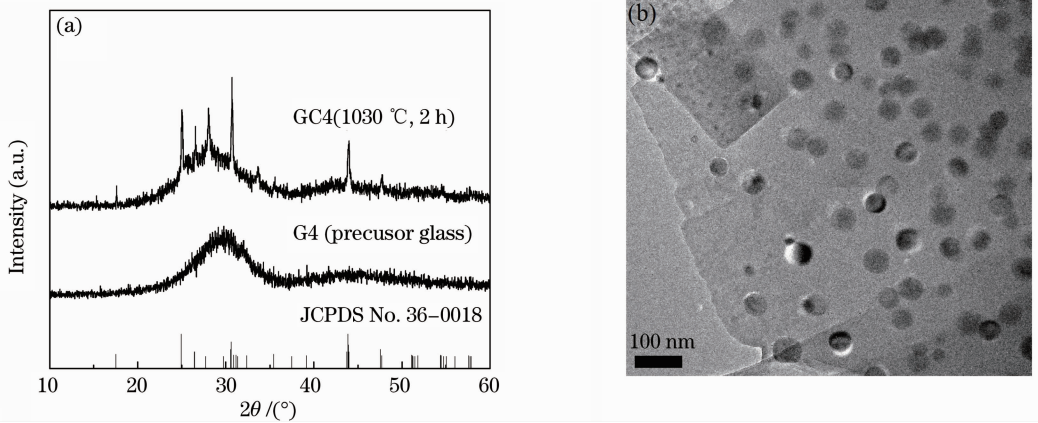


图 2 (a) $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 共掺 $60\text{SiO}_2-40\text{SrCO}_3$ 玻璃和微晶玻璃的 XRD 图;(b)微晶玻璃 $GC4$ 的 TEM 照片

Fig. 2 (a) XRD patterns of the $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ co-doped $60\text{SiO}_2-40\text{SrCO}_3$ glass and glass ceramics;

(b) TEM image of glass ceramic $GC4$

3.3 激发光谱和发射光谱分析

图 3 是玻璃 $G4$ 和微晶玻璃 $GC4$ 的激发光谱和发射光谱,其中激发光谱分别监控了来自 Eu^{2+} 的 505 nm 发光中心和来自 Dy^{3+} 的 574 nm 发光中心,发射光谱所用激发波长为 365 nm 。从图 3(a)中可以看到 Eu^{2+} 的激发光谱覆盖 $300\sim 440\text{ nm}$ 的 UV-NUV 区域,其峰值波长位于 365 nm ,该激发宽谱对应于 Eu^{2+} 的 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ 电子能级跃迁;而 Dy^{3+} 的激发光谱则是一多峰宽谱,主峰为 $323, 349, 363, 390$ 和 423 nm ,分别对应于 Dy^{3+} 的 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4K_{15/2}$, $^4M_{15/2} + ^6P_{7/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4M_{21/2} + ^4I_{13/2} + ^4K_{17/2} + ^4F_{7/2}$ 和 $^4G_{11/2}$ 电子能级跃迁^[26]。因此,对于 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺的微晶玻璃可以有多个不同的激发波长,通过改变激发波长可以调控 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的发光强度,从而得到不同颜色的发光。图 3(b)中发光中心位于 505 nm 的宽谱是来自 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁^[27],而两个峰值为 483 nm 和 574 nm 的尖峰则分别是来自

Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁,而且 Eu^{3+} 的特征发射没有出现,说明 Eu^{3+} 已基本全部还原成 Eu^{2+} 。另外从图 3(b)中还可以看出微晶玻璃的发光强度要远远大于玻璃的,这是因为微晶玻璃中生成了具有较低声子能量的 SrSiO_3 纳米晶粒^[28]。由于稀土离子掺杂玻璃和微晶玻璃的发光强度受到其多声子弛豫率的影响,而多声子弛豫率由基质中的声子能量所决定,声子能量越低,激发能级的寿命越长量子效率越高,最后发光强度就越强^[29]。另外, SrSiO_3 纳米晶粒中 Sr^{2+} 是八配位,而八配位的 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的离子半径 (0.139 nm 和 0.1167 nm) 与 Sr^{2+} 的离子半径 (0.14 nm) 很接近^[30,31], Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 很容易取代 Sr^{2+} 进入 SrSiO_3 纳米晶粒。因此微晶玻璃中具有低声子能量的 SrSiO_3 纳米晶粒的出现以及 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 离子进入 SrSiO_3 纳米晶粒导致了微晶玻璃中发光强度的增强。

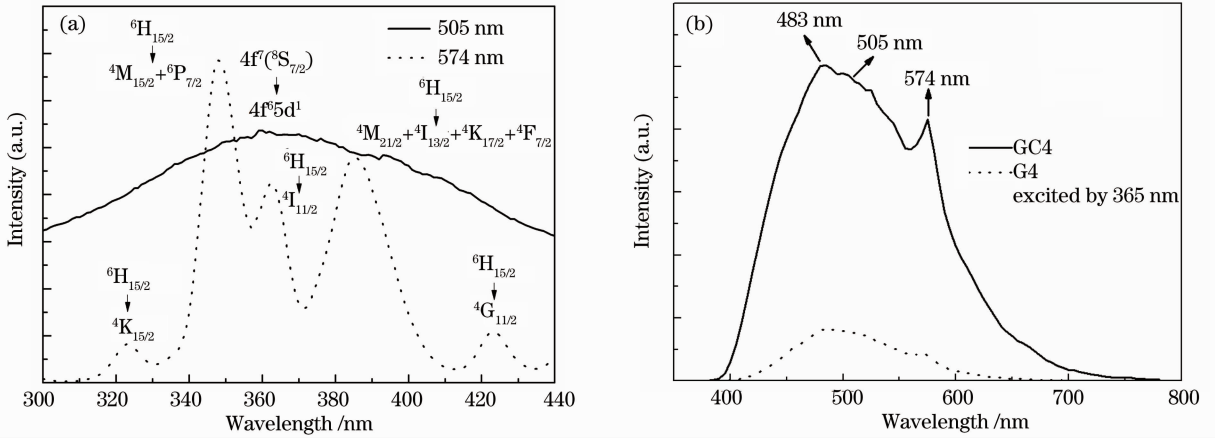


图 3 (a)微晶玻璃 GC4 的激发光谱,分别监控来自 Eu²⁺ 的 505 nm 发光中心和来自 Dy³⁺ 的 574 nm 发光中心;
(b)365 nm 激发下玻璃 G4 和微晶玻璃 GC4 的发射光谱

Fig. 3 (a) Excitation spectra of GC4 sample monitor luminescent center of the 505 nm emission of Eu²⁺ and the 574 nm emission of Dy³⁺; (b) emission spectra of glass G4 and glass ceramics GC4 under 365 nm excitation

图 4 是 GC0,GC1,GC2,GC3,GC4 和 GC5 的发射光谱,随着 Dy₂O₃ 摩尔分数的增加,Eu²⁺ 和 Dy³⁺ 的发光强度先增强后减弱,当 Dy₂O₃ 的物质的量为 0.08 时,此时微晶玻璃 GC4 中 Eu²⁺ 和 Dy³⁺ 的发光强度最大,这个现象可用 Dy³⁺ 本身的物质的量猝灭和 Dy³⁺ 到 Eu²⁺ 的能量传递来解释。在稀土发光材料中,随着掺入稀土离子物质的量的变大,离子之间的多极矩相互作用增强,自吸收增多,相应的发光强度就会下降,即物质的量猝灭。自吸收产生的条件是激活离子的发射光谱和激发光谱有交叉重叠,而本文中 Dy³⁺ 的发射光谱和激发光谱没有交叉,因此随着 Dy₂O₃ 的掺杂物质的量不断增大,Dy³⁺ 之间的多极矩相互作用增强,相应地造成了 Dy³⁺ 发光强度的减弱^[32]。另外,在一些 Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺杂荧光材料中 Dy³⁺ 对于 Eu²⁺ 的发光具有敏化作用,Dy³⁺ 和 Eu²⁺ 之间可发生共振传递,辐射寿命较长的敏化离子与荧光寿命较短的激活离子间可通过交叉弛豫过程传递能量,该过程要求敏化离子和激活离子有相同的位置和匹配的能级对,而 Dy³⁺ 的最低激发态能级 ⁴F_{9/2} (约为 20965 cm⁻¹) 与 Eu²⁺ 的最低激发态能级 ⁴f⁶5d¹ (约为 19801 cm⁻¹) 匹配较好。图 5 是 SrSiO₃ 微晶玻璃中 Eu²⁺ 和 Dy³⁺ 的简化能级图及可能的能量传递机制,可见当 Dy³⁺ 离子被 365 nm 的 UV 光激发到 ⁴I_{11/2} 能级时,通过无辐射跃迁(NR)先后弛豫至 ⁴M_{21/2}+⁴I_{13/2}+⁴K_{17/2}+⁴F_{7/2} (约为 25641 cm⁻¹),⁴G_{11/2} (约为 23474 cm⁻¹),⁴I_{15/2} (约为 22221 cm⁻¹) 和 ⁴F_{9/2} (约为 20965 cm⁻¹) 能级,这些能级到基态能级 ⁶H_{15/2} 的跃迁可以被临近的 Eu²⁺ 离子吸收。因此,Dy³⁺ 和

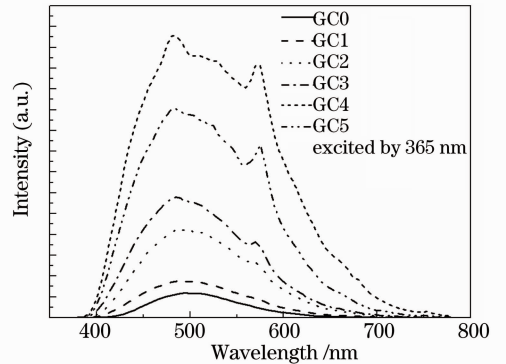


图 4 365 nm 激发下微晶玻璃 GC0,GC1,GC2,GC3,GC4 和 GC5 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of GC0,GC1,GC2,GC3,GC4 and GC5 under 365 nm excitation

Eu²⁺ 之间可通过交叉弛豫过程发生 Dy³⁺ → Eu²⁺ 无辐射能量传递,随着 Dy³⁺ 发光强度的变化,Eu²⁺ 的发光强度也发生了相应的变化^[33,34]。

3.4 色坐标

图 6 是微晶玻璃 GC0,GC1,GC2,GC3,GC4 和 GC5 的色坐标图。根据它们的发射光谱计算得到的色坐标分别为 GC0(0.226,0.393),GC1(0.236,0.358),GC2(0.247,0.364),GC3(0.243,0.347),GC4(0.268,0.356) 和 GC5(0.253,0.365),从图中可以看出这些色坐标都位于 CIE 标准色坐标图的白光区域,其中 GC4 最接近理想白光。通过调节 Eu²⁺-Dy³⁺ 摩尔分数比可以得到不同颜色的发光,而当 Eu₂O₃ 的摩尔分数为 0.01,Dy₂O₃ 的摩尔分数为 0.08 时,Eu²⁺-Dy³⁺ 共掺 SrSiO₃ 微晶玻璃所发白光最佳。

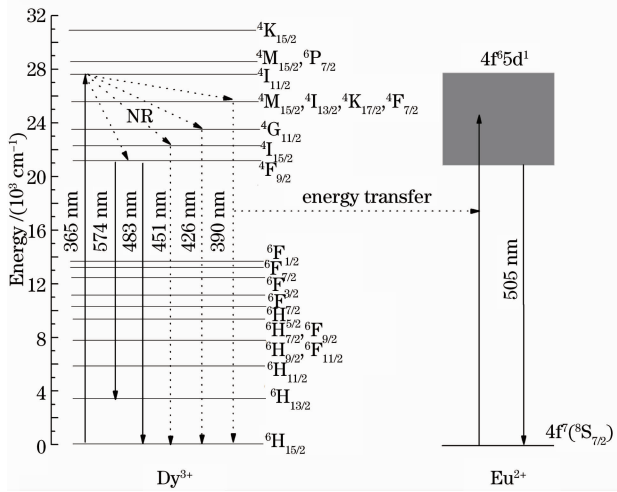


图 5 SrSiO_3 微晶玻璃中 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的简化能级图和可能的能量传递机制

Fig. 5 Simplified energy level diagram and a probable energy transfer mechanism of Eu^{2+} and Dy^{3+} in SrSiO_3 glass ceramics

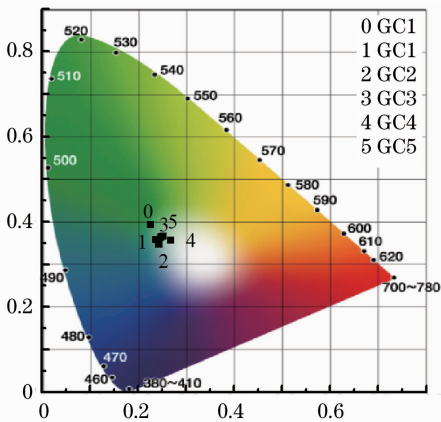


图 6 微晶玻璃 GC0, GC1, GC2, GC3, GC4 和 GC5 的 CIE 色坐标

Fig. 6 CIE chromaticity coordinates of GC0, GC1, GC2, GC3, GC4 and GC5

4 结 论

在还原气氛中采用高温熔融法制备了 $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 共掺硅酸盐玻璃, 热处理后得到了 $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 共掺 SrSiO_3 微晶玻璃。微晶玻璃的发光明显强于玻璃的, 这可以归因于微晶玻璃中出现了低声子能量的 SrSiO_3 纳米晶粒和 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 进入了 SrSiO_3 纳米晶粒。此外, 通过固定 Eu_2O_3 的物质的量, 改变 Dy_2O_3 的物质的量, 调节 $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 的物质的量比可引起微晶玻璃中 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 相对发光强度的变化, 当 $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 物质的量比为 1:8 时, 其中 Eu_2O_3 的物质的量为 0.01 mol,

Dy_2O_3 的物质的量为 0.08, $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 共掺 SrSiO_3 透明微晶玻璃所发白光最佳, 对应的色坐标(0.268, 0.356)接近 CIE 标准色坐标图的理想白光。因此, $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 共掺 SrSiO_3 透明微晶玻璃有望用作为白光 LED 基质材料。

参 考 文 献

- 1 S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64** (13): 1687~1689
- 2 E. F. Schubert, J. K. Kim. Solid-state light sources getting smart[J]. *Science*, 2005, **308**(5276): 1274~1278
- 3 T. Nishida, T. Ban, N. Kobayashi. High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(22): 3817~3819
- 4 J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi *et al.*. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15): 2931~2933
- 5 J. S. Kim, P. E. Jeon, Y. H. Park *et al.*. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17): 3696~3698
- 6 Ma Hongping. Optical properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors prepared by a Sol-Gel method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s2): 1~5
- 7 Hua Youjie, Ju Haidong, Su Xingyu *et al.*. Optical properties of $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors prepared by sol-gel method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s2): 54~58
- 8 Sun Xiaoyuan, Zhang Jiahua, Zhang Xia *et al.*. A single white phosphor suitable for near ultraviolet excitation applied to new generation white LED lighting[J]. *Chin. J. Lumines.*, 2005, **26** (3): 404~406
- 9 Y. Li, J. Vansteen, J. Vankrevel *et al.*. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors[J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, **417**(1-2): 273~279
- 10 Y. Q. Li, C. A. Delsing, G. de With *et al.*. Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2-\delta}\text{N}_{2+2/3\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba): a promising class of novel LED conversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(12): 3242~3248
- 11 R. J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo *et al.*. Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(10): 1104~1106
- 12 R. J. Xie, H. Naoto, S. Ken *et al.*. Eu^{2+} -doped $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}$: a yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(26): 5404~5406
- 13 A. Engel, M. Letz, T. Zachau *et al.*. Reference-based optical characterization of glass-ceramic converter for high-power white LEDs[C]. *SPIE*, 2007, **6486**: 64860Y
- 14 J. C. Zhang, C. Parent, G. Flem *et al.*. White light emitting

- glasses[J]. *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**(1): 17~29
- 15 C. Zhu, Y. Yang, X. Liang *et al.*. Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED[J]. *J. Luminesc.*, 2006, **126**(2): 707~710
- 16 X. Liang, Y. Yang, C. Zhu *et al.*. Luminescence properties of Tb³⁺-Sm³⁺ codoped glasses for white light emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(9): 091104
- 17 Zhu Chaofeng, Yang Yunxia, Liang Xiaoluan *et al.*. Photoluminescence properties of rare earth ion-doped borosilicate glasses for white led applications [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(10): 1401~1405
- 朱超峰, 杨云霞, 梁晓峦 等. 白光 LED 用稀土离子掺杂硼硅酸盐玻璃的发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, **35**(10): 1401~1405
- 18 Yu Xiaobo, Wang Naiqin, Zhao Xin *et al.*. Upconversion white lighting in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped bismuth tellurite glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1926~1930
- 于晓波, 王乃芹, 赵 昕 等. Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ 掺杂铋碲酸盐玻璃上转换白光[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1926~1930
- 19 Li Chenxia, Xu Shiqing, Ye Renguang *et al.*. Optical properties of Eu²⁺/Eu³⁺ doped SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂CO₃ glass-ceramic[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1084~1087
- 李晨霞, 徐时清, 叶仁广 等. Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂的微晶玻璃发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1084~1087
- 20 Ye Renguang, Xu Shiqing, Hua Youjie *et al.*. Optical properties of Eu²⁺/Sm³⁺ co-doped silicate glass[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1878~1882
- 叶仁广, 徐时清, 华有杰 等. Eu²⁺/Sm³⁺ 掺杂硅酸盐玻璃发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1878~1882
- 21 Ye Renguang, Cui Zhiguang, Deng Degang *et al.*. Spectroscopic properties of Ti⁴⁺-doped transparent aluminosilicate glass ceramic[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s2): 21~24
- 叶仁广, 崔志广, 邓德刚 等. Ti⁴⁺ 掺杂透明铝硅酸盐微晶玻璃的光谱性质研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(s2): 21~24
- 22 S. Tanabe, S. Fujita, A. Sakamoto *et al.*. Glass ceramics for solid state lighting[J]. *Ceram. Trans.*, 2006, **173**: 19~25
- 23 S. Nishiura, S. Tanabe. Preparation and optical properties of Eu²⁺ and Sm³⁺ co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation[J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2008, **116**(10): 1096~1099
- 24 T. Nakanishi, S. Tanabe. Preparation and luminescent properties of Eu²⁺-activated glass ceramic phosphor precipitated with β-Ca₂SiO₄ and Ca₃Si₂O₇[J]. *Phys. Status. Solidi. (a)*, 2009, **206**(5): 919~922
- 25 A. Diaz, D. A. Keszler. Red, green, and blue Eu²⁺ luminescence in solid-state borates: a structure-property relationship[J]. *Mater. Res. Bull.*, 1996, **31**(2): 147~151
- 26 F. P. Yu, D. R. Yuan, L. M. Kong *et al.*. Fluorescence properties of Dy³⁺ doped La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ nanocrystals[J]. *Nanotechnol.*, 2008, **19**(4): 045705
- 27 K. I. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa *et al.*. High-pressure synthesis, crystal structures, and luminescence properties of europium(II) metasilicate and europium(II)-activated calcium and strontium metasilicates [J]. *Inorg. Chem.*, 1982, **21**(4): 1512~1519
- 28 M. Rozanski, K. Wisniewski, J. Szatkowski *et al.*. Effect of thermal treatment on excited state spectroscopy of oxyfluoride borosilicate glass activated by Pr³⁺ ions[J]. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(3): 548~553
- 29 Q. Luo, X. P. Fan, X. S. Qiao *et al.*. Eu²⁺ doped glass ceramics containing BaF₂ nanocrystals as a potential blue phosphor for UV-LED[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(4): 942~944
- 30 K. I. Machida, G. Y. Adachi, J. Shiokawa *et al.*. Structure and high-pressure polymorphism of strontium metasilicate [J]. *Acta Crystallogr B*, 1982, **38**(2): 386~389
- 31 R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Crystallogr A*, 1976, **32**(5): 751~767
- 32 Yang Zhiping, Guo Zhi, Zhu Shengchao *et al.*. Effect of Eu³⁺ molar ratio on the spectra of Y₂O₂S:Eu³⁺, Mg²⁺ and Ti⁴⁺ red phosphor[J]. *Spectrosc. & Spectral Anal.*, 2004, **24**(12): 1506~1510
- 杨志平, 郭 智, 朱胜超 等. Eu³⁺ 摩尔浓度对 Y₂O₂S:Eu³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ 红色长余辉材料光谱的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(12): 1506~1510
- 33 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang *et al.*. Luminescence properties of CaSi₂N₂O₂:u²⁺ phosphors codoped with Dy³⁺ or Gd³⁺[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 844~848
- 苏醒宇, 鞠海东, 叶仁广 等. Eu²⁺, Dy³⁺ (Gd³⁺) 共掺杂 CaSi₂N₂O₂ 荧光粉发光性质[J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 844~848
- 34 Shen Chao, Shao Qiyue, Han Xuelin *et al.*. Luminescent properties of Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor for White LED[J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2010, **31**(1): 44~48
- 沈 超, 邵起越, 韩学林 等. 白光 LED 用 Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺, Dy³⁺ 发光粉的发光性能[J]. *发光学报*, 2010, **31**(1): 44~48

栏目编辑:韩 峰