

Ce/Tb/Mn 共掺杂 ZnO-SrO-P₂O₅ 玻璃陶瓷的制备与白光发射调控

王家鑫¹, 陈国华¹, 李旭琼², 何志毅², 袁昌来¹, 杨会娟¹, 杨 云¹

- (1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004;
2. 桂林电子科技大学 信息与通讯学院, 桂林 541004)

摘 要: 以磷酸二氢铵、氧化锌、碳酸锶、六水硝酸铈、七氧化四铋和碳酸锰为原料, 用熔融-可控析晶法制备了 Ce/Tb/Mn 共掺的 ZnO-SrO-P₂O₅ 体系发光玻璃陶瓷材料。采用 X 射线衍射仪、荧光分光光度计和国际照明委员会(CIE)色度图对其相的组成、光谱学和发光特性进行研究。结果表明: 经(500 °C, 2 h)+(570 °C, 2 h)热处理后样品主晶相为 SrZnP₂O₇。在波长 358 nm 的紫外光激发下, 在 Ce/Tb/Mn 共掺杂玻璃陶瓷的发射光谱中同时观测到了蓝光、绿光和红橙光的发射带, 这些发射带的混合实现了白光的全色发射显示。此外, Ce/Tb/Mn 三元共掺杂玻璃陶瓷的发光颜色随着 Mn²⁺ 含量的增加从蓝白光逐渐过渡到白光, 实现了发光颜色的调控。制备的玻璃陶瓷材料有望用于白光发光二极管和其他光学仪器。

关键词: 玻璃陶瓷; 磷酸盐; 白光发光二极管; 光致发光

中图分类号: TQ171.1; O644

文献标志码: A

Preparation and white light emission regulation of Ce/Tb/Mn co-doped ZnO-SrO-P₂O₅ glass-ceramics

WANG Jia-xin¹, CHEN Guo-hua¹, LI Xu-qiong², HE Zhi-yi², YUAN Chang-lai¹, YANG Hui-juan¹, YANG Yun¹

- (1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, School of Materials Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. School of Information and Communication, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Ce/Tb/Mn co-doped ZnO-SrO-P₂O₅ system luminescent glass-ceramic materials were prepared by melting and controlled crystallization method using NH₄H₂PO₄, ZnO, SrCO₃, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Tb₄O₇ and MnCO₃ as raw materials. The phase composition, spectroscopic characterizations and luminescence properties of the glass-ceramics were investigated by X-ray diffraction diffractometer (XRD), fluorescent spectrometer and International Commission on Illumination (CIE) chromaticity diagram. The results show that the main crystalline phases are SrZnP₂O₇ for all samples subjected to heat treatment of (500 °C, 2 h)+(570 °C, 2 h). Blue, green, and reddish orange emission bands are observed in the photoluminescent spectra of Ce/Tb/Mn co-doped glass-ceramics excited by ultraviolet light with wavelength of 358 nm, and the combination of these three emitting bands allows the realization of white light emitting. Moreover, luminescent color gradually from blue white to white emission is observed in the photoluminescent spectra of Ce/Tb/Mn co-doped glass-ceramics with increasing concentration of Mn²⁺, which indicates that the tunable luminescent color can be achieved. The as-prepared glass-ceramic materials are promising to be applied to white light-emitting diodes and other optical devices.

Key words: glass-ceramics; phosphate; white light emitting diode; photoluminescence

白光发光二极管(WLED)具有亮度高、体积小、响应时间快、能耗低、寿命长、环境友好等优点,被公认是在将来最有希望取代白炽灯和荧光灯的新一代固体照明光源^[1]。最常见的白光 LED 是由发蓝光(波长约为 460 nm)的 GaN 芯片与发黄光的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉配合组装而成。不过,由于封装荧光粉时需要环氧树脂和发射光谱中缺少红光区域的光谱,使得该类白光 LED 存在热稳定性差、显色指数不高和发光性能不稳定等难以解决的问题,而且其制造工艺复杂和成本较高^[2]。因此,有必要开发一种新的发光材料来解决上述问题。稀土掺杂玻璃陶瓷具有发光效率高、热稳定性极佳、工艺简单和成形容易、成本低等优点,被认为是一种新型的 WLED 用发光材料^[3]。

近年来,稀土离子掺杂的玻璃和玻璃陶瓷材料已应用于闪烁体^[4]和 WLED 等领域^[5-11]。YE 等^[12]报道了一种在还原气氛下制成的 Eu²⁺/Mn²⁺共掺的新型 WLED 透明玻璃陶瓷材料。LIN 等^[13]研究了应用于白光发射的 Tb³⁺/Sm³⁺共掺的氟氧化物铝硅酸盐玻璃和玻璃陶瓷的全色发光。MARTINEZ-MARTINEZ 等^[14]报道了 Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺共掺杂的 Zn(PO₃)₂ 发光玻璃,该玻璃在波长为 254 nm 的紫外光激发下能发射白光,但色坐标($x=0.420$, $y=0.423$)偏离标准白光色坐标($x=0.331$, $y=0.331$)较大。SONG 等^[15]报道了在紫外光激发下, Tm³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺共掺杂的 80P₂O₅-15Li₂O-5Sb₂O₃ 玻璃陶瓷能够实现白光发射。李盼来等^[16]的研究发现 SrZnP₂O₇ 是很好的白光 LED 用基质材料。因此,玻璃中析出 SrZnP₂O₇ 晶体将会提高玻璃陶瓷的发光强度。目前,有关在紫外光激发下实现白光发射的 Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺共掺杂的 ZnO-SrO-P₂O₅ 体系玻璃陶瓷方面的文献报道较少。为此,本文作者采用熔融-可控析晶法制备 Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺三元共掺杂的 ZnO-SrO-P₂O₅ 玻璃陶瓷材料,以期获得应用于紫外光

芯片激发的白光发光二极管及其他光学器件。重点研究玻璃陶瓷材料的相组成、离子种类和掺杂量对材料发光性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

表 1 所列为发光玻璃的化学组成。所用主要原料及试剂为国药集团化学试剂有限公司生产的纯度为 99.5%的氧化锌(ZnO)、碳酸锶(SrCO₃)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)和纯度为 99.99%的六水硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、氧化铽(Tb₄O₇)和碳酸锰(MnCO₃)。采用高温熔融冷却法制备基础玻璃,其实验流程如下:按配方准确称量原料,混合研磨均匀得到配合料,再将配合料置于带盖的刚玉坩埚中。随后将坩埚置于程控的电炉中于 1250 ℃保温 2 h。由于坩埚加盖,原料熔化过程中会释放出 H₂、CO 和 NO 等还原气体,因此,可保证 Mn 处于 Mn²⁺状态,而 Ce 和 Tb 离子对气氛不敏感,一般处于+3 价。将已熔化的透明无气泡玻璃液倾倒在已经预热的铜制模具中成形,随后将已经固化的玻璃样品迅速送入马弗炉在 480 ℃退火 120 min 后随炉冷却至室温。将经退火的玻璃切割成尺寸约 10 mm×10 mm×1.5 mm 的正方形,然后置于电炉中采用两步法进行热处理制得玻璃陶瓷。其中,核化温度为 500 ℃,晶化温度为 570 ℃,保温时间均为 2 h。

1.2 样品性能表征

采用德国耐驰公司生产的 STA449F3-Jupiter 型热分析仪测定玻璃样品的晶化过程,以确定热处理制度。测试温度范围为 50~700 ℃,用 α -Al₂O₃ 做参比物,升温速度为 10 ℃/min。采用德国 Brucker 公司生产的

表 1 发光玻璃的化学组成

Table 1 Compositions of luminescent glasses

Glass No.	Mole fraction/%					
	ZnO	SrO	P ₂ O ₅	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	MnO
A	42	21	37	0.2	0	0
B	42	21	37	0	1	0
C	42	21	37	0	0	2.5
D	42	21	37	0.2	1	1.5
E	42	21	37	0.2	1	2.5
F	42	21	37	0.2	1	3
G	42	21	37	0.2	1	3.5
H	42	21	37	0.2	1	4

D8Advance 型 X 射线衍射仪(Cu K_{α} 辐射线, $\lambda=0.1541$ nm)对样品进行物相分析。采用法国公司生产的 Jobin-Yvon Frolog-3 型 荧光分光光度计测试玻璃陶瓷样品的光致发光性能。测试发射光谱时使用波长扫描模式, 固定激发波长, 扫描其发射范围; 测试激发光谱时, 固定发射波长, 扫描其激发范围。CIE(国际发光照明委员会)色度坐标(x , y)由软件根据发射光谱计算得到。

2 结果与讨论

2.1 玻璃的晶化

图 1 所示为典型玻璃 E 的差热分析(DTA)曲线。由图 1 可知, 曲线上出现 2 个典型的吸热峰和放热峰。玻璃转变温度、玻璃析晶起始温度和玻璃晶化温度分别为 500、570 和 610 $^{\circ}\text{C}$ 。为了尽可能获得细小晶粒的玻璃陶瓷, 玻璃的核化温度和晶化温度分别设定为 500 和 570 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 2 h。图 2 所示为玻璃 E 和玻璃陶瓷 D~H 的 XRD 谱。从图 2 中可看出, 玻璃 E 呈典型的非晶态(其他组成玻璃的 XRD 谱与玻璃 E 的相同, 未给出)。经热处理后的所有玻璃陶瓷样品均析出了主晶相 SrZnP_2O_7 (JCPDS: 49-1026)和少量的次晶相 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS: 49-1240)。可见, 掺杂 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 离子对析出的晶体种类没有影响, 这表明它们可能进入了晶体的晶格位置形成固溶体或溶解于玻璃基质中。已知 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径相近 ($R_{\text{Mn}^{2+}}=0.67 \text{ \AA}$, $R_{\text{Zn}^{2+}}=0.6 \text{ \AA}$), Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Sr^{2+} 离子的半径相近 ($R_{\text{Ce}^{3+}}=1.304 \text{ \AA}$, $R_{\text{Tb}^{3+}}=0.923 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sr}^{2+}}=1.16 \text{ \AA}$)^[17], 因此, Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 可能分别替代 Zn、Sr 和 Sr 的位置而进入晶格形成固溶体。从图 2 中还可看出, 随着 Mn^{2+} 含量的增加, 玻璃陶瓷样品的衍射

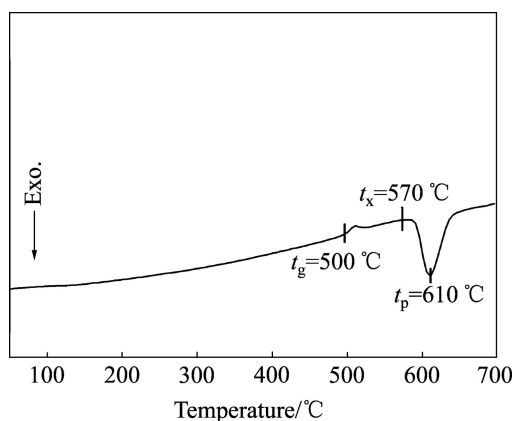


图 1 加热速率为 10 K/min 时基础玻璃 E 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of base glass E at heating rate of 10 K/min

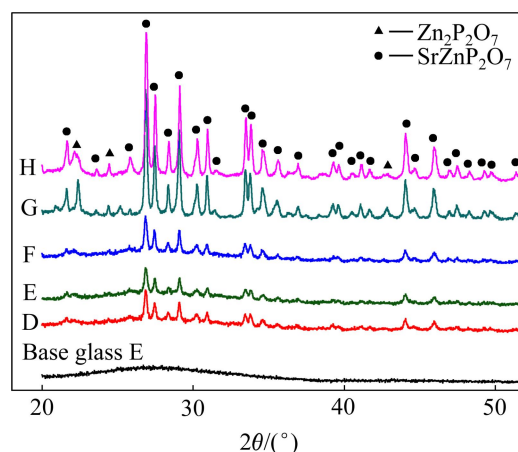


图 2 基础玻璃 E 和玻璃陶瓷样品 D~H 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of base glass E and glass-ceramic samples D~H

峰逐渐增强, 这表明添加 Mn 能促进磷酸盐晶体的析出, 其原因有待进一步研究。

2.2 单掺发光玻璃陶瓷的光致发光行为

图 3 所示为发光玻璃陶瓷样品 A、B 和 C 相应的激发光谱, 其监测发射波长分别是 444、544 和 684 nm。玻璃陶瓷样品 A 的激发峰位于 370 nm 左右, 表现为一个宽峰, 它来自于结构中 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 电子跃迁形成的宽激发带。玻璃陶瓷样品 B 的激发谱中包含了在 340、350、369、377 和 484 nm 的 5 个峰, 它们分别对应于 Tb^{3+} 离子从基态 F 到激发态 D 和其他

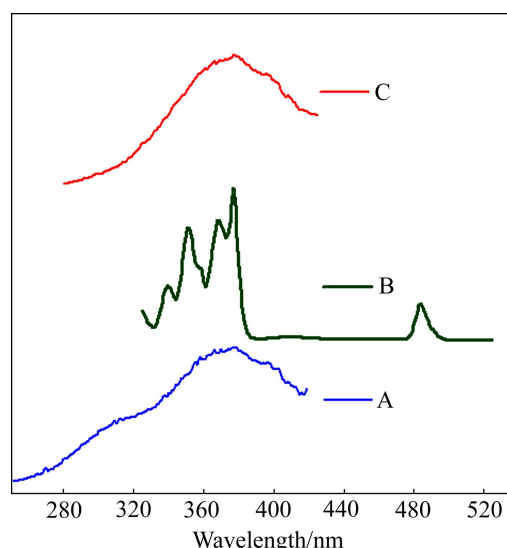


图 3 发光玻璃陶瓷样品 A、B 和 C 分别在 444、544 和 684 nm 下的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of glass-ceramics A, B and C monitored at 444, 544 and 684 nm, respectively

更高的 4f-4f 激发能级的电子跃迁^[18]。玻璃陶瓷样品 C 的激发谱为一较宽的激发带, 激发峰位于 380 nm 处, 这归因于 Mn²⁺中 ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ 的电子跃迁^[19]。基于激发光谱的分析, 选择激发波长为 358 nm 来共同激发玻璃陶瓷样品是合适的。

图 4 所示为发光玻璃陶瓷样品 A、B 和 C 在波长为 358 nm 的紫外光激发下的发射光谱。从图 4 中可以看出, 发光玻璃陶瓷样品 A 在 358 nm 激发下的发射光谱表现为在 440 nm 附近的一个较宽的发射峰, 这对应于 Ce³⁺的 5d $\rightarrow$ 4f 的蓝光发射带^[19]。当用 358 nm 激发时, 玻璃陶瓷样品 B 的发射光谱对应于从 Tb³⁺的 5D_3 能级(蓝光)和 5D_4 能级(绿光)到基态的电子跃迁。位于 415 和 438 nm 处的发射带峰与 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J (J=4, 5)$ 的电子跃迁有关, 而位于 490、544、590 和 622 nm 处的发射谱线分别是由 Tb³⁺的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J (J=3, 4, 5, 6)$ 的电子跃迁引起的^[13]。玻璃陶瓷样品 C 在 358 nm 激发时的发射光谱在蓝光区(440 nm 处)出现一个较宽的发射峰, 而在红橙光区出现 3 个主要的荧光发射峰(590、658 和 685 nm), 这些发射峰主要起源于 Mn²⁺中 ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ 的电子跃迁^[12]。实验中发现, Mn²⁺在红橙光区的发射峰明显向红光移动, 这和文献[14]中报道的不同。这可能与玻璃析晶、Mn 替代 Zn 位置引起晶体场的改变有关。

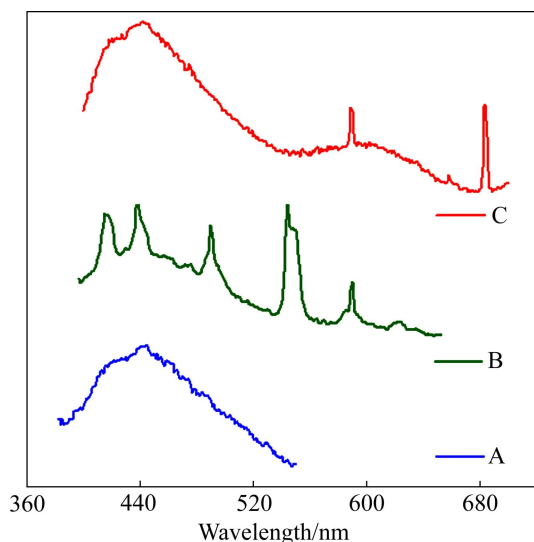


图 4 发光玻璃陶瓷样品 A、B 和 C 在 358 nm 激发下的发射谱

Fig. 4 Emission spectra of glass-ceramics A, B and C excited at 358 nm

2.3 共掺发光玻璃陶瓷的光致发光行为

图 5 所示为 Ce/Tb/Mn 共掺杂发光玻璃陶瓷样品 D~H 的发射光谱。对于全部的 5 个发光玻璃陶瓷样品,

激发波长均为 358 nm。5 个发光玻璃陶瓷样品的发射峰位置几乎一致, 同时观测到了蓝光、绿光和红橙光的发射带。图 5 表明, 在 Tb³⁺和 Ce³⁺含量不变的情况下, Mn²⁺浓度对玻璃陶瓷的发光强度有一定影响。随着 Mn²⁺浓度从 1.5%增加到 3%(摩尔分数), 位于 590 和 684 nm 处发射峰的强度增大, 而位于 415、438、458、544、620 和 658 nm 处发射峰的强度基本不变。这表明 Mn²⁺含量的增大增强了红橙光的发射。但是, 当 Mn²⁺浓度超过 3%时, 所有发射峰的强度均有所降低, 说明加入过量的 Mn²⁺是不需要的。从图 5 可知, Ce/Tb/Mn 共掺杂发光玻璃陶瓷的发射光谱中同时观测到了蓝光、绿光和红橙光的发射带, 当玻璃陶瓷被紫外光激发时, 这些发射带则可混合形成白光, 这对于该玻璃陶瓷样品应用在白光全色二极管方面是很重要的。

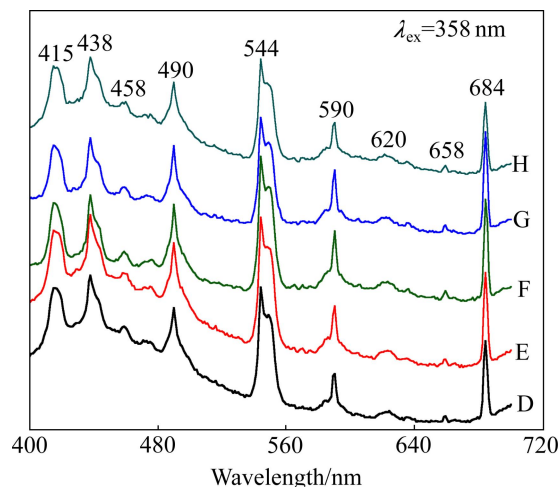


图 5 Ce/Tb/Mn 共掺杂发光玻璃陶瓷样品 D~H 在 358 nm 下的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of Ce/Tb/Mn co-doped glass-ceramics D-H excited at 358 nm

2.4 发光玻璃陶瓷的发光颜色调控

图 6 所示为发光玻璃陶瓷 A~H 在 358 nm 紫外光照射下的发光 CIE 色度图, 内插图为色坐标。由图 6 可知, 在 358 nm 的紫外光激发下, Ce/Tb/Mn 共掺杂发光玻璃陶瓷的发光颜色可以通过其中掺杂元素的共掺杂比进行有效地调控。发光玻璃陶瓷样品 A 在 358 nm 紫外光照射下呈现蓝色光, 这主要是其 5d $\rightarrow$ 4f 跃迁在 380~540 nm 范围的宽带发射引起的。发光玻璃陶瓷样品 B 在同样的紫外光照射下呈现绿色发光, 这归因于 Tb³⁺的 5D_3 能级(蓝光)和 5D_4 能级(绿光)到基态的电子跃迁。位于 415 和 438 nm 处的发射峰与 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J (J=4, 5)$ 的电子跃迁有关, 而位于 490、544、

590、622 nm 处的发射线是由于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=3, 4, 5, 6$) 的电子跃迁引起的。发光玻璃陶瓷样品 C 在 358 nm 紫外光照射下呈现橙红色发光, 这主要是由于 Mn^{2+} 的 $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ 的电子跃迁引起的中心波长位于 590、658 和 684 nm 3 处的发光色混合而成。同时, 从图 6 可以看到, 三元共掺杂发光玻璃陶瓷样品 D~H 的发射光谱位于白光区, 并且随着 Mn^{2+} 含量的增加(从 1.5% 增加到 3.5%, 摩尔分数), 样品的发光颜色逐渐由蓝白色过渡到日光的白色, 当继续增加 Mn^{2+} 含量达 4%(玻璃陶瓷 H), 样品的发光颜色又稍微偏离白光。进一步研究表明, 通过调节 Ce、Mn 和 Tb 元素的掺杂量和共掺杂比, 可实现三元共掺杂发光玻璃陶瓷在更宽的白光区域的有效发射和颜色调控。

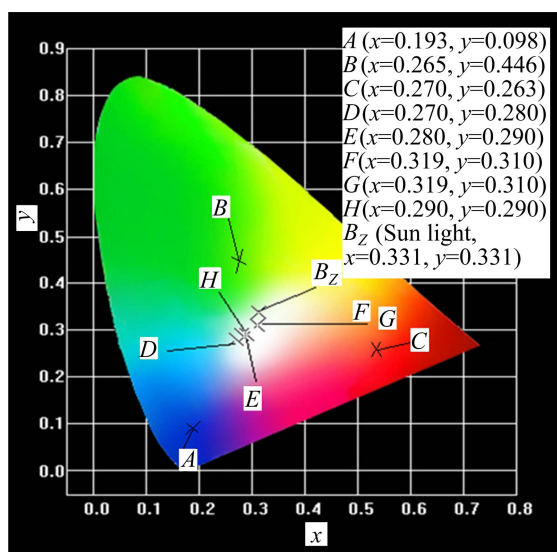


图 6 发光玻璃陶瓷样品 A~H 在波长为 358 nm 的紫外光照射下的发光 CIE 色度图

Fig. 6 CIE color coordinate graphs of glasses A-H under 358 nm UV radiation (Inset showing color coordinate values of glass-ceramics A-H)

3 结论

1) 用高温熔融-可控析晶法制备了 Ce/Tb/Mn 共掺杂的 $\text{ZnO-SrO-P}_2\text{O}_5$ 发光玻璃陶瓷材料。XRD 证实经热处理制得玻璃陶瓷的主晶相为 SrZnP_2O_7 。

2) 光谱学特性和发光颜色研究表明: 在 358 nm 激发时, Ce/Tb/Mn 三元共掺杂玻璃陶瓷的发射光谱中同时出现蓝光、绿光和红橙光的发射带, 这些发射带的发射混合形成了白光。

3) 固定 Tb_4O_7 和 CeO_2 浓度不变, 随着 Mn^{2+} 含量

的增加, Ce/Tb/Mn 三元共掺杂发光玻璃陶瓷的发光颜色逐渐由绿白光进入白光区。当 Mn^{2+} 含量为 3%~3.5%(摩尔分数)时, 玻璃陶瓷的发光坐标接近于日光的发光坐标。通过调节 Ce、Tb 和 Mn 元素的掺杂量和掺杂比, 可实现三元共掺杂发光玻璃陶瓷在更宽的白光区域的有效发射, 从而扩展了其在白光发光二极管中的应用。

REFERENCES

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. Science, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [2] FADLALLA H M H, TANG C C, WEI S Y, DING X X. Preparation and properties of nanocrystalline powders in $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ system[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(10): 1655-1659.
- [3] TANABE S, FUJITA S, SAKAMOTO A, YAMAMOTO S. Glass ceramics for solid state lighting[J]. Ceramic Transactions, 2006, 173: 19-25.
- [4] 左成钢, 李秀英, 肖卓豪, 龙卧云, 朱立刚, 卢安贤. $\text{SrO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Y, La, Gd}$) 玻璃的制备和发光[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1860-1865.
ZUO Cheng-gang, LI Xiu-ying, XIAO Zhuo-hao, LONG Wo-yun, ZHU Li-gang, LU An-xian. Preparation and luminescence of $\text{SrO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Y, La, Gd}$) glasses[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(10): 1860-1865.
- [5] NAKANISHI T, TANABE S. Novel Eu^{2+} -activated glass ceramics precipitated with green and red phosphors for high-power white LED[J]. IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, 2009, 15(4): 1171-1176.
- [6] 宋国华, 缪建文, 徐淑武, 纪宪明. YAG:Ce^{3+} 玻璃陶瓷白光 LED 的发光特性[J]. 光电子·激光, 2010, 21(12): 1785-1789.
SONG Guo-hua, MIOU Jian-wen, XU Shu-wu, JI Xian-ming. Photoluminescence properties of the Ce^{3+} -doped yttrium aluminum garnet glass-ceramic white LED[J]. Journal of Optoelectronics Laser, 2010, 21(12): 1785-1789.
- [7] YE R G, CUI Z G, HUA Y J, DENG D G, ZHAO S L, LI C X, XU S Q. $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped white light emission glass ceramics under UV light excitation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(11/13): 2282-2285.
- [8] QIAO X S, FAN X P, XUE Z, XUAN X H. Short wavelength up-conversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped glass ceramic containing SrF_2 nanocrystals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(1): 83-87.
- [9] 黄兴勇, 陈大钦, 冯卓宏, 林林, 龚慧, 王元生, 郑志强. 纳米晶对 $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$ 微晶玻璃发光特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(12): 1997-2001.

- HUANG Xing-yong, CHEN Da-qin, FENG Zhuo-hong, LIN lin, GONG Hui, WANG Yuan-sheng, ZHENG Zhi-qiang. Effects of nanocrystal on luminescent properties of Er³⁺:NaYF₄ glass-ceramic[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(12): 1997–2001.
- [10] MAHESHWARI A, RAI S B, PARKASH O, KUMAR D. Multi-photon luminescence in Er³⁺/Yb³⁺:SrO-TiO₂ glass ceramic[J]. Optical Materials, 2011, 34(1): 298–302.
- [11] CUI Z G, JIA G H, DENG D G, HU Y J, ZHAO S L, HUANG L H, WANG H P, MA H P, XU S Q. Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing MSiO₃:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba) phosphors for white LED[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(1): 153–160.
- [12] YE R G, XU S Q, DENG D G, HUA Y J, WANG H P, LI C X, ZHAO S L, HUANG L H. Luminescence and energy transfer of Eu²⁺/Mn²⁺ co-doped SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂O glass ceramics for white LEDs[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(12): 2385–2389.
- [13] LIN Z Y, LIANG X L, OU Y W, FAN C X, YUAN S L, ZENG H D, CHEN G R. Full color photoluminescence of Tb³⁺/Sm³⁺ co-doped oxyfluoride aluminosilicate glasses and glass ceramics for white light emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1/2): L33–L37.
- [14] MART'INEZ-MART'INEZ R, SPEGHINI A, BETTINELLI M, FALCONY C, CALDINO U. White light generation through the zinc metaphosphate glass activated by Ce³⁺, Tb³⁺ and Mn²⁺ ions[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(11): 1276–1280.
- [15] SONG F, MING C G, AN L Q, WANG Q R, YU Y, YU H, SUN T Q, TIAN J G. Tm³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺ tri-doped phosphate glass ceramic for enhanced white-light-emitting material[J]. Materials Letters, 2011, 65(19/20): 3140–3142.
- [16] 李盼来, 刘海燕, 王志军, 杨志平, 李旭, 杨艳民. Ce³⁺、Tb³⁺在SrZnP₂O₇材料中的发光及能量传递[J]. 发光学报, 2010, 31(5): 719–723.
- LI Pan-lai, LIU Hai-yan, WANG Zhi-jun, YANG Zhi-ping, LI Xu, YANG Yan-min. Luminescence and energy transfer between Ce³⁺ and Tb³⁺ in SrZnP₂O₇ phosphor[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(5): 719–723.
- [17] SHANNON R D, PREWITT C T. Effect ionic radii in oxides and fluorides[J]. Acta Crystallographica, 1969, B25(5): 925–946.
- [18] ZHU Z F, ZHANG Y B, QIAO Y P, LIU D G, WANG B Q, ZHANG Z C. Full color and tunable white emitting in ternary Ce/Tb/Sm co-doped CaO-B₂O₃-SiO₂ glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(12/13): 1550–1553.
- [19] YANG W J, CHEN T M. White-light generation and energy transfer in SrZn₂(PO₄)₂:Eu, Mn phosphor for ultraviolet light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(10): 1019031-3.

(编辑 陈卫萍)