

白光发光二级管用红色荧光粉 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的制备与发光性能研究*

刘红利¹⁾²⁾ 郝玉英²⁾ 许并社^{1)†}

1) (太原理工大学新材料中心, 太原 030024)

2) (太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2013年1月17日收到; 2013年2月4日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 $\text{LiSrBO}_3:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉, 并通过 X 射线衍射, 红外和荧光光谱等对其表征. 结果表明, $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可被波长为 395 nm 的紫外线和 466 nm 的蓝光有效激发, 且发射主波长为 612 nm (Eu^{3+} 的电偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 的红光. 研究了 Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光强度的影响, Eu^{3+} 掺杂浓度为 6% 时样品的发射强度最大, 并且证实 Eu^{3+} 之间的能量传递机制为电偶极子-电偶极子相互作用. Li^+ , Na^+ , K^+ 作为电荷补偿剂的引入全部导致 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发射强度增强, 其中, Li^+ 的引入要优于 Na^+ 和 K^+ . 少量 Al^{3+} 的掺杂降低了 Eu^{3+} 所处格位的对称性, 增强了 Eu^{3+} 的 612 nm 的电偶极发射, 改善了 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色材料的色纯度.

关键词: 白光发光二级管, 光致发光, 浓度猝灭, 电荷补偿剂

PACS: 85.60.Jb, 78.55.Hx, 33.50.Hv

DOI: 10.7498/aps.62.108504

1 引言

近年来, 白光发光二极管 (light emitting diodes, LED) 在照明产业中发展势头强劲, 以其发光效率高、性能稳定、寿命长、响应快、体积小、无辐射、无污染等优点备受人们青睐^[1,2]. 目前实现白光 LED 主要有两种方案. 一种方案是蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 的组合^[3], 此方案获得的白光存在显色指数低 (缺乏红色成分), 颜色匹配差 (存在背景光) 的问题^[4]. 解决上述问题的方案就是紫外-近紫外 LED 芯片与三基色荧光粉的组合, 该方案就是利用 GaN 芯片发射的紫外线或近紫外线来激发红、绿、蓝三基色荧光粉制成白光 LED. 这种方案获得的白光其颜色只由荧光粉决定, 其显色指数和颜色匹配都较好. 因此, 寻找可被紫外-近紫外 (激发波段 350—410 nm) LED 芯片有效激发的荧光粉是这类白光 LED 发展的关键.

用于白光 LED 三基色荧光粉中, 红色荧光粉在调制白光的色温及改善显色性等方面起着重要作用, 目前, 可被紫外-近紫外 InGaN 芯片激发的红色发光材料有 Eu^{2+} 激活的硫化物体系, 如 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ ^[5], Eu^{3+} 激活的钨/钼酸盐体系, 如 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ^[6], $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}:\text{Eu}^{3+}$ ^[7], Eu^{2+} 激活的硅氮化物体系, 如 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[8,9]. 前者 (硫化物体系) 物化性能不稳定、易潮解, 后两者 (钨/钼酸盐体系和硅氮化物体系) 虽具有良好的热稳定性和化学稳定性, 但存在烧结温度高, 尤其是氮化物体系合成工艺复杂. 因此, 有待进一步探索出简单、成本低、产率高的可被紫外-近紫外激发的红色荧光粉.

稀土离子激活的硼酸盐是一种重要的发光材料, 其以烧结温度低、易于合成、发光时间长、在紫外区域有很好的透明性, 并能获得高的发光亮度, 多年来已成为人们的研究热点^[10]. 本文

* 国家自然科学基金 (批准号: 21071108, 60976018, 21101111)、教育部长江学者与创新团队发展项目 (批准号: IRT0972)、国家国际合作专项 (批准号: 2012DFR50460)、山西省自然科学基金 (批准号: 2010021023-2) 和太原理工大学校青年基金 (批准号: 2012L082) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xubs@tyut.edu.cn

以 LiSrBO_3 为基质、以 Eu^{3+} 为激活剂合成红色荧光粉, 并研究其发光性能, 为白光 LED 的发展提供帮助.

2 实验部分

2.1 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的制备

采用高温固相法制备样品. 按化学计量比称取原材料 H_3BO_3 (99.99%), SrCO_3 (99.99%), Li_2CO_3 (99.99%), Na_2CO_3 (99.99%), K_2CO_3 (99.9%), Al_2O_3 (99.9%) 和 Eu_2O_3 (99.99%), 把称量好的原材料置于玛瑙研钵中充分研磨, 然后将研磨好的原材料置于刚玉坩埚, 于管式程控电阻炉 700°C 烧结 2 h, 再冷却到室温即得所需品.

2.2 样品的测试与表征

样品的物相采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定, 测试条件为: 管电压 40 kV, 管电流 60 mA, X 射线发生器采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 射线束波长 $\lambda = 0.154178$ nm, 扫描范围为 20° — 60° , 扫描步长为 0.05° , 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$.

红外光谱所用 Perkin Elmer 公司产的 SPEC-TRUM 1000 型 FT-IR 红外光谱仪测试, 采用 KBr 压片技术采集光谱. 样品的微观形貌采用日本日立公司 (S-4800, Hitachi) 型扫描电子显微镜 (SEM) 来观察. 样品的激发和发射光谱采用带有 450 W 氙灯激发源的 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪测试得到, 以上测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料的结构表征

图 1 是样品 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图, 其中 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 4%. 对比可知其 XRD 衍射图谱与文献 [11] 提供的 XRD 图谱一致, 表明所得样品为纯相. LiSrBO_3 属于单斜晶系, 空间点群为 $P2_1/n$ 群, 晶胞参数为 $a = 6.476$ Å, $b = 6.684$ Å, $c = 6.843$ Å, $V = 279.25$ Å³. 在 LiSrBO_3 基质中, Sr^{2+} 离子半径 ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.20$ Å) 和 Eu^{3+} 离子半径 ($r_{\text{Eu}^{3+}} = 1.07$ Å) 相近, 而 Li^+ 离子半径 ($r_{\text{Li}^+} = 0.76$ Å)

与 Eu^{3+} 离子半径相比较小, 因此, Eu^{3+} 更倾向于取代 Sr^{2+} 的位置. 从样品的 XRD 可以看出, Eu^{3+} 的掺入并未引起 LiSrBO_3 晶体结构的变化.

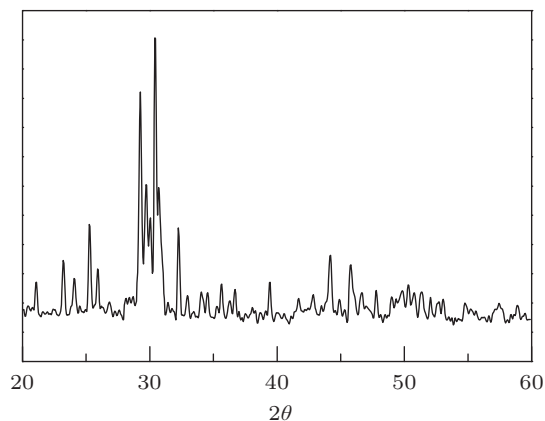


图 1 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

图 2 为 700°C 烧结的 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料的红外图谱 (FTIR), 经分析得知, 3440 cm^{-1} 处的吸收峰为水分子 O—H 的弯曲振动峰, 1458 cm^{-1} 为 Sr—O 键的振动, 1259 cm^{-1} 为四面体 BO_4 单元上的 B—O 键的伸缩振动, 1100 — 1300 cm^{-1} 波数范围内的吸收峰属于 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团的振动吸收峰 [12]. 这与 XRD 数据符合较好, 说明我们合成了纯相的 LiSrBO_3 晶体.

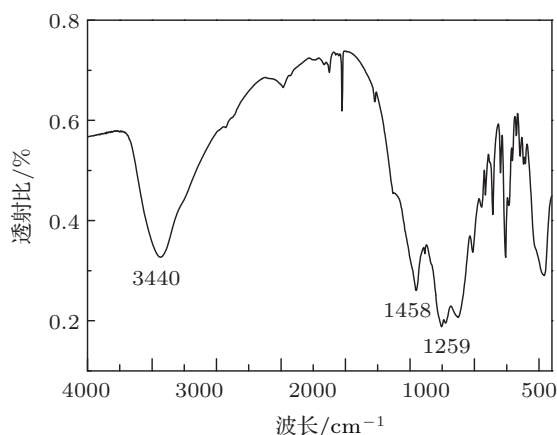


图 2 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉 (700°C 烧 2 h) 的 FTIR

图 3 为 700°C 烧结的 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 照片, 从图中可以看出, 荧光粉颗粒形貌不规则, 颗粒粒径较大 (平均粒径 7 — 8 μm), 并且有一定的团聚现象发生.

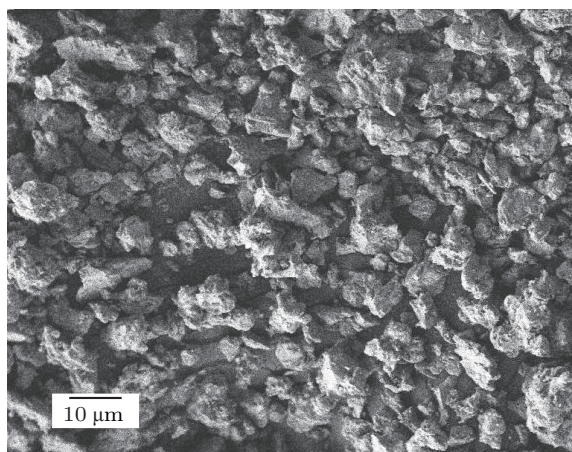


图3 LiSrBO₃:Eu³⁺ 荧光粉 (700 °C 烧 2 h) 的 SEM 照片

3.2 LiSrBO₃:Eu³⁺ 的发光性能

图4是Eu³⁺掺杂浓度为4%时LiSrBO₃:Eu³⁺荧光粉的激发和发射光谱. 图4(1)为样品在监测波长为612 nm下的激发光谱, 该激发光谱在363, 383, 395, 416, 466 nm处有一系列的激发峰, 分别对应于Eu³⁺的⁷F₀ → ⁵D₄, ⁷F₀ → ⁵L₇, ⁷F₀ → ⁵L₆, ⁷F₀ → ⁵D₃, ⁷F₀ → ⁵D₂跃迁, 其中, 395 nm处吸收峰最强, 这表明LiSrBO₃:Eu³⁺荧光粉能被长波紫外LED芯片有效激发. 图4(2)为样品在395 nm激发下的发射光谱, 由图可知, 发射光谱由几个线状谱组成, 对应于Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F_J (J = 1, 2, 3, 4)跃迁. 其中, 612 nm处的发射峰最强, 归属于Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F₂电偶极跃迁, 595 nm处的较弱发射峰对应于Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F₁磁偶极跃迁. 这表明在LiSrBO₃中, Eu³⁺处于非反演中心格位.

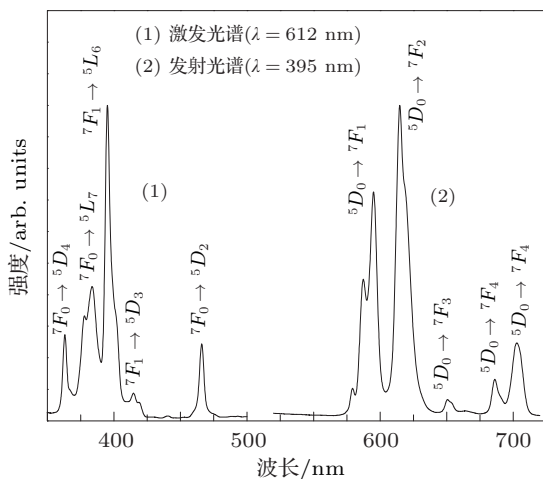


图4 LiSrBO₃:0.04Eu³⁺ 荧光粉的激发和发射光谱

3.3 掺杂离子的浓度对LiSrBO₃:xEu³⁺发光强度的影响

荧光粉的发光强度主要取决于稀土离子的掺杂浓度, 即发光中心的多少. 为了研究Eu³⁺含量对LiSrBO₃:Eu³⁺发光强度的影响, 我们合成了LiSrBO₃:xEu³⁺ (x = 2%, 4%, 6%, 8%, 10%)系列样品. 图5是395 nm激发下不同Eu³⁺掺量的LiSrBO₃:xEu³⁺的发射光谱. 可以看出: Eu³⁺的掺量的多少对样品发射光谱形状和峰位没有明显影响, 但样品的发光强度随着Eu³⁺浓度的增加呈现先增加后减小的规律, 这是由于随着Eu³⁺掺量增加, 发光中心数量增多, 发射强度增强, 但Eu³⁺掺量继续增加会使激活剂离子之间的距离缩短, 能量在激活剂离子之间传递, 通过无辐射弛豫而消耗掉, 造成浓度猝灭, 使发光亮度降低^[13]. 当Eu³⁺的掺杂浓度为6%时, 样品的发光强度达到最大.

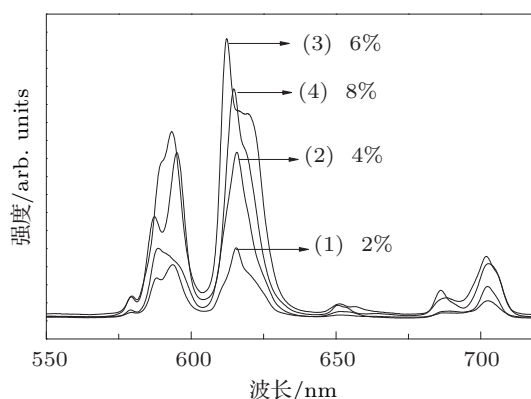


图5 LiSrBO₃:xEu³⁺ 的发射光谱

根据Dexter理论^[14], 非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理属于电多极相互作用, 当Eu³⁺的浓度大于临界浓度时, 发光强度I与摩尔浓度x的关系为

$$I/x = K[1 + \beta x^Q]^{-1},$$

式中x为激活剂离子浓度; K和β在同种晶体结构的相同激发条件下为常数; Q = 6, 8, 10, 分别代表电偶极-电偶极之间的相互作用, 电偶极-电四极之间的相互作用, 电四级-电四级之间的相互作用. 从上述研究得出: 激活剂Eu³⁺的猝灭浓度为0.06. 图6是Eu³⁺浓度大于猝灭浓度时, lg(I/x)与lgx的斜率图, 直线的斜率为-θ/3. 由图中可看出, lg(I/x)与lgx的比值在Eu³⁺浓度大于猝灭浓度后

基本呈线性, 其斜率为 -1.96 , 即 $Q = 5.89$, 这个值比较接近 6. 因此, 在 $\text{LiSrBO}_3: x\text{Eu}^{3+}$, Eu^{3+} 产生浓度猝灭机理属于电偶极 - 电偶极相互作用.

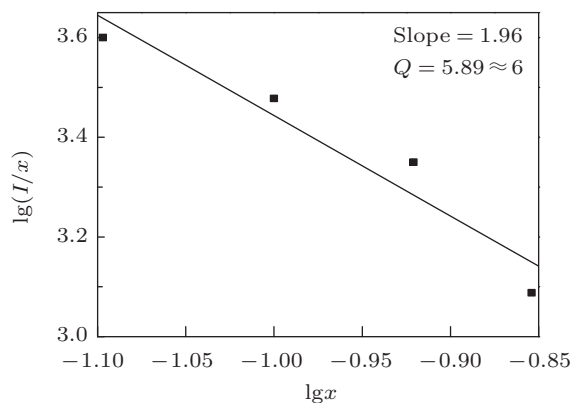
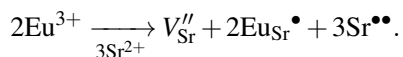


图6 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系

3.4 电荷补偿剂 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 对 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光性能的影响

在 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料中, Eu^{3+} 取代 Sr^{2+} , 二者电荷取代不平衡, 为了保持材料的电中性, 两个 Eu^{3+} 离子将取代三个 Sr^{2+} 离子, 取代过程如下:



因此, 在基质中将同时存在 V_{Sr}'' 和 $\text{Eu}_{\text{Sr}}^\bullet$ 缺陷, 这些缺陷将影响发光材料的发光性能. 为了填补这些缺陷, 消除其对发光材料的影响, 引入电荷补偿剂 Li^+ , Na^+ 和 K^+ . 图 7 是 R^+ ($R = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 共掺杂 $\text{LiSrBO}_3: 0.06\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱, 其中 R^+ 和 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 6%. 从图中可以看出, 掺杂 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 后荧光粉的发光强度都有所增强. 可能的原因是当 R^+ 进入基质晶格后, 占据了缺陷的位置, 导致晶格产生畸变, 并且减少了 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 之间的无辐射能量跃迁, 使得 Eu^{3+} 的跃迁发射概率得到提高. 由图还可看出, 共掺杂 Li^+ 材料的发光强度增强更为明显, 这可能是因为相较于 Na^+ (0.102 nm) 和 K^+ (0.138 nm) 的离子半径, Li^+ (0.076 nm) 的半径最小, 因此, Li^+ 更容易进入基质的晶格, 产生晶格畸变, 提高 Eu^{3+} 的跃迁发射概率, 故 Li^+ 对材料的发射强度提高最大.

由于 Li^+ 作为电荷补偿剂掺杂时样品的发射强度增强优于 Na^+ 和 K^+ 掺杂, 因此, 又考查了 Li^+ 掺杂浓度对 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光性能的影响. 图 8 是 $\text{Li}_{1+y}\text{SrBO}_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 发射强度随 Li^+ 掺杂

浓度的变化曲线, Li^+ 的掺杂浓度分别为 2%, 4%, 6%, 8% 和 10%.

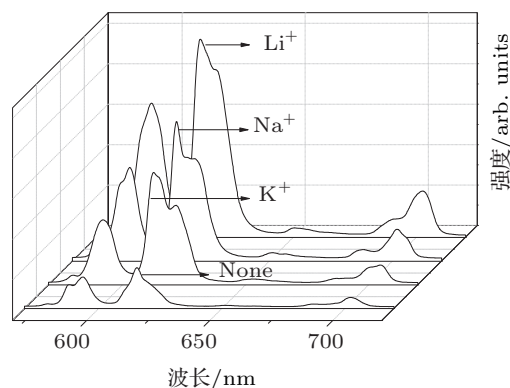


图7 R^+ ($R = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 共掺杂的 $\text{LiSrBO}_3: 0.06\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱

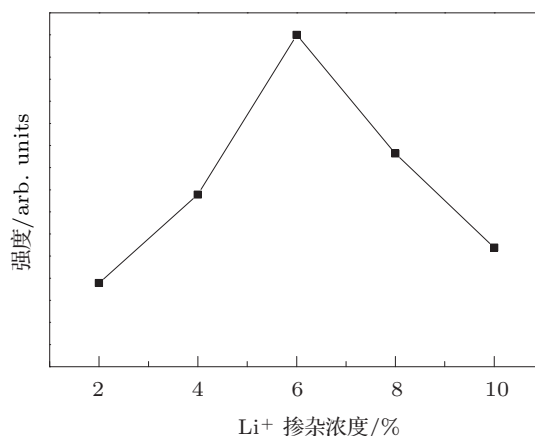


图8 $\text{Li}_{1+y}\text{SrBO}_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 发射强度随 Li^+ 掺杂浓度的变化曲线

由图可看出, 随着 Li^+ 掺杂浓度的增大, $\text{Li}_{1+y}\text{SrBO}_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 材料发光强度先增大后减小, 当 Li^+ 掺杂浓度为 6% 时, 样品的发光强度最大. 这说明只有部分 Li^+ 可以作为电荷补偿剂出现, 当掺杂浓度超过 Eu^{3+} 浓度后, 多余的电荷将占据 Sr^{2+} 的位置, 产生额外的负电荷, 造成发射光谱强度下降 [15].

3.5 Al^{3+} 掺杂对 $\text{LiSrBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 材料发光性能的影响

Eu^{3+} 激活的红色荧光粉的色纯度取决于 Eu^{3+} 所取代格位的反演对称性, 为了改善 $\text{LiSrBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的色纯度, 引入 Al^{3+} 离子并研究其对 $\text{LiSrBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响. 图 9 是不同 Al^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_{1.06}\text{SrBO}_3: 0.06\text{Eu}^{3+}$ 材料的发射

光谱. 可以看出, 随着 Al^{3+} 掺量的增加, Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612 nm) 电偶极跃迁增强, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (595 nm) 磁偶极跃迁减弱. 当 Al^{3+} 的掺量为 2% 时, Eu^{3+} 的 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 发射达最强, 595 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) 发射最弱. 可能的原因是, 在 $\text{LiSr}(\text{B}_{1-y}\text{Al}_y)\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中, Al^{3+} (0.039 nm) 半径与 B^{3+} (0.020 nm) 离子半径相近, 因此, Al^{3+} 主要取代 B^{3+} , 并形成替位缺陷, 这种缺陷使得 Eu^{3+} 周围的晶场对称性降低, 非反演对称性增强, 故 Eu^{3+} 的电偶极跃迁增强, 磁偶极跃迁减弱. 当 Al^{3+} 掺量超过 2% 时, Eu^{3+} 的发射正好相反, 可能的原因是 Al^{3+} 掺量较大时, 晶场的对称性又变强, 故 Eu^{3+} 的电偶极跃迁减弱, 磁偶极跃迁增强.

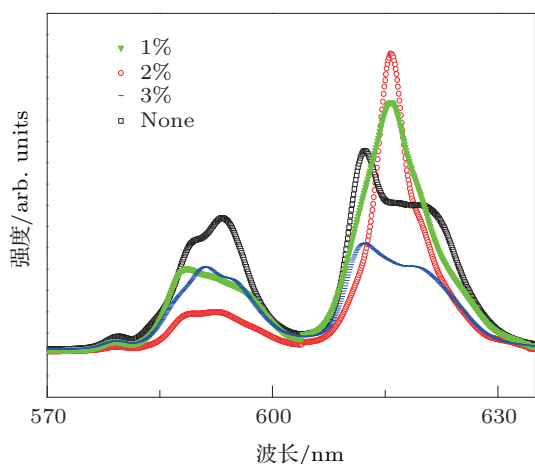


图 9 不同 Al^{3+} 掺浓度的 $\text{Li}_{1.06}\text{SrBO}_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 材料的发射光谱

图 10 是不同 Al^{3+} 掺浓度的 $\text{Li}_{1.06}\text{SrBO}_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 材料的色度图, 由图可知, Al^{3+} 掺量为 2% 时, 样品的色坐标最佳为 (0.658, 0.342). 因此, 在 $\text{Li}_{1.06}\text{SrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中, 可通过少量

掺入 Al^{3+} 来调谐 $\text{Li}_{1.06}\text{SrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料的色纯度.

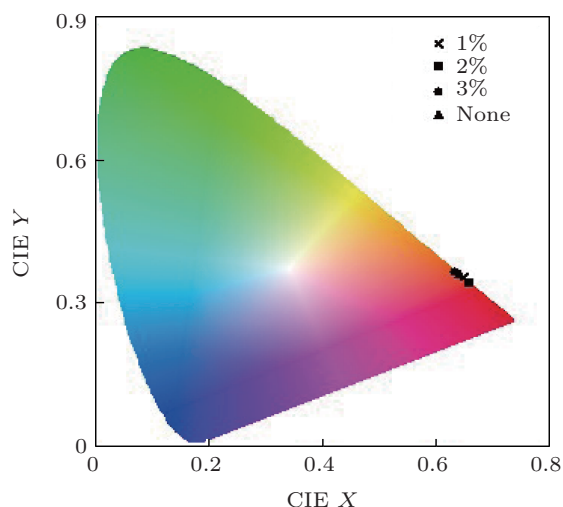


图 10 不同 Al^{3+} 掺浓度的 $\text{Li}_{1.06}\text{SrBO}_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 材料的色度图

4 结论

采用高温固相法合成了 $\text{LiSrBO}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 材料. 当 Eu^{3+} 的掺浓度为 6% 时样品的发射强度达到最大, 其浓度猝灭机理为电偶极 - 偶极相互作用. 电荷补偿剂 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的引入均提高了材料的发射光谱强度, 其中, Li^+ 的效果更为明显. 随着电荷补偿剂 Li^+ 掺浓度的增加, 样品的发光强度先增加后减小, 在 Li^+ 掺浓度为 6% 时, 样品发射强度最大. Al^{3+} 的引入降低了晶场的对称性, 增强了 Eu^{3+} 的 612 nm 的电偶极发射, 改善了样品的色纯度, 在 Al^{3+} 掺浓度为 2% 时, 样品的色纯度 (0.658, 0.342) 最好. 因此, Li^+ , Al^{3+} 共掺的 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 有望用做长波紫外芯片激发的红色荧光粉.

- [1] Gouveia-Neto A S, da Silva A F, Bueno L A 2012 *J. Lumin.* **132** 299
- [2] Hou J S, Yin X, Fang Y Z 2012 *Opt. Mater.* **34** 1394
- [3] Furman J D, Gundiah G, Page K 2008 *Chem. Phys. Lett.* **465** 67
- [4] Kim J S, Jeon P E, Park Y H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3696
- [5] N Saito, N Sonoyama, T Sakata 1996 *Bull. Chem. Soc.* **69** 2191
- [6] Tang H X, Lü S C 2011 *Acta Phys Sin* **60** 037805 (in Chinese) [唐红霞, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 037805]
- [7] Cao F B, Tian Y W, Chen Y J 2009 *J. Lumin.* **129** 585
- [8] Li Y Q, van Steen J E J, Van Kreveld J W H 2006 *J. Alloys Compd.* **417** 273
- [9] Xie R J, Naoto H, Takayuki S 2006 *Chem. Mater.* **18** 5578
- [10] Luo W X, Huang S H, You F T, Peng H S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1765 (in Chinese) [罗文雄, 黄世华, 由芳田, 彭洪尚 2007 物理学报 **56** 1765]
- [11] Cheng W D, Zhang H, Lin Q S 2001 *Chem. Mater.* **13** 1841
- [12] Hen G P, Zhang J, Yao R H 2010 *Acta Phys Chim. Sin.* **26** 685 (in Chinese) [何贵平, 张弼, 姚若河 2010 物理化学学报 **26** 685]
- [13] Wang J L, Wang D J, Li L 2006 *Chin. J. Lumin.* **27** 463 (in Chinese) [王继磊, 王达健, 李岚 2006 发光学报 **27** 463]
- [14] Dexter D L, Schulman J H 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063
- [15] Tian L H, Mho S I 2003 *Solid State Commun.* **125** 647

Preparation and photoluminescence of $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors for white leds*

Liu Hong-Li¹⁾²⁾ Hao Yu-Ying²⁾ Xu Bing-She^{1)†}

1) (Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (Department of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 17 January 2013; revised manuscript received 4 February 2013)

Abstract

$\text{LiSrBO}_3:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors were synthesized by conventional solid-state reaction and were systematically characterized by powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The excitation and emission spectra reveal that the $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor can be effectively excited by ultraviolet (395 nm) and blue (466 nm) light and exhibits a satisfactory red performance which peaked at around 612 nm corresponding to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions of Eu^{3+} . The concentration quenching mechanism was verified to be a dipole-dipole interaction. The dopant R^+ ($R^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ and K^+) as charge compensator can further enhance luminescence intensity, and the emission intensity of the phosphor doped with Li^+ is higher than that doped with Na^+ or K^+ . Introduction of Al^{3+} reduced the symmetry of the crystal field and increased the emission of 612 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), which improved the chromaticity coordinates of $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor.

Keywords: white LED, photoluminescence, concentration quenching, charge compensator

PACS: 85.60.Jb, 78.55.Hx, 33.50.Hv

DOI: 10.7498/aps.62.108504

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21071108, 60976018, 21101111), the Program for Changjiang Scholar and Innovative Research Team in University, China (Grant No. IRT0972), International Cooperation Special Foundation of China (Grant No. 2012DFR50460), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2010021023-2), and the Science Foundation for Youth Scholars of Taiyuan University of Technology, China (Grant No. 2012L082).

† Corresponding author. E-mail: xubs@tyut.edu.cn