

荧光材料 $\text{GdOCl}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的深红-近红外发光研究

邵黎明^{*,1,2} 荆西平^{*,2}

(¹ 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

(² 北京大学化学与分子工程学院, 北京 1000871)

摘要: 采用高温固相合成法制备了 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 双掺杂的 GdOCl 荧光材料, 并研究其荧光性能。该双掺杂体系荧光粉吸收紫外光, 发出红色(619 nm)和近红外(~979 nm)荧光。在这些荧光材料中, 1 个 Er^{3+} 离子可以有效将其能量转移给 2 个 Yb^{3+} 离子。通过改变 Yb^{3+} 掺杂浓度, 对比 $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 中的 Er^{3+} 的发射光谱和不同检测波长的荧光寿命变化特点, 对 $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 发生量子剪裁的能级进行分析和指认, 并计算了能量转化效率(η)和量子效率(Q)。正是由于具备这种荧光性能, 该荧光材料体系有望在荧光太阳能收集器以及军事和医学的红外显示和探测技术中获得应用。

关键词: 量子剪裁; GdOCl ; 稀土离子; 红色和近红外荧光

中图分类号: O614.33*9; O614.344; O614.346

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2295-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.306

Red and Near-Infrared Quantum Cutting Luminescence of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -Codoped GdOCl Phosphor

SHAO Li-Ming^{*,1,2} JING Xi-Ping^{*,2}

(¹Research Institute of Petroleum Exploration & Development (RIPED), Petro China, Beijing 100083, China)

(²Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials

Chemistry & Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The phosphors in the system $\text{GdOCl}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ were synthesized by solid-state reactions and their photoluminescence properties were investigated. These phosphors have absorption in the ultraviolet light region and give luminescence in the red (619 nm) and near-infrared region (~979 nm). In these phosphors, one Er^{3+} ion can effectively transfer its absorbed energy to two Yb^{3+} ions, which are suitable for the application in the device of luminescent solar concentrator (LSC) and near-infrared display.

Key words: quantum cutting; GdOCl ; rare earths; red and near-infrared luminescence

0 引 言

随着技术的发展, 荧光材料已经广泛地应用于科技、工业、农业以及人们的日常生活中, 如照明用的三基色荧光灯, 彩电和计算机显示器、电离辐射探测晶体、X 射线荧光屏和增感屏以及各种电致发光平板、数字、符号和图像显示器等。随着科学技术的

发展, 近年来发光材料又在一些新型器件中得到应用, 例如等离子体显示屏、场发射显示器、白色发光二极管等^[1]。然而这些照明和显示用荧光材料发光主要是在人眼敏感的可见光波段, 而本文研究的荧光材料, 主要是在人眼不敏感的深红和近红外波段发光。

$\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 上转换荧光材料比较常见, 如 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

收稿日期: 2014-04-01。收修改稿日期: 2014-05-07。

国家自然科学基金(No.20821091, 20423005)以及国家重点基础研究发展计划(No.2009CB939901)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shaolm@petrochina.com.cn, xjpjng@pku.edu.cn

:Yb³⁺, Er³⁺上转换材料^[1]。而近年来,近红外量子剪裁(NIR QC)引起越来越多的研究兴趣。Zhang 等^[2]报道了在硼酸盐玻璃基质中双掺杂 Tb³⁺-Yb³⁺量子剪裁,量子效率为 153%;Chen 等^[3]在 NaYF₄ 基质中双掺杂 Pr³⁺-Yb³⁺,量子效率为 134%;张勤远等^[4]在 YAG 基质中双掺杂 R³⁺-Yb³⁺(R=Tb, Tm 和 Pr),其中, YAG: Tb³⁺, Yb³⁺的量子剪裁的效率达到 165%。Er³⁺-Yb³⁺离子对也可能成为下转换荧光材料的研究对象。2009 年,李勇等^[5]研究了在 980 nm 激发下,在 GdOCl:Er 样品中观察到绿色和红色上转换可见光现象。Rambabu 等^[6]分析和对比了 Sm³⁺掺杂的 LaOCl, GdOCl, YOCl, (La, Gd)OCl, (La, Y)OCl 和 (Gd, Y)OCl 系列的固体荧光材料的光谱性能。本文详细研究了 Er³⁺-Yb³⁺在 GdOCl 中的发光性能。通过仔细分析光谱数据对 Er³⁺-Yb³⁺发生量子剪裁的能级进行分析和指认,并计算了能量转化效率(η)和量子效率(Q)。该材料具有紫外-可见光激发,红色-近红外发射的性能,可以应用于提高硅基太阳能电池的能量转化效率。

1 实验部分

实验试剂为 Gd₂O₃ (99.99%)、NH₄Cl (分析纯)、Er₂O₃ (99.9%)和 Yb₂O₃ (99.5%)。样品采用高温固相法合成。将原料按照化学计量比混合,在玛瑙研钵中研磨均匀后,放入氧化铝坩埚中,快速升温至目标温度 700~900 °C 反应 2~4 h,随炉冷却至室温。

利用 Rigaku D/Max-2000 转靶 X 射线粉末衍射仪收集粉末 X 射线衍射数据。X 射线源为 Cu K α , $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,石墨单色仪,工作电压和工作电流分别为:40 kV 和 100 mA。扫描速度 8°·min⁻¹,步长 0.02°。利用 Power X^[7-8]程序分析 X 射线粉末衍射数据,计算晶胞参数并对各衍射峰指标化(确定其衍射指标 hkl),参照标准 X 射线粉末衍射卡片 JCPDS 分析样品的相纯度和物相组成。

样品的紫外-可见-近红外荧光光谱和荧光衰减曲线均在 FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪 (Edinburgh Instrument Ltd)测试,激发脉冲光源为氢纳秒灯。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征与物相确定

图 1 给出了 Gd_{0.97}OCl:0.03Er³⁺样品和 JCPDS 12-798 的谱图。本实验中所有样品(单掺杂或双掺杂)的

XRD 图都与图 1 相似,没有反应原料和其他杂相衍射峰出现。GdOCl 属于四方晶系(JCPDS 12-798),空间群 $P4/nmm$ ^[9]。图 1 所示的样品的晶胞参数为: $a=0.395\ 0\ \text{nm}$, $c=0.667\ 3\ \text{nm}$ 和 $Z=2$ 。该体系结构比较简单,只有一种 Gd³⁺阳离子,考虑半径和价态的因素,在该基质中掺杂 Er³⁺离子和 Yb³⁺离子时,他们都进入 Gd³⁺离子的格位。所以,Er³⁺-Yb³⁺双掺杂 GdOCl 体系合理的化学通式应该表述为:Gd_{1-x-y}OCl: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ 。

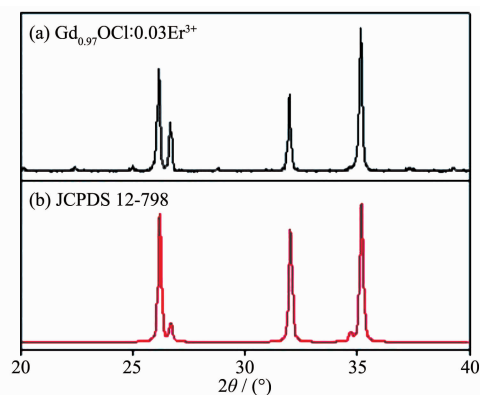


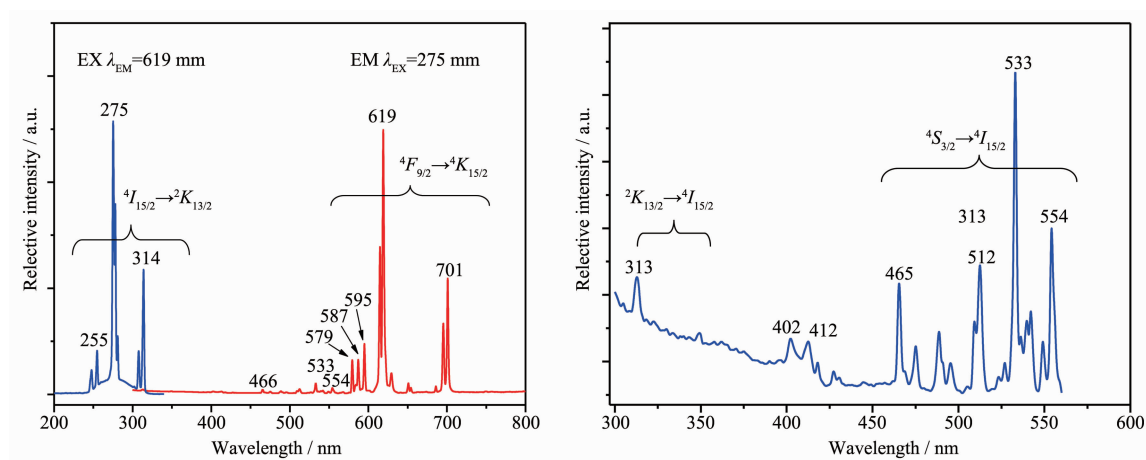
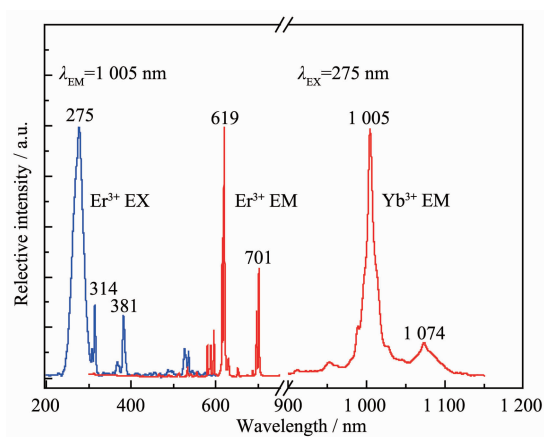
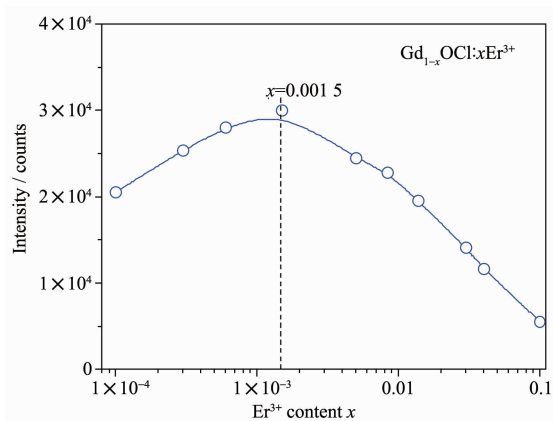
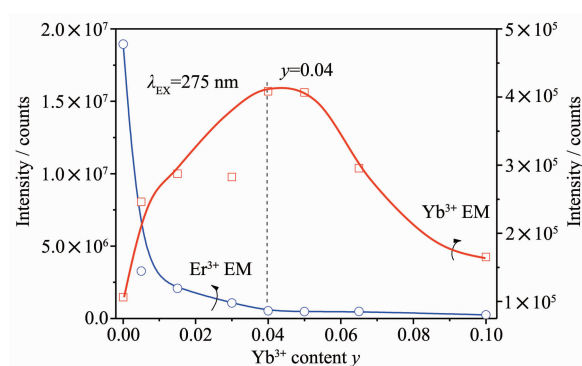
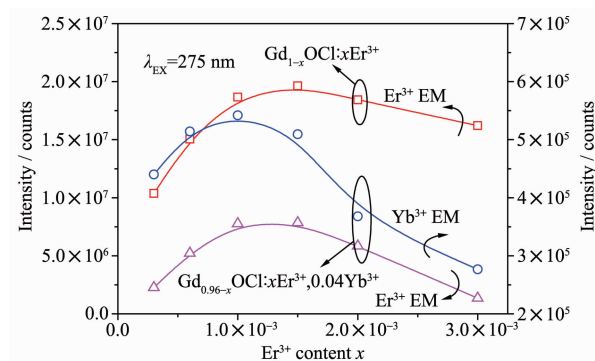
图 1 X 射线衍射图

Fig.1 Powder XRD patterns

2.2 Gd_{1-x-y}OCl: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ 的荧光性能

图 2 给出了 Gd_{0.9985}OCl:0.001 5Er³⁺的激发(EX)和发射(EM)光谱。参考 NaY(WO₄)₂:Yb³⁺, Er³⁺上转换材料^[1],对 Er³⁺的激发和发射光谱峰的归属在图中给出了确切的指认。255~381 nm 的一组激发峰归属于 ⁴I_{15/2}→²K_{13/2} 跃迁,发射光谱中 465~554 nm、579~701 nm 分别归属于 ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 跃迁。图 3 给出了双掺杂的样品 Gd_{0.985}OCl:0.001 5Er, 0.04Yb 的荧光性能。当用 Er³⁺的特征波长 275 nm 激发该荧光材料,其发射光谱包含了可见波段 Er³⁺的发光和近红外波段 Yb³⁺的发光光谱;当用 Yb³⁺的特征波长 1 005 nm 作为监控波长,则激发光谱主要呈现出了 Er³⁺的激发特征。由此得知,Er³⁺-Yb³⁺双掺杂的 GdOCl 荧光材料中,Yb³⁺可以明显地被 Er³⁺敏化。从图的激发峰范围 (250~400 nm) 和发射峰范围 (400~1 100 nm) 还可以看出这种材料可用于提高硅基太阳能电池的能量转化效率。

本文还研究了 Er³⁺单掺杂浓度对 Er³⁺的发射强度影响,如图 4 所示。由此得知 Gd_{1-x}OCl: $x\text{Er}$ 的发光最优浓度是 $x=0.001\ 5$ 。为了进一步证明 Er³⁺→Yb³⁺的能量传递,本文还研究了 Er³⁺和 Yb³⁺浓度对发光强度的影响,如图 5 所示。Gd_{0.9985-y}OCl:0.001 5Er³⁺,

图 2 $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}^{3+}$ 的激发(EX)和发射(EM)光谱Fig.2 Excitation (EX) and emission (EM) spectra of $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}^{3+}$ 图 3 $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}, 0.04\text{Yb}$ 的激发(EX)和发射(EM)光谱Fig.3 Excitation (EX) and emission (EM) spectra of $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}, 0.04\text{Yb}$ 图 4 Er 的掺杂浓度对 $\text{Gd}_{1-x}\text{OCl}:x\text{Er}^{3+}$ 的发射强度的影响($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 619 nm)Fig.4 Dependence of emission intensity on Er content x in the system ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)图 5 Yb^{3+} 的掺杂浓度对 $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的发光强度的影响($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 $\text{Er}^{3+} 619\text{ nm}$ 和 $\text{Yb}^{3+} 1005\text{ nm}$)Fig.5 Dependences of emission intensity of Er^{3+} and Yb^{3+} on Yb^{3+} content y in the system $\text{Gd}_{0.9985}\text{OCl}:0.0015\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)图 6 Er^{3+} 的掺杂浓度对 $\text{Gd}_{0.96-x}\text{OCl}:x\text{Er}^{3+}, 0.04\text{Yb}^{3+}$ 中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的发光强度的影响($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 $\text{Er}^{3+} 619\text{ nm}$ 和 $\text{Yb}^{3+} 1005\text{ nm}$)Fig.6 Dependences of emission intensity of Er^{3+} and Yb^{3+} on Er^{3+} content x in the system $\text{Gd}_{0.96-x}\text{OCl}:x\text{Er}^{3+}, 0.04\text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)

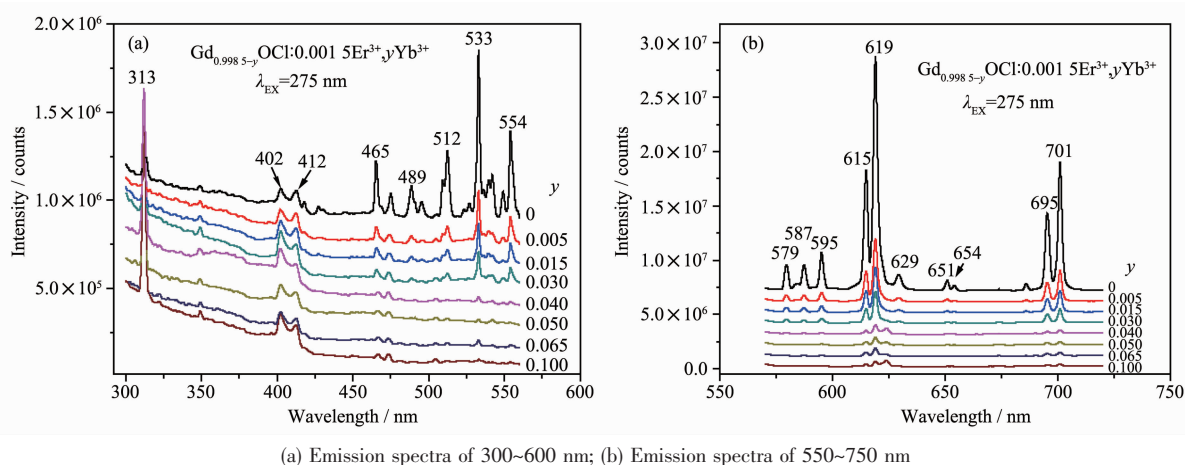


图 7 Yb^{3+} 的掺杂浓度对 $\text{Gd}_{0.9985-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 中 Er^{3+} 的发射光谱的影响

Fig.7 Dependences of emission spectra of Er^{3+} on Yb^{3+} content y in the system $\text{Gd}_{0.9985-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$

$y\text{Yb}^{3+}$ 系列样品中, $\text{Yb}^{3+}(I_{\text{Yb}})$ 的发光亮度随着 Yb^{3+} 浓度 y 的增加 ($y < 0.04$) 而增加, $\text{Er}^{3+}(I_{\text{Er}})$ 的发光强度则急剧且单调地下降, 这意味着在这个区间内, 能量传递的效率也在增加。在 $\text{Gd}_{0.96-x}\text{OCl}:x\text{Er}^{3+}, 0.04\text{Yb}^{3+}$ 系列样品中, 在浓度 $x < 0.015$ 范围内, Er^{3+} 的发光强度 (I_{Er}) 和 Yb^{3+} 的发光强度 (I_{Yb}) 都随着浓度的增加而增加。

2.3 $\text{GdOCl}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 中 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递的能级指认

从图 2 Er^{3+} 单掺杂的 GdOCl 样品的激发和发射光谱中可以看出, Er^{3+} 的发射光谱有一系列峰, 图 2 中对这几组峰分别进行了能级指认。发射光谱中 465~554 nm 范围内的发射峰和 579~701 nm 范围内的发射峰分别归属于 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。图 7 给出了 Yb^{3+} 的掺杂浓度对 $\text{Gd}_{0.9985-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 中 Er^{3+} 的荧光强度的影响。由于这几组峰的强度相差较大, 为了清晰地表达材料的发射特征, 将不同波长范围的发射光谱用 2 个图谱来表示。图 7(a) 中给出了 300~600 nm 范围的不同 Yb^{3+} 浓度下的发射光谱; 图 7(b) 给出了 500~750 nm 范围不同 Yb^{3+} 浓度下的发射光谱。从图中可以看到, 随着 Yb^{3+} 的浓度 y 的增加, 402 nm 和 412 nm 发射峰的强度几乎不变, 而 465~554 nm 和 579~701 nm 波长范围内的发射峰却逐渐下降。465~554 nm 和 579~701 nm 波长范围内的发射峰分别对应了 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁过程, 那么可以认为 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级都与 Yb^{3+} 的能量传递发光有关。

为了明确发生能量传递的能级, 进一步测试了 465, 554, 579 nm 和 619 nm $\text{Gd}_{0.9985-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 中 Er^{3+} 的寿命随着 Yb^{3+} 的浓度 y 的变化情况,

如图 8 所示。从图中可以看到, 579 nm 和 619 nm 2 个发射峰的寿命几乎不变, 这与它们的发射峰强度的变化是不太符合的; 而 465 nm 和 554 nm 发射峰的寿命却明显降低。经分析, 认为 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递发生的途径为: Er^{3+} 离子被 UV 激发到 $^2\text{K}_{13/2}$ 激发态, 一部分发出 ~314 nm 的一组峰跃迁回基态激发态, 一部分弛豫到 $^4\text{F}_{7/2}$ 激发态, 处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 激发态的 Er^{3+} 离子有 2 种可能途径回到 $^4\text{I}_{15/2}$ 基态: 非辐射弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 发射 465~554 nm 范围内一组峰跃迁回基态; 跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态, 将能量传递给 1 个 Yb^{3+} 离子, 随后从 $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态跃迁回 $^4\text{I}_{15/2}$ 基态, 将另外 1 个 Yb^{3+} 离子激发。处于 $^4\text{S}_{3/2}$ 激发态的离子弛豫到 $^4\text{F}_{9/2}$ 发射 ~619 nm 的光子回到基态或者将能量传递给 1 个 Yb^{3+} 离子回到基态。也就是说, 在 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的能量

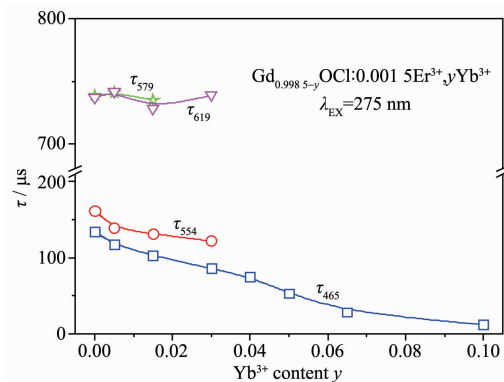


图 8 Yb^{3+} 的掺杂浓度对 $\text{Gd}_{0.9985-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 中 Er^{3+} 的寿命的影响 ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 579, 619, 554 和 465 nm)

Fig.8 Dependences of lifetime (τ_{Er}) of Er^{3+} emission (579, 619, 554 and 465 nm) on Yb^{3+} content y in the system $\text{Gd}_{0.9985-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)

传递过程中存在 2 个过程: Er^{3+} 的 $^4F_{7/2}$ 能级 $\rightarrow$ Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级的量子剪裁、 Er^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的 $^2F_{5/2}$ 能级的能量传递。这 2 个过程与 Er^{3+} 跃迁回基态发射 465~554 nm 和 579~701 nm 波长的两组发射峰的过程是个竞争过程, 所以随着 Yb^{3+} 浓度的增加, 这两组发射峰的强度也随之下降。图 9 给出了 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 能级图以及 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递的过程。

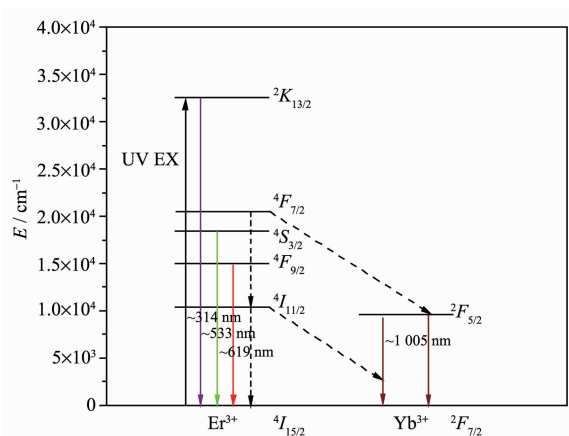


图 9 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 能级图以及量子剪裁 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 示意图

Fig.9 Energy levels and quantum cutting mechanism for the Er^{3+} - Yb^{3+} couple

2.4 能量转化效率(η)和量子效率(Q)

图 10 给出了几种 $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 样品中 Er^{3+} 发光衰减曲线随 Yb^{3+} 浓度的变化 ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 465 nm)。 Er^{3+} 的衰减遵循如下公式^[10]:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

其中 I 为时间 t 时的荧光强度, I_0 为初始荧光强度, t 为时间(μs), τ 为发光寿命(μs)。以 $\ln I$ 对 t 作图, 由直线斜率求得 τ 。

图 11a 给出了 $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 样品中: Er^{3+} 的发光寿命(τ_{Er})随 Yb^{3+} 的浓度的变化($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 465 nm)。随 Yb^{3+} 的浓度 y 的增加, Er^{3+} 的荧光寿命 τ_{Er} 单调地从 134.2 μs 减小到 11.91 μs , 这是 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量传递的直接证据。另外, 根据文献中公式^[10-12]计算了 $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 体系中 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 能量转化效率(η)和量子效率(Q), 如图 11 所示。随 Yb^{3+} 的浓度 y 的增加, 能量转化效率(η)逐渐增加, 当 Yb^{3+} 的浓度 $y=0.10$ 时, 能量转化效率(η) 接近其饱和值~91%, 而在 Yb^{3+} 的浓度 $y=$

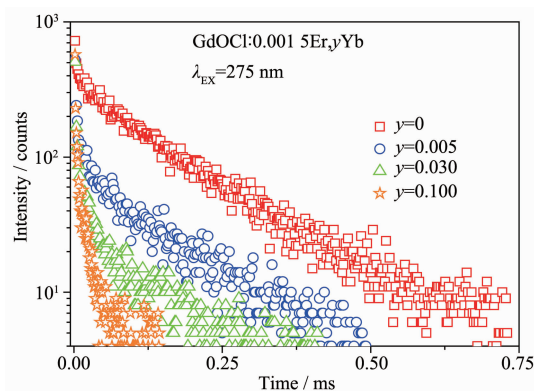


图 10 几种 $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 样品中 Er^{3+} 发光衰减曲线随 Yb^{3+} 的浓度的变化 ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 465 nm)

Fig.10 Selected decay curves of Er^{3+} emission (465 nm) in the system $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ with various Yb^{3+} content y ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)

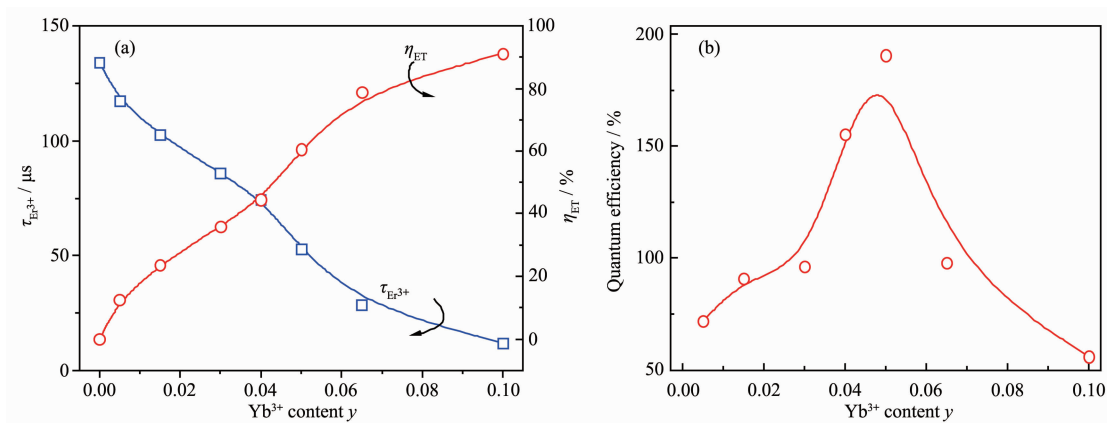


图 11 $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 样品中: (a) Er^{3+} 的发光寿命(τ_{Er})和能量转化效率(η)随 Yb^{3+} 的浓度的变化 ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$, 检测波长 465 nm); (b) Er^{3+} 的量子效率(Q)随 Yb^{3+} 的浓度的变化 ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)

Fig.11 In the system $\text{Gd}_{0.998-5-y}\text{OCl}:0.001\ 5\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$: (a) dependences of lifetime (τ_{Er}) and the energy transfer efficiency (η) on the Yb^{3+} content y ; (b) quantum efficiency on the Yb^{3+} content y ($\lambda_{\text{EX}}=275\text{ nm}$)

~0.05 时,量子效率超过 100%。这表明 $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的能量传递中确实是有量子剪裁过程的发生。

3 结 论

在本文中,讨论了 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺的 GdOCl 荧光材料的发光性能和量子剪裁能量传递机理。1 个 Er^{3+} 离子可以被 320~550 nm 的紫外-可见区域的光激发,将能量传递给 2 个 Yb^{3+} 离子,从而发出 400~1 100 nm 的可见光-近红外光。通过对光谱数据进行分析 and 对比,对 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺的 GdOCl 体系中 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 离子对发生量子剪裁的能级进行分析和指认,并计算了能量转化效率(η)和量子效率(Q)。本工作所研究的无机荧光材料可以应用于荧光太阳能收集器(LSC)中,从而提高 Si 基太阳能电池的能量转化效率。

参考文献:

- [1] LIN Jian-Hua(林建华), JING Xi-Ping(荆西平). *Chemistry of Inorganic Materials*(无机材料化学). Beijing: Peking University Press, **2006**:236-266
- [2] Zhang Q, Liu X F, Ye S, et al. *IEEE Photonics Technol Lett.*, **2009**,**21**(17):1169-1171
- [3] Chen X P, Huang X Y, Zhang Q Y. *J. Appl. Phys.*, **2009**, **106**:063518(4pages)
- [4] Zhang Q Y, Liang X F. *Journal of the SID*, **2008**,**16**(7):755-758
- [5] LI Yong(李勇). *Thesis for the Doctorate of University of Science and Technology of China*(中国科学技术大学博士学位论文). **2009**.
- [6] Rambabu U, Rajamohan Reddy K, Annapurna K, et al. *Mater. Lett.*, **1996**,**27**:59-63
- [7] Dong C, Chen H, Wu F. *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**,**32**(2): 168-173
- [8] Dong C, Wu F, Chen H. *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**,**32**(5):850-853
- [9] Meyer G, Schleid T. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**,**533**:181-185
- [10] Shao L M, Jing X P. *J. Solid State Sci. Technol.*, **2012**,**1**(1): R22-R26
- [11] Shao L M, Jing X P. *J. Lumin.*, **2011**,**131**:1216-1221
- [12] Shao L M, Zhao J Q, Xia Z G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**,**158**:J300-J304