

Ho³⁺/Yb³⁺共掺 ZnO-Al₂O₃-GeO₂-SiO₂ 玻璃陶瓷 的制备和上转换发光性质

李明月¹ 邹翔宇¹ 张洪波¹ 邵 晶^{*,1} 苏春辉^{*,1,2}

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(² 长春师范大学, 长春 130051)

摘要: 综合 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系和锆酸盐玻璃陶瓷的优点, 采用熔融-晶化法首次制备了 Ho³⁺/Yb³⁺共掺以 ZnAl₂O₄ 为主晶相的 ZnO-Al₂O₃-GeO₂-SiO₂ 系玻璃陶瓷。因[GeO₄]四面体和[SiO₄]四面体都是玻璃网络形成体, 讨论了 GeO₂ 取代 SiO₂ 对玻璃陶瓷样品硬度及发光性能的影响, 最终确定 GeO₂ 的取代量为 10.55%(w/w)时, 玻璃陶瓷综合性能最佳。在 980 nm 泵浦光的激发下, 发现强的绿色(546 nm)和弱的红色(650 nm)上转换发光, 并研究了不同 Ho³⁺/Yb³⁺掺杂比对样品上转换发光的影响, 最终结果表明当 Ho³⁺/Yb³⁺掺杂比为 1:11(n/n)时样品荧光强度最强, 在绿色上转换发光材料方面具有潜在的应用。

关键词: 玻璃陶瓷; ZnAl₂O₄; Ho³⁺/Yb³⁺共掺; 上转换发光; 硬度

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2018)01-0105-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.004

Preparation and Up-Conversion Luminescence Properties of Ho³⁺/Yb³⁺ Co-doped ZnO-Al₂O₃-GeO₂-SiO₂ Glass Ceramics

LI Ming-Yue¹ ZOU Xiang-Yu¹ ZHANG Hong-Bo¹ SHAO Jing^{*,1} SU Chun-Hui^{*,1,2}

(¹ College of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of
Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² Changchun Normal University, Changchun 130051, China)

Abstract: Combining the advantages of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system and germinate glass ceramics, Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped ZnO-Al₂O₃-GeO₂-SiO₂ glass ceramics containing ZnAl₂O₄ crystalline phase were successfully prepared by melt-crystallization technique for the first time. Because the tetrahedral [GeO₄] and tetrahedral [SiO₄] are glass network skeleton, Subsequently, the influence of GeO₂ instead of SiO₂ on the hardness and up-conversion luminescence properties of glass ceramic samples is discussed here. Ultimately, when the quantity of GeO₂ instead of SiO₂ was 10.55%(w/w), comprehensive performance of the glass ceramic samples were optimum. Under the 980 nm pump light excitation, a strong green emission (546 nm) and a weak red emission (650 nm) are observed. The effect of different doped ratios of Ho³⁺/Yb³⁺ on the up-conversion luminescence of samples was studied. The experimental results indicated that the luminescence intensity reaches a maximum when the doped ratios of Ho³⁺:Yb³⁺ is 1:11 and the samples have potential application on green up-conversion luminescence material.

Keywords: glass ceramic; ZnAl₂O₄; Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped; up-conversion luminescence; hardness

收稿日期: 2017-05-25。收修改稿日期: 2017-10-28。

国家 863 项目(No.2011AA030204)和吉林省科技厅重点项目(No.20150204051GX、20160204027GX)资助。

*通信联系人。E-mail: shaojing7079@163.com, sch@cust.edu.cn

0 引言

玻璃陶瓷^[1-2]兼具玻璃与晶体的优点,并且可制备成各种形状及大小的发光基质材料。其中 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃陶瓷^[3-5]易制备、有着优异的化学、热稳定性和强的机械性,且容易析出 ZnAl₂O₄(它具有典型的尖晶石结构,是良好的稀土离子掺杂发光基质),一直以来备受学者的关注。李巍,崔祥水^[6]等制备了铽钕共掺 ZnAl₂O₄ 玻璃陶瓷,并研究了其发光性能。Wondraczek 等^[7]研究了 Tb³⁺/Mn²⁺ 掺杂含 ZnAl₂O₄ 的玻璃陶瓷的光致发光和能量传递。但因 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃陶瓷声子能量高,上转换发光效率低,限制了其在发光领域的应用。因此寻找一种方法降低其声子能量,提高上转换发光效率增加实用性尤为重要。

因 Ge 和 Si 是同一主族元素,并且都以[GeO₄]四面体和[SiO₄]四面体的形式构成玻璃网络,因此本研究在含 ZnAl₂O₄ 的 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃陶瓷中用 GeO₂ 取代部分 SiO₂,制备出含 ZnAl₂O₄ 的透明 ZnO-Al₂O₃-GeO₂-SiO₂ 系玻璃陶瓷,将 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃陶瓷较强的机械性能、化学稳定性和锆酸盐玻璃陶瓷^[8-10]低声子能量等优点集于一身,大大改善

了 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃陶瓷的上转换发光,此方法尚未见报道。并研究了其上转换发光性能及上转换发光机理,在 980 nm 泵浦光激发下,发现强的绿色(546 nm)和弱的红色(650 nm)上转换发光,其单色性优异,在绿色上转换发光材料^[11-13]方面具有潜在的应用。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按配比 $w_{\text{ZnO}}:w_{\text{Al}_2\text{O}_3}:w_{\text{GeO}_2}:w_{\text{SiO}_2}:w_{\text{H}_3\text{BO}_3}:w_{\text{Sb}_2\text{O}_3}:w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}:w_{\text{Ho}_2\text{O}_3}:w_{\text{Yb}_2\text{O}_3}=36:17.5:x:(17-x):18:0.5:11:a:(na)(n=1, 3, 5, 7, 9, 11, 13)$ 称取 20 g 样品,充分混合研磨后放入电阻炉中加热熔融,1 400 °C 保温 2 h 后迅速取出进行压片,为减小玻璃样品的内应力压片后迅速放入马弗炉中退火,得到基质玻璃,将基质玻璃进行热处理,最终得到透明的玻璃陶瓷样品 B1~B6, C1~C7 (A 为含 ZnAl₂O₄ 的 ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃陶瓷的配料组成)。其中 ZnO、Al₂O₃、GeO₂、SiO₂ 为基质玻璃的主要组成部分,H₃BO₃ 和 Na₂CO₃ 为助熔剂,Sb₂O₃ 为澄清剂,Ho₂O₃ 和 Yb₂O₃ 为掺杂的稀土元素。玻璃陶瓷样品的配料组成如表 1 所示。

表 1 玻璃陶瓷样品的配料组成
Table 1 Composition of glass ceramic samples

Sample	% (w/w)								
	ZnO	Al ₂ O ₃	GeO ₂	SiO ₂	H ₃ BO ₃	Sb ₂ O ₃	NaCO ₃	Yb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃
A	36	17.5	0	17	18	0.5	11	0.1	0.1
B1	36	17.5	3	14	18	0.5	11	0.1	0.1
B2	36	17.5	6	11	18	0.5	11	0.1	0.1
B3	36	17.5	9	8	18	0.5	11	0.1	0.1
B4	36	17.5	12	5	18	0.5	11	0.1	0.1
B5	36	17.5	15	2	18	0.5	11	0.1	0.1
B6	36	17.5	17	0	18	0.5	11	0.1	0.1
C1	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	0.1	0.1
C2	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	0.3	0.1
C3	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	0.5	0.1
C4	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	0.7	0.1
C5	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	0.9	0.1
C6	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	1.1	0.1
C7	36	17.5	10.55	6.45	18	0.5	11	1.3	0.1

1.2 性能测试

为了得到基质玻璃样品的热处理范围,采用 SDT2960 型热分析仪对样品进行 DSC 测试;为了确定玻璃陶瓷中的晶相采用 2500V 型 X 射线衍射分

析仪对样品进行 XRD 测试,Cu Kα₁ 辐射 (λ=0.154 nm),工作电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 2θ=10°~90°;采用 UV-3101PC 型紫外-可见光-近红外分光光度计对样品进行透过率测试;采用 SunLite Ex

OPO 型荧光光谱仪对样品进行上转换荧光测试, 测试范围为 400~700 nm; 采用 HVS-50 型显微硬度计对样品进行显微硬度分析。

2 结果与讨论

2.1 GeO_2 取代 SiO_2 对玻璃陶瓷性能的影响

图 1 为玻璃陶瓷样品 A 和 B1~B6 的 XRD 图。由图可知随 GeO_2 取代 SiO_2 量的增加, 晶相没有发生改变, 将 7 个样品的衍射峰与 JCPDS No.05-0669 标准卡片相比对, 确定晶相为 ZnAl_2O_4 , 其晶体结构如图 2 所示, 它具有典型的尖晶石结构, 为稀土提供非常多的四面体间隙和八面体间隙, 是很好的稀土离子掺杂发光基质。

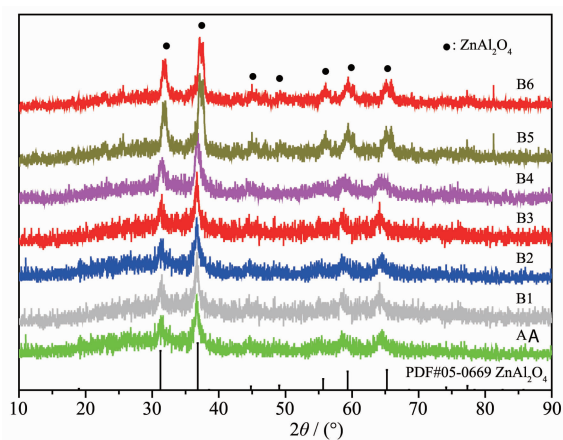


图 1 玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of glass ceramic samples

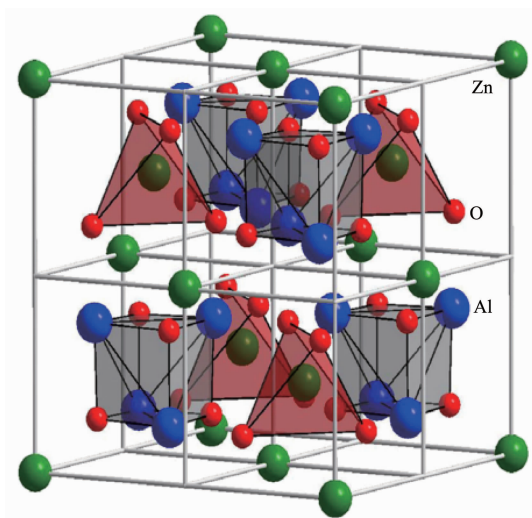


图 2 ZnAl_2O_4 的晶体结构图^[7]

Fig.2 Crystal structure of ZnAl_2O_4

图 3 为玻璃陶瓷样品 A 和 B1~B6 的上转换荧光光谱, 位于 546 nm 处强的发射峰, 对应 Ho^{3+} 的

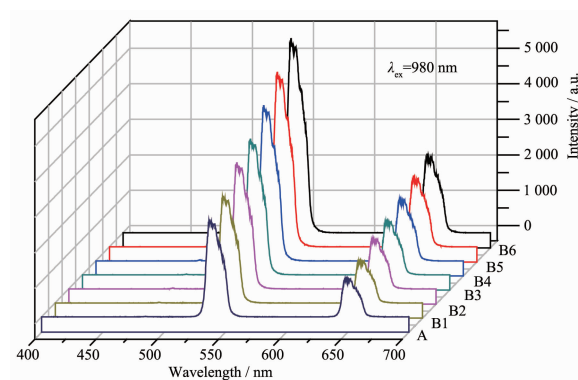


图 3 玻璃陶瓷样品的上转换荧光光谱

Fig.3 Up-conversion luminescence spectra of glass ceramic samples

$^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ 的跃迁, 位于 650 nm 处较弱的发射峰, 对应 Ho^{3+} 的 $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 的跃迁。由图可知随 GeO_2 取代 SiO_2 量的增加, 荧光强度逐步增强。原因是: 声子能量^[14-15]对发光效率起重要作用, 如公式(1)所示,

$$W_p = C_0 \exp(a/\Delta E) \quad (1)$$

其中 W_p : 无辐射跃迁概率; C_0 : 跃迁概率, 对于给定材料是定值; ΔE : 能隙宽度; a : 基质的最大声子能量。根据公式(1)可知声子能量越小, W_p 越小, 上转换发光效率越大。随 GeO_2 含量的增加, 基质的声子能量降低, 导致稀土离子的无辐射跃迁^[16-18]逐渐降低, 上转换发光效率逐步增强。

图 4 为玻璃陶瓷样品 A、B1~B6 的硬度和在 546 nm 处的荧光强度图。材料的力学性能可用硬度来表示, 本工作选用维氏硬度 (Vickers Hardness, HV) 作为硬度表示方法, 即公式(2),

$$\text{HV} = 1.854F/d^2 \quad (2)$$

HV: 维氏硬度 ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$); F : 施加负荷 (N); d : 压痕对角

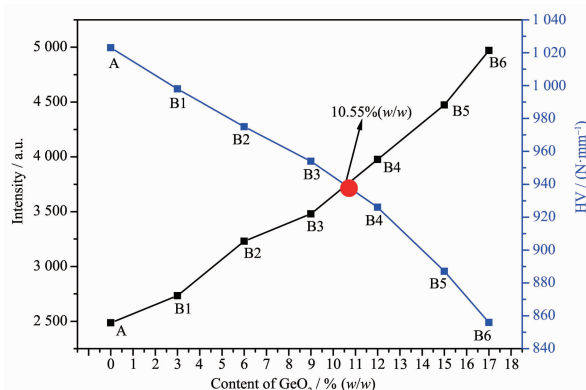


图 4 玻璃陶瓷样品的硬度和在 546 nm 处的上转换荧光强度

Fig.4 Hardness of glass ceramic samples and up-conversion luminescence intensity at 546 nm

线的平均值(mm)。因样品在 980 nm 泵浦光激发下,位于 546 nm 处的绿色上转换发光明显强于 650 nm 处的红色上转换发光,所以玻璃陶瓷样品 A、B1~B6 选用 546 nm 处强的绿光进行比较。由图 3 可知随 GeO_2 取代 SiO_2 量的增加,玻璃陶瓷样品的荧光强度逐渐增强,硬度却逐渐减小。分析其原因; Si-O 的键能大于 Ge-O 的键能,随 GeO_2 取代 SiO_2 量的增加,玻璃网络中的 Si-O 不断被 Ge-O 替代,基质玻璃中的整体键能逐渐减小,因此样品的硬度逐渐降低。而随 GeO_2 取代 SiO_2 量的增加,基质的声子能量逐步降低,降低了无辐射弛豫几率,导致其上转换发光逐渐增强。由以上测试及分析可知当 GeO_2 的取代 SiO_2 量为 10.55%(w/w) 时,玻璃陶瓷综合性能最佳。

2.2 综合性能最佳玻璃陶瓷样品的性能分析

2.2.1 差示扫描量热法(DSC)分析

为了得到基质玻璃样品的热处理范围,对其进行 DSC 测试如图 4,在 498 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现一个小的放热峰,此温度为基质玻璃的转变温度(T_g),在 650 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现了一个明显的放热峰,表明在此温度下基质玻璃中开始有晶体生成。根据 DSC 曲线选择样品的热处理温度制度,如表 2。

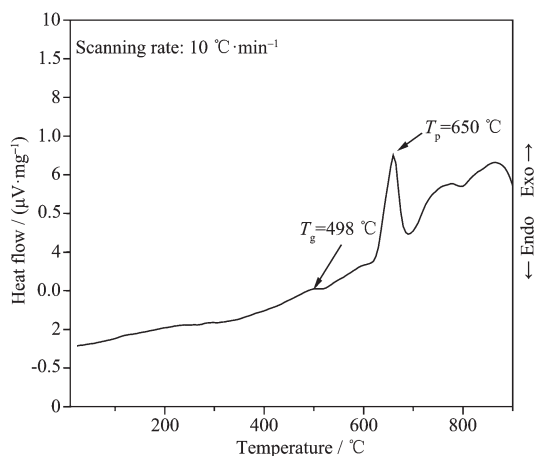


图 5 基质玻璃样品的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of matrix glass sample

表 2 基质玻璃样品的热处理制度

Table 2 Heat treatment system of matrix glass sample

Sample	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Transparence
C1-1	650	0.5	Transparency
C1-2	650	1	Transparency
C1-3	650	1.5	Translucency
C1-4	650	2	Translucency

2.2.2 X 射线衍射(XRD)分析

图 6 为玻璃陶瓷样品 C1-1~C1-4 的 XRD 图。对比 4 个样品的 XRD 图可知,随着热处理时间的增加,晶相没有发生改变,只是衍射峰变得越来越尖锐,将 4 个样品的衍射峰与 PDF No.05-0669 标准卡片相对比,确定晶相为 ZnAl_2O_4 ,它具有典型的尖晶石结构,是良好的稀土离子掺杂发光基质。

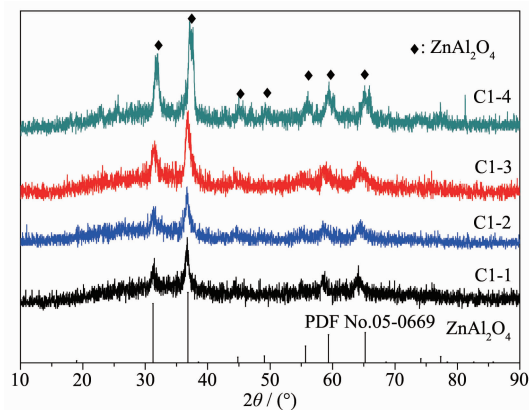


图 6 玻璃陶瓷样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of glass ceramic samples

2.2.3 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 7 为玻璃陶瓷样品 C1-1~C1-4 的 SEM 图片。晶粒的大小及分布情况直接影响了玻璃陶瓷样品的透明度及发光性能。通过观察 4 个扫描图片中晶粒的大小及分布发现样品 C1-1 中开始有细小晶粒生成。并且随着样品热处理时间的增加,样品 C1-2 中晶粒长大。样品 C1-3 中晶粒增多且大小分布均匀,有利于稀土离子均匀的分布,发光性能好。因热处理时间过长使得样品 C1-4 出现了团聚,发光性能较差。

2.2.4 光透过率分析

图 8 为基质玻璃样品和玻璃陶瓷样品 C1-1~C1-4 的透过率曲线。对于发光基质材料来说,透过率对其影响特别大,透过率越高,越有利于发光。由图可知,在可见光区玻璃陶瓷样品 C1-1~C1-4 的透过率从 82% 逐渐减小到 65%。原因是:随热处理时间增加,晶粒在残余玻璃相中逐渐长大,尺寸增加,晶粒与晶粒之间距离越来越小,当光透过样品时,光的散射增加,导致透过率随热处理时间增加而降低,不利于发光。

通过对玻璃陶瓷样品 XRD、SEM、光透过率的测试及分析,得出玻璃陶瓷样品 C1-3 的晶粒大小分布较均匀,透过率达到 82%,有利于发光,所以最

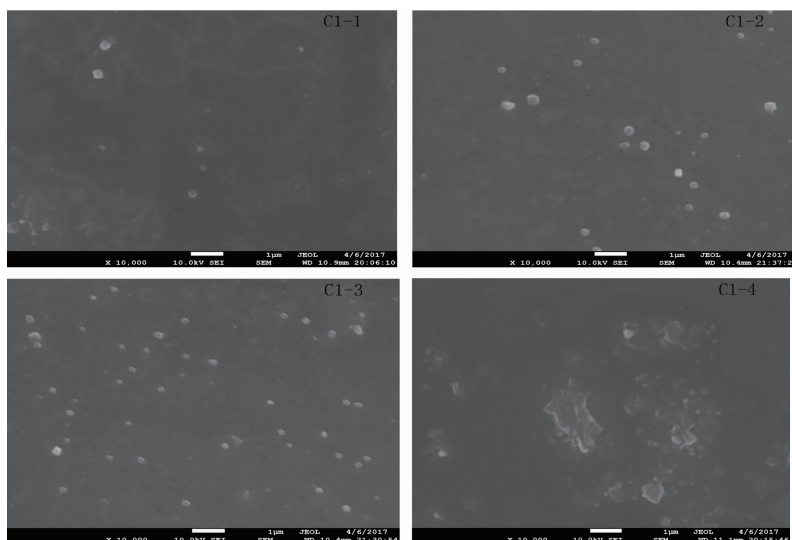


图 7 玻璃陶瓷样品的扫描电子显微镜照片

Fig.7 SEM images of glass ceramic samples

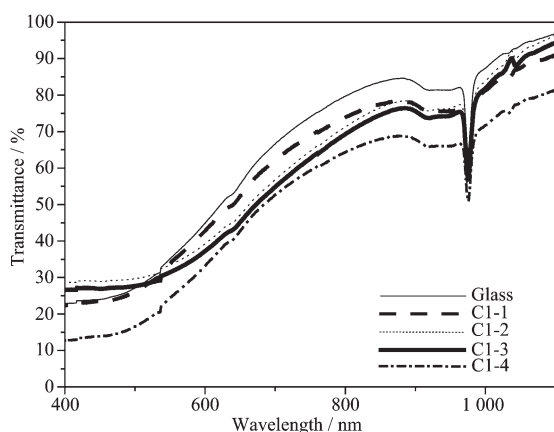


图 8 基质玻璃样品和玻璃陶瓷样品的透过率曲线

Fig.8 Transmittance curves of glass ceramic samples and matrix glass sample

佳热处理条件为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.5 h 。

2.2.5 荧光光谱分析

为研究不同 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂比对上转换发光性能的影响,其配料组成如表 1 所示。图 9 为玻璃陶瓷样品 C1~C7 的上转换荧光光谱,图中有 2 个明显的发射峰,分别是 546 nm (Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的跃迁) 的绿光和 650 nm (Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的跃迁) 的红光发射。从图中发现随 Yb^{3+} 浓度的增加,上转换发光强度先增加后减小。分析其原因:随 Yb^{3+} 浓度的增加,稀土离子之间的距离减小, Yb^{3+} 能有效的将能量传递给 Ho^{3+} ,降低了 Ho^{3+} 的无辐射跃迁,导致其上转换发光逐渐增强,当 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂比为 1:11 时样品的荧光强度最大,继续增加 Yb^{3+} 的浓度,出现了

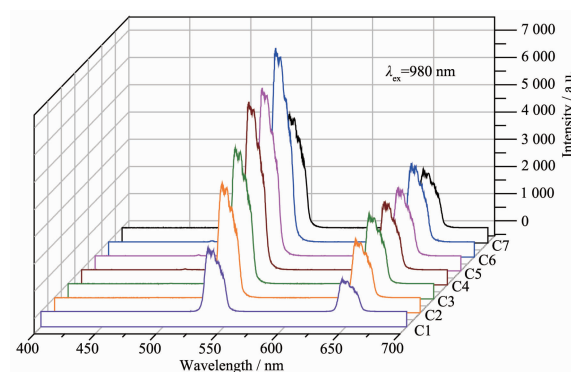


图 9 玻璃陶瓷样品的上转换荧光光谱

Fig.9 Up-conversion luminescence spectra of glass ceramic samples

离子团聚,能量传递在稀土离子之间迅速增加,此时发生了浓度猝灭现象,导致荧光强度降低。

上转换发射强度 I_{em} 与泵浦功率 P_{pump} 存在着关系,即: $I_{\text{em}} \propto P_{\text{pump}}^n$, n 代表在上转换发光中每发射一个可见光子所需要的 980 nm 波长光的光子数。将上转换发射强度与泵浦功率进行曲线拟合,所得的斜率就是 n 的值。由图 10 可知, $n_{546}=2.40$, $n_{650}=2.19$,表明在 546 nm 处 (Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的跃迁) 的绿光和在 650 nm 处 (Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的跃迁) 的红光发射均为双光子吸收过程。

为提高 Ho^{3+} 的上转换发光效率,使用 Yb^{3+} 作为敏化剂。在 980 nm 波长光的激发下,产生了强的绿光 (546 nm) 发射和弱的红光 (650 nm) 发射,其上转换

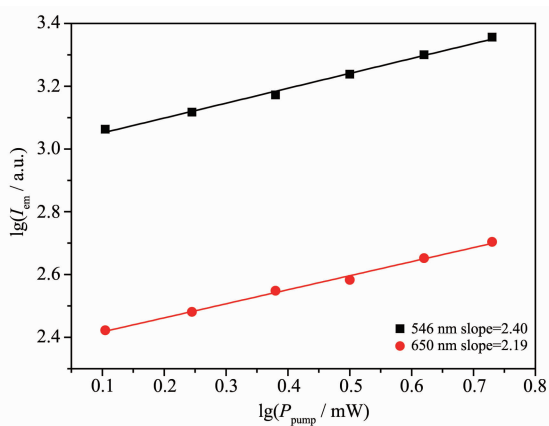
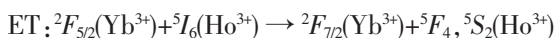
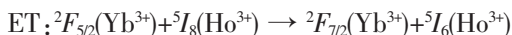


图 10 玻璃陶瓷样品发光强度与泵浦功率之间的关系

Fig.10 Dependence of emission intensity on pumping power for glass ceramic samples

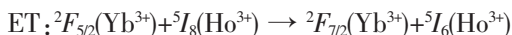
机理包括激发态吸收(EAT)和能量传递(ET)。

对于 546 nm 处的绿光发射,其上转换机理如下:

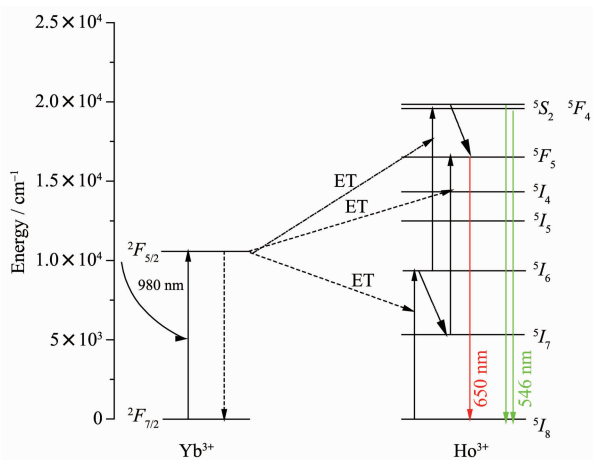
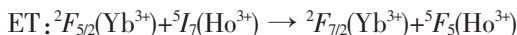


最后,位于 ${}^5F_4, {}^5S_2$ 能级上的 Ho^{3+} 由 ${}^5F_4, {}^5S_2$ 激发态返回到基态 5I_8 , 并发出绿光。

对于 650 nm 处的红光发射,其上转换机理如下:



位于 5I_6 能级上的电子无辐射跃迁到 5I_7 能级上;

图 11 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ 系玻璃陶瓷的上转换机理图Fig.11 Up-conversion luminescence mechanism of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass ceramic system

最后,位于 5F_5 能级上的 Ho^{3+} 由 5F_5 激发态返回到基态 5I_8 , 并发出红光。 Ho^{3+} 在 Yb^{3+} 敏化作用下的上转换机理^[9,12,19-20]如图 11 所示。

3 结 论

(1) 根据 Ge 和 Si 是同一主族元素, 并且都以 $[\text{GeO}_4]$ 四面体和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的形式构成玻璃网络, 本研究在含 ZnAl_2O_4 的 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃陶瓷中, 用 GeO_2 取代部分 SiO_2 , 制备出含 ZnAl_2O_4 晶相的 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ 系透明玻璃陶瓷, 将 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃陶瓷较强的机械学性能、化学稳定性和锆酸盐玻璃陶瓷低声子能量等优点集于一身。

(2) 讨论了 GeO_2 取代 SiO_2 对玻璃陶瓷样品硬度及上转换发光性能的影响, 最终确定 GeO_2 的取代量为 10.55%(w/w) 时, 玻璃陶瓷综合性能最佳。

(3) 对上转换发光及发光机理进行了研究。通过 Yb^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化作用, 在 980 nm 泵浦光激发下, 发现强的绿色(546 nm)和弱的红色(650 nm)上转换发光, 并研究了不同 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂比对样品上转换发光的影响, 研究表明为 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂比 1:11 时样品荧光强度最强, 在绿色上转换发光材料方面具有潜在的应用。

参考文献:

- [1] CUI Xiang-Shui(崔祥水), CHEN Wen-Zhe(陈文哲). *Chin. J. Lumin.*(发光学报), **2015**, **36**(4):400-407
- [2] LI Ming-Yue(李明月), ZHANG Hong-Bo(张洪波), TIAN Ying-Ya(田迎亚), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐通报), **2017**, **36**(1):306-310
- [3] Zmojda J, Kochanowicz M, Miluski P, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2014**, **131**:702-707
- [4] TANG Bin(唐彬), WANG Zheng(王政), YANG Yi(羊毅), et al. *Acta Optica Sinica*(光学学报), **2010**, **30**(8):2344-2349
- [5] Wei Q L, Zhang H B, Tian Y Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **652**:116-121
- [6] LI Wei(李巍), CUI Xiang-Shui(崔祥水), CHEN Wen-Zhe(陈文哲). *Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition* (福州大学学报:自然科学版), **2014**, **42**(6):930-934
- [7] Lakshminarayana G, Wondraczek L. *J. Solid State Chem.*, **2011**, **184**:1931-1938
- [8] ZHANG De-Liang(张德亮), WU Dong(伍冬), YUAN Xin-Qiang(袁新强), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报),

- 2010,38**(11):2071-2074
- [9] QIAN Guo-Quan(钱国权), TANG Guo-Wu(唐国武), QIAN Qi(钱奇), et al. *Acta Optica Sinica*(光学学报), **2016,36**(6): 0616002(7Pages)
- [10] LI Yu-Hua(李玉花). *Thesis for the Master of Dalian Polytechnic University*(大连工业大硕士论文). **2014**.
- [11] Pisarski W A, Pisarska J, Lisiecki R, et al. *Sens. Actuators A*, **2016,252**:54-58
- [12] ZHANG Xiao-Guang(张晓光), REN Guo-Zhong(任国仲), YANG Huai(杨槐), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2014,34**(8):2060-2064
- [13] SU Fang-Ning(苏方宁), DENG Zai-De(邓再德). *Glass & Enamel*(玻璃与搪瓷), **2007,35**(2):1-5
- [14] Tang G W, Wen X, Qian Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016, 664**:19-24
- [15] HAN Jian-Jun(韩建军), HU Min(胡敏), WANG Jing(王静), et al. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报), **2015,37**(4):1-5
- [16] ZANG Xue-Mei(臧雪梅), TIAN Ya-Meng(田亚蒙), ZHAO Xin(赵昕), et al. *Acta Photonica Sinica*(光子学报), **2016,45** (9):0916002(7Pages)
- [17] Yu Y L, Li X Y. *Mater. Res. Bul.*, **2016,73**:96-101
- [18] Lu Y, Cai M Z, Cao R J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2016,84**: 124-131
- [19] XU Xing-Chen(徐星辰), ZHOU Ya-Xun(周亚训), WANG Sen(王森), et al. *Journal of Optoelectronics·Laser*(光电子·激光), **2012,23**(8):1500-1508
- [20] ZHANG Xia(张霞), LI Yan-Hong(李艳红), LIANG Zhe(梁哲), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2015, 33**(3):289-294