

Eu³⁺掺杂 B₂O₃-CaO 发光材料的制备及其发光性能

曹娇兰 王喜贵*

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要: 采用溶胶凝胶法制得高纯的 B₂O₃-CaO:Eu³⁺ 荧光粉。用 XRD、IR 对不同退火温度下所得样品的结构进行表征, 结果发现随退火温度的变化, 能形成不同结构的硼酸盐基质。通过对以不同结构硼酸盐为基质荧光粉的激发、发射谱图及荧光衰减曲线的分析, 探讨了材料的发光性能和发光机理。结果表明, 在不同结构硼酸盐基质中, Eu³⁺ 都处于无反演对称中心格位, 以(⁶D₀→⁷F₂) 电偶极跃迁为主, 所以材料主要发红光; 且 900 °C 退火所得高纯相的 CaB₂O₄ 基质最有利于发光、对应的荧光衰减时间最长, 这都因在此荧光粉中 Eu³⁺ 更易取代 Ca²⁺, 并形成相对较多的 p-n 结和陷阱所致。

关键词: 溶胶凝胶; Eu³⁺ 掺杂 B₂O₃-CaO; 发光性能; 发光机理

中图分类号: O614.23[†]; O614.33[†]8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0325-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.066

Preparation and Luminescent Properties of Eu³⁺ Doped B₂O₃-CaO Luminescent Materials

CAO Jiao-Lan WANG Xi-Gui*

(College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: The high pure B₂O₃-CaO:Eu³⁺ phosphor is prepared by sol-gel method. The structures of samples obtained at different annealing temperatures are characterized by XRD and IR. It is found that the borate matrix with different structures can be formed with the change of annealing temperature. Based on the analysis of the excitation spectrum, emission spectrum and fluorescence decay curves of borate phosphors with different structures, the luminescent properties and luminescent mechanism of the phosphors are investigated. The result indicate that Eu³⁺ ions occupy no inversion symmetry site with the dominant electric dipole transition in borate matrix of the different structure, and these phosphors give off red light under ultraviolet excitation. The high pure CaB₂O₄ matrix obtained by annealing at 900 °C is most favorable for luminescence and the B₂O₃-CaO:Eu³⁺ phosphor have the longest fluorescence decay time. These are attributed to the fact that Eu³⁺ in the matrix is more likely to replace Ca²⁺ to form relatively large numbers of p-n junctions and traps.

Keywords: sol-gel; Eu³⁺ doped B₂O₃-CaO; luminescent properties; luminescent mechanism

0 引 言

LED(发光二极管)灯是新一代绿色光源, 具有节能、长寿命、无污染、性能稳定等显著优点。LED 发光主要依赖于荧光粉, 当采用不同的荧光粉封装时,

可实现从暖白色到普通白色、冷白色直至日光色的不同色温和不同色坐标的调整并应用于不同场合, 被认为是 21 世纪很有前景的新一代照明光源。因此, 对于 LED 灯进一步商业化应用的成功, 新的优良的荧光粉的发展至关重要^[1-5]。

收稿日期: 2017-07-31。收修改稿日期: 2017-11-29。

国家自然科学基金(No.21261010)、内蒙古自治区自然科学基金(No.2015MS0227)和内蒙古师范大学“十百千”人才工程第二层次人选(学科带头人)研究基金(No.RCPY-2-2012-K-046)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wangxg@imnu.edu.cn

荧光粉的发光主要取决于稀土离子激活剂,而稀土离子的发光受其基质的影响较大。硼酸盐中因缺电子的 B 原子外层电子以 sp^2 和 sp^3 方式杂化,与 3 个或 4 个氧原子结合而形成 BO_3 或 BO_4 基本结构单元,这两单元通过共享氧原子方式相互连接形成结构复杂的硼氧骨架,从而形成结构多样的硼酸盐化合物,此多样性结构有益于寻找荧光粉所用的优良基质。另外,B、O 原子间电负性相差较大,使 B-O 键在晶体中形成的价带与导带间能隙较大^[6],这对掺杂稀土离子激活剂来说,无疑是一种优良基质。所以,稀土离子掺杂的硼酸盐作为一种重要的荧光材料,在过去的十多年里它被广泛的报道,如: $Ca_3B_2O_6:Dy^{3+}$ ^[7], $CaB_2O_4:Eu^{3+}$ ^[8], $SrB_6O_{10} \cdot 5H_2O:Eu^{3+}$ ^[9], $LiCaBO_3:Sm^{3+}$ ^[10]等。目前,采用高温固相法、水热法、沉淀法等制备的以 $Ca_3B_2O_6$ 、 $Ca_2B_2O_5$ 、 CaB_2O_4 等为基质、结构优良,并被 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 激活后具有潜在性应用的红、绿荧光粉依旧被不断报道。

在本论文中,用溶胶凝胶-高温固相合成法制得高纯的 CaB_2O_4 (即 B_2O_3 -CaO)结构,并且发现随退火温度的变化,能形成不同结构的硼酸盐基质,通过对不同退火温度下结构及发光性能的分析,探讨了材料的发光机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硼酸三甲酯(分析纯,天津市光复精细化工研究所); $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (分析纯,天津市化学试剂三厂); 氧化铕(分析纯,含量大于 99.999%,配成 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $EuCl_3$ 溶液); 无水乙醇(分析纯,含量不低于 99.7%,天津市北联精细化学品开发有限公司)。

荧光光谱仪(日本日立公司 F-4500 型 Fluorescence Spectrophotometer, 150 W 的 Xe 灯作为激发源,光电倍增管电压 400 V,扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,室温下测试); X 射线粉末衍射仪(日本理学 Ultima IV 型;射线源 $Cu K\alpha$,辐射波长 0.15406 nm ,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$); FT-IR(美国 Nicolet 公司 6700 型,扫描次数 32 次,分辨率 4 cm^{-1} ,KBr 压片法)。

1.2 样品的制备

称取已知量的 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 置于烧杯中,加入适量去离子水、已知量的硼酸三甲酯和 $EuCl_3$ 溶液,再加入适量无水乙醇(控制去离子水与无水乙醇的比例为 1:1,并控制总体积,以保障硼酸三甲酯的

水解和溶液的挥发性一致)。加完继续搅拌 2 h,后置于表面皿上干燥得凝胶。将此凝胶研磨后,在 600、700、900 $^\circ\text{C}$ 下退火处理 2 h 得相应的发光材料。硼酸三甲酯和 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的量按 B_2O_3 和 CaO 物质的量之比 $n_1:n_2=5:3$ 计算, Eu^{3+} 含量控制在 0.60%。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Eu^{3+} 掺杂量为 0.60% 的样品经不同温度退火 2 h 后的 XRD 图。发现样品经 600、700、900 $^\circ\text{C}$ 退火后,主峰位置分别与 JCPDS 卡第 48-1885 号 $Ca_3B_2O_6$ 、第 18-0279 号 $Ca_2B_2O_5$ 及第 32-0155 号 CaB_2O_4 的主峰位置相吻合。由上述峰位置的吻合度可知,少量 Eu^{3+} 的掺杂对晶体结构没有影响。另外,随着温度升高,晶体结构逐渐转变,依次为 $Ca_3B_2O_6 \rightarrow Ca_2B_2O_5 \rightarrow CaB_2O_4$, 即 $B_2O_3 \cdot 3CaO \rightarrow B_2O_3 \cdot 2CaO \rightarrow B_2O_3 \cdot CaO$ 。可见随着温度的升高 B_2O_3 的比例逐渐增多,并且结构变化过渡阶段的 $Ca_3B_2O_6$ 、 $Ca_2B_2O_5$ 晶型差、杂峰多,而 900 $^\circ\text{C}$ 时, CaB_2O_4 结构结晶度好、晶粒大、无杂峰,即 900 $^\circ\text{C}$ 退火后得到结晶度较好的纯 CaB_2O_4 (即 B_2O_3 -CaO)晶体。

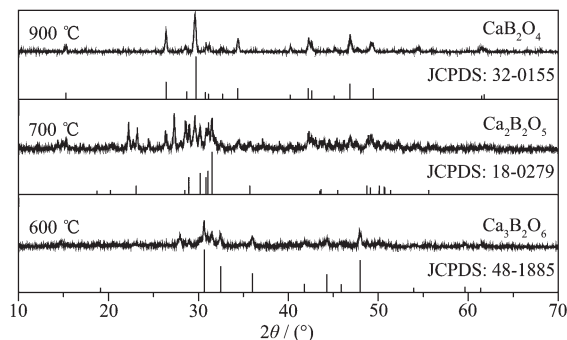


图 1 样品经不同温度退火 2 h 后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples annealed at different temperature for 2 h

2.1.2 IR 分析

图 2 显示了样品经 600、700 和 900 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的红外光谱图。由图可见,不同温度退火所得样品皆在 1384 和 1055 cm^{-1} 处出现吸收峰,这是 BO_3 单元中 B-O 键的对称与反对称伸缩振动。经 900 $^\circ\text{C}$ 退火所得样品,在 775 、 738 、 708 、 632 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 BO_3 基团的 B-O 面外弯曲振动吸收峰;而 538 cm^{-1} 处的吸收峰为 BO_3 基团的 B-O 面内弯曲振动吸收峰。比正常孤立 BO_3 基团峰向高频方向移

动,可能因为在 CaB₂O₄ 结构中,形成链间以及链内原子间相互作用构成相对紧凑结构而引起的^[11]。经 600、700 °C 退火所得样品,在 800~500 cm⁻¹ 处也有 BO₃ 基团的 B-O 弯曲振动吸收峰,但因 Ca₃B₂O₆、Ca₂B₂O₅ 中 BO₃ 基团的形成的链及链内原子间相互作用与 CaB₂O₄ 不同而吸收峰略有不同;除此之外,还有额外吸收峰,尤其经 700 °C 退火后,这是因样品转化过程中的杂相引起。这与 XRD 图的分析结果一致。

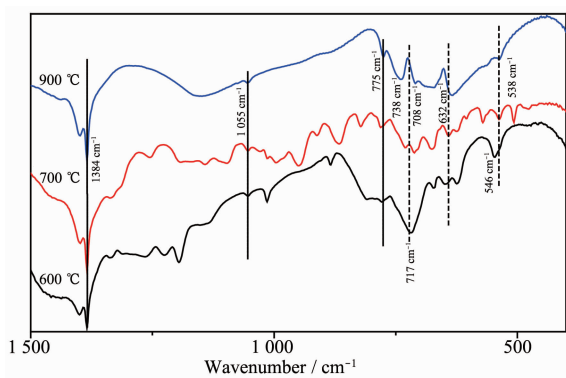


图2 样品经不同温度退火 2 h 后的 IR 谱图

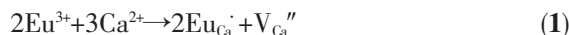
Fig.2 IR spectra of samples annealed at different temperature for 2 h

2.2 发光性能的分析

2.2.1 Eu³⁺掺杂 B₂O₃-xCaO 的结构

在自然条件下合成的 Ca₃B₂O₆、Ca₂B₂O₅ 和 CaB₂O₄ 化合物中 B 原子都是以 BO₃ 的形式存在,且都是通过 Ca、B 原子共用 O 原子而形成三维网状结构,皆存在 O²⁻与 Ca²⁺的配位。这样的晶体结构不仅有益于其它离子进入晶格,而且能产生适当深度的

陷阱存储激发能^[12]。当掺杂稀土离子 Eu³⁺时,因 Eu³⁺的半径(0.095 nm)和 Ca²⁺的半径(0.099 nm)相近,所以 Eu³⁺取代了部分 Ca²⁺。Eu³⁺取代 Ca²⁺的同时,产生带正电荷的 Eu_{Ca}[·]空位缺陷,而在大气压条件和非还原气氛中得到的 Ca₃B₂O₆、Ca₂B₂O₅ 和 CaB₂O₄ 化合物,没有 BO₄ 四面体结构保护,此时,Ca²⁺周围的 O²⁻就会以填隙式方式进攻 Eu³⁺,试图为 Eu³⁺提供电子,形成 n 型结构^[13,18];而 Eu³⁺取代 Ca²⁺时出现 Eu_{Ca}[·]空位形成的 p 型结构,由此在样品中形成 p-n 结。另外,晶体结构中产生 p-n 结的同时,也产生了带负电荷的 Ca(V_{Ca}^{''})空位缺陷和带正电荷的 O(V_O[·])空位缺陷。在基质中,V_{Ca}^{''}空位充当空穴陷阱,V_O[·]空位充当电子陷阱。产生 p-n 结和陷阱的原理可用下列方程式表示^[19]:



此 p-n 结和陷阱的形成大有助于能量的有效传递,从而增强样品的发光性能。

2.2.2 CaB₂O₄:Eu³⁺的激发和发射光谱分析

图 3a 为经 900 °C 退火 2 h 得到的 CaB₂O₄:Eu³⁺ 荧光粉的激发和发射光谱图。激发图中,在 210~310 nm 处出现以 268 nm 为中心较弱的宽吸收峰,这是由 O²⁻→Eu³⁺的电荷迁移(CT)带(即 O²⁻的电子从已充满的 2p 轨道迁移到 Eu³⁺的 4f 空轨产生)引起的;而 300~500 nm 范围内出现的峰宽较窄的吸收峰,是主晶格中,Eu³⁺内部 4f 电子间激发跃迁产生,即 362、381、395、415、465 nm 处,依次对应的 ⁷F₀→⁵D₄、⁷F₀→⁵G₂、⁷F₀→⁵L₆、⁷F₀→⁵D₃ 和 ⁷F₀→⁵D₂ 跃迁^[14-15]。其中,465nm 处的峰非最强峰,可在滤波器、蓝光激

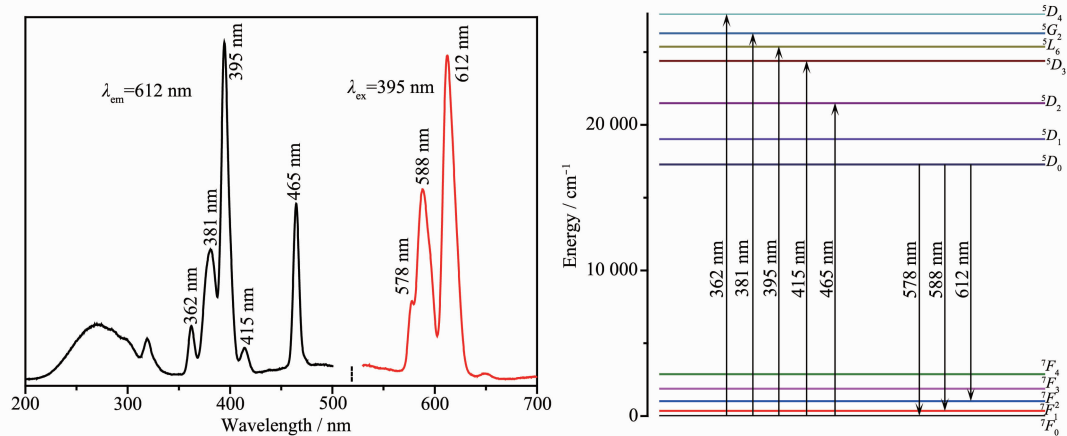


图3 (a) 样品 CaB₂O₄:Eu³⁺(900 °C 退火 2 h)的激发(λ_{ex}=395 nm)和发射谱图(λ_{em}= 612 nm); (b) Eu³⁺离子的能级图

Fig.3 (a) Excitation spectrum (λ_{em}=612 nm) and emission spectra (λ_{ex}=395 nm) of CaB₂O₄:Eu³⁺ annealing at 900 °C for 2 h; (b) Energy level of Eu³⁺

光器等方面有所应用。而位于紫外光区 395 nm 处峰型尖锐、峰强最强,可知此波长激发效率较高,所以在此选 395 nm 为最佳激发波长。

在 395 nm 激发波长下测得的样品的发射光谱图中可以看到,在 578 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$)、588 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)、612 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 处出现 Eu 的特征发射峰,其中,612 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 处发射峰最强,这是由 Eu^{3+} 在晶体结构中所处的晶格位置决定。据选择定则,当 Eu^{3+} 处于偏离反演对称中心格位时,将以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁为主^[11-13]。在 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 基质中 Eu^{3+} 以 612 nm 处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁为主,所以材料主要发红光。为更好了解上述发光情况,设计了 Eu^{3+} 跃迁的能级图,如图 3b。

据文献知^[9],在未掺杂稀土离子的 CaB_2O_4 晶体结构中,在 350~400 nm 处有宽的固有发射峰,该发射峰与 Eu^{3+} 在 395 nm 处有很大重叠,这样使得基质吸收的能量更好的传递给 Eu^{3+} 。此外,样品 $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ 中存在 p-n 结,当样品 $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ 吸收能量后, n 型区中处于价带的电子受激进入导带,成非平衡态少数载流子,向 p 型区扩散(即 p-n 结正向注入),然后,少数载流子可能与 Eu^{3+} 在 395 nm 处多数载流子复合而发光^[7]。所以, CaB_2O_4 基质中 p-n 结很有助于样品的发光。陷阱也可能对电子再捕获,在紫外光照下再受激发射而重复利用,这样进一步提高样品的发光性能。另外,在晶体结构中产生的空位所造成的晶格缺陷,会使 Eu^{3+} 在晶格中的对称性进一步降低,这更有利于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射,从而得到较好的红光发射。

2.2.3 不同退火温度下样品的激发发射谱图分析

图 4 为样品经不同温度退火 2 h 后的激发、发

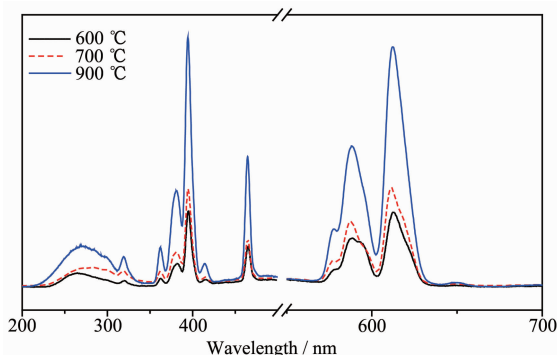


图 4 样品经不同温度退火 2 h 后的激发发射光谱图

Fig.4 Excitation spectrum ($\lambda_{\text{ex}}=612$ nm) and emission spectra ($\lambda_{\text{em}}=395$ nm) of the sample annealing at different temperatures for 2 h

射谱图。从图中可以看出,样品经 600、700、900 °C 退火后,激发发射峰位置基本一致,激发图中都在紫外光区 395 nm 处峰强最强,发射图中都在 612 nm 处有较强的红光发射峰。而且,随着温度的不断升高,峰的强度不断增强,直到 900 °C 达到最大。对照 XRD 图,可知完善的 CaB_2O_4 晶体结构更有利于其发光,而这可能与晶格缺陷有关。

据文献知^[6,21-23], $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 结构中有 1 种 Ca 环境、1 种 O 环境; $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 中有 2 种 Ca 环境,多种 O 环境;而 CaB_2O_4 中有 1 种 Ca 环境和多种 O 环境。相比之下 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 结构的对称性大于后两者,其稳定性可能就相对强。因此,在掺杂稀土离子 Eu^{3+} 后,在 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质中 Eu^{3+} 替换 Ca^{2+} 很可能比在后两者基质中难,导致陷阱形成不易,加之对称性差的 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 CaB_2O_4 容易出现晶格扭曲,晶格扭曲更易形成陷阱,这使前者形成陷阱数远少于后两者,从而导致其发光性也较差。另外,据 XRD 分析知,经不同温度退火形成的 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 的结晶度差、纯度低,尤其 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$,属 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CaB}_2\text{O}_4$ 相转变的过渡阶段,含有不少的杂相,这很可能影响到电子和空穴陷阱的形成,从而造成发光强度的降低。综上知,900 °C 退火所得纯的 CaB_2O_4 晶体结构更有利于发光。

2.2.4 不同退火温度下样品的荧光衰减

图 5 为经不同温度退火 2 h 后所得样品在 395 nm 的紫外光激发下,612 nm 波长处的荧光衰减寿命。从图中可以看到,各样品均为单一指数衰减。经 600、700 和 900 °C 退火所得的样品,衰减基本完成所需要的时间依次为:81、95、136 ms,可见,900 °C 的 $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ 衰减时间最长,700 °C 的 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{:Eu}^{3+}$ 次之,而 600 °C 的 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ 最短。衰减时间的延

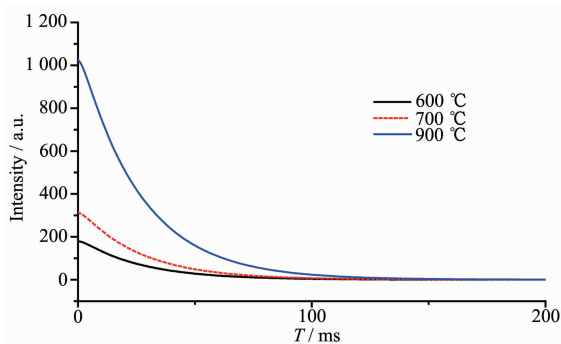


图 5 不同退火温度下所得样品的荧光衰减图

Fig.5 Fluorescence decay spectra of samples at different annealing temperatures

长很可能与载荷子运输到发光中心时,与缺陷相关的陷阱再捕获有关^[20]。

具体过程可用下述机理示意图展出^[19],如图6:

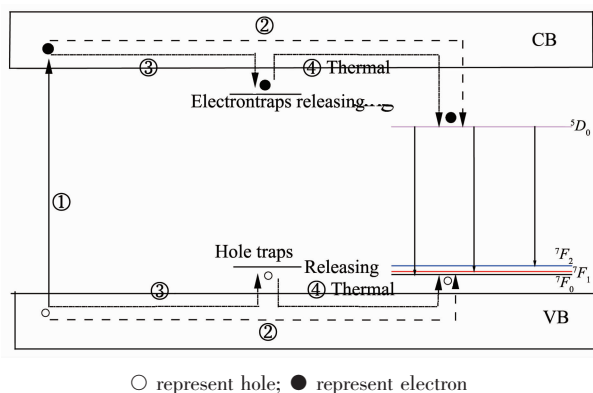


图6 B₂O₃-xCaO:Eu³⁺的荧光机理概述图

Fig.6 Schematic graph of phosphorescence mechanism for B₂O₃-xCaO:Eu³⁺

在紫外光的激发下(①),价带电子(VB)被激发到导带(CB),然后通过基质转移到发光中心 Eu³⁺,随后是 Eu³⁺的特征发射(②)。同时,许多光子引诱的电子或空穴可以被电子或空穴陷阱捕获(③)。一部分可能在紫外光照射下,再受激发射消耗掉,剩余部分在发射源关掉后,在室温下通过热扰动,捕获的电子或空穴再以某种速率从陷阱中释放出来(④)。自由电子将转移到 Eu³⁺的 ⁵D₀ 能级层,空穴将转移到 Eu³⁺的基态。然后,自由电子和空穴的复合,将导致 Eu³⁺的特征发射产生。在一定范围内,产生的陷阱越多,陷阱再捕获的几率就越高,再捕获所储存电子和空穴数目就越多,则室温下通过热扰动而释放、复合概率就越高,衰减延续时间就相对较长。这也间接说明 Eu³⁺取代 Ca²⁺会产生缺陷的合理性。

3 结 论

用溶胶凝胶法制备 B₂O₃-xCaO:Eu³⁺荧光粉。经 600、700、900 °C 退火后,依次形成 Ca₃B₂O₆、Ca₂B₂O₅ 和 CaB₂O₄ 相,并且在 612 nm 波长监测下,激发谱图符合 Eu³⁺的激发规律,且在紫外光区 395 nm 处峰型最尖锐,峰强最强;将 395 nm 作为激发波长,测得 612 nm(⁵D₀→⁷F₂)处发射峰最强,证明在不同退火温度所得基质中,Eu³⁺都处于无反演对称中心格位,以(⁵D₀→⁷F₂)电偶极跃迁的红光发射为主。另外,温度变化对峰强有很大影响,900 °C 退火所得高纯相的 CaB₂O₄ 基质最有利于发光,这是因在此荧光粉中,Eu³⁺取代 Ca²⁺后更易产生 p-n 结和陷阱,从而增强了

其发光性能。另外,随着退火温度的升高,在 612 nm 处的荧光衰减时间延长,这是因陷阱再捕获所得的电子和空穴,在室温下,经热微扰而释放、复合而导致 Eu³⁺的特征发射所致,也间接说明 Eu³⁺取代 Ca²⁺会产生缺陷的合理性。

参考文献:

- [1] XIA Li-Bin(夏李斌), XIAO Qing-Hui(肖青辉), LI Zi-Cheng(李子成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(5):753-760
- [2] FENG Yong-An(冯永安), LEI Xiao-Hua(雷小华), REN Lin-Jiao(任林娇), et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2013**,**34**(3):303-307
- [3] GU Lu-Shun(顾路顺), SHI Nan(施楠), ZHANG Le(张乐), et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2014**,**35**(8):897-904
- [4] Yang H C, Lakshminarayana G, Zhou S F, et al. *Opt. Exp.*, **2008**,**16**(9):6731-6735
- [5] Zhu Z F, Zhang Y B, Qiao Y P, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2012**,**358**:1550-1553
- [6] QI Shu-Yun(祁淑云). *Thesis for the Master of Soochow University*(苏州大学硕士论文). **2016**.
- [7] Sun X Y, Zhang J C, Liu X G, et al. *Physica B*, **2011**,**406**:4089-4093
- [8] Huang J L, Zhou L Y, Pang Q, et al. *Luminescence*, **2009**, **24**:363-366
- [9] HUANG Hong-Sheng(黄宏升), JIN Hua-Feng(金华峰), YUAN Guang-Hui(袁光辉), et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2014**,**35**(10):1176-1181
- [10] Kindrat I I, Padlyak B V, Lisiecki R. *Opt. Mater.*, **2015**,**49**:241-248
- [11] WANG Hai-Ying(王海英), WANG Ru-Ji(王如骥), ZHANG Yue(张玥), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2009**,**19**(6):1367-1372
- [12] WANG Xiao-Fang(王肖芳), ZHANG Chi(张弛), DENG Chao-Yong(邓朝勇). *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2016**,**37**(9):1037-1042
- [13] WANG Xi-Gui(王喜贵), BO Su-Ling(薄素玲), QI Xia(齐霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(2):350-353
- [14] Qiao X, Seo H J. *Mater. Res. Bull.*, **2014**,**49**(1):76-82
- [15] WANG Xi-Gui(王喜贵), YU Zhen-You(于振友), NA Mi-La(娜米拉) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(4):571-575
- [16] WANG Ling-Li(王灵利), WANG Yu-Hua(王育华). *Journal*

- of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报), **2004**,**22**(6):863-866
- [17]WANG Xi-Gui(王喜贵), BO Su-Ling(薄素玲), NA Mi-La(娜米拉), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2010**,**30**(1):22-25
- [18]Zeng Q H, Pei Z W, Wang S B, et al. *Spectrosc. Lett.*, **1999**, **32**(6):895-912
- [19]Shi M M, Zhang D Y, Chang C K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**639**:168-172
- [20]Fujimoto Y, Yanagida T, Kawaguchi N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:142-146
- [21]Yang L, Wan Y P, Li Y Z, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2016**, **18**:94
- [22]Manhas M, Kumar V, Agarwal G. *Indian J. Phys.*, **2015**,**89**(9):899-906
- [23]YANG Yang(杨扬), CONG Yan(丛妍), ZHU Zi-Mao(朱子茂), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(10):1757-1762