文章编号: 0253-2239(2010)s100106

Ce, Tb 共掺杂单一基质 CaSi₂O₂N₂ 白光发射 荧光粉光学性能研究

苏醒宇 华有杰 邓德刚 李高峰 王 倩 徐时清 (中国计量学院材料科学与工程学院,浙江杭州 310018)

摘要 采用高温固相法合成了白光 LED 用荧光粉 Ca_{1-xy}Si₂O₂N₂: xCe, yTb。利用 X 射线衍射仪测量分析其物相 结构,结果表明稀土离子的掺入并没有改变其主晶相,仍为单斜结构。通过荧光分光光度计测试并分析其激发光 谱和发射光谱,在 360 nm 波长光激发下,观察到样品在 410 nm 和 542 nm 处存在发射谱带,该发射分别归因于 Ce³⁺的 5d-4f 的电子跃迁和 Tb³⁺的 f-f 跃迁;分别监测 Ce³⁺,Tb³⁺特征发射,在 360 nm 附近观察到很宽的激发谱 带,而且光谱几乎完全重叠,分析得知 Ce³⁺离子对 Tb³⁺离子有能量传输作用。对样品色坐标分析,结果得到 Ca_{0.995-y}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺,yTb³⁺(y=0.06,0.08,0.10)是一种性能良好的单一基质白光发光 LED 用荧光粉。 **关键词** 光学材料;荧光粉;CaSi₂N₂O₂;固相法;双掺

中图分类号 O482.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201030.s100106

Luminescence Properties of the Single White Emitting Phosphor CaSi₂N₂O₂:Ce³⁺,Tb³⁺

Su Xingyu Hua Youjie Deng Degang Li Gaofeng Wang Qian Xu Shiqing (College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract CaSi₂ N₂ O₂ codoped with Ce (fixed) and varying Tb concentrations were prepared by solid-state synthesis method. Crystalline phase was investigated by powder X-ray diffraction, the Tb, Ce-codoped CaSi₂ N₂ O₂ phosphors have the monoclinic structure. Excitation spectra and emission spectra were investigated by spectrometer. The results indicated that there were two emission bands centered at 542 nm and 410 nm when excited by 360 nm, which were ascribed to the characteristic emissions of the Tb³⁺ and Ce³⁺. Monitored at 542 and 410 nm, respectively, the overlapped excitation spectra were obtained. Moreover, this excitation spectrum of Ce³⁺ overlapped perfectly with the excitation spectrum of Tb³⁺. As a result, the energy transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺ was observed. The results of sample color coordinate analysis show that the Ca_{0.995-y} Si₂ O₂ N₂ : 0.005Ce³⁺, yTb³⁺ (y=0.06, 0.08, 0.10) is a single host phosphor with superior properties for white light emitting diodes.

1 引 言

白光 LED 具有环保、体积小、寿命长和反应速度 快等优点^[14],并克服了传统白炽灯和荧光灯存在的 耗电多、易碎及弃物汞污染等缺点。在特种照明、液 晶显示以及普通照明等方面显示出巨大的应用前景。 目前,获取白光 LED 的途径大致有三种:光转换、多色 LED 芯片组合^[5,6]和多量子阱^[7]。综合技术、工艺和生产成本等因素,目前光转换型白光 LED 是最易实现产业化的,其中最普遍的方法是: 通过蓝光芯片激发 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉,利用黄

收稿日期: 2010-07-22; 收到修改稿日期: 2010-09-10

基金项目:国家自然科学基金(50772102)、教育新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0786)和浙江省科技计划 (2009C21020)资助课题。

作者简介:苏醒宇(1985—),男,硕士研究生,主要从事发光材料方面的研究。E-mail:woshisu30@yahoo.com.cn 导师简介:徐时清(1975—),男,博士,研究员,主要从事发光材料方面的研究。E-mail:sxucjlu@hotmail.com(通信联系人) 光和蓝光混合得到白光^[8]。但这种类型的白光 LED的发光颜色很容易受输入电流和荧光粉涂层 厚度的影响^[7],且YAG:Ce³⁺的发光强度受环境温 度影响也很大^[10~12]。为解决以上问题,该领域将注 意力逐渐转向采用紫外-近紫外辐射 InGaN 芯片激 发荧光粉以实现白光 LED^[13,14]。

由于荧光粉混合调配及颜色再吸收等问题的存 在,使得流明效率及色彩稳定性、显示指数等有较大 的影响,近年来研制近紫外激发全色单一白光荧光 粉成为一个研究热点。近期发现的多数氮化物,氮 氧化物荧光粉都为近紫外激发,并表现出良好的热 学、化学稳定性。如 $Li^{[15,16]}$ 等制备出一系列氧氮化 物荧光粉 $MSi_2O_2 N_2: Ce^{3+} (M = Ca, Sr, Ba),其$ 中 $CaSi_2O_2 N_2: Ce^{3+} (M = Ca, Sr, Ba),其$ 早现蓝光。这种荧光粉激发波长均可以与近紫外 InGaN 基发光二极管匹配。在研究中发现 Ce,Tb 共掺杂于此同一基质中时,可同时观察到 Ce^{3+} , Tb^{3+} 的特征发光,并可考虑研制单一基质白色发光 荧光粉。本文利用高温固相法合成了一种新型 $Ca_{1-xy}Si_2O_2 N_2: xCe^{3+}, yTb^{3+} 荧光粉,对其结构及其$ 发光性质进行了探讨。

2 实 验

实验所用材料为 CaCO₃ (AR), SiO₂ (AR), Si₃ N₄ (99.9%), CeO₂ (99.99%)和 Tb₄O₇ (99.99%)按化学 计量比称取以上材料, 研磨均匀后置于坩埚内。利 用高温固相反应, 在还原气氛(体积分数 5% H₂, 95% N₂)中于 1450 ℃下烧结 6 h, 得到荧光粉样品 Ca_{1-xy} Si₂O₂ N₂: xCe³⁺, Tb³⁺。

采用 Thermo ARL XTRA 型 X 射线衍射仪 (XRD)(辐射源为 Cu 靶 Kα,40 kV,30 mA,扫描速 度为 8°/min,步长 0.02°,扫描范围 10°~80°)测定 样品 的 粉末 衍射图。用配备了 Xe 闪光灯的 Y-JFL3-211-p分光光度计测定材料的激发光谱(扫 描范围是 280~430 nm)与发射光谱(扫描范围是 400~700 nm)。

3 结果与分析

3.1 Ca_{1-x} Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺, yTb³⁺的晶体结构 分析

图 1 是样品 Ca_{1-xy} Si₂O₂N₂: xCe³⁺, yTb³⁺的 XRD 图,发现其与卡片 PDF # 44-0117 对应,并且 与 Y. Q. Li 等^[16]的文章报导一致。CaSi₂O₂N₂ 属 于单斜晶系,他的空间群为 P2 /m。晶体中,每1个 氮原子连接了 3 个 Si 原子,同时每1 个 O 原子连接 2 个 Si 原子,形成以 SiON₃ 四面体互相连接的网状 结构,金属离子镶嵌于其中^[17]。Ca²⁺处在一个由6 个氧离子结合成的扭曲的三棱柱结构之中,其中的 每个氧离子都归属于 SiON₃ 四面体,在 CaSi₂O₂N₂ 中由于 Ca 离子半径为 0.099 nm,而 Ce³⁺的离子半 径分别为 0.103 nm,大小十分接近。Ce 的 3 价离子 易于进入 Ca²⁺ 的空缺位置。由于 Tb³⁺ (0.092 nm)的 离子半径也接近于 Ca²⁺,并且与氧离子,氮离子和 硅离子的半径相差较大,所以 Tb³⁺也进入了基质中 Ca²⁺ 的空缺位置,具有与 Ce³⁺ 相似的晶格场环境。

| | $\begin{array}{c} a & c & Ca_{0.915}S_{12}O_{2}N_{2}:0.005Ce^{3+},\\ 0.08Tb^{3+}\\ $ |
|---|--|
| | $\begin{array}{c c} a & Ca_{0.955}Si_2O_2N_2:0.005Ce^{3+},\\ & 0.04Tb^{3+}\\ & 0.04Tb^{3+}\\ \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c c} a & b \\ \hline & Ca_{0.98}Si_2O_2N_2:0.02Tb^{3+} \\ \hline & \\ \hline \hline & \\ \hline \\ \hline$ |
| | $\mathbf{a} \overset{\mathbf{b}}{\longrightarrow} \mathbf{Ca}_{0.995} \mathbf{Si}_2 \mathbf{O}_2 \mathbf{N}_2 : 0.005 \mathbf{Ce}^{3+}$ |
| | PDF#44-0117 |
| | |
| 1 | 5 20 25 30 35 40 45 50 55 60 68 |
| | $2\theta/(^{\circ})$ |

图 1 Ca_{1-xy}Si₂O₂N₂:xCe³⁺,yTb³⁺的XRD对比图

Fig. 1 XRD pattern of $Ca_{1-x-y}Si_2O_2N_2$: xCe^{3+} , yTb^{3+}

当 Tb³⁺离子进入晶格,在图 1 中可观察到标记 b 的峰值,随着 Tb 含量的增多逐渐降低。而 a 标记 处,随着 Tb 浓度的增加其峰值逐渐增大。然而标 记 c 处出现峰值异常是由于 Tb 的大量掺入,会降 低成晶温度。

3.2 Ca_{0.98}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺ 谱图分析

图 2 所示为 Ca_{0.995} Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺ 的激发 光谱和发射光谱。监测波长 400 nm,测得位于 340 nm的激发峰,激发谱谱带可由 300 nm 左右延 伸至 400 nm 左右,属于 Ce³⁺的 d-f 跃迁,可与紫外--近紫外芯片匹配应用于白光 LED。

 $Ca_{0.995}Si_2O_2N_2$:0.005Ce³⁺在 340 nm 紫外光激 发下呈 d-f 跃迁宽带发射,发射光谱的最大峰值位 于 400 nm,但是其发光区域很宽,从图 2 看出其发 光覆盖了蓝光区域。Ce³⁺的 4f 电子可以激发到能 量较高的 5d 轨道,当激发到 5d 轨道的电子跃迁到 基态能级时,就产生了 Ce³⁺的特征发光。由于 5d 轨道产生晶体场劈裂,所以 Ce³⁺的发光强度与基质 晶格的结构密切相关。5d 轨道裸露在外壳层,极易 受到外界晶体场的影响,而使 5d 轨道不再是分离的 能级,几乎成为能带,这就造成了 Ce³⁺ 的宽带发射





而同时由于其极易受外场影响,当在晶体中掺入 Tb³⁺离子时,如图 3 为掺杂一定量的 Tb³⁺离子 以后的激发光谱发射光谱对照图,相较图 2,激发光 谱峰值明显红移,由 340 nm 移动至 360 nm 处。而 发射光谱也由原来的 400 nm 移动到 410 nm。



- 图 3 Ca_{0.985}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺,0.01Tb³⁺的激发 光谱和发射光谱
 - Fig. 3 Excitation spectra and emission spectra of $Ca_{0.\,975}\,Si_2\,O_2\,N_2$: 0. $005\,Ce^{3+}$, 0. $01\,Tb^{3+}$

根据晶体场理论,在晶格中,当阳离子的价态相同时,减小其离子半径,使得电荷密度增加,进而使共价性增大,其所造成的电子云膨胀效应将使5d轨 道下降,从而产生红移现象^[17]。而此处 Tb³⁺ 半径为0.092 nm,替换 Ca²⁺(0.099 nm)电荷密度大幅度增加,故符合上述理论。

3.3 Ca_{1-xy}Si₂O₂N₂:xCe³⁺,yTb³⁺发光性能分析

图 4 为分别监测同一样品中 Ce^{3+} 发射峰波长 410 nm 和 Tb^{3+} 发射峰波长 542 nm,得到的两组激 发光谱。结果显示 Ce^{3+} 的激发谱与 Tb^{3+} 的激发谱 线重 叠,都 位于 360 nm 附 近,由此可看出 $Ca_{0.975}Si_2O_2N_2:0.005Ce^{3+},0.02Tb^{3+}$ 可以被 360 nm 波长的光有效激发,并且此种荧光粉适于与近紫外 芯片组合。



图 4 Ca_{0.975}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺,0.02Tb³⁺的激发光谱图 Fig. 4 Excitation spectra of Ca_{0.975}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺,0.02Tb³⁺

由于在探测 $Ca_{0.98} Si_2 O_2 N_2: 0.02 Tb 光谱过程$ 中,未发现激发光谱以及发射光谱的出现。而图 4 $中,由于 <math>Ce^{3+}$ 的存在,从而探测出 Tb^{3+} 的激发光谱 峰值为 360 nm 与 Ce^{3+} 几乎完全重合,可以初步断 定此处存在一个 Ce-Tb 间的能量传输作用。

 Ce^{3+} 离子浓度不变,改变 Tb^{3+} 离子浓度进而得 到发光较佳的单一基质白光发射荧光粉体。如图 5 所示,在 360 nm 波长激发下,得到了一系列随 Tb^{3+} 浓度变化的曲线。图中可明显看出未掺杂 Tb 的样 品与掺杂 Tb 的样品相比,Ce³⁺ 的特征发射峰值有 明显的偏移,发生这种现象的原因在图 3 处已加以 验证说明。而单掺杂 Tb 的样品,在 360 nm 激发 下,并未观察到发射光谱。而其他双掺杂的样品发 射光谱均出现 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的双发射。其中 Tb^{3+} 的发射由许多线谱构成,它的发射峰主要位于 490, 542,590 和 620 nm,它们分别属于⁵D₄-7F₁(J = 6, 5,4,3)的跃迁。在 Tb^{3+} 的 5D₄-7F₁发射中,位于 540 nm 左右的 5D₄-7F₅发射峰是最强的,这是因为 5D₄-7F₅ 的能级跃迁属于电偶级和磁偶级允许跃 迁^[19]。



图 5 Ca_{1-xy}Si₂O₂N₂:xCe³⁺,yTb³⁺的发射光谱图 Fig. 5 Emission spectra of Ca_{1-xy}Si₂O₂N₂: xCe³⁺,yTb³⁺

在 $Ca_{1-xy}Si_2O_2N_2$: xCe^{3+} , yTb^{3+} 中, Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的能量传递作用十分明显。图 5 中已经观察到单掺 Tb 的 $CaSi_2O_2N_2$, 其发射基本观测不到, 而在其中掺 杂了 Ce 离子以后, Tb^{3+} 的发射明显增强。并且由 图 6直观的表现出来:随着 Tb 掺杂浓度的不断增加, Ce³⁺的发射强度逐渐降低。很明显 Ce³⁺ 吸收能量以 后, 能有效地把能量传递给 Tb^{3+} , 从而增强了 Tb^{3+} 的发射强度。



图 6 Tb³⁺摩尔分数与 Ce³⁺发光强度的关系图 Fig. 6 Graph of Ce³⁺ emission intensity versus the Tb³⁺ mole fraction

图 7 是 $Ca_{1-xy}Si_2O_2N_2: xCe^{3+}, yTb^{3+}$ 中, Ce^{3+} 和 Tb³⁺的能级图以及能量传递的途径。当 Ce^{3+} 从基态 2F_J能级激发到 5d 态时,激发态 5d 的能量直接以无 辐射共振的方式传递到 Tb³⁺的 5D₃和 5D₄能级; Tb³⁺的 5D₃能级的能量迅速地无辐射弛豫到 Tb³⁺的 5D₄能级,最后由 5D₄能级跃迁到 7F_J能级,产生 Tb³⁺的特征发射。



图 7 Ce³⁺能量转移至 Tb³⁺能级关系图 Fig. 7 Energy level diagram of the energy transfer between Ce³⁺ and Tb³⁺

由图 8 可以直观的看出随 Tb 含量的增加,接受 Ce³⁺ 传能的离子也逐渐增多,Tb³⁺ 的特征发射强度 逐渐增强,当 Tb 的掺杂摩尔分数达到 0.02 时其发光 强度达到最大值,而后随着 Tb³⁺离子的浓度增加,出 现浓度猝灭现象,其发光逐渐减弱。



图 8 Tb³⁺摩尔分数与 Ce³⁺发光强度的关系图 Fig. 8 Graph of Tb³⁺ emission intensity versus the Ce³⁺ mole fraction

Ca_{0.995-y}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺, yTb³⁺在 360 nm 激 发下,发射光的发光区域在图 9 中显示出来,当Tb³⁺ 的浓度分别为 0.06,0.08,0.10 时,对应色坐标为 (0.281,0.320),(0.283,0.329),(0.293,0.341)。 此坐标表明,其发光区域均位于白光区域,是一种很 好的冷白光。



图 9 Ca_{0.995-x}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺,yTb³⁺色坐标图 Fig. 9 Fig. 9 Color coordinates of Ca_{0.995-x}Si₂O₂N₂:0.005Ce³⁺,yTb³⁺

4 结 论

本文采用高温固相法合成了 $Ca_{1-xy} Si_2 O_2 N_2$: $xCe^{3+}, yTb^{3+} 荧光粉, 分析其物相结构, 仍属于单斜$ $晶系。在 <math>Ca_{0.995} Si_2 O_2 N_2$: 0.005Ce 中, 掺杂 Tb 离子 以后 Ce 特征光谱发生红移, 其原因是由于 Tb³⁺ 的 掺入增加了电荷密度, 从而使共价性增强, 进而得能 级劈裂, 最低能级下降。在发光过程中, Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 有明显的能量传递作用。分析色坐标, 在 360 nm光激发下 $Ca_{0.995-y} Si_2 O_2 N_2$: 0.005Ce³⁺, $yTb^{3+} (y=0.06, 0.08, 0.10) 粉体发射冷白光, 是一$ 种较好的近紫外激发单一基质白光发射荧光粉。

参考文献

1 Daniel A. Steigerwald, Jerome C. Bhat, Dave Collins et al..

Illumination with solid state lighting technology[J]. J. IEEE J. Sel. Topics in Quant. Electron., 2002, 8(2): $310 \sim 320$

- 2 Yang Yi, Jin Shangzhong, Shen Changyu *et al.*. Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white-LED[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008.12, **29**(5): 800~804
 杨 翼,金尚忠,沈常宇等. 白光 LED 用碱土金属硅酸盐荧光 粉的光谱性质[J]. 发光学报, 2008.12, **29**(5): 800~804
- 3 Wu Haibin, Wang Changling, He Sumei. Research of color rendering of white LED based on red and green phosphors[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(9): 1777~1782 吴海彬, 王昌铃,何素梅等. 绿荧光粉的白光 LED 显色性研究
- [J]. 光学学报, 2008, **28**(9): 1777~1782
- 4 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang *et al.*. Luminescence properties of CaSi₂N₂O₂:Eu²⁺ phosphors codoped with Dyi³⁺ or Gd³⁺[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 844~848 苏醒宇, 鞠海东,叶仁广等. Eu²⁺, Dyi 3+(Gd³⁺)共掺杂 CaSi₂N₂O₂ 荧光粉发光性质[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 844~848
- 5 N. Narendran, N. Maliyagoda, L. Deng *et al.*. Characterizing LEDs for general illumination applications : mixed-color and phosphor-based white sources[J]. *Proc. SPIE*, 2001, **4445**: 137~147
- 6 S. Muthu, F. Schuurmans, M. Pashley. Red, green, and blue LEDs for white light illumination [J]. *IEEE J. Sel. Topics Quant. Electron.*, 2002, 8(2): 333~338
- 7 D. Xiao, K. W. Kim, S. M. Bedair *et al.*, Design of white light-emitting diodes using InGaN/AlInGaN quantum-well structures[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(5): 672~674
- 8 Zheng Daishun, Qian Keyuan, Luo Yi. Fabrication and luminescence characteristics studies of the high power white LEDs with low t_c and high R_a[J]. *Journal of Optoelectronics* • *Laser*, 2006, **17**(12): 1422~1426 郑化顺,钱可元,罗 毅. 低色遇高黑色性功率向光 LED 的利 备及发光特性研究[J]. 光电子·激光, 2006, **17**(12):

1422~1426 9 Yang Zhiping, Liu Yufeng, Xiong Zhijun *et al.*. Luminescent

properties of the single white emitting phosphor $sr_2 MgSiO_5$: (Eu²⁺, Mn²⁺)[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, **34**(10): 1195~1198

杨志平, 刘玉峰, 熊志军等. Sr₂MgSiO₅:(Eu²⁺, Mn²⁺)单一基质白光荧光粉的发光性质[J]. 硅酸盐学报, 2006, **34**(10): 1195~1198

- 10 Li Huijuan, Shao Qiyue, Dong Yan *et al.*. The thermal quenching of YAG: Cei³⁺ phosphors for white LED application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008, **29**(6): 994~998
 李慧娟, 邵起越, 董 岩等. 白光 LED 用 YAG: Ce³⁺荧光粉的 温度猝灭性质[J]. 发光学报, 2008, **29**(6): 994~998
- 11 J. K. Park, C. H. Kim, S. H. Park et al.. Application of

strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 84: 1647~1649

12 Zhang Kai, Liu Hezhou, Wu Yating *et al.*. Temperature dependence of luminescence and decay time of YAG : Ce nanophosphor [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(5): 1054~1048

张 凯,刘河洲,仵亚婷等.YAG:Ce纳米荧光粉发光的温度依赖特性[J]. 无机材料学报,2008,23(5):1054~1048

13 Liu Jie, Sun Jiayue, Shi Chunshan. The development of the white converter based on LED [J]. Chemistry, 2005, 68(6): 417~424
417~424
417~424
417~424

刘 洁, 孙家跃, 石春山. 与 LED 匹配的白光发射荧光体的研究进展[J]. 化学通报, 2005, **68**(6): 417~424

14 Sun Xiaoyuan, Zhang Jiahua, Zhang Xia *et al.*. A single white phosphor suitable for near ultraviolet excitation applied to new generation white LED lighting [J]. *Chin. J. Lumine.*, 2005, 26(3): 404~406

孙晓园,张家华,张 霞等.新一代 LED 照明用一种适于近紫 外光激发的单一白光荧光粉[J].发光学报,2005,**26**(3): 404~406

- 15 Li. Yuan qiang. Structure and Luminescence Properties of Novel Rare-Earth Doped Silicon Nitride Based Materials [M]. Eindhoven, The Netherlands: University Press Facilities, 2005: 175~177
- 16 Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With *et al.*. Luminescence properties of Eu²⁺-activated alkaline-earth silicon-qxynitride MSi₂O_{2-a}N_{2+2/3a}(M = Ca, Sr, Ba): a promising class of movel LED conversion phosphors[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(12): 3242~3248
- 17 Liu Ruxi, Liu Yuheng. Introduction of Oxynitride Phosphors for Light Emitting Diodes[M]. Taipei:Quanhua Press, 2006•(3-1~324) 刘如熹,刘宇桓. 发光二极管用氮氧化物介绍[M]. 台北:全华 图书, 2006•(3-1~3-24)
- 18 Sun Yimin, Teng Xiaoming, Zhuang Weidong et al.. Luminescence and energy transfer in (Ce, Tb) MgAl₁₁ O₁₉ [J]. Journal of Anhui Normal University (Natural Science), 2005, 28(1): 56~60

孙益民,滕晓明,庄卫东等.(Ce,Tb)MgAl₁₁O₉ 绿色荧光粉的 发光性质和能量传递[J]. 安微师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(1):56~60

19 Liu Xingren, Shi Shikao, Wu Yuan. Spectra of Gd ³⁺ ion and energy transfer between Gd ³⁺ and Tb ³⁺ ions in barium. Magnesium Fluorides [J]. Chin. J. Lumin., 1990, 11 (4): 277~280

刘行仁,石士考,吴 渊. BaMgF₄中Gd³⁺的光谱以及Gd³⁺和Tb³⁺之间的能量传递[J].发光学报,1990,**11**(4):277~280