

黄绿色荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的发光性质与晶体场分析

冯文林^{1,2} 刘青松¹ 张伟杰¹ 吕立康¹ 崔跃¹

(¹ 重庆理工大学光电信息学院应用物理系, 重庆 400054)
(² 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 采用共沉淀法成功制备了新型黄绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ (摩尔分数 $x=0.1\%$, 0.3% , 0.5% , 0.7%)。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和荧光光谱等测试手段进行了结构、形貌和光致发光研究。结果表明:黄绿色荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 具有四角白钨矿类结构,空间群为 $I4_1/a$,其表面形貌较规则、粉粒大小为 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 。 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 可被 487 nm 蓝光有效激发,其发射光谱由一系列锐谱组成,分别位于 530 nm($^3\text{P}_1\rightarrow^3\text{H}_5$)、547 nm、555 nm($^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_5$)、602 nm($^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_4$)、618 nm、637 nm ($^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_6$) 和 648 nm($^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{F}_2$)。当摩尔分数达到 0.5% 时样品光致发光最强。样品的色坐标为 ($x=0.39, y=0.55$),表明所发光为黄绿光。为了更好的理解 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的荧光谱,建立了包括 $4f^2$ 电子组态的自由离子和晶体场相互作用的 91×91 阶能量哈密顿量矩阵,在理论上合理地解释了 Pr^{3+} 离子在 CaWO_4 晶体中四角(S_4) Ca^{2+} 晶位的光谱数据,所得理论值与实验结果吻合较好。

关键词 发光材料;光致发光;晶体场; $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0416004

Luminescent Properties and Crystal-Field Analysis for Novel Yellow-Green Phosphor $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Feng Wenlin^{1,2} Liu Qingsong¹ Zhang Weijie¹ Lü Likang¹ Cui Yue¹

¹ Department of Applied Physics, School of Optoelectronic Information,
Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China

² International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China

Abstract Pr^{3+} -doped cadmium tungstate yellow-green phosphors $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ (mole fraction $x=0.1\%$, 0.3% , 0.5% , 0.7%) are successfully synthesized by the co-precipitation method. The crystal structure, morphology and photoluminescence (PL) properties are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and fluorescence spectrometer. The results show that $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ has a tetragonal sheelite structure with space group $I4_1/a$. The SEM image shows that the grains are irregular with sizes ranging from 5 to 20 μm . The emission spectrum of the $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ phosphor is characterized, its peaks locate at 530, 547, 555, 602, 618, 637 and 648 nm corresponding to the $^3\text{P}_1\rightarrow^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_6$ and $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{F}_2$ transitions of Pr^{3+} , respectively. The strongest one appears at 648 nm when is excited by 487 nm which matches well with blue chips. The optimized concentration of Pr^{3+} is 0.5% for the highest PL emission intensity. In addition, to understand the fluorescent spectra of as-synthesized phosphors, a complete 91×91 energy matrix is built by an effective operator Hamiltonian including free ion and crystal field interactions. The fluorescent spectra for Pr^{3+} ion at the tetragonal (S_4) Ca^{2+} site of CaWO_4 crystal are calculated from a full diagonalization (of energy matrix) method. The fitting values are in good agreement with the experimental data.

Key words luminescent materials; photoluminescence; crystal field; $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$

OCIS codes 160.2540; 160.4760; 300.2530

收稿日期: 2013-10-21; 收到修改稿日期: 2013-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(11104366)、教育部重点科技项目(212139)、重庆市自然科学基金(CSTC2011jjA50015)

作者简介: 冯文林(1976—),男,博士,教授,主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: wenlinfeng@126.com

1 引言

由于低能耗、高效率、长寿命和无汞,白光发光二极管(W-LEDs)将在下一代固体发光系统中广泛应用^[1-2]。传统的W-LEDs由蓝光LED和掺杂Ce³⁺的钇铝(镓锆)石榴石的黄色荧光粉封装而成^[3-4],但是由于色补偿较低而导致色光偏冷。因此,找到一种稳定的由近紫外或蓝光激发的新型荧光粉成为一种迫切的任务。最近,一系列的荧光粉研究见诸报道,包括钨酸盐CaWO₄:Eu³⁺红色荧光粉^[5-6],硼酸盐LiSrBO₃:Eu³⁺^[7],Eu²⁺/Dy³⁺共掺杂SrSiO₃透明微晶玻璃^[8]和Eu³⁺单掺或Tm³⁺/Yb³⁺共掺杂的钼酸盐体系^[9-10]等,CaWO₄:Pr³⁺的块晶发光的压力影响已有研究^[11],而李敏等^[12]采用高温固相法制备和研究了Pr₂O₃对CaWO₄发光性能的影响。然而,目前还没有关于采用共沉淀法制备Pr³⁺掺杂CaWO₄黄绿色荧光粉及其发光性质与晶体场分析相关的研究报道。

钨酸钙(CaWO₄)晶体具有较高的能量分辨率和低温光产额,所以在低温探测方面,CaWO₄晶体被选作证实宇宙中存在弱相互作用的重粒子的目标材料^[13-14]。同时,CaWO₄晶体是一种很好的发光基质材料,目前常用在工业上的荧光灯和氙灯等。因此研究CaWO₄:Pr³⁺荧光粉的发光性质是一项很有意义的工作。

本实验以NH₃·H₂O作为沉淀剂,采用顺滴方式的化学共沉淀法,通过两步煅烧成功合成了CaWO₄:Pr³⁺黄绿色荧光粉,研究不同Pr³⁺掺杂量下对CaWO₄:Pr³⁺黄绿色荧光粉发光性能的影响,同时对实验光谱数据进行指认,并采用晶体场理论进行了合理地解释。

2 实 验

2.1 实验制备

采用共沉淀法制备Ca_{1-x}WO₄:xPr³⁺(摩尔分数x=0.1%,0.3%,0.5%,0.7%)黄绿色荧光粉。将原料[氧化镨(Pr₂O₃)(AR)、钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)(AR)、无水氯化钙(CaCl₂)(AR)]按化学计量比(摩尔分数)称取,将CaCl₂溶于50 mL去离子水配成CaCl₂溶液。将Pr₂O₃溶于稀盐酸溶液中配成PrCl₃溶液。将Na₂WO₄·2H₂O溶于50 mL去离子水中配成Na₂WO₄溶液。分别向CaCl₂溶液、PrCl₃溶液、Na₂WO₄溶液中滴加适量NH₃·H₂O或者HCl调节pH为中性。设

置磁力搅拌器恒温60℃,在磁力搅拌时向Na₂WO₄溶液中缓慢滴加CaCl₂溶液和PrCl₃溶液,同时滴加适量NH₃·H₂O调节PH=8~9,恒温反应1h。得到白色浑浊液。室温静置陈化24h后,倒掉上层清液,将所得沉淀倒入过滤装置中,连接SHZ-D(III)循环水式真空泵进行洗涤抽滤,待滤液pH=7,充分水洗滤干后,将制备的样品装入坩埚后放入ZK35型电热真空干燥箱中,100℃干燥2h得到前驱体。对干燥后的粉体研磨1h。研磨后,放入SGM3817B高温箱式电阻炉中800℃预煅烧2h后,在1000℃煅烧4h得到CaWO₄:Pr³⁺粉体。待完全冷却后取出充分研磨后装入密封袋,做好标记。

2.2 样品测试

采用X射线衍射仪(XRD-6000型,日本理学公司Dmax2200型)测试样品的结构,对合成发光粉体的物相进行测试分析,加速电压为40kV,管电流为150mA,辐射源为Cu靶K_α辐射。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,HitachiSu-70型)表征样品形貌。用RF-5301PC荧光光谱仪分析样品的激发光谱和发射光谱,150W氙灯为激发光源,激发波长范围为220~700nm,扫描范围为300~800nm。

3 分析与讨论

3.1 XRD分析

从图1可以看出,制备出的Ca_{1-x}WO₄:xPr³⁺(x=0.1%,0.3%,0.5%和0.7%)样品的XRD图谱和CaWO₄的标准图谱(PDF#41-1431^[15])相比。两图的标准谱峰基本相符,略有偏移,这是因为掺杂的Pr³⁺替代了Ca²⁺的晶位,由于替代离子与基质离子的半径、电量及电负性等不同而引起的轻微角度偏移。根据XRD图谱可知,未有其他杂质峰观测

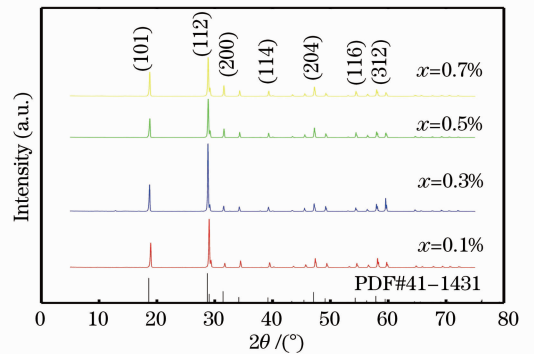


图1 Ca_{1-x}WO₄:xPr³⁺(x=0.1%,0.3%,0.5%,0.7%)的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ca_{1-x}WO₄:xPr³⁺(x=0.1%,0.3%,0.5%,0.7%)

到,说明实验成功合成了空间群为 $I4_1/a$ 的四角白钨矿类结构的样品。平均晶粒大小 D 可由谢乐 (Scherrer) 公式确定^[16-17]:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

式中 k 为形成因子,一般取值为 0.89, λ 为 X 射线波长,为 0.15406 nm, β 为衍射峰的半峰全宽, θ 为衍射角。基于最大衍射峰(112)的半峰全宽,不同 $x\text{Pr}$ 浓度($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7\%$)掺杂的 CaWO_4 荧光粉的平均晶粒大小分别为:17.6,11.6,16.9 和 12.7 nm。

3.2 样品的形貌

图 2 是用共沉淀法制备的典型 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x=0.5\%$) 的荧光粉扫描电镜照片,从图中可以看出样品颗粒形貌较好,形状较规则,粉粒大小约为 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 。由于高温煅烧时,晶粒会再结晶和聚合,因此,SEM 图片所得的实际粉粒大小与 XRD 计算的晶粒大小相比,要大得多。这些粉粒大小是符合现有 LED 用一般荧光粉的粒径范围($1\sim 100\ \mu\text{m}$)。

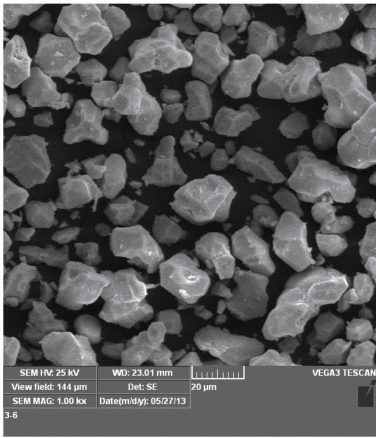


图 2 $\text{Ca}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{WO}_4$ 的扫描电镜图片

Fig. 2 SEM image of $\text{Ca}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{WO}_4$

3.3 光谱测试

图 3 左边激发(EX)部分为 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ 在监测波长 $\lambda_{\text{em}}=648\ \text{nm}$ 时测得的激发光谱。其中,220~300 nm 宽谱带归因于 WO_4^{2-} 团簇内的 $^1\text{A}_1$ 基态向高能振动态 $^1\text{T}_2$ 的电荷迁移跃迁(CT)。另外三个为 Pr^{3+} 的特征激发跃迁,分别对应于 $^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_2$ (449 nm)、 $^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_1$ (474 nm) 和 $^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_0$ (487 nm) 的电子吸收。样品的激发光谱表明,最强激发波峰位于 487 nm 处。

图 3 右边发射(EM)部分是 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ 在蓝光 $\lambda_{\text{ex}}=487\ \text{nm}$ 激发下的发射光谱, Pr^{3+} 的掺杂量在 0.1~0.7% 变化。500~700 nm 之间有多个峰值,其中有 7 个较为明显。其发射光谱由一系列锐谱组成,分别位于 530 nm($^3\text{P}_1\rightarrow^3\text{H}_5$)、547 nm、

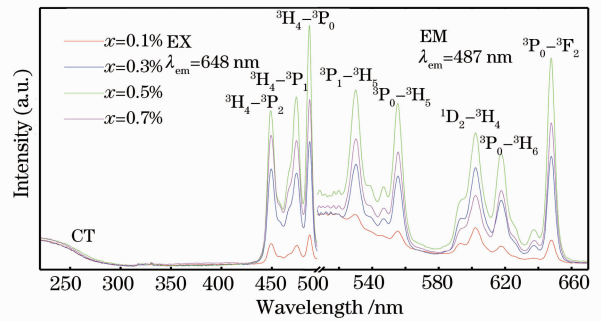


图 3 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ 的激发(EX)和发射(EM)光谱($x=0.1\%$, 0.3%, 0.5%, 0.7%)

Fig. 3 Excitation (EX) and emission (EM) spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x=0.1\%$, 0.3%, 0.5%, 0.7%)

555 nm ($^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_5$)、602 nm ($^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_4$)、618 nm、637 nm ($^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_6$) 和 648 nm ($^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{F}_2$),最强发射峰为 648 nm。由图 3 可知, $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr^{3+} 的最佳掺杂量为 0.5%,此时发光强度达到最大。

由于发光色度是表征发光材料特性的一个基本参数。图 4 为样品在蓝光区($\lambda_{\text{em}}=487\ \text{nm}$)激发下的国际照明委员会(CIE)色度图。结果表明,掺杂 Pr^{3+} 的 CaWO_4 的色坐标为($x=0.39, y=0.55$),与主波长在 565 nm 左右的黄绿色坐标($x=0.40, y=0.54$)接近,具有较高纯度的黄绿色光。因此,该黄绿色荧光粉可作为新一代 LED 的潜在应用材料,能有效改善 LED 的显色性及使用性能。

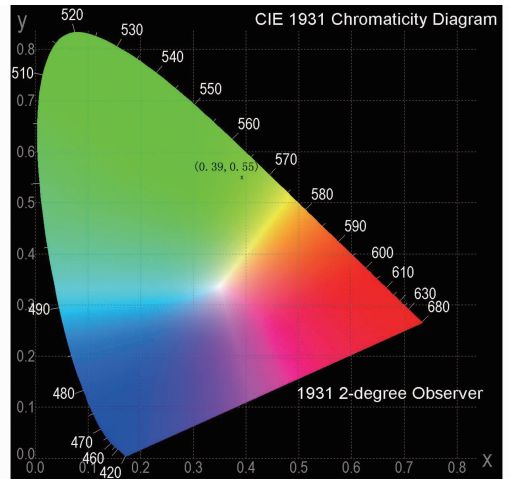


图 4 $\text{Ca}_{0.995}\text{WO}_4:0.005\text{Pr}^{3+}$ 的 CIE 色坐标图

Fig. 4 CIE chromaticity coordinates of $\text{Ca}_{0.995}\text{WO}_4:0.005\text{Pr}^{3+}$

4 光谱的晶体场分析

稀土 Pr^{3+} 离子具有 $4f^2$ 电子组态,替代 Ca^{2+} 晶位后,为 S_4 局域结构对称,在晶体中其有效哈密顿算符可写成^[18-20]

$$\begin{cases} H_{\text{full}} = H_{\text{free ion}} + H_{\text{cf}}(B_q^k) \\ H_{\text{free ion}} = E_{\text{AVE}} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta_{4f} A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{k=0,2,4} m_k M^k + \sum_{k=2,4,6} p_k P^k \end{cases} \quad (2)$$

式中,对哈密顿量 H_{full} 的贡献分别来自于自由离子项 $H_{\text{free ion}}$ 和晶体场相互作用项 H_{cf} (与晶体场参数 B_q^k 相关)。自由离子项 $H_{\text{free ion}}$ 与自由离子的球谐部分 E_{AVE} (对角化计算时此项的量可消去)、库仑相互作用 F_k 、两体相互作用参数 α , β 和 γ 、自旋-轨道耦合项 (与自旋-轨道耦合系数 ζ_{4f} 相关)、相对论效应项 (包括自旋-自旋和自旋与其它轨道相互作用项, m_k 为有效算符, M^k 为 Marvin 积分)、两体有效算符项 (其中 p_f 为算符而 P^f 为参数) 有关。

在 S_4 对称晶位, 晶体场哈密顿量可以用

Wybourne 表示给出^[18-20],

$$\begin{aligned} H_{\text{cf}} = & B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + \\ & iI_m B_4^4 (C_{-4}^4 - C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) + \\ & iI_m B_4^6 (C_{-4}^6 - C_4^6), \end{aligned} \quad (3)$$

式中 B_q^k 为晶场参量, C_q^k 为 $4f^n$ 电子组态的 Racah 球谐张量算符。对 $4f$ 电子组态, k 取值为 2, 4, 6。 q 的取值取决于稀土离子在基质晶格中的位置对称, 对 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的 S_4 晶位, q 的值为 0, -4, 4。

表 1 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的理论实验能级 (cm^{-1})

Table 1 Calculated and experimental energy levels of $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (cm^{-1})

Level	Label	E_{calc}	E_{expt}	Error* / %	Level	Label	E_{calc}	E_{expt}	Error* / %	
3H_4	A	0	0	0	3F_4	A	7013			
	E	49				A	7164			
	A	96				A	7179			
	A	290				E	7235			
	E	375				A	7247			
	A	407				1G_4	A	10009		
	A	438					E	10094		
3H_5	A	2174			A		10164			
	E	2191			A	10258				
	A	2210	2252	1.9	A	10366				
	A	2364			E	10476				
	E	2411			A	10486				
	A	2495			1D_2	A	16752	16611	0.9	
	E	2524	2516	0.3		E	17113			
3H_6	A	2525			A	17613				
	A	4329			A	17392				
	E	4345	4353	0.2	3P_0	A	20752	20534	1.1	
	A	4382				3P_1	A	21207	21097	0.5
	A	4599			E		21208			
	E	4610			1I_6	A	21212			
	A	4623				A	21291			
	A	4709				E	21327			
	E	4792				A	21584			
	A	4794				E	21627			
A	4813	4835	0.5	A		21674				
3F_2	A	5110	5102	0.2	A	21802				
	E	5202			E	21921				
	A	5204			A	21926				
	A	5222			A	21932				
3F_3	E	6549			3P_2	A	22577	22272	1.4	
	A	6555				A	22603			
	E	6602				E	22618			
	A	6615			A	22633				
	A	6625			1S_0	A	46480			
3F_4	A	6911								
	E	6975								

* Error = $|E_{\text{expt}} - E_{\text{calc}}| / E_{\text{expt}}$

对具有 $4f^2$ 电子组态的 Pr^{3+} 离子,有 13 个 J 的多重态,分别为: $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_6$ 、 $^3\text{F}_2$ 、 $^3\text{F}_3$ 、 $^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{G}_4$ 、 $^1\text{D}_2$ 、 $^3\text{P}_0$ 、 $^3\text{P}_1$ 、 $^1\text{I}_6$ 、 $^3\text{P}_2$ 和 $^1\text{S}_0$,在晶体场作用下,总共可分裂为 91 个能级。从(2)和(3)式,可以建立 $4f^2$ 电子组态的 91×91 阶能量哈密顿量矩阵。 Pr^{3+} 离子的 f-f 跃迁能级可以通过对角化这个能量哈密顿量矩阵得到。而光谱(能级)的实验数据可从图 3 的光谱跃迁中获得(见表 1),同时,根据实验光谱数据,可确定库仑作用参量 $F_2 \approx 301 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 \approx 46 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 \approx 4.4 \text{ cm}^{-1}$, 两体相互作用参量 $\alpha \approx 16.23 \text{ cm}^{-1}$, $\beta \approx -566.6 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma \approx 1371 \text{ cm}^{-1}$, 自旋-轨道耦合系数 $\zeta_{4f} \approx 770 \text{ cm}^{-1}$ 。Marvin 积分参量 $M^0 \approx 2.08 (0.3) \text{ cm}^{-1}$, $M^2 \approx 0.56M^0$, $M^4 \approx 0.31M^{[20-21]}$, $P^2 \approx -88.6 \text{ cm}^{-1}$, $P^4 \approx 0.5P^2$, $P^6 \approx 0.1P^{[20]}$ 。晶体场参量作为拟合参数,通过拟合实验谱数据,可得:

$$B_0^2 \approx -173 \text{ cm}^{-1}, B_0^4 \approx 108 \text{ cm}^{-1}, B_0^6 \approx 280 \text{ cm}^{-1}, B_4^4 \approx 1180 \text{ cm}^{-1}, B_4^6 \approx -350 \text{ cm}^{-1}.$$

(4)

计算所得结果与实验值对比列于表 1。

5 结 论

通过共沉淀法成功制备了 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 黄绿色荧光粉,研究了不同掺杂浓度的 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 黄绿色荧光粉发光性能的差异。根据 XRD 分析可知,成功合成了具有空间群为 $\text{I}4_1/a$ 的四角白钨矿结构的发光样品。SEM 检测表明,粉晶颗粒形貌较好,颗粒形状较规则,粉粒大小约为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。荧光粉样品在蓝光区有很好的吸收,其中在 487 nm 激发最强,能有效地被蓝光 LED 激发;随着 Pr^{3+} 掺杂浓度的增加,发光强度先增加后减小,摩尔分数超过 $0.5\% \text{ Pr}^{3+}$ 后,发生了浓度猝灭的现象。所制备的样品能发出较高强度黄绿光,且样品 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的掺杂浓度达 0.5% 时发光强度最强。

$\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 理论计算结果与光谱实验值的相对误差在 2% 以下,理论结果与实验结果较好地吻合,从而有效地解释了 $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的光谱能级,这也表明在研究 Pr^{3+} 离子掺杂的荧光粉材料中,能量矩阵的对角化方法是有效的。

参 考 文 献

1 Zhang Xisheng, Yan Chunyu, Yao Chenzhong, *et al.*. Temperature properties of fluorescence spectra in Tm^{3+} -doped LaOF and SiO_2 nanosystems [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(3): 0316004.
张喜生,晏春渝,姚陈忠,等. Tm^{3+} 掺杂的 LaOF 和 SiO_2 纳米

体系中荧光光谱温度特性的研[J]. *光学学报*, 2011, 31(3): 0316004.
2 Cui Desheng, Guo Weiling, Cui Bifeng, *et al.*. Preparation and temperature-variation properties of high color rendering index LED [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(1): 0123005.
崔德胜,郭伟玲,崔碧峰,等. 高显色白光 LED 的制备及其变温特性[J]. *光学学报*, 2012, 32(1): 0123005.
3 Lu Shenzhou, Yang QiuHong, Xu Feng, *et al.*. Investigation of white light emitting diode based on $\text{Ce}:\text{YAG}$ single crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(3): 0323001.
陆神州,杨秋红,徐峰,等. 基于 $\text{Ce}:\text{YAG}$ 单晶的白光发光二极管性能研究[J]. *光学学报*, 2012, 32(3): 0323001.
4 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli, *et al.*. Luminescence properties of the $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for white light emitting diodes [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1402-1405.
白生茂,王晶,苗洪利,等. 用于白光 LED 的 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1402-1405.
5 Liang Feng, Hu Yihua, Chen Li, *et al.*. Energy transfer between WO_4^{2-} groups and Eu^{3+} in $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(18): 183302.
梁锋,胡义华,陈丽,等. 荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 间的能量传递[J]. *物理学报*, 2013, 62(18): 183302.
6 Meng Qingyu, Zhang Qing, Li Ming, *et al.*. Study of concentration dependence of luminescent properties for Eu^{3+} doped CaWO_4 red phosphors [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(10): 107804.
孟庆裕,张庆,李明,等. Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 红色荧光粉发光性质的浓度依赖关系研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(10): 107804.
7 Liu Hongli, Hao Yuying, Xu Bingshe. Preparation and photoluminescence of $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors for white leds [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(10): 108504.
刘红利,郝玉英,许并社. 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[J]. *物理学报*, 2013, 62(10): 108504.
8 Cui Zhiguang, Ye Renguang, Deng Degang, *et al.*. Optical properties of $\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ co-doped SrSiO_3 transparent glass ceramics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(2): 0216001.
崔志广,叶仁广,邓德刚,等. $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 SrSiO_3 透明微晶玻璃的光学性质[J]. *光学学报*, 2012, 32(2): 0216001.
9 Cheng Lihong, Zhong Haiyang, Sun Jiashi, *et al.*. Solid state reaction synthesis and spectroscopic properties of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *Chin J Lumin*, 2011, 32(12): 1238-1242.
程丽红,仲海洋,孙佳石,等. $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的固相合成与光谱性质[J]. *发光学报*, 2011, 32(12): 1238-1242.
10 W L Feng, Y Jin, Y Wu, *et al.*. Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ red phosphors [J]. *J Lumin*, 2013, 134: 614-617.
11 S Mahlik, M Behrendt, M Grinberg, *et al.*. Pressure effects on the luminescence properties of $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *Opt Mater*, 2012, 34(12): 2012-2016.
12 Li Min, Shen Bin, Zhu Xiangren, *et al.*. Effect of activator Pr_2O_3 on the luminescent properties of CaWO_4 [J]. *Rare Metal Mater Engin*, 2008, 37(S1): 281-284.
李敏,沈斌,朱相任,等. 激活剂 Pr_2O_3 对 CaWO_4 发光性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(S1): 281-284.
13 J Ninkovic, G Angloher, C Bucci, *et al.*. CaWO_4 crystal as scintillators for cryogenic dark matter search [J]. *Nucl Instr Met A*, 2005, 537(1-2): 339-347.
14 G Angloher, C Bucci, G Angloher, *et al.*. Limits on WIMP dark matter using scintillating CaWO_4 cryogenic detectors with active background suppression [J]. *Astropart Phys*, 2005, 23: 325-339.

- 15 M Kay, B Frazer, I Almodovar. Neutron diffraction refinement of CaWO_4 [J]. J Chem Phys, 1964, 40(2): 504–506.
- 16 W L Feng. Preparation and luminescent properties of green $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ and blue $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$ phosphors [J]. Mater Lett, 2013, 110: 91–93.
- 17 F Lei, B Yan. Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMO}_4:\text{RE}^{3+}$ (M=W, Mo; RE=Eu, Tb) submicro-phosphors [J]. J Solid State Chem, 2008, 181(4): 855–862.
- 18 B G Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare Earths [M]. New York: Wiley, 1965.
- 19 K A Gschneidner, Jr, L Eyring. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths [M]. Amsterdam: Elsevier, 1996, 23.
- 20 G K Liu, B Jacquier. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials [M]. Springer, 2005.
- 21 M Karbowskiak, C Rudowicz, P Gnutek. Energy levels and crystal-field parameters for Pr^{3+} and Nd^{3+} ions in rare earth (RE) tellurium oxides $\text{RE}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ revisited-ascent/descent in symmetry method applied for triclinic site symmetry [J]. Opt Mater, 2011, 33(8): 1147–1161.

栏目编辑: 李志兰