

doi:10.3788/gzxb20144311.1116002

组合优化设计制备 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 新型荧光粉的发光性质

石琳琳,孙佳石,翟梓会,李香萍,张金苏,陈宝玖

(大连海事大学 物理系,辽宁 大连 116026)

摘要:为获得 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7:\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 新型荧光粉材料的最强黄光发光强度,运用均匀设计和二次通用旋转组合设计相结合法对 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 最佳离子掺杂浓度进行优化研究,得到 Y^{3+} 和 Dy^{3+} 离子的最佳掺杂浓度分别为4.498 mol%和6.001 mol%。采用高温固相法合成最优样品,对样品结构进行表征,测定其激发光谱和发射光谱对 Dy^{3+} 离子在 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 基质中的发光性质,研究发现:样品在452 nm激发下,发射光谱主要由(460~500 nm)蓝光发射、(550~610 nm)黄光发射、(650~700 nm)红光发射组成,分别对应于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$ 及 $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁; $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 基质为 Dy^{3+} 提供了非中心对称的晶格格位;最优样品中 Dy^{3+} 的荧光寿命为0.427 ms,与相同浓度 Dy^{3+} 单掺杂样品相比较可知引入 Y^{3+} 在一定程度上提高了发光强度。

关键词:优化-数学模型;稀土元素;发射光谱;荧光光谱;发光;试验优化设计

中图分类号:O433.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)11-1116002-5

Luminescence Property in Novel $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ Co-doped $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ Phosphors by Assembled Optimal Design

SHI Lin-lin, SUN Jia-shi, ZHAI Zi-hui, LI Xiang-ping, ZHANG Jin-su, CHEN Bao-jiu
(Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026, China)

Abstract: In order to obtain the strongest yellow luminescence intensity of the novel $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7:\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ phosphor, uniform design and quadratic general rotary unitized design were combined to optimize $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ions doping concentrations, the result shows that the optimum doping concentrations of $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ were 4.498 mol% and 6.001 mol%, respectively. High temperature solid state method was applied to synthesize the optimal sample, and the crystal structure and luminescent properties were investigated. The emission spectra of the samples under 452 nm excitation were observed, where the blue emission band was at around 460~500 nm, the yellow emission was at around 550~610 nm and the weaker peak of the red emission is at around 650~700 nm. They were corresponding to the emissions from the $^4\text{F}_{9/2}$ excited state to the $^6\text{H}_{15/2}$, $^6\text{H}_{13/2}$ and $^6\text{H}_{11/2}$ ground states, respectively. The result indicates that the Dy^{3+} ions were located at a non-centrosymmetric site in the host lattice. Besides, the luminescence decay curve illustrated that the fluorescence lifetime of Dy^{3+} was 0.427 ms. It was found from the comparison between the optimized and the single-doped samples with the same Dy^{3+} concentration that Y^{3+} -introduction could improve the emission intensity of the studied phosphor in a certain degree.

Key words: Optimization-mathematical models; Rare earth elements; Optical emission spectroscopy; Fluorescence spectroscopy; Optics; Optimal design of experiments

OCIS Codes: 160.5690; 300.6280; 000.3860

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 51002041, 11104024, 11274057, 11104023, 11374044)、中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 3132013317, 3132013100)和国家重点基础研究发展计划(No. 2012CB626801)资助

第一作者:石琳琳(1991—),女,硕士研究生,主要研究方向为稀土发光材料的合成及其光学性质. Email:Lynlin.shi@gmail.com

导师(通讯作者):孙佳石(1964—),男,副教授,博士,主要研究方向为稀土发光材料的合成及其光学性质. Email:sunjs@dlmu.edu.cn

收稿日期:2014-02-24; **录用日期:**2014-04-22

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

近年来，随着稀土发光材料应用技术的飞速发展，实现新型发光材料发光性能的最优化问题受到广泛关注。稀土元素具有特殊未充满的4f5d电子组态、丰富的能级和长寿命的激发态，发光性能优异^[1-4]。在众多发光材料中，通式为A₂XZ₂O₇的多种黄长石型材料被人们期望为优质的基质材料。在过去的十年中，针对黄长石型铝酸盐、硅酸盐和镓酸盐均有广泛报道，然而，黄长石型硼酸盐得到的关注较少^[5-7]。1997年，Liebertz等最先报道了含三价铋离子的硼酸盐基质Bi₂ZnB₂O₇^[8]，最近，Zhang^[7]等以Eu³⁺和Dy³⁺作为激活剂，分别掺杂到Bi₂ZnB₂O₇基质材料中，对其发光性质进行了研究。文献[9]指出Y³⁺作为掺杂离子对发光性能有所改善，为了寻求更新颖更高效的荧光粉材料，均匀设计和二次通用旋转组合设计被用于对Y³⁺/Dy³⁺共掺Bi₂ZnB₂O₇荧光粉的黄光发射强度优化^[10]。试验优化设计已被成功运用于科研、工业、生物科技、航空航天等领域^[11]，但在发光材料合成领域尚属尝试阶段。随着该方法在科研实践中不断地完善，成熟的试验优化设计方法将会为科研试验提供最佳实验条件。

本文利用均匀设计的分布均匀性，初步判断因素的合理掺杂浓度范围^[12-13]，为进一步寻优创造了条件。再运用二次通用旋转组合设计进行优化实验，建立Y³⁺/Dy³⁺共掺Bi₂ZnB₂O₇荧光粉的黄光发射强度与Y³⁺/Dy³⁺离子掺杂浓度的二次回归方程^[14]。利用遗传算法，优化得到方程的最大解，及相对应的Y³⁺/Dy³⁺掺杂浓度值；采用高温固相法制备出了该最优样品并对其发光性质进行了研究。

1 实验

按摩尔比为ZnO-x₁%Y₂O₃-x₂%Dy₂O₃-(1-x₁-x₂)%Bi₂O₃-2H₃BO₃准确称取每一组分析纯药品，置于玛瑙研钵内，混合均匀且充分研磨，得到前驱体，装入刚玉坩埚中，在873 K下烧制4 h^[7]，冷却得到块状样品，将其研磨成粉末状，得到的淡黄色粉体样品即为所需荧光粉。在450℃、500℃、550℃、600℃、650℃和700℃下合成了Bi₂ZnB₂O₇:1 mol% Eu³⁺荧光粉样品。X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)结果表明700℃时样品呈非晶态；650℃时制得的样品为纯相，但已团聚成块状，非常坚硬；600℃煅烧所获得的样品为粉体，并且也为纯相。因此选择600℃作为Dy³⁺掺杂的Bi₂ZnB₂O₇荧光粉样品的合成温度。

利用日本岛津Shimadzu-6000型X射线衍射仪对样品的结构进行分析，Cu靶K_α辐射波长为

0.154 06 nm，测量的2θ角度范围为10°~70°。

利用日立F-4600荧光光谱仪测定了样品的激发光谱和发射光谱。

2 组合优化设计

2.1 均匀设计

为了寻找Y³⁺/Dy³⁺共掺硼酸锌铋荧光粉的最佳黄光发光强度所对应的离子掺杂浓度最优区域，进行9²因素试验。选用U₉(9⁶)均匀设计表并根据U表的使用表安排试验方案如表1，分别将Y³⁺/Dy³⁺的掺杂浓度分成9个等水平^[12]。

制备得到9组荧光粉样品，并在452 nm激发下测得发射光谱，对550~610 nm范围内的黄光发射进行强度积分，所得如表1中最后一列所示。显然，1号样品黄光发光强度最强，其中Y³⁺离子掺杂浓度为1 mol%，Dy³⁺离子浓度为4.375 mol%，为二次通用旋转组合设计确定了Y³⁺/Dy³⁺离子的掺杂浓度范围，分别为0.1~10 mol%和3~9 mol%。

表1 均匀设计实验

Table 1 The uniform design

No.	x ₁ (Y ³⁺) (1~25)/mol%	x ₂ (Dy ³⁺) (1~10)/mol%	y/ (a. u.)
1	1(1)	4(4.375)	57 828
2	2(4)	8(8.875)	53 283
3	3(7)	3(3.250)	46 468
4	4(10)	7(7.750)	52 496
5	5(13)	2(2.125)	38 288
6	6(16)	6(6.625)	31 454
7	7(19)	1(1.000)	21 853
8	8(22)	5(5.500)	32 980
9	9(25)	9(10.00)	28 810

2.2 二次通用旋转组合设计

表2为两因素的自然因素水平编码表，选取了Y³⁺/Dy³⁺离子掺杂浓度的五个水平，编码分别为±r，±1和0。表3为二次通用旋转组合设计试验方案，表3最后一列所示为13组样品的黄光部分的积分强度。其中每个编码所对应的离子浓度如表2所示，按照对应的离子浓度进行13组实验^[14]。

表2 自然因素水平编码

Table 2 Natural factors level code

z _j (x _j)	z ₁ (Y ³⁺)/mol%	z ₂ (Dy ³⁺)/mol%
z _{2j} (r)	10.000	9
z _{0j} +Δj(1)	8.551	8.122
z _{0j} (0)=(z _{2j} +z _{1j})/2	5.05	6
z _{0j} -Δj(-1)	1.549	3.878
z _{1j} (-r)	0.100	3
Δ _j =(z _{2j} -z _{1j})/2r	3.501	2.122
x _j =(z _j -z _{0j})/Δ _j	x ₁ = $\frac{(z_1-5.05)}{3.501}$	x ₂ = $\frac{(z_2-6)}{2.122}$

表 3 二次通用旋转组合设计实验方案
Table 3 Quadratic general rotary unitized design experimental program

No.	x_0	$x_1/\text{mol}\%$	$x_2/\text{mol}\%$	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	$y_i/(\text{a.u.})$
1	1	1(8.551)	1(8.122)	1	1	1	59 803
2	1	1(8.551)	-1(3.878)	-1	1	1	58 344
3	1	-1(1.549)	1(8.122)	-1	1	1	59 632
4	1	-1(1.549)	-1(3.878)	1	1	1	55 402
5	1	$r(10)$	0(6)	0	r^2	0	49 893
6	1	$-r(0.1)$	0(6)	0	r^2	0	53 506
7	1	0(5.05)	$r(9)$	0	0	r^2	44 432
8	1	0(5.05)	$-r(3)$	0	0	r^2	50 718
9	1	0(5.05)	0(6)	0	0	0	52 346
10	1	0(5.05)	0(6)	0	0	0	56 478
11	1	0(5.05)	0(6)	0	0	0	55 022
12	1	0(5.05)	0(6)	0	0	0	69 556
13	1	0(5.05)	0(6)	0	0	0	55 694

3 结果与讨论

3.1 二次通用旋转组合设计结果及其数据分析

根据实验结果在编码空间中建立回归方程,即

$$y = 57819.2 - 249.47x_1 - 399.93x_2 - 852.18x_1^2 - 2914.43x_2^2 - 692.75x_1x_2 \quad (1)$$

通过计算所得各类偏差平方和及自由度,用F-检验对回归方程进行失拟检验^[14]. 失拟检验公式为

$$F_{\text{ff}} = \frac{S_{\text{ff}}/f_{\text{ff}}}{S_e/f_e} = 1.08 < F_{0.25}(3,4) = 2.05 \quad (2)$$

可知失拟平方和基本上是由试验误差引起的,且未控制因素对试验结果影响很小. 回归方程拟合得很好,说明该回归模型较符合实际,该方程亦可用于获得 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 荧光粉黄光发光强度理论预测值^[14]. 将编码空间中的方程转换到实际空间中,最终得到实际空间中 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子浓度与黄光发光强度的二元二次回归方程

$$y = 31410.58 + 1190.49z_1 + 8049.32z_2 - 69.53z_1^2 - 647.24z_2^2 - 93.25z_1z_2 \quad (3)$$

利用遗传算法科学有效地算出最优样品的掺杂浓度为 $z_1 = 4.498 \text{ mol}\%$, $z_2 = 6.001 \text{ mol}\%$, 最大发光强度的理论值 $y = 57 837.18$, 按照此浓度制备出相应的 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺硼酸锌铋荧光粉,并重新与13组样品在同一条件下测量得到发射光谱,如图1. 结果表明最优样品具有最强的黄光发光强度. 根据回归方程得到实验区间内的黄光发光强度随 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子掺杂浓度变化的三维连续立体图,如图2.

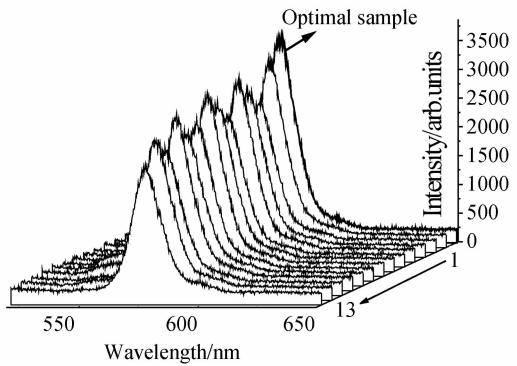


图1 最优样品与13组 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 荧光粉样品在452 nm激发下的黄光发射光谱

Fig. 1 The yellow emission spectra of the optimal sample with 13 groups $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ phosphors sample under 452 nm excitation

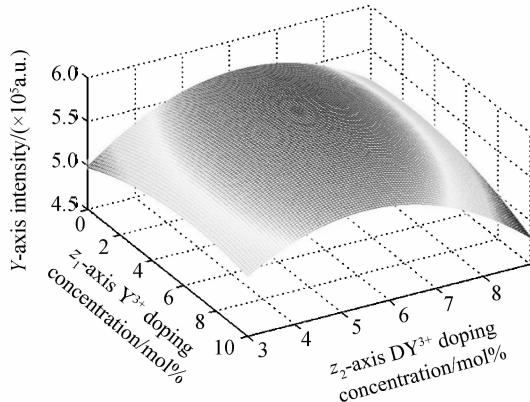


图2 黄光发光强度随 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子掺杂浓度变化的三维连续立体图

Fig. 2 Dependence of yellow emission intensity on the $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped concentration

3.2 最大黄光发光强度样品的结构表征

图3为最优样品的XRD图谱,各个衍射峰的位置

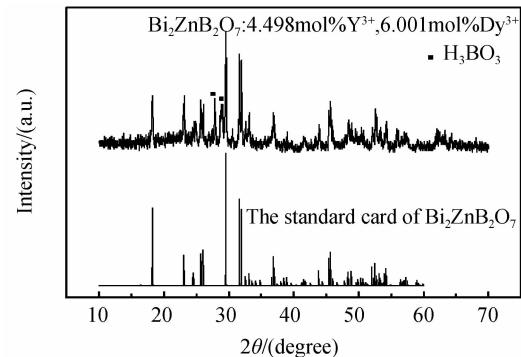


图3 最优样品的XRD衍射图谱及硼酸锌铋标准卡片XRD图

Fig. 3 X-ray patterns of the optimal sample, as compared with the standard pattern

置与 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 标准卡片衍射峰位置基本一致, 杂峰已做标注, 为少量没有完全反应的硼酸, 由此说明掺入的微量 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 离子已完全进入晶格, 并对 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7 : \text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 晶体结构无明显影响。

3.3 最大黄光发光强度样品的下转换发光机制

图 4 为最优样品在 576 nm 监测下得到的激发光谱, 这些锐线激发峰分别位于 350 nm、366 nm、388 nm、427 nm、452 nm、473 nm, 它们对应 Dy^{3+} 的 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 跃迁。

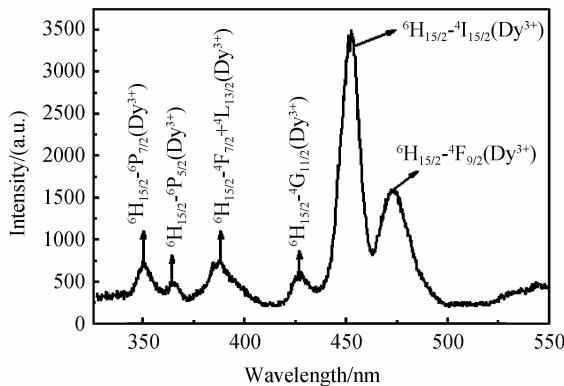


图 4 最优样品在 576 nm 监测下的激发光谱图

Fig. 4 The excitation spectra of the optimal sample monitoring at 576 nm

为了进一步研究最优样品的发光机制, 在 452 nm 蓝光激发下测得其发射光谱如图 5。从图中可以观察到发射光谱主要由(460~500 nm)蓝光发射、(550~610 nm)黄光发射、(650~700 nm)红光发射组成。这些发射主要归因于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 及 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁。根据跃迁选择定则, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁属于超敏跃迁, 对基质材料的对称性非常敏感, 即当 Dy^{3+} 占据对称中心时, 发射光谱以 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁为主, 反之, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁较强。此外, 发射光谱中蓝色发射强度较黄色发射强度弱, 说明 Dy^{3+} 占据的格位对称性较低^[15]。

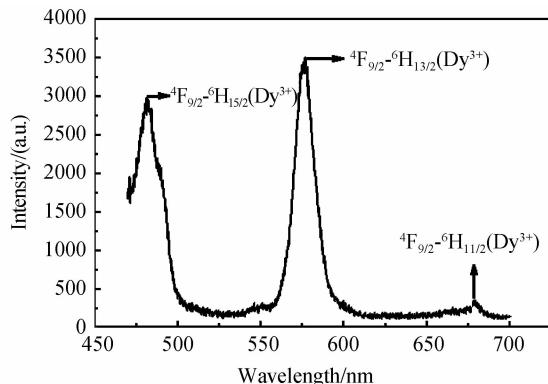


图 5 最优样品在 452 nm 激发下的发射光谱图

Fig. 5 The emission spectra of the optimal sample under 452 nm excitation

3.4 最大黄光发光强度样品的衰减曲线

图 6 为 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7 : 4.498 \text{ mol\% Y}^{3+}, 6.001 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 样品在 452 nm 激发下得到的荧光衰减曲线, 其中监测波长为 576 nm, 实线为单指数模型拟合结果。由于荧光粉材料中只存在 Dy^{3+} 一种发光中心, 那么荧光衰减应该遵循单指数衰减过程。如图 6 所示荧光衰减曲线能够通过单指数函数 $I_t = I_0 e^{-t/\tau}$ 很好的拟合, 荧光寿命为 0.427 ms。为了进一步研究 Y^{3+} 引入对体系中 Dy^{3+} 发光的影响, 在相同实验条件下制备了 6.001 mol% Dy^{3+} 单掺杂的 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 样品, 并与优化得到样品的黄光发射积分强度进行了比较, 结果发现优化样品的积分发光强度为 45 554, 而单掺杂样品的发光强度为 40 912, 可知引入 Y^{3+} 后能够在一定程度上提高该体系的发光强度。

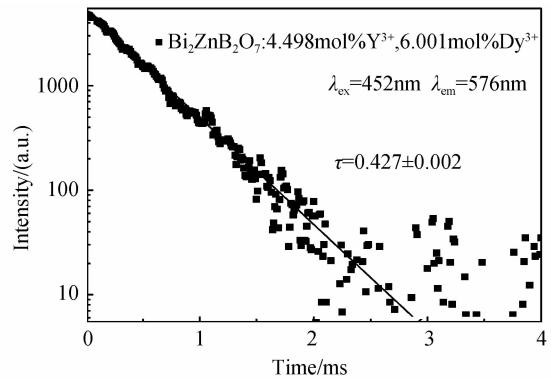


图 6 最优样品中 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级荧光衰减曲线

Fig. 6 Fluorescent decay curves of the $^4\text{F}_{9/2}$ level of Dy^{3+} in the optimal sample

4 结论

采用均匀设计的方法有效地寻找到了离子掺杂浓度的最优区域, 通过二次通用旋转组合设计建立了 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂浓度和黄光发光强度之间的二次回归方程, 证实了该模型可以较好地预测不同 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子掺杂浓度荧光粉理论黄光发光强度, 并通过遗传算法准确优化得出黄光最大发光强度时 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子掺杂浓度分别为 4.498 mol%, 6.001 mol%。采用高温固相法合成出黄光发光强度最强的 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7 : \text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 新型荧光粉材料, 详细研究了样品的发光性质, 结果发现 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 超敏跃迁强于其它不敏感跃迁, Dy^{3+} 在 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 基质中占据非中心对称的晶格格位。此外, 测得最优样品中 Dy^{3+} 的荧光寿命为 0.427 ms。光谱测量发现引入 Y^{3+} 可在一定程度上提高样品的发光强度。

参考文献

- [1] BLASSE G, GRABMAIER B C. Luminescent materials[M]. Publisher: Springer Berlin Heidelberg, 1994; 195-219.
- [2] ZHANG Xiang-qing, CHEN Bao-jiu, SUN Jia-shi, et al. The composition dependence of spectroscopic properties of Er^{3+} in

- borate tellurite glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(4): 870-874.
- 张翔清,陈宝玖,孙佳石,等. 硼碲酸盐玻璃材料中 Er^{3+} 光谱性质对组分的依赖关系[J]. 光子学报,2009,**38**(4): 870-874.
- [3] CHEN Bao-jiu, LV Shao-zhe, QIN Wei-ping, et al. Calculation of optical properties of Tm^{3+} in MFT glass by J-O theory[J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(7): 667-671. 陈宝玖,吕少哲,秦伟平,等. Tm^{3+} 掺杂的MFT玻璃材料的升频转换发光及光学性质的J-O计算[J]. 光子学报,1999, **28**(7): 667-671.
- [4] SUN Ting, WANG Yao-xiang, HUANG Chang-qing, et al. Fabrication and floorescence properties of Eu(TTFA)3-doped PMMA[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11): 1721-1724. 孙婷,王耀祥,黄昌清,等. Eu $^{3+}$ 配合物掺杂聚合物的制备与光谱性能研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(11): 1721-1724.
- [5] BARBIER J, PENIN N, CRANSWICK L M. Melilite-type borates $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ and $\text{CaBiGaB}_2\text{O}_7$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(12): 3130-3136.
- [6] ZHANG Qiu-hong, WANG Jing, ZHANG Mei, et al. Luminescence Properties of Sm $^{3+}$ doped $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, **24**(4): 392-395.
- [7] ZHANG Qiu-hong, WANG Jing, NI Hai-yong, et al. Synthesis and luminescent properties of Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)-doped $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ phosphors [J]. *Journal of Rare earths*, 2012, **31**(1): 35-38.
- [8] LIEBERTZ J, WOSTRACK A, WIRTH V, et al. Das azentrische Wismutzinkborat $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$: Kristallstruktur und Züchtung sowie lineare und nichtlineare optische Eigenschaften [J]. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 1997, **12**(1): 85.
- [9] XU C Q, TIAN Y W, ZHAI Y C, et al. Influence of Y^{3+} doping on structure and electrochemical property of the LiMn_2O_4 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **98**: 532-538.
- [10] ZHAI Zi-hui, SUN Jia-shi, ZHANG Jin-su, et al. Up-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors by optimal design of Experiments[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(20): 203301. 翟梓会,孙佳石,张金苏,等. 试验优化设计 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钼酸钇钠荧光粉上转换发光性质的研究[J]. 物理学报, 2013, **62**(20): 203301.
- [11] ABUD-ARCHILA M, VÁZQUEZ-MZNDUJANO D G, RUIZ-CABRERA M A, et al. Optimization of osmotic dehydration of yam bean (*Pachyrhizus erosus*) using an orthogonal experimental design [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, **84**: 413-419.
- [12] REN Lu-quan. Design of experiment and optimization[M]. Beijing: Science Press, 2009 : 174-180. 任露泉. 试验设计及其优化[M]. 北京: 科学出版社, 2009 : 174-180.
- [13] LIANG Yi-zeng, FANG Kai-tai, XU Qing-song. Uniform design and its applications in chemistry and chemical engineering[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, **58**: 43-57.
- [14] REN Lu-quan. Regression design and optimization [M]. Beijing: Science Press, 2009:54-69. 任露泉. 回归设计及其优化[M]. 北京: 科学出版社, 2009 : 263-266.
- [15] 田跃. 物理条件干预下稀土掺杂微纳结构材料的可控合成及光谱学性质研究[D]. 大连:大连海事大学, 2012.