

文章编号: 1000-7032(2012)04-0366-05

## La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶的制备和光谱性质

吕少哲\*, 张家骅, 张继森, 鄂书林, 骆永石, 赵海峰

(发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 通过燃烧法合成了 Eu<sup>3+</sup> 掺杂的含氧磷酸镧 (La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>) 纳米晶颗粒材料。样品的结构、形貌和粒径分别由 X 射线衍射、扫描电镜和透射电子显微镜得到。测量了样品的发射光谱、激光选择激发光谱和时间分辨光谱。实验结果表明:样品展示的较强红光发射来自于 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 辐射跃迁, Eu<sup>3+</sup> 在 La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> 基质中至少占据两种不同的格位,且具有较低的格位对称性。

**关键词:** La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>; 色纯度; 纳米; 选择激发

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123304.0366

## Synthesis and Spectroscopy Properties of La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanomaterials

LV Shao-zhe\*, ZHANG Jia-hua, ZHANG Ji-sen, E Shu-lin, LUO Yong-shi, ZHAO Hai-feng

(State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

\* Corresponding Author, E-mail: luzsfyq@yahoo.com.cn

**Abstract:** La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals were successfully prepared by combustion method. The structure and morphology of the prepared samples were obtained by X-ray diffraction, scanning of electron microscopy, high resolution transmission electron microscope, respectively. It was found that the average size of the particles was about 80 nm. In La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> samples, the major emission peak is derived from the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> radiation transition and has a strong red emission and better color purity. The results of emission spectra, laser selective excitation spectra and time-resolved spectra indicate that symmetry of the local environment of Eu<sup>3+</sup> is lower and Eu<sup>3+</sup> ions occupy at least two types of site in the La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> nanocrystal.

**Key words:** La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>; colorimetric purity; nanocrystal; laser selective excitation

## 1 引 言

稀土掺杂的一些无机酸盐具有很好的化学稳定性和较高的发光效率以及独特的电学和光学特性,作为一类重要的发光材料,已经在高性能发光器件、磁性材料、催化剂和生物探测时间分辨荧光

标记等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。为了满足更多的应用需求,改进和探索新的稀土掺杂的发光材料已成为当前重要的研究方向之一<sup>[4-5]</sup>。最近几年,有关稀土掺杂磷酸盐的研究主要集中在一些新的合成方法和潜在的应用探索方面,如采用微波合成方法制备具有较高量子效率的 LaPO<sub>4</sub>:Ce

收稿日期: 2012-02-01; 修订日期: 2012-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(10874180, 11174278, 10774141, 11174276, 51172226)资助项目

作者简介: 吕少哲(1953-),女,河北深县人,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: luzsfyq@yahoo.com.cn, Tel: (0431)86708875

纳米材料<sup>[6-7]</sup>,采用模板法制备  $\text{YPO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$ : 稀土离子)材料<sup>[8]</sup>,  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  纳米材料在传感器<sup>[9]</sup>以及稀土掺杂的磷酸盐在生物成像和标记<sup>[10]</sup>中的潜在应用等。稀土掺杂的无机酸盐红色荧光材料主要以  $\text{Eu}^{3+}$  作为激活剂。以往对磷酸盐、硼酸盐等的体相材料和纳米材料的研究较多,如  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  等,这些不同基质的发光材料与  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  相比有一个共同特点,即在紫外光的激发下发光多偏于橙色。如何改善稀土离子掺杂的磷酸盐和硼酸盐材料的发光性质、从而提高其色纯度成为发光学的一个研究热点。寻找合适的基质材料以及研究制备材料的新方法是改善该类材料发光色纯度的重要途径。目前,已有研究人员对  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米发光材料在色纯度方面进行过系统的研究<sup>[11-12]</sup>, Zeng Xiaoqing 等也对  $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$  在发光特性方面进行过分析<sup>[13]</sup>。

本文用燃烧法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的含氧磷酸镧  $\text{La}_3\text{PO}_7$  纳米材料样品,并研究了它们的光谱学性质。样品的激发和激光选择激发光谱表明,在  $\text{La}_3\text{PO}_7$  晶格中,  $\text{Eu}^{3+}$  可能占据了不同的格位。 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$  纳米材料具有较好的色纯度,是一类具有潜在应用前景的红色发光材料。

## 2 实 验

按化学计量比取适量的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,然后再加入适量的  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$  和表面活性剂形成溶液。经超声混合处理后,在空气中加热缓慢脱去水分使之自燃,得到  $\text{Eu}^{3+}$  含量为 8% (Molar ratio) 的最终产物,在本文中标记为 A;用同样制备方法对燃烧后的产物在 1 000 °C 下退火,得到  $\text{Eu}^{3+}$  含量为 16% (Molar ratio) 的最终产物,标记为 B。样品的结构用 X 射线衍射仪 (XRD) (型号: Rigaku D/max-rA, 用铜靶作发射源) 进行表征,形貌和尺寸用透射电子显微镜 TEM (型号: JEM-2010) 和场发射扫描电子显微镜 FE-SEM (型号: XL-30 FEG ESEM SEM) 进行表征。用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测得了激发和发射光谱。在 10 K 温度下,用 Nd: YAG 激光器 266 nm 线激发,得到了样品的分时光谱;用染料激光器激发,测得了激发和格位选

择激发光谱。以上实验所用试剂均为分析纯,光谱由 TRIAX-550 光谱仪、R928 光电倍增管、Boxcar 积分仪和计算机组成的系统测试得到。

## 3 结果与讨论

图 1 为样品 A、B 的 XRD 谱图。图中显示  $\text{La}_3\text{PO}_7$  为单斜晶体结构,所有的衍射峰都与 JCPDS 49-1023 标准卡片相符合。通过谢乐公式对谱图结果进行分析,计算得知两样品的粒径均为纳米级。图 2 (a) 是样品 A 的透射电子显微镜 (TEM) 照片,可以看出样品的平均粒度为 60 nm;图 2 (b) 为样品 B 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像,可以看出样品的平均粒度为 80 nm。照片结果与谢乐公式分析的结果一致。

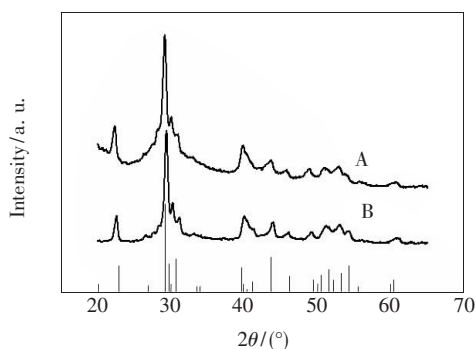


图 1  $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$  样品 A 和 B 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of sample A and B

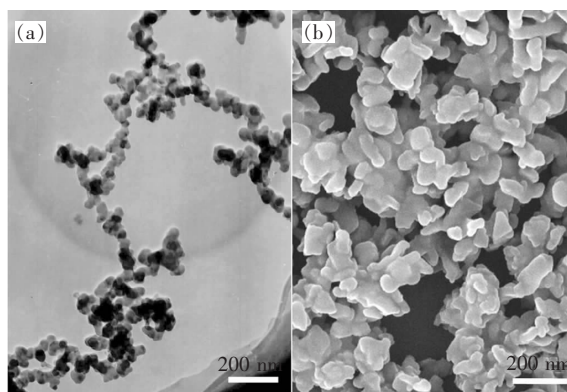


图 2 样品 A 的 TEM (a) 和 B 的 SME (b) 图片

Fig. 2 TEM image of sample A (a) and FE-SEM image of sample B (b)

图 3 是样品 A、B 在 266 nm 紫外光激发下的发射光谱,它们最强的发射峰都在 615 nm 处,来自于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁。 $\text{Eu}^{3+}$  对于所处的局域环境的对称性非常敏感,按照选择定则,磁偶极子跃迁是被允许的,而电偶极子跃迁是被禁戒的。

但是,如果  $\text{Eu}^{3+}$  占据了非反演对称中心格位,禁戒可以被部分解除。例如,当  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  中占据了  $\text{C}_2$  格位或在  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  中占据了  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  晶体的  $\text{C}_{2v}$  格位时,能够得到来自  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁的纯红色发射;而如果  $\text{Eu}^{3+}$  占据的是具有反演对称中心的格位时,像  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{LaPO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{NaLuO}_2$ :  $\text{Eu}^{3+}$  中那样,则来自  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁的橙色发射是最主要的。从图 3 中可以看到,在我们制备的  $\text{La}_3\text{PO}_7$ :  $\text{Eu}^{3+}$  样品中,615 nm 处发射峰( $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁)的高度显著大于 595 nm 处的发射峰( $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁)。从二者发射光谱的红/橙比来看,  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{La}_3\text{PO}_7$ :  $\text{Eu}^{3+}$  中占据的是非反演对称中心的格位。

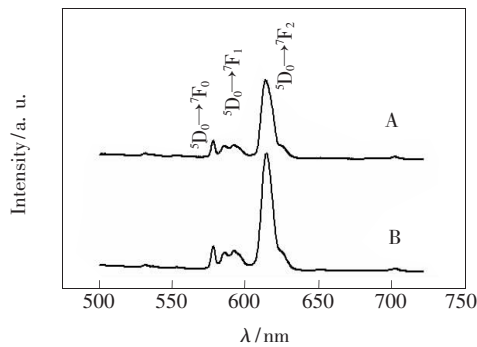


图 3 样品 A 和 B 在 266 nm 紫外光激发下的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of A and B samples under 266 nm UV excitation

图 4 是样品 A、B 在监测 591, 613, 625 nm 发光时的激发光谱。位于 200 ~ 350 nm 范围的宽带是  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$  电荷迁移带(CTB),从图中可以清楚地看出,与监测 613 nm 相比,监测 625 nm 时 CTB 发生了明显的红移。有些报道认为 CTB 的位置取决于  $\text{Eu}-\text{O}$  键的平均长度,若  $\text{Eu}-\text{O}$  键的平均长度长,则 CTB 在较长波长处出现;若  $\text{Eu}-\text{O}$  键的平均长度短,则 CTB 出现在较短波长处<sup>[14-16]</sup>。我们也认为 CTB 的移动是由于在  $\text{La}_3\text{PO}_7$ :  $\text{Eu}^{3+}$  晶体中  $\text{Eu}-\text{O}$  键的长度不同导致的。由此我们有理由说,  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{La}_3\text{PO}_7$  晶体里处于不同的局域环境中,即  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{La}_3\text{PO}_7$  晶格中至少能占据两种格位,我们分别把它们记作格位 1 和格位 2。当监测来自于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁的 613 nm 处的发射时,在 CTB 中的激发带位于 264 nm 处的主峰,和格位 1 有关;而监测来自于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁的 625 nm 处的发射时,在 CTB 中的激发带

的主峰则位于 290 nm 处,与格位 2 有关。所以,我们认为格位 1 处的  $\text{Eu}-\text{O}$  键的长度要比格位 2 处的长度短一些。

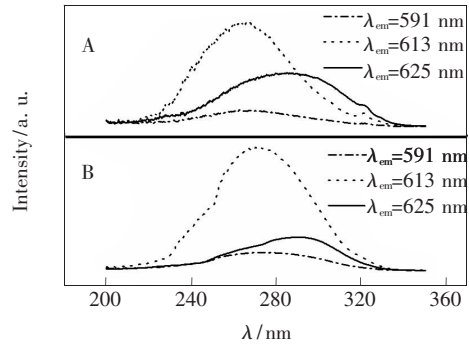


图 4 样品 A 和 B 的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of A and B samples

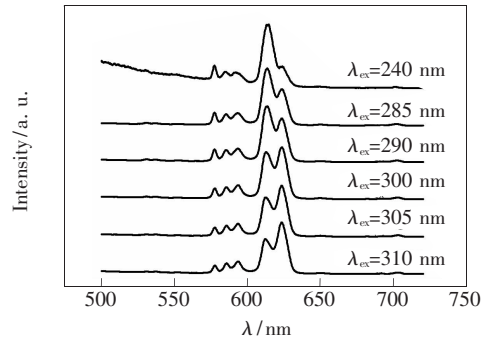


图 5 样品 B 在不同紫外光激发下的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of sample B at different excitation UV wavelengths

为此,我们选择其中一个样品进行了较为深入的光谱测量分析。图 5 是样品 B 在不同紫外光激发下以最大值归一化的发射光谱,从图中可以看出,随着激发波长变短,位于 615 nm 处的发射强度与 625 nm 处相比会显著增大。有人已研究过在不同波长紫外光激发下的  $\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带和发射光谱之间的关系,并且一些研究结果已证实了用不同波长紫外光激发纳米级  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  晶体能够改变不同格位光谱成分的含量<sup>[17-18]</sup>。通过对图中光谱结果的分析,我们认为位于 615 nm 和 625 nm 处的发射峰分别来自格位 1 和格位 2。

图 6 是 B 样品在 10 K 温度条件下 500 ~ 720 nm 范围的时间分辨光谱。随着延迟时间变短,在 625 nm 处的发射要强于在 615 nm 处的发射,说明  $\text{Eu}^{3+}$  在 625 nm 处发射的荧光寿命要短于在 615 nm 处发射的荧光寿命。其结果进一步表明,在  $\text{La}_3\text{PO}_7$ :  $\text{Eu}^{3+}$  晶格中  $\text{Eu}^{3+}$  至少能占据两种类

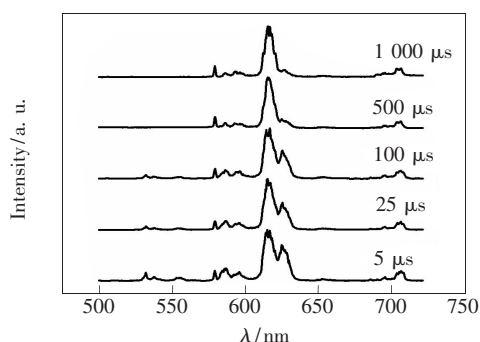


图6 样品B在10 K测量温度下的分时光谱

Fig. 6 Time-resolved spectra of sample B at 266 nm laser excitation at 10 K

型的格位。

图7是样品B在10 K温度下监测595,615,621,625 nm处发射时 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 的激发光谱,其中578~582 nm范围内的激发谱和 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 跃迁有关,在监测625 nm和615 nm处发射时还能观察到分别位于580.6 nm和579.8 nm的激发峰。一般来说,来自 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁是禁戒的,但是在图3中能看到 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品中存在 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁。正如Nieuwpoort<sup>[19]</sup>和Reisfeld<sup>[20]</sup>报道的那样,当 $\text{Eu}^{3+}$ 占据 $\text{C}_s$ 、 $\text{C}_n$ 和 $\text{C}_{nv}$ 三种对称格位的其中一种时,这种禁戒会被部分解除,从而发生 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁。由于并没有发生晶体场劈裂,所以可以用 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁发射峰的数目来估计 $\text{Eu}^{3+}$ 在晶体中所占据的对称格位的数目。在本研究中,当监测615 nm和625 nm处的发射时可以看到与格位1和格位2相关的激发峰。此外,从图3中可以看到 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 与 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁发射强度的比值很大,说明在 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 中 $\text{Eu}^{3+}$ 不具有反演对称中心的格位。根据以上结果,我们认为在 $\text{La}_3\text{PO}_7$ 晶体中 $\text{Eu}^{3+}$ 应属于 $\text{C}_s$ 、 $\text{C}_n$ 、和 $\text{C}_{nv}$ 对称格位中的一种格位。

图8是B样品在10 K测量温度下的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=1,2,3,4$ )格位选择激发光谱。用579.8 nm光激发时,观察到一个明显的主峰位于615 nm处,这应该相当于格位1的发射;而在580.6 nm光激发下观察到两个明显的谱峰,其主峰位于625 nm

处,这应该相当于格位2的发射。显然,格位选择激发光谱进一步证实了在 $\text{La}_3\text{PO}_7$ 基质中, $\text{Eu}^{3+}$ 至少占据了两种对称性格位。

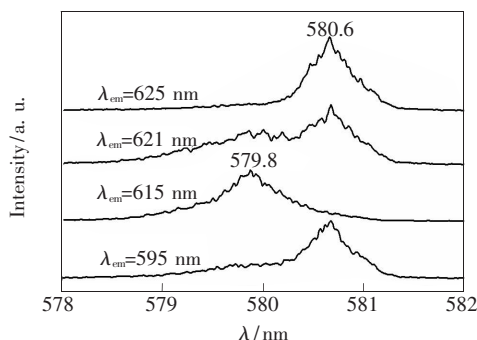


图7 B样品在10 K温度下的激发光谱

Fig. 7 Excitation spectra of sample B obtained monitoring different emissions at 10 K

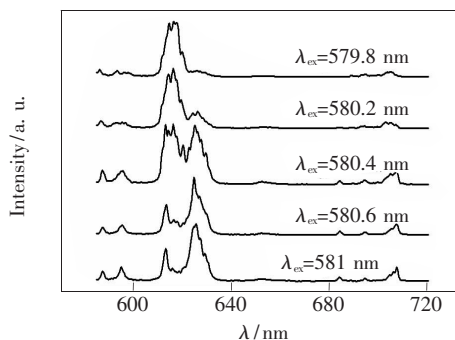


图8 样品B在10 K温度下的选择激发光谱

Fig. 8 Emission spectra of the sample B under different wavelength excitations at 10 K

## 4 结 论

制备了纯单斜相的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品,它们的发光光谱与某些 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的磷酸盐和硼酸盐光谱性质不同,即用紫外光激发, $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁的红色发射显著强于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁的橙色发射,表明 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的局域环境对称性不具有反演对称中心。激光选择激发和时间分辨光谱结果表明,在 $\text{La}_3\text{PO}_7$ 基质中 $\text{Eu}^{3+}$ 至少能够占据两种格位。从 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米材料的光谱结果看,该样品具有较强的红光发射和很好的色纯度。从初步的研究结果来看, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 材料有望成为具有潜在应用价值的发光材料。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Maas H, Currao A, Calzaferri G. Encapsulated lanthanides as luminescent materials [J]. *Angew. Chem. Int. Edn.*, 2002, 41(14):2495-2497.
- [ 2 ] Fang Yueping, Xu Anwu, Song Ruiqi, *et al.* Systematic synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(51):16025-16034.
- [ 3 ] Luwang M N, Ningthoujam R S, Jagannath, *et al.* Effects of  $\text{Ce}^{3+}$  codoping and annealing on phase transformation and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{YPO}_4$  nanorods:  $\text{D}_2\text{O}$  solvent effect [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(8):2759-2768.
- [ 4 ] Buissette V, Moreau M, Gacoin T, *et al.* Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane  $\text{LaPO}_4: \text{Ln}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}; x \approx 0.7$ ) nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(19):3767-3773.
- [ 5 ] Kang Y C, Kim E J, Lee D Y, *et al.* High brightness  $\text{LaPO}_4: \text{Ce}, \text{Tb}$  phosphor particles with spherical shape [J]. *J. Alloys Compd.*, 2002, 347(1-2):266-270.
- [ 6 ] Bühler G, Feldmann C. Microwave-assisted synthesis of luminescent  $\text{LaPO}_4: \text{Ce}, \text{Tb}$  nanocrystals in ionic liquids [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(29):4864-4867.
- [ 7 ] Liu Guixia, Li Ruolan, Dong Xiangting, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+} @ \text{SiO}_2$  core-shell luminescent nanorods [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5):466-470 (in Chinese).
- [ 8 ] Luo Qiuling, Shen Shaodian, Lu Guanzhong, *et al.* Synthesis of cubic ordered mesoporous  $\text{YPO}_4: \text{Ln}^{3+}$  and their photoluminescence properties [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(43):8079-8085.
- [ 9 ] Di Weihua, Wang Xiaojun, Ren Xinguang. Nanocrystalline  $\text{CePO}_4: \text{Tb}$  as a novel oxygen sensing material on the basis of its redox responsive reversible luminescence [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(7):075709-1-5.
- [ 10 ] Zhang F, Stanislaus S W. Ambient large-scale template-mediated synthesis of high-aspect ratio single-crystalline, chemically doped rare-earth phosphate nanowires for bioimaging [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1):99-112.
- [ 11 ] Wei Zhenggui, Sun Lingdong, Liao Chunsheg, *et al.* Size-dependent chromaticity in  $\text{YBO}_3: \text{Eu}$  nanocrystals: Correlation with microstructure and site symmetry [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(41):10610-10617.
- [ 12 ] Rao R P.  $\text{Tb}^{3+}$  activated green phosphors for plasma display panel application [J]. *J. Electrochemical Society*, 2003, 150(8):165-171.
- [ 13 ] Zeng X Q, Hong G Y, You H P, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Gd}_3\text{PO}_7: \text{Eu}$  in UV/VUV region [J]. *Chin. Phys. Lett.* (中国物理快报), 2001, 18(5):690-691 (in English).
- [ 14 ] Qia Zeming, Shi Chaoshu. Local structure and luminescence of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}$  [J]. *App. Phys. Lett.*, 2002, 81(15):2857-2859.
- [ 15 ] Hoefdraad H E. The charge-transfer absorption band of  $\text{Eu}^{3+}$  in oxides [J]. *J. Solid State Chem.*, 1975, 15(2):175-177.
- [ 16 ] Lin J H, You L P, Lu G X, *et al.* Structural and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_{17.33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$  [J]. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(4):1051-1054.
- [ 17 ] Jia M L, Zhang J H, Lu S Z, *et al.* UV excitation properties of  $\text{Eu}^{3+}$  at the  $\text{S}_6$  site in bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 384(1-3):193-196.
- [ 18 ] Wang Zhongzhi, Shen Menglin, Shen Leijun, *et al.* Synthesis and luminescent properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}$  nanometer powder coated with  $\text{SiO}_2$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):342-346 (in Chinese).
- [ 19 ] Nieuwpoort W C, Blasse G. Linear crystal-field terms and the  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$  transition of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion [J]. *Solid State Commun.*, 1966, 4(5):227-229.
- [ 20 ] Reisfeld R, Jørgensen C K. *Lasers and Excited States of Rare Earths* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1977: 20-23.