

文章编号: 1000-7032(2012)05-0499-05

## Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> 荧光粉的发光性质

俞淳善, 田莲花\*

(延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133002)

**摘要:** 采用高温固相法成功制备出荧光粉 Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup>, 通过 X 射线衍射分析了样品的结构, 其结构与 CaMoO<sub>4</sub> 结构相似。在 Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> 的激发光谱中出现了 NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的电荷迁移(CTS)吸收和 Pr<sup>3+</sup> 离子的 4f→4f5d 激发跃迁, 以及 Pr<sup>3+</sup>-金属离子的价间电荷迁移(IVCT)吸收; 另外在 420~520 nm 处, 还观测到属于 Pr<sup>3+</sup> 离子的典型 f-f 激发跃迁。发射光谱中, 在 452 nm 激发下, 主要出现绿光和红光两种发射, 其峰值位于 490 nm 和 607 nm 处, 分别是 Pr<sup>3+</sup> 的 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 和 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 的跃迁作用; 在紫外 287 nm 激发下出现 NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发射和 Pr<sup>3+</sup> 离子的 4f5d→4f 跃迁宽带, 以及 Pr<sup>3+</sup> 离子的 4f→4f 发射峰。

**关键词:** Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup>; 光致发光; 能量传递

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123305.0499

## Photoluminescence Characteristics of Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup>

YU Chun-shan, TIAN Lian-hua\*

(Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lhtian@ybu.edu.cn

**Abstract:** The phosphor Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> has been prepared by the solid-state method. The photoluminescence (PL) properties have been investigated. The XRD patterns are similar to that of CaMoO<sub>4</sub> structure. The excitation spectrum of Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub> exhibits a broad absorption band at 257 nm, which is attributed to the charge transfer states (CTS) of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup> complexes. The excitation spectrum of Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> shows an absorption band centered at 287 nm, which is attributed to the 4f→4f5d transition of Pr<sup>3+</sup>. The excitation spectrum of Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> also shows two weak shoulder absorption bands at about 266 and 320 nm, which are originated the charge transfer states (CTS) of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NbO<sub>4</sub><sup>3-</sup> complexes and the intervalence charge transfer (IVCT) transition of Pr-metal, respectively. The 4f-4f transitions of Pr<sup>3+</sup> are also observed in the region of 420~520 nm. As a result, it can efficiently convert the blue pump light of the III-N semiconductor LED into visible wavelength bands. The photoluminescence spectrum of Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> excited with 452 nm shows the green and red emissions originated of the <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> (490 nm) and <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> (607 nm) transitions of Pr<sup>3+</sup> ions, respectively. At excited with an ultraviolet wavelength of 287 nm, the emission spectrum of Ca<sub>4</sub>LaNbMo<sub>4</sub>O<sub>20</sub>:Pr<sup>3+</sup> exhibits the broad emission band centered at 490 nm and several sharp emission peaks at 490, 536, 561, 607 nm. The broad band is belonging to the overlap of the host emission and the 4f5d→4f transition of Pr<sup>3+</sup> ions. The sharp emission peaks are attributed to the <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub> and <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>

收稿日期: 2012-02-13; 修订日期: 2012-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(11164031)资助项目

作者简介: 俞淳善(1987-), 女, 吉林桦甸人, 主要从事发光材料的制备与特性的研究。

transitions of  $\text{Pr}^{3+}$  ions. It is speculated that the energy transfer occurs from the  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{NbO}_4^{3-}$  complexes to  $\text{Pr}^{3+}$  ions. However, the efficiency of energy transfer is very weak.

**Key words:**  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$ ; photoluminescence; energy transfer

## 1 引 言

白光 LED 具有体积小、耗电量低、寿命长、安全环保,以及开发成轻巧产品等优点,成为 21 世纪最具有发展前景的绿色照明光源<sup>[1-4]</sup>。LED 的另一个重要用途为液晶显示器(LCD)的背光源,但此时要求 LED 的发射光与 LCD 的光学滤波片的波长相吻合,其中蓝光和绿光区的滤波片是带通滤波片(band-pass filter),而红色区是低通滤波片(low-pass filter),所以要求应用于此种情况的发光材料的发射峰的带宽要窄,以免造成色度亮度干扰<sup>[2]</sup>。目前已成熟的 InGaN 蓝色 LED 芯片的发射光谱的发射主峰一般位于  $(460 \pm 10)$  nm,半峰宽较窄,约为  $(25 \pm 5)$  nm;较成熟的紫外光 LED 发射光谱谱峰一般位于  $365 \sim 410$  nm<sup>[1-4]</sup>。目前常用于 LCD 涂覆于 LED 之上的发光材料有  $(\text{Y},\text{Gd})\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\alpha\text{-SiAlON}$ 、 $\beta\text{-SiAlON}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  等,但是这些材料的发射峰的带宽较宽,很难和 LCD 中的滤波片的波长吻合,有可能造成色度亮度干扰。因此研发能够有效吸收长紫外或蓝光,与滤波片的波长相吻合且发射带较窄的发光材料,对提高 LCD 的性能有着十分重要的意义。

在稀土离子中, $\text{Pr}^{3+}$  的发光光谱是由多重谱线组合而成。例如在蓝光和红光光谱范围内,包含有蓝光发射( $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )、绿光发射( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )和红光发射( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )<sup>[5-6]</sup>。此外, $\text{Pr}^{3+}$  的发光强烈依赖于基质的晶格结构。例如钙钛矿结构  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  的发射光谱主要是红光发射,而  $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$  属于蓝光发射<sup>[7-9]</sup>;磁铅矿类型结构  $\text{Ca}_4\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  能观测到从  $200 \sim 450$  nm 间的紫外发射<sup>[10]</sup>;在  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$  中,由于声子能量较低, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$  无辐射弛豫概率较小,主要出现  $^3\text{P}_0$  能级发射<sup>[11]</sup>。

本文对  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$  的发光性质进行了研究。除了紫外区,该材料还在蓝光区  $440 \sim 500$  nm 间有较明显的吸收,主要吸收峰位于 450 nm

左右,可有效地吸收蓝光 LED 的发射,并将其转换成带宽较窄的绿光和红光。发射峰主要位于 490 nm 和 607 nm,分别属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  和  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁。

## 2 实 验

按照化学计量法称量一定量的  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  (99.99%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.99%)、 $\text{MoO}_3$  (99.99%) 和  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.99%)。将所有原料放入玛瑙研钵中,均匀混合后,研磨 30 min。之后将研磨好的粉体均匀铺在坩埚中,放入高温煅烧炉,在  $1\,300$  °C 下煅烧 6 h,即得  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$  样品。

采用通达公司 X 射线衍射仪测试样品的 X 射线衍射谱图,所用的阳极金属为 Cu 靶,X 射线波长为  $0.1541\,78$  nm。激发光谱和发射光谱采用日立 F-7000(日本日立公司生产)荧光光谱仪测定。全部测量均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射

图 1 是通过用高温固相法制备的样品  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:\text{5\%Pr}^{3+}$  的 XRD 谱图。分析结果表明此样品与  $\text{CaMoO}_4$  有相似的晶格结构, $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$

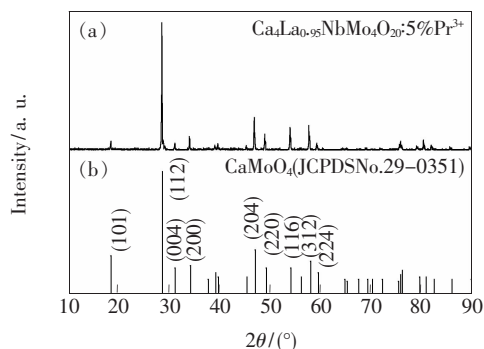


图 1 (a)  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:\text{5\%Pr}^{3+}$  的 XRD 谱图; (b)  $\text{CaMoO}_4$  的 JCPDS (No. 29-0351)。

Fig. 1 XRD patterns of (a)  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:\text{5\%Pr}^{3+}$  and (b)  $\text{CaMoO}_4$  (JCPDS No. 29-0351)。

可以看作是由  $\text{CaMoO}_4$  和  $\text{LaNbO}_4$  两种结构形成的固熔体<sup>[12]</sup>。所有的衍射峰和 JCPDS 卡 No. 29-0351 相吻合, 表明此物质的结构接近  $\text{CaMoO}_4$ , 并且在  $\text{Pr}^{3+}$  替代  $\text{La}^{3+}$  后没有影响晶格结构。

### 3.2 $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$ 样品的发光性质

图 2 为  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$  样品的激发和发射光谱。图 2(a) 是  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  样品在 607 nm 监测下的激发光谱, 发现 200 ~ 400 nm 激发宽带的峰值位于 287 nm, 并且分别在 266 nm 和 320 nm 左右有微弱肩峰。对此激发光谱进行拟合, 分别在 265, 277, 317 nm 左右有峰值。为了探究此吸收宽带的由来, 分别与  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$  样品的激发光谱进行了比较。如图 3 所示,  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$  主要吸收带中心位于 257 nm, 来自  $\text{NbO}_4^{3-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  基团的电荷迁移吸收。由此可知  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  的 266 nm 左右的肩峰激发带主要来自  $\text{NbO}_4^{3-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  基团的电

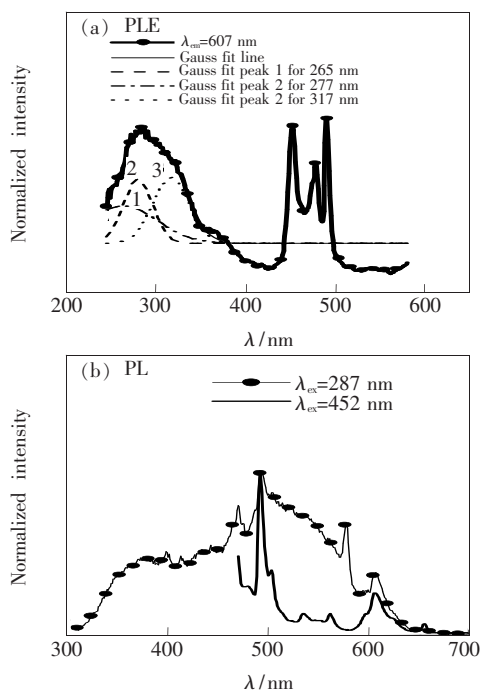


图 2 (a)  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  荧光粉在 607 nm (●) 监测下的激发光谱; (b)  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  荧光粉分别在 287 nm (●) 和 452 nm (-) 激发下的发射光谱。

Fig. 2 (a) Excitation spectrum of  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  monitored at 607 nm (●), and (b) photoluminescence (PL) spectra of  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  excited at 287 nm (●) and 452 nm (-) wavelength.

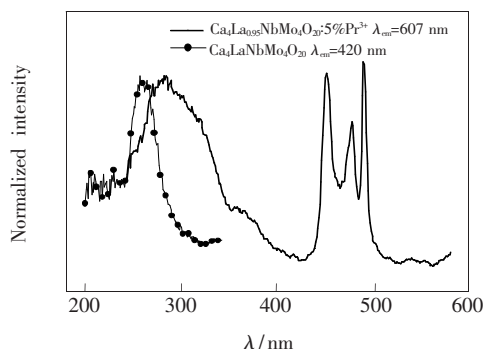


图 3  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  (-) 和  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$  (●) 的激发光谱。

Fig. 3 Excitation spectra of  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  (-) and  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$  (●)

荷迁移吸收。此激发光谱是在 607 nm 波长监测下测得的, 说明基质将小部分能量传递给了  $\text{Pr}^{3+}$ 。但  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$  的激发光谱相比较, 发现  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  的激发带红移, 且在 320 nm 左右明显有一肩峰, 这和  $\text{Pr}^{3+}$  的掺入有关。其中 287 nm 的激发带可认为是  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f \rightarrow 4f5d$  激发跃迁, 而 320 nm 的肩峰和  $\text{CaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  的 IVCT 吸收位置非常吻合<sup>[13]</sup>, 说明 320 nm 的肩峰是 IVCT 吸收作用<sup>[6,14-16]</sup>。另外我们在 440 ~ 500 nm 还观测到属于  $\text{Pr}^{3+}$  的典型  $4f \rightarrow 4f$  跃迁, 分别位于 452 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ )、478 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ ) 和 490 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ )<sup>[17]</sup>。这些跃迁有利于  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}:\text{Pr}^{3+}$  有效地吸收蓝光 LED 芯片的发射, 并将其有效转换成带宽较窄的绿光和红光。

分别在 287 nm 和 452 nm 激发下得到  $\text{Ca}_4\text{La}_{0.95}\text{NbMo}_4\text{O}_{20}:5\%\text{Pr}^{3+}$  样品的发射光谱, 如图 2(b) 所示。287 nm 激发带主要来自于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f \rightarrow 4f5d$  激发跃迁。而图 2(b) 中在 287 nm 激发下的发射光谱不仅有一个较宽的发射带出现在 300 ~ 600 nm 的波长范围内, 还可观测到在 490, 577, 607 nm 处出现的  $\text{Pr}^{3+}$  的  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 、 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  和  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  能级跃迁发射峰<sup>[18]</sup>。其中 300 ~ 600 nm 宽的发射带来自于基质中的  $\text{NbO}_4^{3-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  基团发射, 但在发射光谱中还发现在 300 ~ 400 nm 和 425 ~ 460 nm 处有较宽发射带, 这和图 4 中基质  $\text{Ca}_4\text{LaNbMo}_4\text{O}_{20}$  的发射宽带有明显不同, 此发射带应是  $\text{Pr}^{3+}$  的  $4f5d \rightarrow 4f$  能级跃迁<sup>[19-20]</sup>。能量由  $4f5d$  能级通过无辐射弛豫传递给了  $\text{Pr}^{3+}$

的 $^3P_0$ 能级,从而观测到由 $^3P_0$ 能级向下级能级跃迁的谱峰。在452 nm激发下的发射光谱,主要出现了绿光和红光发射,其峰值分别位于490 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ )和607 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ )<sup>[6]</sup>。我们在654 nm观测到了较弱的红光发射峰,是 $Pr^{3+}$ 的 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 能级跃迁。其次在536 nm和561 nm发射峰分别是 $Pr^{3+}$ 的 $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ 和 $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ 能级跃迁<sup>[21-22]</sup>。

$Ca_4La_{0.95}NbMo_4O_{20}:5\%Pr^{3+}$ 和 $Ca_4LaNbMo_4O_{20}$ 基质激发波长激发下的发光光谱如图4所示。与

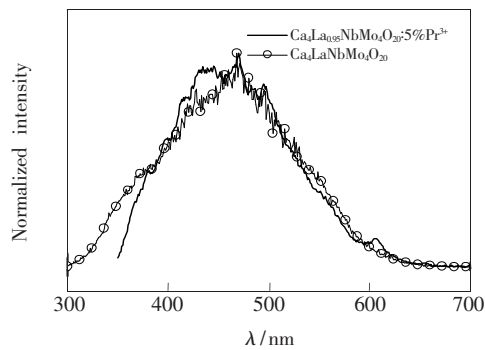


图4  $Ca_4La_{0.95}NbMo_4O_{20}:5\%Pr^{3+}$  (-)与 $Ca_4LaNbMo_4O_{20}$  (○)分别在266 nm和257 nm激发下的光致发光光谱

Fig. 4 PL spectra of  $Ca_4La_{0.95}NbMo_4O_{20}:5\%Pr^{3+}$  (-) and  $Ca_4LaNbMo_4O_{20}$  (○) obtained through excitation at 266 nm and 257 nm, respectively.

$Ca_4LaNbMo_4O_{20}$ 的发射光谱相比较,掺 $Pr^{3+}$ 后,在基质射光谱的基础上还有较弱的 $Pr^{3+}$ 的发射峰,更进一步说明了 $MoO_4^{2-}$ 和 $NbO_4^{3-}$ 基团将能量传递给了 $Pr^{3+}$ ,只是能量传递的效果不十分明显。

## 4 结 论

制备了新型荧光粉 $Ca_4LaNbMo_4O_{20}:Pr^{3+}$ 并研究了它的发光性质。 $Ca_4LaNbMo_4O_{20}:Pr^{3+}$ 激发光谱中出现的吸收宽带依次是来自于 $NbO_4^{3-}$ 和 $MoO_4^{2-}$ 的电荷迁移、 $Pr^{3+}$ 的 $4f \rightarrow 4f5d$ 跃迁吸收以及IVCT的吸收。此外,还在440 ~ 500 nm观测到 $Pr^{3+}$ 的 $^3H_4 \rightarrow ^3P_j$  ( $j = 0, 1, 2$ )跃迁吸收,这有利于其应用在蓝光LED中。在452 nm激发下, $Ca_4LaNbMo_4O_{20}:Pr^{3+}$ 的发射光谱主峰为490 nm和607 nm,来自于 $Pr^{3+}$ 的 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 的跃迁。在287 nm激发下,除了 $Pr^{3+}$ 的 $4f \rightarrow 4f$ 发射峰,还有 $Pr^{3+}$ 的 $4f5d \rightarrow 4f$ 较宽的发射带以及基质的发射带。此外,在607 nm波长监测下, $Ca_4LaNbMo_4O_{20}:Pr^{3+}$ 激发光谱中有微弱的 $NbO_4^{3-}$ 和 $MoO_4^{2-}$ 的电荷迁移带,并且在266 nm的波长激发下, $Ca_4LaNbMo_4O_{20}:Pr^{3+}$ 的发射光谱也出现微弱的 $Pr^{3+}$ 的发射,说明 $NbO_4^{3-}$ 和 $MoO_4^{2-}$ 到 $Pr^{3+}$ 离子有微弱的能量传递发生。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Lobo N, Rodriguez H, Knauer A, *et al.* Enhancement of light extraction in ultraviolet light-emitting diodes using nanopixel contact design with Al reflector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(8):081109-1-3.
- [ 2 ] Yamamoto H. White LED phosphors: The next step [J]. *SPIE*, 2010, 7598:75908-1-10.
- [ 3 ] Liu X R. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, 28(3):291-301 (in Chinese).
- [ 4 ] Su Qiang, Wu Hao, Pan Yuexiao, *et al.* Rare earth luminescent materials for white LED solid state lighting [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2005, 23(5):513-517 (in Chinese).
- [ 5 ] Shionoya S, Yen W M. *Phosphor Handbook* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999:187.
- [ 6 ] Tian L H, Mho S I, Jin Z. Luminescence properties of red-emitting praseodymium-activated  $BaTi_4O_9$  phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(8):797-800.
- [ 7 ] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, *et al.* Red luminescence in  $Pr^{3+}$ -doped calcium titanates [J]. *J. Phys. Status Solidi* (a), 1997, 160(1):255-263.
- [ 8 ] Hoefdraad H E, Blasse G. Green emitting praseodymium in calcium zirconate [J]. *J. Phys. Status Solidi* (a), 1975, 29(1):K95-K97.
- [ 9 ] Zhou Wen, Yu Liping, Lian Shixun, *et al.* Influence of pH value in precursor solution on the component, morphology and photoluminescence of  $Ca_2Zn_4Ti_{16}O_{38}:Pr^{3+},Na^+$  phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):646-650 (in Chinese).

- [10] Srivastava A M, Beers W W. Luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ : Observation of two photon luminescence in oxide lattice [J]. *J. Lumin.*, 1997, 71(4):285-290.
- [11] Okumura M, Tamatani M, Albessard A K, *et al.* Luminescence of properties of rare earth ion-doped monoclinic yttrium sesquioxide [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36(10):6411-6415.
- [12] Nair K R, Rao P P, Sameera S, *et al.* New powellite type oxides in Ca-R-Nb-Mo-O system ( $R = \text{Y, La, Nd, Sm or Bi}$ ) Their synthesis, structure and dielectric properties [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(17-18):2868-2871.
- [13] Cavalli E, Angiuli F, Boutinaud P, *et al.* Optical spectroscopy and excited state dynamics of  $\text{CaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  [J]. *J. Solid State Chem.*, 2012, 185(1):136-142.
- [14] Boutinaud P, Dubois E, Vink A P, *et al.* UV-to-red relaxation pathways in  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2005, 111(1-2):69-80.
- [15] Pinel E, Boutinaud P, Mahiou R. What makes the luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  different in  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 380(1-2):225-229.
- [16] Guo Yu, Liu Yuxue, Yan Xiaolei, *et al.* Two-wavelength optical storage properties of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):313-319 (in Chinese).
- [17] Grobelna B, Bojarski P, Kukliński B, *et al.* Optical properties and luminescence kinetics of  $\text{Ln}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{WO}_4)_3$  (where  $\text{Ln} = \text{Gd, La}$ ) immobilized in silica xerogel [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 7(1):11-16.
- [18] Shiran N, Neicheva S, Gektin A, *et al.* Luminescence of Pr-doped  $\text{LiCaAlF}_6$  and  $\text{LiSrAlF}_6$  crystals [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(12):1542-1545.
- [19] Kück S, Sokólska I, Henke M, *et al.* Emission and excitation characteristics and internal quantum efficiencies of vacuum-ultraviolet excited  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluoride compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71(16):165112-1-15.
- [20] van Pieterse L, Dullens R P A, Peijel P S, *et al.* Site-selective laser spectroscopy of  $4f^n - 4f^{n-1}5d$  transition in  $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$  with  $\text{F}^-$ ,  $\text{D}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Li}^+$ , or  $\text{Na}^+$  charge compensation [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115(20):9393-9400.
- [21] Zhu F, Xiao Z S, Zhang F, *et al.* Donor doping process and white light generation in  $\text{CaMoO}_4$  powders with multivalence Pr codoping [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(1):22-24.
- [22] Pu Yong, Zhu Dachuang, Han Tao. Preparation and characterization of  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+},y\text{Li}^+$  deep red phosphors for white LEDs excited by blue light [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):12-17 (in Chinese).