

文章编号: 1000-7032(2014)12-1416-06

## $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ 红色荧光粉的温度特性

王轶卓<sup>1</sup>, 张艳秋<sup>1</sup>, 林成新<sup>2\*</sup>, 李香萍<sup>1</sup>, 张金苏<sup>1</sup>, 李 磊<sup>1</sup>, 陈宝玖<sup>1</sup>

(1. 大连海事大学 物理系, 辽宁 大连 116026;

2. 大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

**摘要:** 采用高温固相法制备了  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  红色荧光粉, 利用 X 射线衍射对晶体结构进行表征, 发现不同浓度  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的样品均为单斜相结构。测量了样品的激发和发射光谱, 观察到样品在紫外区及可见蓝绿区均有强的激发带, 在 404 nm 激发下存在 4 个发射峰。测量了不同温度下样品的发射光谱和荧光衰减曲线, 对样品的荧光温度猝灭进行了分析, 确定了样品发光的温度猝灭是由横向穿越所导致的, 采用 Arrhenius 模型对实验数据进行拟合, 确定激活能约为 0.48 eV, 表明荧光粉具有良好的热稳定性。

**关键词:**  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ ; 红色荧光粉; 温度猝灭; 横向穿越

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143512.1416

## Temperature Dependence of Red-emitting $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor

WANG Yi-zhuo<sup>1</sup>, ZHANG Yan-qiu<sup>1</sup>, LIN Cheng-xin<sup>2\*</sup>, LI Xiang-ping<sup>1</sup>,ZHANG Jin-su<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, CHEN Bao-jiu<sup>1</sup>

(1. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lchxin@dlmu.edu.cn

**Abstract:**  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  phosphors were prepared *via* high temperature solid state reaction. The crystal structure of the products was characterized *via* XRD technique, and it was found that all the obtained samples with various  $\text{Sm}^{3+}$  concentrations exhibited monoclinic phase. The excitation and emission spectra for the samples were measured, and broad excitation bands in ultraviolet and blue-greenish region were observed, meanwhile four emission peaks were detected when the samples were excited at 404 nm. The emission spectra and fluorescence decays at various temperatures were measured, and the mechanism for fluorescence temperature quenching was analyzed. Furthermore, the crossover process was confirmed to be responsible for the temperature quenching. Finally, Arrhenius equation was used to fit the experimental data and the activation energy was derived to be 0.48 eV. This result implies the excellent luminescent thermal stability of the studied phosphors.

**Key words:**  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ ; red phosphor; temperature quenching; crossover

收稿日期: 2014-08-04; 修订日期: 2014-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(11374044, 11104023, 11104024); 中央高校基本科研业务费专项基金(3132014087, 3132014327, 3132013100)资助项目

## 1 引 言

稀土离子掺杂发光材料在照明、显示、光传输、生物医学等领域有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。随着材料合成工艺及表征手段的发展,稀土掺杂的新型发光材料不断涌现,材料的新性质也不断被揭示。稀土掺杂的钼酸盐是一类性能优良的发光材料,具有成本低、物理化学性质稳定、折射率大、稀土离子溶解度高、稀土离子在其中的吸收和发射截面相对较大等优点<sup>[5-7]</sup>;同时,稀土发光中心掺杂的晶体是性能优良的激光增益介质,因此得到了广泛的研究<sup>[8-10]</sup>。

$\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  是钼酸盐家族成员之一,稀土离子掺杂的  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  晶体具有优良的光谱学特性,但其作为光致发光荧光粉的研究却罕见报道。由于  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  包含  $\text{MoO}_4^{2-}$  基团,因此在紫外区有强的  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移带吸收,该吸收可以给稀土掺杂发光中心提供有效的能量传递,使之成为稀土激活的紫外激发荧光材料。另外,  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  可采用简单的高温固相反应技术合成,该工艺对设备要求简单,所采用的原材料成本低廉,因此易于实现大规模工业化生产。

本文采用  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  作为基质材料,引入  $\text{Sm}^{3+}$  作为激活中心,利用高温固相反应合成  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉。 $\text{Sm}^{3+}$  在可见蓝绿光区具有丰富的能级,易于实现该波段的有效激发;另外,  $\text{Sm}^{3+}$  具有丰富的红色 f-f 跃迁发射,特别适合作为照明光源用红光发射中心。为此,我们在前期工作中主要研究了  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  荧光粉的激发和发射特性、发光动力学性质、能量传递机制以及色度学性质<sup>[11]</sup>。本文重点讨论  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉红色荧光的温度猝灭行为,分析其温度猝灭机理。

## 2 实 验

采用高温固相反应法,以纯度均为 99.99% 的  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  为原材料制备了一系列  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0.5\%, 1\%, 3\%, 5\%, 9\%, 15\%, 20\%$ ) 荧光粉。按照化学计量比称取各原材料并加入质量为反应物总质量 5% 的  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (分析纯) 作为助熔剂,在玛瑙研钵中充分研磨得到均匀混合物。混合物移入氧化铝坩埚,置于马弗炉中  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h,随炉冷

却至室温后即得到荧光粉样品。

采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (Cu  $\text{K}\alpha_1$  辐射源,波长为  $0.154\ 06\ \text{nm}$ ) 对样品晶体结构进行表征。采用日本 Hitachi 公司的 F-4600 光谱仪测试样品在室温至  $533\ \text{K}$  温度范围内的荧光光谱及荧光衰减,激发源为  $150\ \text{W}$  氙灯,光谱分辨率为  $0.1\ \text{nm}$ 。采用自制控温加热系统对样品进行加热,测试前系统经过温度校准,温度测量精度为  $\pm 0.5\ ^\circ\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

为了对固相反应所获得产物的化合物结构进行分析,我们测量了不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的 X 射线衍射图谱,测量结果表明产物的衍射图谱均一致。作为代表,图 1 给出了  $0.5\%$  和  $15\%$  两个样品的 XRD 图。为了方便对比,图 1 还给出了 JCPDS No. 40-0466 的 XRD 图。样品的衍射峰与 JCPDS No. 40-0466 吻合良好,未出现与其他相所对应的杂峰,表明样品为纯相的单晶结构;同时,掺杂浓度的改变未引起 XRD 谱的明显变化,说明晶体结构与  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度无依赖关系<sup>[12-13]</sup>。 $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  具有单斜相和四角相两种结构,我们采用高温固相法得到的样品为体心对称的单斜相,晶胞参数为  $a = 0.543\ 7\ \text{nm}$ ,  $b = 1.220\ \text{nm}$ ,  $c = 0.541\ 7\ \text{nm}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.05^\circ$ 。

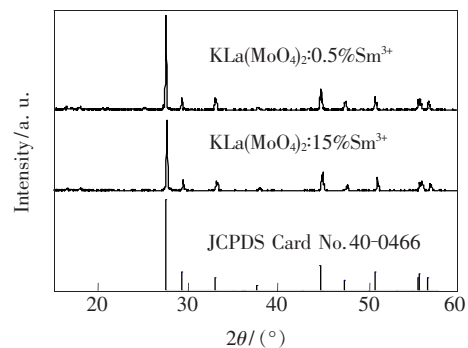


图 1  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  phosphors

### 3.2 光谱特性

图 2 为  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0.5\%, 15\%$ ) 荧光粉在室温下的激发和发射光谱,不同浓度的样品具有相似的光谱线形。图 2 左侧部分为激发光谱,监测波长为  $646\ \text{nm}$ ,对应于  $\text{Sm}^{3+}$  离

子的 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 跃迁。激发光谱包含位于 200 ~ 340 nm 之间的宽激发带和 340 ~ 520 nm 范围内的一系列尖锐激发峰。宽带激发峰值位于波长 280 nm 附近,对应于  $\text{Mo}^{6+} - \text{O}^{2-}$  电荷迁移带(Mo-O CTB)的吸收。在监测  $\text{Sm}^{3+}$  离子特征发射的激发光谱中存在基质的强吸收带表明存在由  $\text{MoO}_4^{2-}$  向  $\text{Sm}^{3+}$  的有效能量传递<sup>[14]</sup>。而一系列的尖锐激发峰则对应于  $\text{Sm}^{3+}$  离子由基态 ${}^6H_{5/2}$ 至各激发态的典型 f-f 跃迁,各激发峰所对应的激发态如图 2 所示。其中,中心波长为 404 nm 的激发峰最强,对应于  $\text{Sm}^{3+}$  离子的本征吸收。图 2 右侧部分为 404 nm 近紫外光激发下的发射光谱,其中包含  $\text{Sm}^{3+}$  离子典型 f-f 跃迁的 4 个发射峰,中心波长分别为 563, 599, 646, 707 nm, 分别对应于 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 、 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 跃迁,其中 646 nm 的发射最强。这一结果表明,  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Sm}^{3+}$  荧光粉可以被近紫外光有效激发而得到橙红色发射<sup>[11]</sup>。此外,不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度样品的光谱测量结果表明,该荧光粉存在浓度猝灭现象,具体的浓度猝灭机制在另一工作中进行了讨论<sup>[11]</sup>。

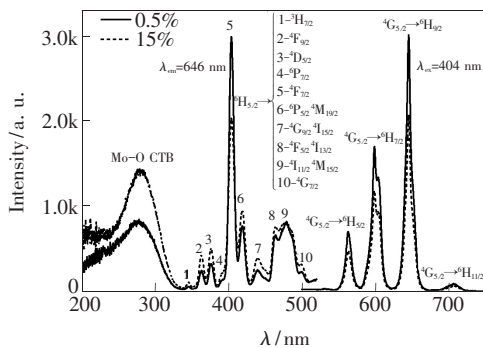


图 2 室温下  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0.5\%$ ,  $15\%$ ) 荧光粉的激发及发射光谱,  $\lambda_{\text{em}} = 646$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  nm。

Fig. 2 Excitation spectra ( $\lambda_{\text{em}} = 646$  nm) and emission spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 404$  nm) of  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0.5\%$ ,  $15\%$ ) phosphors measured at room temperature

### 3.3 温度猝灭

应用于照明或显示设备的荧光粉往往工作于高温环境中,因此其发光热稳定性及荧光猝灭机理也成为衡量光学性质的重要指标。为研究  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Sm}^{3+}$  荧光粉的发光热稳定性及热猝灭机制,我们测试了样品在不同温度下的发射

光谱。图 3 为  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0.5\%$ ,  $15\%$ ) 样品在 404 nm 激发下的发射光谱随温度的变化情况,温度变化范围为 303 ~ 533 K。从图中可以看出,不同温度下  $\text{Sm}^{3+}$  的 4 个本征发射峰均可被观察到<sup>[2-3]</sup>,随着样品温度的升高,两个样品的发光强度均下降,即存在温度猝灭现象,但发射光谱的线形没有明显变化<sup>[15]</sup>。

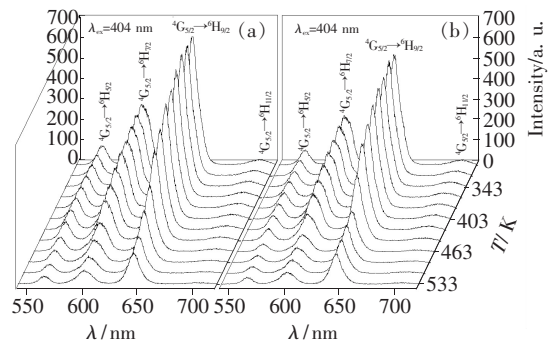


图 3 不同温度下  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  nm。(a)  $x = 0.5\%$ ; (b)  $x = 15\%$ 。

Fig. 3 Emission spectra of  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Sm}^{3+}$  phosphors,  $\lambda_{\text{ex}} = 404$  nm. (a)  $x = 0.5\%$ . (b)  $x = 15\%$ .

温度猝灭现象常见于发光材料中,猝灭机制则各有不同。通常,能量传递速率会随着温度的升高而增大,而能量传递速率的增大可导致发射能级猝灭的几率增大,从而使发光强度下降<sup>[16]</sup>。另外,随着样品温度的升高,发光中心发射能级的无辐射跃迁速率会加大,使样品的发光效率降低,这也会导致样品发光产生温度猝灭。无辐射跃迁速率随温度的变化关系可以表示为<sup>[17]</sup>

$$W_{\text{nr}} = W_{\text{nr}}(0) [1 - \exp(-hv/kT)]^{-p}, \quad (1)$$

式中  $W_{\text{nr}}(0)$  为温度接近 0 K 时的无辐射跃迁速率,  $v$  为样品中声子的最大频率,  $h$  和  $k$  分别为 Plank 和 Boltzmann 常数,  $p$  为有效声子模式数。样品的荧光衰减寿命  $\tau$  与辐射跃迁速率  $A_r$ 、能量传递速率  $A_{\text{et}}$  及无辐射跃迁速率  $A_{\text{nr}}$  的关系为<sup>[18]</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = A_r + A_{\text{et}} + A_{\text{nr}}, \quad (2)$$

因此,随着样品温度的升高,如果无辐射跃迁速率及能量传递速率增大,荧光寿命会随之减小。为了考察样品的温度对能量传递及无辐射跃迁速率的影响,我们用 404 nm 激发样品并监测 646 nm 发射,测量了所有样品在不同温度下的荧光衰减。实验发现,不同样品的荧光衰减曲线均不随温度改变。作为代表,图 4 给出了  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数较低

(0.5%) 和较高(15%) 的两个样品的荧光衰减曲线。从图中的结果可以看出, 两个样品的荧光衰减均为单指数形式, 并且荧光寿命不随温度改变。采用单指数函数对实验数据进行拟合, 得到  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  ( $x=0.5\%, 15\%$ ) 样品的荧光寿命分别为 0.77 ms 和 0.40 ms。这两个样品的荧光寿命的差别是由于  $\text{Sm}^{3+}$  间能量迁移所导致的<sup>[11]</sup>。由公式(1)和(2)得知: 若荧光寿命不随样品温度改变, 说明  $\text{Sm}^{3+}$  间的能量传递速率不随温度升高而改变, 也说明发光能级的无辐射跃迁速率不变, 这是因为  $\text{Sm}^{3+}$  的 $^4\text{G}_{5/2}$ 与下能级的能级间距较大。从这一结果可以看出,  $\text{Sm}^{3+}$  的荧光温度猝灭不是由于温度升高引起能量传递和无辐射跃迁速率的改变所导致的。

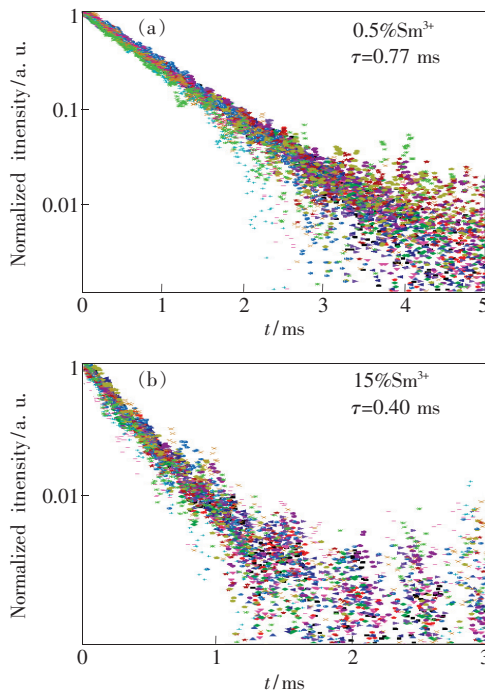


图 4  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉在不同温度下的 646 nm 发射的荧光衰减曲线,  $\lambda_{\text{ex}}=404$  nm。(a)  $x=0.5\%$ ; (b)  $x=15\%$ 。

Fig. 4 Fluorescence decays of 646 nm emission of  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  phosphors at different temperatures,  $\lambda_{\text{ex}}=404$  nm. (a)  $x=0.5\%$ . (b)  $x=15\%$ .

除以上两种可能导致荧光强度温度猝灭的机制外, 能够导致温度猝灭的另一可能机制为横向穿越(Crossover)过程, 该过程被用于讨论很多发光材料的荧光温度猝灭行为。横向穿越可看作一个通过热激活而使某一能级的布居克服能量势垒而进入其他能态的过程。在横向穿越过程中, 发

光强度与温度之间的关系可用 Arrhenius 模型来描述<sup>[19]</sup>:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ce^{-\Delta E/kT}}, \quad (3)$$

式中:  $I_0$  为初始发光强度,  $I(T)$  为温度  $T$  时的发光强度,  $C$  为与过程有关的常数,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $\Delta E$  为激活能。

为进一步研究  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的温度猝灭机制, 我们利用图 3 中的发射光谱计算了样品在不同温度下被 404 nm 近紫外光激发时的积分发射强度, 发射强度的计算包含了  $\text{Sm}^{3+}$  离子的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  跃迁。图 5 中的实心方点和圆点数据分别代表 303 ~ 533 K 范围内 0.5% 及 15% 两个样品的积分发射强度随温度的变化。从图可见, 二者随温度的变化趋势相同, 另外, 其他样品的积分发射强度与温度也遵循类似的变化趋势。为了验证  $\text{Sm}^{3+}$  在  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  中的温度猝灭是否遵从横向穿越机制, 我们利用公式(3)对实验数据进行非线性拟合, 图 5 中的实线为拟合得到的曲线。可以看出, 实验数据可以被公式(3)很好地拟合, 表明温度猝灭过程符合 Arrhenius 模型。同时, 通过拟合曲线可以得到两种样品的激活能  $\Delta E$  分别为 0.47 eV 和 0.49 eV, 不确定度均为 0.04 eV, 因此, 可以断定  $\text{Sm}^{3+}$  的荧光温度猝灭是横向穿越过程引起的。在横向穿越过程中, 激活能  $\Delta E$  即为使 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级发生温度猝灭的能量势垒, 不同浓度

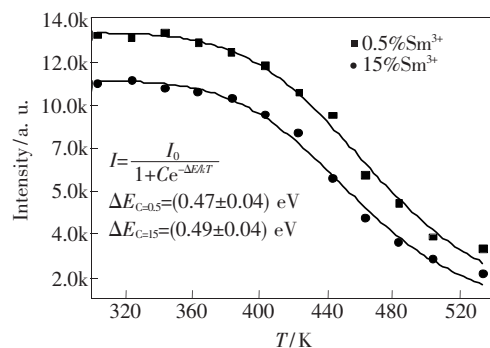


图 5  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  ( $x=0.5\%, 15\%$ ) 荧光粉的积分发射强度随温度的变化关系, 实线为用 Arrhenius 公式非线性拟合得到的结果。

Fig. 5 Dependence of integrated emission intensity of  $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Sm}^{3+}$  ( $x=0.5\%, 15\%$ ) phosphors on the sample temperature. Solid curves are fitting curves by using Arrhenius equation.

样品得到了近似相等的激活能进一步说明了温度猝灭过程可以用横向穿越机制进行解释。较高的激活能数值说明  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  是一种热稳定性较好的荧光粉。

横向穿越过程必须存在一种能够接受发光能级热激发能量的量子态,例如在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的材料中,一般认为  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移态起到了这一作用<sup>[19-21]</sup>。在  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  材料中不存在稀土离子的电荷迁移态,然而存在  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移态,因此该量子态在温度猝灭过程中起到了与  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  类似的作用。图 6 绘出了  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  中横向穿越过程的示意图,图中给出了一部分  $\text{Sm}^{3+}$  离子的能级和  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移带能级。常温下,当样品被 404 nm 近紫外光激发时,  $\text{Sm}^{3+}$  可从基态  $^6\text{H}_{5/2}$  跃迁到较高的激发态  $^4\text{F}_{7/2}$ , 如图中过程 I 所示,然后从激发态  $^4\text{F}_{7/2}$  经过无辐射

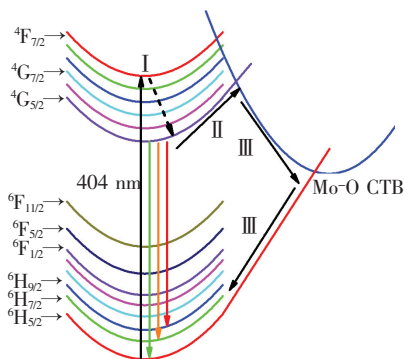


图 6  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  热猝灭机理示意图

Fig. 6 Scheme for thermal quenching mechanism of  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$

弛豫过程到达激发态  $^4\text{G}_{5/2}$  (如图中虚线箭头所示),实现该能级的布居,而从激发态  $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^6\text{H}_{9/2}$  的辐射跃迁即为  $\text{Sm}^{3+}$  离子的特征发射。当荧光粉被加热升温时,部分  $^4\text{G}_{5/2}$  的布居可被热激发而越过能量势垒,到达  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移带,如图中过程 II 所示,再经过 III 所示的无辐射过程回到基态  $^6\text{H}_{5/2}$ 。以上过程减少了激发态  $^4\text{G}_{5/2}$  的布居,因而出现了温度猝灭现象。温度越高,能够越过能量势垒的粒子就越多,因此在温度猝灭过程中,积分发射强度呈现单调下降趋势。

## 4 结 论

采用高温固相反应法制备了不同浓度的  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  红色荧光粉,通过 XRD 确认了样品的单晶结构。样品可被紫外及蓝绿光有效激发并产生 4 个发射峰,发射橙红色光。 $\text{Sm}^{3+}$  离子的积分发射强度随着温度的升高单调递减,存在温度猝灭现象。 $\text{Sm}^{3+}$  离子间的能量传递主要存在于激发停止之后最初的快速衰减阶段,并非是导致温度猝灭的主要原因;同时荧光寿命不随温度变化也说明发光能级的无辐射跃迁速率并不随温度改变。利用 Arrhenius 模型研究了荧光粉的温度猝灭性质,实验数据与模型吻合良好,因此可以用横向穿越过程对荧光粉在高温下的能量传递行为进行解释。通过 Arrhenius 模型的非线性拟合得到激活能约为 0.48 eV,说明  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  是具有良好热稳定性的红色荧光粉。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] He D L, Lyu S C, Qu X R, *et al.* Preparation of nanocrystalline  $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  and the sensitization of  $\text{Sm}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  characteristic emission [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(2):171-177 (in Chinese).
- [ 2 ] Zhang X Y, Sun S Q, Yan D T, *et al.* Synthesis and photoluminescence characteristics of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$  red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(8):911-916 (in Chinese).
- [ 3 ] Zhang J H, Lv W, Hao Z D, *et al.* Color-tunable white-light emitting  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  phosphors via energy transfer [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2012, 5(3):203-208 (in Chinese).
- [ 4 ] Qiu M S, Lin M, Zhao Y, *et al.* Synthesis of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  upconversion nanoparticles using hydrogel networks as a template [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2014, 29(5):545-549 (in Chinese).
- [ 5 ] Zhang J J, Li R Q, Liu L, *et al.* Self-assembled 3D sphere-like  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu},\text{Sm},\text{Tb},\text{Dy}$ ) microarchitectures: Facile sonochemical synthesis and optical properties [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2014, 21(5):1736-1744.
- [ 6 ] Atuchin V V, Aleksandrovsky A S, Chimitova O D, *et al.* Synthesis and spectroscopic properties of monoclinic

- $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(28):15404-15411.
- [ 7 ] Chen Y Q, Moon B K, Choi B C, *et al.* Growth mechanism and photoluminescence investigation of double-broccoli-like  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  superstructures *via* hydrothermal synthesis [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(11):3596-3602.
- [ 8 ] Ye Y C, Long X F, Lin W X, *et al.* Diode-pumped CW lasing of  $\text{Nd}:\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  [J]. *Opt. Mater.*, 2007, 30: 231-233.
- [ 9 ] Cavalli E, Boutinaud P, Cucchiatti T, *et al.* Spectroscopy and excited states dynamics of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  crystals [J]. *Opt. Mater.*, 2009, 31:470-473.
- [10] Cavalli E, Meschini C, Toncelli A, *et al.* Optical spectroscopy of  $\text{Tm}^{3+}$  doped in  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  crystals [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, 58(4):587-595.
- [11] Wang Y Z, Lin C X, Zheng H, *et al.* Fluorescent and chromatic properties of visible-emitting phosphors  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 559:123-128.
- [12] Xiang S Y, Chen B J, Zhang J S, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and laser-induced optical heating effect of  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  microstructures [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(9):1966-1980.
- [13] Tian Y, Tian B N, Cui C E, *et al.* Excellent optical thermometry based on single-color fluorescence in spherical  $\text{NaEuF}_4$  phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2014, 39(14):4164-4167.
- [14] Zheng H, Chen B J, Yu H Q, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and temperature sensing application of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  microstructures [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2014, 420(1):27-34.
- [15] Tian B N, Chen B J, Tian Y, *et al.* Concentration and temperature quenching mechanisms of  $\text{Dy}^{3+}$  luminescence in  $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$  phosphors [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, 73:1314-1319.
- [16] Tian B N, Chen B J, Tian Y, *et al.* Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable  $\text{Ba}_3\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1:2338-2344.
- [17] Gouveia E A, Araujo M T, Gouveia-Neto A S. Thermal effects on light emission in  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized rare-earth doped optical glasses [J]. *Brazilian J. Phys.*, 2001, 31(1):89-101.
- [18] Zheng Y F, Chen B J, Zhong H Y, *et al.* Optical transition, excitation state absorption, and energy transfer study of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  single-doped and  $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  codoped tellurite glasses for mid-infrared laser applications [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(6):1766-1772.
- [19] Tian Y, Chen B J, Hua R, *et al.* Self-assembled 3D flower-shaped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  microarchitectures: Microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14:1760-1769.
- [20] Chang Y C, Liang C H, Yan S A, *et al.* Synthesis and photoluminescence characteristics of high color purity and brightness  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114:3646-3652.
- [21] Shang S J, Yuan X M, Wang Y Q, *et al.* Application of ultrasonic dispersion in preparation of small particles ( $\text{Y}, \text{Gd}$ )- $\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  powder [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2010, 25(2):186-191 (in Chinese).



王轶卓(1978 -),女,黑龙江齐齐哈尔人,硕士,副教授,2004年于哈尔滨师范大学获得硕士学位,主要从事稀土发光材料的合成与光谱性质方面的研究。

E-mail: ezhuoonly@163.com



林成新(1963 -),男,山东栖霞人,博士,教授,2002年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事形状记忆合金、激光加工及发光材料等方面的研究。

E-mail: lchxin@dlmu.edu.cn