

溶胶凝胶法制备多色发光荧光粉 $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ ($RE=Eu, Dy, Sm, Tb$)

王冬梅, 范 建

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:通过 Pechini 型溶胶凝胶法制备了荧光粉 $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ ($RE=Eu, Dy, Sm, Tb$), 并采用粉末 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、光致发光光谱、荧光寿命等技术对其进行测试及研究。1 100 °C 下煅烧 4 h 得到纯相 $GdY(MoO_4)_3$ 。紫外光激发下, $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ 荧光粉分别呈现出高色纯度的 Eu^{3+} ($^5D_0-^7F_2$, 红光)、 Dy^{3+} ($^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$, 黄光)、 Sm^{3+} ($^4G_{5/2}-^6H_{7/2}$, 橙光) 和 Tb^{3+} ($^5D_4-^7F_5$, 绿光) 特征发光。

关键词: Pechini 型溶胶凝胶法; $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ 荧光粉; 光致发光

中图分类号: O611

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2016)05-0070-05

Multicolor Light Emitting Phosphors of $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ ($RE=Eu, Dy, Sm, Tb$) Synthesized by Sol-gel Method

WANG Dongmei, FAN Jian

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of
Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ ($RE=Eu, Dy, Sm, Tb$) phosphors were synthesized via a Pechini-type sol-gel method. The phosphors were tested and studied by utilizing techniques of X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) spectra, and decay lifetimes. After annealed at 1 100 °C for 4 h in air, pure $GdY(MoO_4)_3$ phase formed. Under ultraviolet (UV) light excitation, the $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ phosphors exhibited the characteristic emission of Eu^{3+} ($^5D_0-^7F_2$, red), Dy^{3+} ($^4F_{9/2}-^6H_{13/2}$, yellow), Sm^{3+} ($^4G_{5/2}-^6H_{7/2}$, orange) and Tb^{3+} ($^5D_4-^7F_5$, green) respectively with a high color purity.

Key words: Pechini-type sol-gel method; $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ phosphors; photoluminescence

近年来,发光材料的探索一直占据重点研究领域。白色发光二极管 (white light-emitting diodes, WLED) 具有使用寿命长、节约能源、稳定、安全和环境友好等优点,在取代传统白炽灯和荧光灯方面具有巨大的潜力^[1]。稀土荧光粉是一种目前被广泛应用的光发射材料,其由多种成分组成:某种材料作为基质,而稀土掺杂元素则负责辐射发光。众所周知,由于稀土离子 $f-f$ 禁阻跃迁,吸收效率较低。常用来增强吸收效率的方法是以稀土离子作为激活剂来选择合适的基体材料,将基体材料吸收的能量传递给稀土激活中心从而达到提高吸收效率的目的。因此,基体材料的选择至关重要。钼酸盐是最经典的无机发光材料之一,具有合适的硬度、高化学耐久性以及优良的物理性能^[2]。紫外激发下,钼酸盐具有强烈的宽电荷迁移吸收带

收稿日期: 2016-03-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973”) 项目 (2002CB613401); 山东省博士后创新基金项目 (200703055); 山东科技大学 “春蕾计划” 项目 (2008AZZ070)

作者简介: 王冬梅 (1966—), 女, 吉林长春人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料、功能高分子材料等方向的研究。

E-mail: wangdm@sdu.edu.cn

(charge-transfer, CT),能够以非辐射的方式将吸收的能量有效地传递给掺杂离子。钼酸盐已经被广泛研究用作照明及显示荧光粉。例如郭崇峰等^[3]通过溶胶-凝胶法合成了一系列红色荧光粉 $R_{0.8}Eu_{1.2}(MoO_4)_3$ (R=La, Y, Gd),并且就晶体结构与发光性能之间的影响做了一些基本的研究。陈宝玖等^[4]利用传统固相法制备了 Dy^{3+} 单掺和 Eu^{3+}/Dy^{3+} 共掺 $Gd_2(MoO_4)_3$ 荧光粉并研究了 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之间的能量传递。Laufer 等^[5]从结构和光谱性质两方面对比研究了两种三元钼钼酸盐: Eu^{3+} 掺杂的 $Y_2(MoO_4)_3$ 和 $Y_2(MoO_4)_2(Mo_2O_7)$ 。Vladimir 等^[6]通过固态反应制备了 $CaGd_{2(1-x)}Eu_{2x}(MoO_4)_{4(1-y)}(WO_4)_{4y}$ 固溶体并且研究了材料的光学性质和结构性质之间的关系。大量关于稀土离子掺杂的钼酸盐的文献证明钼酸盐是一种用于稀土离子掺杂的优良基质材料而且能够呈现出优异的光学性能。

本研究通过 Pechini 型溶胶凝胶法成功制备了一系列稀土离子 RE^{3+} (RE=Eu, Dy, Sm, Tb) 掺杂的 $GdY(MoO_4)_3$ 荧光粉。Pechini 型溶胶凝胶过程主要使用普通无毒的金属硝酸盐作为前驱体,柠檬酸作配体,聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)作交联剂。这是一种无毒、廉价、反应温度相对较低并且容易控制的实验方法^[3,7,8],是制备稀土材料的重要途径。并对煅烧温度以及稀土离子掺杂浓度对发光性能的影响进行了详细探讨。详细的光致发光研究已经被用来展示以 $GdY(MoO_4)_3$ 作为基质材料的荧光粉的多色发光和荧光粉行为的建立。

1 实验部分

1.1 药品与材料

稀土氧化物,包括 Eu_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Dy_2O_3 和 Sm_2O_3 (纯度均为 99.999%,购于长春应用化学研究所科技总公司)。一定浓度的无色 $RE(NO_3)_3$ 原溶液 (RE=Gd, Y, Eu, Tb, Dy, Sm) 通过在稀硝酸中溶解对应稀土氧化物制备所得。其他药品产自北京化工公司,均为分析纯且未进一步纯化处理。

1.2 样品制备

$Gd_{1-x}Y(MoO_4)_3:xRE^{3+}$ (RE=Eu, Dy, Sm, Tb, $0.01 \leq x \leq 0.15$) 样品均由 Pechini 型溶胶凝胶法制得。在 $GdY(MoO_4)_3$ 基质中 RE^{3+} 离子占据 Gd^{3+} 离子的格位, x 以摩尔百分比给出。典型过程如下:磁力搅拌下,化学计量比的 $RE(NO_3)_3$ 溶液混合溶解于去离子水中,在上述混合液中加入柠檬酸 ($n_{柠檬酸} : n_{金属离子} = 2 : 1$),溶解后用稀硝酸调节溶液 pH 至 1,随后加入化学计量的钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$,最后加入一定量 ($c_{PEG} = 0.005 \text{ mol/L}$) 的聚乙二醇 ($M = 10\ 000$) 作为交联剂。加入的柠檬酸被用来形成稳定的金属复合物,并且与聚乙二醇 (PEG) 进一步聚酯化形成聚合树脂。这些金属络合物形成的刚性有机聚合网络的固定化作用能有效降低部分金属离子的分离,从而确保组成的均匀性。将所得混合物磁力搅拌 1 小时,然后放入 $85\ ^\circ\text{C}$ 水浴中加热直至形成亮黄色凝胶。然后放入烘箱 ($120\ ^\circ\text{C}$) 干燥 12 h,转移至箱式炉中 $500\ ^\circ\text{C}$ 下预煅烧 4 h,冷却至室温后取出研磨,随后转移到坩埚中置于箱式炉中 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 形成最终产物,冷却至室温后取出研细,收集待用。

1.3 表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 采用 $Cu\ K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$) 的 D8 聚焦衍射进行。室温光致发光光谱采用日立 F-7000 光谱仪进行测试,该装置以 150 W 的氙灯作为激发光源。发光衰减曲线由一个力科波转轮 6100 数字示波器 (1 GHz) 获得,其激发光源为可调谐激光器 (脉冲宽度 4 ns, 栅极 50 ns)。所有的测试环境均为室温。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 给出了不同激活剂掺杂的 $GdY(MoO_4)_3$ 样品的 XRD 谱图。显而易见,制备得到的荧光粉的所有衍射峰与正交相 $Gd_2(MoO_4)_3$ [晶群: $Pba2(32)$] (JCPDS No. 70-1397) 的衍射峰均能够很好地吻合,未观察到其他相或杂相,表明 RE^{3+} 离子 (RE=Eu, Tb, Sm, Dy) 完全溶解到基质晶格中而没有引起结构变化。但是不同 RE^{3+} 离子掺杂样品的 XRD 谱图衍射峰均出现向大角度 2θ 角方向的轻微偏移,这可能是由于半径

较小的 Y^{3+} 离子 (0.101 9 nm) 取代半径较大的 Gd^{3+} 离子 (0.105 3 nm) 的结果, 且这些材料的晶体学参数 (a, b, c) 也略微减小, 这能通过 Jade 软件计算得到的晶体学参数来证实。标准卡片正交 $Gd_2(MoO_4)_3$ 的晶体学参数文献值为 $a = 1.038 81$ nm, $b = 1.041 94$ nm, $c = 1.070 07$ nm 和 $V = 1.158 22$ nm³, 而用 Jade 软件计算所得到的未掺杂 $GdY(MoO_4)_3$ 的晶体学参数为 $a = 1.033 75$ nm, $b = 1.043 45$ nm, $c = 1.063 43$ nm 和 $V = 1.147 08$ nm³。这表明在 $GdY(MoO_4)_3$ 晶体结构中 Y^{3+} 离子和 Gd^{3+} 离子占据相同的格位, 这有利于具有相近半径和相似化学性质的 Y^{3+} 离子和 Gd^{3+} 离子之间的取代。

2.2 $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ ($RE = Eu, Dy, Sm, Tb$) 荧光粉的光致发光 (PL) 性质

图 2 呈现了 $GdY(MoO_4)_3$ 分别掺杂不同稀土离子 ($Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}$) 样品的激发光谱 (实线) 和发射光谱 (虚线)。正如图 2 所示, 激发光谱都存在一个宽带吸收, 这是因为在 280 nm 处的 $Mo^{6+}-O^{2-}$ 的电荷迁移 [配体-金属电荷迁移 (ligand-to-metal charge-transfer, LMCT)]。同样出现在 200~300 nm 范围的 $RE^{3+}-O^{2-}$ 的电荷迁移带可能与钼酸根电荷迁移带出现了重叠^[9]。作为在稀土离子掺杂材料中最常用作红光激活剂, Eu^{3+} 主要呈现了 $^5D_0-^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) 跃迁的典型发射。

$GdY(MoO_4)_3:0.05Eu^{3+}$ 样品被选作典型样品来讨论 Eu^{3+} 在 $GdY(MoO_4)_3$ 基质中的光致发光性能。如图 2(a) 所示, 用 617 nm 监测的激发光谱由从 200 到 320 nm 的宽激发带和 350 nm 附近的窄激发峰组成。正如上边讨论的, 最大值在 280 nm 处的强发射带归属于 Mo^{6+} 和 O^{2-} 之间的电荷转移跃迁。350 nm 附近的窄线峰则是典型的 Eu^{3+} 离子的 $4f^6$ 能级的 $f-f$ 跃迁。此外, 在 395 nm 和 466 nm 附近的两个强激发峰的存在表明该样品能够很好的和近紫外和蓝光激发的 LED 芯片匹配^[10]。这两

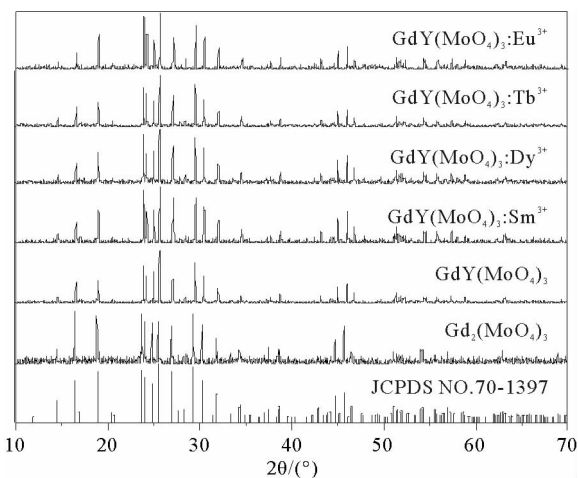


图 1 $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ 荧光粉样品的 XRD 谱图 (1 100 °C) 及正交 $Gd_2(MoO_4)_3$ 标准谱图 (JCPDS No. 70-1397)

Fig. 1 XRD patterns of the $GdY(MoO_4)_3:RE^{3+}$ phosphors (1 100 °C) and standard cards of orthorhombic $Gd_2(MoO_4)_3$ (JCPDS No. 70-1397) as the reference

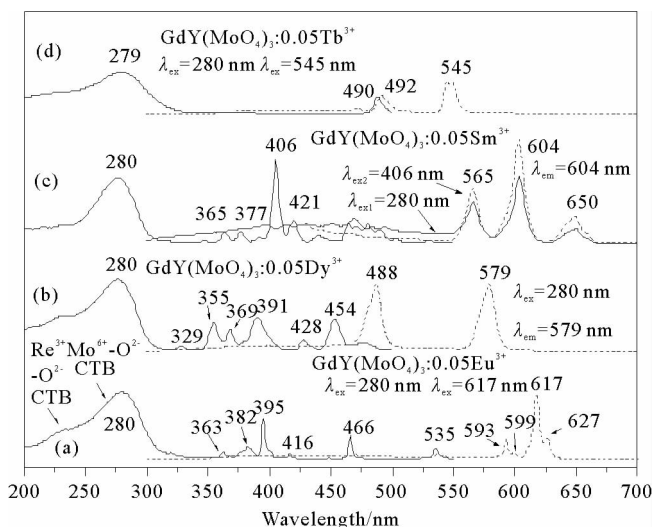


图 2 (a) $GdY(MoO_4)_3:0.05Eu^{3+}$, (b) $GdY(MoO_4)_3:0.05Dy^{3+}$, (c) $GdY(MoO_4)_3:0.05Sm^{3+}$, (d) $GdY(MoO_4)_3:0.05Tb^{3+}$ 的光致发光激发和发射光谱

Fig. 2 Representative photoluminescence excitation and emission spectra of (a) $GdY(MoO_4)_3:0.05Eu^{3+}$, (b) $GdY(MoO_4)_3:0.05Dy^{3+}$, (c) $GdY(MoO_4)_3:0.05Sm^{3+}$, (d) $GdY(MoO_4)_3:0.05Tb^{3+}$

个峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0-{}^5L_6$ 跃迁和 ${}^7F_0-{}^5D_2$ 跃迁。 Eu^{3+} 离子位于 363 nm (${}^7F_0-{}^5D_4$)、382 nm (${}^7F_0-{}^5L_7$)、416 nm (${}^7F_0-{}^5D_3$) 的其他 $f-f$ 跃迁峰也能够被观察到,但是强度较弱。 Eu^{3+} 离子的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=280$ nm) 主要由位于 617 nm 处的 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁的尖锐的红光发射峰和位于 593 nm 处的弱 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 跃迁峰组成。617 nm 和 593 nm 处的发射峰分别对应着电偶极跃迁和磁偶极跃迁。在发射光谱中电偶极跃迁占据主导地位证明了 Eu^{3+} 位于非反演对称中心^[11]。其他从激发态 5D_J ($J=0,1$) 带到基态 7F_J ($J=0\sim4$) 的发射峰均非常弱,这有利于获得接近国际照明协会定义的标准红色坐标值。而且未观察到钼酸根对应的发射峰,这表明能量从基质 MoO_4^{2-} 有效地传递给了 Eu^{3+} 离子。这进一步说明了对于 Eu^{3+} 离子的发光而言 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 是一个优异的基体材料。图 2(b) 给出了 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3:0.05\text{Dy}^{3+}$ 样品的 PL 光谱。与 Eu^{3+} 离子的激发光谱相似,除了位于 280 nm 附近的 Mo-O 电荷迁移带, Dy^{3+} 离子掺杂的 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 样品的激发光谱中还存在其他许多谱带,分别位于 329、355、369、391、428、454 和 476 nm 处。这些谱峰分别对应了 Dy^{3+} 离子从 ${}^6H_{15/2}$ 基态到激发态 ${}^4D_{7/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2}$ 的跃迁^[12,13]。位于 488 nm (蓝光) 和 579 nm (黄光) 处的发射峰分别对应于 Dy^{3+} 离子的 ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{15/2}$ 和 ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$ 跃迁。 ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$ 跃迁是一个强烈的只允许出现在低对称中心的电偶极跃迁(不存在反演中心),这说明其易受晶场影响。同样, Sm^{3+} 离子掺杂样品的激发光谱(图 2c) 也包含 CT 谱带和许多 Sm^{3+} 离子的特征激发峰,分别位于 365、377、406 和 421 nm 处,分别归属于从基态 ${}^6H_{5/2}$ 到激发态 ${}^4D_{5/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^6G_{11/2}$ 和 ${}^6P_{5/2}$ 的跃迁^[14,15]。值得注意的是,位于 406 nm 处的 ${}^6H_{5/2}-{}^6G_{11/2}$ 跃迁吸收更强者于 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移吸收,这有别于 Eu^{3+} 离子和 Dy^{3+} 离子。对于 Sm^{3+} 离子掺杂的 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉而言,这非常有利于其运用于蓝光 LED 芯片激发设备。 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$ 的发射光谱呈现了典型的 Sm^{3+} $f-f$ 跃迁,在 565、604 和 650 nm 处的三个主要峰分别对应于 ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{7/2}$ 和 ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{9/2}$ 跃迁^[16]。图 2(d) 给出了 545 nm 监测得到的 Tb^{3+} 离子掺杂样品的激发光谱,此光谱由两部分组成:一部分是和 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 掺杂样品相同的位于 279 nm 处对应于 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移的激发峰,另一部分为 Tb^{3+} 离子的 $4f-5d$ 跃迁。其余一些弱的线状峰归属于 Tb^{3+} 离子的 $f-f$ 跃迁。279 nm 紫外光激发下得到发射光谱,能够观察到位于 492 nm 和 545 nm 处的发射峰,分别对应于 Tb^{3+} 离子的 ${}^5D_4-{}^7F_6$ 和 ${}^5D_4-{}^7F_5$ 跃迁,并且以 ${}^5D_4-{}^7F_5$ 的绿光发射在光谱中为主^[17-18]。

为了防止图像和信号的重叠,应用于显示和照明领域的荧光粉的荧光寿命应当是合适的。 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3:\text{RE}^{3+}$ (RE=Eu, Dy, Sm 和 Tb) 荧光粉的不同稀土离子的典型发光的衰减曲线被展示在图 3 中。衰减曲线能够用单指数函数进行很好的拟合。

$$I(t) = I_0 + A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (1)$$

其中: τ 表示衰减寿命, $I(t)$ 和 I_0 分别表示 t 时刻和 0 时刻的发光强度。依据式(1),计算确定荧光寿命分别为 0.68 ms (Eu^{3+})、0.19 ms (Dy^{3+})、0.42 ms (Sm^{3+}) 和 0.72 ms (Tb^{3+})。实验结果表明荧光寿命足够短,在显示和照明领域具有潜在应用价值。

3 结论

通过溶胶凝胶法成功制备出了一系列 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} 荧光

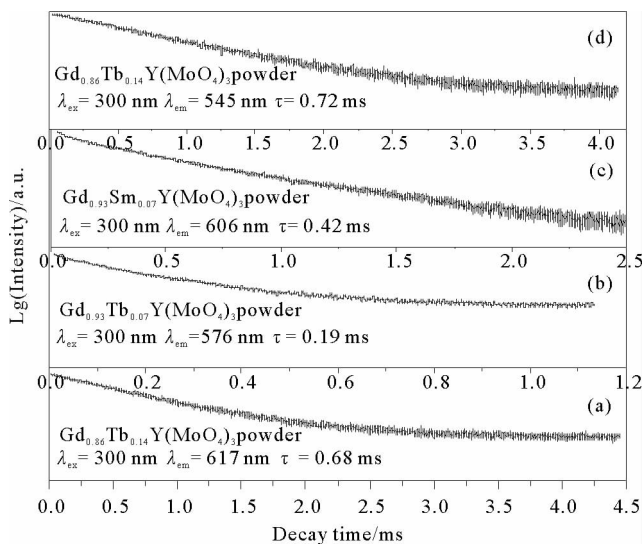


图 3 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉中 RE^{3+} (RE=Eu, Dy, Sm 和 Tb) 的发光衰减曲线

Fig. 3 luminescence decay curves for RE^{3+} (RE=Eu, Dy, Sm, and Tb) in $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ phosphors

粉。详细表征了荧光粉的晶体结构、光学性质和荧光寿命。在紫外光激发下,制备的 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉分别呈现红光、黄光、橙光和绿光发射,分别归属于 Eu^{3+} (5D_0 - 7F_2), Dy^{3+} (${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{13/2}$), Sm^{3+} (${}^4G_{5/2}$ - ${}^6H_{7/2}$) 和 Tb^{3+} (5D_4 - 7F_5) 的特征发光。光学性能测试结果表明 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 是稀土离子发光的优良基质材料。希望此研究内容能够为发光材料在光学显示和光电设备领域的应用提供新的思路。

参考文献:

- [1]JI H O,SU J Y,YOUNG R D. Healthy,natural,efficient and tunable lighting:Four-package white LEDs for optimizing the circadian effect,color quality and vision performance[J]. Light:Science & Applications,2014,3:141-149.
- [2]WANG S F,RAO K K,WANG Y R,HSU Y F,CHEN S H,LU Y C. Structural characterization and luminescent properties of a red phosphor series: $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($x=0.4-2.0$) [J]. Journal of American Ceramic Society,2009,92(8):1732-1738.
- [3]GUO C F,CHEN T,LUAN L,et al. Luminescent properties of $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R}=\text{La},\text{Y},\text{Gd}$) phosphors prepared by sol-gel process[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,2008,69:1905-1911.
- [4]WAN J,CHENG L H,SUN J S,et al. Energy transfer and colorimetric properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds,2012,496:331-334.
- [5]LAUFER S,STROBEL S,SCHLEID T,et al. Yttrium(III) oxomolybdates(VI) as potential host materials for luminescence applications:An investigation of Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2[\text{MoO}_4]_3$ and $\text{Y}_2[\text{MoO}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ [J]. New Journal of Chemistry,2013,37(7):1919-1926.
- [6]VLADIMIR A M,ANNE B,KATRIEN W M,et al. Incommensurate modulation and luminescence in the $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{4(1-y)}(\text{WO}_4)_{4y}$ ($0\leq x\leq 1,0\leq y\leq 1$) red phosphors[J]. Chemistry of Materials,2013,25:4387-4395.
- [7]LIN J,YU M,LIN C K,et al. Multifunctional oxide optical materials via the versatile pechini-type sol-gel process:synthesis and characteristics[J]. Cheminform,2007,38(27):5835-5845.
- [8]LEI J L,YU Y,LI L J,et al. Synthesis of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ red phosphors by sol-gel method and their luminescent properties[J]. Journal of Rare Earths,2012,30:330-334.
- [9]GUO C F,ZHANG W,LUAN L,et al. A promising red-emitting phosphor for white light emitting diodes prepared by sol-gel method[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2008,133:33-39.
- [10]LIN C C,LIU R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters,2011,2:1268-1277.
- [11]QIU Z F,ZHOU Y Y,LV M K,et al. Combustion synthesis of novel $\text{Li}_{0.9}\text{Y}_{(0.9-x-y)}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2:\text{Eu}^{3+},\text{R}_y^{3+}$ ($\text{R}=\text{Ce},\text{Bi}$) red luminescence nanocrystal and emission-mechanism research[J]. Nanotechnology,2007,18:495705-495711.
- [12]LI P L,WANG Z J,YANG Z P,et al. Luminescent characteristics of $\text{LiCaBO}_3:\text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+},\text{Dy}^{3+}$) phosphor for white LED[J]. Journal of Luminescence,2010,130:222-225.
- [13]DIANA C R B,SUCHINDER K S,PIETER D,et al. Persistent and photostimulated red emission in $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ nanophosphors[J]. Advanced Optical Materials,2015,3(4):551-557.
- [14]NEERAJ S,KIJIMA N,CHEETHAM A K. Novel red phosphors for solid state lighting; the system $\text{Bi}_x\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y},\text{Gd}$) [J]. Solid State Communications,2004,131(1):65-69.
- [15]KIMANI M M,MCMILLEN C D,KOLIS J W. Synthetic and spectroscopic studies of vanadate glaserites II:Photoluminescence studies of $\text{Ln}:\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{Eu},\text{Er},\text{Sm},\text{Ho},\text{or Tm}$) [J]. Journal of Solid State Chemistry,2015,226:320-325.
- [16]CHEN Y,WANG J,LIU C M,et al. A host sensitized reddish-orange $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for light emitting diodes [J]. Applied Physics Letter,2011,98:081917-081917-3.
- [17]XU Z H,LI C X,LI G G,et al. Self-assembled 3D urchin-like $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ microarchitectures:hydrothermal synthesis and tunable emission colors[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2010,114(6):2573-2582.
- [18]BAUR F,GLOCKER F,JUESTEL T. Photoluminescence and energy transfer rates and efficiencies in Eu^{3+} activated $\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Materials Chemistry C,2015,3:2054-2064.