

Eu³⁺掺杂硼酸盐玻璃的发光性质及其热稳定性研究

闫绍峰¹, 吴中立¹, 吴红梅², 廖国进¹, 李煜¹, 刘通¹, 赵莘彬¹

(辽宁工业大学 1. 机械工程与自动化学院; 2. 化学与环境工程学院, 锦州 121001)

摘 要: 荧光玻璃具有发光中心分布均匀和热稳定好等优点, 成为 LED 领域研究的热点。本研究采用传统的高温熔融淬火法合成了一系列 Eu³⁺掺杂的硼酸盐玻璃, 通过荧光光谱手段对其发光性质及热稳定性进行了表征; 利用 Van Uitert 模型对样品中 Eu³⁺的浓度猝灭行为进行了研究。结果表明: 样品中 Eu³⁺的浓度猝灭机理为 Eu³⁺离子间的交换作用导致的无辐射能量传递; 利用 Arrhenius 公式对荧光玻璃样品的温度猝灭行为进行了分析。结果表明: 样品中 Eu³⁺的发光温度猝灭属于 Crossover 过程; 最后分析了 Eu³⁺与荧光玻璃基质之间的相互作用。

关 键 词: 发光性质; 浓度猝灭; 温度猝灭

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Optical Property and Thermal Stability of Eu³⁺ Ion Doped Borate Glass

YAN Shao-Feng¹, WU Zhong-Li¹, WU Hong-Mei², LIAO Guo-Jin¹, LI Yu¹, LIU Tong¹, ZHAO Xin-Bin¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Fluorescent glass has advantages of homogeneous light emission, excellent thermal stability, and stable product quality as compared with traditional phosphors. Therefore, fluorescent glass in the field of LED has become a research hot spot in recent years. In this paper, Eu³⁺ doped borate glasses were synthesized *via* the conventional melt-quenching technique. The luminescence properties and thermal stability of the fluorescent glass samples were characterized by fluorescence spectra. The doping concentration of RE³⁺ ions is an important factor influencing the samples' luminescent performance. Based on the Van Uitert model, concentration quenching behavior for the prepared glass samples was studied. It is found that the fluorescence quenching of the samples is attributed to the nonradiative energy transfer through cross-relaxation mechanism between energy levels of Eu³⁺. As is known to all, the temperature dependence of fluorescence glass' luminescence is also important to the practical applications. The temperature quenching mechanism for the prepared glass samples was analyzed by Arrhenius model, and it was found that the temperature quenching could be ascribed to the crossover model. The activation energy for the prepared glass samples is obtained from fitting processes which is found to be (0.35±0.04) eV. The interaction between Eu³⁺ ion and glass host was also analyzed. The result shows that the interaction between Eu³⁺ ions and the glass host is weak coupling.

Key words: luminescent properties; concentration quenching; temperature quenching

目前, 商用的荧光粉转换型 LED 取得了巨大的成功^[1-3], 但仍然存在许多缺点, 如缺乏高效稳定

的红色荧光粉、封装过程中使用的环氧树脂的老化以及荧光粉涂覆的不均匀等^[4-6], 这些都制约着白

收稿日期: 2016-11-07; 收到修改稿日期: 2016-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(21601075); 辽宁工业大学博士启动基金(X2016004)

National Natural Science Foundation of China (21601075); Doctor Startup Fund of Liaoning University of Technology (X2016004)

作者简介: 闫绍峰(1963-), 男, 副教授. E-mail: yanshaofeng1@163.com

通讯作者: 吴中立, 副教授. E-mail: byzhongli@163.com

光 LED 的发展。

为了进一步改善和提高白光 LED 的性能,人们尝试将稀土离子掺入玻璃基质中代替相应的荧光粉和封装树脂。相对于传统荧光粉,荧光玻璃具有发光中心分布均匀、热稳定性好、制造成本低、工艺简单以及产品质量稳定等优点^[7-8]。硼酸盐玻璃具有制备工艺简单、成本低廉、机械性能优异和物理化学性质稳定等特性。 Eu^{3+} 掺杂的荧光玻璃可以替代环氧树脂,用作封装白光 LED(蓝光 LED+YAG:Ce³⁺黄色荧光粉)的外壳材料,同时还可以增加白光 LED 的红光成分,从而提高显色指数并降低色温。因此,探索 Eu^{3+} 及 Sm^{3+} 掺杂的荧光玻璃成为近年来白光 LED 领域研究的热点^[9-10]。

本工作采用传统的高温熔融淬火法合成了一系列 Eu^{3+} 掺杂的荧光玻璃,研究了 Eu^{3+} 在荧光玻璃样品中的光谱特性,利用 Van Uitert 模型分析了 Eu^{3+} 的浓度猝灭机理,探究了 Eu^{3+} 在玻璃材料中的温度猝灭机制,分析了 Eu^{3+} 与荧光玻璃基质之间的相互作用。

1 实验方法

在空气气氛下采用传统的高温熔融淬火法合成了一系列 Eu^{3+} 掺杂的硼酸盐玻璃。玻璃样品的组成为 $62.5\text{B}_2\text{O}_3 + 25\text{MgO} + (12.5-x)\text{La}_2\text{O}_3 + x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 1.0, 5.0, 8.0$ 和 10.0), 样品的组成均为摩尔比,命名为 $\text{BML}+x\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。所使用的原料为: B_2O_3 (AR, 99.99%)、 MgO (AR, 99.99%)、 La_2O_3 (SP, 99.99%)、 Eu_2O_3 (SP, 99.99%)。按照化学计量比,称取 6 g 原材料,放入玛瑙研钵中充分研磨 5 min,然后装入刚玉坩埚置于马弗炉内,在 1200°C 的空气气氛中煅烧 7 min 使其充分熔化。之后从炉中取出坩埚快速倒在预热的铜模具上,并用铜板压制成型,成型的玻璃样品移入 400°C 炉中退火 1 h。待退火炉降到室温后取出样品,经抛光制成厚度为 2 mm 的薄片,用于光学测量。

采用日立 F-4600 型荧光光谱仪在室温下测量了样品的激发光谱、发射光谱和荧光衰减曲线,激发光源为 150 W 的氙灯。发射和激发光谱均进行了强度修正。控温装置是课题组自制,可以对样品进行加热,同时能监测光谱测量时样品的温度。该控温装置温度测量精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 激发光谱

图 1 是掺杂不同浓度 Eu_2O_3 的玻璃样品的激发

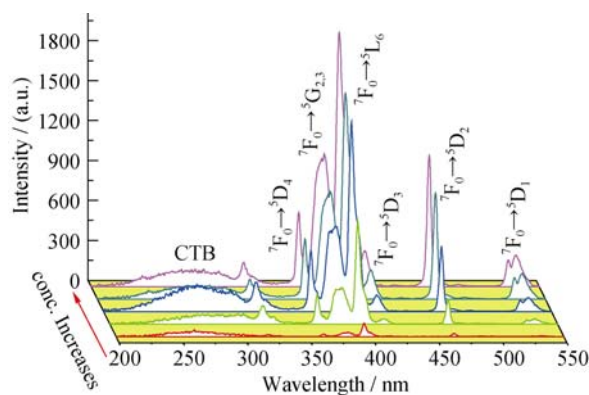


图 1 $\text{BML}+x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 1.0, 5.0, 8.0$ 和 10.0) 玻璃样品的激发光谱, 监测波长 615 nm

Fig. 1 Excitation spectra of $\text{BML}+x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 1.0, 5.0, 8.0$ and 10.0) glasses monitored at $\lambda_{\text{em}}=615$ nm

光谱, 监测波长为 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁)。从图 1 中可以看出, 样品的激发光谱由两部分构成: 一是 220 ~ 354 nm, 中心位于 284 nm 的电荷带; 二是由 Eu^{3+} 内部的 $4f^6$ 组态的 f-f 跃迁引起的激发峰, 分别对应着 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_{2,3}$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 和 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 。此外, 激发谱的强度随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而增强, 在所有跃迁中 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394 nm) 的强度最强。因此, 下面的测试采用波长为 394 nm 光激发玻璃样品, 获得发射光谱并对其进行分析。

2.2 发射光谱

图 2 给出掺杂不同浓度 Eu_2O_3 的玻璃样品在 394 nm 激发下的发射光谱, 从图中可以看出, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 发射强度逐渐增强。图中的 4 个发射峰来源于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 的跃迁, 其过程为: 在 394 nm 的激发下, 基态的粒子被布局到 $^5\text{L}_6$ 能级, 由于硼酸盐玻璃的声子能量较大, 这些

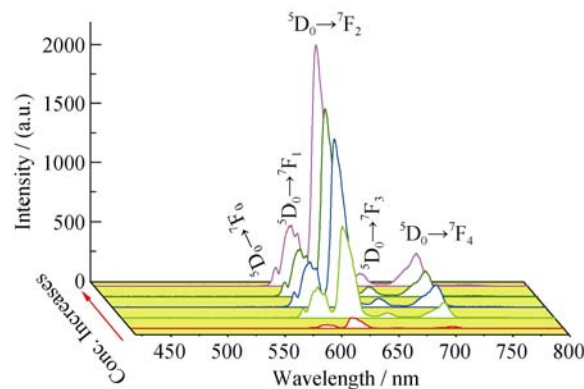


图 2 $\text{BML}+x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 1.0, 5.0, 8.0$ 和 10.0) 玻璃样品的发射光谱, 激发波长为 $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm

Fig. 2 Emission spectra of $\text{BML}+x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 1.0, 5.0, 8.0$ and 10.0) glasses excited at $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm

粒子将通过无辐射弛豫被布局到 $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_0$ 能级与 $^7\text{F}_6$ 能级间距较大, 因此 $^5\text{D}_0$ 能级上的粒子主要通过辐射跃迁的形式退激发, 对应的发射为 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm)、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591 nm)、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm)、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (653 nm) 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (703 nm), 其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm) 发射最强。

2.3 Eu^{3+} 浓度对样品发光强度的影响机理

当发光中心在基质中均匀分布时, Van Uitert 通过唯象理论建立了一个数学模型用来描述发光强度与发光中心掺杂浓度之间的关系^[11~12], 具体可以描述如下

$$I(C) = \frac{C}{K(1 + \beta C^{Q/3})} \quad (1)$$

在(1)式中, $I(C)$ 为掺杂浓度为 C 时荧光粉的积分发射强度; C 为稀土离子的掺杂浓度; K 和 β 为研究体系有关的常量参数。 Q 表示稀土离子之间相互作用类型参数, 其中 $Q=3$ 时为交换相互作用; $Q=6$ 时为电偶极-电偶极相互作用; $Q=8$ 时为电偶极-电四极相互作用; 而 $Q=10$ 时为电四极-电四极相互作用^[13]。

为了研究 Eu^{3+} 掺杂硼酸盐玻璃样品中 Eu^{3+} 的猝灭机理, 我们对图 2 中荧光玻璃的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁发射进行积分计算得到了积分发射强度与 Eu^{3+} 掺杂浓度之间的关系, 如图 3 所示。利用(1)式对实验点(实心正方形)进行了非线性拟合, 结果如图 3 所示, 其中 $Q=2.94$ 与 3 非常接近, 表明 Eu^{3+} 掺杂硼酸盐玻璃样品中 Eu^{3+} 的猝灭机理为 Eu^{3+} 间的交换相互作用导致的无辐射能量传递。

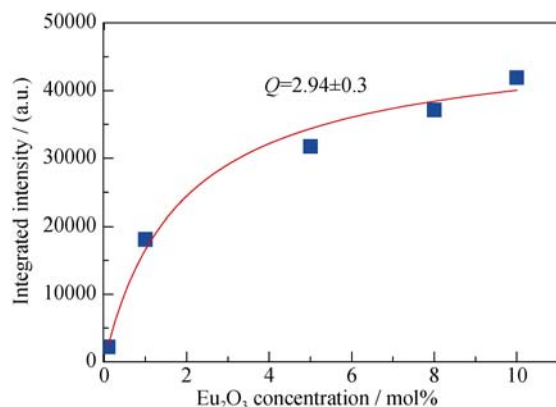


图3 在 394 nm 激发下, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 的发射强度与 Eu_2O_3 掺杂浓度的关系

Fig. 3 Relationship between integrated intensity of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) transition and Eu_2O_3 concentration ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)

The solid curve shows the fitting curve

2.4 温度对样品发光强度的影响

在实际应用中, 荧光材料会长时间处在高温环境下, 因此必须了解制备的荧光玻璃样品光谱性质与温度之间的关系, 即温度猝灭。为了研究荧光玻璃的温度猝灭及其猝灭机理, 实验测量了在不同温度下 BML+10 Eu_2O_3 的发射光谱, 激发波长为 394 nm, 测量温度范围从室温 30 $^{\circ}\text{C}$ (303 K) 至 330 $^{\circ}\text{C}$ (603 K), 数据点间隔为 30 $^{\circ}\text{C}$, 如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看到, 样品的发光强度随着温度的升高而减弱, 但发射谱的峰形没有明显变化。

为了更好地理解温度猝灭机理, 计算了在不同温度下的发射光谱的积分面积。图 4(b) 方块点表示发光强度积分面积与温度之间的依赖关系。从图 4(b) 中可以看出, 随着温度升高, 发光强度逐渐降低, 当温度低于 393 K 时发光强度降低很慢。此外, 在温度高达 603 K 时发光强度仍然比室温下的 1/3 还高, 表明荧光玻璃发光的热稳定性较好。

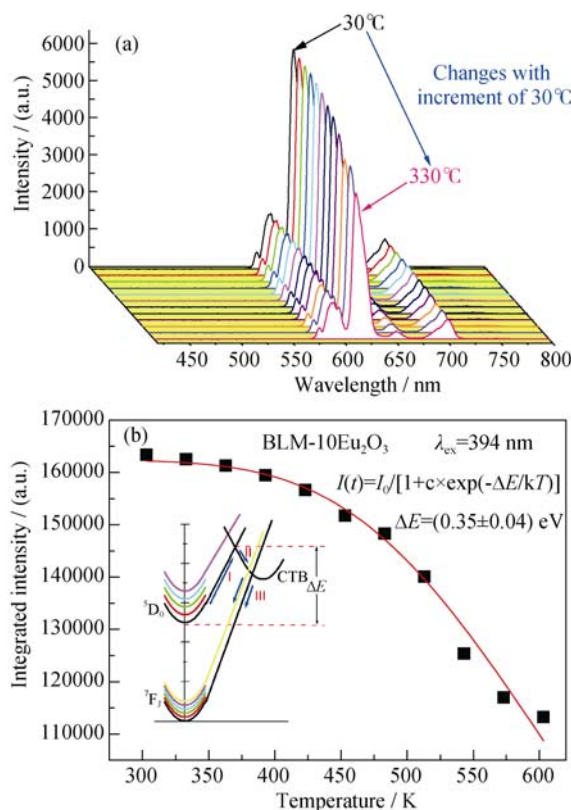


图4 (a) BML+10 Eu_2O_3 玻璃样品在不同温度下测得的发射光谱, 激发波长为 394 nm; (b) 发射积分强度与测量温度的依赖关系

Fig. 4 (a) Emission spectra of BML+10 Eu_2O_3 sample upon 394 nm excitation measured at various temperatures, and (b) dependence of integrate emission intensity on the testing temperature

Dispersed dots present the experimental data, solid curve is fitting curve. The inset is temperature quenching mechanism

有研究者已证实 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级温度猝灭的原因是 Crossover 过程^[14-15]。为了进一步探究 Eu^{3+} 掺杂的荧光玻璃的温度猝灭过程, 在 394 nm 的激发下, 测量了样品在不同温度下的发射光谱, 并对 $^5\text{D}_0$ 、 $^7\text{F}_2$ 跃迁发射进行积分, 得到积分发射强度与测量温度之间的依赖关系, 如图 4(b)所示。在 Crossover 过程中, 发光强度与温度之间的关系可用 Arrhenius 公式来描述^[16-17], 即

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C e^{-\Delta E/k_B T}} \quad (2)$$

在(2)式中, $I(T)$ 为温度 T 时的发光强度; I_0 为初始发光强度; C 为与基质相关的常数; ΔE 是温度猝灭过程跨越势垒所需要的激活能; k_B 是玻尔兹曼常数。利用(2)式对图 4(b)中的实验数据进行非线性拟合, 通过拟合可以获得在 394 nm 激发时, 样品跨越势垒所需要的激活能 ΔE 分别为 $(0.35 \pm 0.04) \text{ eV}$, 实验数据与拟合曲线吻合得很好, 这说明 Eu^{3+} 掺杂的荧光玻璃的 $^5\text{D}_0$ 能级发光的温度猝灭属于 Crossover 过程, 图 4(b)插图给出产生 Crossover 过程的示意图。当 Eu^{3+} 被激发时, 处于基态的粒子会被激发到高的激发态(如 $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{D}_3$), 之后以无辐射弛豫的方式到达第一激发态 $^5\text{D}_0$, 当基质晶格的温度足够高时, 则处在 $^5\text{D}_0$ 能级上的粒子跨越对应的势垒(ΔE)到达 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 电荷迁移带(process I), 接下来系统有可能沿 process II 和 process III 以无辐射弛豫的方式回到基态 $^7\text{F}_J$, 最后激发能以热能形式消散在基质晶格中。

2.5 Eu^{3+} 掺杂硼酸盐玻璃的电-声子相互作用

通过上面分析可知, Eu^{3+} 的发光不仅与其浓度有关, 而且还与 Eu^{3+} 与基质晶格之间的相互作用有关。对于稀土离子与基质材料相互作用来说, 1 声子线与零声子线可以表示为^[18-19]

$$\frac{I_{1P}}{I_{ZP}} = \frac{W_1(S, \langle m \rangle)}{W_0(S, \langle m \rangle)} = \begin{cases} W_1(S, \langle 1+m \rangle) & p \geq 0 \\ W_0(S, \langle m \rangle) & p < 0 \end{cases} \quad (3)$$

在(3)式中, I_{ZP} 与 I_{1P} 分别为零声子线(ZPL)与 1 声子线(1PL)的积分强度, 如果能够通过测量得到稀土离子的某个能级的零声子线(纯电子跃迁)及其声子边带谱(PSB), 再利用(3)式即能够得到黄昆因子 S 。

无辐射跃迁与稀土离子在玻璃材料中振动能量的大小有密切关系。 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 与 $^5\text{D}_2$ 能级的间距为 $\Delta E_{32} \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$, 其值比大多数无机材料中分子或原子的振动能量大。当激发波长在 $^5\text{D}_3 \sim ^5\text{D}_2$ 间变化时, 监测 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁就可以获得该材料的声子边带谱^[20], PSB 测量原理如图 5 右上角的插图所示。

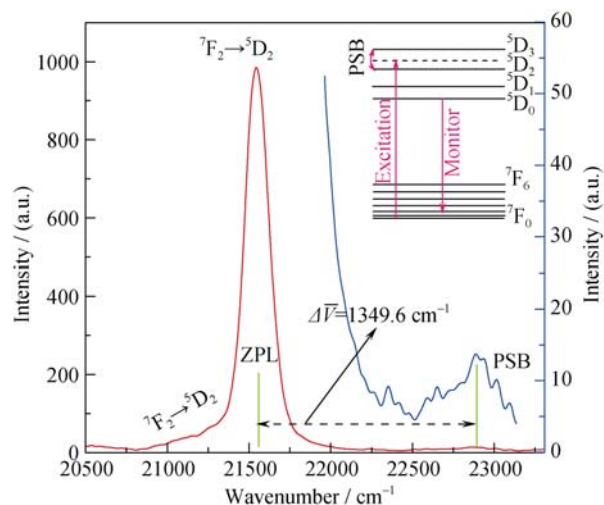


图 5 Eu^{3+} 掺杂 BML 玻璃的声子边带谱, 监测波长为 615 nm 对应 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射; 插图为声子边带的测量原理

Fig. 5 Phonon side band spectrum of the Eu^{3+} doped BML glass monitoring the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ emission at 615 nm. Insert shows the measuring principle of phonon side band

根据稀土离子能级间的跃迁选择定则可知 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 的跃迁为纯电子跃迁, 即零声子线, 并且多声子边带在零声子线的高能侧, 此过程是产生声子的过程, 因此(3)式中取 $p \geq 0$, 这样根据(3)式就可以计算黄昆因子 S 。左侧曲线(红色部分)表示荧光玻璃的零声子线(ZPL), 右侧曲线(蓝色部分)为声子边带(PSB), 即 1 声子线。可以看到, 本实验所设计的硼酸盐玻璃的声子振动的最大能量为 1349.6 cm^{-1} , 与文献报道的 1400 cm^{-1} 吻合^[21]。荧光玻璃的黄昆因子由公式(3)求得 $S=0.010$, 说明 Eu^{3+} 与 BML 玻璃基质之间的作用为弱耦合相互作用。

3 结论

采用传统的高温熔融淬火法成功地制备了 Eu^{3+} 掺杂硼酸盐玻璃样品。通过测量激发光谱、发射光谱研究了样品的光学性质。Van Uitert 模型分析表明样品的浓度猝灭行为是由 Eu^{3+} 离子间的交换相互作用导致的无辐射能量传递。Arrhenius 公式分析表明 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级温度猝灭的机理为 Crossover 过程, 温度猝灭跨越势垒所需要的激活能 $\Delta E=0.35 \text{ eV}$ 。发光中心 Eu^{3+} 与荧光玻璃基质之间的作用为弱耦合相互作用。

参考文献:

- [1] WU ZHONGLI, ZHANG YANQIU, CHEN BAOJIU. Energy transfer in $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2: \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors. *Rare Metal Mat.*

- Eng.*, 2015, **44(10)**: 2476–2479.
- [2] LI PANLAI, WANG ZHIJUN, GUO QINGLIN, *et al.* Luminescence, energy transfer and thermal stability of $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$: Sm^{3+} , Eu^{3+} for white LEDs. *Mater. Res. Bull.*, 2015, **70(6)**: 789–794.
- [3] BOUZIDI C, FERHI M, ELHOUICHET H, *et al.* Spectroscopic properties of rare-earth (Eu^{3+} , Sm^{3+}) doped BaWO_4 powders. *J. Lumin.*, 2015, **161(1)**: 448–455.
- [4] LOOS SEBASTIAN, STEUDEL FRANZISKA, AHRENS BERND, *et al.* Temperature-dependent luminescence of Tb^{3+} and Eu^{3+} single doped glasses for LED applications. *Physica Status Solidi.*, 2015, **12(12)**: 1359–1364.
- [5] VIJAYAKUMAR M, MARIMUTHU K, SUDARSAN V. Concentration dependent spectroscopic behavior of Sm^{3+} doped lead fluoro-borophosphate glasses for laser and LED applications. *J. Alloys Compd.*, 2015, **647(2)**: 209–220.
- [6] HERRMANN A, KUHN S, TIEGEL M, *et al.* Fluorescence properties of Eu^{3+} -doped aluminosilicate glasses. *Opt. Mater.*, 2014, **37(15)**: 293–297.
- [7] JIAO QING, YU XUE, XU XUHUI, *et al.* Phenomenon of Eu^{3+} self-reduction induced by B_2O_3 configuration structure in sodium-borate glasses. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114(114)**: 043107-1-6.
- [8] WU ZHONG LI, CHEN BAOJIU, LI XIANGPING, *et al.* Optical transition properties, energy transfer mechanism and luminescent thermal stability of Sm^{3+} -doped silicate glasses. *J. Alloys Compd.*, 2016, **663(02)**: 545–551.
- [9] VIJAYAKUMAR M, MARIMUTHU K, SUDARSANV. Concentration dependent spectroscopic behavior of Sm^{3+} doped lead fluoro-borophosphate glasses for laser and LED applications. *J. Alloys Compd.*, 2015, **647(10)**: 209–220.
- [10] ZHU CHAOFENG, WANG JIA, ZHANG MEIMEI, *et al.* Eu, Tb, and Dy doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97(3)**: 854–861.
- [11] ZHOU XIANJIU, WANG GUANG, ZHOU TONGHUI, *et al.* Luminescence enhancement in Eu^{3+} , Sm^{3+} Co-doped $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ nano-phosphors by Sol-Gel process. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2014, **14(5)**: 3494–3498.
- [12] TIAN YUE, CHEN BAOJIU, HUA RUINIAN, *et al.* Self-assembled 3D flower-shaped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Eu^{3+} microarchitectures: Microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties. *Crystengcomm.*, 2012, **14(5)**: 1760–1769.
- [13] UITER T V. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114(10)**: 1048–1053.
- [14] TIAN BINING, CHEN BAOJIU, TIAN YUE, *et al.* Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$: Eu^{3+} phosphors. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1(12)**: 2338–2344.
- [15] WANG LIANJUN, ZHOU BEIYING, GU SHIJIA-JIA, *et al.* Research progress on silicon-based luminescent glass and its preparation techniques. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31(10)**: 1013–1021.
- [16] ZHANG XINGUO, ZHANG JILIN, GONG MENGLIAN. Synthesis and luminescent properties of UV-excited thermal stable red-emitting phosphor $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3$: Eu^{3+} for NUV LED. *Opt. Mater.*, 2014, **36(4)**: 850–853.
- [17] LI XUEYING, CHENG LIHONG, WU ZHONGLI, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$: Eu^{3+} Phosphors. *J. Inorg. Mater.*, 2015, **30(11)**: 1201–1207.
- [18] TIAN YUE, QI XIAOHUI, WU XIAOWEI, *et al.* Luminescent properties of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$: Eu^{3+} red phosphors with flowerlike shape prepared via coprecipitation method. *J. Phys. Chem.*, 2009, **113(24)**: 10767–10772.
- [19] LIU ZHIXIN, MENG QINGYU, LIU HONGLIANG, *et al.* Energy transfer and electron-phonon coupling properties in $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$:Eu phosphor. *Opt. Mater.*, 2013, **36(2)**: 384–389.
- [20] YANG YANMIN, CHEN BAOJIU, WANG CHENG, *et al.* Investigation on structure and optical properties of Er^{3+} , Eu^{3+} single-doped $\text{Na}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses. *Opt. Mater.*, 2008, **31(2)**: 445–450.
- [21] EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, EHRT DORIS, BETTINELLI MARCO, *et al.* Spectroscopic properties of rare-earth ions in heavy metal oxide and phosphate-containing glasses. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optics and Photonics*, 1999, **3622(1999)**: 19–30.