

超细 Sr_2CeO_4 粉体微乳液-高温法制备条件的正交试验及其发光性能研究

邢德松 龚孟廉* 石建新

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 本文首先利用正交试验确定了微乳液-高温法合成蓝色发光 Sr_2CeO_4 超细粉体的最佳制备条件。接着研究了最佳条件下制备的 Sr_2CeO_4 超细粉体的性能。场发射扫描电镜(FE-SEM)显示, 在 850 °C、900 °C、1 000 °C 或者更高温度下退火 4 h 制备的粉体的形状分别呈球状、梭状和球状, 平均粒径分别在 100 nm 左右和 1 μm 以内。X 射线粉末衍射数据分析表明, 该超细粉体属于正交晶系。室温下的光致发光光谱显示, 该粉体的激发光谱有 3 个激发峰, 主峰分别位于 262 nm、281 nm 和 341 nm, 而其发射光谱只呈现出 1 个发射峰, 主峰位于约 470 nm。与高温固相制备方法相比, 微乳液-高温法可以在较低温度下制备出超细的粉体, 而且它不但在 262 nm 处出现了一个新的激发峰, 主激发峰和发射峰的位置也分别蓝移了大约 30 nm 和 12 nm。

关键词: 正交试验; 微乳液; 超细; Sr_2CeO_4 ; 光致发光

中图分类号: O614.23*2; O614.33*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0658-07

Formation Conditions and Photoluminescence for Superfine Sr_2CeO_4 Powder Prepared by Microemulsion-thermochemistry Method with Orthogonal Experiments

XING De-Song GONG Meng-Lian* SHI Jian-Xin

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract: The optimal formation conditions of Sr_2CeO_4 superfine powders prepared by microemulsion-thermochemistry method were fixed firstly with orthogonal experiments. Then, the Sr_2CeO_4 powders prepared on the optimal formation conditions were characterized. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images showed that the Sr_2CeO_4 sample fired at 850 °C for 4 h was spheric-like with an average diameter about 100 nm while the samples sintered at 900 °C for 4 h and 1 000 °C for 4 h were shuttle-like shape and spheric-like respectively with sizes less than 1 μm . X-ray Diffraction (XRD) patterns disclosed that the superfine Sr_2CeO_4 exhibited an orthorhombic crystal structure. The room-temperature broad photoluminescence (PL) spectra indicated that their excitation peaks had three bonds, around 262 nm, 281 nm and 341 nm, and their emission peaks were all at 470 nm. Compared with the samples prepared by high-temperature solid state method, the powders synthesized by microemulsion-thermochemistry method showed their own characteristics of lower formation temperature, smaller particle sizes and blue shifted excitation and emission peaks by about 30 nm and 12 nm, respectively.

Key words: orthogonal experiments; microemulsion; superfine; Sr_2CeO_4 photoluminescence

收稿日期: 2004-10-25。收修改稿日期: 2005-01-23。

广东省自然科学基金(No.021716, No.980342)和广东省科技计划(No.B10502)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cesgml@zsu.edu.cn; Fax: 020-84112245

第一作者: 邢德松, 男, 29 岁, 博士生; 研究方向: 发光功能材料。

0 引言

研究表明,如果场发射装置(FEDs)可以在低的激发电压($\leq 5\text{ kV}$)和高的电流密度($10\sim 100\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)下操作,场发射显示实质上具有比阴极射线管(CRTs)更加优良的性能^[1]。因此,作为场发射装置的荧光物质,尤其是具有光致发光性能的材料就成为了人们关注的焦点。目前,因为硫基荧光体^[2-6]和有机材料^[7-11]具有较强的发光性能,已经被人们广泛的研究。但是,由于其在高温条件下不稳定,容易分解或者被氧化,以至降低发光效率,从而导致阴极退化。虽然表面包裹一层物质可以抑制硫基荧光物质的分解,但是却会导致发光效率显著降低,尤其是在低压条件下,而且这些材料对环境也不友好。由于氧基的荧光物质可以有效的克服上述缺陷,所以人们将视线转移到了具有光致发光性能的金属氧化物荧光物质上,尤其是稀土化合物材料。1998年, Danielson 等人^[12]利用组合化学的方法,制备出了具有一维链状共边界 CeO_6 八面体结构的蓝色荧光粉 Sr_2CeO_4 。在用 254 nm 的光激发时,其会产生蓝色的辐射带,主峰的位置在 485 nm ,并且认为它的发光是来自配体到中心粒子 Ce^{4+} 的电荷传递。最近,许多研究组开始运用各种方法制备和研究这种充满应用前景的荧光材料。Jiang 等人^[13]利用化学共沉淀技术制备出了 Sr_2CeO_4 。他们报告了在 4 kV 发光效率为 $5.4\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 10 kV 发光效率为 $29.0\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的光源激发下,所制备的 Sr_2CeO_4 粉体在 470 nm 有 1 个激发带,显示了这种材料在场发射器件中的应用前景。Serra 等人^[14]利用 Pechini 法制备出了 Sr_2CeO_4 ,其发射光谱有 1 个宽的发射带,主峰的位置在 475 nm ,激发光谱有 2 个激发宽带,最高激发峰的位置分别在 294 nm 和 344 nm 。于敏等人^[15]利用溶胶凝胶法制备出了 Sr_2CeO_4 并对其发光性质做了研究。Tang 等人^[16]利用微波法制备了 Sr_2CeO_4 ,并且利用

355 nm 的脉冲激光技术制备出了 Sr_2CeO_4 膜。时间分辨光致发光光谱显示,该光致发光体的衰减时间是 $18\text{ }\mu\text{s}$ 。Pieterse 等人^[17]研究了该荧光体的长激发态寿命、发光寿命和发光强度及温度的关系。Sankar 和 Rao^[18]报告了利用传统的高温固相合成法制备出的单一相的和 Eu^{3+} 掺杂的 Sr_2CeO_4 化合物的光谱研究。Hinatsu 等人^[19]制备出了 Pr^{4+} 的 Sr_2CeO_4 荧光体,研究表明 Pr^{4+} 的晶体场对 Sr_2CeO_4 的 $4f$ 电子行为在一定程度上是有效的。Nag. 等人^[20]利用湿化学法,制备出了 Eu 、 Sm 和 Yb 掺杂的 Sr_2CeO_4 荧光体。Chavan 等人^[21]甚至对制备 Sr_2CeO_4 荧光体过程中产生的副固体相进行了研究。但是,根据我们所掌握的资料,至今为止尚未有利用微乳液-高温法制备 Sr_2CeO_4 的报道。

本文首先利用正交试验法,确定了利用微乳液-高温法制备超细蓝色荧光体 Sr_2CeO_4 的最佳制备条件。接着利用该最佳条件制备出了超细的 Sr_2CeO_4 粉体,并对其性能进行了详细的研究。利用热重-差热分析(TG-DTA)、X 射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)以及光致发光光谱(PL)等测试手段对粉体进行了分析,发现了利用微乳液-高温固相合成法制备出的 Sr_2CeO_4 粉体的独特形貌和发光性质。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用的 SrCO_3 (A.R.)、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ (A.R.)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (A.R.)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、草酸(A.R.)、OP-乳化剂(A.R.)、正戊醇(A.R.)、环己烷(A.R.)和无水乙醇(A.R.),均是汕头市华大试剂厂的产品。

1.2 正交试验的设计^[22]和试验

基于对影响粉体性能条件的考虑,设计了下列因素和水平。

表 1 因素-水平表
Table 1 Factors and levels

	OP-emulsifier;orthopentanol (mass ratio) A	Use level of cyclohexane (mL) B	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (mole ratio) C	Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$) D	Calcination time (h) E
1	3:2	20	2.0:1	850	2
2	3:1	30	2.1:1	900	3
3	2:3	40	2.2:1	1 000	4
4	1:1	50	2.3:1	1 100	5

根据以上因素和水平,设计了 L16-4-5 正交试验表(表 2)。具体试验是按照以下方法实施:按比例取适量的 OP-乳化剂、正戊醇和环己烷,充分搅拌 1 h,使其成为均一的一相;然后将一定浓度的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,按设计的物质的量比充分混合后,加入上述溶液;继续搅拌 1 h 后,逐滴加入过量的一

定浓度的草酸,再充分搅拌 2 h;用高速离心机分离生成的沉淀物质,反复用无水乙醇和去离子水冲洗,然后在 120 °C 的干燥箱里烘干 48 h;将烘干后的粉末充分研磨,然后分别在设计的温度下退火相应的时间。

表 2 微乳液法制备 Sr_2CeO_4 试验最佳条件正交试验表 L16-4-5Table 2 Orthogonal experiments formation conditions of Sr_2CeO_4 powder

	A	B	C	D	E	Intensity of PL
Experiment 1	1 (3:2)	1 (20)	1 (2.0:1)	1 (850)	1 (2)	819
Experiment 2	1	2 (30)	2 (2.1:1)	2 (900)	2 (3)	1 682
Experiment 3	1	3 (40)	3 (2.2:1)	3 (1 000)	3 (4)	4 026
Experiment 4	1	4 (50)	4 (2.3:1)	4 (1 100)	4 (5)	4 319
Experiment 5	2 (3:1)	1	2	3	4	6 149
Experiment 6	2	2	1	4	3	3 421
Experiment 7	2	3	4	1	2	910
Experiment 8	2	4	3	2	1	1 012
Experiment 9	3 (2:3)	1	3	4	2	4 588
Experiment 10	3	2	4	3	1	9999
Experiment 11	3	3	1	2	4	9 999
Experiment 12	3	4	2	1	3	2306
Experiment 13	4 (1:1)	1	4	2	3	2 192
Experiment 14	4	2	3	1	4	4 014
Experiment 15	4	3	2	4	1	2 559
Experiment 16	4	4	1	3	2	2 279
K_1	10 846	13 748	16 518	8 049	14 389	
K_2	11 492	19 116	12 696	14 885	9 459	
K_3	26 892	17 494	13 640	22 453	11 945	
K_4	11 044	9 916	17 420	14 887	24 481	
K_1^-	2 711.5	3 437	4 129.5	2 012.25	3 597.25	
K_2^-	2 873	4 779	3 174	3 721.25	2 364.75	
K_3^-	6 723	4 373.5	3 410	5 613.25	2 986.25	
K_4^-	2 761	2 479	4 355	3 721.75	6 120.25	
R	4011.5	2 300	1 181	3 601	3 755.5	

1.3 Sr_2CeO_4 的性质测试

TG 曲线是在德国 NETZSCH 公司生产的 TG 209 上测定。其进气量是 $20.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围是 23~930 °C, 升温速率是 $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 置于刚玉坩埚中, 测试重量是 6.93 mg。

DTA 曲线是在美国 P-E 公司生产的 DSC-1700 上测得。粉体重量是 11.2 mg, 扫描速率是 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛, 进气量是 $45.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

XRD 粉末衍射是在日本 RIGAKU 公司生产的 D/max-III A 型衍射仪上测得。其辐射源是铜靶, $K\alpha$ $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 发射和扫描狭缝都是 1° , 电压是 35

kV, 电流是 25 mA。

FE-SEM 照片用日本 JOEL 公司生产的 JSM-6330F 型扫描电镜拍摄, 导电层是铂粉。

室温 PL 光谱在日本 HITACHI 公司生产的 F-4500 型荧光光谱仪上测得, 扫描速率是 $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 激发和发射光谱的狭缝都是 5 nm, 光源是功率 150 W 的氙灯。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果及分析

试验的结果如表 2。

以不同条件下所制备的 Sr_2CeO_4 的发光强度为衡量指标,得到图1的分析结果。

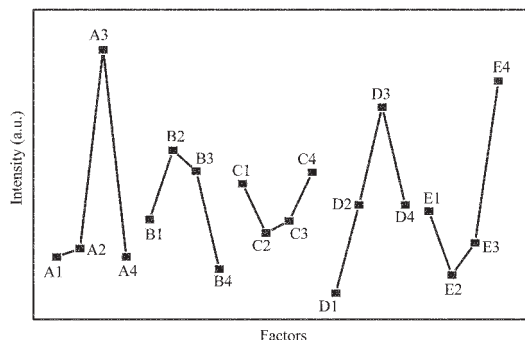


图1 正交试验结果因素-指标图

Fig.1 Factors and index results of orthogonal experiment

从图1可以看出,在不同条件下,对所制备的 Sr_2CeO_4 的发光强度影响最大的分别是 A3、B2、C4、D3、E4。因此,可以得出微乳液-高温固相合成法制备超细荧光体 Sr_2CeO_4 的最佳制备条件是 OP-乳化剂:正戊醇(质量比)A:2:3;环己烷的用量 B:30 mL; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (物质的量之比)C:2.3:1;煅烧温度 D:1000 °C;煅烧时间 E:5 h。

2.2 Sr_2CeO_4 测试结果及分析

2.2.1 TG-DTA 分析

图2是利用优化后的方法制备出的前驱物的 TG-DTA 曲线。从图中可以看出,粉体的失重可以分为三个阶段:第一阶段是在 30~220 °C 之间,在 206.22 °C 的时候有 1 个放热峰,该阶段粉体失去所吸附的水分和有机物,失重占总重量的 4.83%;第二阶段是在 220~530 °C,其主要的放热峰在 349.74 °C 和 479.45 °C,在这个阶段,有机物开始燃烧,失重是 2.16%;第三阶段是在 530~1100 °C,该阶段存在 2

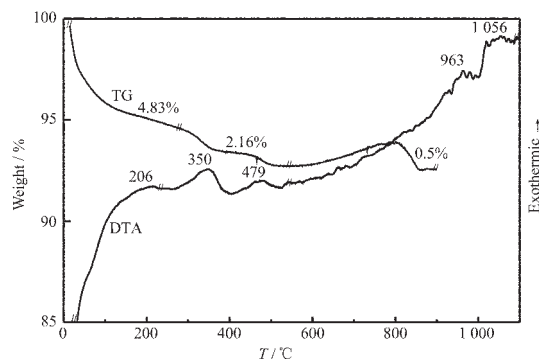


图2 微乳液法制备的 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4+\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curves for $\text{Sr}_2\text{CeO}_4+\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ prepared with microemulsion

个放热峰,分别位于 963.44 °C 和 1055.61 °C,但是,其失重很小只有 0.5%,主要是 SrC_2O_4 和 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 分解,放出 CO_2 和生成 Sr_2CeO_4 。

2.2.2 XRD 分析

从 TG 曲线可以看出,在温度达到 865 °C 时,粉体的失重几乎就是零。但是,其 DTA 曲线仍在 963.44 °C 和 1055.61 °C 两处出现放热峰,可能是伴随着晶形的转变。因此,进一步对粉体进行了 XRD 分析,其结果如图3所示。

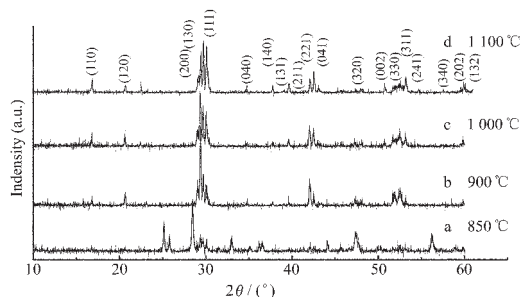


图3 不同退火温度下所得粉体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Sr_2CeO_4 annealed at different temperature

从图2中可以看出,在 850 °C 下退火的粉体,只有少量的 Sr_2CeO_4 生成,绝大多数的物质是 SrO 和 CeO_2 。在 900 °C 下退火的粉体,主要生成了 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 的混合物,而且 SrCeO_3 是主要产物。在 1000 °C 时,同样生成 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 的混合物,但是 Sr_2CeO_4 却是主要产物。当温度上升到 1100 °C 时,产物就是 Sr_2CeO_4 的单一相,其图谱完全和标准卡片(JCPDS)(22-1422)一致,属于三斜晶系。但是 Danielson 等人^[12]却报告 Sr_2CeO_4 属于正交晶系。在利用 XRD 程序,分别按照正交和三斜晶系对所搜集的数据进行计算和分析的时候,发现造成这种情况出现的原因是,一些不明显但是非常重要的峰被忽略掉了。计算的结果表明,测试结果和利用正交晶系计算的结果,尤其是在 $2\theta > 35^\circ$ 的时候符合的更好,因此,我们认为制得的 Sr_2CeO_4 属于正交晶系。

根据 Debye-Scherrer 方程, $D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$, 估算了所得粉体的粒径,得出在 850 °C 下退火 4 h 的粉体的平均粒径在 60 nm 左右,而在 1000 °C 下退火 4 h 的粉体和 1100 °C 下退火 4 h 的粉体的平均粒径分别在 620 nm 和 680 nm 左右。但是,由于该方法应用于不纯相及较大的颗粒尺度时存在一定的误差,因此,进一步对所得粉体进行了 FE-SEM 分析。

2.2.3 FE-SEM 分析

图 4 是不同退火温度下的粉体的 FE-SEM 照片。从图中可以看出,不同的退火温度下,不但粉体的粒子尺寸不同,而且其形貌也不尽相同。在 850 °C 下烧结所得到的粉体,由于 Sr_2CeO_4 的生成量很少,大部分是 SrO 和 CeO_2 的混合物,因此,其粒径较小且均匀,尺寸范围在 100 nm 左右,呈类似球形。在 900 °C 下烧结的粉体,由于已经开始大量的生成 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 的混合物,粉体的粒径变大,值得注意的是它的形状是梭形,且非常均一。我们推断是

两个紧邻的球状的 SrO 和 CeO_2 ,由于温度的升高而融为一体,生成了 Sr_2CeO_4 或者 SrCeO_3 的缘故。当温度上升到 1000 °C 以上的时候,由于绝大多数的 SrO 和 CeO_2 转化为 Sr_2CeO_4 或者 SrCeO_3 ,同时梭状的 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 又在高温条件下融为一体,因此,粉体的尺寸进一步变大,呈球块状。但是,无论是球形还是梭形,它们的粒子尺寸均小于 1 μm ,与使用传统的高温固相法制备的粉体的尺寸为 1~5 μm ^[23] 相比,使用微乳液-高温固相合成法制备的粉体的尺寸显著减小。

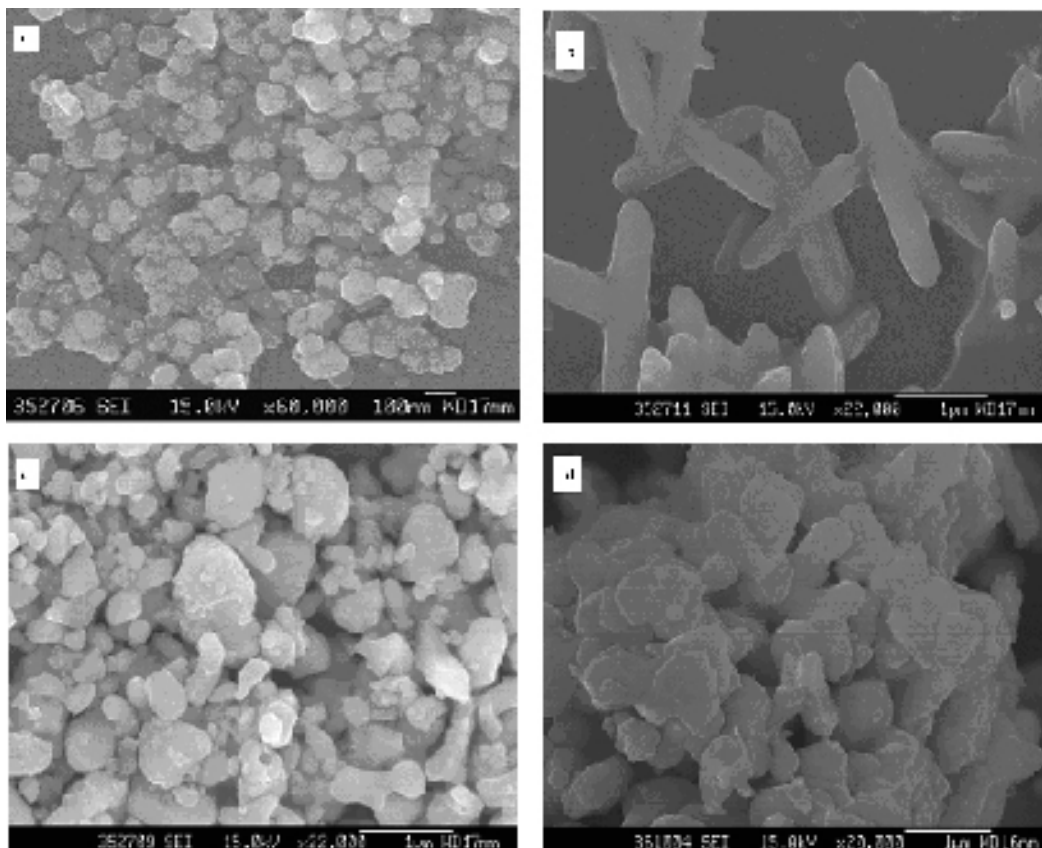


图 4 不同退火条件下粉体的 FE-SEM 照片

Fig.4 FE-SEM images of Sr_2CeO_4 calcined at different temperature

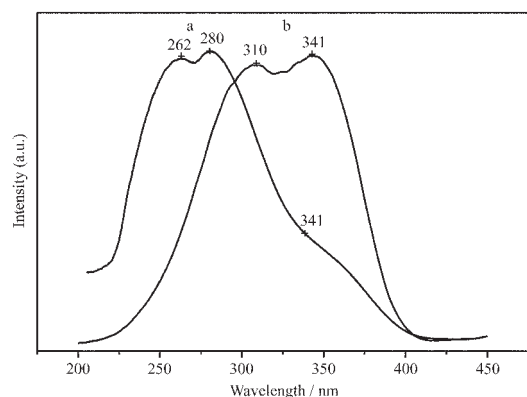
a, b and c are samples prepared with microemulsion method calcined at 850 °C, 900 °C and 1100 °C for 4 h, respectively, and d is sample prepared with solid state method calcined at 1300 °C for 20 h.

2.2.4 发光性质分析

由于粒子尺寸的减小常常会引起粉体发光性能的改变,因此,我们进一步对不同退火条件下各粉体的发光性质进行了研究。图 5 和图 6 是不同退火条件下所得粉体的激发光谱和发射光谱。

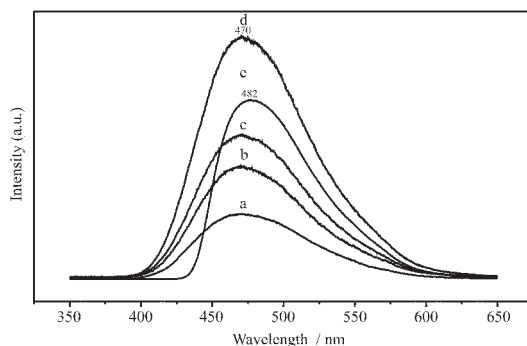
从图 5 可以看出,利用微乳液-高温法制备的 Sr_2CeO_4 粉体的激发光谱有 3 个宽带激发峰,其中心位置分别在 262 nm、281 nm 和 341 nm。而利用传统

高温固相法制备的粉体只有 2 个激发峰^[24],其中心位置分别在 310 nm 和 343 nm。两者相比较,前者在 263 nm 处出现 1 个新的激发带,最强激发峰对应与后者的最强激发峰蓝移了大约 60 nm。我们推断这种现象产生的原因可能是由于微乳液-高温法制备的 Sr_2CeO_4 粉体粒子尺寸均一且明显减小,较小的粒子尺寸不仅使得该粉体吸收光的辐射时渗透深度增加,从而获得更多的能量,而且使得金属离子周围

图5 不同条件下制备的 Sr_2CeO_4 粉体的激发光谱Fig.5 Excitation spectra of Sr_2CeO_4

a: microemulsion-heating, calcined at 1100 °C for 4 h and $\lambda_{\text{em}}=470$ nm;

b: solid state calcined at 1300 °C for 20 h and $\lambda_{\text{em}}=480$ nm.

图6 不同退火条件和制备方法下制备的 Sr_2CeO_4 粉体的发射光谱Fig.6 Emission spectra of Sr_2CeO_4

a, b, c and d: microemulsion-heating, calcined at 850 °C, 900 °C, 1000 °C and 1100 °C for 4 h, $\lambda_{\text{ex}}=281$ nm; e: solid state method calcined at 1300 °C for 20 h and $\lambda_{\text{ex}}=310$ nm.

可能存在一定的氧缺陷。较大的能量不但使得 O^{2-} 离子外层的一个电子沿着 CeO_6 这个共边界的八面体中较短的 Ce-O 键传递给 Ce^{4+} , 形成亚稳态的 O^-Ce^{3+} , 引起电子传递发光, 而且多余的能量可能引起一定程度上的缺陷发光, 两者相互影响, 进而使得粉体的发射波长位置发生蓝移。

粉体粒子尺寸的减小, 不但影响了激发图谱中激发峰的位置, 而且也使得其发射峰的位置蓝移了大约 12 nm。从图 6 可以看出, 利用微乳液-高温法制备的 Sr_2CeO_4 粉体的发射峰的位置均在 470 nm 处, 半峰宽是 90 nm, 但是, 利用传统高温固相法制备的 Sr_2CeO_4 粉体的发射峰的位置在 482 nm, 半峰

宽是 80 nm。对于利用微乳液-高温法制备的 Sr_2CeO_4 粉体而言, 其发光强度随着退火温度的升高逐渐加强, 但是这一增加是非线性的, 尤其是在 1100 °C 时更是显著加强。这一现象也从另一个侧面说明了, 利用微乳液-高温固相合成法在 1100 °C 时, 可以生成稳定的 Sr_2CeO_4 化合物, 当温度低于或者高于该温度时, 就可能是 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 , 甚至是包括 CeO_2 和 SrO 的混合物。

3 结 论

利用正交试验的方法, 确定了微乳液-高温法制备 Sr_2CeO_4 超细粉体的最佳方法, 并合成了蓝色发光的 Sr_2CeO_4 超细粉体。XRD 数据和计算结果显示该超细粉体属于正交晶系, 其发光强度随着退火温度的增加不断增强, 最终生成稳定的、发射峰位置在 470 nm 的蓝色化合物。FE-SEM 照片揭示了在化合物形成的过程中存在粒子形貌的明显变化。与传统高温固相法制备的粉体相比, 利用微乳液-高温法合成的粉体的烧结温度更低, 粒径明显减小, 发射和激发峰的位置分别蓝移 12 nm 和 30 nm。

参考文献:

- [1] Petersen R O. *Info. Display*, **1997**, *17*(3):22~26
- [2] Bol A A, Meijerink A. *J. Luminescence*, **2000**, *87~89*:315~318
- [3] Nam S, Yu Y, Lee B O K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, *151*:203~212
- [4] Nemec P, Maly P. *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*:3342~3348
- [5] Kajiwaru K. *J. Vacuum Sci. & Tech. A-Vacuum Surfaces and Films*, **2001**, *19*(4):1083~1089
- [6] Lee Y E, Norton D P, Budai J D. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *91*(5):2974~2950
- [7] Tang C W, Van Slyke S. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*:913~916
- [8] Weder C, Sarwa C, Montali A, et al. *Science*, **1998**, *279*:835~837
- [9] Shin M W, Lee H C, Lee J G, et al. *Thin Solid Films*, **2000**, *363*:302~305
- [10] Uchida M, Izumizawa T, Nakano T. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(8):2680~2683
- [11] An B L, Cheah K W, Wong W K. *J. Alloy. Comp.*, **2003**, *352*(1~2):143~147
- [12] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. *Science*, **1998**, *279*:837~839

- [13]Jiang Y D, Zhang F, Summers C J. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**:1677~1679
- [14]Serra O A, Severino V P, Calefi P S, et al. *J. Alloys Compo-unds*, **2001**,**323~324**:667~682
- [15]YU Min(于 敏), LIN Jun(林 君), ZHOU Yong-Hui(周永慧), et al. *Faguang Xuebao(Chinese Journal of Luminescence)*, **2003**,**24**(1):91~94
- [16]Tang Y X, Guo H P, Qin Q Z. *Solid State Commun.*, **2002**, **121**:351~356
- [17]Van Pieterse L, Soverna S, Meijerink A. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:4688~4691
- [18]Sankar R, Subba Rao G V. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**: 2773~2779
- [19]Hinatsu Y, Wakeshima M, Edelstein N, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**144**:20~24
- [20]Nag A, Kuttly Trn. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**(2):370~376
- [21]Chavan S V, Tyagi A K. *Thermochim Acta*, **2002**,**390**(1~2): 79~82
- [22]Senior Mathematics Compose Group of Hua Nan Teachers College(华南师范大学高等数学组编写). *Senior Mathematics(Section B)(高等数学(B 册))*. Published by Higher Education Publishing Company, **1988**.121
- [23]Lee Y E, Norton D P, Budai J D. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**77** (5):678~680
- [24]Masui T, Chiga T, Imanmka N. *Mater. Res. Bull.*, **2003**,**38** (1~3):17~24