

硼酸对 Sr_2CeO_4 荧光粉的物相组成和发光性质的影响

谢俊杰 周明明 廉世勋* 李承志 余丽萍 尹笃林*

(湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

摘要: 采用正交试验确立了高温固相法合成 Sr_2CeO_4 的主要影响因素。研究了 H_3BO_3 和 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ (物质的量的比) 对 Sr_2CeO_4 物相组成和发光强度的影响。XRD 结果表明保持 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 为 5.5 和添加 6.5wt% 的 H_3BO_3 , 有利于形成良好的 Sr_2CeO_4 晶体结构和大幅度提高 Sr_2CeO_4 的发光强度。荧光光谱测试表明助熔剂法合成样品的发光强度分别比传统固相法合成和溶胶-凝胶法提高了 201.2% 和 15.7%。

关键词: Sr_2CeO_4 ; 高温固相法; 助熔剂

中图分类号: O611.4; O614.23*2; O614.33*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2072-07

Effect of H_3BO_3 on Composition and Luminescence of Sr_2CeO_4 Phosphor

XIE Jun-Jie ZHOU Ming-Ming LIAN Shi-Xun* LI Cheng-Zhi

YU Li-Ping YIN Du-Lin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha, Hunan, 410081)

Abstract: The crucial factors affecting the synthesis of Sr_2CeO_4 phosphor by flux assisted solid-state method (FASS) was optimized by orthogonal test. The effect of H_3BO_3 and molar ratio of raw materials ($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$) on the luminescent properties of Sr_2CeO_4 were studied. XRD patterns show that the synthesized Sr_2CeO_4 crystalline powders possess the well structure when keeping the molar ratio of $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ at 5.5 and doping H_3BO_3 of 6.5wt% as flux. Compared with the samples prepared by conventional high temperature solid-state method and sol-gel method, photoluminescent measurements indicate that the luminescent intensity of the Sr_2CeO_4 obtained by FASS are enhanced by 201.2% and 15.7%, respectively.

Key words: Sr_2CeO_4 ; high temperature solid-state method; flux

0 引 言

自从 Danielson 等^[1,2]采用组合化学技术发现了 Sr_2CeO_4 以来, 这种新型复合氧化物的合成及其发光性质吸引了众多的研究人员^[3-22]。 Sr_2CeO_4 具有很高的发光效率, 能被光、阴极射线、电子等激发而发射蓝光, 是一种很有应用前景的发光材料。

为了使 Sr_2CeO_4 真正达到实际应用要求, 有必要进一步研究其不同的合成方法及其发光性能。目

前, 报道较多的合成方法有传统的高温固相法^[1,2,23,24], 溶胶-凝胶法^[7,11,17,18,21,25,26]和燃烧法^[14,27,28], 也有喷雾热分解法^[15], 微乳液法^[13,22,29,30], 模板法^[31], 氟化物 EMF 法^[32]以及微波辅助加热法^[8,12]。这些研究都不同程度地改善了 Sr_2CeO_4 的发光强度、颗粒形貌和大小。不过, 发光性能与实际应用要求还有一段距离。传统的高温固相法^[1,2,23,24]合成出样品的粒径较大, 其它合成方法虽然能合成出发光性能好的样品, 但是仅仅局限于微量制取, 因工艺流程复杂、周期长, 难

收稿日期: 2007-08-22。收修改稿日期: 2007-10-17。

国家自然科学基金(No.20371017)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sxlian@hunnu.edu.cn; yindulin@126.com

第一作者: 谢俊杰, 男, 29 岁, 硕士研究生; 研究方向: 稀土发光材料。

以扩大生产。因而,工业化生产发光材料的主要方式仍然是高温固相法。所以,进一步优化高温固相法合成 Sr_2CeO_4 对加速推广其实际应用具有重要意义。

通常,利用高温固相法合成发光材料时,加入适量的助熔剂,以起到助熔、蓬松或平衡电荷的作用,有利于改善发光材料的性能。如 Liu 等^[33]在合成 $(\text{TbY})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Gd}$ 时加入 $\text{BaF}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$ 作助熔剂,降低了样品的合成温度并增强了样品的发光强度。Teng 等^[34]发现以 H_3BO_3 为助熔剂高温固相合成 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 可以获得 CaAl_2O_4 纯相和极好的发光性质, Wang 等^[35]采用助熔剂法合成了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$, 谢鸿等^[36]也发现以 H_3BO_3 为助熔剂燃烧法合成 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, 发光强度可以提高 30%。目前,还未见助熔剂法合成 Sr_2CeO_4 的报道。本工作研究了 H_3BO_3 为助熔剂对合成 Sr_2CeO_4 物相和发光强

度的影响。

1 实验部分

1.1 材料合成

所用试剂为: CeO_2 (A.R. 99.99% 湖南稀土研究所), SrCO_3 (A.R. 广东汕头西陇化工厂), H_3BO_3 (A.R. 河南焦作市化工三厂)。样品采用掺杂一定量的助熔剂 H_3BO_3 , 并改变原料 SrCO_3 与 CeO_2 比例 ($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 物质的量的比) 在不同温度和时间下高温固相法合成。以合成的温度 (T)、时间 (t)、助熔剂 H_3BO_3 质量百分含量 (wt%)、 SrCO_3 与 CeO_2 物质的量的比 ($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$) 为因素, 设计了一组三水平四因素的正交试验 (表 1)。按照表 1 称取 SrCO_3 、 CeO_2 和 H_3BO_3 , 放入玛瑙研钵中研磨均匀, 然后放入程序控温炉中, 于 1 100~1 300 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2~4 h。冷却后, 研磨得到样品。测试荧光光谱, 通过发光强度确立影响合成的主要因素。

表 1 助熔剂法制备 Sr_2CeO_4 的正交试验表

Table 1 Orthogonal experiments for formation conditions of Sr_2CeO_4 phosphor by flux assisted solid-state method

Samples	$T / ^{\circ}\text{C}$	t / h	$\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{wt}\%$	$n_{\text{Sr}} / n_{\text{Ce}}$	Intensity of PL / A.U.
No.1	1 100	2	5%	1:1	162
No.2	1 100	3	10%	2:1	209
No.3	1 100	4	20%	3:1	110
No.4	1 200	2	10%	3:1	613
No.5	1 200	3	20%	1:1	194
No.6	1 200	4	5%	2:1	485
No.7	1 300	2	20%	2:1	121
No.8	1 300	3	5%	3:1	698
No.9	1 300	4	10%	1:1	181
T_1	481	896	1 345	537	
T_2	1 292	1 101	1 003	815	
T_3	1 000	776	425	1 421	
M_1	160.3	298.7	448.3	179	
M_2	430.7	367	334.3	271.7	
M_3	333.3	258.7	141.7	473.7	
R	270.4	108.3	306.6	294.7	

由正交试验的极差 (R) 值看出, 助熔剂 H_3BO_3 质量百分含量是影响 Sr_2CeO_4 发光强度的主要因素, 其次是 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 物质的量之比。在正交试验结果的基础上, 先合成 H_3BO_3 不同掺杂质量百分含量的系列样品, 由发光强度确立 H_3BO_3 最佳掺杂量 (表 2); 再进一步研究 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 物质的量之比 (表 3) 对合成 Sr_2CeO_4 的影响。

为了与其它合成方法对照, 分别按 Danielson 等^[1]报道的高温固相法 (称取 CeO_2 1.72 12 g, SrCO_3 2.952 6 g, $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2.0$, 研磨均匀后于 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 灼烧 48 h) 和 Ghildiyal 等^[25]报道的柠檬酸溶胶-凝胶法 (称取 CeO_2 1.721 2 g, SrCO_3 2.952 6 g 溶于硝酸后, 加柠檬酸, 75 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 3 h, 得到淡黄色溶胶, 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 研磨, 马福炉中 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h) 合成了 Sr_2CeO_4 。

表 2 不同 H_3BO_3 掺杂的质量配比($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=3$)

Table 2 Ratio of raw materials doped with different amounts of H_3BO_3 ($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=3$)

Samples	H_3BO_3 / wt%	CeO_2 / g	SrCO_3 / g	H_3BO_3 / g	Intensity of PL / A.U.
A	0%	3.442 4	8.857 8	0	236 2
B	2%	3.442 4	8.857 8	0.246 0	248 1
C	3%	3.442 4	8.857 8	0.369 0	238 4
D	4%	3.442 4	8.857 8	0.492 0	231 9
E	5%	3.442 4	8.857 8	0.615 0	235 4
F	6%	3.442 4	8.857 8	0.738 0	253 4
G	6.5%	3.442 4	8.857 8	0.799 5	362 3
H	7%	3.442 4	8.857 8	0.861 0	233 8
I	8%	3.442 4	8.857 8	0.984 0	198 7

表 3 产物物相变化与原料比例的关系

Table 3 Dependence of products on stoichiometric composition of raw materials

Samples	$n_{\text{Sr}} / n_{\text{Ce}}$	Raw materials			Products	
		SrCO_3 / g	CeO_2 / g	H_3BO_3 / g	Main	Inor
A	2	2.952 6	1.721 2	0.303 8	SrCeO_3	Sr_2CeO_4 ; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
B	2.5	3.690 8	1.721 2	0.351 8	Sr_2CeO_4	SrCeO_3 ; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
C	3	4.428 9	1.721 2	0.399 8	Sr_2CeO_4	SrCeO_3 ; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
D	4	5.905 2	1.721 2	0.495 7	Sr_2CeO_4	$\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
E	5	7.381 5	1.721 2	0.591 7	Sr_2CeO_4	$\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
F	5.5	8.119 7	1.721 2	0.639 7	Sr_2CeO_4	$\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
G	6	8.857 8	1.721 2	0.687 6	Sr_2CeO_4	$\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
F1	Cooling not exposed to air				Sr_2CeO_4	SrO ; unknown
F2	Washing with boiling deionized water and drying				Sr_2CeO_4	$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$

1.2 性能测试

用日立 F-4500 型荧光分光光度计测试样品的激发光谱和发射光谱,狭缝宽度 5 nm,激发源为 175 W 氙灯,光电倍增管电压 400 V,扫描速度 $1\,200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,350 nm 滤光片。记录样品的发射峰的强度;采用 X 射线衍射仪(日本岛津公司的 D/max-2500)对样品的物相进行测试,测试条件为:Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154\,18\text{ nm}$,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描角度为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。所有测试均在室温下进行。样品形貌用日本 JEOL 公司生产的 6700F 型扫描电镜表征。

2 结果与讨论

2.1 样品的发光性质

图 1 为样品的激发光谱和发射光谱。曲线(1)、(2)和(3)分别是采用助熔剂法、柠檬酸溶胶-凝胶法和高温固相法合成的样品荧光光谱。从图 1 可以看出,3 种样品的发射强度由强到弱依次是曲线 (1)、(2)和

(3)。其次,3 种样品的发射光谱形状相同,且主峰均在 475 nm;而激发光谱形状差别较大。与高温固相法合成样品的激发光谱主峰(282.4 nm)比较,柠檬酸溶胶-凝胶法和助熔剂法合成样品的激发主峰分别蓝移了 6.4 nm 和 14.8 nm。再者,曲线(1)在 350 nm 处有一强的肩峰,这说明助熔剂法合成样品能够更有效地吸收长波段紫外光。

2.2 H_3BO_3 对 Sr_2CeO_4 发光强度的影响

图 2 是 Sr_2CeO_4 ($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=3$)发射光谱随 H_3BO_3 含量的变化关系。图 2 内插图所示,当掺杂的 H_3BO_3 质量百分含量小于 5%时,对 Sr_2CeO_4 发光强度影响不大;当 H_3BO_3 掺杂质量百分含量大于 6%时,对 Sr_2CeO_4 发光有很好的促进作用,掺杂量为 6.5%时,发光强度达到最大; H_3BO_3 掺杂量继续增大,对 Sr_2CeO_4 发光产生淬灭作用。

H_3BO_3 掺杂质量百分含量对发光的影响规律可以理解为:在高温下, H_3BO_3 有一定量的挥发,当 H_3BO_3 的掺杂量较少(小于 5%)时,不能促使固相反

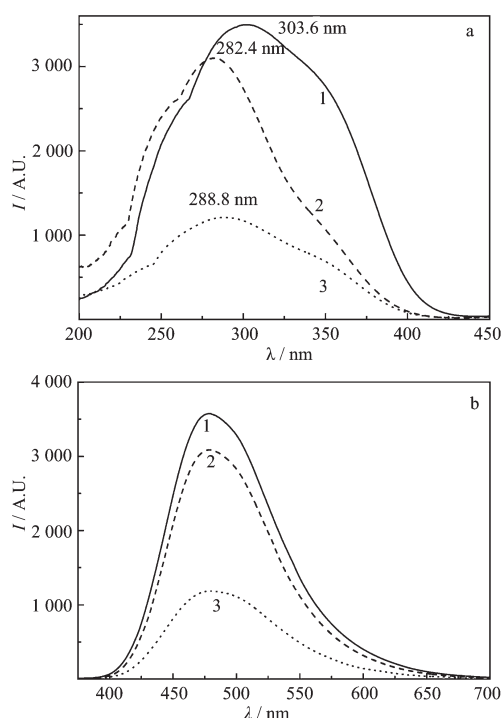


图 1 样品的激发光谱和发射光谱

Fig.1 Excitation (a) and emission (b) spectra of phosphors prepared by (1) flux assisted solid-state method(FASS), 6.5% H_3BO_3 , $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=5.5$, 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 3 h; (2) by the sol-gel method; (3) traditional solid-state method, $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2$, 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 48 h

应形成良好的熔融体;而当 H_3BO_3 的掺杂量较多(超过 7%)时,则造成熔体烧结成块,出现玻璃态,导致

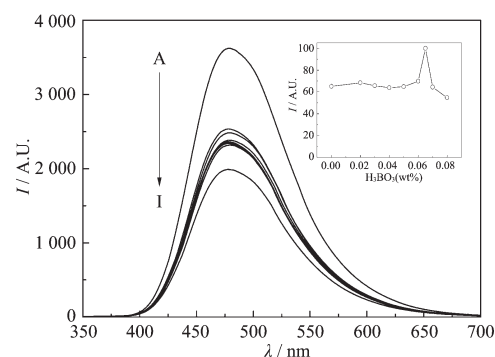
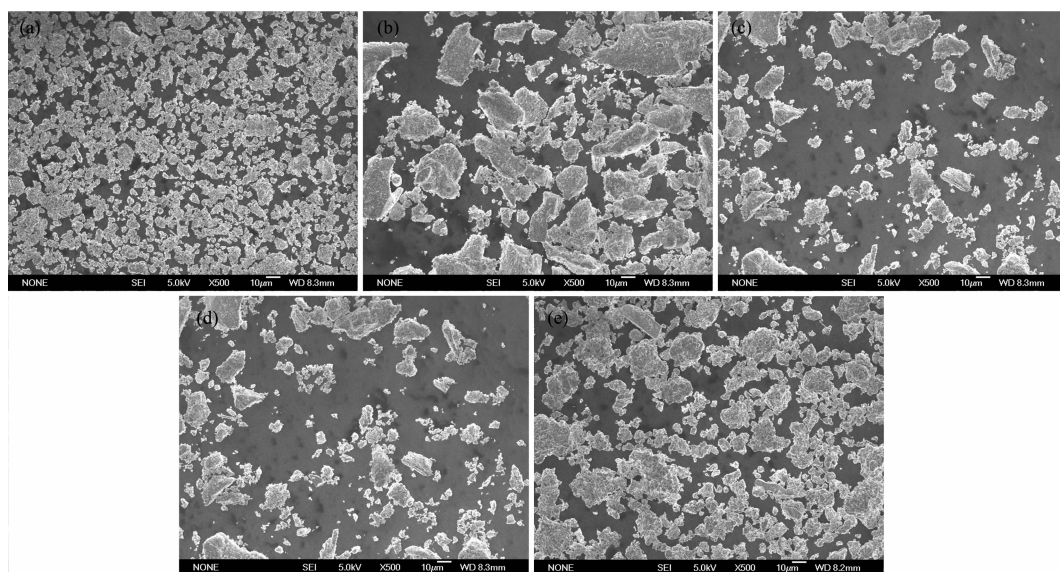
图 2 不同 H_3BO_3 百分含量条件下,样品的发射光谱

Fig.2 Emission spectra of the samples prepared by different flux concentrations. The inset is the dependance of luminescent intensity of Sr_2CeO_4 on the weight fraction of H_3BO_3

了样品发光淬灭。只有当 H_3BO_3 的掺杂量适量时(6.5%),才能够使反应物既形成良好的熔融体、有利于离子的扩散,又不至于熔体烧结成玻璃态。

图 3(a)~(e)分别是 H_3BO_3 掺杂量为 0%, 2%, 4%, 6.5%和 8%的 SEM 图片。从图中可以看出,没有掺 H_3BO_3 时,样品的粒径比较细小、均匀;当 H_3BO_3 掺杂量为 2%时,粒子成块状,粒径变大,少量的 H_3BO_3 形成了低熔点物,但因量少致使熔融体的流动性较差。当掺杂量为 4~6.5%时, H_3BO_3 所形成的低熔点物开始在原料之间流动,同时也促进了 Sr_2CeO_4 晶体的生长,样品的粒径也变得比较细小、均匀。 H_3BO_3 掺杂量为 8%时,粒子被粘结成块状,粒径明显变粗并有成为玻璃态的趋势。



(a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6.5%, (e) 8%

图 3 H_3BO_3 掺杂量不同的 SEM 照片Fig.3 SEM images of Sr_2CeO_4 doped different amounts of H_3BO_3

所以,用 H_3BO_3 助熔剂法合成 Sr_2CeO_4 时,要控制好 H_3BO_3 的掺杂量,量过多时,会出现烧结现象;量过少时,还难以形成有利于 Sr_2CeO_4 晶体生长的环境。

2.3 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 比对 Sr_2CeO_4 的发光效率的影响

图 4 是 Sr_2CeO_4 发光效率随 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 比的变化图。从图 4 可以看出,当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 小于 5.5 时,样品的发光强度呈现不断增强的趋势,特别是样品的前驱体 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 从 2 增大到 3 时,合成的样品发光强度增强非常的明显;当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 从 3 增大到 5.5 时,合成的样品发光强度又进一步增强,不过幅度比较小, $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 为 5.5 时,发光强度达到最大; $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 大于 5.5 时,发光强度缓慢下降,不过,仍然远大于 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2$ 样品的发光强度。目前,还没有研究 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 比对 Sr_2CeO_4 发光影响的研究,以往文献都是按照理论上的化学计量比($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2.0$)来合成的。在材料合成的过程中,原料的比例通常对样品的合成和发光强度有很重要的影响。如 Liu 等^[37]在合成荧光粉时,改变原料的比例后发现,样品的晶格常数、发光性质都有一定变化。本文通过试验发现了 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 比对 Sr_2CeO_4 发光强度的影响规律。 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 比对 Sr_2CeO_4 的发光效率具有很大的影响。前驱体 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=5.5$ 时,原料配比明显偏离了 Sr_2CeO_4 的化学计量比,但该比例下合成样品(F)的发光强度比理论化学计量比($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2.0$)合成样品(A)增强了 538.2%,比 Danielson 等^[1]报道的高温固相法,发光强度提高 201.2%倍;与溶胶-凝胶法相比,样品发光强度也提高了 15.7%。可见,助熔剂法是提高 Sr_2CeO_4 发光效率的重要方法。

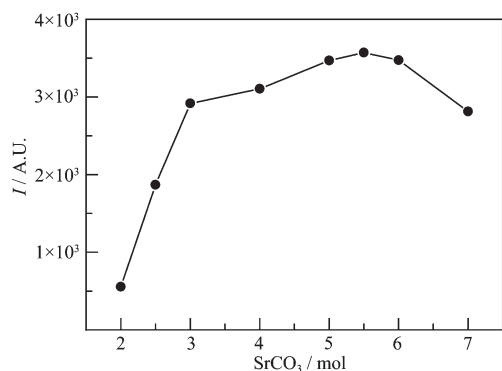


图 4 样品发光强度随 $\text{SrCO}_3/\text{CeO}_2$ 物质的量之比的变化关系

Fig.4 Dependence of luminescent intensity of Sr_2CeO_4 on the concentration of raw material SrCO_3 . The mole of the other raw material CeO_2 is fixed at 1 amount

2.4 发光效率与物相组成的关系

图 5 是样品的 X-射线粉末衍射图。根据图 5 分析,得出了 H_3BO_3 添加量维持不变 6.5wt%、 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 比变化,产品成分的变化情况(表 3)。结果表明: $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2.0$ 时(样品 A),产品主相为 SrCeO_3 ,次相为 Sr_2CeO_4 (PDF 50-0115)和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (PDF 31-1343);当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2.5\sim 3.0$ 时(样品 B、C),产品主相为 Sr_2CeO_4 ,次相为 SrCeO_3 和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 。然而,当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 大于 3.0 时(样品 D~G),产品主相为 Sr_2CeO_4 ,次相为 $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PDF 28-1222)和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$,发现当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 大于 2.5 时,所得样品主相都是 Sr_2CeO_4 ,属正交结构。

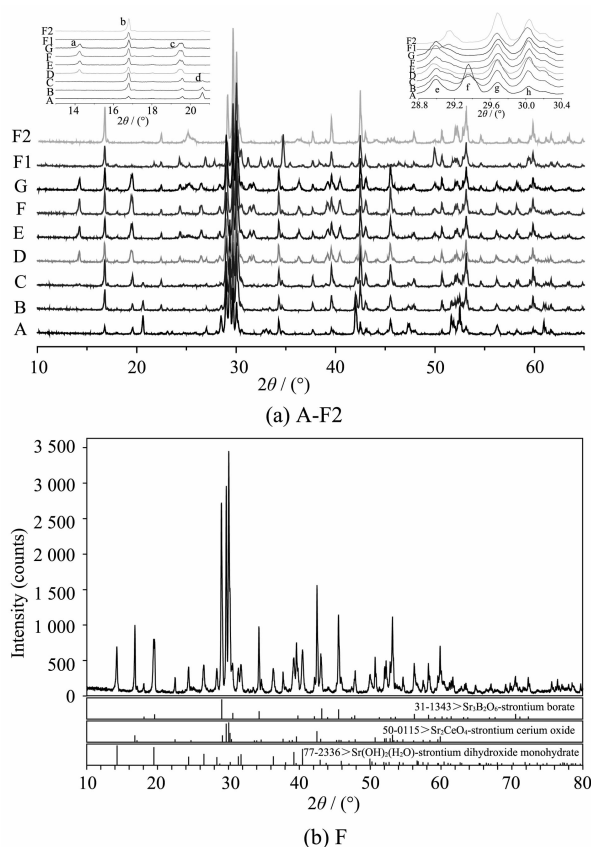


图 5 样品的 X-射线粉末衍射图

Fig.5 X-ray powder diffraction patterns of the samples

当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 大于 3.0 时,同时出现了 $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。1200 °C 高温条件下合成的产品不应有此物相,怀疑是产品有 SrO 在空气中遇水产生的水解产物, SrO 则是由原料中过量的 SrCO_3 分解产生的。选择发光效果好的样品 F 进一步分析。按照样品 F 的合成条件,重新合成,冷却到室温后立即密封包装,得到样品 F1;样品 F 用煮沸的去离子水洗涤、干燥得到样品 F2。XRD 分析一同列于图 5。

仔细观察 $2\theta=13^\circ\sim 21^\circ$ 和 $28.8^\circ\sim 30.4^\circ$ 区域衍射

峰(见图 5a 内插图和图 5b),可知 a、c 是 SrO 的特征峰,b、g 和 h 是 Sr_2CeO_4 的特征峰,e 是 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的特征峰,f 是 SrCeO_3 的特征峰。这说明当 SrCO_3 和 CeO_2 按照计量比($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=2.0$)进行反应,难以合成单一铈酸盐。

样品 F($n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=5.5$)的发光效率最强。显然,过量的 SrO 起到了双重作用:一部分与 H_3BO_3 反应形成低熔点产物($\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$),起助熔剂作用,高温下熔融,使得 CeO_2 与 SrO 的反应变得更加容易进行;另一部分加大了反应物的浓度,促进了 Sr_2CeO_4 的生成。这表明高温固相反应可以借助原料与另一物质反应形成低熔点化合物助熔而提高无机反应效率。

3 结 论

(1) 以 H_3BO_3 为助熔剂, $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 为理论化学计量比时,产物的主要物相是 SrCeO_3 ;只有当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}$ 大于理论化学计量比时,产物的主要物相才是 Sr_2CeO_4 。

(2) 以 H_3BO_3 作助熔剂,高温固相法合成 Sr_2CeO_4 的最佳条件是: $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ce}}=5.5$, H_3BO_3 为 6.5wt%,1200 °C,培烧 3 h。

(3) 适量的 H_3BO_3 与过量的 SrCO_3 可以形成了低熔点硼酸盐 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 。在熔融体中,离子容易扩散(迁移),形成的 Sr_2CeO_4 晶型好,从而促进了发光效率的提高。

参考文献:

- [1] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. *Science*, **1998**,**279**:837~839
- [2] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. *J. Mol. Struct.*, **1998**,**470**:229~235
- [3] Jiang Y D, Zhang F, Christopher J. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**74**(12):1677~1679
- [4] Hinatsu Y, Wakeshima M. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**144**:20~24
- [5] Van Pieterse L, Soverna S, Meijerink A. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:4688~4691
- [6] Park C H, Kim C H, Pyun C H, et al. *J. Lumin.*, **2000**,**87**:1062~1064
- [7] Serra O A, Severino V P, Calefi P S, et al. *J. Alloys Comp.*, **2001**,**323/324**:667~669
- [8] Tang Y X, Guo H P, Qin Q Z. *Solid State Commun.*, **2002**,**121**:351~356
- [9] Yu X B, He X H, Yang S P, et al. *Mat. Lett.*, **2003**,**58**:48~50
- [10] Masui T, Chiga T, Imanaka N, et al. *Materials Research Bulletin*, **2003**,**38**:17~24
- [11] Chen S J, Chen X T, Yu Z, et al. *Solid State Commun.*, **2004**,**130**:281~285
- [12] Kholam Y B, Deshpande S B, Khanna P K, et al. *Mat. Lett.*, **2004**,**58**:2521~2524
- [13] Xing D S, Shi J X, Gong M L. *Mat. Lett.*, **2005**,**59**:948~952
- [14] Zhai Y Q, Zhou X L, Yang G Z, et al. *J. Rare Earths*, **2006**,**24**:281~284
- [15] Liu X M, Luo Y, Lin J. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**290**:266~271
- [16] Hong S K, Ju S H, Koo H Y, et al. *Mat. Lett.*, **2006**,**60**:334~338
- [17] CHUAI Xiao-Hong(揣晓红), ZHANG Hong-Jie(张洪杰), LI Fu(李 福), et al. *Wuji Huxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**:462~466
- [18] YU Ming(于 敏), LIN Jun(林 君), ZHOU Yong-Hui(周永慧), et al. *Faguang Xuebao(Chin. J. Lumin.)*, **2003**,**24**:91~94
- [19] SHI Shi-Kao(石士考), LI Jun-Min(栗俊敏), ZHOU Ji(周 济). *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, **2005**,**25**:1739~1741
- [20] XING De-Song(邢德松), GONG Meng-Lian(龚孟廉), SHI Jian-Xin(石建新). *Wuji Huxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**:658~665
- [21] LOU Tian-Jun(娄天军), CHEN Sen-Lin(陈森林), CHEN Li-Miao(陈立妙), et al. *Wuji Huxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**:298~301
- [22] Hirai T, Kawamura Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:12763~12769
- [23] FU Shi-Liu(符史流), DAI Jun(戴 军), ZHOU Fu-Fang(周甫方). *Wuji Huxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:698~703
- [24] FU Shi-Liu(符史流). *Wuji Huxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**21**(2):357~342
- [25] Ghildiyal R, Page P, Murthy K V R. *J. Lumin.*, **2007**,**124**(2):217~220
- [26] HE Xiang-Hong(贺香红). *Xiyou Jinshu(Rare Metal)*, **2006**,**30**:645~648
- [27] ZHAI Yong-Qing(翟永清), ZHOU Xue-Ling(周雪玲), HUI Xue-Zhuang(回学庄), et al. *Huagong Xinxing Cailiao(New Chemical Materials)*, **2005**,**33**:33~35
- [28] SHI Shi-Kao(石士考), WANG Ji-Ye(王继业), LI Jun-Min(栗俊敏), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chin. Rare Earth Soc.)*, **2004**,**22**:859~862
- [29] Hirai T, Kawamura Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:5569~5573
- [30] Xing D S, Gong M L, Qiu X Q, et al. *J. Rare Earths*, **2006**,**24**:289~293
- [31] KONG Chao(孔 超), PANG Hai-Long(庞海龙), HU Zhong-Ai(胡中爱), et al. *Huagong Xinxing Cailiao(New Chemical Materials)*, **2003**,**31**:33~35

- Materials*), **2006,34**:25~27
- [32]Pankajavalli R, Ananthasivan K, Anthonysamy S, et al. *J. Nucl. Mater.*, **2005,336**:177~184
- [33]Lin Y S, Liu R S. *J. Lumin.*, **2007,122/123**:580~582
- [34]Teng X M, Zhuang W D, Hu Y S, et al. *J. Alloys Comp.*, **2007**,1~4
- [35]Wang Y H, Wang Z L. *J. Rare Earths*, **2006,24**:25~28
- [36]XIE Hong(谢 鸿), CHEN Zhe(陈 哲), YAN You-Wei(严有为), et al. *Gongneng Cailiao(Chinese J. Functional Materials)*, **2006,37**:1372~1374
- [37]Liu H L, He D W, Shen F. *J. Rare Earths*, **2006,24**:121~124