

较为宽松条件下水热合成铁酸铋粉体

邱忠诚 周剑平* 朱刚强 刘 洁 党晓菲

(陕西师范大学物理与信息技术学院, 西安 710062)

关键词: 水热法; BiFeO_3 粉末; 多铁性材料

中国分类号: O611.65

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0751-05

Hydrothermal Synthesis of BiFeO_3 Powders under Loose Conditions

QIU Zhong-Cheng ZHOU Jian-Ping* ZHU Gang-Qiang LIU Jie DANG Xiao-Fei

(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: Bismuth ferrite(BiFeO_3) powders were hydrothermally synthesized by using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and BiCl_3 as starting materials, NaOH as a mineralizer and NH_4Cl as an additive. The results show that pure BiFeO_3 powders can be synthesized under loose hydrothermal conditions of reaction temperature ranging from 140 to 230 $^\circ\text{C}$ and NaOH concentration ranging from 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to 5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Moreover, the morphologies of the products can be controlled by changing the hydrothermal conditions.

Key words: hydrothermal method; BiFeO_3 powders; multiferroic material

BiFeO_3 是一种典型的单相磁电材料, 室温下同时具有两种结构有序, 即铁电有序(居里温度 $T_c=1\ 000\ \text{K}$)和 G 型反铁磁有序(尼尔温度 $T_n=650\ \text{K}$), 是少数同时具有铁电性和铁磁性的材料之一^[1-5], 可以广泛应用于收音机、电视机、微波、通讯卫星、块状器件、磁泡器等领域, 而且它还能与一些其它钙钛矿结构的化合物形成具有优良铁电性能的固溶体^[6,7], 因此制备单相 BiFeO_3 受到越来越多研究人员的关注。目前合成 BiFeO_3 粉体的方法主要有高温固相烧结法^[8,9]、溶胶-凝胶法^[10-12]和共沉淀法^[13]等。以上方法的合成温度较高, 往往伴随着其它相的产生, 最终影响材料的铁电性能^[14]。特别是高温固相法, 在烧结之后需要借助硝酸去除 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_{40}$ 等杂相, 使粉体表面粗糙, 而且重现性也不好^[15]。采用水热法合成, 所制备的粉体具有纯度高、粒径分布窄、晶体发育完整的特点,

另外, 还可以避免后期热处理而导致的粉体硬团聚和晶体自行长大等不利现象。然而关于水热法合成单相 BiFeO_3 的报道并不多, 且合成的条件范围也很窄。Chen 等^[1]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在碱浓度为 4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 200~220 $^\circ\text{C}$ 的条件下合成大小不一的片状 BiFeO_3 产物; Han 等^[14]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和少量的 H_2O_2 为原料, 在碱浓度为 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下得到晶型为纺锤状的 BiFeO_3 产物; Wang 等^[15]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 合成立方颗粒状的 BiFeO_3 产物; 苗鸿雁等^[16]采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在碱浓度为 0.15 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 160~200 $^\circ\text{C}$ 的条件下制得晶型呈双层板状的 BiFeO_3 产物。

本工作采用氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氯化铋(BiCl_3)为原料, 并选用氯化铵(NH_4Cl)为添加剂, 水热法合

收稿日期: 2008-11-04。收修改稿日期: 2009-02-16。

国家自然科学基金(No.50772065)资助项目, 陕西师范大学研究生培养创新基金(No.2008CXS035)和陕西师范大学实验室开放基金(No.8145)资助课题。

*通讯联系人。E-mail: zhoujp@snnu.edu.cn

第一作者: 邱忠诚, 男, 27 岁, 硕士; 研究方向: 主要从事多铁性材料研究。

成 BiFeO_3 粉体, 在较宽的实验条件下获得单相 BiFeO_3 粉体, 并且实现了形貌可控。

1 实验部分

采用氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氯化铋(BiCl_3)为原料, 氢氧化钠(NaOH)为矿化剂, 氯化铵(NH_4Cl)为添加剂, 水热合成 BiFeO_3 粉体。其中氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自天津市申泰化学试剂有限公司, 氯化铋(BiCl_3)购自国药集团化学试剂有限公司, 氢氧化钠(NaOH)购自西安市化学试剂有限公司和氯化铵(NH_4Cl)购自天津市北方化学试剂厂。使用容积为 30 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜进行反应, 保持填充度为 80%, 并设定反应浓度为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即生成产物 1.44 mmol。首先按设定的化学配比准确称量好 0.463 4 g (1.44 mmol) 氯化铋和 0.393 1 g (1.44 mmol) 氯化铁放进装有少量去离子水的烧杯, 搅拌使其溶解, 再加入 1.29 g ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 氯化铵和一定浓度的氢氧化钠调节反应前驱物的碱浓度, 然后把混合溶液装进反应釜中, 设定不同的温度反应 6 h, 自然冷却, 得到样品。产物经过去离子水充分洗涤后, 于 80°C 干燥 10 h, 得到粉体样品。

使用日本 Rigaku 公司 D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪对所制备的产物的物相进行分析, 测试条件为: 铜靶辐射源($\lambda=0.154056 \text{ nm}$), 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 扫描速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 狭缝宽 10 mm, 步长 0.02° , 测量范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。采用荷兰飞利浦 Quan200 环境扫描电子显微镜(SEM)和日本电子公司 JEM-2100 电子透射电镜(TEM)观察产物的形貌和尺寸。用美国尼高力仪器公司的红外光谱仪(Avatar360)检测粉体的 Fe-O 键的振动, 扫面范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

图 1 为设定不同反应温度和碱浓度, 反应 6 h 所得产物的相图。由图 1 可知, 单相 BiFeO_3 可以在碱浓度为 $2 \sim 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 $140 \sim 230^\circ\text{C}$ 的条件下合成, 单相 BiFeO_3 区域大约关于横坐标为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对称, 其中碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以在 140°C 的低温合成, 这是目前同类方法制备单相 BiFeO_3 的最低反应温度^[1,14-17]。与文献报道相比^[1,14-17], 本实验合成单相 BiFeO_3 的条件更为宽广。Chen 等^[1]使用硝酸盐为原料、KOH 为矿化剂进行实验只在 KOH 浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 200 到 220°C 的条件

下合成单相产物; Miao 等^[16]以 KOH 为矿化剂, 采用硝酸铋、三氯化铁和硝酸铋、硝酸铁进行对比实验, 证实了水热合成 BiFeO_3 时, 选用三氯化铁为铁源比硝酸铁合成的温度更低, 范围更宽。本工作使用氯酸盐, 并采用氯化铵为添加剂, 有利于促使单相 BiFeO_3 的合成, 可以在较大的范围合成单相 BiFeO_3 产物。由图 1 可知, 碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、不同反应温度对应的物相以及反应温度为 200°C 、不同碱浓度对应的物相比较丰富、生成的单相 BiFeO_3 的区间比较宽, 所以以图 1 中这些点对应的物相做进一步研究。图 1 中碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、不同反应温度产物的 XRD 图如图 2 所示, 图 1 中反应温度为 200°C 、不同的碱浓度产物的 XRD 图如图 3 所示。图 2 的 XRD 图 b~e 和图 3 的 XRD 图 b~e 都与标准卡(PDF No. 71-2429)对应, 并计算出晶胞参数 $a=b=0.5587 \text{ nm}$, $c=1.387 \text{ nm}$, 说明了本实验制备的单相 BiFeO_3 产物是六方 [$R\bar{3}c(161)$] 晶相。图 1 显示, 在单相 BiFeO_3 周围是其它物相或者是 BiFeO_3 相和其它物相混合相, 例如反应温度为 120°C 、碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物是 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (PDF No. 78-1543, 图 2a)、反应温度为 200°C 、碱浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物是 BiOCl 和 Fe_2O_3 两相的混合物(图 3a)、反应温度为 200°C 、碱浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物是 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 两相的混合物(图 3f)等。这可以从水热合成的机理来理解, 在碱性的水热条件下, Bi 的水合物形成 Bi-O-Bi 联结体, 进而形成 Bi_2O_3 胶体, 同时 Fe^{3+} 被吸附在其表面或扩散入其中, 最终形成产物。另一方面, 前驱物是以 Bi 和 Fe 两种金属的水合物 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共存的, 在不同水热条件下, 这两种金属水合物的溶解度不同, 因此需要调节合适的水热条件使这两种金属

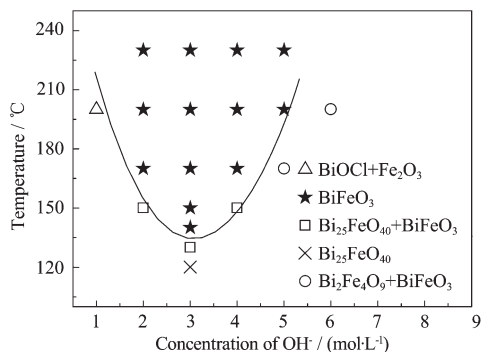
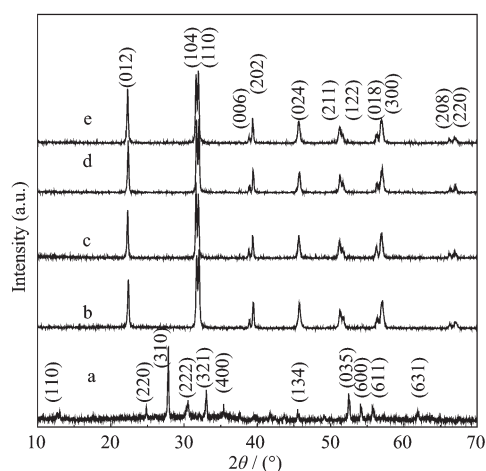


图 1 在不同反应温度和碱浓度的条件下反应 6 h 的生成相

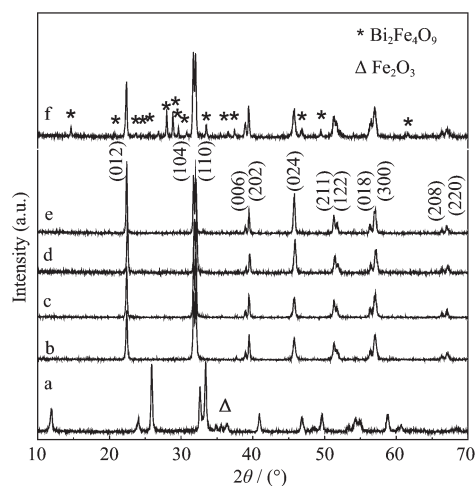
Fig.1 Product phases at different NaOH concentrations and reaction temperatures after 6 h reaction



(a) 120 °C, (b) 140 °C, (c) 170 °C, (d) 200 °C, (e) 230 °C

图2 碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同反应温度下反应 6 h 所得产物的 XRD 图。其中(a)为纯 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, (b)~(e) 为纯 BiFeO_3 。

Fig.2 XRD patterns for the powders synthesized at $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and various temperatures



(a) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (d) $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (e) $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (f) $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图3 反应温度为 200 °C, 不同碱浓度条件下反应 6 h 所得产物的 XRD 图。其中(a)为纯 BiOCl 和 Fe_2O_3 混合相, (b)~(e) 为纯 BiFeO_3 , (f) 为 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 混合相

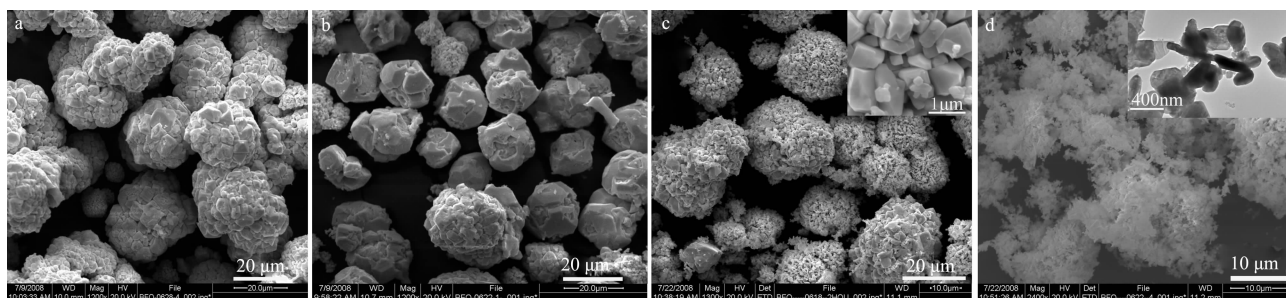
Fig.3 XRD patterns for the powders synthesized at 200 °C and different NaOH concentrations

水合物的溶解度达到最佳匹配才能合成纯 BiFeO_3 , 否则得到的产物就会有其它相出现, 甚至完全变成其它物相。

图4是选取图1中碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为 140、170、200 和 230 °C 所对应的单相 BiFeO_3 粉末的 SEM 图。反应温度为 140 °C 时, 产物的形貌是尺

寸约为 $29 \mu\text{m}$ 的球状团聚, 由大小不一、形状不同的小颗粒构成。反应温度为 170 °C 时, 产物包含两种不同形貌的球状团聚, 小尺寸团聚与反应温度为 140 °C 时的相似, 由许多较小的颗粒聚集而成的, 而大尺寸的团聚表面光滑, 这两种团聚都比反应温度为 140 °C 时的团聚小。当反应温度为 200 °C 时, 产物的团聚仍是球状, 尺寸约为 $23 \mu\text{m}$, 但这些团聚表面变得疏松, 其插图显示这球状团聚是由尺寸大约为 $1 \mu\text{m}$ 的晶粒构成的。而当反应温度升高至 230 °C 时, 产物的形貌已经发生了更大的变化, 球状团聚不再存在, 而是呈现出絮状的形貌, 其高倍数 TEM 图显示这絮状物的形貌是一些厚度约为 95 nm、面积大小不一的晶片。从这 4 个反应温度点所得产物的 SEM 图来看, 随着温度的升高, 产物的形貌是由紧密的团聚逐步变得疏松, 最后被分散, 转变成许多小晶片所组成的絮状形貌。产物形貌的差异是由于产物的形成机制不同而导致的。在碱性水热条件下, 反应前驱物是以相应的金属水合物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 的形式存在的, 沉淀团聚成絮状胶体。随着温度的升高, 前驱物不断溶解进而生成产物。在温度低于 200 °C 的情况下, 由于温度较低, 前驱物的溶解度比较低, 产物是主要通过原位化合机制得到的。Bi 的水合物随着溶液浓缩形成 Bi-O-Bi 联结体, 而 Fe 则随机占据了 Bi-O-Bi 胶体中的位置, 最后促使 BiFeO_3 晶核的形成和产物的生成。这过程由于晶核是在原位的基础上形成和生长的, 容易导致颗粒的团聚。而反应温度升高后, 前驱物的溶解度不断提高, 溶解结晶的生长方式逐渐起作用。由溶解结晶的生长方式理解, 前驱物被不断溶解, 形成过饱和溶液相, 过饱和离子或离子团互相作用进而形成许多小晶核, 晶核吸收离子反应物, 慢慢长大到一定程度后就从溶液中沉淀出来。这种方式得到的产物是通过前驱物溶解、成核再沉淀析出的过程形成的, 所以产物团聚程度会较小。从图 4c 的 SEM 看出, 产物已经有一定程度松散, 证明温度为 200 °C 时, 溶解结晶的生长方式在一定程度上起了作用; 当温度高达 230 °C 时, 产物的形貌已经是由晶片组成的絮状的形貌了, 产物的团聚程度已经明显减弱, 溶解结晶的生长方式已经起了主导作用。

图5是从图1中反应温度为 200 °C, 碱浓度为 2、3、4 和 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 产物的 SEM 图。碱浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物形貌是尺寸约为 $23 \mu\text{m}$ 的球状颗粒, 这颗粒表面疏松, 是由许多大小不一、形状不均的小晶



(a) 140 °C, (b) 170 °C, (c) 200 °C, (d) 230 °C

图 4 碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同反应温度下产物的 SEM 图, 其中 d 图的插图为高倍数 TEM 图Fig.4 SEM images of samples synthesized at $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and various temperatures: The inset in d is HRTEM image

粒团聚而成的。碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物的形貌与碱浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的产物形貌基本一致, 但当碱浓度增至 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产物的形貌却发生了明显的改变。碱浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产物的颗粒近似球状或立方状, 表面光滑, 尺寸约为 $11 \mu\text{m}$, 比 XRD 拟合计算结果 (55 nm) 要大得多, 即表明这颗粒是许多小颗粒团聚而成的。碱浓度增高到 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产物的颗粒和碱浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时产物的颗粒相似, 但其颗粒表面还附有许多小颗粒, 插图显示这颗粒是长为 $1.5 \mu\text{m}$ 、厚约 $0.4 \mu\text{m}$ 的规则方块。对照图 3f, 可知这些方块是第二相产物 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 。这 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的形貌与于志伟等报道相似^[18]。从图 5 看, 随着碱浓度的增强, 产物的颗粒不断增大, 而且颗粒由团聚转变到分散; 特别碱浓度在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 间, 产物的形貌发生了明显的改变。在水热反应过程中, 参与

结晶的晶核数量越多, 产物的颗粒就越小; 相反, 如果参与结晶的晶核越少, 产物的颗粒就越大。另外, 在水热的环境中, 一定碱浓度有利于促进前驱物的溶解, 进而形成大量的晶核, 最后生长成产物。但是如果存在足够大碱浓度, 这较大的碱浓度在促进形成大量的晶核的同时, 也会促进大量的晶核甚至小颗粒再一次溶解, 以提供更多的原料给其它的颗粒继续生长。这种情况下, 由于部分晶核被溶解, 导致实际参与结晶的晶核就比较少, 所以碱浓度较大时, 产物的颗粒比较大。正是由于这原因, 本实验的产物颗粒随着碱浓度的增强而增大。另一方面, 在碱性的水热环境下^[19], 由于 OH^- 的存在, 晶核是带负电; 随着碱浓度的增强, 晶核带的电荷就越多, 晶核间的排斥力就越强, 所以各个晶核就越孤立。这正是产物的颗粒随着碱浓度的增强而由团聚变到分散的原因。

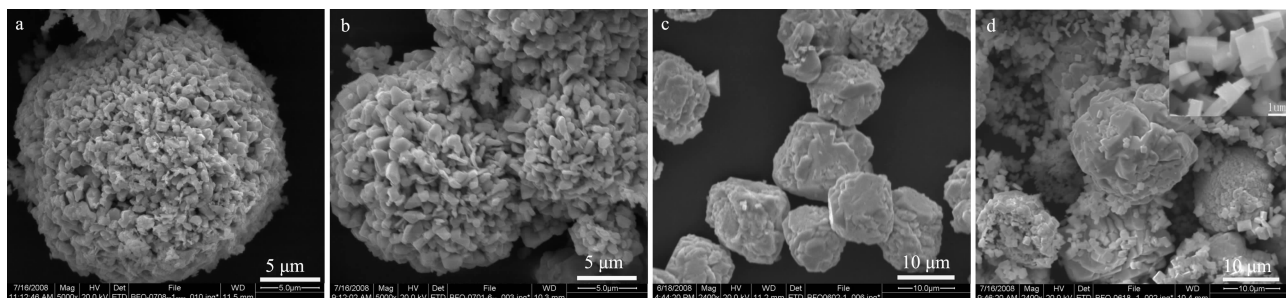
(a) $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (d) $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 图 5 反应温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 不同碱浓度所得产物的 SEM 图Fig.5 Powder morphologies of the samples synthesized at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ and different NaOH concentrations

图 6 是样品的红外光谱图。图谱曲线(a)~(d)对应样品的合成条件是碱浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度分别为 140 、 170 、 200 和 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图可见, 所有样品的红外图谱均在 547 、 447 和 412 cm^{-1} 附近有一致的振动。 547 cm^{-1} 附近的振动谱带对应 Fe-O 键的伸缩振动, 在这一振动中, O^{2-} 的位移是沿着 Fe-O-Fe 轴线

振动的; 在 447 cm^{-1} 附近振动谱带对应 Fe-O 键的弯曲振动, O^{2-} 的位移是垂直 Fe-O-Fe 轴线振动的; 由于晶体具有三方对称性, Fe-O 键的弯曲振动在 412 cm^{-1} 附近发生劈裂, 有振动峰出现^[1,16]。红外图谱和 XRD 测试表明样品存在 FeO_6 八面体, 即本实验制备的单相 BiFeO_3 是钙钛矿结构的。

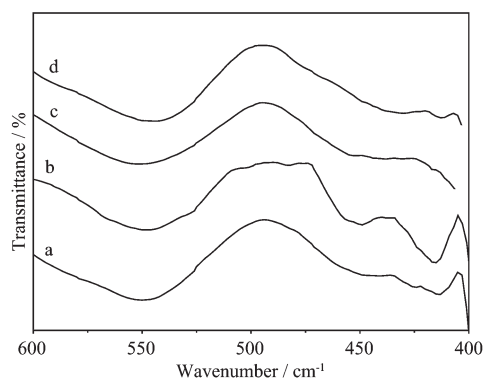


图6 几个典型样品的红外光谱图,其中图谱(a)~(d)为碱浓度为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度分别为140、170、200和230℃的样品

Fig.6 FTIR spectra of BiFeO_3 powders synthesized at different conditions. Spectra (a)~(d) correspond to the samples synthesized at $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and various temperatures of 140, 170, 200 and 230℃, respectively

3 结 论

采用NaOH为矿化剂,氯化铁和氯化铋为原料,氯化铵作为添加剂水热合成 BiFeO_3 粉体。由于氯离子的作用使得单相 BiFeO_3 可以在反应温度为140~230℃、碱浓度为 $2\sim 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的较宽水热条件下制得。随着反应温度的升高,所制备的单相 BiFeO_3 产物的颗粒团聚程度逐渐减弱,即产物形貌由紧密的球状团聚逐步转变为许多小晶片组成的絮状形貌;随着碱浓度的增强,单相 BiFeO_3 产物的颗粒团聚程度加剧,即产物颗粒逐渐由表面疏松的球状颗粒转变为团聚紧密的近似球状或立方状颗粒。经过红外和XRD测试,本实验所制得的产物存在 FeO_6 八面体,是钙钛矿结构的 BiFeO_3 。

参考文献:

- [1] Chen C, Cheng J R, Yu S G, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **291**:135~139
- [2] Chen J, Xing X R, Watson A, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**: 3598~3600
- [3] Wei J, Xue D S, Xu Y. *Scripta. Materialia*, **2008**,**58**:45 ~ 48
- [4] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. *Science*, **2003**,**299**: 1719~1722
- [5] Jiang Q H, Shen Z J, Zhou J P, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, **27**: 279~284
- [6] Fiebig M. *Nature*, **2002**,**419**: 818~820
- [7] Azuma M, Kanda H, Belik A A, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**,**310**:1177~1179
- [8] Kumar M M, Palkar V R, Srinivas K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**76**:2764~2766
- [9] Kothari D, Reddy V R, Sathe V G, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**,**320**:548~552
- [10] Kim J K, Kim S S, Kim W J. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:4006~ 4009
- [11] Zhang X Y, Dai J Y, Lai C W. *Prog. Solid. State. Chem.*, **2005**,**33**:147~151
- [12] Xu J H, Ke H, Wang W, et al. *J. Alloys Compd.*, (Published online) doi:10.1016/j.jallcom. **2008**.04.090
- [13] Shetty S, Palkar V R, Pinto R. *Pramana J. Phys.*, **2002**,**58**: 1027~1030
- [14] Han J T, Huang Y H, Wu X J, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**: 2145~2148
- [15] Wang Y G, Xu G, Yang L L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**:3673~3675
- [16] MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), ZHANG Qiong(张琼), TANG Guo-Qiang(唐国强), et al. *Rare Metal Mat. Eng.(Xiyou Jinshu Yu Cailiao Gongcheng)*, **2007**,**36**:1~3
- [17] LIU Yun(刘运), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), ZHU Gang-Qiang(朱刚强), et al. *Rare Metal Mat. Eng.(Xiyou Jinshu Yu Cailiao Gongcheng)*, **2007**,**36**:1~3
- [18] YU Zhi Wei(于志伟), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), TAN Guo-Qiang(谈国强). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:483~486
- [19] Lee S K, Park T J, Choi G J, et al. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**: 2201~2207