

## ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶的离子交换法制备及其发光特性

莎 仁<sup>\*1</sup> 李 霞<sup>2</sup> 王喜贵<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

(<sup>2</sup> 内蒙古科技大学稀土学院, 包头 014010)

**摘要:** 以强碱性阴离子交换树脂为交换介质, 采用离子交换法制备了稀土 Tb<sup>3+</sup>离子掺杂的 ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶。通过 XRD, TG-DSC, TEM, HRTEM 等手段分析了样品制备过程的物相变化及晶粒形貌, 用荧光光度计研究了样品的三维荧光光谱、激发光谱和发射光谱。结果表明: 前驱沉淀物经 800 °C 焙烧处理 2 h, 制备出近方型形貌, 颗粒分散性好、尺寸约为 40 nm 的四方相 ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶, 当焙烧温度升高到 900 °C 以上时样品出现了少量单斜晶相, 而经 800 °C 焙烧处理的纯 ZrO<sub>2</sub> 是以四方相和单斜相同时存在, 说明稀土 Tb<sup>3+</sup>离子的掺杂对 ZrO<sub>2</sub> 基质的四方晶相起到稳定作用。由 ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>的等角三维荧光光谱图显示 Tb<sup>3+</sup>在 ZrO<sub>2</sub> 基质中的最佳激发波长为 290 nm; 在 290 nm 波长光的激发下观察到纳米 ZrO<sub>2</sub> 中 Tb<sup>3+</sup>的发射峰位于 491, 545, 582 nm 分别对应于 Tb<sup>3+</sup>的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 能级跃迁, 以 491, 545 nm 的发射峰最强, 其中经 800 °C 焙烧处理的样品其 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> 跃迁发射与 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁发射强度几乎相同, 说明该法制备的纳米 ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>中 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> 跃迁发射增强, 使 Tb<sup>3+</sup>发光的蓝色成分增加了。

**关键词:** ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶; 离子交换法; 发光特性

中图分类号: O614.41<sup>2</sup>; O614.341; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0844-05

## Luminescence Properties of ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> Nanocrystals Prepared by Ion Exchange Method

SHA Ren<sup>\*1</sup> LI Xia<sup>2</sup> WANG Xi-Gui<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022)

(<sup>2</sup>College of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010)

**Abstract:** ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanocrystals were prepared by ion exchange method in strong base media. The structure and morphology of products were characterized through XRD, TG-DSC, TEM and HRTEM after preparation. The luminescence properties of them were investigated with three dimension spectra, emission and excitation spectra. The results indicate that the ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanocrystals were in tetragonal phase with good dispersion, and the crystal size is about 40 nm after the precursor annealed at 800 °C for 2 h. As an annealing temperature above 900 °C, some of the Tb<sup>3+</sup>-doped nanocrystals transfers to monoclinic phase, while under the annealing temperature of 800 °C the tetragonal and monoclinic phase co-exist for the pure ZrO<sub>2</sub> sample, which indicates that the Tb<sup>3+</sup> doping stabilized the tetragonal phase of ZrO<sub>2</sub> matrix. The best excitation wavelength of ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanocrystal was 290 nm based on the analysis of the three dimension spectra. The characteristic emission bands of 491, 545 and 582 nm were corresponding to <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> and <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> transitions of Tb<sup>3+</sup> ion. The intensity of the <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> transition and the <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> transition is nearly the same under the annealing temperature of 800 °C, showing an increase of the blue-green component from the <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> transition in the ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanocrystals prepared by the ion exchange method.

**Key words:** ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanocrystal; ion exchange method; luminescence properties

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-03-12。

国家自然科学基金(No.20161001)、内蒙古自治区自然科学基金(No.200711020213)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: sr@imnu.edu.cn; Tel: 0471-4392444

第一作者: 莎 仁, 女, 45 岁, 副教授; 研究方向: 稀土发光材料。

近年来,人们对稀土离子掺杂纳米材料的制备方法和光学性能的研究兴趣日益增加<sup>[1-3]</sup>。其中金属氧化物发光材料与传统的硫化物发光材料  $\text{ZnS:Cu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{Tb}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{Tb}$  相比具有较高的化学稳定性,如  $\text{ZrO}_2$  就有高的折射率,良好的光学透明性和化学稳定性被广泛应用到陶瓷、传感器及耐高温、耐腐蚀涂层材料等方面<sup>[4,5]</sup>。三价稀土离子的发光电子跃迁大多是  $4f$  态间的跃迁,在近紫外、可见和近红外光的波段内,有许多特征锐谱线,作为发光材料的发光中心是一种好的选择。由于  $\text{ZrO}_2$  有较低的声子能量,作为发光材料它可以保证发光中心有较高的量子效率使其成为一种很有潜力的发光介质材料,因此以  $\text{ZrO}_2$  为基质的掺稀土离子的纳米发光材料已有报道。如俞莹<sup>[6]</sup>等用化学共沉淀法制备了掺  $\text{Er}^{3+}\text{Y}^{3+}$  的  $\text{ZrO}_2$  纳米晶并研究了其室温上转换发射现象,刘金霞<sup>[7]</sup>等制备了纳米晶  $\text{ZrO}_2\text{:Pr}^{3+}$  和  $\text{ZrO}_2\text{:Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ , Julian<sup>[8]</sup>、Ghosh<sup>[9]</sup>、杨秀健<sup>[10]</sup>、刘晃清<sup>[11]</sup>等分别利用不同的方法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{ZrO}_2$  纳米材料,并对其中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的发光性质进行了研究,  $\text{Tb}^{3+}$  是一种重要的稀土激活离子,但目前关于掺杂稀土  $\text{Tb}^{3+}$  离子的纳米  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  的制备及发光性质的研究报道很少见。为了在纳米  $\text{ZrO}_2$  中引入不同的稀土离子以丰富该体系的发光颜色,同时要获得纯度高,成分均匀,无硬团聚的掺稀土离子的纳米发光微粒还需改善工艺条件或寻求最佳的制备方法。本文以强碱性阴离子交换树脂中的  $\text{OH}^-$  为沉淀剂,利用离子交换法制备了纯度高的纳米  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  发光材料,研究了其结构与发光性质。

## 1 实验方法

将适量氧化铽( $\text{Tb}_4\text{O}_9$ , 99.99%, 包头稀土研究院)用稍过量的硝酸(1:1)溶解后,加热去除多余的硝酸,加入去离子水配成  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  溶液。称取一定量  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (A.R., 北京化学试剂公司)于小烧杯中,用 20 mL 水溶解后按比例加入适量  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  溶液,在磁力搅拌器上搅拌的同时用稀氨水调节溶液的 pH 值约 7 左右,30 min 内将 4 g 已用  $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  处理过的强碱性阴离子交换树脂(天津市盛奥化学试剂有限公司)分批加入,随着树脂中  $\text{OH}^-$  离子逐渐被  $\text{NO}_3^-$  离子交换而进入溶液,溶液中的阳离子与被交换下来的  $\text{OH}^-$  发生反应生成相应氢氧化物溶胶,继续搅拌 3~4 h 后用自制的过滤器快速分离树脂和溶胶,将所得溶胶陈

化过滤,用水和无水乙醇洗涤后于  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥得到前驱物,将前驱物粉碎后,分别于  $600\sim 1000^\circ\text{C}$  条件下焙烧 2 h 后即得白色粉末样品。

采用德国 Bruker 公司的 D8-ADVANCE 型衍射仪( $\text{Cu}$  靶,光源为  $\text{Cu K}\alpha$ ,入射波长  $0.15405 \text{ nm}$ )对产物的晶相结构进行表征,电压  $40 \text{ kV}$ ,电流  $40 \text{ mA}$ ,扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率  $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ;利用日本电子公司的 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜对样品的形貌和晶格条纹进行表征,加速电压为  $200 \text{ kV}$ ,使用双频台调整样品取向,制样时,先将样品研细,分散在无水乙醇中超声处理,将所得悬浊液滴到铜网上,干燥后放到样品台上抽真空,观察;TG-DSC 分析仪采用 Netzsch STA 409PC 热分析仪,升温速率  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,Ar 作保护气体;以日本日立公司 F-4500 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试,三维荧光光谱的测试条件:150 W 的 Xe 灯为激发源,扫描速率  $30000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,激发和发射光谱范围均  $200\sim 800 \text{ nm}$ ,入射和出射狭缝为  $5.0 \text{ nm}$ ,光电倍增管电压  $400 \text{ V}$ 。激发光谱和发射光谱的测试条件:同样的激发光源和光电倍增管电压,入射和出射狭缝为  $2.5 \text{ nm}$ ,扫描速率  $1200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,激发和发射光谱范围根据需要确定,所有测量均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析及 $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$ 纳米晶形貌

图 1(a)为稀土  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂量为 4mol% 时  $\text{ZrO}_2$  样品在不同焙烧温度下的 XRD 图。由图可见经  $600$ 、 $800^\circ\text{C}$  焙烧后  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  样品的四方相结构的衍射峰全部出现,和国际标准衍射卡 PDF 卡片(No.17-0923)相符。而经  $900$ 、 $1000^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  样品除上述四方相衍射峰外在  $24.55^\circ(110)_m$ 、 $28.40^\circ(\bar{1}11)_m$  及  $31.40^\circ(111)_m$  出现了衍射峰,说明此时样品主要以四方相为主出现了少量单斜相,且  $1000^\circ\text{C}$  时单斜相衍射峰有所增强。

图 1(b)为稀土  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂量不同系列  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  经  $800^\circ\text{C}$  焙烧后产物的 XRD 图,由图可见,纯  $\text{ZrO}_2$  以四方和单斜混相存在,随着  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的增加样品的四方相结构的特征衍射峰占主导地位,说明稀土  $\text{Tb}^{3+}$  离子对  $\text{ZrO}_2$  基质的四方晶相起到稳定作用,这与文献<sup>[12]</sup>所得结论一致。

图 2(a)为经  $800^\circ\text{C}$  焙烧  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶的透射电镜照片,可见纳米晶的颗粒均匀分散,呈近方型

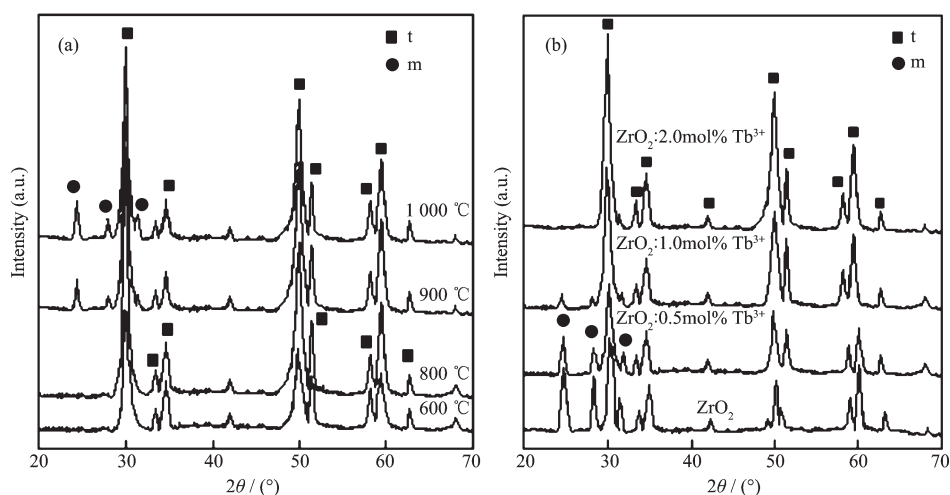


图 1 不同温度下  $\text{ZrO}_2:4 \text{ mol\% Tb}^{3+}$  纳米晶(a)和经 800 °C 焙烧处理纯  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量不同  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  纳米晶(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{ZrO}_2:4 \text{ mol\% Tb}^{3+}$  nanocrystal under different temperature (a) and pure  $\text{ZrO}_2$  calcined at 800 °C as well as  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  nanocrystal with different  $\text{Tb}^{3+}$  content (b)

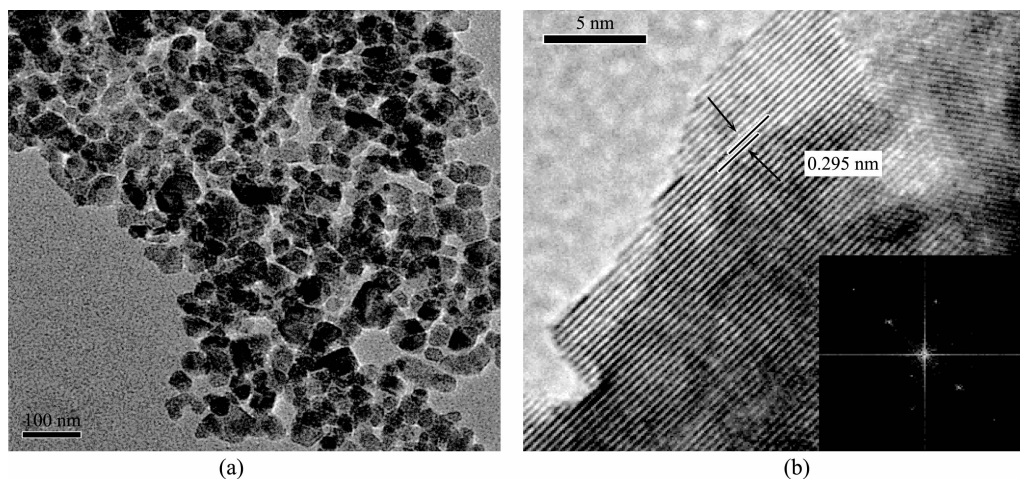


图 2  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  纳米晶的 TEM 及 HRTEM 照片

Fig.2 TEM and HRTEM micrographs of  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  nanocrystal

颗粒, 尺寸为 40 nm。图 2(b) 为  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  样品的高分辨透射电镜照片和相应的傅立叶变换图。可见晶格排列整齐, 晶格间距为 0.295 nm, 与  $\text{ZrO}_2$  标准卡片中(101)方向的晶格间距一致, 这一结果与傅立叶变换及 XRD 衍射相吻合。

## 2.2 差热分析

图 3 为纯  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的 TG-DSC 曲线。由图可见, 在低温区存在 1 个吸热峰, 对应 1 个较快的失重区, 是由于样品结晶水蒸发所致, 在 200~450 °C 温度区间内, 有 1 个缓慢的失重区, 属于氢氧化物分解阶段。由图可见, 纯  $\text{ZrO}_2$  于 370 °C 出现尖锐的放热峰, 是由于  $\text{ZrO}_2$  由无定形向  $\text{ZrO}_2$  四方相转化引起的, 于 580 °C 左右出现的放热峰, 是四方相  $\text{ZrO}_2$  向单斜相转化引起的。对于有稀

土  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  样品其热效应的发生明显滞后, 进一步验证了 XRD 的结果。

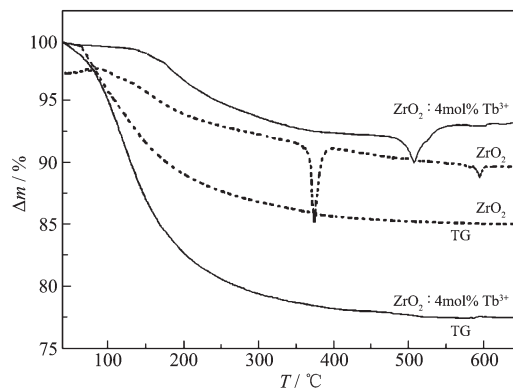


图 3 纯  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$  纳米晶的 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of pure  $\text{ZrO}_2$  and nano crystal of  $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$



### 2.3 发光性质分析

图4为经700℃焙烧处理后  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶的等角三维荧光光谱图。由图可清楚地看到在  $\lambda_{\text{ex}}$  为290 nm处有很强的荧光峰, 据此可推断在  $\text{ZrO}_2$  基质中欲得到  $\text{Tb}^{3+}$  的最佳发射光谱, 可以在290 nm波长光激发下进行测定。

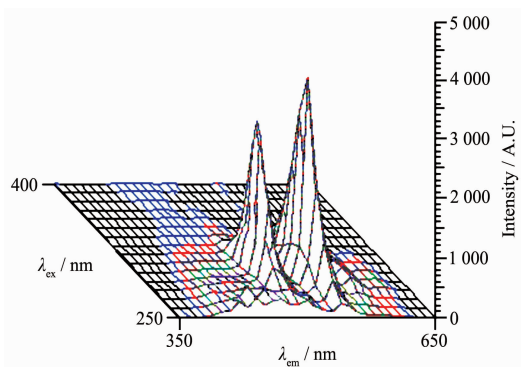


图4  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶的三维荧光光谱图

Fig.4 Three dimensional fluorescence spectra of the spheric  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  nanocrystals

根据三维荧光光谱图确定的结果对经700℃焙烧处理  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶的激发和发射光谱进行测定, 如图5所示。在200~330 nm的范围内, 存在1个峰值位于290 nm的极强的宽带吸收, 是  $\text{O}^{2-}\text{-Tb}^{3+}$  的电荷迁移带引起的对应于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $f \rightarrow d$  跃迁<sup>[13]</sup>, 其它位置激发很弱。表明  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  能有效地被紫外光(290 nm)激发。用290 nm波长光对样品进行激发, 在491和545 nm观察到显著的发射峰外582 nm处有弱的发射峰, 它们分别对应于  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  能级跃迁, 可见激发和发射光谱与三维荧光光谱所得结论非常吻合。

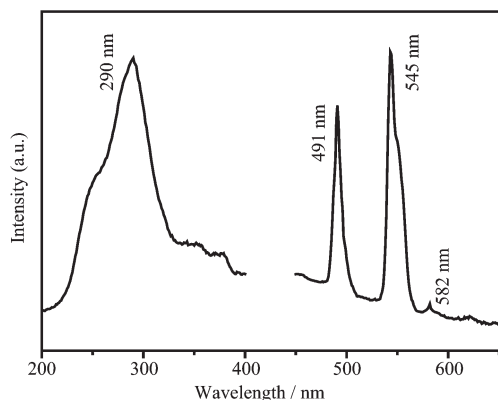


图5  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶的激发和发射光谱

Fig.5 Excitation and emission spectra of  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  nanocrystal

图6显示的是在不同温度下制得的6.0mol%

$\text{Tb}^{3+}$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的发射光谱, 在600℃焙烧后,  $\text{ZrO}_2\text{:6mol% Tb}^{3+}$  样品的发射光谱中, 对应于  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  跃迁发射和  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁发射的强度之比是56%左右; 而随着温度的升高,  $\text{Tb}^{3+}$  的所有发射峰均增强, 当温度升到800℃时对应于  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (491 nm) 跃迁发射和  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (545 nm) 跃迁发射的强度几乎相同, 这与  $\text{Tb}^{3+}$  在其他基质<sup>[14-18]</sup> 中的发射光谱有明显差异。  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  跃迁发射的增强, 增加了  $\text{Tb}^{3+}$  发光的蓝色成分, 这将有助于改善  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  荧光粉的色度。这一现象产生的机理还不太清楚, 可能与样品的合成条件有关。当温度为900、1000℃时,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  和  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  发射带的强度下降, 结合XRD结果可以认为  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的四方相有利于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光。

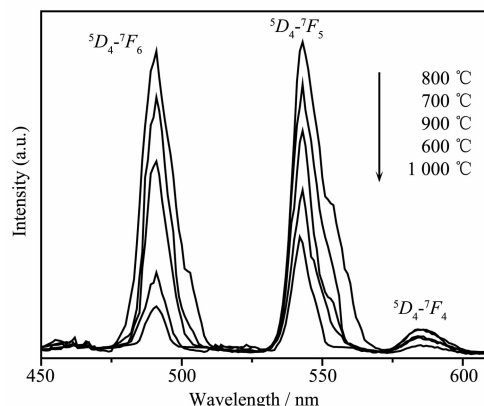


图6 不同温度处理的  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶发射光谱

Fig.6 Emission spectra of  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  nanocrystals at different annealing temperature

图7为700℃焙烧处理所得  $\text{ZrO}_2\text{:}x\text{mol% Tb}^{3+}$  ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10$ ) 时纳米晶的发射光

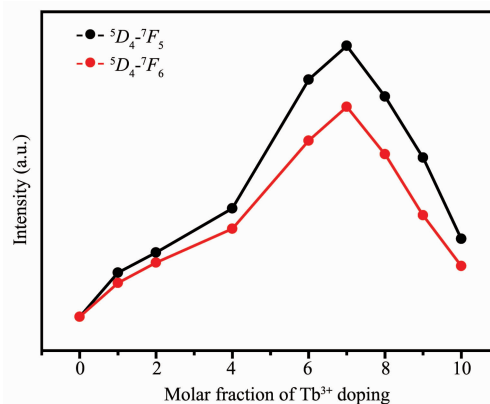


图7  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  纳米晶中  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  和  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁强度随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量  $x$  值的变化

Fig.7 Dependence of the luminescence intensity of  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  and  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  transitions of  $\text{Tb}^{3+}$  on the doped  $\text{Tb}^{3+}$  content in  $\text{ZrO}_2\text{:Tb}^{3+}$  nanocrystals

谱 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁强度的变化图,激发波长为290 nm。从图可以看出,ZrO<sub>2</sub>:x%Tb<sup>3+</sup>纳米晶在 $x=7.0$ 呈现最大发光强度,由于在ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶粒中,发光中心的能量共振传递由于边界而被局限在单个纳米晶内,从而阻碍能量传递,因此掺杂Tb<sup>3+</sup>纳米材料的猝灭浓度同掺杂的体块材料相比具有较大的猝灭浓度值。

### 3 结 论

(1) 以强碱性阴离子交换树脂中的OH<sup>-</sup>为沉淀剂,利用离子交换法制备了ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶发光材料。

(2) 一定量的稀土Tb<sup>3+</sup>离子的掺杂延迟了ZrO<sub>2</sub>晶化温度,抑制了ZrO<sub>2</sub>由四方相ZrO<sub>2</sub>(t)向单斜相ZrO<sub>2</sub>(m)转变,提高了ZrO<sub>2</sub>(t)的热稳定性。

(3) TEM及HRTEM结果显示,样品粒径为40 nm左右的呈近方型颗粒,分布均匀,晶粒生长取向于ZrO<sub>2</sub>(t)的(101)晶面。

(4) 以290 nm波长光对ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>纳米晶进行激发,在491 nm( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ )和545 nm( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ )处观察到显著的发射峰,且发射的强度几乎相同,这与Tb<sup>3+</sup>通常的发射光谱不同,利用这一结果可以调节其焙烧温度来控制ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>荧光粉的色度。

### 参考文献:

- [1] SHA Ren(莎 仁), WANG Xi-Gui(王喜贵), WU Hong-Ying(吴红英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6):981~985
- [2] GUANG Shan-Yi(光善仪), ZHANG Chao(张 超), XU Hong-Yao(徐洪耀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(6):999~1004
- [3] LI Pan-Lai(李盼来), YANG Zhi-Ping(杨志平), WANG Zhi-Jun(王志军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):179~182
- [4] Jiang S, Schulze W A, Stangle G C. *J. Mater. Res.*, **1997**, **12**(9):2374~2379
- [5] Lu G, Miura N, Yamazoe N. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**(8):1445~1451
- [6] YU Ying(俞 莹), ZHOU Bai-Bin(周百斌). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2006**, **55**(8):4332~4337
- [7] LIU Jin-Xia(刘金霞), LÜ Shu-Chen(吕树臣), LI Xiu-Ming(李秀明). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2006**, **26**(4):593~597
- [8] Julian B, Corberan R, Cordoncillo E, et al. *Nanotechnology*, **2005**, (16):2702~2713
- [9] Ghosh P, Patra A. *Langmuir*, **2006**, (22):6321~6327
- [10] YANG Xiu-Jian(杨秀健), CHEN Yon-Hu(陈永虎), SHI Chao-Shu(施朝淑), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2002**, **20**(6):531~534
- [11] LIU Huang-Qing(刘晃清), WANG Ling-Ling(王玲玲), ZOU Bing-Suo(邹炳锁). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(1):556~561
- [12] Cordova-Martinez W, Rosa-Cruz E D, Diaz-Garcia L A, et al. *Optical Materials*, **2002**, (20):263~271
- [13] Binnemans K, Deun Van R, Gorller-Walrand C, et al. *Non-Crystalline Solids*, **1998**, (238):11~29
- [14] LIAN Zhi-Hong(廉志红), WANG Jing(王 静), WANG Shu-Bin(王淑彬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(9):1640~1644
- [15] XU Jin-zhang(徐进章), ZHANG Zhi-hua(张志华), WANG Yu-hua(王育华). *Rare Metal Materials and Engineering (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2006**, **35**(6):950~955
- [16] SHA Ren(莎 仁), WU Hong-Ying(吴红英), WANG Xi-Gui(王喜贵). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(8):1331~1334
- [17] MENG Qing-Yu(孟庆裕), CHEN Bao-Jiu(陈宝玖), ZHAO Xiao-Xia(赵晓霞), et al. *Acta Optica Sinica (Guangxue Xuebao)*, **2007**, **27**(2):295~301
- [18] SONG Guo-Li(宋国利). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007**, **27**(12):2409~2412