

沉淀法合成 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 及其光致发光性质研究

罗红霞 郭 佳 杨 骏 张渊明*

(暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 用沉淀法在不同 pH 值下选择性合成了 m -和 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, 合成过程未使用添加剂。用 XRD、SEM、PL 对样品进行了表征, 并与水热法所制备样品的性质进行了比较。结果表明, 样品在 280 nm 紫外光激发下能发射 600~620 nm 窄带红光, $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 发光性能远比 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 优越; pH 值是选择性合成 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的关键, pH 值在 6~9 范围内, 沉淀法与水热法都可得到 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, 其中 pH 值为 7 时样品发光强度最高。样品形貌对光致发光性质有重要影响, 沉淀法所得到的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 具有规则的形貌, 尺寸为亚微米级。延长陈化时间可增强样品发光强度, 常温下陈化 12 h 所得样品的发光强度与 180 °C 水热 2 h 样品相近。Eu³⁺ 掺杂量也是影响样品发光性质重要因素, 其最佳掺杂浓度为物质的量分数 5%。 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 在 600 °C 以下结构稳定, 煅烧后样品发光强度不会下降。

关键字: $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$; 沉淀法; 光致发光

中图分类号: O611.3; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1038-07

Synthesis and Photoluminescent Properties of $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ by Precipitation Method

LUO Hong-Xia GUO Jia YANG Jun ZHANG Yuan-Ming*

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Monoclinic (m -) and tetragonal (t -) $\text{LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ crystals have been selectively synthesized via a facile precipitation method under different pH values in the absence of any additives. The as-prepared products were characterized by XRD, SEM and PL, and their properties were compared with the samples synthesized by hydrothermal method. It was found that the samples excited by 280 nm UV lights showed characteristic narrow red emissions with the peak at about 600~620 nm, the photoluminescent property of $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ was superior to $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, and the pH value was crucial to determine the crystal structure. $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ samples could be obtained in the pH range of 6 to 9 by both precipitation and hydrothermal method, the product obtained at pH 7 exhibited the highest photoluminescent intensity. The morphology also played an important role in its photoluminescent property, the submicrometer $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ samples prepared by precipitation exhibited regular morphologies. The photoluminescent intensity can be improved by prolonging the aging time; the photoluminescent intensity of the precipitation sample aging for 12 h at room temperature was comparable with the hydrothermal sample prepared at 180 °C for 2 h. The dosage of Eu^{3+} was also an important factor that influenced the photoluminescent property greatly, the appropriate dosage of Eu^{3+} was 5% molar ratio. $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ showed good thermodynamic stability below 600 °C, the photoluminescent intensity didn't decrease after calcined.

Key words: $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$; precipitation method; photoluminescent property

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-03-12。

国家自然科学基金资助项目(No.20676050)。

*通讯联系人。E-mail: tzhangym@jnu.edu.cn

第一作者: 罗红霞, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料的合成与应用。

近年来,稀土钒酸盐发光材料在等离子体显示器(PDP)、场发射显示器(FED)等领域显示出极好的应用价值^[1]。 Eu^{3+} 掺杂的 LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 可发射约 617 nm 红光窄带光谱,这一特性引起了人们的广泛关注^[2-8]。 YVO_4 与 GdVO_4 均属于四方相结构, LaVO_4 具有热稳定相单斜白钨矿(m -)和亚稳相四方锆石(t -)两种晶型。稳定相 $m\text{-LaVO}_4$ 不适合作为 Eu^{3+} 发光基质,与 YVO_4 、 GdVO_4 结构相似的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 才有良好的光致发光性质^[9-11]。据报导,体相 $t\text{-LaVO}_4$ 在 600 °C 左右才转变成 $m\text{-LaVO}_4$ ^[9];受小尺寸效应影响,其纳米晶体甚至可以在 800 °C 高温下保持四方相^[12]。因此, $t\text{-LaVO}_4$ 作为发光材料基质将有很好的应用前景,而控制合成亚稳的 $t\text{-LaVO}_4$ 是制备发光材料的关键。

用传统的固相合成方法很难得到 $t\text{-LaVO}_4$, 目前一般采用水热法选择性合成 $m\text{-LaVO}_4$ 与 $t\text{-LaVO}_4$ ^[12-15],但都需要在较高温度且水热反应很长时间(180 °C 以上,1 d 或数天)才能合成 $t\text{-LaVO}_4$,有的甚至加入了 EDTA 等添加剂。与水热法相比,沉淀法用于工业生产具有设备简单,耐温耐压性能方面无特殊要求,技术成熟,能耗低等优点。因此,研究沉淀法合成具有良好发光性质的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 晶体对于实现大规模低成本工业生产更有指导意义。有关沉淀法合成 $t\text{-LaVO}_4$ 的文献不多,Stouwdam^[6]及其合作者以 $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})_2\text{PS}_2^-$ 为螯合剂合成了 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$,Liu^[7]用油酸作模板剂自组装合成了 $t\text{-LaVO}_4\text{:Ln}^{3+}$,这些报道中加入添加剂是为了形成纳米颗粒和超晶格纳米晶,并不是像水热法中加入 EDTA 那样可以影响 LaVO_4 的相变从而选择性合成 $t\text{-LaVO}_4$ 。还有一篇来自日本学者 Keiji^[16]的报道:在室温直接混合 LaCl_3 和 NH_4VO_3 ,pH 值 5~8 范围可以得到 m -和 $t\text{-LaVO}_4$ 混晶,仅在 pH 值为 9 时得到纯 $m\text{-LaVO}_4$ 。文中所报导合成方法非常简便,但是对晶型的选择性不是很好,可能与 La 的来源是 LaCl_3 有关。Fan^[15]等曾提出在选择性合成 m -与 $t\text{-LaVO}_4$ 过程中,La 来源不同会对选择性造成一定影响。

本文研究了不使用任何添加剂,以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 作为 La 源,采用沉淀法室温选择性合成 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$,并与水热法合成结果进行比较。考察了 pH 值对选择性合成 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的影响,以及陈化时间、 Eu^{3+} 掺杂浓度等因素对样品光致发光性质的影响,希望能在更加温和、简便的条件下获得具有良好发光性质的目标产物,从而为大规模工业化生产提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 Eu_2O_3 、 HNO_3 、 NaOH ,均为分析纯。

样品的物相表征采用 MSAL-XD2 型 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射的 X 射线衍射仪测定,电压 36 kV,电流 20 mA,扫描速度: $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步宽为 0.02° ,扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$ 。SEM 采用 JEOL JSM-6330F 扫描电子显微镜测定,扫描前喷金处理。光致发光光谱采用 Hatachi FL-4500 荧光光谱仪测量,室温下 150 W 氙灯照射,PMT 电压 700 V,狭缝宽度激发 2.5 nm,发射 2.5 nm,激发波长为 280 nm。

1.2 样品制备

沉淀法:称取一定量 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 分别用蒸馏水溶解,再称取实验所需量 Eu_2O_3 ,用稀 HNO_3 溶解后与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合。 $n_{\text{V}}:n_{(\text{La}+\text{Eu})}=1:1$ 。不断搅拌中将 NH_4VO_3 溶液滴加到 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 值,得到前驱液。超声处理 0.5 h 后室温下静置陈化不同时间。用去离子水洗涤沉淀 3 次,无水乙醇洗涤 2 次,80 °C 烘干得到样品。

水热法:前驱液的制备方法与沉淀法相同,超声处理 0.5 h 后转移至水热釜中。于烘箱中在 180 °C 下水热反应 2 h。取出水热釜后自然冷却,用去离子水洗涤沉淀 3 次,无水乙醇洗涤 2 次,80 °C 烘干得到样品。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对晶型和发光性质的影响

通过调节 pH 值,用沉淀法室温陈化 2 h 以及在 180 °C 下水热 2 h 得到了一系列样品,其中 Eu^{3+} 物质的量分数为 5%,未使用任何添加剂。图 1a 与图 1b 分别是沉淀法和水热法所制备样品的 XRD 图。如图 1a 中所示,用沉淀法制备的样品,在 pH=4 时为无定形状态;pH=5 时与 PDF(50-0367)数据相对应,为 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$,结晶度较低;当 pH 值大于 6,晶体转变为 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$,衍射峰位置、相对强弱与 PDF(32-0504)一致,直到 pH=9 仍保持单一四方相。从图 1b 中可知,水热法所制备的样品在 pH 值为 4 和 5 时为 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$,pH 值为 5 时衍射峰比 pH 值为 4 时弱;pH 值在 6~9 范围内与沉淀法制备的样品晶体结构一致,为 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 。

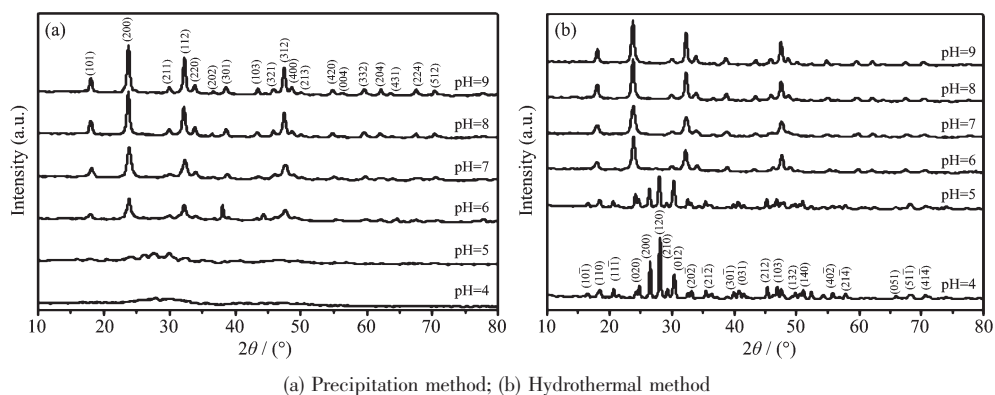


图 1 不同 pH 值条件下室温沉淀 2 h 样品与 180 °C 水热 2 h 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples synthesized at different pH values for 2 h by precipitation method at room temperature and hydrothermal method at 180 °C

以 NH_4VO_3 作为 V 源, $\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 沉淀的形成过程如下:

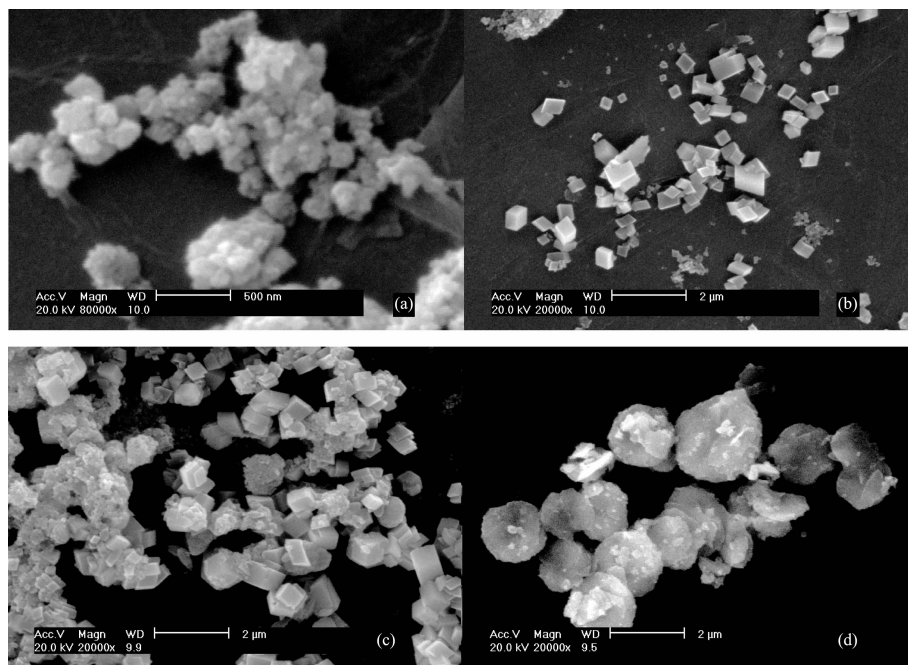


$\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 的形成伴随着 H^+ 的生成, 副产物是硝酸, 这种强酸可溶解已经形成的钒酸盐晶核, 因此加速溶解、再成核、晶化过程, 如同 Ostwald 熟化过程。此外, 酸性环境可能影响纳米晶体特定表面受质子化过程影响的生长速率。因此, 通过调节生长溶液的 pH 值, 无需其他有机添加剂存在下便可很好地控制产物的结构和形貌。

实验结果显示, 生长溶液的 pH 值是控制

$\text{LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 晶体结构和形貌的关键。Fan^[11] 等认为调节 pH 值的主要作用是通过实验控制表面自由能, 调节成核和生长过程的热力学/动力学。根据金属氧化物表面酸碱性质, 增加反应体系 pH 值, 沉淀物表面通过解吸附质子会减少表面电荷密度, 进而增加系统的界面自由能, 由此形成了热力学上不稳定性胶体。即, 在特定的反应环境下, 最初的热力学稳定相 $m\text{-LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 变成热力学不稳定相, 这时 $t\text{-LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 是比 $m\text{-LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 更具热力学稳定的相, 因此发生了相转变, 最终选择性合成了 $t\text{-LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ 。

图 2 中 a, b, c, d 分别为沉淀法在 pH=6, 7, 8, 9



(a) pH=6; (b) pH=7; (c) pH=8; (d) pH=9

图 2 不同 pH 值下沉淀法所制备 $t\text{-LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ SEM 图

Fig.2 SEM images of $t\text{-LaVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ synthesized by precipitation method at different pH values

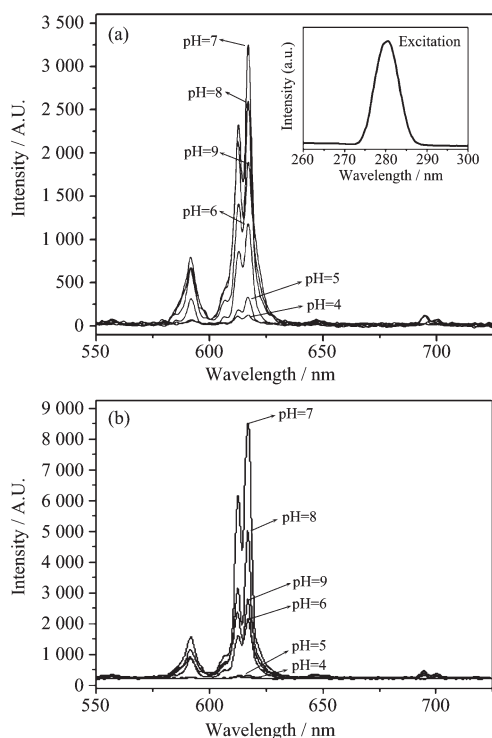
时陈化 2 h 样品的形貌。a 中样品为直径约 200 nm 小颗粒;b 中是边长为 200~700 nm 的棱角分明的立方体与方块;c 中样品大部分仍为立方体或方块状,但其边角开始模糊;d 中样品为类球状,直径约 1.5~2 μm 。

沉淀法陈化 2 h 以及在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下水热 2 h 得到的样品在 280 nm 紫外光激发下的发射光谱分别如图 3a、3b 所示。图 3a 中以 617 nm 作为检测波长所测得的激发光谱在最大值 280 nm 处有一宽峰,这是由 V-O 键的电荷跃迁引起的,随之将能量传递给 Eu^{3+} 。从图 3a、3b 中发射光谱可以看出, $\text{LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 在 580~600、600~620、640~650、690~700 nm 处呈现 Eu^{3+} 特征发射峰, 分别对应 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=1, 2, 3, 4)$ 跃迁。其中 600~620 nm 处的发射峰强度最大,为红光窄带发射,是由 Eu^{3+} 的特征电偶极子跃迁引起的。 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 发光强度明显比 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 大,无定形样品发光强度最低。对于 Eu^{3+} 掺杂的发光材料,基质的结构和 Eu^{3+} 在晶格中所处的位置是影响发光效率很重要的因素。 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 空间

群为 $P2_1/n$, Eu^{3+} 配位数为 9, 处于 C_1 对称环境; $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 空间群为 $I4_1/amd$, Eu^{3+} 配位数为 8, 占据 D_{2d} 位。基质结构与 Eu^{3+} 所占晶格中位置的低对称性可降低 Eu^{3+} 跃迁的几率。具有更高对称性的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的发光强度比 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 高^[10]。同时可以发现,在两种方法合成的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 中,均以 pH 值为 7 时所制备的样品发光强度最强。不同 pH 值条件下所制备的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (pH=6~9) 发光强度不同,这可能是因为受到样品结晶度、形貌和尺寸的影响。pH=6 时所制备的样品结晶度不如 pH=7 时所制备样品, pH 值为 8 和 9 时,虽然样品结晶度有所增加,但是形貌与 pH=7 时不同,样品颗粒尺寸也有所增大。

2.2 陈化时间对晶体形貌和发光性质的影响

图 4 为 pH=7, Eu^{3+} 掺杂量为物质的量分数 5%, 不使用添加剂,沉淀法陈化不同时间的 XRD 图。如图所示,所得到的样品均为 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 。随着陈化时间增长,衍射峰强度有所增强,说明样品结晶度逐渐增强。



(a) Precipitation method; (b) Hydrothermal method

图 3 不同 pH 值条件下室温沉淀 2 h 样品与 180 $^{\circ}\text{C}$ 水热 2 h 样品 PL 光谱

Fig.3 PL spectra of samples synthesized at different pH values for 2 h by precipitation method at room temperature and hydrothermal method at 180 $^{\circ}\text{C}$

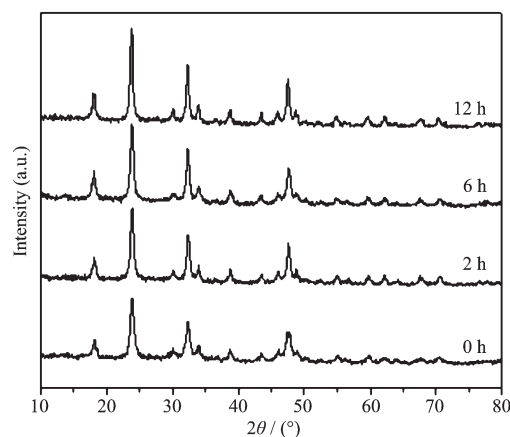


图 4 沉淀法不同陈化时间制备样品 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of samples with different aging times by precipitation method

不同陈化时间所得样品的 SEM 如图 5 所示。未陈化样品为不规则纳米颗粒; 陈化 2 h 样品为边长 200~700 nm 的立方体与方块; 陈化 6 h 为由若干纳米线束成的纳米棒,长约 5 μm ; 陈化 12 h 后样品变得细长,呈现较好的单分散性,其形貌为由纳米线交错形成的花丛状。

由 2.1 所述晶体生长机理可知,溶液中晶相的转变是经由溶解-再结晶过程,通过最小化系统的表面能得以实现。此外,当 NaOH 加入到生长悬浮液中,部分 H^+ 被中和,这使得晶核表面 H^+ 浓度改

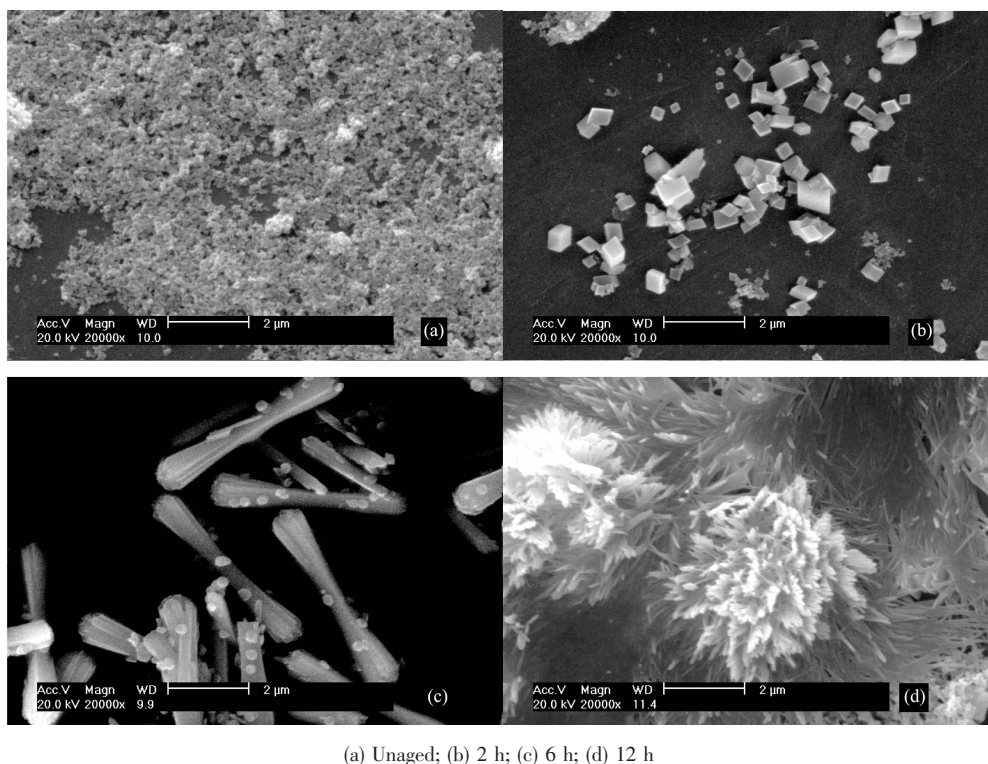


图 5 不同陈化时间制备样品 SEM 图

Fig.5 SEM images of samples with different aging times by precipitation method

变,导致不同晶面表面自由能明显不同。那些具有高自由能的晶面的生长速率变得相对更快,这为打破晶体自然生长习惯和创造晶体各向异性生长提供了可能^[1]。增加陈化时间可以放大这种效果。由图 5 可见, $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 晶体已表现出沿着某些晶面生长的结果。

图 6 为不同陈化时间所制备样品光致发光图谱。随着陈化时间的增长,样品发光强度不断增强。陈化 12 h 所得到的样品发光强度差不多与 180 °C

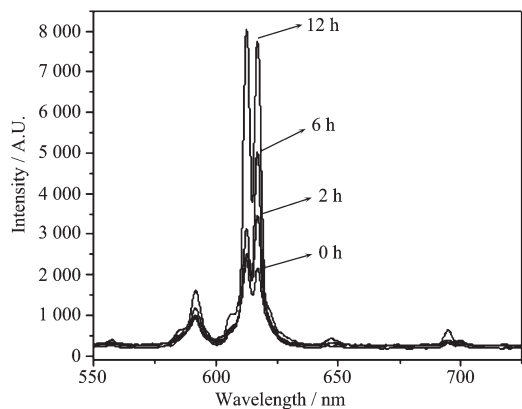


图 6 沉淀法不同陈化时间制备样品 PL 光谱

Fig.6 PL spectra of samples with different aging times by precipitation method

水热 2 h 所制备的样品相当。这可能是受到结晶度、晶体形貌和尺寸的影响。结晶度增强、长径比增大可能有利于提高样品发光性质。Sun^[17]等曾报导了高长径比 ZnO 半导体的光致发光性质,结果显示样品的发光强度与长径比紧密相关,长径比越大发光越强。本文实验结果也可证明:增大晶体长径比可增强样品发光性能。同时从图中可以看出,陈化时间延长至 12 h 后,600~620 nm 间的 2 个劈裂峰相对强度与陈化较短时间以及水热法所制备的样品(如图 3 所示)不同,位于约 613 nm 的峰开始占据优势,这可能主要是由于样品形貌和尺寸改变而导致的 Eu^{3+} 周围晶体场的对称性发生变化造成的^[11]。

2.3 Eu^{3+} 掺杂量对发光性质的影响

在 pH=7 条件下陈化 12 h,用沉淀法制备了不同 Eu^{3+} 掺杂量的样品。由 XRD 图已经证实,在同样 pH=7 条件下陈化时间 12 h, Eu^{3+} 掺杂量的不同不会使晶型发生改变,所有样品均为 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 。XRD 图衍射峰位置、强度与图 4 中陈化 12 h 样品衍射峰近似,此处省略。图 7 是 Eu^{3+} 掺杂量分别为 0.1%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10% 时样品的 PL 图谱。由图可知,在 0.1%~5% 范围内,发光强度随着 Eu^{3+} 量的增加而增强;超过 5% 后, Eu^{3+} 掺杂量增加,强度反而减弱。

这是因为 Eu^{3+} 掺杂在 LaVO_4 晶格中取代 La^{3+} 位,当掺杂量较小时, Eu^{3+} 随机分布在晶格中,发光中心浓度在一定范围内增加,发光强度随之增加。掺杂量超过一定浓度, Eu^{3+} 所处晶体场的不对称性随着掺杂离子含量升高而降低,电偶极子跃迁减弱,发光强度随之降低^[18]。

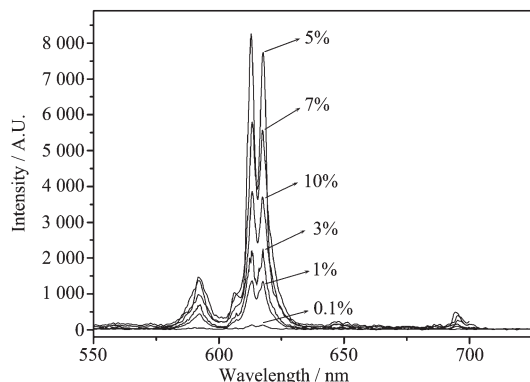


图7 不同 Eu^{3+} 掺杂量样品的 PL 图

Fig.7 PL spectra of samples with different dosages of Eu^{3+}

2.4 温度对发光性质的影响

为了考察 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 结构和发光性质的热稳定性,将 pH 值为 7, Eu^{3+} 掺杂量 5%,陈化 12 h 所制备的 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 样品在不同温度下煅烧。图 8 是样品分别在 600、700、800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h 后的光致发光图谱。样品在 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后发光强度与煅烧前相比稍微有所升高。说明样品没有发生相转变,而且有可能结晶度增加了,从而导致了发光强度升高。700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后发光强度有所下降,这可能是由于样品烧结或部分转化为 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 所造成的。800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后发光强度明显下降,说明已经有大部分样品转化为了 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 。这一结果与 Jia^[12] 等在文章中所报导的结论完全一致。煅烧后样品 617 nm 处的

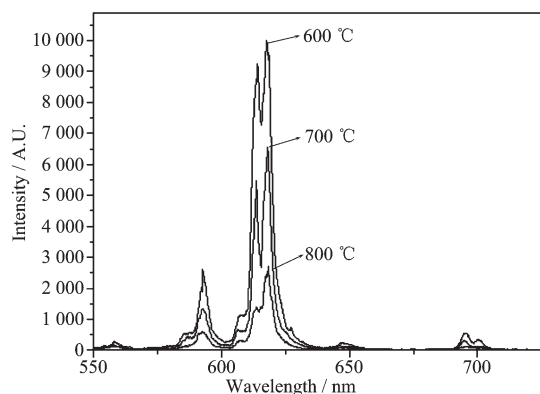


图8 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 在不同温度煅烧后的 PL 图

Fig.8 PL spectra of $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ calcined at different temperatures

峰比 613 nm 处的峰稍强,与煅烧前不同。这可能是因为高温煅烧破坏了其高长径比的纳米线结构,引起了 Eu^{3+} 周围晶体场的对称性发生变化造成的。

3 结 论

在不使用任何添加剂的条件下,通过控制 pH 值,用沉淀法在室温下选择性合成了 $m\text{-}$ 与 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$,考察了样品的光致发光性质,并与水热法所制备样品晶体结构和发光性质进行了比较。结果表明,样品在 280 nm 光源激发下可发射 600~620 nm 的红光, $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 发光强度远远大于 $m\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$; pH 值在 6~9 范围内,沉淀法与水热法都可以合成纯相 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$; 在相同 pH 值条件下,180 $^{\circ}\text{C}$ 水热 2 h 比沉淀法陈化 2 h 所制备样品发光强度高,但是延长陈化时间可增强样品发光强度,沉淀法陈化 12 h 所得到的样品发光强度与 180 $^{\circ}\text{C}$ 水热 2 h 所制备的样品发光强度相近。

结合两种制备方法可发现: pH 值是控制合成 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的关键,晶体结构是光致发光性质的决定性因素,结晶度和形貌、尺寸也对发光性质有一定影响。 Eu^{3+} 浓度过高会导致荧光淬灭,其最佳掺杂量约为物质的量分数 5%。600 $^{\circ}\text{C}$ 以下 $t\text{-LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 具有良好的热稳定性,煅烧后晶体结构不会发生改变,发光强度也不会下降。

参考文献:

- [1] WANG Ke-Jia(王可嘉), QIU Ke-Hui(邱克辉), LU Xue-Guang(鲁雪光). *Paint & Coatings Industry(Tuliao Gongye)*, **2008**, **38**(4):65~67
- [2] WANG Bin(王 斌), WANG Yu-Hua(王育华), ZUO Yin-Yan(左银燕). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):813~816
- [3] ZENG Xiao-Qing(曾小青), HONG Guang-Yan(洪广言), JIN Chang-Hong(金昌弘). *Chinese J. Luminescence(Faguang Xuebao)*, **2001**, **22**(1):55~58
- [4] SHI Chun-Ting(史春婷), XU Chong-Fu(徐崇福), YANG Min-Li(杨敏丽). *Rare Metal Materials and Engineering(Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(2):273~277
- [5] ZHANG Hong-Wu(张洪武), FU Xiao-Yan(付晓燕), NIU Shu-Yun(牛淑云), et al. *Spectroscopy & Spectral Analysis(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2004**, **24**(10):1164~1167
- [6] Stouwdam J W, Raudsepp M, van Veggel F C J M. *Langmuir*, **2005**, **21**:7003~7008
- [7] Liu J F, Li Y D. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**:1118~1122

- [8] Yu M, Lin J, Wang S B. *Appl. Phys. A*, **2005**,**80**:353~360
- [9] Rambadu U, Amlnerkar D P, Kale B B, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2000**,**35**:929~936
- [10] Jia C J, Sun L D, Luo F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**(26):5305~5307
- [11] Fan W L, Bu Y X, Song X Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**(11):2361~2366
- [12] Jia C J, Sun L D, You L P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:3284~3290
- [13] Fan W L, Zhao W, You L P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:4399~4403
- [14] Wang N, Chen W, Zhang Q F, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**: 109~112
- [15] Fan W L, Song X Y, Bu Y X, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:23247~23254
- [16] Keiji D, Wu M, Yaso H, et al. *Nippon Kagaku Kaishi*, **2002**, **3**:455~458
- [17] Sun G B, Cao M H, Wang Y H, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**: 2777~2782
- [18] LI Yan-Hong(李艳红), HONG Guang-Yan(洪广言). *Rare Metal Materials and Engineering(Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**,**36**(1):145~148