

固相反应法制备 BaHfO₃:Ce 纳米粒子及发光特性

尹 凯^{1,2} 马伟民^{*,1} 闻 雷³ 沈世妃² 王华栋² 郭易芬²

(¹ 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

(² 沈阳大学机械工程学院, 沈阳 110044)

(³ 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要: 通过固相反应法合成了 BaHfO₃:Ce 纳米粒子。采用 XRD、SEM 等手段分析了粉体合成过程的物相变化及形貌特性; 用荧光光度计分析了样品的激发和发射光谱。结果表明: 混合粉体经 1 000 °C 煅烧 2 h, 合成出近似球形、分散性良好的 BaHfO₃:Ce 纳米粒子, 一次粒径约 30 nm。掺杂少量 Ce³⁺ 离子能引起基质 BaHfO₃ 的晶格畸变, 并未改变立方晶系结构。BaHfO₃:Ce 样品的激发光谱由 2 个激发峰构成, 峰值分别位于 396 和 446 nm 处。396 nm 波长激发的发射光谱主要由 2 个发光谱带组成, 其峰值分别位于 531 和 591 nm 波长处, 发光机制对应 Ce³⁺ 的 $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 和 $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 能级跃迁。用 446 nm 波长激发时, 只有一个宽带发射峰, 峰值位于 593 nm 处, 而 530 nm 附近的峰已趋于平缓。当掺杂 Ce³⁺ 的物质的量分数为 0.9% 时, 发射峰值达到最大; 当 Ce³⁺ 含量为 1.1% 时, 导致发射峰值强度降低, 这是由于 Ce³⁺ 的浓度猝灭产生的。

关键词: 闪烁体; BaHfO₃:Ce 纳米粒子; 固相反应法; 激发光谱; 发射光谱

中图分类号: O614.33; TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1248-06

Preparation and Luminescence Characteristics of BaHfO₃:Ce Nanoparticles by the Process of Solid-State Reaction

YIN Kai^{1,2} MA Wei-Min^{*,1} WEN Lei³ SHEN Shi-Fei² WANG Hua-Dong² GUO Yi-Fen²

(¹ School of Material Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142)

(² College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044)

(³ Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: BaHfO₃:Ce nanoparticles were synthesized by the process of solid-state reaction. Both XRD and SEM were adopted to analyze the phase change and the characteristics of BaHfO₃:Ce nano-powders during calcining process. Excitation and emission spectra were analyzed separately with the fluorescence photometer. The result shows that the average diameter of the BaHfO₃:Ce nano-powders being approximate to spherical morphology is about 30 nm and the powders have good dispersibility after calcining at 1 000 °C for 2 h. It also shows that there is no change happened on the cubic crystal structure even though a little amount of Ce³⁺ ion added to the powders can lead to the lattice distortion of BaHfO₃ matrix material. The excitation spectrum of BaHfO₃:Ce nanoparticles has two excitation peaks separately at 396 nm and 446 nm points. The emission spectrum excited by the 396 nm light consists of two emission bands, peaking at 531 nm and 591 nm, respectively, the emission character of which changes from the $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ to $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transitions of Ce³⁺ cation. When the emission spectrum is excited by the 446 nm light, only one wide emission peak at 591 nm point exists and the other one at around 531 nm becomes flat. When the Ce³⁺ dopant content is 0.9% (molar fraction), the figure of the emission peak reaches its highest point. This figure, however, drops when

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-04-14。

辽宁省自然科学基金(No.20062001)项目和辽宁省科技攻关计划项目(No.2005222009)资助。

*通讯联系人。E-mail: maweimin56@163.com

第一作者: 尹 凯, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 光电功能陶瓷材料。

the Ce³⁺ dopant content is 1.1%(molar fraction), which is resulted from the concentration quenching.

Key words: scintillant; BaHfO₃:Ce nanoparticles; solid-state reaction process; excitation spectrum; emission spectrum

闪烁材料是一种吸收高能粒子后发出可见光或紫外光的功能材料,广泛应用于影像核医学、核物理、高能物理、工业 CT、油井勘探、安全检查等领域。目前研究应用最多的闪烁体是无机闪烁晶体,但是传统的晶体生长技术制备周期长,成本高,难以生长尺寸大的单晶,在保证掺杂离子的高浓度和均匀分布方面较困难,无法实现性能的优化。而闪烁陶瓷由于在其粉体制备过程中较容易地实现掺杂离子的均匀混合、制备工艺简单、成本低、良好的机械加工性能及易实现大尺寸生产,已成为新型闪烁材料研究的热点和前沿,有逐步替代广泛使用无机闪烁晶体的趋势^[1,2]。

BaHfO₃ 属钙钛矿型复合氧化物,具有稳定的立方晶体结构,光学各向同性,易实现透明,密度高,阻止本领强,适于作闪烁体基质材料。通过掺杂 Ce³⁺作为发光中心,利用 Ce³⁺的 5d→4f 宇称允许跃迁,产生高强快速荧光可作为闪烁材料^[3,4]。BaHfO₃:Ce 发光效率高、衰减快(3~20 ns)、发光峰值波长(约为 550 nm)与光电倍增管(PMT)和硅光二极管有很好的波长匹配,是快衰减的优异闪烁材料。

闪烁陶瓷性能不仅与基质材料和激活剂性能有关,粉体特性优劣也是关键因素之一。特别是粒径大小、分散度、均匀性等有很大影响。目前超细粉体的合成方法主要包括固相法、燃烧法、共沉淀法、溶胶-凝胶法等^[5-13]。燃烧法和溶胶凝胶法都存在粉体粒径分布较宽的问题,而共沉淀法中由于各种离子完全沉淀的条件不同,很难同时沉淀。与其相比,固相反应法制备粉体具有工艺相对简单、操作容易、颗粒无团聚、填充性好、成本低、产量大、适于批量生产等优点。施剑林等^[3,4]通过燃烧法合成(M=Ba、Sr、Ca)MHfO₃:Ce 粉体,在 300 ℃得到了粒径约为 55 nm 的 BaHfO₃:Ce 粉体,但存在尺寸不均匀并有团聚现象,易形成网络状颗粒等不足,影响了粉体后期的烧结性能。Takuji Maekawa 等^[14]报道了以 HfO₂ 和 BaCO₃ 为原料用固相法制备 BaHfO₃ 材料,侧重于晶体结构、热力学及机械性能研究,未对 BaHfO₃:Ce 的粉体特性和光学性能进行探讨。

本文通过共沉淀法制备 HfO₂ 先驱体,再由固相反应法两步工艺合成出 BaHfO₃:Ce 纳米粒子。着重

研究了固相合成过程中影响粉体结构、形貌的主要因素,讨论了不同 Ce³⁺掺杂浓度对粉体结构和发光特性的影响。采用 XRD、SEM 和 TEM 等分析方法对粉体的物相及形貌进行表征,用荧光光度计分析了粉体样品的发光特性。

1 实验部分

实验原料 BaO(沈阳东陵区精细化学厂)、HfOCl₂·8H₂O(北京有色金属研究院)、Ce(NO₃)₃·6H₂O(天津市博迪化工有限公司) 纯度均为 99.99%,NH₃·H₂O 为分析纯。按精确化学配比把 HfOCl₂·8H₂O 配制成 1 mol·L⁻¹ 的溶液,称取不同质量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 掺入上述溶液中,分别配成含不同物质的量分数 Ce 的混合溶液。用 1 mol·L⁻¹ 浓度的 NH₃·H₂O 溶液进行滴定,混合溶液在磁力搅拌作用下,得到呈白色、絮状物的 Hf(OH)₄ 及 Ce(OH)₃ 先驱沉淀物。先驱沉淀物分别用去离子水和无水乙醇洗涤多次,以除去其它离子。再精确称量 BaO 掺入到先驱沉淀物,在聚氨脂磨罐中湿法球磨 36 h,磨球为高纯 ZrO₂,球磨介质为无水乙醇。然后在真空干燥箱 90 ℃干燥 12 h,获得干燥的前驱物。经研钵研磨后,用 200 目过筛,放入氧化铝坩埚在箱式电阻炉中 1 000 ℃煅烧 2 h,合成出 BaHfO₃:Ce 纳米粉体。

采用日本理学 D/max-2500Pc 型 X 射线衍射仪(以铜靶 Kα 辐射,波长 0.154 18 nm,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫速 0.02°·s⁻¹,扫描角度范围 15°~85°)分析不同煅烧温度下样品的物相变化;由透射电镜(TEM, JEM-2010 型)和扫描电镜(SEM, Hitachi S3400N 型,加速电压为 25 kV)观察粉体的形貌;用荧光光度计(Perkin Elmer LS-55 型)分析粉体样品的发光特性。

2 结果与讨论

2.1 合成温度对粉体的影响

图 1 所示粉体在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 衍射图。从图 1 看出低于 700 ℃时煅烧产物的衍射图只有无序的峰,可认为是 BaO 和 HfO₂ 的前驱体混合物;900 ℃煅烧时产物的衍射图中出现了 6 个弱的宽化衍射峰,且与标准谱线对应较好,但峰强较

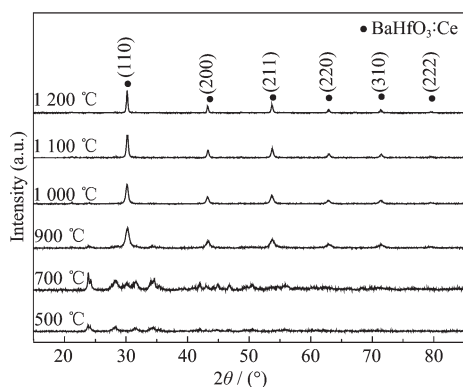
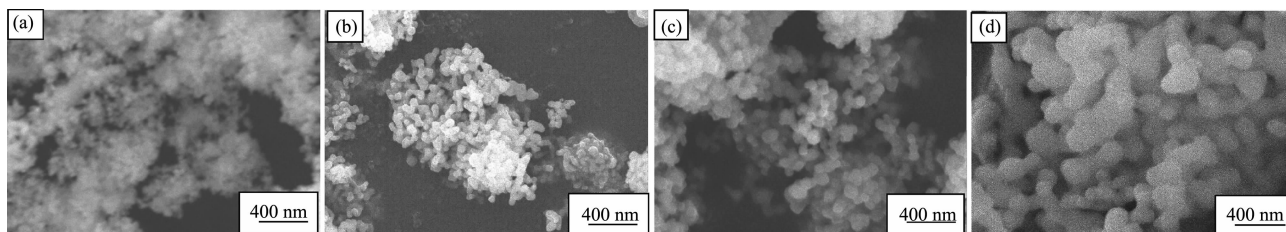


图 1 不同温度下煅烧 2 h 粉体样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the samples at different temperatures for 2 h

弱,说明前躯体晶化出现明显的转变趋势,样品随温度升高明显出现了晶化产物 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$;到 1 000 °C 以上,衍射图中的谱线与 BaHfO_3 的标准 PDF 卡片



(a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

图 2 不同温度下煅烧 2 h 粉体样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM micrographs at different temperatures for 2 h

式(1)中 D_0 为扩散常数, Q 为扩散激活能, R 为气体常数, T 为热力学温度。由上式可知,扩散系数 D 与温度成指数关系,即当反应开始时,随着温度升高,扩散系数急剧增大。所以在较高温度下,超细高活性的 BaO 和 HfO_2 易于传质扩散,加快了固相反应,使晶粒随温度升高出现长大趋势。

$\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 的晶粒尺寸由 X 射线线宽法(XRD-LB)的理论计算得出,当测试样品晶粒度很小时,晶粒度的细化能引起 X 衍射线的宽化,衍射线半高强度处的线宽度与晶粒尺寸 D 的关系(Scherrer)式为:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta} \quad (2)$$

其中 $k=0.89$, λ 为 X 射线波长, $\beta(2\theta)$ 是衍射峰的半高宽, θ 为衍射角。在温度 900、1 000、1 100 和 1 200 °C 处选取多个峰的平均值,计算出晶粒尺寸如表 1 所示。

计算结果表明:晶粒尺寸的理论计算值与图 2 中观察到的颗粒尺寸变化趋势具有一致性。

完全符合。煅烧温度继续升高,各个峰的峰值逐渐增强,半宽高度变窄,谱线变平滑,并没有其它的杂相出现,这说明随煅烧温度升高,晶粒结晶呈现进一步完好的趋势。

图 2 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为 900、1 000、1 100 和 1 200 °C 下煅烧 2 h 粉体形貌的 SEM 观察。从中看出不同煅烧温度下粉体形貌的粒径均匀、呈近似球形、分散较好。900 °C 煅烧得到粒径尺寸约 40 nm,在 1 000、1 100 和 1 200 °C 时粒径分别为 80、120、160 nm。粉体粒径的变化表明随着温度的升高,晶粒发生明显长大。可以认为固相反应经历了 4 个阶段,即扩散→反应→成核→生长。文献报道^[15]高温固相反应的决定因素是扩散和成核生长。固相反应动力学表明^[16]物质的扩散系数 D 与温度 T 有如下关系:

$$D = D_0 \exp[-Q/(RT)] \quad (1)$$

表 1 计算的晶粒粒径与晶化温度的关系

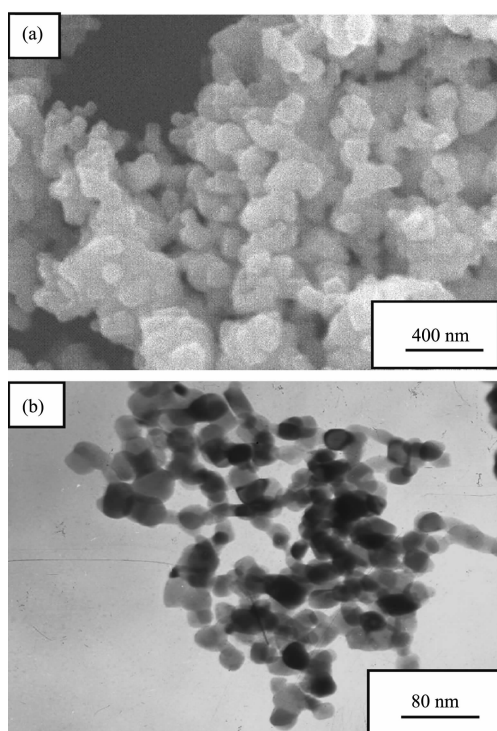
Table 1 Relationship between grain size and the crystallization temperature

Crystallization temperature / °C	900	1000	1000	1200
Grain size / nm	16.2	24.9	34.1	45.3

2.2 保温时间对粉体形貌的影响

图 3a 为粉体形貌在 1 000 °C 下将保温时间延长至 4 h 所得的 SEM 观察。与图 2b 对比可以看出保温时间由 2 h 延长至 4 h,粉体颗粒不仅明显长大,而且硬团聚现象严重,并且有部分烧结颈出现。这是由于随着保温时间的延长,物质的扩散更充分,使晶粒尺寸不断长大,同时由于一次粒径颗粒间的高活性容易发生部分烧结或粘连,造成烧结颈存在。对于烧结透明闪烁陶瓷要求粉体原料必须具有分散性好、近球形、颗粒尺寸小且分布均匀等特性,从而得到其最佳合成条件为 1 000 °C 保温 2 h。

图 3b 所示为 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 粉体形貌的 TEM 照片。可以看出经过 1 000 °C 保温 2 h,得到一次粒径



(a) SEM, 1 000 °C for 4 h; (b) TEM, 1 000 °C for 2 h

图 3 BaHfO₃:Ce 粉体的 SEM 和 TEM 形貌

Fig.3 SEM and TEM micrographs of nano-particles BaHfO₃:Ce

约为 30 nm,呈球形,分散性良好的 BaHfO₃:Ce 纳米粒子。

2.3 Ce³⁺掺杂浓度对粉体物相的影响

图 4 所示不同 Ce³⁺掺杂浓度的 BaHfO₃:Ce 粉体在 1 000 °C 煅烧 2 h 的 XRD 图和标准的 PDF 卡片 (#22-0084)对比。可以看出 Ce³⁺掺杂浓度 0~1.1 mol%

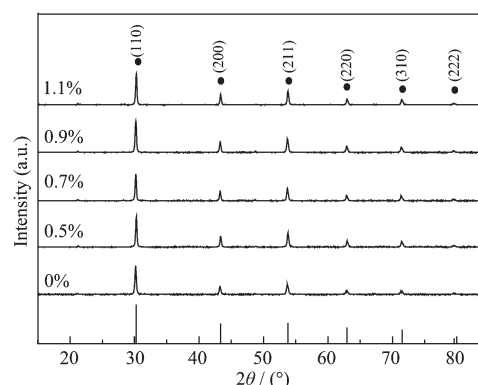


图 4 不同 Ce³⁺掺杂浓度的 BaHfO₃ 粉体在 1 000 °C 煅烧 2 h 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of BaHfO₃ powders with different Ce³⁺ dopant contents after calcining at 1 000 °C for 2 h

时,所有的衍射峰相对应一致同属于 BaHfO₃,未有新相及杂峰出现。这是由于 Ce³⁺离子(0.115 nm)与 Ba²⁺离子(0.149 nm)、Hf⁴⁺离子(0.085 nm)的半径相差比率分别为 22.8%、35.3%,可以推断掺杂到基质材料中的发光中心 Ce³⁺为取代 Ba²⁺并占据其晶格位置,晶格常数为 $a=b=c=0.4171\text{ nm}^{[14]}$ 。表 2 所示在不同 Ce³⁺掺杂浓度图谱中(见图 4) 分别估算所对应 BaHfO₃ 的晶格常数和晶胞体积。由于引入少量不同离子浓度的 Ce³⁺分别取代了离子半径相近的 Ba²⁺离子晶格中位置,其晶格常数在 0.417 19~0.417 91 nm 间变化,晶胞体积也发生改变。这说明 Ce³⁺离子的少量掺杂,杂质缺陷引起的局部晶格畸变,对 BaHfO₃ 的晶体结构没有影响。

表 2 不同 Ce³⁺掺杂浓度 BaHfO₃ 的晶格常数及晶胞体积

Table 2 Lattice constants and unit cell volumes of BaHfO₃ with different Ce dopant contents

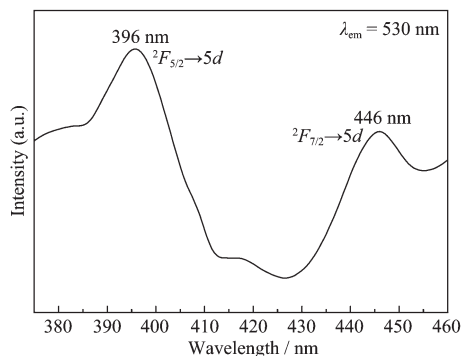
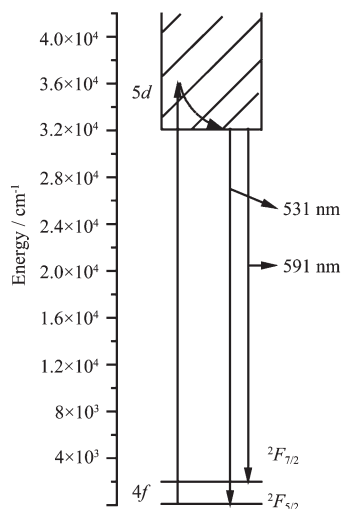
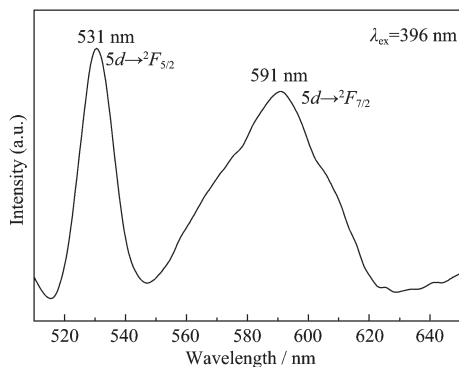
Ce ³⁺ molar fraction / %	0	0.5	0.7	0.9	1.1
Lattice constants $a=b=c/\text{nm}$	0.417 19	0.417 72	0.417 67	0.417 21	0.417 91
Cell volumes / nm ³	0.072 61	0.072 89	0.072 86	0.072 62	0.072 99

2.4 样品的发光特性

图 5 为 BaHfO₃:Ce 纳米粉体 530 nm 监控光下,在 375~460 nm 波段的激发光谱。在 380~410 nm 和 430~455 nm, Ce³⁺有 2 个较宽的激发谱带,峰值分别位于 396 和 446 nm,属于 Ce³⁺离子的 4f 能级向 5d 能级的跃迁吸收(图 6 中所示 4f→5d)。这是由于 Ce³⁺离子的 5d 能级自旋分裂成 1 个三重态和 1 个二重态,进入 Ba²⁺离子的晶格位置后,受晶体场作用发生分裂,最多到 5 个能级。而 Ce³⁺离子的 4f 能级由于受

到外层 5s²5p⁶ 电子的屏蔽,受晶体场影响较小,仍然保持自由离子时的 LS 耦合能级 (²F_{7/2} 和 ²F_{5/2}) 的特征^[17],实现了 Ce³⁺的 4f 能级到 2 个最低 5d 能级的跃迁,从而出现 2 个激发峰。

图 7 是在 396 nm 波长激发下 BaHfO₃:Ce 纳米粉体的发射光谱。图中可见:在 520~620 nm 波段,样品具有 2 个较宽的发光谱带,峰值分别是 531 和 591 nm,适于常用的光电倍增管(PMT)和硅光二极管的接收灵敏波长。由于 Ce³⁺离子属于直接激发的发

图 5 BaHfO₃:Ce 纳米粉体的激发光谱Fig.5 Excitation spectrum of BaHfO₃:Ce nano-powders图 6 Ce³⁺离子直接激发的发光机制Fig.6 Ce³⁺ ions luminescence under direct excitation图 7 396 nm 波长激发下 BaHfO₃:Ce 纳米粉体的发射光谱Fig.7 Emission spectrum of BaHfO₃:Ce nano-powders excited at 396 nm

光机制(图 6 所示),被激发的 Ce³⁺离子通过无辐射跃迁迅速弛豫到最低 5d 能态,然后分别以一定的几率向 ²F_{7/2} 和 ²F_{5/2} 能级跃迁。其中 531 和 591 nm 处分别

为 5d→²F_{5/2} 和 5d→²F_{7/2} 发光跃迁所致。

图 8 是 446 nm 波长激发下 BaHfO₃:Ce 纳米粉体的发射光谱。由 446 nm 激发时,峰值出现在 530 和 593 nm 波长处,与 396 nm 波长激发时峰值位置相吻合;但峰值的相对强度明显减弱,其中位于 530 nm 附近的光谱已趋于平缓。可见,在不同波长激发下,样品的发射光谱存在差异。这是因为 Ce³⁺的 4f 基态由 2 个能量差约为 2000 cm⁻¹ 的能级(²F_{5/2} 和 ²F_{7/2})组成,Ce³⁺离子最低的 5d Stark 能级向 4f 基态的跃迁发射应该是两个发光峰组成,由于 Ce³⁺离子同 BaHfO₃ 晶格之间具有强的电声子耦合,导致两个发光峰部分重叠^[18-21]。

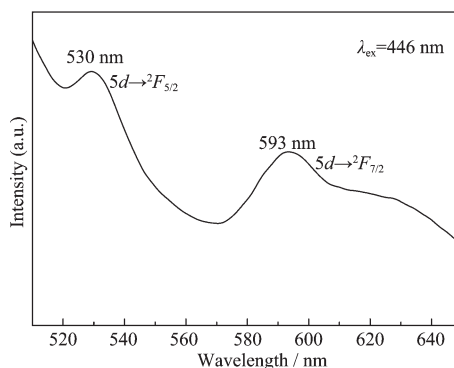
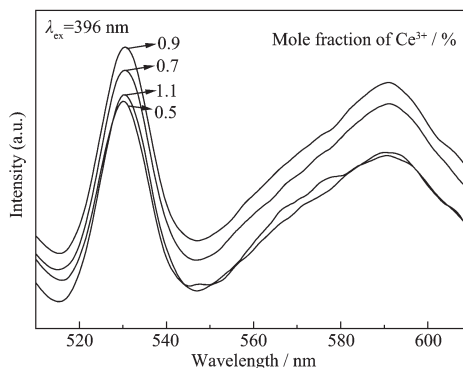
图 8 446 nm 波长激发下 BaHfO₃:Ce 纳米粉体的发射光谱Fig.8 Emission spectrum of BaHfO₃:Ce nano-powders excited at 446 nm

图 9 为在 396 nm 波长光激发下,不同 Ce³⁺含量(物质的量分数分别为 0.5%,0.7%,0.9%和 1.1%)的 BaHfO₃:Ce 粉体的发射光谱。由图中可见,当 Ce³⁺含量低于 0.9%时,随着 Ce³⁺含量的增加,对应的发射峰明显增强;在 Ce³⁺含量为 0.9%时峰强达到最高;当 Ce³⁺含量达到 1.1%时,发射峰强度降低。这是因

图 9 不同 Ce³⁺含量的 BaHfO₃:Ce 粉体的发射光谱Fig.9 Emission spectra of the BaHfO₃:Ce powders with different Ce contents excited by 396 nm wave

为当 Ce³⁺掺杂浓度较低时 Ce³⁺与 Ce³⁺的间距较大,它们之间没有相互作用,发光强度随着含量的增加而增强;当掺杂浓度达到一定值时,Ce³⁺之间的能量传递远高于转换为辐射的能量,这就导致 Ce³⁺浓度猝灭^[21],降低了粉体的发光强度。

3 结 论

(1) 采用固相反应法经 1 000 °C保温 2 h 合成出分散性良好、近似球形,一次粒径约 30 nm 的 BaHfO₃:Ce 纳米粒子。煅烧温度过高时,晶粒迅速长大;延长保温时间,粉体出现硬团聚。掺杂少量 Ce³⁺离子只能引起基质 BaHfO₃ 的晶格畸变,并未改变立方晶系结构。

(2) BaHfO₃:Ce 样品的激发光谱由 2 个激发峰构成,峰值分别位于 396 和 446 nm 处,对应于 Ce³⁺离子的 4f 能级向 5d 能级的跃迁吸收。396 nm 波长激发下的发射光谱主要由两个发光谱带组成,其峰值位于 531 和 591 nm 波长处,分别对应 Ce³⁺的 5d→²F_{5/2} 和 5d→²F_{7/2} 能级跃迁。用 446 nm 波长激发时,只有一个宽带发射峰,峰值位于 593 nm 处,而 531 nm 附近的峰已趋于平缓。

(3) 当 Ce³⁺含量低于 0.9%时,样品的发光强度正比于 Ce³⁺的含量;在 Ce³⁺含量为 0.9 %时发射峰值强达到最高;当 Ce³⁺含量高于 0.9%时,发射峰强度随之降低,出现了浓度猝灭。

参考文献:

- [1] CHEN Qi-Wei(陈启伟), SHI Ying(施 鹰), SHI Jian-Lin(施剑林). *Mater. Sci. and Eng.(Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2005**,**23**(1):128~132
- [2] Lempicki A, Brecher C, Szupryczynski P, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **2002**,**488**:579~590
- [3] Ji Y, Jiang D Y, Chen J J, et al. *Opt. Mater.*, **2006**,**28**:436~440
- [4] Ji Y M, Jiang D Y, Wu Z H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**,**40**:1521~1526
- [5] WEN Lei(闻 雷), SUN Xu-Dong(孙旭东), MA Wei-Min(马伟民) M. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,**19**(2):295~301
- [6] Vu N, Anh T K, Yi G C, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**122**~**123**:776~779
- [7] Fu Y P. *J. Mater. Sci.*, **2007**,**42**:5165~5169
- [8] Silver J, Withnall R, Lipman A, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**122**~**123**:562~566
- [9] Bazzi R, Flores M A, Louis C, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**273**:191~197
- [10] Kopylov Y L, Kravchenko V B, Komarov A A, et al. *Opt. Mater.*, **2007**,**29**:1236~1239
- [11] Lin C C, Lin K M, Li Y Y. *J. Lumin.*, **2007**,**126**:795~799
- [12] Zhang J Y, Zhang Z T, Tang Z T, et al. *J. Mater. Process. Technol.*, **2002**,**121**:265~268
- [13] Jin Y, Zhang J H, Lu S Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:5860~5864
- [14] Maekawa T, Kurosaki K, Yamanaka S. *J. Alloys Compd.*, **2006**,**407**:44~48
- [15] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry(无机合成与制备化学)*. Beijing: Higher Education Press, **2001**.63
- [16] HONG Guang-Yan(洪广言). *Inorganic Solid State Chemistry(无机固体化学)*. Beijing: Science Press, **2002**.214
- [17] van't Spijker J C, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. *J. Lumin.*, **1999**,**85**:1~10
- [18] Blasse G, Schipper W, Hamelink J J. *Inorg. Chim. Acta*, **1991**,**89**:77~80
- [19] Kutty T R N. *Mater. Res. Bull.*, **1990**,**25**:343~348
- [20] Kasuya R, Isobe T, Kuma H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:22126~22130
- [21] SUN Jia-Yue(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕). *Materials of Solid-State Luminescence(固体发光材料)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.160