

MnS 纳米线阵列上 MnS 花状球的水热合成

陶 锋^{*,1,2} 於孝朋¹ 王志俊^{1,2} 蔡维理³ 姚连增³

(¹ 安徽工程科技学院机械工程系, 芜湖 241000)

(² 安徽省高性能有色金属省级实验室, 芜湖 241000)

(³ 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 通过水热处理的方法, 在氧化铝模板表面生成的 MnS 纳米线阵列上合成了六方相 MnS 花状球。利用场发射扫描电镜, 透射电子显微镜, 高分辨透射电子显微镜, 选区电子衍射和 X 射线衍射对制备的样品进行了分析与表征。结果表明 MnS 花状球是在 MnS 纳米线阵列上生长的, 纳米线的直径为 70~80 nm, 与氧化铝模板的孔径一致且结晶性较好。随着阳极氧化氧化铝模板(AAO)的孔洞长度的减少, MnS 花状球的数量快速增加。提出了 MnS 复合纳米结构可能的生长机制: 氧化铝模板和反应中硫脲分解产生的 H₂S 气体对产物的最终形貌有很重要的影响。室温光致发光光谱显示在 420 nm 处存在一个很强的 MnS 带边发射峰。

关键词: 纳米结构; 晶体生长; 化学合成; 微结构

中图分类号: O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0603-06

Hydrothermal Synthesis of MnS Flower-Like Spheres Sitting on MnS Nanowire Arrays

TAO Feng^{*,1,2} YU Xiao-Peng¹ WANG Zhi-Jun^{1,2} CAI Wei-Li³ YAO Lian-Zeng³

(¹Department of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000)

(²Anhui Provincial Laboratory of High Performance Nonferrous Metals Material, Wuhu, Anhui 241000)

(³Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: Flower-like MnS spheres on the surface of MnS nanowire arrays were synthesized via a hydrothermal treatment using anodized aluminum oxide(AAO) as the template. The as-prepared samples were characterized by FESEM, TEM, HRTEM, SAED, and XRD. The results show that MnS flower-like spheres are grown on MnS nanowire arrays. The diameter of the MnS nanowires is 70~80 nm corresponding to the pore diameter of the AAO template used, and flower-like MnS spheres are consisted of single-crystal nanowire. The number of flower-like MnS spheres increases with the reduction of the pore length of the AAO template. The room-temperature PL spectrum shows a strong emission peak at about 420 nm corresponding to the MnS band edge emission. Furthermore, the growth mechanism for the MnS nanostructure has been proposed. AAO template and the air bladders formed via thiourea decomposition to H₂S gas under hydrothermal treatment may play an important role in the formation of MnS flower-like spheres sitting on MnS nanowire arrays.

Key words: nanostructures; crystal growth; chemical synthesis; microstructure

有序排列的纳米结构在光学和磁学等方面可能有特殊的性质。将低维纳米材料组装成纳米结构或

有序纳米结构是构筑功能纳米材料的一个重要研究内容^[1-3]。由 Martin 等^[4]提出的模板合成法是一种简

收稿日期: 2009-10-26。收修改稿日期: 2010-01-13。

安徽省优秀青年科技基金(No.08040106824); 安徽工程科技学院科研启动金项目(No.2007YQ004, 2007YQ003)资助。

*通讯联系人。E-mail: taozhi@auts.edu.cn

第一作者: 陶 锋, 男, 32 岁, 副教授; 研究方向: 功能纳米材料。

便、有效的制备方法。该方法以有序多孔材料为模板,采用电化学沉积、溶胶-凝胶沉积和化学气相沉积等手段在孔内形成所需的各种单元,组成纳米阵列^[5-7]。目前氧化铝模板是广泛用于纳米有序阵列组装的一种硬模板。它具有可调的尺寸、密度和长宽比,可以实现对目标产物形貌和尺寸的有效控制。氧化铝模板有内、外两个表面可以利用。由于其内部特殊的孔洞结构,使得氧化铝模板的表面也具有相应的特殊表面结构而呈现功能化图案结构。目前利用氧化铝模板的内部孔洞结构已经制备出金属、半导体等多种纳米结构材料^[8-10]。但已有研究表明氧化铝模板特殊的功能化图案结构表面也可以用来组装纳米材料。如 Liu 等^[11]利用喷涂技术在氧化铝外表面沉积了一层镍铁合金磁性涂层。Teng 等^[12]采用 L-B 技术在氧化铝模板的特殊结构表面制备了单层 Pt 和 Fe_2O_3 纳米粒子多孔膜。Wang 等^[13]采用化学气相沉积法在氧化铝模板的内、外表面上合成了复杂有序的晶体结构; ZnAl_2O_4 纳米管阵列。Wang 等^[14]采用 sol-gel 技术,利用氧化铝模板的内、外表面合成了 3 种不同形貌的 PbO 微纳米结构。但目前国内外利用氧化铝模板外表面功能化图案结构组装纳米结构的还不多^[11-14]。利用氧化铝模板的外部表面结构合成二维或三维纳米结构一直以来未被重视。最近我们利用液相控制反应在氧化铝模板表面组装了树枝状 Ag 分等级纳米结构^[15-16]。

将一维微纳米材料如纳米线、纳米棒等组装成复杂结构,既可以利用一维微纳米材料本身的独特光学、电学性能,又可以利用其形成的三维衍生结构可能出现的新现象,因此引起了人们广泛的兴趣。如果原始建筑单元的形貌和组装模式可以控制,那么它们的衍生结构就可以满足不同的需要^[17-20]。花状球纳米材料是由纳米线、纳米棒或纳米片等低维纳米材料组成的,具有独特的随机分枝形貌,其表面积大,电子传递性能好,在催化、光电子、生物传感器等方面具有潜在的应用^[21-22]。硫化锰(MnS)是一种带隙为 3.2 eV 的 VII BVIA 族磁性半导体材料^[23]。由于其杰出的物理化学性质,硫化锰纳米结构在发光材料、太阳能选择性涂层、大容量光存储器等方面具有广泛的应用^[24-26]。 MnS 纳米晶的形貌和晶相控制合成是目前研究的热点之一。到目前为止,已经制备了具有各种形貌的 MnS 纳米结构^[27-29]。然而 MnS 纳米结构特别是具有复杂结构的形貌控制合成仍然很困难。

本工作在温和的水热条件下,在氧化铝模板表

面生成的 MnS 纳米线阵列上生长了 MnS 花状球,通过改变反应条件可以控制花状球的数量,提出了其可能的生长机制。据我们所知,目前还没有相似报道。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),硫脲($\text{SC}(\text{NH})_2$ 即 Tu)。所有的试剂均为分析纯,上海山浦化工有限公司。使用前未经进一步纯化。

1.2 氧化铝模板(AAO)的制备

采用二次阳极氧化腐蚀的方法制备氧化铝有序阵列模板^[30]。具体过程如下:将 0.15 mm 厚的高纯铝片(99.999%)剪成直径 2.5 cm 的圆片,压平,用乙醇超声 10 min,在体积比 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10:20:69$ 的混合液中清洗干净,空气中晾干后置于管式炉中 500 °C 真空(约为 1 mPa)退火 5 h。铝片的阳极氧化过程在 05 °C 的 0.3 mol·L⁻¹ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中进行,电压为 40 V。一次氧化 10 h 后的样品置于 60 °C 的混酸(含有 0.6 mol·L⁻¹ H_3PO_4 和 0.15 mol·L⁻¹ H_2CrO_4)中浸泡 10 h 将 Al_2O_3 层去除干净。二次阳极氧化也是在 0~5 °C 的 0.3 mol·L⁻¹ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中进行,氧化时间 24 h。用 1 mol·L⁻¹ $\text{CuCl}_2+0.1$ mol·L⁻¹ HCl 混合溶液去除背面未被氧化的金属铝层,然后将模板背面向下漂浮在 30 °C 的 0.5 mol·L⁻¹ H_3PO_4 溶液表面 70~80 min,再用大量蒸馏水浸泡,最后置于 40 °C 烘箱中干燥 4 h 备用。

1.3 样品的制备

把制备好的氧化铝模板放入 2 mol·L⁻¹ 的 MnCl_2 (10 mL)溶液中,进行真空抽吸约 15 min,取出氧化铝模板,用去离子水表面清洗,烘干。在相同的时间间隔重复上述的程序 4 次。再把经过上述处理的模板和配好的 20 mL 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 MnCl_2 和 Tu 混合溶液一道装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内(容积为 30 mL)。将反应釜密封后置于 170 °C 烘箱内,恒温静置 15 h。反应完毕让反应釜自然冷却至室温。得到的产物先后用蒸馏水、无水乙醇洗涤几次,再进行 NaOH 腐蚀处理和去离子水洗涤,最后放入 60 °C 的烘箱内干燥 6 h 待测。

1.4 样品表征

样品的物相和纯度用 X-射线衍射(XRD)进行测试。仪器为 Rigaku D/MAX-rA X-射线衍射仪,X-射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418$ nm),Ni 滤波片,靶

电压 40 kV, 靶电流 60 mA, 扫描范围为 $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步进角度为 0.02° , 积分计数方式, 闪烁计数器。产品的形貌用透射电子显微镜 (Hitachi Model H-800) 以及场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, S4800) 进行观察。加速电压分别为 200 kV 和 5.0 kV, 透射样品在乙醇中分散。产物的结构用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEOL-2010) 以及选区电子显微镜 (SAED) 进行表征。以 Xe 灯作激发光源, 用稳态荧光光谱仪 (Hitachi 850) 测试样品室温光致发光光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是样品的 XRD 图。图中所有的衍射峰都可

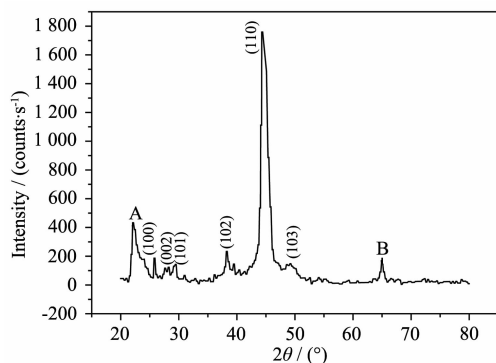
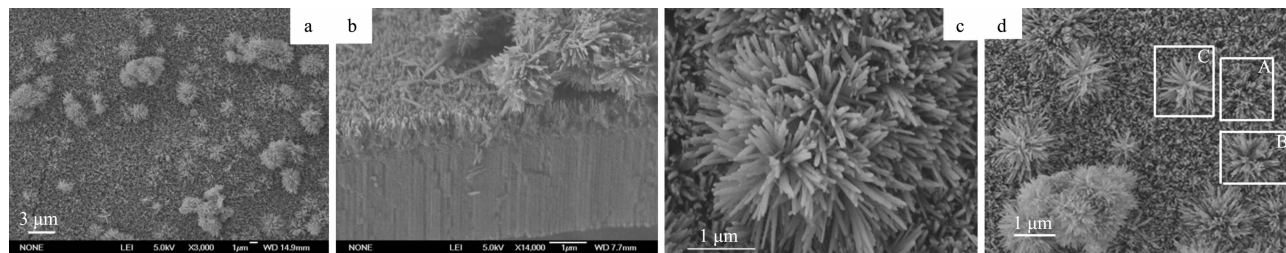


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the as-obtained product



a: FESEM image of MnS nanowire arrays and flowerlike spheres; b: Section image of as-prepared MnS nanowire arrays and flowerlike spheres growth on the surface of the AAO template; c: Local magnified FESEM image of flowerlike spheres; d: Schematic formation diagrams of MnS flower like spheres

图 2 样品的典型 FESEM 照片

Fig.2 Typical FESEM images of the as-prepared product

2.2 SEM 分析

以指标化为六方相 γ -MnS (晶格常数 $a=0.3979\text{ nm}$ and $c=0.6449\text{ nm}$, PDF No.40-1289), 其中 A 和 B 是 AAO 模板的峰。图中 (110) 衍射峰的强度远强于其它衍射峰, 这表明样品在 [110] 方向上具有很强的取向。这也被后面的 HRTEM 的结果所证实。

2.2 SEM 分析

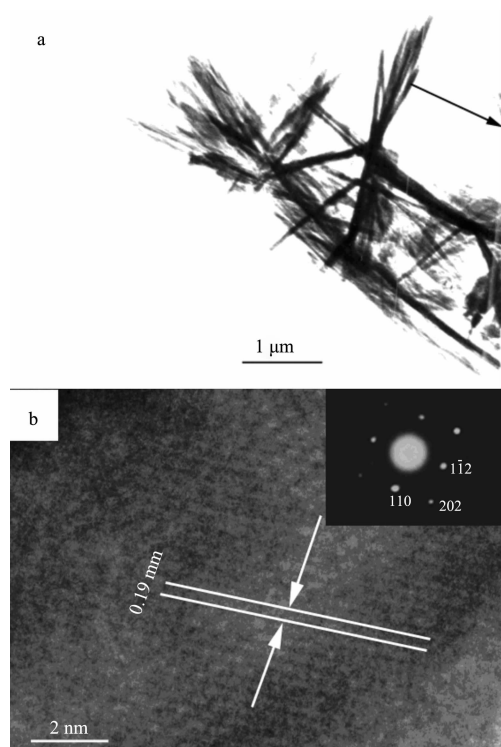
图 2 是产物的典型 FESEM 形貌照片。从图 2a 中我们可以看到许多单一的、规则的、密排的 MnS 纳米线阵列和一些花状球。图 2b 是样品的断面扫描照片。

如图所示, 我们可以看到样品的断面分为 3 层: 最下层是填充了 MnS 纳米线的 AAO 模板内部管道。MnS 纳米线的直径为 70~80 nm, 与我们使用的 AAO 模板孔径一致。从图中可知, 在 AAO 模板内、外表面已经形成了 MnS 纳米线阵列。中间层是在 AAO 模板外表面生长的 MnS 纳米线阵列。这些纳米线相互平行、高度一致、几乎垂直于 AAO 模板表面, 表明样品的取向性较好, 这与 XRD 图分析的结论相符合。最上层是在纳米线阵列上生长的 MnS 花状球。由图 2a 和图 2b 可知, MnS 花状球是在已形成的 MnS 纳米线阵列表面上生长的。图 2c 是 MnS 花状球的高倍数 FESEM 图片。由图可知花状球的平均直径为 2~4 μm 。这种高枝化花状球完全是由 1~2 μm 长、直径为 70~80 nm 的单一 MnS 超细纳米线组成。

2.3 TEM 分析

图 3 是 MnS 花状球的 TEM 照片。其中图 3a 中显示的是一个完整的花状球, 图 3b 是生长不完全的花状球。从图 3b 中我们可以看到这种花状球是由长度为 1~2 μm 、直径为 70~80 nm 的纳米线组成的。这与 FESEM 中的结果相一致。图 3c 是单根纳米线的 HRTEM 照片和 SAED 花样。图中的衍射点可以

分别指标化为六方相 γ -MnS 的 (110), ($1\bar{1}2$) 和 (202) 面。这与 XRD 中的结果一致。SAED 花样表明该纳米线是生长良好的单晶, 而花状球是有这种单晶纳米线组成的。同时 HRTEM 图片中的笔直的、平行的晶格条纹也表明了纳米线的高度结晶本质。晶格条纹间距约为 0.19 nm, 对应于六方相 γ -MnS {110} 晶面的晶面间距。



a: Integrated flowerlike spheres; b: The incomplete growth flowerlike spheres, SAED pattern (Inset) and HRTEM image taken from the nanowires obtained from a relatively small flowerlike γ -MnS nanostructure

图 3 MnS 花状球的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of MnS flowerlike spheres

2.4 机理分析

纳米线阵列的形成机理主要是与 AAO 模板孔洞结构有关^[27,31]。AAO 模板在其形成过程中起了重要作用,其可以控制局部浓度,导致浓度分布不均匀,影响最终形貌生长。但这不能合理的解释 MnS 花状球的形成。关于花状球的形成机理目前已有多种解释,如模板直接生长^[32]、Ostwald ripening 过程^[33]和反应-体积-控制生长过程^[34]等。我们认为:在水热条件下,硫脲分解产生 H_2S 气体而形成气泡,这在 MnS 花状球的形成过程中起作非常重要的作用。类似于 Lieber 和 Cao 等利用气泡膨胀过程在吹泡薄膜(blow bubble films)上组装一维纳米结构过程^[35]。首先在反应开始阶段硫脲受热分解释放出 H_2S 气体,随后 H_2S 分解释放出 S^{2-} 。随着 S^{2-} 不断释放,在 AAO 模板表面 S^{2-} 过量。由于 AAO 模板空洞内的势能较低^[15-16,27],所以 S^{2-} 在 AAO 模板的孔洞中与 Mn^{2+} 反应生成核。反应方程式如下:



根据 Ostwald 熟化理论,以及受到核表面获得周围离子速度的限制,粒子会继续生长,直至纳米线生长到 AAO 模板的外表面,形成纳米线阵列。当形成的纳米线阵列到达 AAO 模板外表面时,还可以沿着原来的生长方向继续生长如图 2b 所示。但是由于在 AAO 模板孔洞内同时存在 MnS 核和硫脲受热分解产生的 H_2S 气体形成的气泡,随着纳米线的不断生长以及反应釜中的热扰动,使得气泡会不断的被 MnS 纳米线从 AAO 模板孔洞底部托起,逐渐上升,直至到达 AAO 模板外表面。在 AAO 模板孔洞内部时,气泡的直径是与 AAO 模板孔洞直径一致的。但到了 AAO 模板外表面时,由于没有了 AAO 模板孔洞的限制,气泡的体积就会膨胀。这样由于气泡的溢出和气体体积的变化会使得纳米线的局部生长取向和生长速度变得混乱,导致纳米线在生长出 AAO 模板外表面时朝各个方向生长,最终形成了花状球,如图 2d 中 A、B、C 区域所示。方框 A 显示由于气泡的溢出 MnS 纳米线的局部取向和生长速度开始发生变化;方框 B 显示 MnS 纳米线的局部取向和生长速度已经混乱;方框 C 显示 MnS 花状球已经开始形成。

为了研究 AAO 模板在水热条件下 MnS 纳米线阵列和 MnS 花状球的形成过程中的作用,我们设计了如下的对比实验:

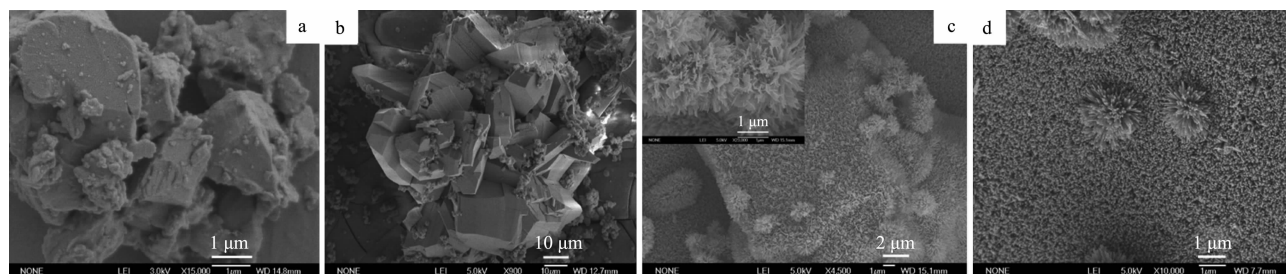
(A)不添加任何模板,直接让 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液和硫脲溶液在相同的水热条件下进行反应。

(B)不改变其它条件,用在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 mPa 真空退火 5 h 的高纯铝片为模板。

(C)不改变其它条件,将退火后的铝片浸入浓硝酸 2 h,使铝片表面形成致密的氧化铝薄膜,然后使用这种钝化过的铝片代替 AAO 模板进行反应。

(D)添加 AAO 模板,但是省略真空灌注的步骤,其余条件不变进行反应。

图 4 是这 4 种反应条件下的 FESEM 照片。我们发现,在(A)的条件下,产物是不规则的,结晶性极差的大块状物质,如图 4a 所示。然后在(B)的条件下,生成的产物是有一定形状的大块状物质,明显比不加任何基底的(A)条件的产物要规则一些。同时也发现有一部分的球状物质,如图 4b 所示。而在(C)条件的 SEM 图片中我们可以看到生成了与 AAO 模板类似的纳米阵列和花状球,但是并不是由纳米棒组成的,而是由长宽比较大的小片状单元组成,如图 4c 所示(插入的是局部放大照片)。为了进一步解释

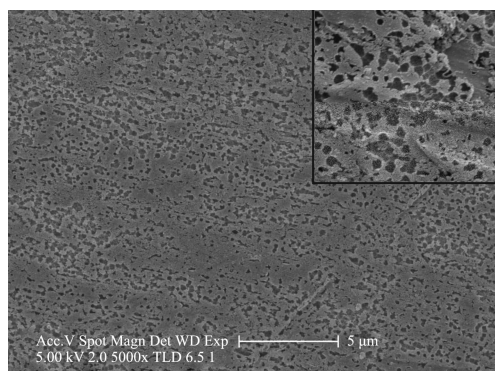


a: Without template; b: Annealed high-purity aluminum foil as the template base; c: Passive aluminum foil as the template base; d: With AAO template, but without the evacuation process; Inset in C: The local magnified image of flower like sphere

图4 在不同模板上生长的产物的 FESEM 照片

Fig.4 Typical FESEM images of the product from different templates

这种现象,我们用扫描电镜观察了钝化后铝片表面的形貌,如图5所示,其中插入的是局部放大照片。



Inset: Local magnified image of the surface of the passive aluminum foil

图5 钝化后的高纯铝的表面 FESEM 照片

Fig.5 Surface FESEM images of the passive aluminum foil

我们发现在这种致密的氧化铝膜的表面同样存在着很多类似于 AAO 模板表面的但是不规则的孔洞,且孔的直径比 AAO 模孔板洞大。所以我们认为在(C)条件下能够生成和 AAO 模板条件下类似的产物的原因就是这些不规则的孔洞,机理应该和 AAO 模板生成 MnS 纳米棒阵列基本相同。但是基本结构单元的不同应该由于致密氧化铝膜上的孔洞的形貌尺寸与 AAO 模板不同所造成的。而在(D)条件下我们得到了和真空灌注后的产物基本相同的产物形貌图,只是花状球的数量减少了。因为 AAO 模板孔洞残留的气体就会减少反应中产生的气泡,影响了随后花状球的数量。说明在模板孔洞中残留的空气对反应没有显著的影响和决定性的作用,但会影响到花状球的数量。这不同于采用电化学沉积法在 AAO 模板孔洞中生成金属纳米线阵列时必须要进行抽真空处理^[31]。

2.5 光谱分析

图6是在 340 nm 激发波长下观测的 MnS 纳米线阵列的室温光致发光光谱。与 Tang 等^[32]报道的 γ -MnS 中空球在 720 nm 处的强峰不同,但与 Huang 等^[36]报道的 424 nm 处的发射峰相似,在 420 nm 处有一个非常强的峰,该峰是 MnS 的带边发射峰,这类带边发射通常来源于激发态电子空穴对的复合发光。我们会在以后的工作中具体研究 MnS 纳米线阵列的光学性能。

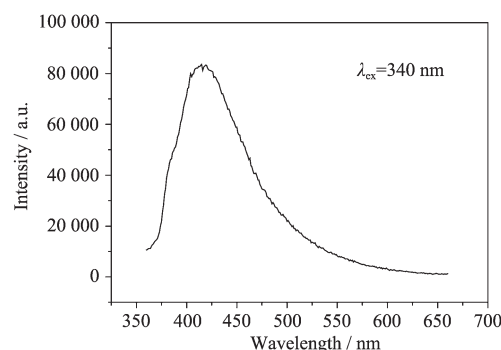


图6 产物在 340nm 激发波长下的室温荧光光谱图

Fig.6 Room-temperature fluorescence spectrum of the as-prepared MnS nanostructure excited at 340 nm

3 结 论

通过水热处理,在 AAO 模板表面生成的 MnS 纳米线阵列上生长了 MnS 花状球。随着 AAO 模板的孔洞长度的减少,MnS 花状球的数量将快速增加。室温光致发光光谱显示在 420 nm 处存在一个很强的 MnS 带边发射峰。

参考文献:

- [1] Vlad A, Matefi-Tempfli M, Antohe V A, et al. *Small*, **2008**,4

- (5):557-560
- [2] Choi D, Kim S H, Lee S M, et al. *Nanotechnology*, **2008**,**19**: 145708(6pp)
- [3] Becerrilw H A, Woolley A T. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(2): 329-337
- [4] Hurst S J, Payne E K, Qin L D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(17):2672-2692
- [5] Luo Z X, Liu Y Y, Kang L T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(46):8905-8908
- [6] Fan H J, Werner P, Zacharias M. *Small*, **2006**,**2**(6):700-717
- [7] Likodimos V, Stergiopoulos T, Falaras P, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**,**112**(51):12687-12696
- [8] Nagaura T, Takeuchi F, Yamauchi Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**(5):681-685
- [9] Tan L K, Chong M A S, Gao H. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, **112**:69-73
- [10] Alvine K J, Pontoni D, Shpyrko O G, et al. *Phys. Rev. B*, **2006**,**73**:125412(9pp)
- [11] Liu K, Chien C L. *IEEE Trans. Magn.*, **1998**,**34**:1021-1023
- [12] Teng X W, Liang X Y, Rahman S, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:2237-2241
- [13] Wang Y, Wu K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127** (27):9686-9687
- [14] Wang Q, Sun X, Luo S J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7** (12):2665-2669
- [15] Tao F, Wang Z J, Yao L Z, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**: 295602(6pp)
- [16] Wang Z J, Tao F, Yao L Z, et al. *Chem. Lett.*, **2007**,**36**(5): 672-673
- [17] Bitá I, Thomas E L, Berggren K K, et al. *Science*, **2008**,**321**: 939-943
- [18] Cheng J J, Mayes A M, Ross C A. *Nat. Mater.* **2004**,**3**:823-828
- [19] Colfen H, Mann S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**,**42**:2350-2365
- [20] Kanaras A G, Sonnichsen C, Liu H, et al. *Nano Lett.*, **2005**, **5**:2164-2167
- [21] Xie X W, Li Y, Liu Z Q, et al. *Nature*, **2009**,**458**:746-749
- [22] Wen X, Renneberg R, Yang S. *Langmuir*, **2006**,**22**:4836-4842
- [23] Kan S H, Banin U, Felner I. *Isr. J. Chem.*, **2001**,**41**:55-62
- [24] Piriou B, Ghys J D, Mochizuki S. *J. Phys. Condens. Matter.*, **1994**,**6**:7317-7327
- [25] Tappero R, Arco P D, Lichanot A. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **273**:83-90
- [26] Zuo F, Zhang B, Tang X Z, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**: 215608(6pp)
- [27] Zhang C, Tao F, Liu G Q, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**:246-248
- [28] Tao F, Wang Z J, Yao L Z, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**: 4973-4975
- [29] Zheng Y H, Cheng Y, Wang Y S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:8284-8288
- [30] Masuda H, Fukuda K. *Science*, **1995**,**268**:1466-1468
- [31] Jin C G, Liu W F, Jia C, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**258**: 337-341
- [32] Lei S J, Tang K B, Yang Q, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**20**:4124-4128
- [33] Ostwald W Z. *Phys. Chem. Leipzig*, **1900**,**34**:495-499
- [34] Zhang Z P, Shao X Q, Han M Y, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:332-336
- [35] Yu G H, Lieber C M, Cao A Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:728-734
- [36] Zhao P T, Zeng Q M, He X L, et al. *J. Cryst. Growth*, **2008**,**310**(18):4268-4272