

静电纺丝技术制备 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带及其发光性质

于长娟¹ 王进贤^{*,1} 于长英^{1,2} 董相廷^{*,1} 刘桂霞¹

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(² 通化市第一中学, 通化 130041)

摘要: 采用静电纺丝技术制备了 PVP/[Y(NO₃)₃+Eu(NO₃)₃] 复合纳米带, 将其进行热处理, 获得了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带。采用 XRD、FTIR、SEM、TEM、荧光光谱等技术对焙烧后的样品进行了表征。结果表明: 600 °C 焙烧即可获得 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带, 800 °C 时结晶更为良好, 产物属于立方晶系。纳米带表面光滑, 由平均直径为 30 nm 的小颗粒紧密排列而成, 为多晶结构。随着温度升高, 纳米带宽度减小。焙烧 800 °C 获得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的发光性质优于焙烧 600 °C 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带。与体材料相比, 该纳米带的激发光谱 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移态(CTB)发生红移, 发射光谱发生蓝移。

关键词: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; 纳米带; 静电纺丝技术; 稀土; 光谱

中图分类号: O614.32+2; O614.33+8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861-(2010)11-2013-05

Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanoribbons by Electrospinning and Their Luminescent Properties

YU Chang-Juan¹ WANG Jin-Xian^{*,1} YU Chang-Ying^{1,2} DONG Xiang-Ting^{*,1} LIU Gui-Xia¹

(¹School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

(²First High School of Tonghua, Tonghua, Jilin 130041)

Abstract: PVP/[Y(NO₃)₃+Eu(NO₃)₃] composite nanoribbons were prepared via electrospinning, and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons were obtained by calcinated the relevant composite nanoribbons at 600 °C and 800 °C. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR and fluorescence spectroscopy. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons calcinated at 800 °C were more crystalline than that at 600 °C. The structure of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons was cubic with space group *Ia*3. The surface of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons, which made up of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles of *ca.* 30 nm in diameter closely side by side, was smooth. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons was a polycrystalline structure and the width of which decreased with the increasing of calcination temperature. The luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons which were obtained by calcinated the relevant composite nanoribbons at 800 °C is better than 600 °C. Compared with the bulk $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, the red shift of $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ charge transfer band (CTB) in the excitation spectrum and the blue shift in the emission spectrum were observed.

Key words: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; nanoribbons; electrospinning technology; rare earths; spectrum

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是一种重要的红色发光材料, 其高效的荧光发射具有发光谱线窄、色彩鲜艳、耐高温、有较高的色纯度和光衰等特性。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是制备场发射显示(FED)、等离子体显示(PDP)大屏幕平板显示

器不可缺少的红色荧光粉, 同时还广泛用于制作三基色荧光灯、节能荧光灯、复印机光源和紫外真空激发的气体放电彩色显示板、计算机终端显示器等^[1]。由于 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是绝缘体, 在应用于 FED 和 PDP

收稿日期: 2010-06-21。收修改稿日期: 2010-08-03。

国家自然科学基金(No.50972020); 吉林省科技发展计划重大项目(No.20070402, 20060504); 教育部科学技术研究重点项目(No.207026); 吉林省教育厅“十一五”科学技术研究项目(No.2007-45, 2006JYT05); 吉林省环保局科技项目(No.2006-24)资助。

*通讯联系人。E-mail: wjx87@sina.com, dongxiangting888@yahoo.com.cn, Tel: 0431-85582574

第一作者: 于长娟, 女, 33 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机纳米材料合成与性能。

过程中,电子聚集在荧光粉表面,导致粉体表面的电荷积累,发光效率和强度降低。纳米尺度的 Y_2O_3 : Eu^{3+} 保持了体相材料的稳定性和发光特征,可以解决上述问题^[2-3]。人们采用溶胶-凝胶法^[4]、共沉淀法^[5]、喷雾热解法^[6]、燃烧法^[7]等合成了 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米晶,并对其能量传递相互作用^[8]、 C_2 格位 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级量子效率^[9]等问题进行了系统研究。

纳米带由于其不同于管、线材料的新颖结构以及独特的光电性能使其在平板显示^[10]、化学传感器^[11]、纳米元器件方面具有潜在的应用前景^[12]。纳米带的合成方法主要有真空-冷凝法^[13]、水热法^[14]、模板法^[15]、碳热还原法^[16]等。静电纺丝法具有高效、低耗、简单、方便、对环境无污染等特点,目前未见静电纺丝法制备 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米带的研究报道。本文采用静电纺丝技术制备了 $\text{PVP}[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带,经高温处理得到了 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米带,采用 XRD、SEM、TEM、FTIR、荧光光谱等技术对样品进行了表征,获得了一些有意义的研究结果,为 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米带的性质研究及应用奠定了物质基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂与前驱体溶液的制备

氧化钇和氧化铕(Y_2O_3 , Eu_2O_3 , 4N, 上海国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_n=90\,000$, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心), N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 浓硝酸(HNO_3 , 北京北化精细化学品有限责任公司)。

准确称取一定量的 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 置于锥形瓶中, $n_{\text{Y}^{3+}}:n_{\text{Eu}^{3+}}=95:5$, 滴加适量硝酸, 加热溶解、结晶, 制得 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 结晶物; 然后加入一定量的 DMF, 室温下磁力搅拌至结晶物溶解; 最后加入适量的 PVP 继续搅拌直至 PVP 完全溶解, 静置至无气泡存在, 即得到均一、透明、具有一定粘度的前驱体溶液。其中硝酸盐、PVP 和 DMF 的质量百分比分别为 10%、20% 和 70%。

1.2 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米带的制备

将前驱体溶液进行静电纺丝, 即可获得 $\text{PVP}[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维, 然后经过适当的热处理即可得到 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米带。静电纺丝装置如图 1 所示, 采用多喷头装置, 喷头内径 1.0 mm, 与水平面垂

直, 固化距离 15 cm, 室温 18 $^{\circ}\text{C}$, 空气相对湿度 45%~55%, 电压为 15 kV。升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 分别在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 时恒温 8 h。

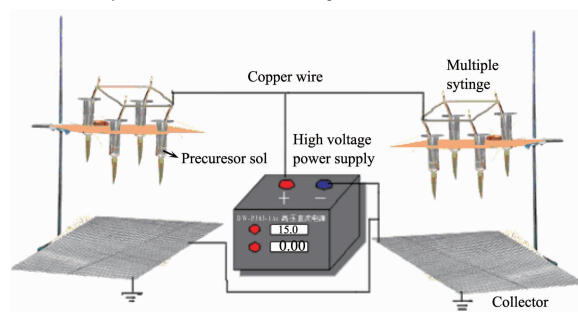


图 1 静电纺丝技术装置图

Fig.1 Schematic diagram of electrospinning setup

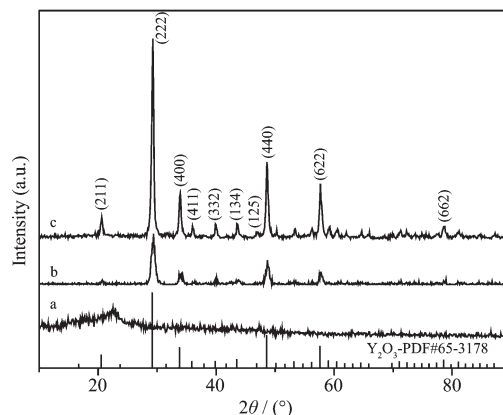
1.3 测试方法

采用丹东奥龙射线仪器有限公司生产的 Y-2000 型 X 射线衍射仪进行结构分析, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, Ni 滤波片, 工作电流 20 mA、电压 40 kV, 扫描速度为 6 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.05 $^{\circ}$; 采用荷兰 PHILIPS 公司的 XL-30 型场发射环境扫描电镜和日本 JEOL 公司生产的 TEM-2000EX 型透射电镜对样品进行形貌与尺寸分析; 采用 OXFORD ISIS-300 型 X 射线能量色散谱仪进行能谱分析; 采用日本 SHIMADZU 公司的 FTIR-8400S 型傅立叶变换红外光谱仪进行 FTIR 分析; 采用日本 HITACHI 公司的 F-4500 型荧光光谱仪对样品进行光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 2 为 $\text{PVP}[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带及



a: $\text{PVP}[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ composite nanoribbons;
b: 600 $^{\circ}\text{C}$; c: 800 $^{\circ}\text{C}$

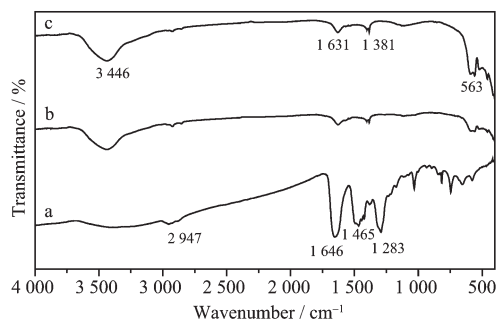
图2 纳米带的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of nanoribbons

600、800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 8 h 获得样品的 X 射线衍射分析。由图可见,复合纳米带在 22° 附近有一个较宽的非晶弥散峰,即复合纳米带为无定形;600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,PVP 和硝酸盐分解,生成了结晶良好的 Y_2O_3 ,其 d 值与 JCPDS No.65-3178 一致,属于立方晶系,空间群为 $Ia\bar{3}$;800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后衍射增强,结晶性更好。

2.2 红外光谱分析

图 3 是 PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] 复合带及 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后样品的 FTIR 谱图。从图 3a 可以看到 C-H 键的伸缩振动($2947, 1465\text{ cm}^{-1}$)、C=O 基的伸缩振动(1646 cm^{-1})和 C-N 键或 C-O 键的振动吸收(1283 cm^{-1});600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,有机官能团的吸收基本消失,在 563 cm^{-1} 处出现了 Y-O(Eu-O)键的特征振动吸收,800 $^{\circ}\text{C}$ 时,吸收进一步增强,其中, 3446 cm^{-1} 处宽的吸收谱带为样品吸附空气中的水导致的 -OH 振动吸收; $1631, 1381\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为样品吸附空气中的 H_2O 和 CO_2 所致。FTIR 分析与 XRD 一致。



a: PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] composite nanoribbons;
b: 600 $^{\circ}\text{C}$; c: 800 $^{\circ}\text{C}$

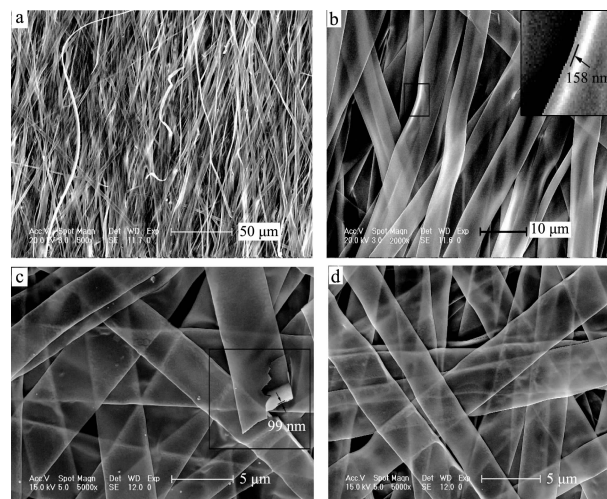
图 3 纳米带的 FTIR 图

Fig.3 FTIR spectra of the nanoribbons

2.3 扫描电镜和能量色散谱分析

图 4 为样品的 SEM 照片,纳米带的长度大于 250 μm ;PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] 复合纳米带的表面光滑,平均宽度约 7~9 μm ,尺寸均一,厚度约 158 nm;600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,宽度为 3~5 μm ,厚度约 99 nm;800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,表面光滑,宽度为 2~3.5 μm 。随着温度升高,纳米带变窄,这是由于纳米粒子受热紧密连结的缘故。

图 5 为 600 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧所得 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的能量色散谱分析,600 $^{\circ}\text{C}$ 时含有少量的 C,说明有机物分解不完全,800 $^{\circ}\text{C}$ 时有机物完全分解,得到了纯净的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带。



a: PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] composite nanoribbons;
b: 600 $^{\circ}\text{C}$; c: 800 $^{\circ}\text{C}$

图 4 纳米带的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of the nanoribbons

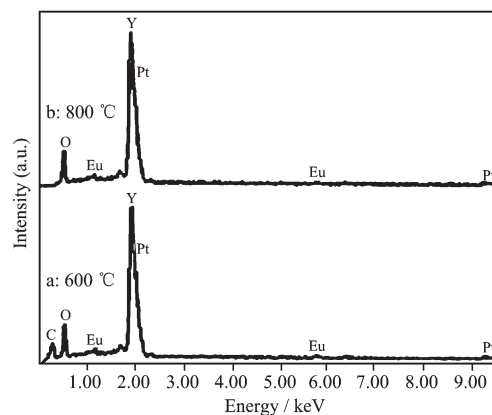


图 5 纳米带的能量色散谱分析

Fig.5 EDS images of the nanoribbons

2.4 透射电镜分析

图 6 为 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧获得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的透射电镜和电子衍射照片。可以看出,纳米带由平均直径为 30 nm 的粒子紧密排列而成,纳米粒子为多晶结构。

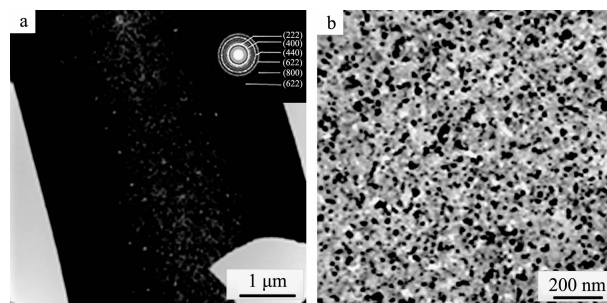


图 6 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的透射电镜和电子衍射照片

Fig.6 TEM images and ED image(inset of a) of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons

2.5 荧光光谱分析

图 7(A)为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的激发光谱,焙烧温度分别为 600 $^{\circ}\text{C}$ (a) 和 800 $^{\circ}\text{C}$ (b), 监测波长为 610 nm。250 nm 附近的宽激发带来自于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间的电荷迁移态(CTB)吸收。与体材料(最强激发峰 238 nm)相比,600 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 所得样品的最强激发峰分别位于 250 和 253 nm,发生了明显的红移,即产生了典型的量子尺寸效应^[17-19]。325~468 nm 处弱的激发峰,由 Eu^{3+} 离子 $f \rightarrow f$ 电子禁戒跃迁锐线峰构成,325、366、397 和 468 nm 处的弱激发峰属于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 吸收。

图 7(B)为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的发射光谱。立方相的 Y_2O_3 中存在 S_6 和 C_2 两种格位, S_6 有反演对称中心,当 Eu^{3+} 占据 S_6 格位时,允许磁偶极(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$)跃迁;而 C_2 格位没有反演对称中心,电偶极(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)跃迁是允许的^[20]。从图 7(B)可见, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带在 $\lambda=254$ nm 紫外光激发下,最大发射波长位于 610

nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$),为明显的红光发射,与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 体材料^[21] ($\lambda_{\text{em}}=619$ nm)相比,纳米带的主发射峰发生蓝移,这可能与晶体场的变化有关^[18]。579 nm、649 nm 处的发射分别归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 跃迁;585、591、597 nm 为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁;628 nm 处的弱峰归属于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁。

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 为允许的磁偶极跃迁,对环境反应不灵敏; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2,4,6}$ 为禁戒的电偶极跃迁,其跃迁概率与所处的环境有关,其中 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 为 Eu^{3+} 的超灵敏跃迁,可用于指示 Eu^{3+} 所处环境的变化^[22]。在制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带中, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁占主要地位,根据 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 与 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁的强度比,可知 Eu^{3+} 主要处于无反演对称中心的 C_2 格位^[23]。

对 600 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品的激发光谱和发射光谱分别进行了比较,并结合 XRD 分析可以看出,800 $^{\circ}\text{C}$ 所得纳米带的结晶性更为良好,因而激发峰和发射峰强度比 600 $^{\circ}\text{C}$ 所得样品的强度高。

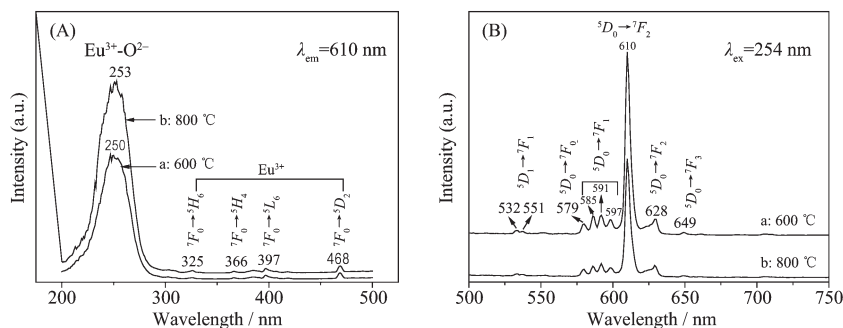


图 7 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的激发光谱(A)和发射光谱(B)

Fig.7 Excitation spectra (A) and emission spectra (B) of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoribbons

2.6 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带形成机理分析

在静电纺丝过程中,温度、湿度及固形物含量是决定形成带状还是柱状的关键,三者相辅相成、相互影响,在动态中存在着一个最佳组合。温度和湿度决定了溶剂的挥发速度,而固形物含量决定了带状结构的稳定存在。在相对较低湿度和适当温度下,溶剂快速挥发,泰勒锥在某一瞬间从一点或一个方向上被电场力拉伸,形成了薄片状结构,进而在“惯性”的作用下,继续拉伸最终形成长条带状结构;由于溶剂的快速挥发、固形物含量大,最终得以使这种带状结构保持下来。最后经过适当的热处理使有机物分解挥发即可得到无机物纳米带。在 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的形成过程中,固形物含量主要决定于高分子即 PVP,因此,增大 PVP 含量是形成纳米带的关键,而如果 PVP 含量低只能得到纤维^[24,25]。本研

究表明,静电纺丝技术最初形成的是带状而非柱状结构,柱状结构是由于表面张力的表面收缩作用形成的。形成机理示意图如图 8 所示。

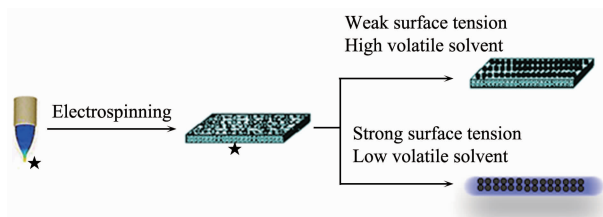


图 8 静电纺丝形成纳米带机理图

Fig.8 Formation mechanism of electrospun nanoribbons

3 结 论

采用静电纺丝技术制备了 $\text{PVP}[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带,将其进行热处理,获得了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带。纳米带的长度大于 250 μm ; $\text{PVP}[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+$

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 复合纳米带的表面光滑, 平均宽度约 7~9 μm , 尺寸均一, 厚度约 158 nm; 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, 宽度为 3~5 μm , 厚度约 99 nm; 800 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, 表面光滑, 宽度为 2~3.5 μm 。由平均直径为 30 nm 左右的小颗粒紧密排列而成, 属于立方晶相, 为多晶结构。随着温度升高, 宽度变小, 这是由于纳米粒子间受热紧密连结的缘故。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带是一种性能优良的红色荧光材料; 800 $^{\circ}\text{C}$ 时获得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带的发光性能优于 600 $^{\circ}\text{C}$ 所得纳米带。与体材料相比 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米带激发光谱(CTB)发生红移, 发射光谱发生蓝移。该合成方法普遍实用性强, 可被用于其他物质纳米带的合成。

参考文献:

- [1] LI Jian-Yu(李建宇). *Rare Earth Luminescent Materials and Applications*(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.254-286
- [2] Kim C H, Kwon I E, Park C H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2000**,**311**:33-39
- [3] Zhang W W, Zhang W P, Xie P B, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**,**262**:588-593
- [4] ZHAI Yong-Qing(翟永清), YAO Zi-Hua(姚子华), DING Shi-Wen(丁士文), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**,**18**(2):440-444
- [5] DONG Xiang-Ting(董相廷) LIU Zong-Rui(刘宗瑞) YU De-Cai(于德才) et al. *Mater. Sci. Technol.(Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **1995**,**3**(3):47-51
- [6] Jung K Y, Kang Y C, Park Y K. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2008**,**14**:224-229
- [7] LI Dan(李 丹), LIU Shao-Zhe(吕少哲), CHEN Bao-Jiu(陈宝玖), et al. *Acta Phys. Sinica(Wuli Xuebao)*, **2001**,**50**(5): 933-937
- [8] MENG Qing-Yu(孟庆裕), CHEN Bao-Jiu(陈宝玖), XU Wu(许 武), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2006**,**26**(8):25-26
- [9] Guo B, Mukundan M, Yim H. *Powder Technol.*, **2009**,**191**: 231-234
- [10] Kong X Y, Wang Z L. *Solid State Commun.*, **2003**,**128**:1-4
- [11] Law M, Kind H, Messer B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:2405-2408
- [12] YANG Zao(杨 枣), PENG Kun(彭 坤), YUAN Huan(袁 媛), et al. *Mater. Sci. Technol.(Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2006**,**14**(5):538-542
- [13] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291**:1947-1949
- [14] TAO You-Rong(陶友荣), ZHANG Yu-Ling(张玉玲), WEN Le-Le(温乐乐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(10):1570-1575
- [15] GE Xue-Wu(葛学武), NI Yong-Hong(倪永红), LIU Hua-Rong(刘华蓉), et al. *J. Radiat Res. Radiat Process.(Fushe Yanjiu Yu Fushe Gongyi Xuebao)*, **2001**,**19**(2):118-121
- [16] NI Zi-Feng(倪自丰), YING Peng-Zhan(应鹏展), LUO Yong(罗 勇), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**(4):609-612
- [17] Tao Y, Zhao G W, Zhang W P, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1997**,**32**:501-506
- [18] YANG Ding-Ming(杨定明), ZHU Da-Chuan(朱达川), ZHUANG Jia(庄 稼), et al. *Rare Metal Mater. Eng.(Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2005**,**34**(12):1894-1896
- [19] JIA Ming-Li(贾明理). *Thesis for the Master of Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences*(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士论文). **2004**.
- [20] LI Qiang(李 强), GAO Lian(高 濂), YAN Dong-Sheng(严东生). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1998**,**13**(6): 899-902
- [21] Huang L, Nagapudi K, Apkarian R P, et al. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2001**,**12**:979-993
- [22] ZHANG Zhong-Tai(张中太), ZHANG Jun-Ying(张俊英). *Photoluminescence of Inorganic Materials and Application*(无机光致发光材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.92
- [23] SUN Ri-Sheng(孙日圣), CHEN Da(陈 达), WEI Kun(魏 坤), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2001**,**21**(3):339-343
- [24] WANG Jin-Xian(王进贤), GUO Yue-Qiu(郭月秋), DONG Xiang-Ting(董相廷), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**,**25**(4):379-385
- [25] WANG Jin-Xian(王进贤), ZHANG He(张 贺), DONG Xiang-Ting(董相廷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):29-34